UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En physique

Spécialité : physique des matériaux

Par :
Houti Mustapha
Boulares Billale

Thème :

Etude comparative par DFT de propriétés physique de composé $Zr_2CoX(X=Al,In)$.

Soutenu publiquement/ le :*23* /*06* /2022, devant le jury composé de :

A.BOUKAOUD	Grade :MCA	Université de Médéa	Président
D.SEBBAR	Grade :MCB	Université de Médéa	Examinateur
B.KHERROUBI	Grade :MCB	Université de Médéa	Examinateur
M.DEHBAOUI	Grade :MCA	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

Résumé **:** Dans ce travail, nous avons étudié les propriété électroniques et magnétiques d'une nouvelle classe d'alliages Heusler. Nous avons effectué la simulation par des méthodes ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) en utilisant la méthode du pseudo-potentiel PP-PW, ou le processus a été réalisé par l'approximation du gradient généralisé (**GGA-PBE**sol) comme implémentée dans le code de calcul CASTEP.

Dans ce travail, les différentes classifications des alliages Heusler sont abordées. La théorie de la fonctionnelle de densité, utilsée dans nos calculs, a été bien discutée en présentant ses différents principes, théorèmes et approximations. Les alliages de types Zr2CoX(x=Al, In) ont été caractérisés à l'équilibre puis sous l'effet de compression et de dilatation. Les comportements électronique et magnétique montrent un caractère demi-métallique et ferromagnétique des matériaux étudiés, ce qui fait des ces composés de bon candidat pour des applications en spintronique.

Abstract: In this work, we have studied the electronic and magnetic properties of a new class of Heusler alloys. We performed the simulation by ab-initio methods based on density functional theory (DFT) using the PP-PW pseudo-potential method, or the process was performed by the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) as implemented in the CASTEP computer code

In this work, the different classifications of Heusler alloys are discussed. Density functional theory, used in our calculations, has been well discussed presenting its various principles, theorems and approximations. The Zr2CoX(x=Al, In) type alloys were characterized at equilibrium and then under the effect of compression and expansion. The electronic and magnetic behaviors show a semi-metallic and ferromagnetic character of the materials studied, which makes these compounds a good candidate for applications in spintronics

الملخص: في هذا العمل ، درسنا الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لفئة جديدة من سبائك Heusler. أجرينا المحاكاة باستخدام طرق ab-initio استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الإمكانات الزائفة PP-PW ، أو تم تنفيذ العملية عن طريق تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) كما هو مطبق في كود الكمبيوتر CASTEP . في هذا العمل ، تمت مناقشة التصنيفات المختلفة لسبائك Heusler. تمت مناقشة نظرية الكثافة الوظيفية ، المستخدمة في حساباتنا ، بشكل جيد لتقديم مبادئها ونظرياتها وتقديراتها المختلفة. تم تمييز السبائك من النوع Zr2CoX (x = Al، In) عند التوازن ثم تحت تأثير الانضغاط والتمدد. تُظهر السلوكيات الإلكترونية والمغناطيسية طابعًا شبه معدنيًا ومغناطيسيًا للمواد المدروسة ، مما يجعل هذه المركبات مرشحًا جيدًا للتطبيقات في مجال الإلكترونيات السفلية.

Remerciements

Le messager de dieu, que la priére et la paix dieu soient sur lui , adit : «Celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas dieu »

Louange à dieu pour sa bonté et merci à lui pour son succés et sa gratitude

Après avoir remercié dieu tout-puissant de nous avoir accordé la grace de compléter ce mémoire,nous adressons nos sincéres remerciments à chers parents qui nous ont aidés et encouragés à poursuivre notre parcours académique, nous remercions également le professeur superviseur, le Dr Dahbawi Mourad, pour avoir suggéré le sujet de la recherche et supervisé le mémorandum, ainsi que pour les conseils, l'orientation et la direction qu'il nous a donnés.

Nous n'oublions pas non plus d'adresser nos sincères remerciements au professeur Hirash Sufyan pour tout le soutien qu'il nous a apporté de la première année de master jusqu'à l'obtention du diplôme.

comité de discussion pour leur acceptation de discuter de notre mémorandum, à tous les professeurs du département de physique, un par un, à tous les étudiants en physique de la promotion 2022, aux étudiants de l'Ecole Supérieure des Professeurs de Laghouat, et à tous nos collègues dans le voyage d'étude.

.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I: Généralités sur les alliages Heusler

I-1. Introduction 4

1.2. Classification des alliages d'Heusler 4

1.2.1 Les alliages demi-Heusler 4

1.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler 5

1.2.2. Alliages Full-Heuslers 6

1.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler 7

1.2.3. Alliages Full-Heusler inverse 7

1.2.4. Alliages quaternaires Heusler 8

1.3. Propriétés des alliages Heusler 10

1.4. Magnétisme et alliages Heusler 11

1.5. Ferromagnétisme demi-métallique 12

1.6. Règle de Slater-Pauling 14

CHAPITRE II: THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

2.1. Introduction générale 18

2.2. la théorie de la fonctionnelle de fa densité (DFT) 18

2.3 . L 'approximation de la densité locale (LDA) 19

2.3.1 Modèle de Ceperley et alder 20

2.3.2 Modèle de Hedin et Lundqvist 20

2.5 Equations de Kohn et Sham 22

2.6 L 'approximation du gradient généralisé(GGA) 23

2.7 Domaine d'application 24

2.8 Les systèmes de spin polarise 24

2.9 L es méthodes du premier principe 26

2.9.1 Introduction..... 26
2.9.2 La méthode du pseudo potentiel 26
2.9.3 La méthode des orbitales de types muffin tin linéaire (LMTO) et ses applications.....30
2.9.4 La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO)...3 1

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 Introduction..... 38
3.2 Détails des calculs.....38
3.3 La structure cristalline 39
3.4. Propriétés électronique..... 40
3.4.1. Zone de Brillouin 40
3.4.2. Les bandes d'énergies électroniques..... 40
3.4.3. Les structures de bandes 41
3.4.4. L'énergie de gap 47
3.4.5. Densité d'état..... 50
3.5. Propriétés magnétique.....55

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b}	5
2	Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler	8
3	La variation d'énergie de gap à partit de pression de composée Zr_2CoAl	45
4	La variation du moment magnétique sous l'effet de pression pour le composée Zr2CoIn (analyse de Mulliken	49
5	La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl (analyse de Mulliken)	55
6	La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn (analyse de Mulliken)	55
7	La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl (analyse de Hirshfeld)	57
8	La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn (analyse de Hirshfeld)	57

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
	Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler	
1.1	Tableau périodique des éléments . Le grande nombre d'alliages d'Heusler peut etre formé par la combinaison des différent élément selon le schéma de couleur	4
1.2	Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	6
1.3	La structure Heusler L21 (Full-Heusler).	7
1.4	Structure Cristalline du Full-Heusler inverse	8
1.5	Structure Heusler quaternaire	9
1.6	Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III).	9
1.7	Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu2MnAl, (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF2, (d) désordre de type BF3, (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène	10
1.8	(a) composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X_2YZ (structure L21)	21
1.9	Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. (□) spin majoritaire, (□) spin minoritaire	21
1.10	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique	14

1.11	La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers	21
<u>Chapitre</u> III: RESULTATS ET DISCUSSIONS		
1	Structure de types Hg_2CuTi de Zr_2CoZ (Z= Al, In)	39
2	Zone de Brillouin de composée Zr_2CoX(X = Al , In)	04
3	Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide	41
4	La structure des bande de Zr_2CoAl avec pressions (0, 5, 10) GPa	42
5	La structure des bande de Zr_2CoAl avec pressions -4, -8GPa	43
6	La structure de bande de Zr_2CoAl avec pressions -12, -16GPa	44
7	l'effet de la pression sur la bande interdite de Zr_2CoAl	45
8	La structure de bande de Zr_2CoIn avec pressions 0, 10GPa	46
9	La structure de bande de Zr_2CoIn avec pressions 20, 25,et 30GPa	47
10	La structure des bande de Zr_2CoIn avec pressions -4, -8GPa	48
11	La structure des bandes de Zr_2CoIn sous pressions -12, -16 GPa	49
12	Effet de la pression sur la bande interdite de Zr_2Co In	50
13	Densité d'état total (TDOS) de Zr_2CoAl	51
14	Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoAl pour des pression-4, -8 et-12GPa	52
15	Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoAl pour une pressionde -16GPa	53
16	Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoIn pour 0GPa	53

17	Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoIn pour des pression de 10, 20, et 30GPa	54
18	La variation du moment magnétique sous l'effet de pressions pour lecomposé Zr2CoAl (analyse de Mulliken)	56
19	La variation du moment magnétique sous l'effet de pressions pour le composé Zr2CoIn (analyse de Mulliken)	56
20	La variation du moment magnétique sous l'effet de pressions pour lecomposé Zr2CoAl (analyse de Hirsfeld)	58
21	La variation du moment magnétique sous l'effet de pressions pour lecomposé Zr2CoIn (analyse de Hirsfeld)	58

Introduction générale

La physique des matériaux est l'une des branches fondamentales de la physique qui s'intéresse à l'étude des différentes propriétés des matériaux, qu'ils se trouvent dans la nature ou fabriqués en laboratoire. De plus, le bénéfice énergétique que possédent certains matériaux a incité les scientifiques la recherche de noveaux materiaux afin de les exploiter dans différents applications et de répondre aux besoins énergétiques croissant dans le domain de technologie.

Pour cette raison, la recherche continue dans la science des matériaux ne cesse de progresser pour toucher de nombreux domaines et phénoménes physiques, chimiques et électroniques. Une nouvelle disciplin de matériaux vient de voir le jour suite à ce progrés la spintronique : La spinotronique comporte le domaine de recherche qui essaye d'utiliser la charge et le spin de l'électron dans un méme dispositif électronique.

des logiciels de simulation sont développés, ils sont de plus en plus utilisés dans les sciences des matériaux, En effet, la simulation est en général moins couteuses que l'expérimentation et comporte beaucoup moins de risque lorsqu'on travaille avec des matériaux toxiques par exemple. Les résultats peuvent être obtenues beaucoup plus rapide.

La simulation permet aussi d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié.

Les méthodes ab-initiont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des des ondes planes à pseudeo-potentiel PP-PW est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et70.

Les Matériaux heusler sont des composés ternaires ou quaternaire, formé généralement d'un élément (Z) des groupes principaux III-V (de colonne 13 a la colonne 15) et deux métaux de transition (X et Y).Ils peuvent être divisés en deux groupes : Composés de formule chimiqueX2YZ appelée «Full-Heusler» et composés de formule XYZ appelée «Half-Heusler». [1]

Dans ce mémoire nous avons étudié les propriétés structurales électroniques et magnétiques d'un type d'alliages Heusler des composition Zr_2CoX(X=Al,In) par la méthode des ondes planes à pseudeopotentiel PP-PW implanté dans le code CASTEP qui est basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT. Ce mémoire de fin d'étude est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre débute par une présentation discipline de la spintronique généralités, des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.

Le chapitre 2regroupe les théories qui ont grandement fait avancer la recherche dans la science des matériaux, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, Les différents théorémes de la DFT sont bien explicités dans ce chapitre, on trouve aussi les différents approximations sur la densité, la forme du potentiel et la fonction d'ondes et les orbitales.

On regroupe les différents résultats de l'optimisation, de la structure de bande, de la densité d'état et aussi leurs interprétations dans le drenier chapitre.

Introduction :

Tout a commencé en 1903 lorsque freitz heusler a découvert un alliage avec formule de type Cu_2MnAl se comportant comme un élément ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique.

Cette vaste famille de ce matériau remarquable, qui actuellement identifié plus de 1000 composés exhibe un grand nombre de comportements magnétique différents; est aujourd'hui connus par les alliages heusler.

Les alliages heusler ferromagnétique semi-métallique sont des semi conducteurs selon une orientation du spin, Il existe deux classes : les alliages dits full heusler de formule X_2YZ et ceux dits semi heusler de formule XYZ ou, dans les deux cas, X et Y sont les métaux de transition et Z est l'élément non magnétique**[1]**.

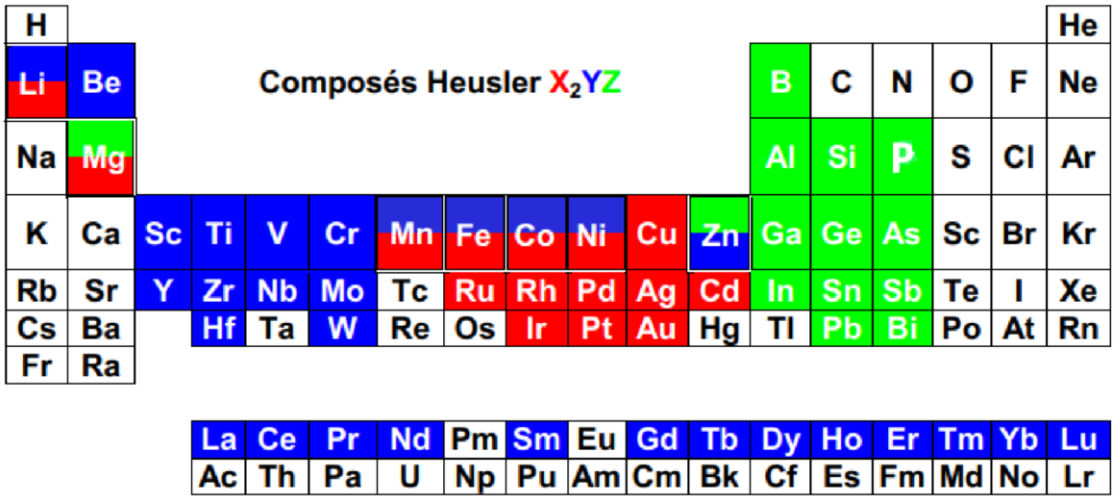


Figure I-1: Tableau périodique des éléments. Le grande nombre d'alliages d'Heusler peut etre formé par la combinaison des différent élément selon le schéma de couleur**[2].**

1.2. Classification des alliages d'Heusler :

Selon leur composition chimique, les alliage Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories : les alliages demi-Heusler et les alliage full-Heusler, En plus des alliage inverse full-Heusler et des alliages quaternaires Heusler.

1.2.1 Les alliages demi-Heusler :

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ est une nouvelle classe des matériaux découverte et proposée en 1983 par Groot et ses collaborateurs [3] un alliage demi-Heusler de type

NiMnSb [4] .est un des composés constitués de deux partie, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique (voir Figure 1.1).

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, tel que l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.Tandis que l'élément le plus électronégatif qui se trouve à la fin, est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [5-7].

1.2.1.1 Structure cristalline des alliages demi-Heusler :

Les alliages demi-Heusler se compose selon une stœchiométrie de 1 :1 :1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-controsymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b, cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [8].

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [9]. Les positions occupées sont 4a (0,0, 0), 4b (1/2, 1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) correspondant les positions de Wyckoff. En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le Tableau I 1.

Tableau 1.1: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C_{1b}.

Les atomes	X	Y	Z
Arrangement 1	4a	4b	4c
Arrangement 1	4b	4c	4a
Arrangement 1	4c	4a	4b

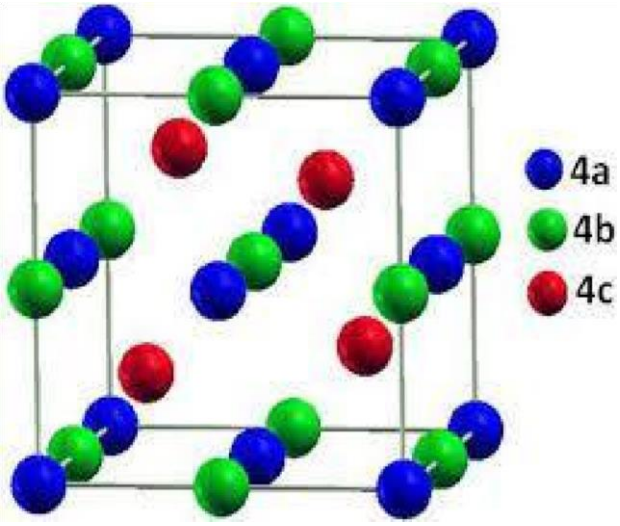


Figure 1.2:Structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Les arrangements atomiques, cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques.

Souvent la structure C1b est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n'ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le prototype MgAgAs[10].

Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype luimême dont MgCuSb est l'exemple [11, 12].

1.2.2. Alliages Full-Heuslers:

Les alliages Full-Heusler représentant la deuxième famille d'alliage Heusler, cette famille ont une composition chimique de la forme X_2YZ; qui sont une classe de composés intermétalliques, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III, IV ou V dans le tableau périodique de Mendeleïev, Caractérisé par quelques cas exceptionnels:

tel que les éléments Y un métal alcalino-terreux, ou un élément des terres rares, l'exemple de Co2MnSi, et Fe2VAl [13,14] montre que le métal (X) existe en deux fois, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que l'élément Z le plus électronégatif est placé à l'extrémité.

1.2.2.1 Structure cristalline des alliages Full-Heusler :

Ces alliages de composition X2YZ cristallisent dans le groupe d'espace Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu2MnAl noté souvent (L21) comme prototype [15, 16], la position 8c (1/4,1/4, 1/4) est occupée par les atomes X quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) sont occupées par les atomes Y et Z correspondant les positions de Wyckoff, la structure L21 se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X.

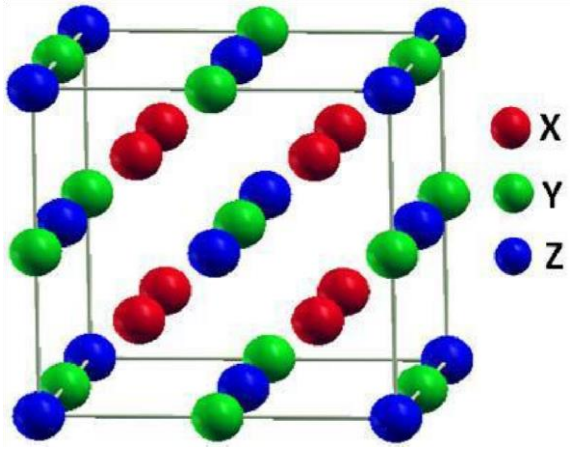


Figure 1.3: La structure Heusler L21 (Full-Heusler).

Dans ce cas, la structure de ZnS est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X , quant à la structure NaCl est formée à partir des élément Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques.

1.2.3. Alliages Full-Heusler inverse :

Les alliages Full-Heusler inverse ont la formule X2YZ où la valence de l'atome de transition X est plus petite que celle de Y tel que le numéro atomique de l'élément Y est plus grand que le numéro atomique de X c'est –à-dire Z(X) < Z(Y) sur la même période, qui cristallisent dans la phase cubique type

Hg2CuTi (appartenant au groupe d'espace F43m, N°216). Cette structure est observée pour les matériaux à base de Mn2 avec Z(Mn) < Z(Y) par exemple (Mn2CoSn), les atomes sont placés sur les positions de Wyckoff suivantes: X occupe 4a (0, 0,0), 4d (3/4,3/4,3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4b(1/2,1/2,1/2) et 4c(1/,1/4,1/4) respectivement [15].

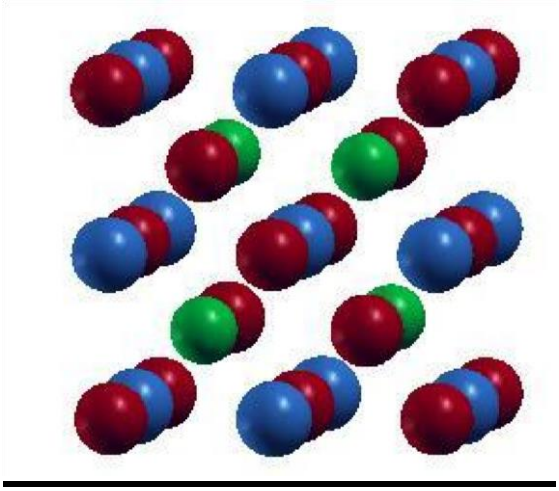


Figure 1.4: Structure Cristalline du Full-Heusler inverse

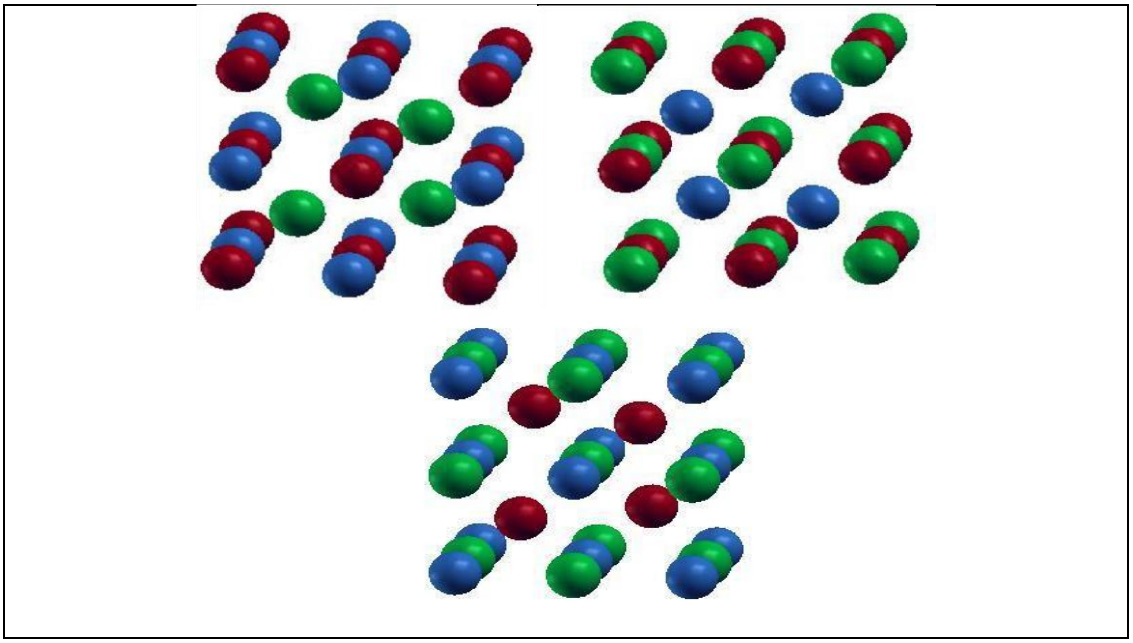
1.2.4. Alliages quaternaires Heusler :

Dans le cas des composés quaternaires Heusler, il y a quatre atomes différents avec deux éléments X, X' différents situés respectivement en positions 4a et 4d, et l'élément Y est placé en positions 4b, pour l'élément Z, il est placé dans les positions 4c.

Le prototype de cette structure est LiMgPbSb [18] avec le groupe d'espace F-43m [19] (No 216) sous la formule chimique XX'YZ, où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X')

Tableau 1.2: Sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire Heusler

Eléments	X	X '	Y	Z
Type I	4c (1/4,1/4,1/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)	4d (3/4,3/4,3/4)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4	4c (1/4,1/4,1/4)	4a(0,0,0)
Type III	4a (0, 0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)



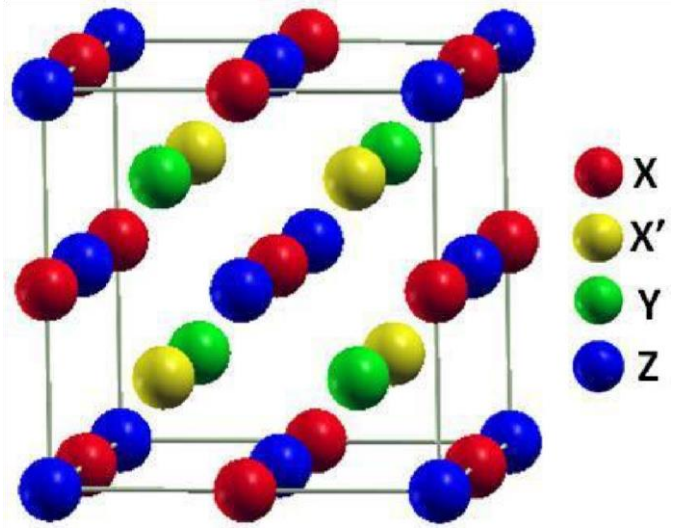


Figure 1.5: Structure Heusler quaternaire

Figure 1.6 : Structure cristalline du quaternaire-Heusler (Type I, Type II, Type III). 25

1.3. Propriétés des alliages Heusler :

Les propriétés des alliages Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, et leur modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de turbulence atomique peuvent être observés dans la structure des alliages Heusler, et ces types de perturbations sont illustrés par les différents mélanges de positions Wyckoff, et les différentes étapes possibles sont énumérées ci-dessous:

- La première phase: C1b groupe d'espace Fm-3m, où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.
- La deuxième phase: L21 groupe d'espace Fm-3m obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase: B2 groupe d'espace Pm-3m obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase: B32a groupe d'espace Fd-3m obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- La cinquième phase: W groupe d'espace Im-3m, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d)

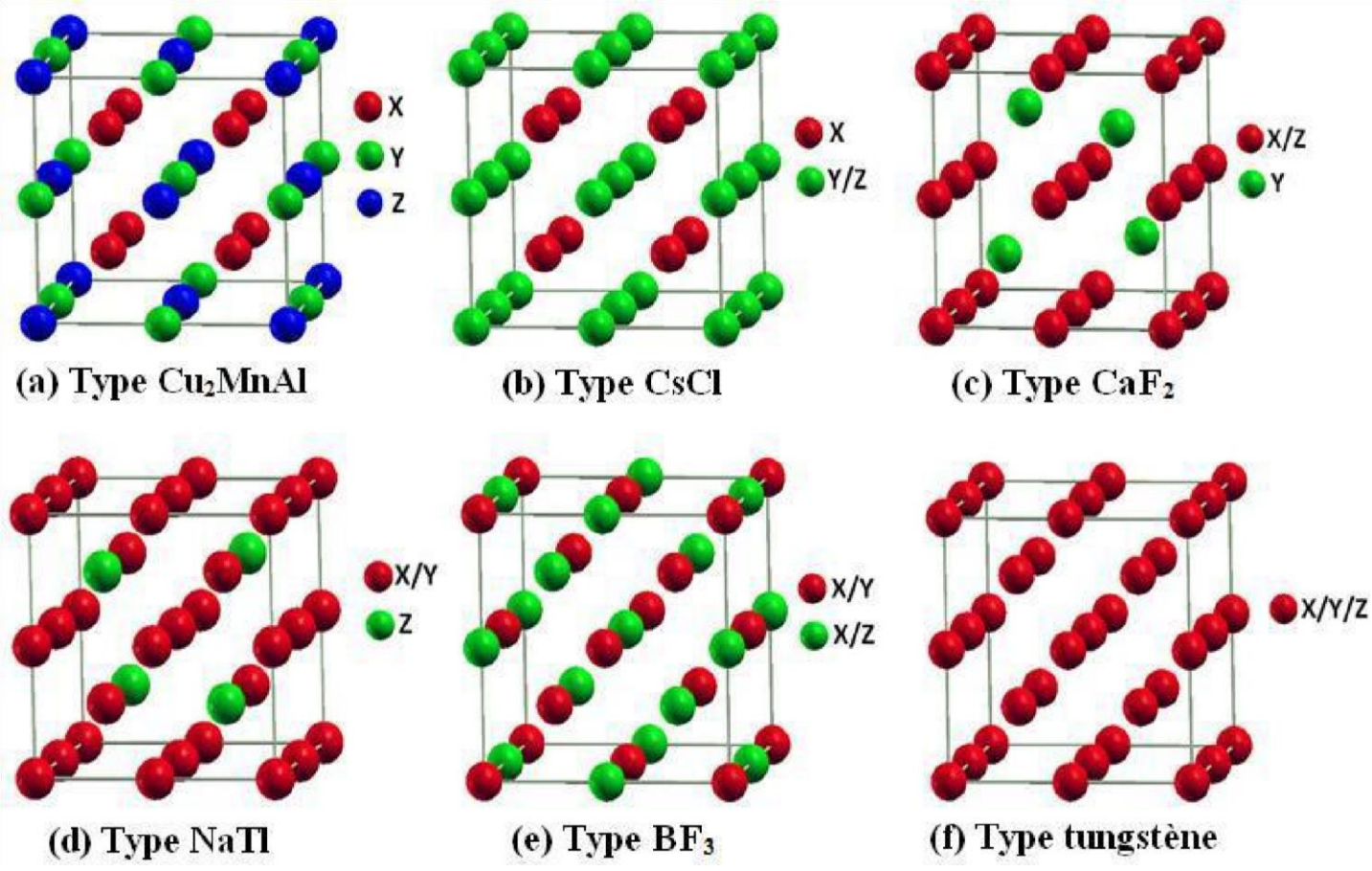


Figure 1.7: Différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu2MnAl, (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF2, (d) désordre de type BF3, (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène.

Les différents types de désordre atomique peuvent être observés pour:

- Structure Demi-Heusler: trouble CaF2, perturbation NaTl, perturbation Cu2MnAl, perturbation CsCl et perturbation de type tungstène.
- Structure de Heusler: perturbation CsCl, perturbation BiF3 pour perturbation NaTl et trouble tungstène [20].

1.4. Magnétisme et alliages Heusler :

En 1903, F. Heusler a découvert que Cu2MnAl devient un ferromagnétique, même si ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques. Cependant, il a fallu trois décennies pour que la structure cristalline soit déterminée comme étant une cubique à faces centrées [22,21]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli au cours des décennies suivantes, et seuls quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été publiés dans les années 1970 [23,24].

Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique dans le MnNiSb par de Groot et al [25]. Et dans Co2MnSn de Kübler et al [26]. En 1983, les matériaux Heusler retrouvent un intérêt technologique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme le montre la Fig. 1.8.

Les matériaux Half Heuslers (XYZ) affichent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes des sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique atomique. Dans les composés Heuslers complets (X_2YZ), la situation est complètement différente du fait de la présence de deux atomes X occupant les sites tétraédriques et permettant l'interaction magnétique entre les deux derniers, formant ainsi un réseau magnétique secondaire indéterminé du fait de ces deux matrices magnétiques différentes, Les composés Heuslers X_2YZ présentent toutes sortes de phénomènes et d'ordres magnétiques, où plusieurs types de magnétisme sont connus, tels que: le ferrimagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et ferromagnétisme demi- métallique.

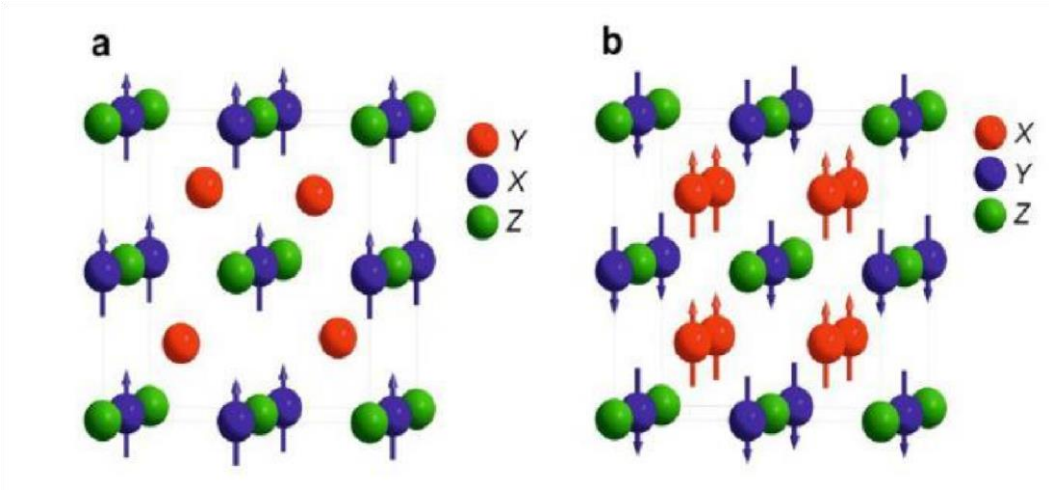


Figure 1.8 :(a) Composé demi-Heusler de la formule XYZ (structure C1b) (b) composé full-Heusler de formule X_2YZ (structure L21) [27].

1.5. Ferromagnétisme demi-métallique :

Dans les années 1980,. Le terme semi-métallique a été introduit pour la première fois par Groot et al [31], intéressés par le calcul de la structure de bande de l'alliage demi-Heusler NiMnSb [32],

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans un sens de rotation («spin- up» ou «spin-down») et comme un isolant électrique ou semi-conducteur dans le sens opposé [28].
Cette fonctionnalité est appelée le ferromagnétisme demi-métallique [29 ,30]. Bien que la moitié des métaux soient ferromagnétiques, la plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas des demi-métaux. Tel que les électrons avec une direction de spin spécifique ("vers le haut" ou "vers le bas") avaient le caractère métallique, tandis que les électrons avec le sens du spin L'autre a un comportement isolant ou semi-conducteur.

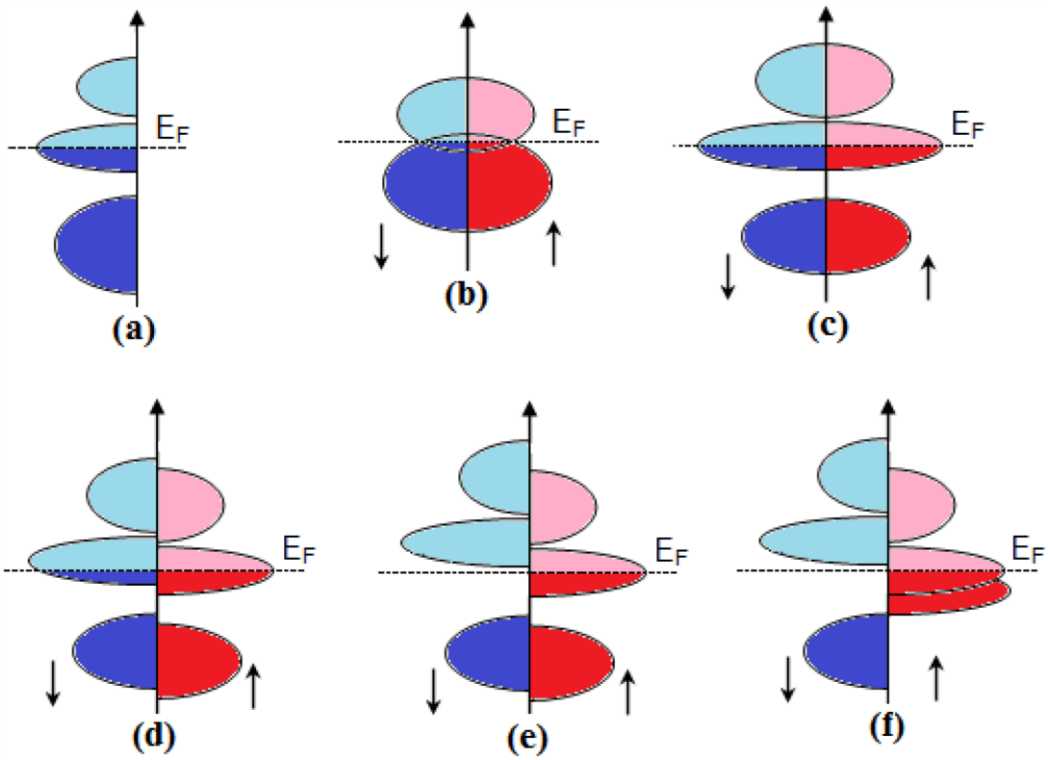
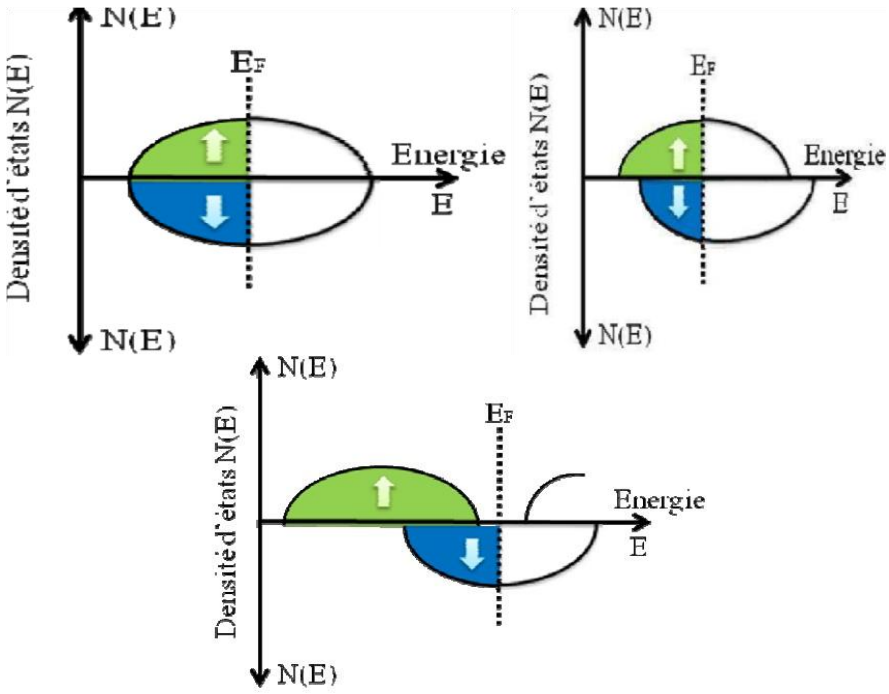


Figure 1.9 : Illustration schématique de la densité d'états pour: (a) un métal, (b) un semi-métal, (c) un métal (spin polarisé), (d) un composé ferromagnétique, (e) un composé ferromagnétique demi-métallique, et (f) un composé ferrimagnétique demi-métallique. spin majoritaire, spin minoritaire

La figure 1.14 représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, et (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un isolant ou un semi-conducteur pour une direction privilégiée de spin et comme un métal pour la direction qui s'oppose; les matériaux HMF sont polarisés en spin à 100% , où ils ont un vaste potentiel d'application en spintronique et optoélectronique. Enfin(f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

En d'autres termes, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque l'un de ses deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique (N(EF)) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (N↑(EF)) et de spin minoritaires (N↓(EF)).

La définition de la polarisation en spin (P), est la mesure de l'asymétrie en spin, elle est donnée par la relation suivante [33] :



P=0 p=50 p=100

Figure 1.10: Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique

1.6. Règle de Slater-Pauling :

Les alliages Heusler à base du cobalt sont aussi des composés intermétalliques à base de métaux de transitions 3d et ils présentent plutôt un magnétisme localisé par rapport à un caractère itinérant.

L'explication de l'origine du magnétisme pour ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient de la façon régulière en fonction du nombre d'électrons de valence et en fonction de la structure cristalline. Ce comportement est appelé le comportement de Slater-Pauling [34, 35, 36].

Dans le cas des métaux de transition et de leurs alliages, les atomes des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s s'élargissent pour former une structure de bandes ou une densité d'états de la bande d, elle est plus importante que celle de la bande s au voisinage du niveau de Fermi (EF). Il existe un recouvrement important des orbitales d des deux atomes voisins, il s'agit alors d'une compétition entre les corrélations électroniques qui tendent à localiser les électrons et leur énergie cinétique de la bande.

Comme il est discuté ci-dessus, le moment magnétique total des alliages demi-Heusler demi-métalliques de structure C1b suit la règle simple de Slater-Pauling: $M_t = Z_t - 18$, où Z_t est le nombre total d'électrons de valence qui est donné par la somme du nombre des électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total Mt est donné par la différence suivante.

$$Z_T = N\uparrow + N\downarrow,\ M_T = N\uparrow - N\downarrow,\ M_T = Z_T - 2N\downarrow \qquad \text{(I-2)}$$

Comme les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées, nous obtiendrons une règle d'estimation du moment magnétique total appelée "base 18" pour les alliages demi-Heuslers à trois atomes selon la formule unitaire qui a un caractère demi-métallique.

$$M_T = Z_T - 18 \qquad \text{(I-3)}$$

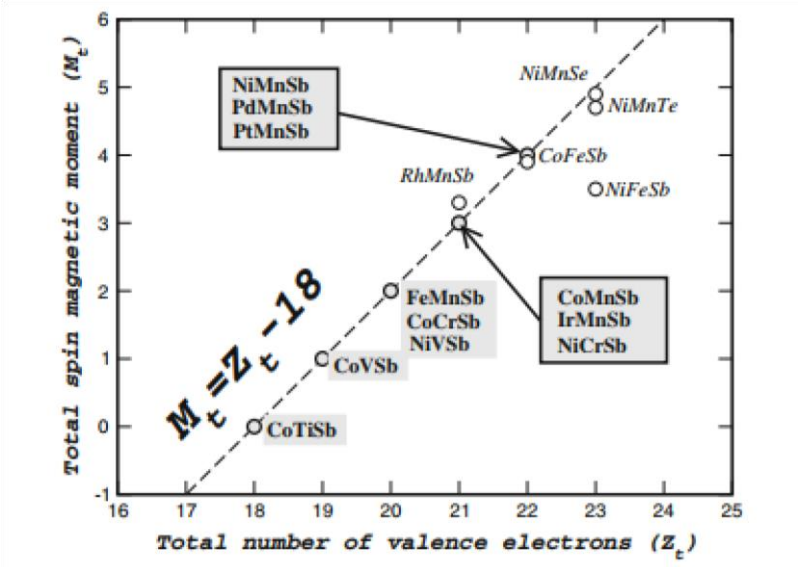


Figure 1.11 : La courbe de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heuslers [35].

La Figure 1.18 illustre les moments magnétiques totaux calculés en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les alliages demi-Heuslers. Les composés situés sur la diagonale pointillée obéirent à la règle suivante Mt = Zt-18, où Mt est le moment magnétique total en une quantité entière, et Zt le nombre d'électron total compris dans la valence du composé demi-Heusler.

D'après la courbe, on remarque que la valeur du moment magnétique total est comprise dans l'intervalle entre 0 et 5 µB si Zt est supérieur ou égale à 18 électrons. Il est important de Chapitre I Les Alliages Heuslers 23 noter que la valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 correspond au cas où tous les 10 états d majoritaires sont complètement remplis.

Les composés demi-Heuslers CoYSb et NiYSb (Y = V, Cr et Mn) ont un caractère demi-métallique, d'autant plus qu'ils sont soumis à la règle 18, par contre, les deux autres composés (CoFeSb et NiFeSb) perdent leur demi-métallique caractère parce que les pays majoritaires sont occupés; L'état de NiFeSb montre que l'électron supplémentaire doit être filtré par les états minoritaires d, pour que le niveau de Fermi tombe dans les états minoritaires de l'atome Fe, donc pour démontrer le caractère métallique, il faut que le moment magnétique total soit égale à 5 µB, ce qui n'est clairement pas possible avec ce composé.

Références

[1] Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903.

5: p. 219-232.

[2] Heusler, F., Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. 5: p. 219

[3] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).

[4] K.Watanabe,Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).

[5] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).

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

[7]. Paufler, P., P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.

[8] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.

[9] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184

[10] Sanvito S and Hill N A 2000 Phys. Rev. B 62, 15553; Continenza A,. B 64, 085204; Liu B G 2003 Phys. Rev. B 67, 172411.

[11]. Paufler, P., P. Villars, LD Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases.

[12]. Nowotny, H. and W. Sibert, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)- Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium. Z. Metallkd, 1941. 33: p. 391-394

[13] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445(1986).

[14] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).

[15]. Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn 2 CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448.

[16] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, J. Less-Common Met, 116, pp. 271–278 (1986).

[17]. Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn 2 CoSn. Physical Review B, 2011. 83(17): p. 174448

[18] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, J. Appl. Phys, 105, pp. 07E901 (1–3) (2009)

[19]. Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.

[20]. BENAYED, S., Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP. 2017

[21]. Bradley, A.J. and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359

[22]. Heusler, O., Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen. Annalen der Physik, 1934. 411(2): p. 155-201.

[23]. Bradley, A.J. and J. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. 144(852): p. 340-359.

[23]. Brooks, J. and J. Williams, Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co2TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in 119Sn. physica status solidi (a), 1975. 32(2): p. 413-417.

[24]. Webster, P., Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. 32(6): p. 1221-1231.

[25]. De Groot, R. and F. Mueller, PG v. Engen, and KHJ Buschow. Phys. Rev. Lett, 1983. 50(25): p. 2024-2027.

[26]. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. Physical Review B, 1983. 28(4): p. 1745

[27]. M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10- Nov-2002

[28] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).

[29] K.Watanabe,Trans.Jpn.Inst.Met, 17, pp. 220–226(1976).

[30]. C.M. Fang, G.A. Wjis and R.A. Groot, J.Appl. Phys, 91, pp. 8340–8344 (2002).

[31] Y.Miura, K.Nagao and M.Shirai, Phys.Rev, B 69, pp. 144413(1–7) (2004).

[32] S.Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser and S. C. Zhang, Nat. Mat, 9, pp. 541– 545 (2010).

[33] M. Hehn, F. Montaigne and A. Schuhl, " Magnétorésistance géante et électronique de spin ", Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence, 10- Nov-2002.

[34] J.Slater, Phys. Rev, 49, pp. 537–545(1936).

[35] 1.Galanakis, P.Dederichs and N.Papanikolaou, Phys.Rev, B66, pp. 132102 (1–4) (2002).

[36] L. Pauling, Phys. Rev, 54, pp. 899–904(1938).

2.1.Introduction :

La simulation est une méthode ou une méthode habituellement utilisée pour se rapprocher du monde réel, qui est parfois difficile à fournir, alors que cette réalité est programmée par l'ordinateur.Le système automatisé se présente sous la forme d'équations qui représentent l'interrelation entre ses différents composants, et les programmes de simulation sont basés sur un ensemble de théories et de méthodes de calcul.

Afin de simplifier et de faciliter l'étude de tout système La théorie de la densité (DFT) a été une étape importante dans la compréhension des propriétés physiques des solides. Cette théorie a été développée en 1964-1965f par Hohnberg et Kohn Scham.

Dans ce chapitre, nous décrivons la théorie de la fonction de densité, qui est une théorie importante pour le calcul au moyen des approximations (LDA) et (GGA),

2.2- la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Le théorème de la fonctionnelle de densité repose sur les résultats de Hohenberg et Kohn [5-6]. L'énergie totale E, d'un système interagissant de spin non polarise dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron ρ [7]:

$$E=E(\rho) \tag{2.I}$$

Ils montrent que la valeur minimale de la fonctionnelle de 1'énergie totale est 1'énergie de 1'état fondamental du système, ainsi que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de 1'état fondamental a une particule, et que tous les autres propriétés de 1'état fondamental sont aussi fonctionnelles de la même densité :

$$E(\rho_o)=MinE(\rho) \tag{2.2}$$

Pour un système a spin polarise on peut généraliser et affirmer [7] que1'énergie totale et les autres propriétés de 1'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E=E[\rho\uparrow, \rho\downarrow] \tag{2.3}$$

Mais malgré l'importance de ce théorème, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle est inconnue.

On pose :

$$E(\rho)=F(\rho)+\int \rho(r)\, V_{ext}(r)\, d^3r \tag{2.4}$$

Avec F (ρ) la somme de 1'énergie cinétique des électrons et 1'énergie d'interaction coulombienne, F(ρ) est une fonction unique de ρ (r). Kohn et Sham [8], [9] utilisant l'analyse vibrationnelle pour les fonctionnelles de ρ, pour déterminer 1'énergie de 1'état fondamental.

Ecrivons 1'énergie totale comme suit:

(Valable pour un atome et qu'on peut généraliser pour les molécules et les solides)

$$E(\rho)=T_s(\rho)+E_H\rho(\rho)+E_{ii}(\rho)+E_{xc}(\rho)+\int \rho(r)\, V(r)\, d^3r \quad (2.5)$$

$$E(\rho)=T_s(\rho)+E_H(\rho)+E_{ii}(\rho)+E_{xc}(\rho)+E_{ei}(\rho) \quad (2.6)$$

Ou $T_s(\rho)$: est 1'energie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(\rho)$: est 1'energie d'interaction coulombienne entre électrons - noyau.

Eii(ρ) : est 1'interaction noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$: est le terme de Hartree de 1'energie.

$$E_H(\rho) = \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{||r-r'||} d^3r.d^3r' \quad (2.7)$$

Le problème est que E_{xc} reste inconnu.

2.3- L 'approximation de la densité locale (LDA)

Comme on la remarqué auparavant l'expression de 1'énergie d'échange et de corrélation Exc. est inconnu et pour cela la (LDA) propose une approximation de cette énergie en supposant qu'elle ne dépend que de la densité locale et de 1'énergie d'échange et de corrélation relative a chaque particule[10,11], cette dernière se trouve plongée dans un gaz d'électrons. En d'autres termes, cela veut dire qu'au point r, 1'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électrons homogène, notée exc(r), est égale a 1'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène mais ayant la même densité ρ (r). Alors, 1'énergie d'échange et de corrélation totale Exc [ρ (r)] est donnée pour tout le volume comme étant :

$$E_{xc}[\rho(r)]=\int \boldsymbol{\varepsilon_{xc}}(\boldsymbol{r})\ \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})\, d^3r \quad (2.8)$$

avec

$$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\varepsilon_{xc}}^{\boldsymbol{homo}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] \quad (2.9)$$

ou $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}^{\boldsymbol{homo}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électrons. On peut la supposer constante, mais il existe d'autres paramétrisations :

celles de Wigner (1938), de Kohn et Sham, de Hedin et al (1971), de Vosko et al (1980) ,de Perdew et al (1981).

$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]$ Peut être écrite en deux contributions :

$$\boldsymbol{\varepsilon_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]=\boldsymbol{\varepsilon_x}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] + \boldsymbol{\varepsilon_c}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] \quad (2.10)$$

Dans l'approximation de la densité locale, 1'énergie totale d'échange et de corrélation $E_{xc}(\rho)$ s'écrit:

$$E_{xc}(\rho)=\frac{e^2}{2}\int \boldsymbol{\varepsilon_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]\ \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})\, d^3r \quad (2.11)$$

2.3.1- Modèle de Ceperley et alder:

$\boldsymbol{\varepsilon_x}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]$: étant la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac :

$$\boldsymbol{\varepsilon_x}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] = -\boldsymbol{C_x}\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})^{1/3} \quad (2.12)$$

$$\boldsymbol{C_x} = \frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Il en résulte: $V_x=\frac{1}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3}$ (2.14)

$\boldsymbol{\varepsilon_c}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]$: Fonctionnelle d'énergie de corrélation parametrisée.

On adopte la paramétrisation proposée par Perdew et Zunger[12] des résultats de Ceperley et Alder[13] obtenu d'un calcul Monte-Carlo :

Ainsi en posant: le rayon de$\boldsymbol{Wigner-Seitz}$:

$$\boldsymbol{r_s} = (3/4\pi\rho)^{1/3} \text{ on a:} \quad (2.15)$$

$$\boldsymbol{V_c(r_s)} = \begin{cases} 0.311\, ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s\, ln(r_s) - 0.0084 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.445 r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334 r_s)^2}, & r_s > 1 \end{cases} \quad (2.16)$$

Le modèle de Ceperley et Alder parametrisée par Perdew et Zunger a les avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

(i) Les résultats de Ceperley et Alder sont bases sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de 1'interaction d'un gaz d'électrons.

(ii) Leurs résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.

(iii) Une extension possible a la polarisation de spin.

2.3.2- Modèle de Hedin et Lundqvist:

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist[14]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont détermines séparément. Le terme d'échange est défini par :

$$\boldsymbol{\varepsilon_x} = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (2.17)$$

ou r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi(a_B r_s)^3}{3} = \boldsymbol{\rho^{-1}} \tag{2.18}$$

Le terme du potentiel d'échange devient

$$V_x(\boldsymbol{r_s}) = \boldsymbol{\varepsilon_x(r_s)} - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3}\boldsymbol{\varepsilon_x(r_s)} \tag{2.19}$$

L'énergie de corrélation résultante de Hedin-Lunqvist a la forme :

$$\boldsymbol{\varepsilon_c(r_s)} = -\frac{ce^2}{2}\left[\boldsymbol{(1+x^3)log(1+1/x)} + \frac{x}{2} - \boldsymbol{x^2} - \boldsymbol{1/3}\right] \tag{2.20}$$

A=21, c=0.045, x=$\boldsymbol{r_s/A}$

Le potentiel de corrélation est:

$$V_c(r_s) = \boldsymbol{\varepsilon_x(r_s)} - \frac{r_s}{3}\frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = -\frac{ce^2}{2}\boldsymbol{log(1+1/x)} \tag{2.21}$$

2.4-L'énergie totale de Kohn et Sham:

Kohn et Sham [8] donnent la fonctionnelle de 1'energie totale pour un système électronique, ou les états sont doublement peuplés, selon 1'expression suivante

$$E[\boldsymbol{\psi_l}] = \int \boldsymbol{\psi_l}\left(-\frac{\hbar^2\Delta}{2m}\right)\boldsymbol{\psi_l d^3r} + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{||r-r'||}d^3r.d^3\boldsymbol{r'} + \int \boldsymbol{V_{ion}(r)\rho(r)d^3r} + \boldsymbol{Exc}[\boldsymbol{\rho(r)}] + \boldsymbol{E_{ion}(R_l)}$$

E est 1'energie de Kohn et Sham.

$\boldsymbol{\psi_i}$Étant les fonctions d'ondes associées aux états électroniques.

E_{ion} est 1'energie de Coulomb associée aux ions sis aux positions $\boldsymbol{R_l}$.

$\boldsymbol{V_{ion}}$ est le potentiel électrostatique total associe a 1'interaction ion-electron. $\boldsymbol{\rho}$(r) étant la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\rho(r)} = \sum_i |\boldsymbol{\psi_i(r)}|^2 \tag{2.23}$$

$\boldsymbol{Exc}$ [$\boldsymbol{\rho(r)}$] Est 1'energie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de 1'energie de Kohn et Sham a un sens physique, qui correspond a la valeur de 1'etat fondamental du système.
Reste maintenant a déterminer les fonctions d'ondes électroniques $\boldsymbol{\psi_i}$ qui minimisent 1'energie totale E.

2.5- Equations de Kohn et Sham:

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques $\boldsymbol{\psi_i}$qui minimisent 1'energie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées a partir d'une équation similaire a 1'equation de Schrödinger d'une manière self consistante. L'équation est donnée par

$$\left[-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + \boldsymbol{V_{ion}}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{V_H}(\boldsymbol{r}) + \boldsymbol{V_{XC}}(\boldsymbol{r})\right]\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\varepsilon_i}\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) \tag{2.24}$$

i: est 1'etat caractérisé par la fonction d'onde $\boldsymbol{\psi_i}$ par la valeur propre particulière de Kohn et Sham $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ et par le potentiel de Hartree-Fock[15] des électrons dont:

$$\boldsymbol{V_H}(\boldsymbol{r}) = \int \frac{\boldsymbol{\rho}\,(r)\boldsymbol{\rho}\,(r')}{||\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'||}\boldsymbol{d^3r'}\boldsymbol{d^3r} \tag{2.25}$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu a partir de la dérivée de 1'energie d'échange et de corrélation par rapport a la densité :

$$\boldsymbol{V_{XC}}(\boldsymbol{r}) = \frac{\boldsymbol{\partial E_{XC}}(\boldsymbol{\rho}\,(r))}{\boldsymbol{\partial \rho}\,(r)} \tag{2.26}$$

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité.
II est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système a plusieurs électrons ou chaque électron subit 1'effet du potentiel effectif crée par tous les autres électrons.

$$\left[-\frac{\hbar^2\Delta}{2m} + \boldsymbol{V_{eff}}(\boldsymbol{r})\right]\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\varepsilon_i}\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) \tag{2.27}$$

En utilisant quelques techniques numériques, on peut construire 1'equation séculaire suivante:

$$(H-\varepsilon_i S)\, C_i=0 \qquad (2.28)$$

Ou H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de chevauchement.

2.6- L 'approximation du gradient généralisé(GGA):

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de 1'etat fondamental a plusieurs électron a la forme d'un problème d'un seule électron dans un champs self consistent (SCF), en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, 1'energie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite la supposition de certaines approximations.

L'approximation de la densité locale (LDA) a été pour longtemps un choix standard. La LDA donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes.

Cependant, la LDA n'est pas bonne pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation). Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides.

D'autre part, il existe aussi beaucoup d'exemples, ou la LDA présente un mauvais ordre énergétique, même qualitativement, des phases cristallines pour certains matériaux.

Aujourd'hui, il existe plusieurs méthodes qui peuvent résoudre les équations de Kohn et Sham appliquées pour les solides. Elles se différent surtouts dans leurs vitesses de calcul, la précision et leurs applications. Parmi les approches qui donnent des résultats plus au moins exactes pour résoudre les équations de Kohn et Sham est la méthode linéaire de potentiel total a base des ondes planes augmentées (FP-LAPW). C'est une méthode tous électrons contrairement a la méthode du pseudo potentiel et donc très souhaitable pour calculer des quantités physiques qui dépendent des fonctions d'ondes proches du cœur.

Cette méthode ne rencontre pas des problèmes trouves par la méthode du pseudo potentiel pour traiter les métaux et les systèmes magnétiques.

Dans ces dernières années, 1'approximation de la densité locale standard (LDA) utilisée dans les calculs de la DFT est remplacée de plus en plus par la GGA.

Puisque, dans plusieurs cas des améliorations significatives au delà de la LDA sont demandées, plusieurs nouvelles fonctionnelles de la GGA ont été détermines a la fois, non seulement a partir des approximations du premier principe mais aussi a partir d'ajustement des données exactes des atomes et des petites molécules.

Cette approximation a pour but la correction de la LDA malgré ces résultats obtenus qui étaient importants et intéressants, mais étaient loin par comparaison a 1'expérience, pour cela il fallait ajouter un terme a 1'énergie d'échange et de corrélation afin de corriger les résultats.

Pour cela, une expression similaire a 1'expression (2.11) est utilisée en remplaçant $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[\rho]}$ par $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}[\rho, \nabla\rho]}$.

Alors, l'énergie d'échange et de corrélation Exc dans 1'approximation du gradient généralise (GGA) est donnée par :

$$\boldsymbol{E_{xc}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int f[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r), \nabla\rho\uparrow(r), \nabla\rho\downarrow(r)]d^3r} \quad (2.29)$$

Différentes para métrisations ont présente la GGA, en citera comme exemple, Perdew et Wang [1992] [16] et Perdew & al [1996] [17].

Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle appelée meta-GGA a été proposée, ou en outre, la densité locale et ces gradients et aussi le laplacien est introduit dans

les équations, cette approximation a été testée pour plusieurs, petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrit par les fonctionnelles semi-empériques.

Cette meta-GGA définie par Perdew et al [18] a donnée une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

2.7-Domaine d'application:

Par analogie a la méthode de Hartree-Fock, les calculs bases sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques, et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleur prédiction des propriétés optiques, et magnétiques en comparaison avec la méthode de Hartree-Fock.

2.8- Les systèmes de spin polarise:

La fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique est présentée par Kohn & Sham [18] sous la forme suivante :

$$E(\rho)=Ts(\rho)+EH(\rho)+Eii(\rho)+Exc(\rho)+Eei(\rho) \quad (2.30)$$

Dans le cas de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est décomposée en deux types de densités :

$$\boldsymbol{\rho(r)} = \boldsymbol{\rho}\uparrow(\boldsymbol{r})+\boldsymbol{\rho}\downarrow(\boldsymbol{r}) \quad (2.31)$$

Dans ce cas le théorème de Hohenberg & Kohn pour l'état fondamental se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin:

$$\boldsymbol{E=E(\rho\uparrow,\rho\downarrow)} \quad (2.32)$$

L'énergie peut être décomposé comme dans 1'equation (2.30), les termes coulombiens deviennent fonctionnelles de la densité totale, par contre T_s et E deviennent fonctionnelles de deux types de densités.

$$\boldsymbol{E(\rho\uparrow,\rho\downarrow)} = (\boldsymbol{T_s + E_{xc}})(\boldsymbol{\rho\uparrow,\rho\downarrow}) + (\boldsymbol{E_{ei}}+\boldsymbol{E_{ii}} + \boldsymbol{E_H})(\rho) \quad (2.33)$$

Ainsi, 1'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(T+\boldsymbol{V_{ei}} + \boldsymbol{V_H} + \boldsymbol{V_{xc,\sigma}})\boldsymbol{\varphi_{i\sigma}(r)} = \boldsymbol{\varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r)} \quad \text{ou } \sigma \text{ indexe le spin.} \quad (2.34)$$

$$\text{Avec } \boldsymbol{\rho_\sigma(r)} = \sum_{occ} \boldsymbol{\varphi^*_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r)} \quad (2.35)$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimer par :

$$\boldsymbol{E_{xc}(\rho\uparrow,\rho\downarrow)}=\int \boldsymbol{d^3 r\rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho\uparrow,\rho\downarrow)} \quad (2.36)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé par(2.37):

$$\frac{\boldsymbol{\delta E_{xc}(\rho\uparrow,\rho\downarrow)}}{\boldsymbol{\delta\rho(r)}}$$

Alors, 1'énergie totale devient:

$$\boldsymbol{E = E_{ii} + E_{xc} + \sum_{occ}\varepsilon - \int d^3 r\rho(r)[V_{xc}(r) + 1/2V_H(r)]} \quad (2.38)$$

D'une façon générale les équations de Kohn & Sham sont établies sous la forme suivante:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V_{ie}} + \boldsymbol{V_{ee}} + \boldsymbol{V_{xc}}\right]\boldsymbol{\varphi_{i\sigma}(r)} = \boldsymbol{\varepsilon_{i\sigma}\varphi_{i\sigma}(r)} \quad (2.39)$$

La décomposition de la densité électronique en deux densités ramène tous jours a la même résolution de ces équations comme dans le cas de spins non polarises.

2.9. Les méthodes du premier principe:

2.9.1. Introduction:

L'étude quantitative des solides, comme la détermination des structures de bandes, 1'energie de cohésion, la densité de charge, etc. ..., est 1'un des
problèmes les plus ardus. Cependant, plusieurs efforts ont été concentres dans ce domaine pour une détermination Précise de ces propriétés. La connaissance de la dépendance en vecteur du réseau réciproque de la zone de Brillouin, la relation de dispersion En(k) de toutes les bandes de valence et de conduction ainsi que les fonctions d'ondes associées aux transitions interbandes ne peuvent se modéliser que sous 1'analyse des éléments de symétrie de la structure cristalline, et sous un choix judicieux du potentiel cristallin réel. Dans ces dernières années, des méthodes très puissantes ont été formulées dans le but de calculer toutes ces propriétés, et précisément la structure de bandes. Parmi elles : la méthode du pseudo potentiel ab-initio, la méthode des ondes planes augmenté (APW) [18,19], la méthode des fonctions de Green (KKR)[20,21], la méthode linéaire de la combinaison des orbitale atomiques (LCAO)[22], et la méthode linéaires des orbitales muffin tin (LMTO)[23,24].

Ces méthodes peuvent être divisées en trois groupes, les méthodes de premier principe tel que la méthode du pseudo potentiel, les méthodes empiriques ou phénoménologiques (en utilisant les données expérimentales pour déterminer les autres paramètres), et les méthodes semi empiriques tel que la méthode APW et KKR.

En définissant la structure de bandes d'un solide comme étant la dépendance de 1'energie de 1'electron $\boldsymbol{\varepsilon_n(\vec{k})}$ en fonction du vecteur d'onde dans les diverses bandes d'énergie.

Dans 1'approximation du spectre d'énergie d'un électron dans le cristal, le spectre d'énergie peut être déterminé a partir de 1'equation de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V(r)}\right]\boldsymbol{\psi(r)} = \boldsymbol{\varepsilon\psi(r)} \tag{2.40}$$

Dans ce qui suit, on donnera un bref aperçu sur ces méthodes qui sont largement utilisées dans le domaine de la matière condensée.

2.9.2- La méthode du pseudo potentiel:

L'utilisation du pseudo potentiel [5] dans le formalisme de la fonctionnelle de densité [7], [8] a prouve son efficacité dans les dernières années par les calculs et les prédictions des propriétés de 1'etat fondamental des solides [26-27].

Ce succès est surtout attribue a 1'introduction des potentiels a norme conservée qui ont des propriétés désirées comme la transfèrabilite. Une autre partie de ce succès est le fait qu'il est possible

D'obtenir des résultats qui s'accorde avec 1'expérience en utilisant la LDA pour 1'echange et la corrélation. Le concept de base du pseudo potentiel est 1'approximation du cœur gelé (frosen core) qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles a la configuration atomique, car le théorème de Bloch quoiqu'il suppose que les fonctions d'ondes peuvent être développées en utilisant des ondes planes, la base d'ondes planes est habituellement peu adaptée a 1'expansion des fonctions d'ondes électroniques parce qu'un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour étendre les limites étroites des orbitales du cœur et pour suivre les oscillations rapides des fonctions d'ondes des électrons de valence dans la région du cœur. Une base d'ondes planes extrêmement large est nécessaire pour effectuer un calcul tout électrons, et un temps énorme et nécessaire pour calculer les fonctions d'ondes électroniques. L'approximation du pseudo potentiel (Philips –Kleinmann,1958) [28] permet d'étendre les fonctions d'ondes électroniques en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes dans la base. Cependant il est bien connu que la plupart des propriétés physiques des solides dépendent plus des électrons de valence que des électrons du coeur. L'approximation du pseudo potentiel exploite ceci en éliminant les électrons du coeur.

Le fort potentiel ionique est remplace par un pseudo potentiel faible qui agit sur des pseudo fonctions d'ondes plutôt que sur les vrais fonctions d'ondes de valence. Ainsi la sophistication et 1'efficacite du pseudo potentiel ont évolue considérablement depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été motivée par les buts suivants :

(1) le pseudo potentiel doit être aussi lisse que possible, c'est a dire qu'il doit permettre 1'expansion des pseudo fonctions d'ondes de valence en utilisant un faible nombre d'ondes planes que possible ;

(2) il doit être aussi transférable que possible pour assurer des résultats fiables dans les applications de 1'etat solide, ou le potentiel cristallin est nécessairement différent du potentiel atomique ;

(3) que la pseudo-densite de charge construite en utilisant les pseudo fonctions d'ondes doit reproduire la densité de charge de valence aussi précisément que possible.

Le concept de la norme conservée [29], [30] représente un important avantage dans la réalisation de ces buts. Avec les pseudo potentiels a norme conservée, les pseudo fonctions d'ondes (et le potentiel) sont construit a être égales aux fonctions d'ondes actuelles (et le potentiel) a 1'exterieur de quelques rayons de coupure r_c . A 1'interieur de $\boldsymbol{r_c}$, les peudo-fonctions d'ondes différent des vraies fonctions d'ondes, mais la norme les contraint a être égales :

$$\int_0^{r_c} \boldsymbol{r^2 \varphi^{ps*}(r)\varphi^{ps}(r)dr} = \int_0^{r_c} \boldsymbol{r^2\, \varphi^*(r)dr} \qquad (2.41)$$

Ou les fonctions d'ondes sont référées a 1'etat atomique de référence. Bien sur la fonction d'onde et la valeur propre de l'énergie sont différent pour différents moments angulaires l, et ceci implique que le pseudo potentiel doit être aussi dépendant de l. Les pseudo potentiels de ce type sont souvent appelés semi-locale (le pseudo potentiel qui utilise le même potentiel pour toutes les composantes du moment angulaire de la fonction d'onde est appelée pseudo potentiel local). La conservation de la norme assure aussi que les dérivées logarithmiques des deux fonctions d'ondes soient égales a une énergie de référence, aussi bien pour les premiers dérivées. Donc la différence entre les deux dérivées logarithmique est du deuxième ordre par rapport a la déviation de la référence et ceci aide a assurer la transfèrabilite des pseudo potentiels a norme conservée. Les méthodes pour construire les pseudo potentiels semi-locale a norme conservée ont été développes par Hamann et ces collaborateurs [31], et raffinées par Bachelet et ces collaborateurs (BHS) [32], qui ont tabule des pseudo potentiels précis pour tout les éléments du tableau periodique. Kerker [33] a présenté une approche alternative qui donne des pseudo potentiels de la même qualité. Plusieurs modifications des formulations de BHS et Kerker ont été développes pour améliorer les pseudo potentiels résultant en terme de transfèrabilite et de dureté, par Vanderbilt [34], Shirley et ces collaborateurs [35], Rappe et ces collaborateurs [36], Troullier et Martins [37], et par Kresse et ces collaborateurs [38].
Ces modifications exploitent la flexibilité du choix de la pseudo fonction d'onde avec r_c.
on décrit maintenant le calcul de 1'energie totale pour un système électronique en utilisant le pseudo potentiel a norme conservée et une base d'ondes, avec la LDA, on aura :

$$E[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] = \boldsymbol{T}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] + \mathbf{1/2}\int \frac{\boldsymbol{\rho}(r)\boldsymbol{\rho}(r')}{||r-r'||} d^3r.d^3\boldsymbol{r'} + \boldsymbol{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] + \int \boldsymbol{V_{ext}}(\boldsymbol{r})\ \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})dr \qquad (2.42)$$

Ou T est I'énergie cinétique pour un système d'électrons non interagissant, le deuxième terme est I'interaction classique de Coulomb, et E_{xc} est I'énergie d'échange et de corrélation. La densité a un électron et I'énergie cinétique sont obtenus par l'équation de KS:

$$[-(1/2)+\boldsymbol{V_{ext}}(\boldsymbol{r}) + \int \frac{\boldsymbol{\rho}(r)}{\|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r'}\|} + \frac{\boldsymbol{\delta E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})]}{\boldsymbol{\delta\rho}(\boldsymbol{r})}]\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) = \boldsymbol{\lambda_i}\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r}) \qquad (2.43)$$

$$\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_1^{\boldsymbol{M}} |\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (2.44)$$

$$\boldsymbol{T}[\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r})] = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\sum_1^{\boldsymbol{M}} \boldsymbol{\psi_i^*}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{\Delta\psi_i}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{dr} \qquad (2.45)$$

Ou (i) désigne 1'état propre d'un électron $\boldsymbol{\psi_i(r)}$est sa fonction d'onde, et M est le nombre des états occupes. La normalisation de fonction d'onde exige:

$$\int|\boldsymbol{\psi_i(r)}|^2 = \mathbf{1} \tag{2.46}$$

La fonction d'onde est exprimée en ondes planes :

$$\boldsymbol{\psi_{i,k}(r)} = \sum_G \boldsymbol{\psi_{i,k}(G)}\, \boldsymbol{e^{i(k+G)}} \tag{2.47}$$

Ou i est 1'indice de bande, k est un vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin, G est un vecteur du réseau réciproque et $\boldsymbol{\psi_{i,k}(G)}$ est un coefficient de 1'onde plane.

L'équation de KS (2.34) est représentée dans 1'espace des moments par:

$$\sum_G \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\boldsymbol{(k+G)^2[\delta_{G,G'} + V_{k+G,k+G'}]\psi_{i,k}(G) = \lambda_{i,k}\psi_{i,k}(G')} \tag{2.48}$$

$$\boldsymbol{V_{k+G,k+G'} = V_H(G-G') + V_{xc}(G-G') + V_{local} + \sum_l V^l_{non\ local}(k+G, k+G')\widehat{P}_l} \tag{2.49}$$

Ou $\boldsymbol{\lambda_{i,k}}$ est la valeur propre et $\boldsymbol{P_l}$ est un opérateur de projection pour l. Les densités de charges dans l'espace réel et l'espace des moments étant:

$$\boldsymbol{\rho\,(r)} = \sum_i^{occ}\sum_k \boldsymbol{\rho_{i,k}\,(r)} \tag{2.49}$$

$$\boldsymbol{\rho_{i,k}(r)} = \left|\sum_G \boldsymbol{\psi_{i,k}(G)\, e^{iGr}}\right|^2 \tag{2.50}$$

$$\boldsymbol{\rho\,(G)} = \frac{\mathbf{1}}{\Omega}\int \boldsymbol{\rho\,(r)e^{-iGr}} = \sum_i^{occ}\sum_k \boldsymbol{\rho_{i,k}\,(G)} \tag{2.51}$$

$$\boldsymbol{\rho_{i,k}(G)} = \frac{\mathbf{1}}{\Omega}\int \boldsymbol{\rho_{i,k}(r)\, e^{-iGr}\, dr} = \sum_{G'} \boldsymbol{\psi_{i,k}(G')\psi^*_{i,k}(G'-G)}$$

Ou 1'intégration est sur le volume de la cellule unité Ω

On obtient premièrement les $\boldsymbol{\psi_{i,k}(G)}$ comme valeurs propres et ensuite on calcule $\boldsymbol{\rho_{i,k}(G)}$, $\boldsymbol{\rho\,(G)}$, $\boldsymbol{\rho_{i,k}(r)}$, $\boldsymbol{\rho\,(r)}$.

$$\boldsymbol{E^{(n)}_{total}} = \boldsymbol{\sum_i^{occ}\sum_k \lambda_{i,k} - 4\pi\Omega\sum_{G\neq 0}\frac{\rho^{*(n-1)}(G)}{G^2}\rho^{(n)}(G) + \sum_G V^{*(n-1)}_{xc}(G)\rho^{(n)}(G) +}$$

$$\boldsymbol{\sum_{G\neq 0}\frac{\rho^{*(n)}(G)}{G^2}\rho^{(n)}(G) + \sum_G E^{*(n)}_{xc}(G)\rho^{(n)}(G) + \alpha_1 Z + \gamma_{Ewald}}$$

Ou 1'indice n indique la nième itération, $\alpha_1 Z$ est le terme de correction du pseudo potentiel local, et γ_{Ewald} terme d'Ewald qui est une énergie électrostatique des ions et la partie uniforme de la densité de 1'électron.

2.9.3. La méthodes des orbitales de types muffin tin linéaire (LMTO) et son application :

La méthode (LMTO) développe par Anderson et Skiver [25-39] , a été utilisée pour un certain nombre d'alliages a base d'oxydes supraconducteurs, dans laquelle on a introduit plusieurs approximations dans les solutions self consistante des équations d'un seul electron qui permettent des calculs plus rapide. Le principe de la méthode LMTO[25] est similaire a celui de la méthode LAPW[25-40],

Dans cette méthode, 1'espace est divise dans des régions centrées sur chaque atome et 1'autre moitie, c'est pour les régions interstitielles. L'orbitale « muffin tin » est une fonction locale (telle que la fonction sphérique de Newman a 1'exterieur de chaque sphère) et elle est augmentée par des solutions radiales linéaires en énergie a l'intérieur de chaque sphère, et des solution de 1'equation de Laplace dans la région interstitielle. Ainsi, la première approximation consiste a augmenter le rayon de la sphère jusqu'au chevauchement des sphères (cela veut dire que la somme des volumes des sphères soit égale au volume de la maille).

Ceci est la base de 1'approximation (ASA). Sans enter dans les détails on peut définir l'(ASA) comme étant une approximation qui a été utilisée dans 1'equation des fonctions d'ondes orthogonalisées et qui a nécessite 1'utilisation des dérivées des fonctions logarithmiques avec des constantes de structures appropriées pour la sphère atomique. Grâce aux calculs self consistant, 1'approximation (ASA) est très efficace dans la génération de la moyenne sphérique de la distribution de 1' électron dans chaque sphère [25] .

Strictement parlant, la fonction de base est doublement spécifiée dans les régions interstitielles. Donc, il est important de remplir la maille unitaire avec un faible chevauchement dans les contraintes de structure. Dans la plupart des implémentations de (LMTO), seulement la partie sphérique de la densité de charge dans chaque sphère est calculée:

$$\Delta \chi_{lm}(\vec{r}) = 0 \tag{2.52}$$

ou $\tilde{\chi}_{lm}$peut être représenté par des harmoniques sphériques

$$\tilde{\chi}_{lm}(\vec{r}) = r^{-l-1} i^l Y_{lm}(\vec{r}) \tag{2.53}$$

La fonctionχ_{lm}est utilisée dans la région sphérique du rayon r_s . $\widetilde{\chi_{lm}}$ et $\boldsymbol{\chi_{lm}}$sont égales, a la limite des sphères. Donc, $\boldsymbol{\chi_{lm}}$s'écrit sous la forme :

$$\boldsymbol{\chi_{lm}(\vec{r})} = \boldsymbol{\widetilde{\chi}_{lm}}(r)+[\boldsymbol{\chi_{lm}(\vec{r})} - \boldsymbol{\widetilde{\chi}_{lm}(\vec{r})]\theta(\vec{r})} \text{ avec } \boldsymbol{\theta(\vec{r})}= \begin{cases} \mathbf{1}, & x < \boldsymbol{r_s} \\ \mathbf{0}, & x > \boldsymbol{r_s} \end{cases} \qquad (2.57)\ (2.58)$$

la densité de charge électronique peut être donnée par :

$$\boldsymbol{\rho\,(\vec{r})} = \boldsymbol{\sum_{occ}\sum_{lm,ij} A^{*}_{ij}A_{lm}\left[\widetilde{\chi}^{*}_{ij}(\vec{r})\widetilde{\chi}_{ij}(\vec{r}) + \left(\chi^{*}_{ij}(\vec{r})\chi_{lm}(\vec{r}) - \widetilde{\chi}^{*}_{lm}(\vec{r})\widetilde{\chi}(\vec{r})_{lm}\right)\theta(\vec{r})\right]} \qquad (2.59)$$

le premier terme de cette équation, nous permet de calculer la densité de charge non sphérique située dans la région interstitielle.

Cette densité de charge donne une augmentation a la forme complexe du potentiel, mais seulement la partie sphérique est retenue. Ainsi il y'a plusieurs approximations dans la méthode (LMTO). En effet, la plupart des atomes demandent seulement neuf orbitales de base (s , p , d) mais les états de symétrie f peuvent être aussi nécessaire pour les résultats très convergents (seize orbitales de base). Ce nombre peut être compare a 80 jusqu'aux120 fonctions de base par atome dans la méthode (LAPW). Ainsi, la matrice de diagonalisation est accélérée par un facteur de (2.2).

Donc, en pratique la méthode (LMTO) est moins rapide que la méthode(LAPW)

Dans les solides a structure fermée, les approximations introduites dans la méthode (LMTO) sont très bonnes, et en plus il est possible d'implémenter les corrections aux bandes d'énergies pour compenser le manque qui existe dans les sphères chevauchées.

Plusieurs études ont montre que lorsque les corrections sont inclues, les structures de bandes de la méthode (LMTO) ainsi que les surfaces de Fermi sont rebelles et par conséquent la méthode a été très utilisée pour les études de 1'energie totale.

2.9.4. La méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO):

Les calculs DFT-LDA ont permit 1'etude des grands systèmes avec un effort de calcul raisonnable et une assez bonne précision des résultats. Cependant, il y a encore plusieurs systèmes qui sont trop grand pour être étudier par les techniques du premier principe, par exemple les grands agrégats (clusters), les biomolécules, et les solides amorphes. L'étude de ces systèmes complexes nécessite des méthodes approximées. L'une de ces méthodes est la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité [41], [42].

En utilisant les états propres de Kohn-Sham ψ_i. pour représenter ρ (r)

$$\boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{occ}} |\boldsymbol{\psi_i}(\boldsymbol{r})|^{\boldsymbol{2}}$$

L'énergie totale peut être écrite sous la forme:

$$\sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{occ}} \left\langle \boldsymbol{\psi}_{\mathbf{i}} \middle| -\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\boldsymbol{\Delta} + \int \frac{\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}' + \mathbf{V}_{\mathbf{ext}} + \mathbf{V}_{\mathbf{xc}}[\boldsymbol{\rho}] \middle| \boldsymbol{\psi}_{\mathbf{i}} \right\rangle$$

$$-\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\iint \frac{\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r}')\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}'\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r} - \int \mathbf{V}_{\mathbf{xc}}[\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})]\,\boldsymbol{\rho}(\mathbf{r})\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r} + \mathbf{E}_{\mathbf{xc}}[\boldsymbol{\rho}] + \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\sum_{\boldsymbol{\alpha\beta}}^{\mathbf{N}} \frac{\mathbf{Z}_{\boldsymbol{\alpha}}\mathbf{Z}_{\boldsymbol{\beta}}}{|\mathbf{R}_{\boldsymbol{\alpha}} - \mathbf{R}_{\boldsymbol{\beta}}|}$$

Le premier terme dans l'équation est équivalent a la somme sur les énergies propres ε_i , les autres termes correspondent respectivement a la contribution de Hartree, la contribution d'échange et de corrélation, et la répulsion nucléaire E_N .

Selon l'idée de Foulkes et Haydock [43], l'énergie totale a une densité de référence $\boldsymbol{\rho_0}$développe au deuxième ordre dans les fluctuations de la densité $\boldsymbol{\delta\rho} = \boldsymbol{\delta\rho}$ (r) = ρ- $\boldsymbol{\rho_0}$ est donnée par:

$$\sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{occ}} \langle \boldsymbol{\psi}_{\mathbf{i}} | \widehat{\mathbf{H}}^{\mathbf{0}} | \boldsymbol{\psi}_{\mathbf{i}} \rangle - \left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\iint \frac{\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\mathbf{r}')\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}'\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r} - \int \mathbf{V}_{\mathbf{xc}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\mathbf{r})]\,\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\mathbf{r})\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r} + \mathbf{E}_{\mathbf{xc}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}] + \mathbf{E}_{\mathbf{N}}$$

$$+\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\iint \left(\frac{\mathbf{1}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} + \frac{\boldsymbol{\delta}^{\mathbf{2}}\mathbf{E}_{\mathbf{xc}}}{\boldsymbol{\delta\rho}(\mathbf{r}')\boldsymbol{\delta\rho}(\mathbf{r})}\Big|_{\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}}\right)\boldsymbol{\delta\rho}(\mathbf{r}')\boldsymbol{\delta\rho}(\mathbf{r})\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}'\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\mathbf{r}$$

L'opérateur hamiltonien H_0 dépend seulement de la densité de référence $\boldsymbol{\rho_0}$:

$$\widehat{\boldsymbol{H}}^{\boldsymbol{0}} = -\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\boldsymbol{\Delta} + \int \frac{\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\boldsymbol{d}^{\mathbf{3}}\boldsymbol{r}' + \boldsymbol{V_{ext}} + \boldsymbol{V_{xc}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}]$$

En plus la contribution de l'énergie répulsive E_{rep} est définie comme dans la théorie des liaisons fortes [43] :

$$\boldsymbol{E_{rep}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r})] = -\left(\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\right)\iint \frac{\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r}')\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\boldsymbol{d}^{\mathbf{3}}\boldsymbol{r}'\boldsymbol{d}^{\mathbf{3}}\boldsymbol{r} - \int \boldsymbol{V_{xc}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r})]\,\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{d}^{\mathbf{3}}\boldsymbol{r} + \boldsymbol{E_{xc}}[\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{0}}(\boldsymbol{r})] + \boldsymbol{E_N}$$

En combinant la répulsion nucléaire et toutes les contributions de l'énergie qui dépendent seulement de $\boldsymbol{\rho_0}$.

Avec 1'abréviations $E^{(2)}$ pour les termes du second ordre dans $\boldsymbol{\delta\rho}$, L'énergie totale DFT approximées contient trois contributions, qui sont les contributions de 1' ordre zéro et du second ordre dans les fluctuation de la densité,

$$\boldsymbol{E_{total}[\rho(r)]= \sum_i^{occ}\langle\psi_i|\hat{H}^0|\psi_i\rangle + E_{rep}[\rho_0(r)]+E^{(2)}[\delta\rho,\rho_0]} \quad (2.65)$$

L'approche de la fonctionnelle de Harris [44] est utilisée en négligeant
$E[\boldsymbol{\delta\rho}, \boldsymbol{\rho_0}]$.
Maintenant, en écrivant la densité de la charge initiale comme une superposition des densités de charge atomiques neutres :

$$\boldsymbol{\rho_0=\sum_\alpha \rho_0^\alpha}$$

Centres sur 1'atome , 1'energie répulsive Erep ne dépend plus des fluctuations de la charge et ne contient pas des interactions de Coulomb a long porte a cause de la neutralité des densités atomiques ρ_0^α. En plus Erep, peut être approximée par une sémination des contributions a deux centres: (2.67):

$$\boldsymbol{E_{rep}[\rho_0]=\sum_\alpha E_{rep}[\rho_0^\alpha] + \left(\frac{1}{2}\right)\sum_\alpha\sum_{\alpha\neq\beta}\left(E_{rep}[\rho_0^\alpha+\rho_0^\beta] - E_{rep}[\rho_0^\alpha] - E_{rep}[\rho_0^\beta]\right) + \cdots}$$

et puisque ρ_0^α correspond a la densité de charge d'un atome neutre, les termes a trois centres dans les interactions electron-electron sont annulées par les interactions noyau noyau. A cause de ceci les contributions a deux centres peuvent être supposées a courte porte. Par conséquent, E rep peut être approximée comme une sommation des termes a deux centres et a courtes porte, et avec une densité donnée ρ_0^α, Erep peut être calculée. Sur la base de ces considérations le model des liaisons fortes (TB) base sur la DFT peut etre formule.
Dans 1'approche TB les fonctions d'ondes de Khon-Sham ψ_i sont étendu en une
combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) φ_ν dénotée par les coefficients de 1'expansion $c_{\nu i}$:

$$\boldsymbol{\psi_i(r) = \sum_\nu c_{\nu i}\,\varphi_\nu(r - R_\alpha)} \quad (2.68)$$

La combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) conduit a un problème séculaire de la forme:

$$\boldsymbol{\sum_\nu^M c_{\nu i}\left(H^0_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}\right)=0 \quad \forall\, \mu, i}$$

Les éléments de la matrice hamiltoninne $\boldsymbol{H^0_{\mu\nu}}$ ainsi que la matrice de chevauchement $\boldsymbol{S_{\mu\nu}}$ définis comme suivant :

$$\boldsymbol{H^0_{\mu\nu}}=\langle\boldsymbol{\varphi_\mu}|\boldsymbol{\hat{H}^0}|\boldsymbol{\varphi_\nu}\rangle \text{ et } \quad \boldsymbol{S_{\mu\nu}}=\langle\boldsymbol{\varphi_\mu}|\boldsymbol{\varphi_\nu}\rangle \qquad (2.69)$$

Les H sont lies au premier terme de 1'equation (2.6):

$$\sum_i^{occ}\langle\boldsymbol{\varphi_i}|\boldsymbol{\hat{H}^0}|\boldsymbol{\varphi_i}\rangle =\sum_i^{occ}\sum_{\mu\nu}\boldsymbol{c_\mu^i c_\nu^i}\langle\boldsymbol{\varphi_\mu}|\boldsymbol{\hat{T}}+\boldsymbol{V_{eff}}[\boldsymbol{\rho_0}]|\boldsymbol{\varphi_\nu}\rangle \equiv \sum_i^{occ}\sum_{\mu\nu}\boldsymbol{c_\mu^i c_\nu^i}\,\boldsymbol{H^0_{\mu\nu}}$$

avec le potentiel effective de Khon-Sham:

$$\boldsymbol{V_{eff}}[\boldsymbol{\rho_0}]=\boldsymbol{V_{ext}}+\boldsymbol{V_{xc}}[\boldsymbol{\rho_0}]+\int\frac{\rho_0(r')}{|r-r'|}\boldsymbol{d^3r'}$$

Le potentiel peut être décompose en des contributions atomiques:

$$\boldsymbol{V_{eff}}[\boldsymbol{\rho_0}]=\sum_\alpha \boldsymbol{V_\alpha}(\boldsymbol{r_\alpha})=\mathrm{V(r)}$$

Ainsi la méthode LCAO-DFT en négligeant les intégrales a trois centres et en utilisant un potentiel d'interaction répulsif a court porte dans les calculs de l'énergie, devient une méthode extrêmement rapide, qui évite les problèmes d'ajustement des paramètres et les problèmes de transfèrabilité qui existent dans les schémas habituels de la TB. L'implémentation de cette méthode a donne des résultats fiables par exemple pour les énergies de liaisons des molécules [45], des clusters [46], et des solides [47].

[1] Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods - Richard M. Martin (Cambridge University Press, 2004).

[2] E. Fermi, Att2. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sc2. Fis. Mat. Nat. Rend. 6, 602 (1927).

[3] L. H. Thomas, Proc. Cambrigde Philos. Soc. 23, 542 (1927).

[4]. A Primer in Density Functional Theory - C. Fiolhais, et al., (Springer, 2003)

[5] D. Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994).

[6] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, 1253 (1999).

[7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[8] W. Kohn and L J. Sham, Phys. Rev. 140 , Al 133 (1965) .

[9] R. David. Yarkony, Modern electronic structure theory, part II, 1026 (1995).

[10] M. Schluter and L. J. Sham, Physics Today 35, 30 (1982).

[II] in Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, edited by S. Lundqvist and N. H. March (Plenum, New York, 1983).

[12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).

[13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).

[14] L. Hedin and B. 2. Lundqvist, J. Phys. C 4 , 2064 (1971).

[15] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree-Fock ab-initio treatement of crystalline systems, (Springer Verlag, 1986).

[16] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).

[17] Perdew J. P., S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).

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

[19] J. C. Slater Phys. Rev. 51, 846 (1937)

[20] L. F. Matheiss, J. H. Wood, and A.C Switendick, A procedure for calculating electron energy bands using the symmetrized augmented plane wave in methods in computational physics, vol 8, academic press, New york,63,(1968)

[21] J. Korringa, on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica, 13, 392, (1947)

[22] W. Kohn and Rostoker, N. Solution of the Schrodinger equation in periodic lattice with an application to mettalic lithium, Phys. Rev. 94,1111,(1954).

[23] O. K. Andersen, in computational methods in band theory (Plenum, New York, 1971); O. K. Andersen and R. V. Kasowski, Phys. Rev. B4, 1064 (1971).

[24] O. Krogh Anderson, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).

[25] E. Wimmer, H. Krakaner, M. Weinert, and A.J. Fremann. Phys. Rev. B24, 864 (1982)

[26] M. T. Yin and L. Marvin .Cohen, Phys. Rev. B 24 , 6121 (1981).

[27] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50 , 697 (1983).

[28] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112, 685 (1958).

[29] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295 (1974).

[30] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 5212 (1977). J

[31] D. R. Hamman, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43 , 1494 (1979).

[32] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

[33] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189 (1980).

[34] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32, 8412 (1985).

[35] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 40,3652 (1989).

[36] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 41,1227 (1990).

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

[38] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451(1992).

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

[40] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5. 2041 (1975)

[41] E. Ronald. Cohen, Phys. Rev. B 50, 14694 (1994).

[42] T. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, Z. Hajnal, G. Jungnickel, D. Porezag, S.
Suhai, and R. Scholz, Phys. Stat. Sol. (b) 217 , 41 (2000).

[43] W. Foulkes and R. Haydock, Phys. Rev. B 39, 12520 (1989).

[44] J. Harris, Phys. Rev. B 31 , 1770 (1985).

[45] J. Schulte and G. Seifert, Chem. Phys. Lett. 221, 230 (1994).

[46] G. Seifert and R. Schmidt, New. J. Chem. 16, 1145 (1992).

[47] R. Schmidt, J. Schulte, O. Knospe and G. Seifert, Phys. Lett. A194 , 101 (1994).

3.1 Introduction :

Dans le chapitre précédent nous avons évoqué l'importance de la simulation en physique, ainsi que les résultats obtenus sont plus proches des valeurs expérimentaux.La simulation nous permet de calculer des propriétés variées de différents matériaux.L'objectif de notre travail est de réaliser une étude théorique de calcule des propriétés structurales, électroniques et magnétiques, d'un certains alliages Heusler pour des de possibles application dans le domain de la micro-électronique et de la spintronique.

3.2 Détails des calculs :

Dans cette partie, un alliage Full Heusler de composition X2YZ est choisi pour cette application on s'intéresse en effet , à l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des composésZr_2CoX(X=Al, In).Les calculs ont été effectués en utilisant le code CASTEP [1] en se basant sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].

Parmi les méthodes proposées ,nous avons utilisé la méthode des pseudo-potentiels ultra-fine d'onde plane PP-PW.en utilisant la l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) pour l'échange-corrélation en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2].implémentée dans le code CASTEP[1] .

La configuration électronique des éléments composants les deux alliages étudiés est :

Zr : $[Kr]4d^2\ 5s^2$ Métal de transition

Co : $[Ar]\ 3d^7 4s^2$ Métal de transition

Al : $[Ne\ ]\ 3s^2\ 3p^1$Métaux post-transition

In : $[Kr\ ]4d^{10}\ 5s^2 5p^1$Métaux post-transition

Dans nos calculs pour les deux composes traités, nous avons choisi une énergie de coupure Ecut-off=300eV,l'intégration dans la zone de Brillouin est réalisée avec un maillage de $8\times 8\times 8$ points–k Pour calculer les proprietés électroniques les structeur des bandes sont réalisées suivant le chemin W-L-Γ-X-W-K dans la zone de Brillouin.Les critéres de convergences sont choisis aux valeurs suivantes :

on utilisée la meme énergie de coupure et nombre de points –k pour les deux composes traités. Pour calculer les proprietés électroniques les structeur des bandes suivante la chemin W-L-Γ-X-W-K et les densités d'états total et partielle avec une maillage de 8×8×8 points-k ce qui concerne les propriétés électroniques. On fixe les critères de convergences aux valeurs suivantes: une force maximale de 0.01 eV/A° une énergie de 5.10^{-6} eV/atome, une contrainte maximale de 0.02 GPa et un déplacement maximum de 0,0005A°.

3.3 La structure cristalline :

Les alliages Heusler ont une composition de X_2YZ, où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe général [3].

Les composés full-Heusler cristallisant dans les structures cubiques à faces centrées (cfc) en deux types de configuration, le premier de type Hg_2CuTi et second type de type Cu_2MnAl.

Dans le type de Hg_2CuTi (inverse full-Heusler) la position des atomes X et 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), les atomes Y et Z sont en position 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) respectivement, cette structure va étre utilisé dans nos calcul car plus stable énergétiquement par rapport à la structure de type Cu_2MnAl [4]. Dans nos calculs nous avons pris les paramètres de réseaux de Zr_2CoAl et Zr_2CoIn 6.59 A° et 6.75A° respectivement [5]

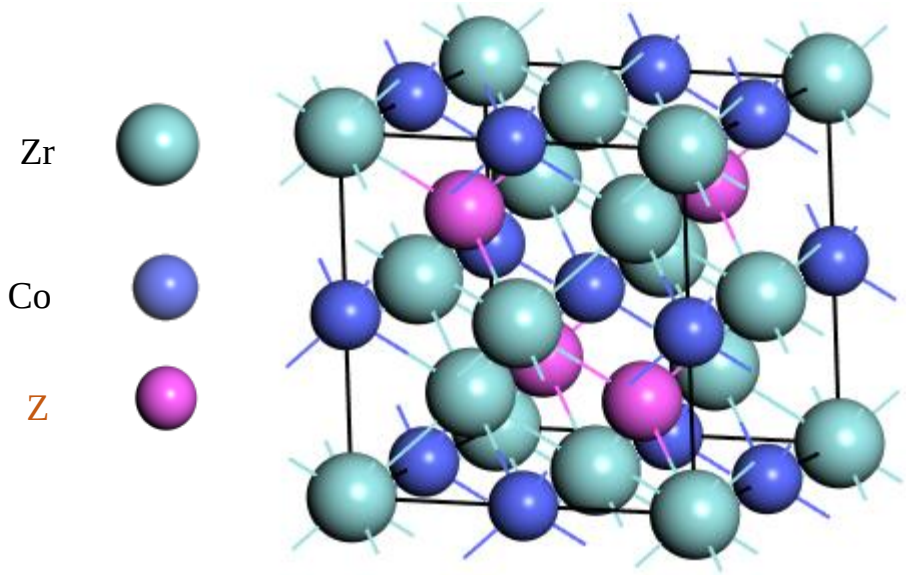


Figure 1. Structure de types Hg_2CuTi de Zr_2CoZ (Z= Al, In)

3.4. Propriétés électroniques :

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'analyse et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution de charges…etc.

Pour les systèmes magnétiques, les calcul à spins polarisés sont effectués pour voir le comportement des électrons à spin-up et spin-down séparément.

3.4.1. Zone de Brillouin :

En physique de solide la zone de Brillouin est définie comme la maille primitive dans l'espace de réseau réciproque, elle est pris tout point de la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais dans l'espace réciproque.

La structure de bandes a été calculé suivant des lignes spéciales reliant les points de haute symétrie : W(0.5,0.25,0.75) L(0.5,0.5,0.5) Γ(0,0,0) X(0.5,0,0.5) W(0.5,0.25,0.75) K(0.375,0.375,0.75) (G : le point de centre de la zone de Brillouin dans la figure 3.2).

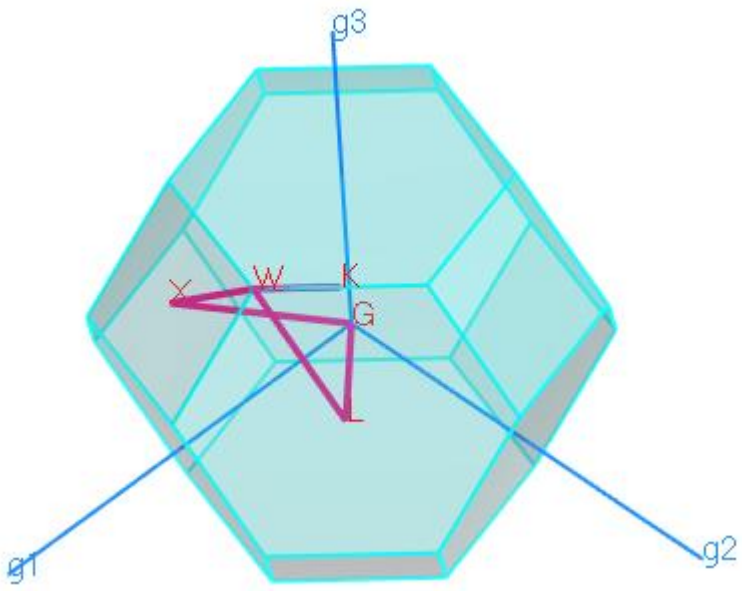


Figure 2. Zone de Brillouin de composée $Zr_2CoX(X = Al, In)$

3.4.2. Les bandes d'énergies électroniques :

La théorie des bandes est une modalisation des valeurs d'énergies que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide[6], De manière générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergies comprise dans certain intervalles, lesquels sont séparés par des bandes interdites d'énergie . Cette modalisation appelé bandes d'énergie [7].

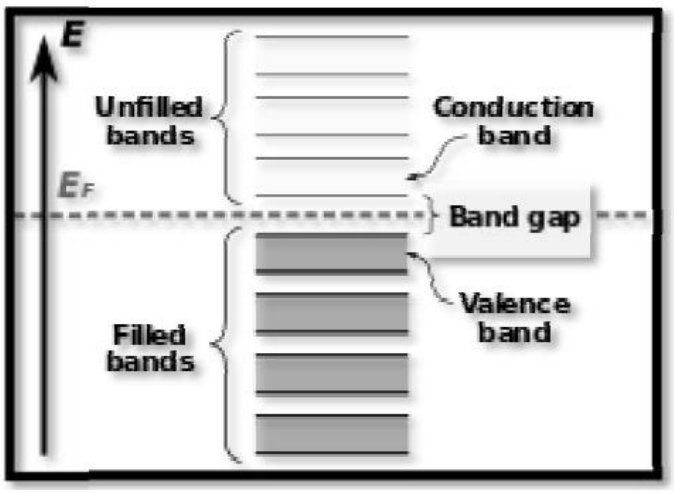


Figure 3. Représentation schématique des bandes d'énergies d'un solide [8]

3.4.3. Les structures des bandes :

La structure des bandes nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait de déterminer avec une grande précision les bandes d'énergie permise et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur, semi conducteur). La description de la structure des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace de vecteur d'onde $\vec{k}$.

Les propriétés électroniques des alliages Heusler ont été étudiées premièrement par l'interprétation de la structure de bande de spin polarisée, il est bien connu que l'approximation de GGA sous-estime [9, 10].

La **figure 4** montre la structeur des bandes polarisées en spin pour différentes pressions «pressions positives» de composée Zr_2CoAl, on remarque qu'il y a un chevauchement dans les bandes des spins majoritaires (spin-up), indiquant ainsi un comportement métallique pour cette partie de symétrie. Dans le spectre des spins minoritaires (spin-down) il existe un net gap énergétique indirect entre le point L et un point suivant la direction Γ-X mais qui est en rétrécissement avec l'augmentation de la pression, le niveau de Fermi est en déplacement ver le haut de la bande de valence, il se situe aux valeurs suivantes : 0.53933 eV pour 0 GPa, 0.49719 eV pour 5GPa et 046629 pour 10 GPa.

On a observé que le niveau de Fermi est toucher complètement le niveau Ec à la pression 5 GPa, après ce pression on enregistre un chevauchement entre EF et Ec.

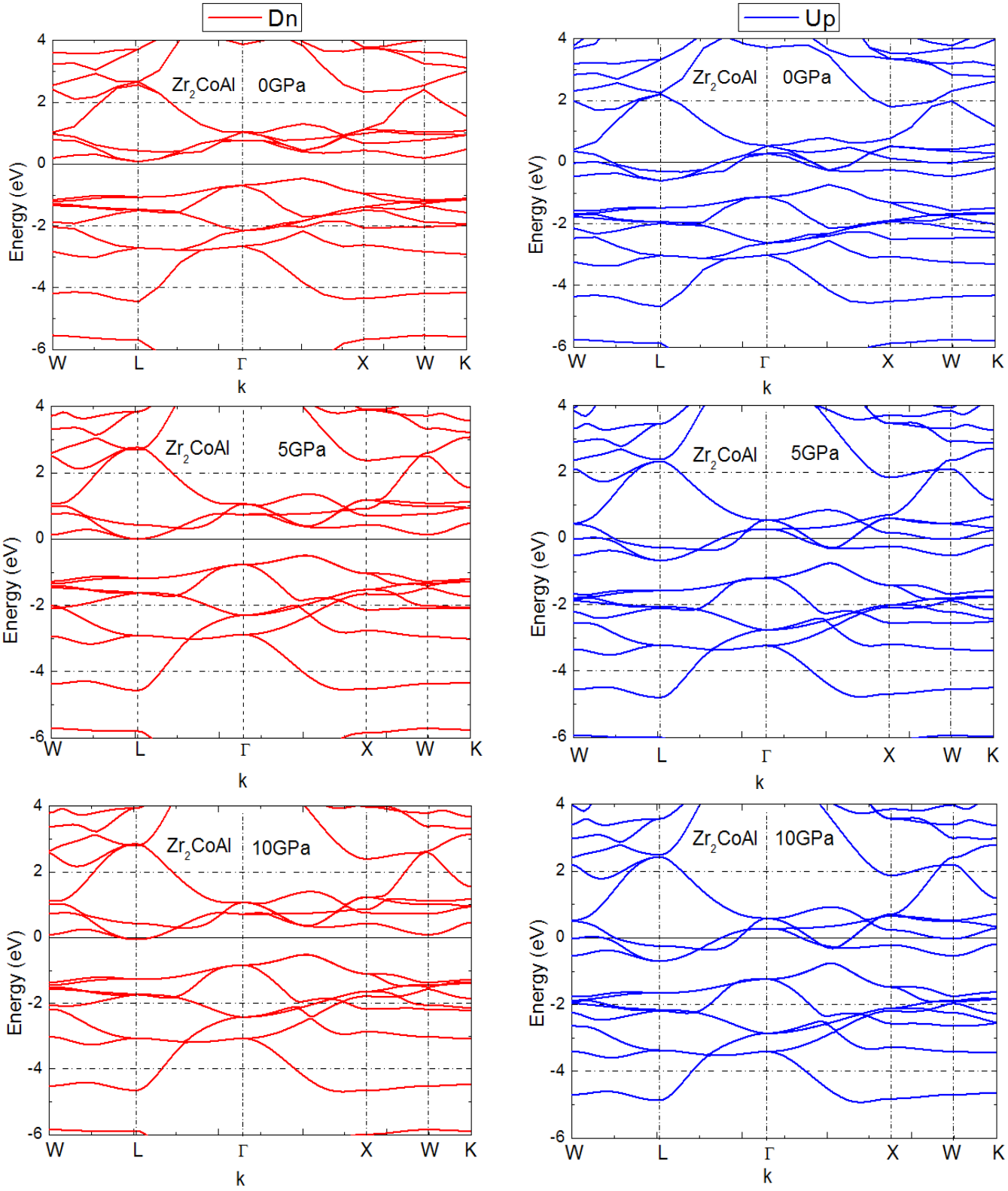


Figure 4 : La structure des bandes de Zr_2CoAl pour des pressions de (0GPa, 5GPa, 10GPa)

Les figures 5 et **6** montre les bandes d'énergie du matériau Zr_2CoAl, pour des pressions négatives (-4, -8.-12 et -16) GPa, on remarque qu'il y a un chevauchement entre les bandes des valences Ev et les bandes de conduction Ec, dans les bandes des spins majoritaires qui indiquant un comportement métallique, dans les bandes des spins minoritaires il existe un net gap d'énergie indirect mais qui est en rétrécissement avec l'augmentation de la pression, le niveau de fermi EF est en déplacement ver le bas de la bande de conduction Ec, il se situe aux valeurs suivantes : 0.62078 eV pour -4GPa, 0.60631 eV pour -8 GPa, 0.59551 eV pour -12 GPa et 0.57023 eV pour-16GPa

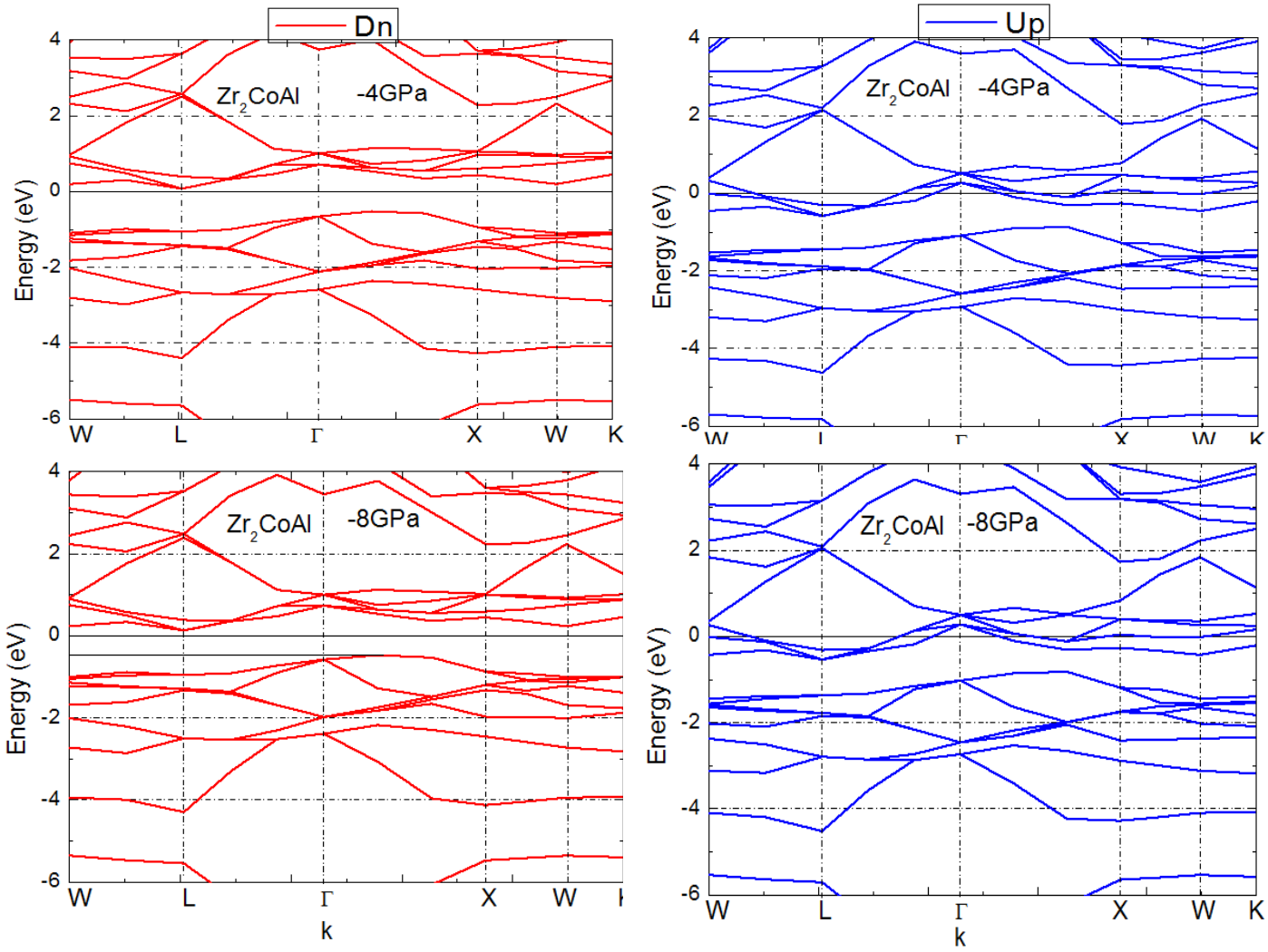


Figure 5 : La structure des bandes de Zr_2CoAl pour des pressions de (-4, -8) GPa

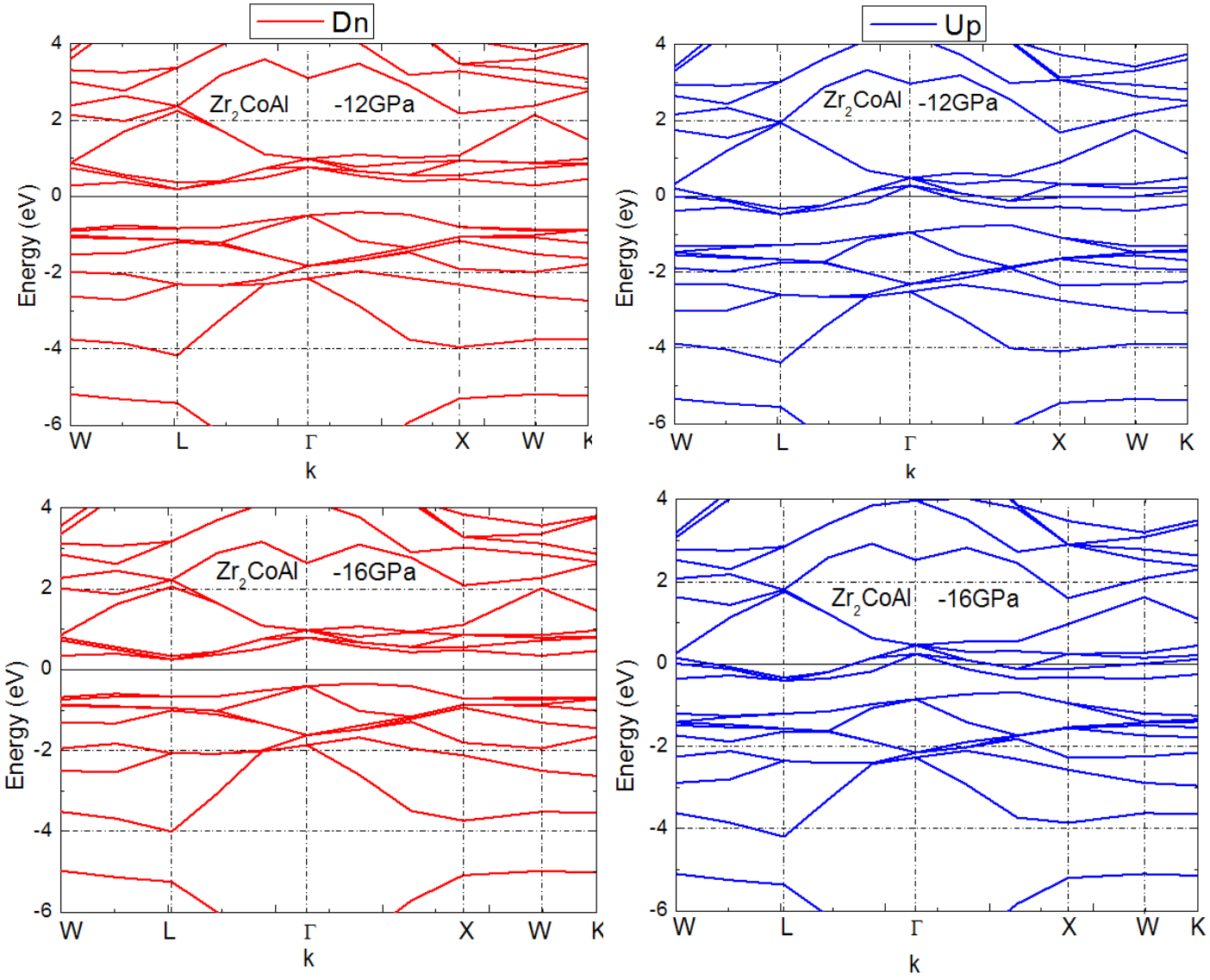


Figure 6: La structure des bandes de Zr_2CoAl pour des pressions de (-12, -16) GPa

L'énergie de gap est calculée à partir du minimum de bande de conduction Ec situé au point L et de maximum de bande de valence Ev situé au point suivant la direction Γ-X. Le gap énergétique est indirect dans les matériaux étudiés (voir les tableaux 1)

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	5	10
Energie de gap (eV)	0.57023	0.59551	0.60631	0.62078	0.53933	0.49719	0.46629

Tableau 1 : La variation d'énergie de gap à partit de pression de composée Zr_2CoAl

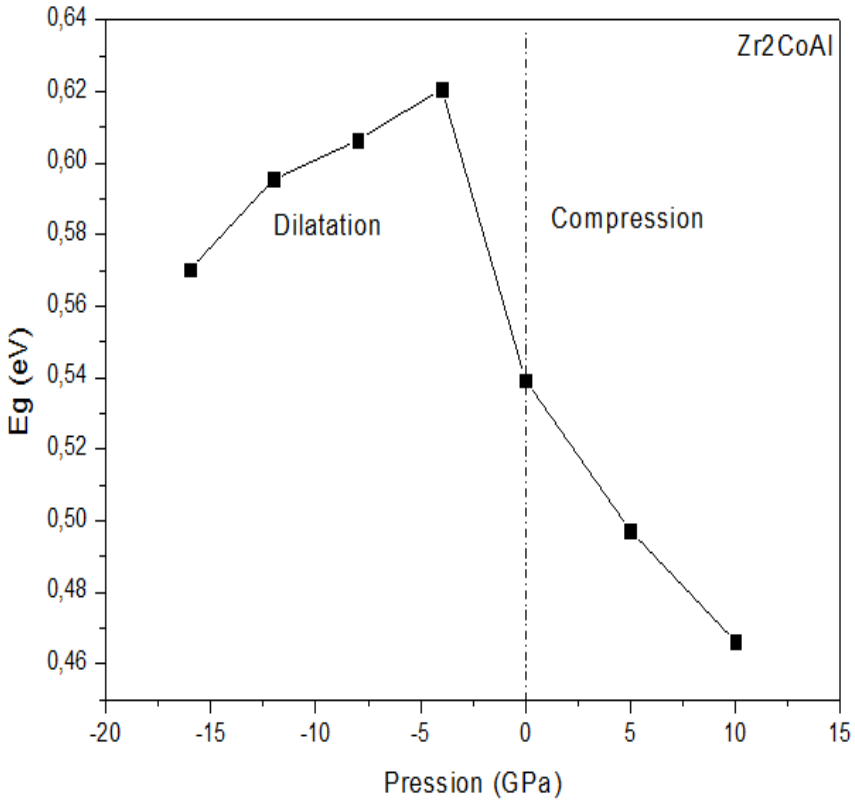


Figure 7: L'effet de la pression sur la bande interdite de $Zr_2CoZ\,Al$

Les figures 8 et 9 montrent les bandes d'énergie du matériau Zr_2CoIn, les courbes des spins up et spins down pour sont représentées pour différentes pressions (0GPa, 5GPa, 10GPa, 25 et 30 GPa). Le chevauchement des bandes des spns up est bien visible pour toute cette gamme de pression. Les bandes des spins minoritaires (Spin down) présentent un gap énergétique indirect suivant le point L dans le réseau réciproque (minimum de la bande de conduction) et un point suivant la direction Γ-X. On observe que le niveau de Fermi se dirige vers le bas de la bande de conduction se situe aux valeurs suivantes : 0.69944 eV pour 0 GPa, 0.67416 eV pour 10 GPa 0.67415 eV et 20 GPa jusqu'à toucher complètement le niveau Ec à 25 GPa 0.67135 eV. A partir de 25GPa, on enregistre une destruction du gap énergétique suite au chevauchement entre Ef et les niveaux bas de la bande de conduction.

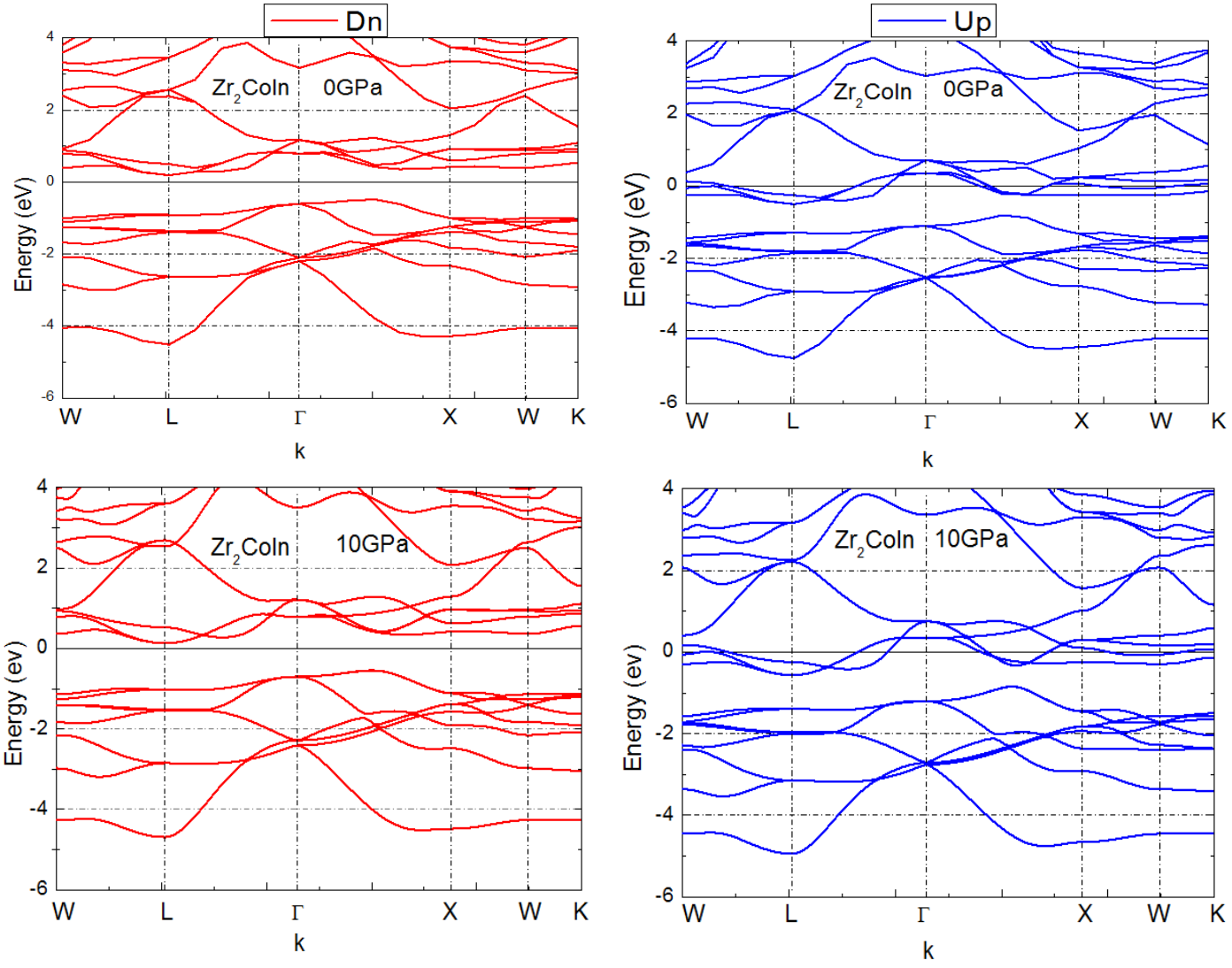


Figure 8 : La structure des bandes de Zr_2CoIn pour des pressions de (0, 10) GPa

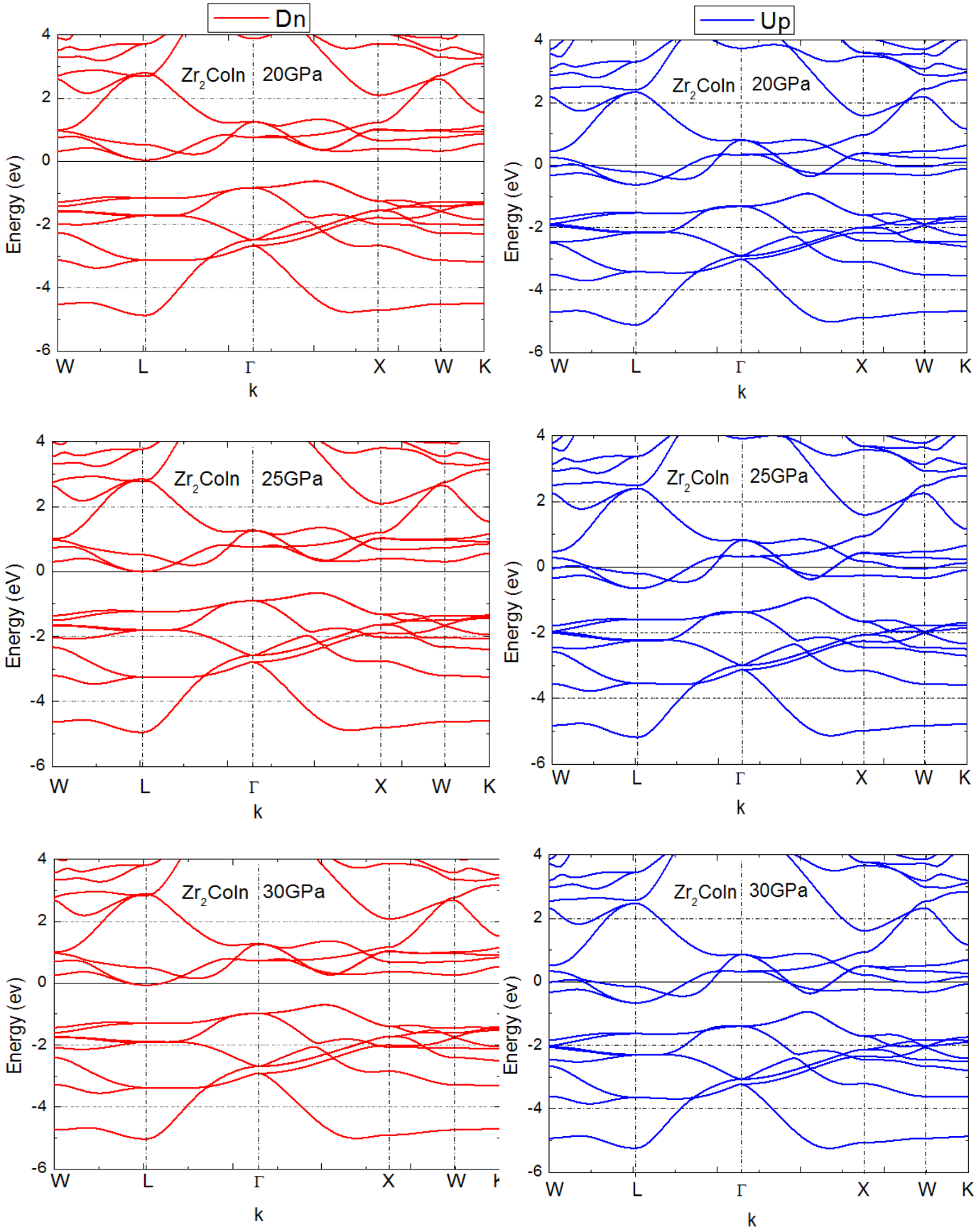


Figure 9 : La structure des bandes de Zr_2CoIn pour des pressions de (20, 25, 30) GPa

La figure 10 et 11 montre les bandes d'énergie du matériau Zr_2CoIn, pour des pressions négatives (-4, -8.-12 et -16 GPa). Dans cette gamme des pressions négatives nous remarquons que le spectre de spin majoritaire présente un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence conduisant a un caractère métallique pour cette symétrie de Sipn up

Le spectre des spins minoritaires présente quant à lui, un net gap énergétique. Le niveau s'éloigne au fur et à mesure qu'on augmente la pression de dilatation Spin down. Les valeurs du gap énergétique pour cette symétrie de spin sont : 0.64607 eV pour -4 GPa, 0.6236 eV pour -8 GPa, 0.5955 eV pour -12 GPa et 0.57022 eV pour -16 GPa.

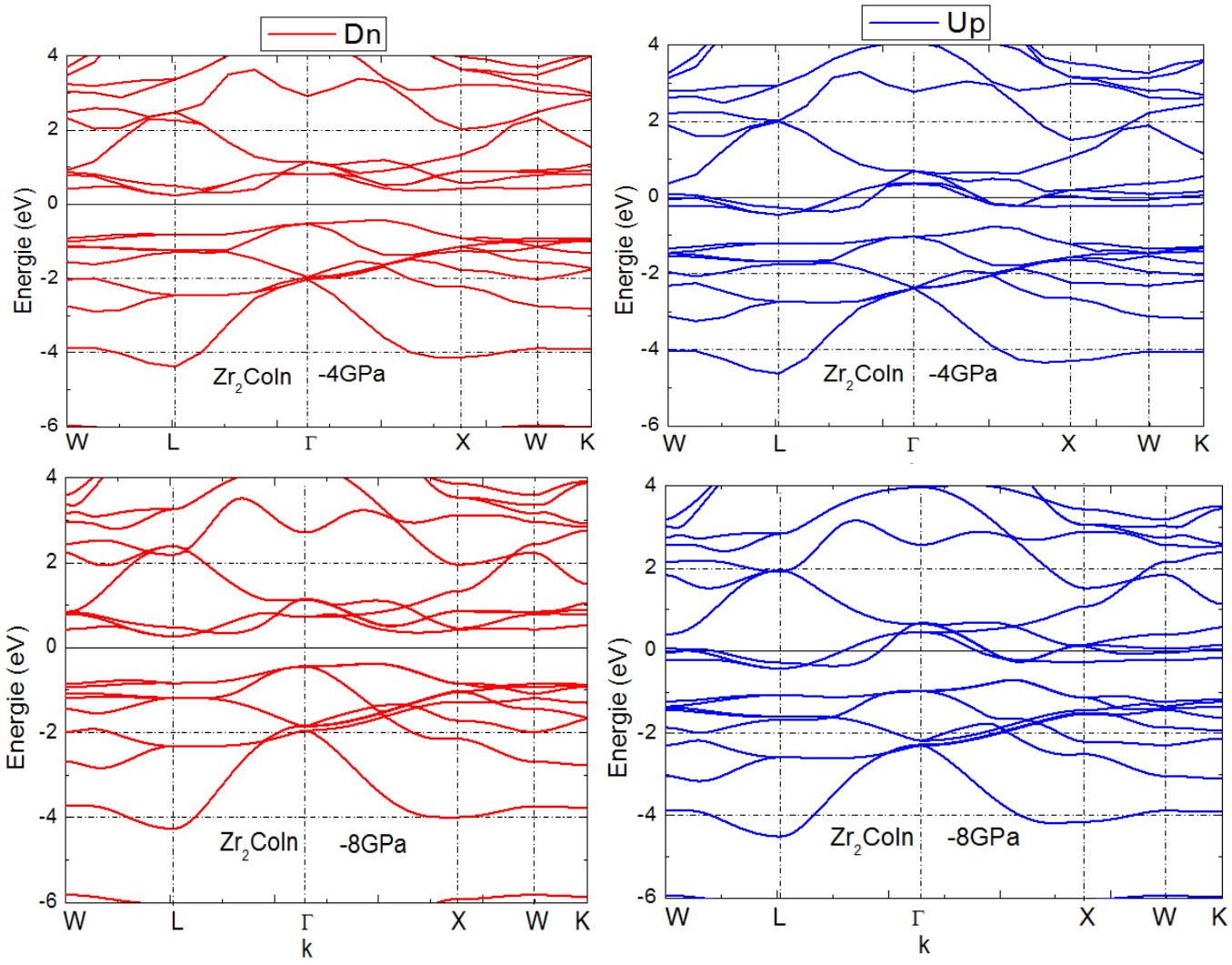


Figure 10 : La structure des bandes de Zr_2CoIn pour des pressions de (-4, -8) GPa

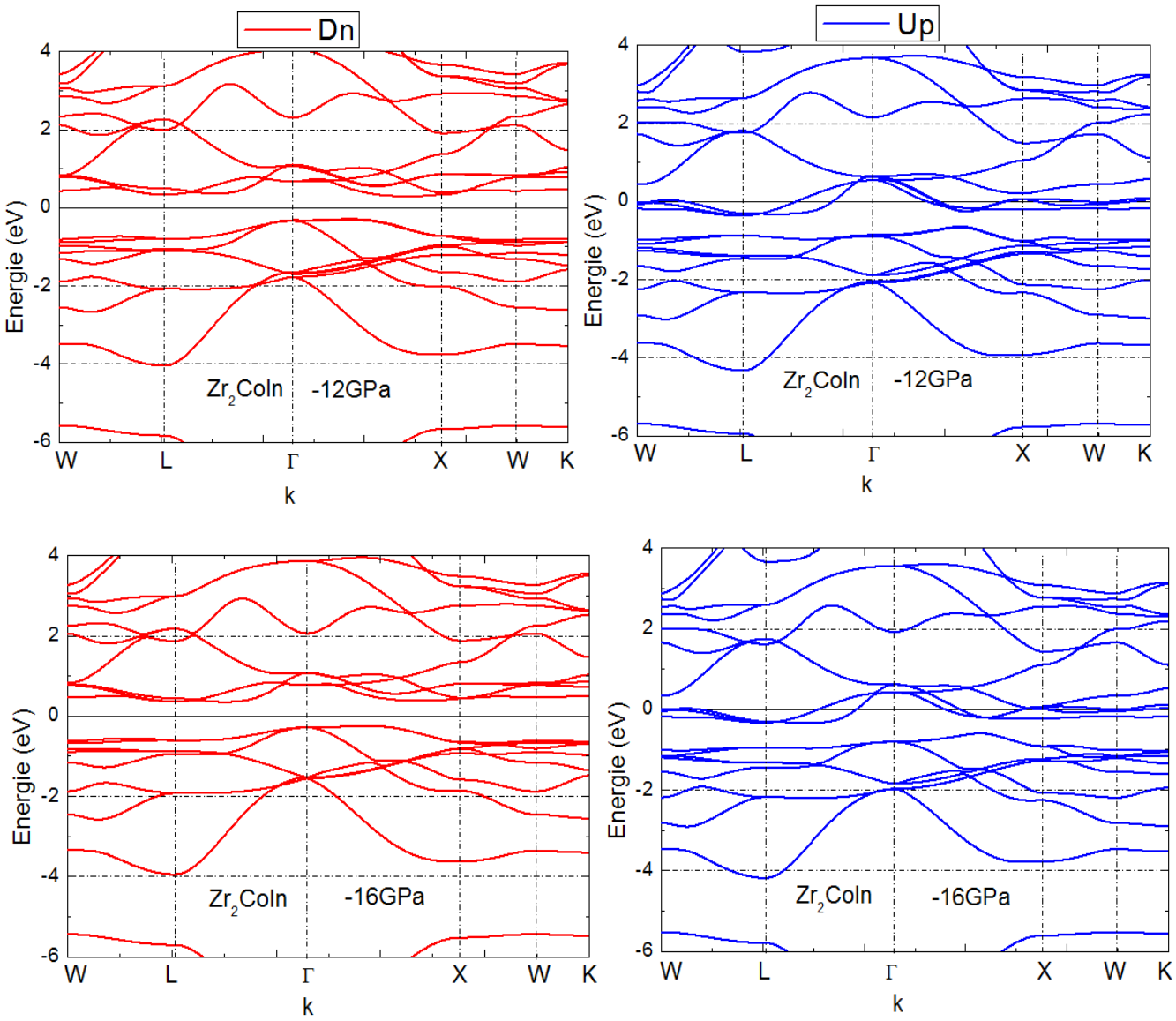


Figure 11 : La structure des bandes de Zr_2CoIn pour des pressions de (-12, -16) GPa

L'énergie de gap est calculée à partir du minimum de bande de conduction Ec situé au point L et de maximum de bande de valence Ev situé au point suivant la direction Γ-X. Le gap énergétique est indirect dans les matériaux étudiés (voir les tableaux 2)

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	10	20	25	30
Energie de gap (eV)	0.5702	0.5955	0.6236	0.6460	0.6994	0.6741	0.6741	0.6713	0.6207

Tableau 2 : La variation d'énergie de gap à partit de pression de composée Zr_2CoIn

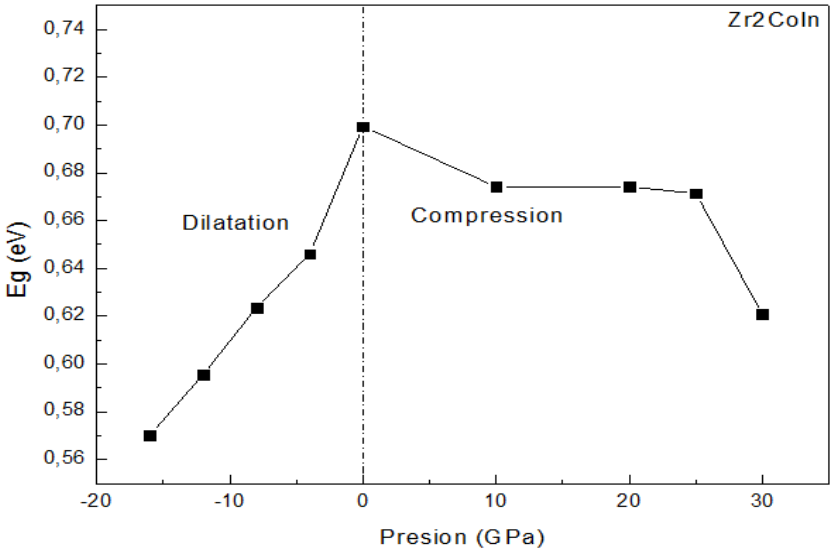


Figure 12 : E'effet de la pression sur la bande interdite de $Zr_2Co\ In$

Pour la gamme de pression négative nous nous sommes arrêté dans nos calcul à la valeur négative de -18GPa de pression. on observe une tendance vers la destruction du gap, pour laquelle nous n'avons pas réussi à déterminer sa limite à cause de l'instabilité du calcul une fois dépasser la valeur -18GPa. Après l' étude des bandes de structure on a connu que les deux composés $Zr_2CoZ(Z = Al, In)$ présente un caractère demi- métallique (Half Metal Ferromagnet).

3.4.4. Densité d'état :

Une autre propriété importante qui va nous aidé à mieux comprendre les propriétés électroniques des matériaux et notamment ce phénomène de demi-métallicité (HM), les densités d'états totales (TDos) et partielles (PDos). Les densités d'états nous permettent de distinguer les différentes états électroniques pour une énergie donnée ayant une influence directe sur la nature de la structure de bande électronique. Les densités d'états totales des deux composées$Zr_2CoZ\ (Z = Al, In)$, sont illustrées sur les figure suivantes :

Les figure 13, 14 et 15 représente la densité total de Zr $_2$Co Al pour déférente pression (0, 5, 10, -4, -8 -12, -16) GPa dans l'intervalle d'énergie de -6 à 10 eV, la TDOS obtenue indique que le spin majoritaire montre un comportement métallique et un spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur, confirmant ainsi nos résultats précédents présentés sur les figures (4, 5, 6)

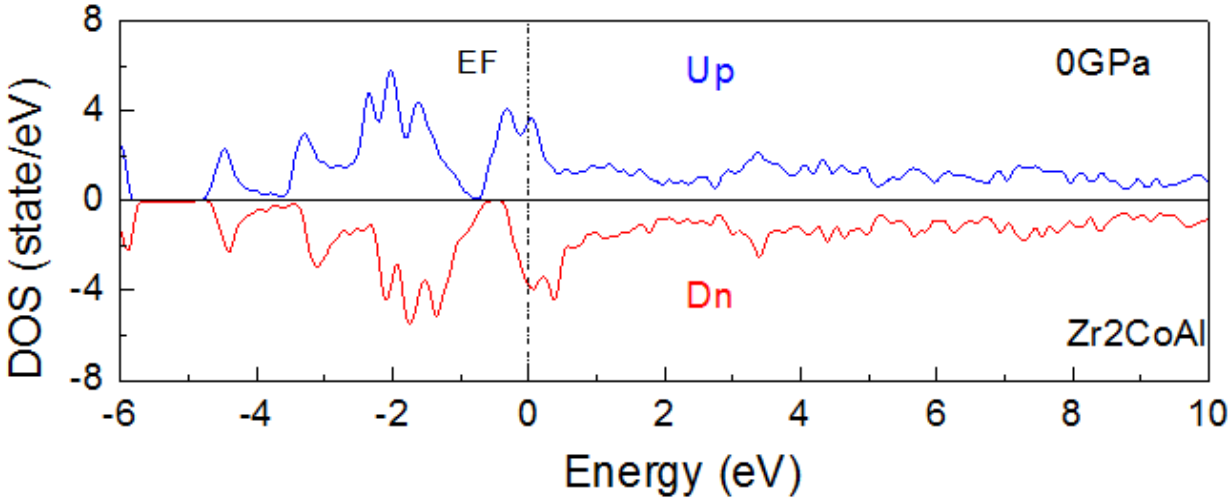
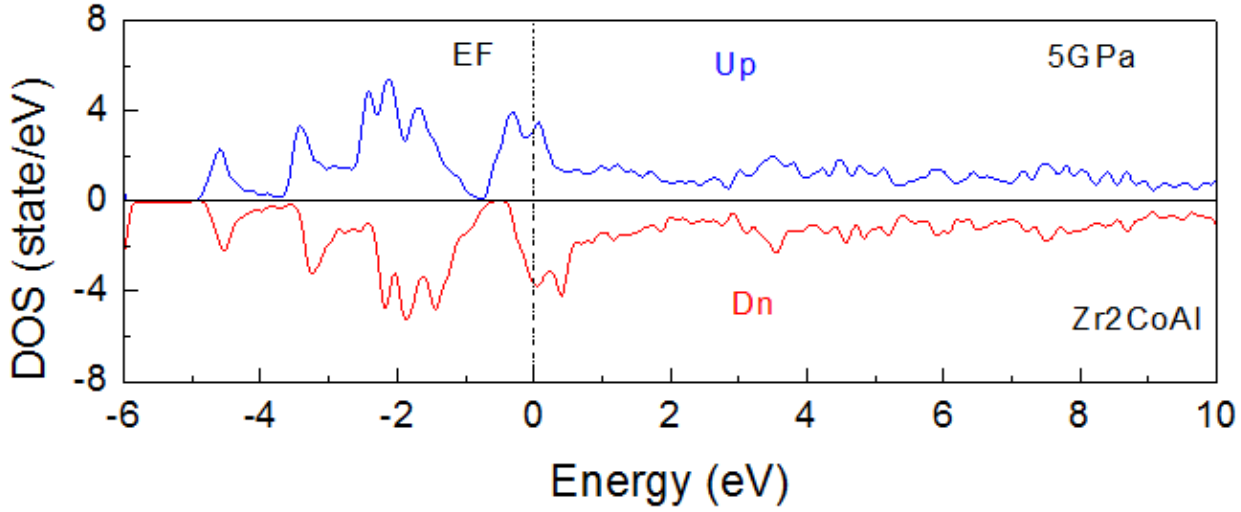
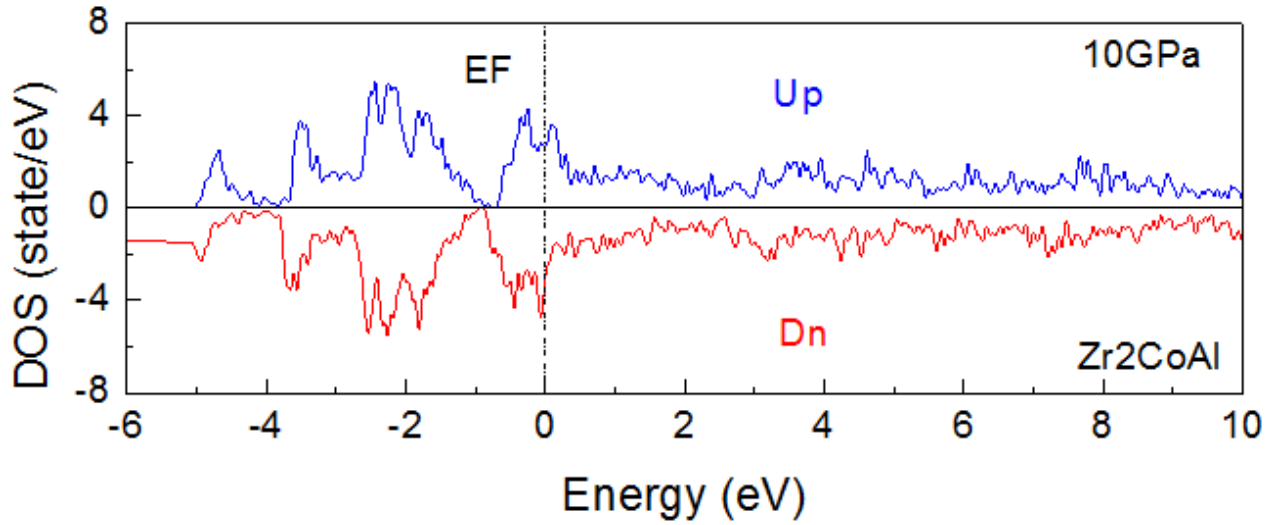


Figure 13 : Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoAl





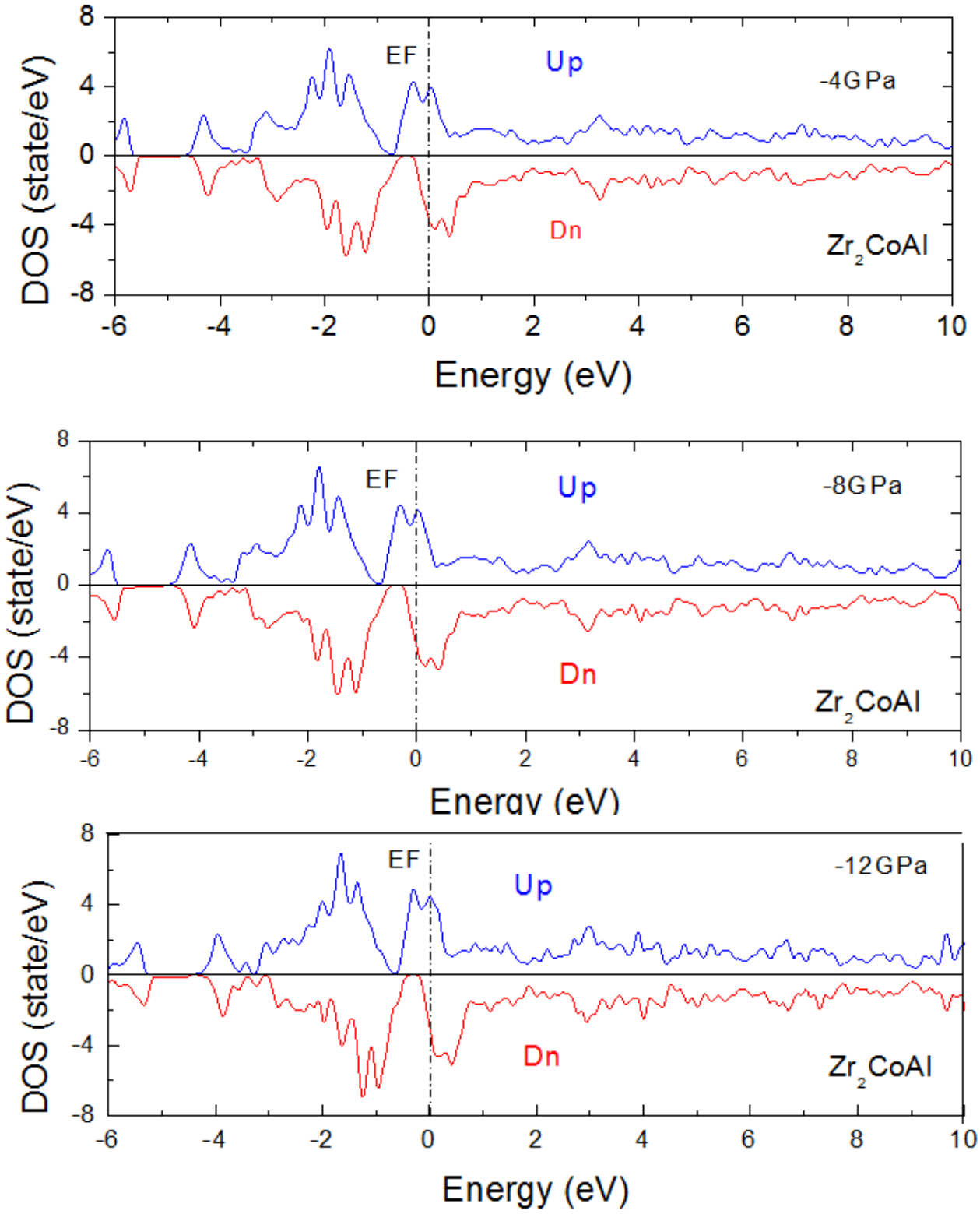


figure 14 : Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoAl pour -4,-8, et -12 GPa

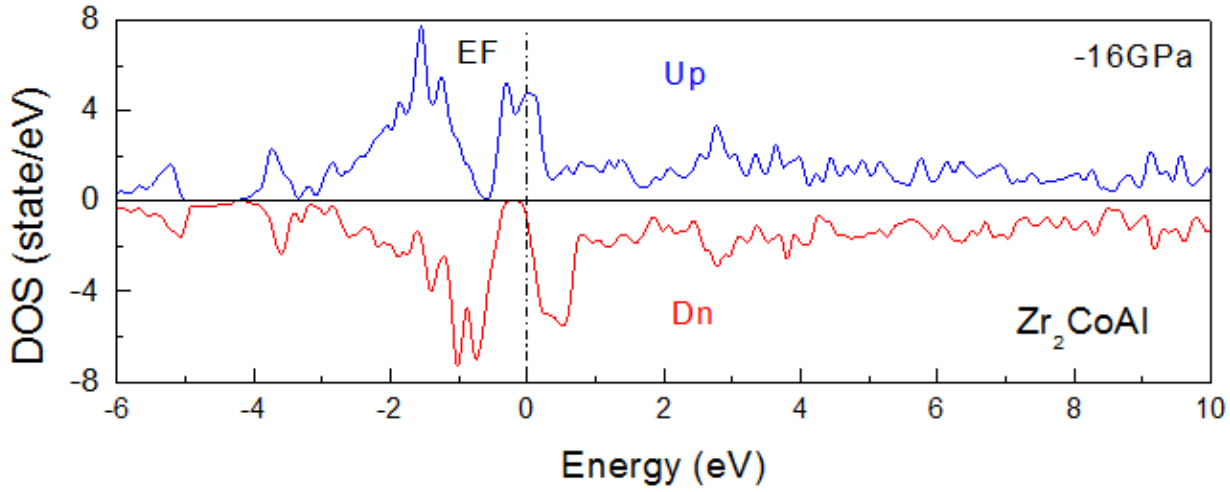


figure 15 : Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoAl pour une pression de -16GPa

Les figure 16 et 17 représente la densité total de Zr 2Co In pour déférente pression (0, 10, 20, 30) GPa dans l'intervalle d'énergie de -6 à 10 eV, la TDOS obtenue indique que le spin majoritaire montre un comportement métallique et un spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur, confirmant ainsi nos résultats précédents présentés sur les figures (8, 9, 10, 11) .

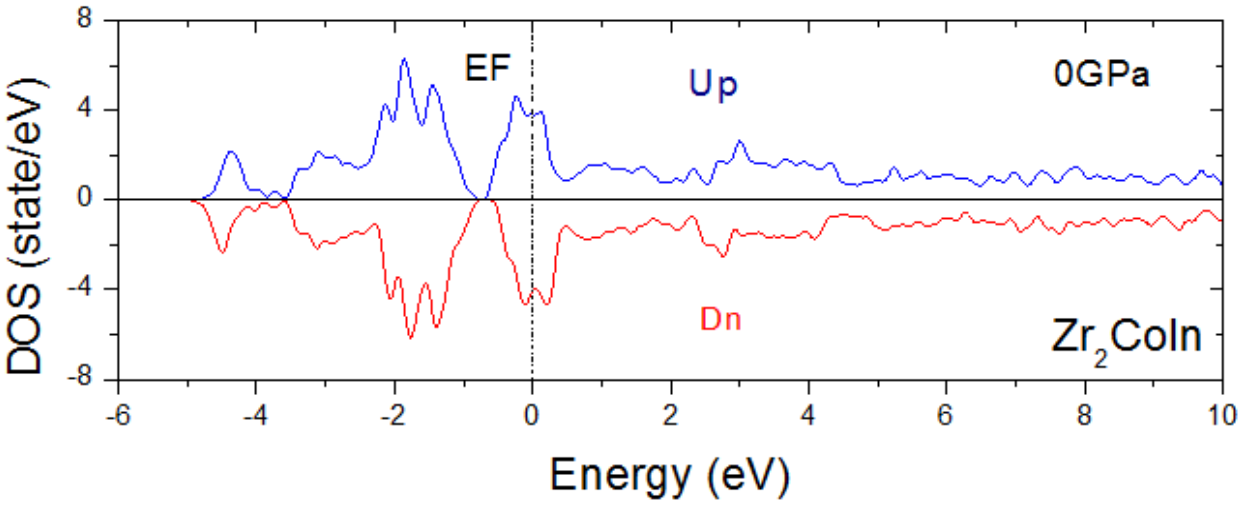


figure 16 : Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoIn pour 0GPa

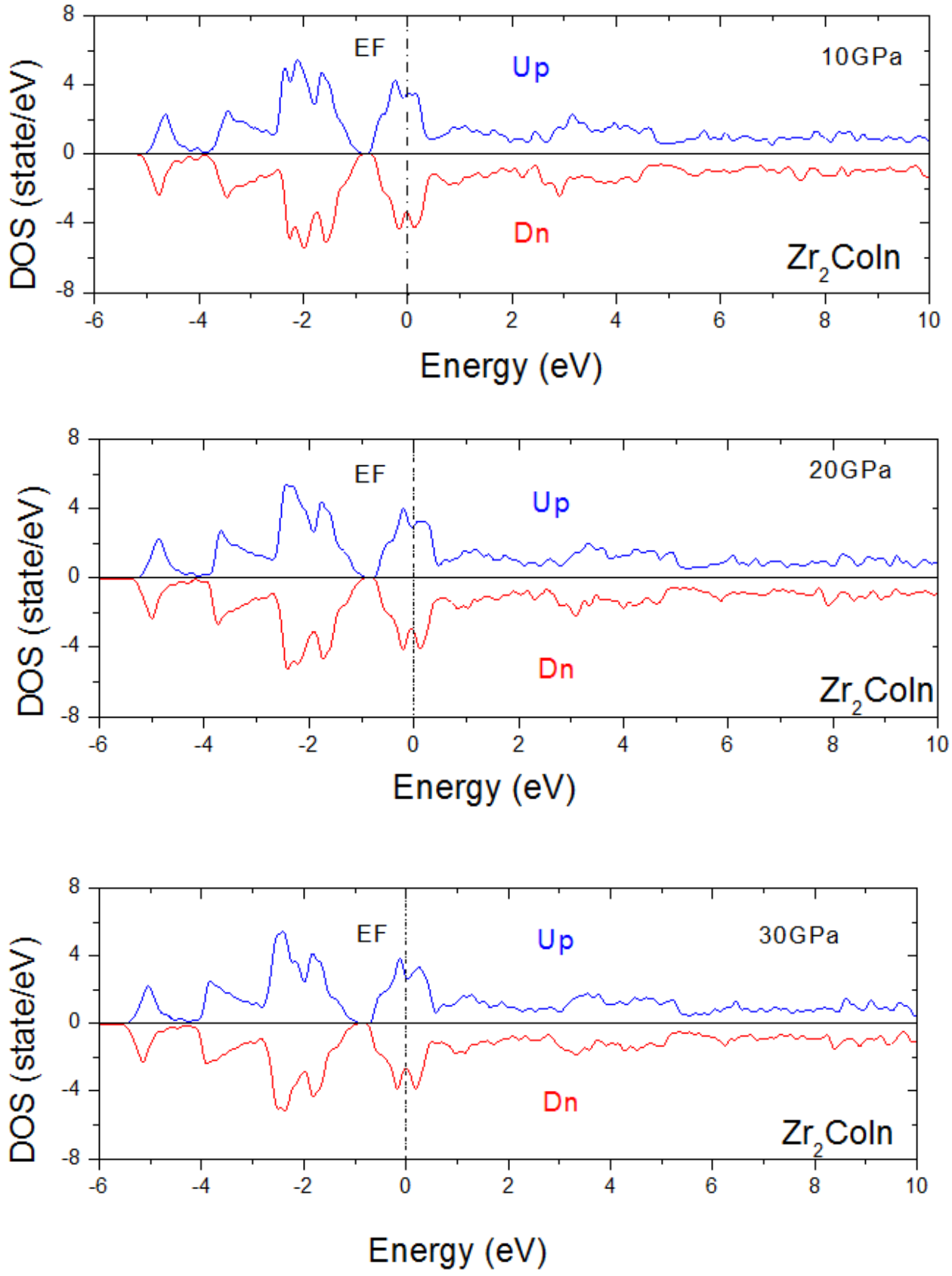


figure 17 : Densité d'état totale (TDOS) de Zr_2CoIn pour 10, 20, et 30 GPa

3.5. Propriétés magnétiques :

Parmi les objective de notre travail est d'examiner le comportement magnétique des alliages Heusler étudiés . On peut étudier dans la même famille d'alliage les phénomènes magnétiques

Nous avons calculons le moment totale de notre composons avec deux analyse (Mulliken, Hirshfeld) voir les tableaux et les figure suivantes :

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	5	10
M_{Zr2} (μ_B)	0.27	0.34	0.34	0.36	0.34	0.31	0.27
M_{Zr1} (μ_B)	1.12	1.2	1.24	1.27	1.29	1.27	1.22
M_{Co} (μ_B)	0.71	0.56	0.51	0.46	0.44	0.43	0.41
M_{Al} (μ_B)	-0.1	-0.09	-0.09	-0.09	-0.08	-0.07	-0.06
M_{total} (μ_B)	2	2.01	2	2	1.99	1.94	1.84

Tableau 3: La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl

(analyse de Mulliken)

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	10	20	25	30
M_{Zr2} (μ_B)	1.26	0.77	0.59	0.55	0.53	0.52	0.48	0.44	0.39
M_{Zr1} (μ_B)	0.59	1.43	1.3	1.24	1.23	1.24	1.20	1.16	1.07
M_{Co} (μ_B)	0.37	0.02	0.29	0.35	0.36	0.35	0.36	0.36	0.34
M_{In} (μ_B)	-0.22	-0.22	-0.19	-0.14	-0.13	-0.12	-0.1	-0.09	-0.08
M_{total} (μ_B)	2	2	2	2	1.99	1.99	1.94	1.87	1.72

Tableau 4 : La variation du moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn

(analyse de Mulliken)

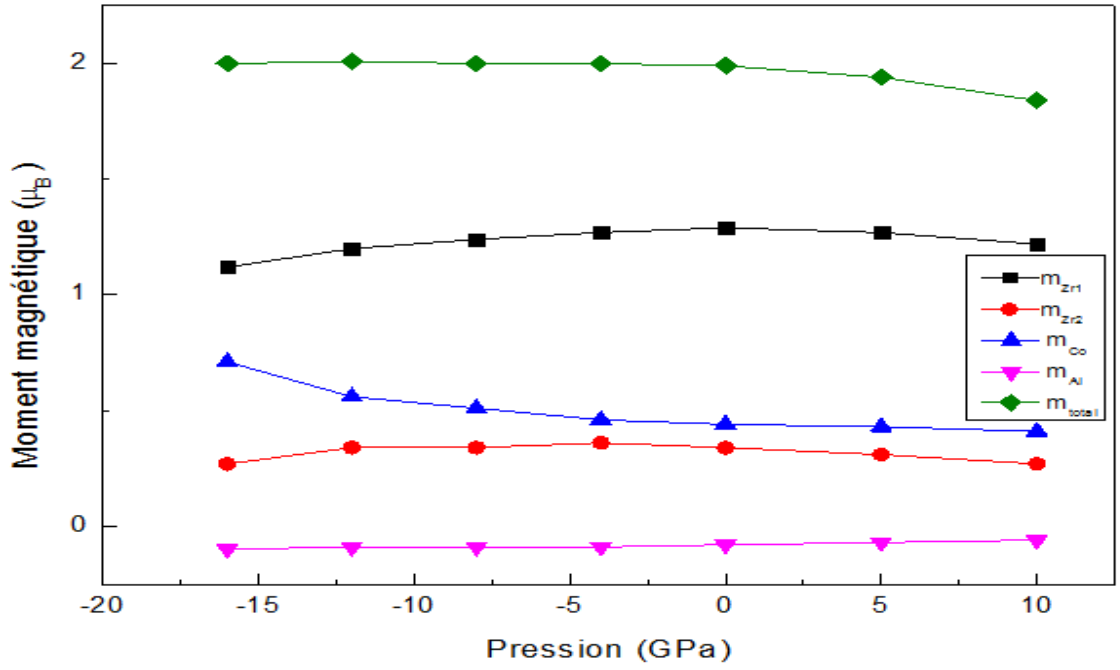


Figure 18 : La variation du moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl (analyse de Mulliken)

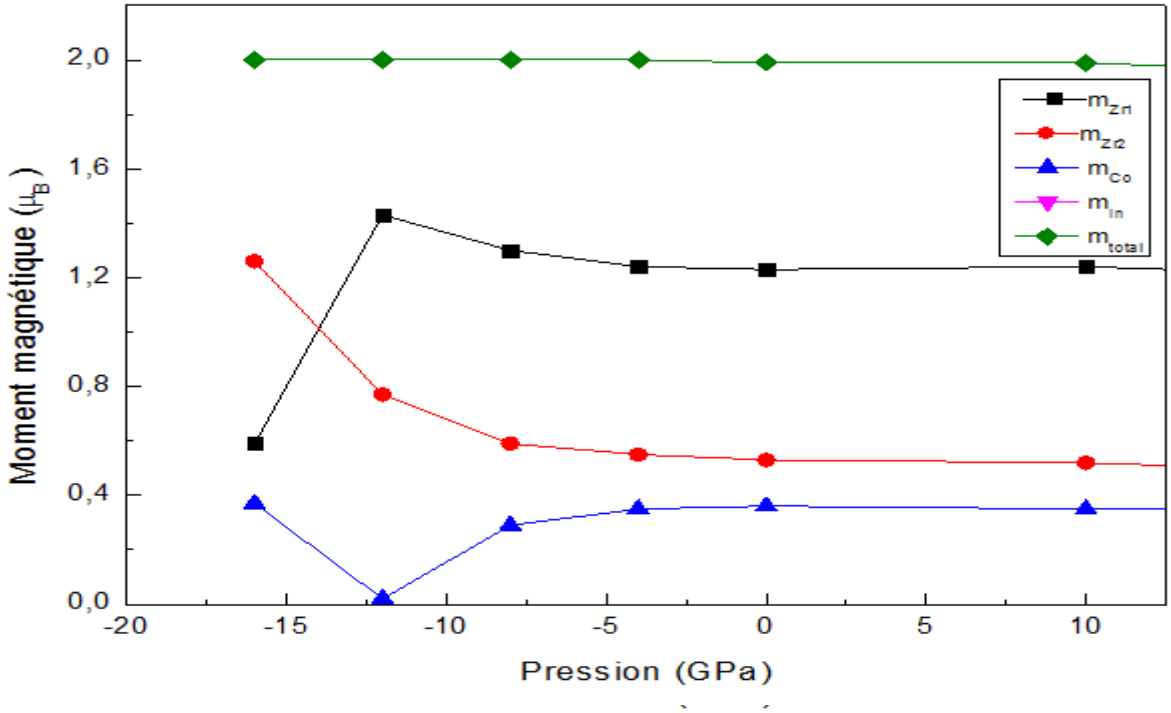


Figure 19 : La variation du moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn (analyse de Mulliken)

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	5	10
M_{Zr2} (μ_B)	0.35	0.4	0.41	0.43	0.42	0.4	0.37
M_{Zr1} (μ_B)	0.8	0.85	0.87	0.88	0.88	0.86	0.82
M_{Co} (μ_B)	0.78	0.65	0.62	0.58	0.56	0.54	0.52
M_{Al} (μ_B)	0.07	0.09	0.1	0.11	0.13	0.13	0.13
M_{total} (μ_B)	2	1.99	2	2	1.99	1.93	1.84

Tableau 5 : La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl (analyse de Hirshfeld)

Pression (GPa)	-16	-12	-8	-4	0	10	20	25	30
M_{Zr2} (μ_B)	0.54	0.68	0.56	0.53	0.52	0.52	0.49	0.46	0.42
M_{Zr1} (μ_B)	0.91	1.02	0.92	0.89	0.88	0.88	0.84	0.8	0.74
M_{Co} (μ_B)	0.48	0.18	0.42	0.47	0.48	0.48	0.48	0.47	0.45
M_{In} (μ_B)	0.07	0.11	0.1	0.1	0.11	0.12	0.13	0.12	0.12
M_{total} (μ_B)	2	1.99	2	1.99	1.99	2	1.94	1.85	1.73

Tableau 6 : La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn (analyse de Hirshfeld)

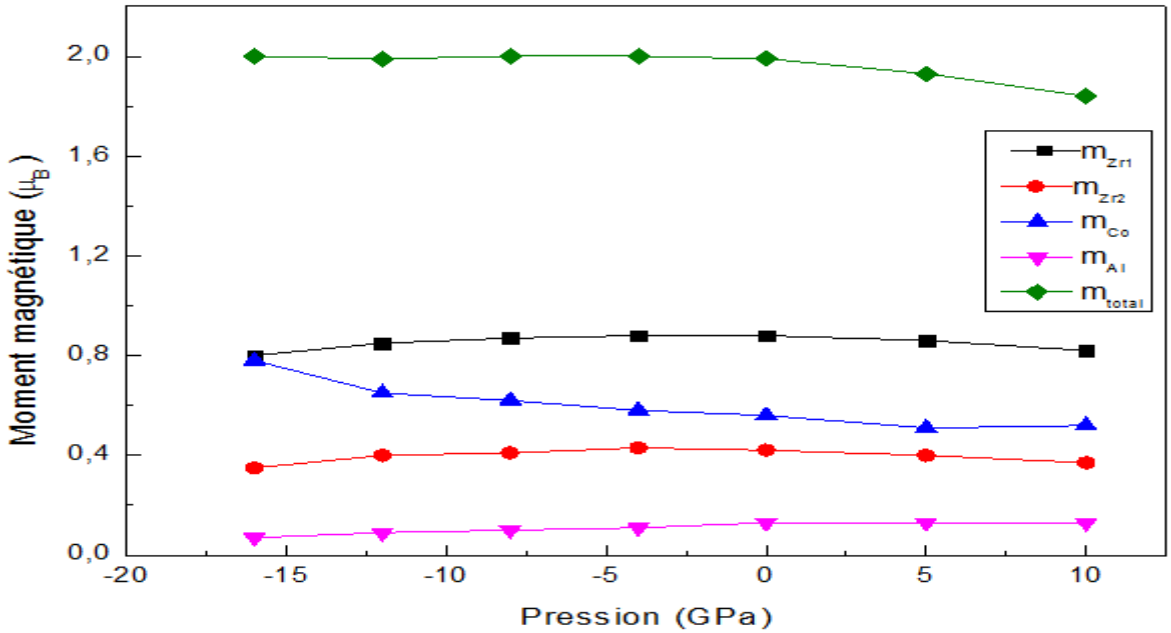


Figure 20 : La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoAl (analyse de Hirshfeld)

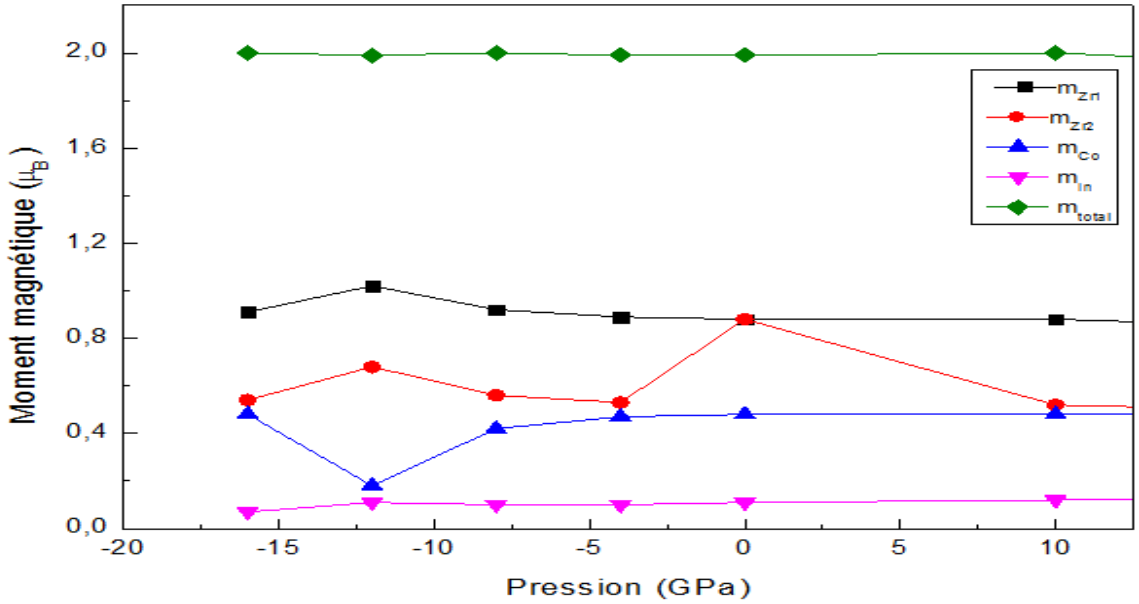


Figure 21: La variation le moment magnétique sous l'effet de pression pour le composé Zr_2CoIn (analyse de Hirshfeld)

D'après les graphes précédents on a vue que le moment magnétique total de deux composées est égale $2\mu_B$. Une analyse du moment magnétique total selon la règle Slater-Pauling pour des alliage Heusler inverse , nous donne un résultat similaire à celui de nos calculs

$$M_{total} = Z_t - 24$$

Z_t : nombre total d'électron de valence par unité de formule (Z_t= 26 pour les deux composées)

donc $M_{total} = Z_t - 24 = 2\mu_B$

à travers les résultats représentés dans les tableaux 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6, on remarque que l'atome Zr1 possèdent une grande participation dans le moment magnétique totel

Référence

[1] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickand, P. j. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne :First-principles simulation : ideas, illustrations and the CASTEP code. J. Phys. Cond. Matter. 14 (2002) 2717-2744.

[2] D. J. Singh et al, Pseudopotentials and the LAPW Method, 1994, Kluwer, Boston.

[3] Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Doumi, B., Tadjer, A., Khenata, R., Omran, S.B., et al. Structural, electronic and magnetic properties of Fe2-based full Heusler alloys : A first principle study. Journal of magnetism and magnetic materials. 2016, 407, 167-74.

[4] A, Djilali., Etude ab initio des propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages Heusler à base de zirconium, 2021.

[5] Wang, X. T. ; Cui, Y. T. ; Liu, X. F. ; Liu, G. D. Electronic Structures and Magnetism in the Li_2AgSb-Type Heusler Alloys, Zr $_2$CoZ(Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb) : A First-Principles Study. J. Magn. Magn. Mater. 2015, 394, 50-59.

[6] Ackland, Graeme J., High-pressure phases of groupe Ⅳ and Ⅲ−Ⅴ semicondecteur. Reports on Progress in Physics 64.4 (2002) : p 483.

[7] Mao, H. K., and P. M. Bell., Observation of hydrogen at room temperature (25 C) and high pressure (to 500 kilobars)., Science 203.4384 (1979) : 1004-1006.

[8] Godwal, Budhiram Kulanand, Satinder Kumar Sikka, and Rajagopala Chidambram : Equeation of state théories of condened matter up to about 10 TPa. Physics Reports 102.3 (1983) : p 121-197.

[9] http://fr. wikipedia. Org/wiki/Théorie_des_bandes.

[10] these, master : Etude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamique de composé Heusler Ir2mnAs : méthode ab initio.

Conclusion générale

Le travail de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la préparation du diplôme da Master en Physique des matériaux. L'étude est axée sur un calcul théorique pour la caractérisation de un type de matériaux de la classe des Alliages Heusler.

L'étude est réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), comme implémentée dans le code de calcul CASTEP.

Dans cette étude, nous avons fait une investingation des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés Heusler de type Rh2CrX(X=Al,In).Pour mener à bien ce travail, nous avons alors consacré, dans un premier temps, une partie du mémoire à une introduction générale à la cette nouvelle discipline de la spintronique, et aux composés Heusler et leurs différentes applications.

Nous avons présenté quelques concepts de base du magn´etisme et brièvement discuté des différents comportements et nous avons également abordé les propriétés de ces alliages Heuslers.

Dans cette étude, nous avons utilisé un calcul ab-initio, basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Une optimisation structurale est donc réalisée pour déterminer la configuration la plus stable pour

chaque composé Rh2CrX (X=Al, In) :

Les résultats montrent que les composés étudiés sont énergétiquement stables dans la structure de type Hg2CuTi que dans la structure Cu2MnAl.

Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont mécaniquement stables, indiquant la possibilité d'une synthèse exp´erimentale des deux alliages étudiés. Tous les paramètres structuraux sont déterminés à l'équilibre (le paramètre du de la maille cristalline (a0), le module de compressibilité (B0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B').

La deuxième étape de l'étude a porté sur l'étude des propriétés électroniques et magnétiques des deux alliages. Les calculs polarisés en spin de la structure électronique, à travers les diagrammes des bandes énergétique, les densités d'états totales révèlent une caractéristique demi-métallique pour les alliages Zr2CoZ (Z = Al, In). En effet, ceci montre la possibilité de polariser un canal de spin et faire une sélection de courants pouvant circuler dans un circuit électronique.

L'étude en fonction de la pression montre la possibilité de détruire la caractère semi-conducteur pour des situations de compression ou de dilatation.

Le moment magnétique total calculé pour les alliages Zr2CoZ (Z = Al, Ga, In) dans la structure Hg2CuTi égale à 2,00 μB qui est en bonaccord avec la règle de Slater – Pauling. Les résultats montrent aussi que la grande participation dans ce moment magnétique total provient essentiellement des atomes du Zirconium.

L'étude menée dans ce mémoire de fin d'étude est considérée comme une initiation aux travaux de calcul et d'optimisation des propriétésdes matériaux. On propose en perspective d'élargir la thématique vers d'autres calculs poussés avec l'utilisation de puissantes machines et de nouvelles méthodes d'optimisations pour arriver à mieux cerner le comportement de ce genre de matériaux et découvrir d'autre composés avec plus de performances.