REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de :

Master En physique

Spécialité : Physique des Matériaux

Par :

LAREF Riadh
BELHENNICHE Kamel

Thème :

Effet de la pression sur les propriétés électroniques, et magnétiques de l'alliage ternaire de type Heusler Ti_2VZ (Z=Sn, Pb) : Méthode de premier principe

Soutenu le : 04 /10 /2020, Devant le jury composé de :

Dr. DHEHBAOUI Mourad	MCA	Université de Médéa	Président
Dr. LACHENANI Hanane	MCB	Université de Médéa	Examinatrice
Dr. BOUCHARAF Mohamed	MCB	Université de Médéa	Examinateur
Dr AMARI Malika	MCB	Université de Médéa	Encadreur
Mr. GUEZMIR Ameur			Co-Encadreur

Année universitaire : 2019 / 2020

Remerciements

Nous remercions en premier lieu notre bon DIEU le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce modeste travail.

Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Dr.AMARI et à Monsieur GUEZMIR notamment pour leurs soutiens et leurs conseils constructifs durant la période de développement de ce thème. Leurs savoirs scientifiques, leurs gentillesses et leurs supports inconditionnels leurs soutiens permanents et leurs critiques constructives nous ont permit de mener ce travail au bon sens. Nos remerciements s'adressent aussi à tous les membres de jury. Au Dr.DHEHBAOUI pour l'honneur qu'il nous a fait de présider le jury. Au Dr.BOUCHARAF pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examinateur. Nous remercions vivement Dr.LACHENANI d'avoir répondue positivement à la demande de juger ce travail.

Nos remerciements vont aussi à l'ingénieur du labo Louz qui nous a aidés le long de la période de ce mémoire.

Nous vouons une immense gratitude à toute nos familles pour le soutien qu'ils nous ont apportés pendant toutes ces années, en particulier nos très chers parents. Nous remercions enfin tous nos amis(es) et tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

Nous dédions ce modeste travail à :

À nos chers parents

À nos familles qui nous ont encouragés et soutenus durant ces années d'études

À tous ce qui nous ont aidés de prés ou de loin.

Résumé

Résumé

Dans ce mémoire, nous avons présenté une étude de l'effet de la pression sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé Ti_2VSn. Cette étude est réalisée par la méthode pseudo potentiel (onde plane), dans le cadre de la DFT (la théorie de la fonctionnelle de la densité) implémentée dans le code de calcul CASTEP. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE.

Nous avons étudié les propriétés structurales pour la structure $L2_1$ du composé Ti_2VSn dans la configuration ferrimagnétique. Ceci nous a permis de déterminer le paramètre de maille (a_0) optimisé, les structures de bandes, les densités d'états, les valeurs des gaps d'énergies et les moments magnétiques. Nos résultats montrent que le composé Ti_2VSn est un métal à l'équilibre hydrostatique et un demi métal à pression P= 0 GPa.

Mots clés : Ti_2VSn, DFT, potentiel d'échange et de corrélation, Heusler, demi métal.

Abstract

In this paper, we presented a pressure effect study on the structural, electronic and magnetic properties of the compound Ti_2VSn. This study is carried out by the pseudo potential method (plane wave), within the framework of DFT (the theory of density functional) implemented in the calculation code CASTEP. For the exchange and correlation potential, we used the GGA-PBE approximation.

We studied the structural properties for the $L2_1$ structure of the Ti_2VSn compound in the ferrimagnetic configuration. This allowed us to determine the optimized lattice parameter (a_0), band structures, state densities, energy gaps values and magnetic moments. Our results show that the compound Ti_2VSn is a metal in the equilibrium hydrostatic and a semi metal with pressure P=0 GPa.

Keywords: Ti_2VSn, DFT, exchange and correlation potential, Heusler, semi metal.

ملخص

في هذه الأطروحة، عرضنا دراسة لتأثير الضغط على الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية للسبيكة Ti_2VSn. تم إجراء هذه الدراسة من خلال طريقة شبه الكمون pseudo potentiel (الأمواج المستوية) ، في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية (DFT) ضمن برنامج الحساب CASTEP لإمكانية التبادل والترابط échange et corrélation ، استخدمنا تقريب GGA-PBE .

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية للمركب Ti_2VSn في البنية $L2_1$ في النمط Ferrimagnétique. هذا ما سمح لنا بتحديد(a_0) ، بنية عصابات الطاقة، densité d'état, قيم عصابة الطاقة والعزوم المغناطيسية. تظهر نتائجنا أن السبيكة Ti_2VSn هي معدن في التوازن الهيدروستاتيكي وشبه معدن في ضغط يساوي الصفر.

الكلمات المفتاحية:

Ti_2VSn, DFT, potentiel d'échange et de corrélation, Heusler, demi métal .

Table des matières

Liste des tableaux **6**

Table des figures **8**

I Les alliages Heuslers **3**
1.1 Historique . . . 3
1.2 Nomenclature des alliages Heusler . . . 5
1.2.1 Les alliages Half-Heusler . . . 5
1.2.2 Les alliages Full-Heuslers . . . 5
1.3 Structure cristalline des alliages d'Heusler . . . 6
1.3.1 Les alliages Half-Heuslers . . . 6
1.3.2 Les alliages Full Heusler . . . 7
1.4 Généralités sur le magnétisme . . . 9
1.4.1 Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques . . . 10
1.4.2 Comportement magnétique a l'origine atomique . . . 12
1.5 Comportement magnétique des alliages d'Heuslers . . . 13
1.6 Le ferromagnétisme demi-métallique . . . 14
1.7 La règle Slater-Pauling . . . 15
1.8 Propriétés électroniques . . . 15
1.9 Heusler et application . . . 16
1.9.1 Les effets de la spintronique . . . 17
1.9.2 Domaine d'application de la spintronique . . . 17

II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité **19**
2.1 Équation de Schrödinger . . . 19
2.2 Approximations fondamentales . . . 21
2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 21
2.2.2 Approximation de Hartree . . . 22
2.2.3 Approximation de Hartree -Fock . . . 23
2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) . . . 26
2.3.1 Cadre de la DFT . . . 26
2.3.2 Définition de la densité électronique . . . 27
2.4 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn . . . 27
2.4.1 Théorème HK1 . . . 28
2.4.2 Théorème HK2 . . . 28
2.5 Les équations de Kohn et Sham . . . 29
2.6 Traitement du terme de l'échange et de corrélation . . . 32
2.7 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation . . . 32
2.7.1 Approximation locale de la densité . . . 32
2.7.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA) . . . 34
2.7.3 Approximation LSDA+U . . . 34

2.7.4 Approximation du gradient généralisé (GGA) 35
2.7.5 L'approximation GGA+U 35
2.8 Les fonctionnels hybrides 36
2.9 Résolution de l'équation de Kohn-Sham 36
2.10 Pseudo-potentiels et ondes planes Augmentées et Linéarisées 37
2.10.1 Pseudo-potentiels(PP) 38

III Résultats et discussions **42**
3.1 Code de calcul 42
3.1.1 Présentation du code CASTEP 42
3.1.2 Technique SCF de minimisation électronique dans le code CASTEP . 43
3.1.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP 43
3.1.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états 44
3.1.5 Paramètres de calculs 46
3.2 Structure cristalline 46
3.3 Optimisation et test de convergence (E_{cut} et K_{point}) 47
3.3.1 Variation de l'´energie totale en fonction de l'´energie de coupure E_{cutoff} 47
3.3.2 Maillage de la première zone de Brillouin 48
3.4 Propriétés structurales 48
3.5 Effet de la pression sur les propriétés électroniques 50
3.5.1 Propriétés électroniques 50
3.5.2 Effet de pression sur les propriétés magnétiques 54

Liste des tableaux

1.1 *Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type $C1_b$. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques [1].* 6

1.2 *Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques.* 9

2.1 *Les résultats donnés par LDA pour quelques grandeurs [2].* 33

3.1 *Propriétés d'équilibre : paramètre de maille, a ; module de compressibilité B ;première dérivée du module compressibilité, B' , V_0 :le volume de cellule unitaire de l'etat fondamentale, E_0 : le minimum de l'energie totale.* 49

3.2 *Les moments magnétiques totaux et partiels calculés de Ti_2VSn.* 54

3.3 *Variation du moment total et partiel (μ_B) en fonction de la pression (GPa).* . . . 55

Table des figures

1.1 *Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [1].* 4
1.2 *Structures des alliages Heusler. (a) structure Half Heusler $C1_b$, (b) structure full Heusler $L2_1$ [2].* 4
1.3 *(a) Rock salt structure, (b) zinc blende structure and their relations to the Half-Heusler structure (c), and to the Heusler structure (d) [1].* 7
1.4 *Composition de la structure cristalline $C1_b$ de l'alliage Heusler [3].* 7
1.5 *(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible [1].* . . . 8
1.6 *Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [4]* 9
1.7 *Récapitulation des différents types de comportement magnétique [5].* 12
1.8 *(a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [6].* 14
1.9 *Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique,(d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique [7].* 14
1.10 *Structure cristalline des composés Heuslers ; résumé des caractéristiques les plus importants [8].* 16

2.1 *Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau.* 27
2.2 *Représentation entre la densité de charge, V_{ext} et H.* 28
2.3 *a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle. b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [3].* 29
2.4 *L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [5].* 31
2.5 *Représentation des effets d'échange et de corrélation [2].* 32
2.6 *Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [9].* 37
2.7 *Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT [2].* 37
2.8 Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Φ_V et Φ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés [10] 39

3.1 *La structure zinc blende et leurs relation avec la structure Heusler.* 47
3.2 *La structure Ti_2VSn.* 47
3.3 *Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour Ti_2VSn.* . . . 48

3.4 *Variation de l'énergie totale en fonction du maillagen pour Ti_2VSn.* 48
3.5 *Variation du volume $(A^\circ)^3$ en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VSn obtenue avec l'approximation GGA.* 49
3.6 *Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.* . . 50
3.7 *Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [11].* 51
3.8 *Structure de bande de Ti_2VSn à l'équilibre hydrostatique.* 51
3.9 *Structure de bande de Ti_2VSn à P=0GPa.* 52
3.10 *Structure de bande de Ti_2VSn à P=25GPa.* 52
3.11 *La densité d'état totale à pression P=0GPa du Ti_2VSn.* 53
3.12 *La densité d'état totale à P=25GPa du Ti_2VSn.* 53

Liste des abreviations

IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry.
CFC	Cubique a face centrée.
$\mathbf{T}_C$	La température de Curie.
DOS	Densité d'états (Density of States).
HMF	Half Metallic Ferromaqnets.
BBC	Cubique centrée.
HCP	Hexagonal compact simple.
MRAM	Magnetic Random-Access Memory.
GMR	Giant Magnetoresistance.
TMR	Tunnel magnetoresistance.
DFT	Density Functional Theory.
GGA	Generalised Gradient Approximation.
LDA	Local Density Approximation).
FP-LAPW	Full Potential Linearized Planes waves.
HF	Hartree- Fock.
HK	Hohenberg et Kohn.
KS	Kohn et Shan.
MT	Muffin-tin.
APW	Augmented plane waves.
KKR	Korringa-Kohn-Rostoker.
LAPW	Linearized augmented plane waves.
LMTO	Linearized mu n tin orbital.
LSDA	Local spin density approximations.
PBE	Perdew Ernzerhof et Burke.
PP	pseudo potentiel.

Introduction générale

Dans le but d'améliorer ses conditions de vie, l'homme a toujours essayé de créer à partir de son environnement des outils. Au cours de ces dernières décennies, il a trouvé la matière première de toute sorte de technologie grâce au tableau périodique de Mendeleïev. La branche scientifique dite des matériaux lui a donné l'accès à l'échelle atomique pour bien étudier, comprendre, calculer et prédire les propriétés des matériaux. Prenant l'avantage de l'apparition de nouvelles caractéristiques lors de la combinaison de deux éléments qui ne signifie pas la combinaison de leur caractéristique primitive. La science des matériaux essaye d'exposer toutes relations existantes entre la structure des matériaux et leurs propriétés (comment la répartition des éléments constituants le matériau affecte ses propriétés) avant d'utiliser les solides(matériaux) dans l'industrie . Pour une meilleur amélioration et progression des applications technologiques , il faut s'assurer des qualités de propriétés des matériaux utilisés (structurales ,magnétiques , électroniques , optiques,. . . etc.). Pour cela, et au cours des dernières décennies beaucoup de techniques de calculs de la structure électroniques ont été mise en point. Parmi elles les méthodes de simulation dites ≪ méthodes ab initio ≫ qui ont pu remplacer les expériences et leurs inconvénients comme : parfois dangereuses, couteuses, ou bien l'inaccessibilité aux laboratoires.

Ces méthodes dites de premiers principes ont pour origine le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Pour la DFT l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique ce qui est dit par les théorèmes de Hohenberg Kohn 1964, qui est la base du formalisme de la DFT.

Aujourd'hui, ces méthodes sont l'outil de base utilisé pour calculer les propriétés physiques des systèmes les plus complexes, prédire de nouveaux matériaux ou bien remplacer des expériences couteuses ou irréalisables au laboratoire. Parmi elles la méthode Pseudo Potentiel (ultrasoft norme conserving on the fly) où nous avons utilusé PP ultrasoft dans le code de calcul CASTEP.

À la lumière de ces méthodes, l'accès à toutes propriétés des matériaux est devenu possible et les études concernant tout solide ou bien toutes variété d'alliages ont grandi remarquablement. Parmi ces variétés de matériaux, une classe d'eux nommés les alliages Heusler remontant à l'année 1903 lorsque Friedrich Heusler a découvert qu'un alliage de composition Cu_2MnAl se comporte comme un ferromagnétique bien que ses éléments constitutifs ne le soient pas. Ces matériaux n'ont pas attiré assez d'attention jusqu'au 1983 l'année de la découverte de la demi métallicité dans le demi Heusler alliage de NiMnSb par Groot et al [12] . Après cette découverte une série d'efforts a été lancé, un nouveau HMF dans d'autres systèmes d'alliage Heusler a été synthétisé et donc produis avec succès en utilisant toujours les calculs ab initio en s'appuiyant sur les notes expérimentales. Ces alliages sont séparés en deux catégories : la famille ≪ Full-Heusler ≫, les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ, ou X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est généralement Mn ou Fe, et Z est souvent un semi- conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des ≪ Half-Heusler ≫, les alliages de cette famille ont une

composition chimique de la forme XYZ. La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atome Y et une d'atomes Z).

Depuis la découverte de la demi métallicité dans cas alliages, ils ont été prédits d'être les matériaux de choix pour le domaine technologique et précisément ces dernières décennies la spintronique. Cette nouvelle discipline se fixe pour but la réalisation de dispositifs dans lesquels sont utilisées à la fois les propriétés de charge et de spin des porteurs. La notion HMF est dérivée de la structure électronique de ces matériaux qui présente un comportement typiquement métallique pour une des densités de spins tandis que l'autre est semi-conductrice. La polarisation de spin de 100% à l'énergie de Fermi (E_F) est l'une des propriétés les plus exceptionnelles pour ces classes de matériaux et est censé maximiser l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques, tels que magnétorésistance tunnel (TMR) et la magnétorésistance géante (GMR) [13–16] . Cependant, malgré des résultats encourageants, les mesures effectuées sur des dispositifs à base d'alliages d'Heusler ne sont pas toujours à la hauteur des prédictions numériques.

Dans ce mémoire nous allons étudier l'effet de la pression sur les propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Ti_2VSn. La suite du présent manuscrit est devisée en deux parties. La première incluant les chapitres I, II : décrit le cadre théorique dans lequel a été effectuée cette étude : le chapitre I présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés ; le chapitre II est consacré à la description de la théorie de la densité fonctionnelle DFT. La 2^{eme} partie rapporte une description du code utilisé dans le travail CASTEP et un regroupement des différents résultats obtenus.

Chapitre I

Les alliages Heuslers

Introduction

La connaissance et l'emprise des phénomènes microscopiques conduisaient les chercheurs et les industriels à élaborer des matériaux selon les caractéristiques voulues ,et par la recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique en voie une nouvelle classe de composés nommés les composés Heuslers ; pendant des années , ils ont été les matériaux préférés pour beaucoup d'applications en raison de leur structure électronique accordable, en plus, ils ont une multitude de différente propriétés physiques. Cet avantage rend la conception de désirables propriétés, entraîne des composés demi-métalliques ferromagnétiques [17] , des antiferromagnétiques complètement compensés [18] à semi-conducteurs non magnétiques [19] , et même supraconducteurs [20, 21]. Parmi lesquels, on peut citer quelques-uns : les ferromagnétiques (Cu_2MnAl [22]), les ferrimagnétiques (Mn_2VAl [23]), les semi-conducteurs (Fe_2VAl [24]), les systèmes de fermions lourds (Cu_2CeIn [25]), et les supraconducteurs (Ni_2ZrGa [26]).

Plus de 3000 composés Heuslers ont été découverts pour l'utilisation dans plusieurs domaines, la spintronique, l'optoélectronique et la magnéto-optique, et comprenant des technologies environnementales comme la thermoélectrique [27, 28] et la technologie des cellules solaires [29], toutes ces propriétés intéressantes ouvrent une grande porte aux technologies du futur avec des possibilités inimaginables pour l'utilisation des composés Heusler [30, 31].

Dans ce premier chapitre, nous donnons un aperçu sur les alliages Heusler depuis leur histoire aussi nous décrivons les différentes structures, les propriétés principales et les domaines d'utilisation.

1.1 Historique

Le prototype des composés Heusler est l'alliage Cu_2MnAl qui a été découvert par Friedrich Heusler ingénieur minier et chimiste allemand en 1903 . Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas tous des matériaux magnétiques en eux-mêmes [22].

La structure cristalline a été déterminée par Bradley et Rodgers en 1934 [32] , ils ont montré que la phase ferromagnétique à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$ [33] . Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 Ångströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium.

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés. Ce sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01 :01 :01 sous la formule chimique générale de XYZ (Half-

Heusler) ou de type 02 :01 :01 sous la formule chimique générale de X_2YZ (Full-Heusler). La **Fig 1.1** montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

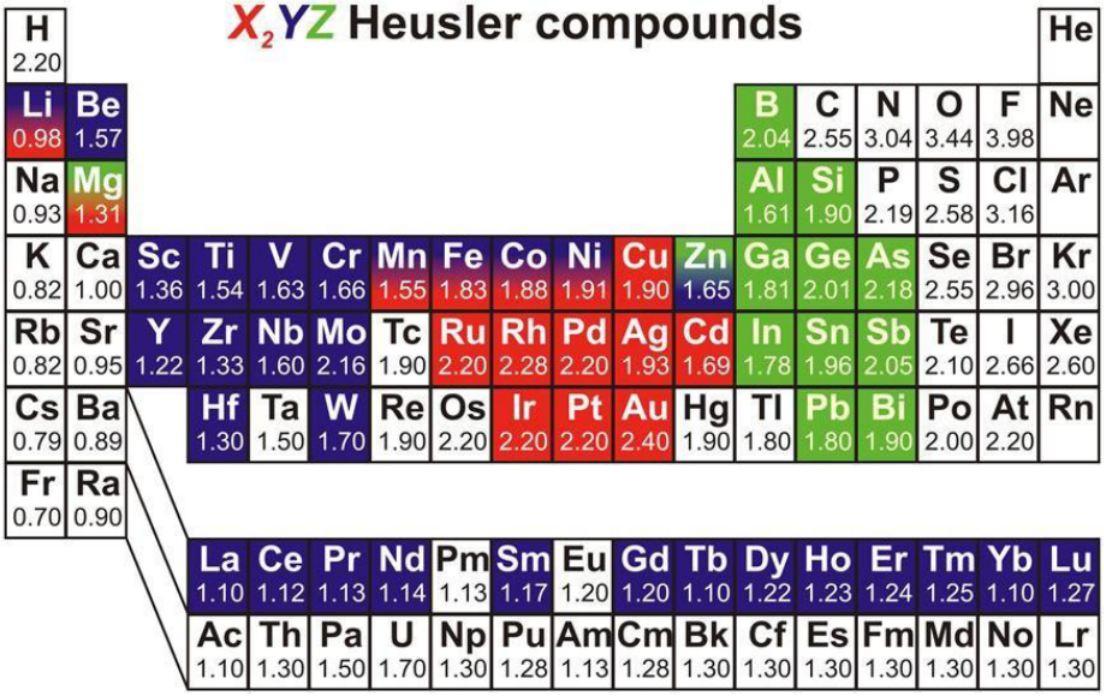


FIGURE 1.1: *Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [1].*

Les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées (Fm3m). Les atomes de type Z occupent les sommets et les centres des faces, les atomes de type Y occupent les milieux des arrêtes, alors que les atomes de type X occupent les positions tétraédriques : les huit positions sont occupées dans le cas des alliages full Heusler, la structure cristalline est donc $L2_1$; la moitié de ces sites, quatre au total, sont occupées dans le cas des alliages Half Heusler, la structure cristalline est alors $C1_b$.
La **Fig 1.2** présente les deux structures (a) $C1_b$ et (b) $L2_1$.

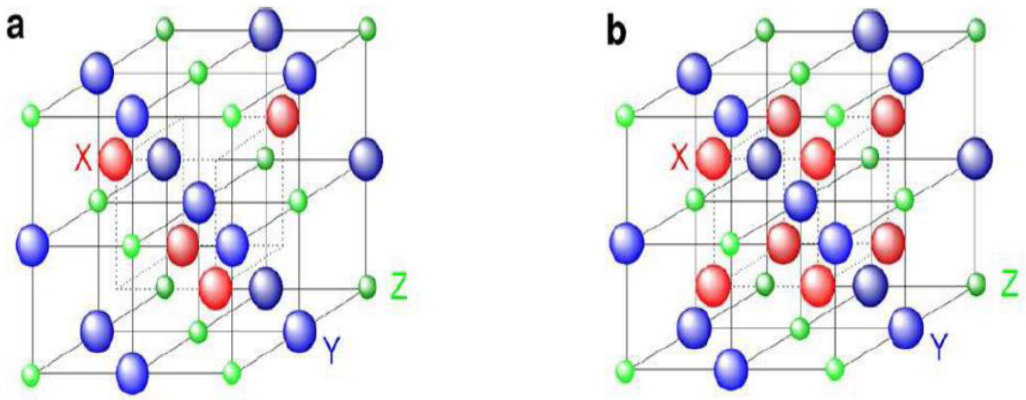


FIGURE 1.2: *Structures des alliages Heusler. (a) structure Half Heusler $C1_b$, (b) structure full Heusler $L2_1$ [2].*

Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques ont un comportement des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. En 1983 [16], De Groot a découvert que l'alliage Half-Heusler NiMnSb est demi-métallique en utilisant des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Depuis lors, les alliages Heusler devenus le cœur de la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques. Les matériaux demi-métalliques ont le comportement distinct dans lequel les deux canaux de spin présentent des comportements différents, le canal majoritaire (spin up) se comporte comme un métal, tandis que le niveau de fermi du canal minoritaire (spin down) réside dans un écart d'énergie présentant un comportement semi-conducteur, cela conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de fermi. Le courant polarisé en spin est essentiel pour maximiser l'efficacité des dispositifs spintroniques [34], ce qui fait des matériaux demi-métalliques un candidat idéal pour les applications de ces dispositifs.

Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [35] . Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. La grande classe de composés X_2YZ magnétiques montre tous les types de comportements magnétiques et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [36] , magnétocaloriques [37] et magnéto-structurales [38] . Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [39].

1.2 Nomenclature des alliages Heusler

1.2.1 Les alliages Half-Heusler

En 1983, Groot et ses collaborateurs ont découvert un alliage Half-Heusler de type NiMnSb. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ [40]. Les composants Half-Heuslers peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties de caractères différents ; une partie covalente et une autre partie ionique. Par conséquent, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [41]. La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées.

Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. 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. L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [42, 43]. Il faut noter qu'on ne peut pas dériver les positions atomiques directement de cette nomenclature et pour éviter d'avoir de mauvais résultats, on doit faire attention au choix d'occupation atomiques théoriques [1].

1.2.2 Les alliages Full-Heuslers

Historiquement, les composés Full-Heusler sont les premiers alliages à avoir été synthétisés [44]. Ils ont souvent été compris comme alliages intermétalliques due à leur caractéristique d'ordre atomique. Ils sont présentés sous la formule générale X_2YZ, tel que 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. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres

rares, soit par un métal alcalino-terreux. L'exemple de Co_2MnSi, et Fe_2Val [45,46] montre que l'atome X existant deux fois est placé en tête de formule (le plus électropositif), tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau de Mendeleïev est placé à l'extrémité (le plus électronégatif). L'exception est le cas où un élément peut être définitivement défini comme plus électropositif dans un composé ; par exemple les composés $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [47], il est alors placé au début de la formule en accord avec la nomenclature **IUPAC** (The International Union of Pure and Applied Chemistry).

1.3 Structure cristalline des alliages d'Heusler

On distingue deux catégories d'alliages Heusler : selon la structure cristalline et selon la structure atomique désordonnée. Les propriétés des alliages Heuslers dépendent fortement de l'ordre atomique ; des changements dans leurs structures électroniques et dans leurs propriétés magnétiques et celles de transport prennent place en fonction des petites quantités de désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau [48, 49]. Leurs atomes sont ordonnés en parfait arrangement suivant les structures $C1_b$, $L2_1$ pour le cas des Half-Heuslers et Y-type pour le cas des Full-Heuslers.

Pour la structure atomique désordonnée, il y a plusieurs types : A_2, B_2, D_{O3}, et B_{32a} [3] .

1.3.1 Les alliages Half-Heuslers

Ce type d'alliages est chimiquement défini par la formule XYZ. Ils sont des composés ternaires intermétalliques impliquant deux types différents de transition X et Y, mais Z est un élément de valence sp. Ils cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C_1b) qui est un système ternaire de structure CaF_2 qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau **Fig 1.3**. Ce type de structure Half-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux remplis et d'un sous-réseau interpénétré vacant de la structure cubique à faces centrées (CFC), dont chacun des trois est occupé par les atomes X, Y et Z [50] et la troisième structure de CFC est décalée d'un quart de la cellule unitaire par rapport à la diagonale de la structure rock-Salt NaCl [51] . Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) dans la phase chimique la plus ordonnée. Cette structure correspond à celle d'un alliage Full-Heusler X_2YZ où un atome X sur deux aurait été retiré de la cellule élémentaire.

En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure telle que résumés dans le tableau suivant :

TABLE 1.1: *Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure du type $C1_b$. Atomes en position du type Wyckoff 4a et 4c un sous-réseau du type ZnS ; les atomes sur 4b occupent les vides octaédriques [1].*

	4a(0, 0, 0)	4b(1/2, 1/2, 1/2)	4c(1/4, 1/4, 1/4)
I	X	Y	Z
II	Y	Z	X
III	Z	X	Y

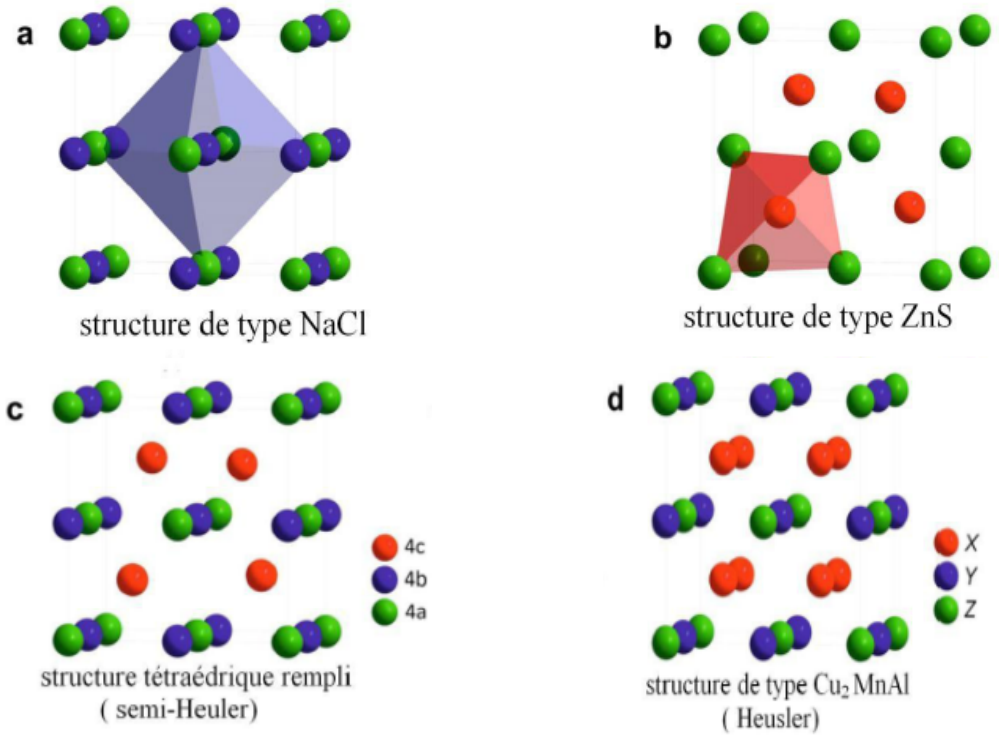


FIGURE 1.3: *(a) Rock salt structure, (b) zinc blende structure and their relations to the Half-Heusler structure (c), and to the Heusler structure (d) [1].*

En général, la structure des Half-Heuslers peut être vue comme un sous réseau ZnS (positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont remplis (4b). Cette description confirme l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus qui joue un rôle important dans les propriétés électroniques des matériaux . En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes en positions 4a et 4b donnent un sous réseau type NaCl c-à-d leurs interactions a un caractère ionique fort [52] . Ce type de structure a été découvert après 50 ans de la découverte de l'alliage Full- Heusler (Cu_2MnAl).

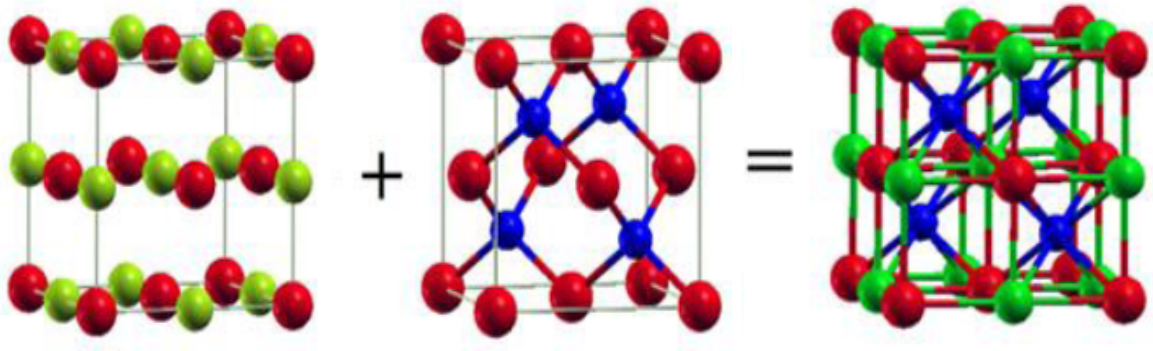


FIGURE 1.4: *Composition de la structure cristalline $C1_b$ de l'alliage Heusler [3].*

1.3.2 Les alliages Full Heusler

Cette famille d'alliage est caractérisée par la formule chimique X_2YZ. Ils cristallisent dans une maille conventionnelle cubique dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl ($L2_1$) comme prototype [53, 54] . Les atomes X occupent

la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Semblable aux Half-Heuslers, cette structure est formée par quatre mailles cubiques faces centrées interpénétrées (deux mailles d'atomes X, une maille réservée pour l'atome Y et une dernière pour l'atome Z). Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X [44]. Une structure de type rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). Ces éléments ont les coordonnées octaédriques dues au caractère ionique de leurs interactions. L'atome X occupe tous les sites tétraédriques. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule Fm-3m. La combinaison des deux réseaux CFC de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl.

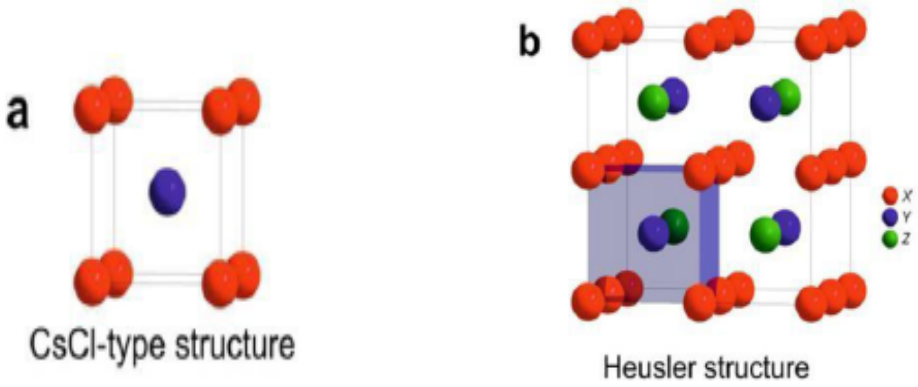


FIGURE 1.5: *(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible [1].*

En addition de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période (Z(Y) > Z(X)), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [55]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure Rock Salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux CFC qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler-inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X'Z. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec Z(Y) > Z(Mn) comme illustré dans la **Fig 1.6**. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou (MnCo)MnSn [56, 57] .

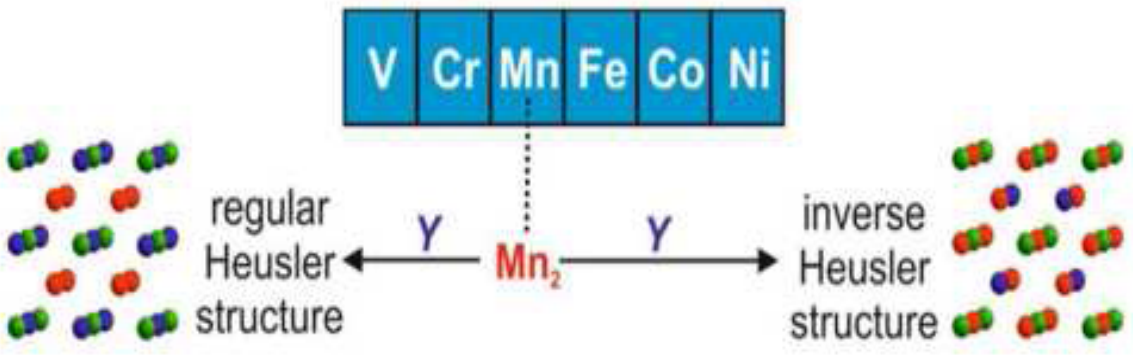


FIGURE 1.6: *Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn_2 dépendant de la position de l'élément Y [4] .*

1.4 Généralités sur le magnétisme

Tous les matériaux étant formés d'atomes associés ou individualisés en ions ou en molécules, sauf quelques exceptions. Les électrons ne sont pas libres mais localisés dans des orbitales. Autour des noyau le mouvement de ces charges constitue un courant microscopique crée un moment magnétique électronique. A l'échelle atomique, le moment total est la somme vectorielle de tous les moments électroniques et vaut une certaine valeur. Par contre à l'échelle macroscopique, le moment magnétique d'une matière est nul.

Dans le cas où les moments individuels sont nuls, le cas contraire est l'agitation thermique qui oriente sans cesse ces dipôles dans des directions aléatoires, avec une égale probabilité pour toutes les orientations rendant la somme des vecteurs nulle. L'entrée d'un champ magnétique externe responsable perturbe les mouvements électroniques et modifie le moment magnétique de chaque électron. Le moment magnétique total peut ainsi prendre une valeur non nulle.

Le caractère magnétique d'un matériau est décrit par une grandeur macroscopique appelée l'aimantation $\vec{M}$, qui est une variable de configuration de la matière définie comme le moment magnétique total par unité de volume. Elle dépend surtout du champ et de l'induction magnétiques, mais aussi de paramètres extérieurs comme la pression, la température, ...

La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire la réponse des matériaux magnétiques à un champ extérieur qui leur est appliqué $\vec{H}$.

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \tag{I.1}$$

TABLE 1.2: *Susceptibilité magnétique des principaux types de matériaux magnétiques.*

Type de matériau	Susceptibilité magnétique	Exemples
Diamagnétique	$\sim -1.10^{-5}$	Cu, Au
Ferrimagnétique	~ 3000	FeO, MnO, ZnO
Ferromagnétique	50 à 10000	Fe, Ni, Co
Paramagnétique	10^{-5} 10^{-3}	Al, Pt

1.4.1 Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques

L'état magnétique de la matière est contrôlé par quatre facteurs :

1. **Nature des atomes** :
   — **Magnétisme** : électrons dans l'orbite externe non appariée.
   — **Non magnétique** : électrons sur une orbite externe non appariée.
2. **La distance entre les atomes** : Magnétiques est liée aux interactions (Coulomb signifie la corrélation de charge et de spin).
3. **la direction et la valeur des moments magnétiques** : Des atomes (aléatoire, parallèle, non parallèle).
4. **température curie $\mathbf{T}_c$** : (lorsque le matériau atteint la température des matériaux coréens perdent leurs propriétés).

En présence d'un champ magnétique d'excitation les matériaux sont classés selon quatre types sur la base de leurs comportements :

— Les matériaux diamagnétiques.
— Les matériaux paramagnétiques.
— Les matériaux ferrimagnétiques.
— Les matériaux ferromagnétiques.

Par conséquent, les matériaux magnétiques sont classés en deux :

1. **Matériaux doux** : à l'aide d'un champs magnétiques faibles, les matériaux magnétiques doux peuvent être aimantés.
2. **Matériaux durs** (aimants permanents) : Les matériaux magnétiques durs conservent leur état d'aimantation initial.

La réaction d'un matériau magnétique doux à une machine électrique à tendance à canaliser le flux magnétique pour maximiser la conversion d'énergie. Cette réaction est mesurée par l'induction qui est la quantité de flux magnétique par unité de surface. L'équation qui relie l'induction au champ magnétique est :

$$B = \mu_0(1 + \chi)H \tag{I.2}$$

— B : induction magnétique (T).
— μ_0 : perméabilité du vide (H/m).
— χ : susceptibilité magnétique (sans unités).
— H : champ magnétique (A/m).

Matériaux diamagnétiques

— Matériaux qui ne comportent que des atomes non magnétiques, aimantation induite par le champ externe qui disparaît lorsque ce champ est nul.
— Origine de ce magnétisme induit : modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué.
— Aimantation macroscopique colinéaire au champ excitateur mais de sens opposé. Le courant induit sous l'action du champ extérieur crée un champ qui s'oppose au champ extérieur.
— Aimantation et champ excitateur faiblement proportionnel (comportement linéaire, $\chi < 0$ et faible).
— χ Indépendante de la température.

— Tous les corps sont diamagnétiques, mais ce phénomène est peu important et n'est visible que si les atomes ou molécules ne possèdent pas de moment magnétique individuel intrinsèque qui masquerait l'effet.

Exemples : cuivre, zinc, or, argent, silicium, plomb, alumine, ...

Matériaux paramagnétiques

— Les atomes portent un moment magnétique permanent dont l'orientation est aléatoire. Les distances interatomiques ou intermoléculaires sont suffisamment importantes pour que les moments n'exercent aucune interaction mutuelle $\Longrightarrow$ en l'absence de champ extérieur, ils ne sont soumis qu'à l'agitation thermique et l'aimantation globale est nulle.
— Sous l'effet d'un champ magnétique, l'orientation moyenne des moments change sous l'effet du couple qui les ramène suivant la direction et le sens du champ $\Longrightarrow$ apparition d'une aimantation induite parallèle au champ.
— Champ et aimantation de même sens ($\chi > 0$ et faible mais $\sim$ 10 à 1000 fois plus grande que pour les matériaux diamagnétiques).
— χ Décroît avec la température car l'agitation thermique qui gêne l'orientation des dipôles suivant le champ croît.
— Comportement d'autant plus linéaire que T est grande.

Exemples : aluminium, platine, manganèse, sodium, ...

Matériaux ferromagnétiques

— Les atomes ou molécules possèdent chacun un moment magnétique individuel et ils sont en interaction avec leurs plus proches voisins $\Longrightarrow$ alignement collectif sur des domaines de l'ordre du micromètre. $\Longrightarrow$ existence de domaines spontanément aimantés : domaines de Weiss mais direction de l'aimantation variable d'un domaine à l'autre du fait de l'agitation thermique $\Longrightarrow$ aimantation totale nulle.
— Modification des domaines sous l'effet d'un champ magnétique $\Longrightarrow$ apparition d'une aimantation induite parallèle au champ.
— Champ et aimantation de même sens ($\chi > 0$ et élevée).
— χ décroît avec la température car l'agitation thermique croît.
— Comportement essentiellement non linéaire (χ non constant avec H).
— Si on supprime le champ, les domaines reprennent partiellement leur indépendance, mais les interactions magnéto-cristallines résiduelles font que les moments de chaque domaine restent partiellement alignés sur le champ initial $\Longrightarrow$ aimantation rémanente, qui disparaît si la température augmente ou si on applique un nouveau champ de sens opposé.

Exemples : fer, cobalt, nickel et leurs alliages.

Matériaux ferrimagnétiques et antiferromagnétiques

— Pour certains cristaux ioniques, dont la maille contient au moins deux espèces chimiques différentes, chaque ion possède un moment permanent différent et n'interagit pas de la même manière avec ceux de son espèce et avec les autres. $\Longrightarrow$ ferromagnétiques mais domaines d'aimantation modérée parce que les différents dipôles prennent des orientations opposées et se neutralisent partiellement. C'est comme s'il existait deux sous-réseaux d'aimantation opposée : ferrimagnétisme.

— Lorsque les deux sous-réseaux se neutralisent parfaitement : antiferromagnétisme.

Exemples : Fe_3O_4, Fe_2O_3CoO, ...

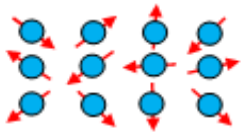
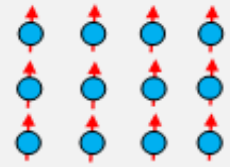
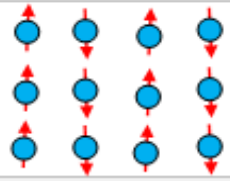
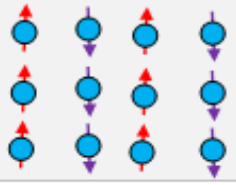
Type	*Récapitulation*	*Comportement*	*Atomique*
Diamagnétique	• Non magnétique. • Pas d'inteaction.	• Les atomes n'onts de moment magnétique. • La sucscetibilité est petite et négatif(-10^{-6} à -10^{-5})	
Paramagnétique	• Magnétique. • Les moments désordonnés dans toutes les diraction. • Pas d'intéraction.	• Les atomes ont des moments magnétique oriente au hasard. • La susceptibilité est petite et positif($+10^{-5}$ à $+10^{-3}$).	
Ferromagnétique	• Magnétique. • Ordonnés parallélement. • Intéraction. • Moment≠0.	• Les moments magnétiques sont paralléles magnétique aligné des momentes. • La susceptibilité est grand(sous T_c).	
Anti-ferromagnétique	• Magnétique. • Ordonnés antiparallélement. • Intéraction(distence). • Siuffusamment petites. • Moment=0.	• Sont alignés moments magnétique. • La susceptibilité est petite et positif($+10^{-5}$ à $+10^{-3}$).	
Ferrimagnétique	• Atomes magnétique ayant des momentes différentes. • Intéraction. • moment≠0	• moment magnétique. • La susceptibilité est grand(sous T_c).	

FIGURE 1.7: *Récapitulation des différents types de comportement magnétique [5].*

— **Température de Curie** : La température est un paramètre très important qui a une grande influence sur les propriétés magnétiques. Dans un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique, la température de Curie (T_C) est la température critique à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. L'aimantation spontanée de ces corps disparaît brutalement au-delà de cette température. Pour les alliages, la température de Curie change avec la concentration des composants.

— **Température de Néel** : La température de Néel décrit une limite de température à laquelle une substance antiferromagnétique devient paramagnétique. C'est-à-dire qu'à une température élevée, l'énergie thermique dans l'échantillon devient si grave que l'arrangement magnétique des particules entre eux est dissous. La température de Néel peut être considérée comme un analogue de la température de curie des matériaux ferromagnétiques.

1.4.2 Comportement magnétique a l'origine atomique

Le mouvement des électrons sur les orbitales atomiques à un courant électrique génère un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbitale. Même, l'électron qui tourne sur lui-même génère un moment magnétique, de même intensité mais affecté d'un signe différent (+/−) selon le sens de rotation.

La somme des courants est nulle si toutes les couches électroniques d'un atome sont remplies. Donc cet atome n'aura aucun moment magnétique résultant. Il sera un champ magnétique externe et créera partie des matériaux diamagnétiques. C'est le cas des gaz rares du magnésium diamant ou du carbone.

Les atomes dont les couches sont incomplètes possèdent un moment magnétique. on considère deux cas :

1. Les atomes d'un seul électron sur la couche externe à un champ magnétique externe sont faiblement sensibles. Ils font partie des matériaux paramagnétiques. C'est le cas des alcalins et sodium. D'autres atomes possèdent un moment magnétique non nul mais il n'y a pas d'orientation globale possible car l'agitation thermique les désorganise.
2. A l'état solide, seuls les éléments ayant une couche interne incomplète à un champ magnétique externe auront une forte sensibilité. Ils créent la famille des matériaux ferromagnétiques.

La plupart des matériaux ferromagnétiques sont rares (nickel, fer et cobalt) les plus importants, mais aussi les terres rares (samarium ou terbium). Les matériaux ferromagnétiques possèdent une température limite (T_c), au-delà de laquelle ils deviennent paramagnétiques, et l'effet ferromagnétique est détruit par l'agitation thermique.

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de ferromagnétisme appliqué aux composés.

Les atomes constituants le matériau génèrent des moments magnétiques différents. Ces moments s'annulent en partie mais la résultante conduit à un comportement de type ferromagnétique.

Les ferrites sont des mélanges d'oxydes de fer et d'autres métaux (Ba, Ni, Zn). Ils ont permis de fabriquer, à partir de poudre, des aimants d'efficacité moyenne mais très faciles à mettre en forme (« magnets »).

1.5 Comportement magnétique des alliages d'Heuslers

Les alliages Heusler ont captivé l'attention de la communauté scientifique en 1903, quand F. Heusler a constaté que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne le sont pas [22]. Il a fallu attendre 30 ans pour que la structure cristalline soit déterminée comme structure cubique à face centré [58]. Ces composés sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, jusqu'à la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par Groot et al [17] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. [59] en 1983 où ils sont revenus aux plateformes scientifiques.

Les half-Heusler présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent transporter un moment magnétique, comme indiqué sur la **Fig 1.8** .

D'autre côté, dans les full-Heusler, la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé **Fig 1.8** . Aujourd'hui, les full-Heusler peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques tel que : ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique ; dû à ces deux sous-réseaux magnétiques différents.

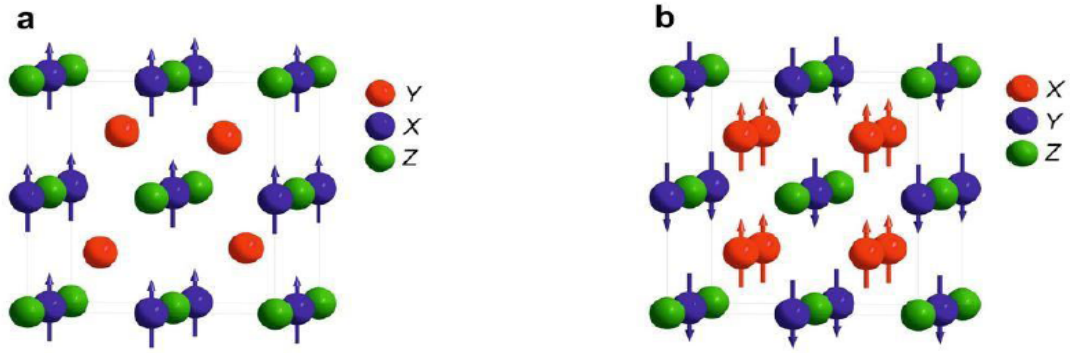


FIGURE 1.8: *(a) composé demi-Heusler XYZ présente un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) les composés X_2YZ de Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent se coupler ferromagnétique ou antiferromagnétique [6].*

1.6 Le ferromagnétisme demi-métallique

Dans les années quatre-vingt , l'étude de la structure électronique des composés Heusler a été motivée par leurs propriétés magnéto-optiques inhabituelles. Cela mène à un résultat surprenant . Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [6] . De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique [59] **Fig 1.9** .

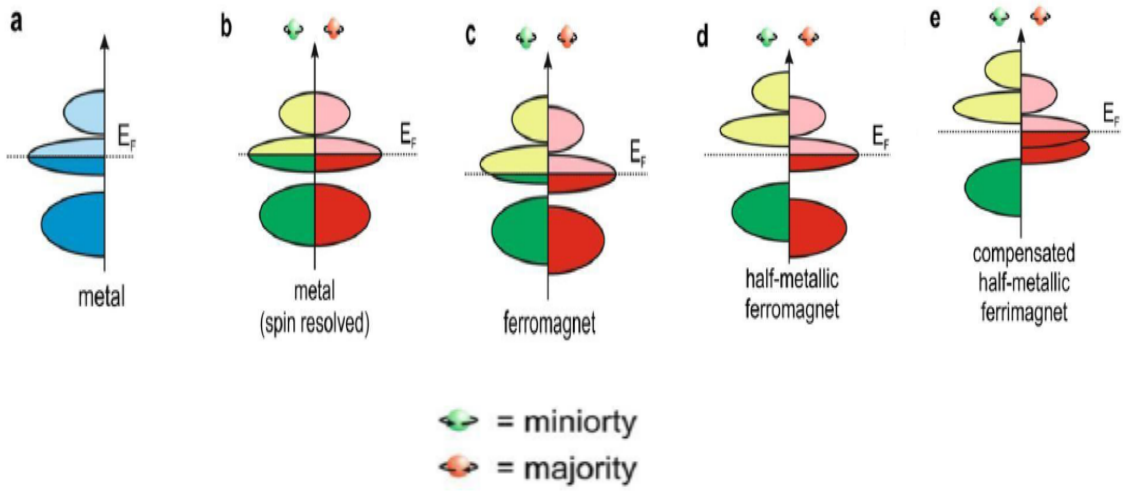


FIGURE 1.9: *Illustration schématique de la densité d'états (a) un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un corps ferromagnétique,(d) un corps ferromagnétique semi-métallique, et (e) un corps semi-métallique ferrimagnétique [7].*

La **Fig 1.9** présente une illustration schématique de la densité d'états (DOS) : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi ; (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tous aussi occupés ; (c)montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant

à une aimantation mesurable ;(d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin.

1.7 La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique $\vec{m}$ des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence (N_V) (Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence)ar atome [60,61] . On distingue deux zones de la courbe de Slater Pauling en fonction de $m(N_V)$:

— $N_v \leq 8$: le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ; le magnétisme est localisé (les structures principales sont BBC).

— $N_v \geq 8$: le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ; le magnétisme est itinérant les structures fermées :CFC et HCP

Pour les composés semi-Heusler on a :

$$m_{XYZ} = N_v - 18 \tag{I.3}$$

Dans le cas des alliages Heusler X_2YZ :

$$M_{X_2YZ} = N_v - 24 \tag{I.4}$$

1.8 Propriétés électroniques

Le comportement électronique des composés Heusler peut être facilement prédit par une règle simple de compte d'électron .

Les composés Half Heusler y compris la famille des Nowotny Juza. Tout composé avec une configuration de coque fermée montre le comportement d'un semi-conducteur. Pour les phases Nowonty Juza :

$$A^1B^{11}C^V \tag{I.5}$$

avec :

— A^1=Li,Cu,Ag

— B^{11}=Be,Mg,Zn,Cd

— C^V=N,P,As,Sb,Bi

La coque fermée est obtenue pour un nombre d'électron de valence de 8, comme introduite par l'état formel d'oxydation ; ces composés sont connus comme des semi-conducteurs à un gap direct et large [62,63] . L'introduction des métaux de transitions mène aux composés Half Heusler (XYZ). Il faut noter que les éléments sont ordonnés par leur électronégativités, l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule exemple : ZrNiSn et GdAuSn [64,65] . L'élément X le plus électropositif transfert ses électrons de valence à l'élément le plus électronégatif Y et Z. Par conséquent, ils deviennent des ions avec des coques fermées et stables c'est-à-dire (d^{10}) pour Y et (s^2p^6) pour Z. Cette procédure a besoin de 18 électrons de valence et vide les orbitales atomiques de valence de X. Alors un comportement semi-conducteur est trouvé pour les composés avec 18 électrons de valence par exemple TiCoSb et TiNiSn [66, 67] . Si on compte un nombre d'électron de valence qui diffère de 18 cela va conduire à la formation des composés métalliques et magnétiques. Due au fait que les atomes magnétiques sont placés sur un des sous-réseaux CFC comme indiqué par les flèches dans la **Fig 1.10** . La plupart des composés ayant un nombre $N_v \neq 18$ ne se cristallise pas dans la structure $C1_b$. Les exemples les plus étudiés sont FeMnSb, MnNiSb,

CrMnSb et MnCoSb qui contiennent deux éléments magnétiques et donc se cristallisent dans différents types de structures avec plus d'un seul site de réseau magnétiques [68, 69] . La seule exception est les composés MnYSb avec Y= Ni, Pd et Pt qui montrent un ferromagnétisme half métallique [6] . Pour MnNiSb la liaison peut être décrite au terme des ions $[Mn]^{3+}(d^4), [Ni]^0(d^{10})$ *et* $[Sb]^{3-}(S^2P^6)$ [70, 71] . Les électrons des ions de $[Mn]^{3+}$ sont fortement localisés c'est pourquoi les composés MnYSb sont stables dans la structure $C1_b$ et montre un moment magnétique de $4\mu_b$ par unité de formule.

Pour les composés X_2YZ la configuration de coque fermée est obtenue dans le cas de compte de $N_v = 24$, électrons de valence par exemple : Fe_2Val. [24] , Contrairement au composé half Heusler, il existe deux sous-réseaux magnétiques dans la structure type $L2_1$ comme indiqué sur la **Fig 1.10** , toute une variétés de composés magnétiques avec $N_v \neq 24$ est connus y compris des ferromagnétiques, ferrimagnétiques et antiferromagnétiques.

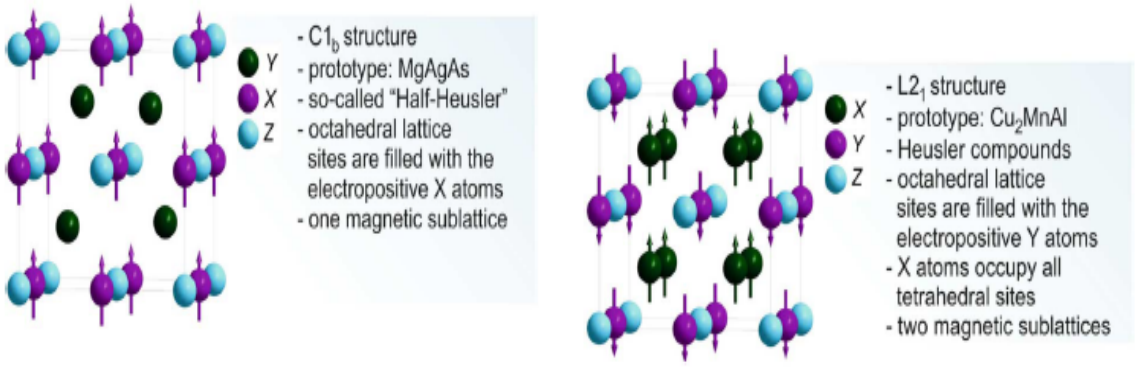


FIGURE 1.10: *Structure cristalline des composés Heuslers ; résumé des caractéristiques les plus importants [8].*

1.9 Heusler et application

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs électroniques. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère semi-métallique. Ce caractère a été prédit par De Groot et al en 1983, pour les Half-Heuslers [16] . Plus tard, en 2002, Galanakis et al [72, 73] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des semi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques qui sont considérées comme des compétiteur prometteurs pour la prochaine génération de composants spintroniques (électronique de spin). Cette dernière branche est devenue incontournable dans le domaine de la technologie d'information. Les développements récents dans ce domaine nécessitent une grande capacité du stockage de l'information et de la rapidité du traitement des données. Les possibilités d'atteindre des limites sont annoncées par la combinaison des mémoires à base de matériaux ferromagnétiques et de l'électronique des semi-conducteurs appelé la magnéto-électronique, ou en d'autres termes le transport des électrons à spin polarisé [74] . Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down est différente. On parle alors de spin majoritaire et spin minoritaire. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité

d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magneto Resistance Géante (GMR) et de Magnéto Resistance Tunnel (TMR).

1.9.1 Les effets de la spintronique

Les deux effets principaux de la spintronique sont **la magnétorésistance géante (GMR)** et **la magnétorésistance tunnel (TMR)**. L'impact de cette nouvelle branche est déjà considérable, dans la mesure où toutes les têtes de lecteurs des disques durs actuels sont à base de TMR.

La magnétorésistance

La résistance électrique R, coefficient de proportionnalité entre U et I, comme il stipule la loi d'Hom où « U = R.I » ; (U(volts) ; I (ampère)), plus la résistance est élevée, et moins il y a de courant qui passe. Dans la mesure où un champ magnétique convenablement orienté peut courber la trajectoire des électrons, on peut concevoir qu'un tel champ puisse modifier la résistance électrique qu'offre un conducteur au passage du courant : on parle de magnétorésistance. En effet, ce phénomène a été découvert en 1857 par William Thomson (1824-1907), plus connu sous le nom de Lord Kelvin.

La magnétorésistance géante (GMR)

C'est la première manifestation d'un effet de la spintronique découverte dans des couches monocristallines en 1988 par P. Grünberg [45] et A. Fert [75] . Ils ont reçu conjointement le prix Nobel de physique pour leur découverte Le 9 Octobre 2007.

Dans un système de deux couches magnétiques prenant en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique et sous l'effet d'un champ magnétique extérieur appliqué on obtient un changement dans la résistance. L'effet GMR dépend de la diffusion dépendante du spin ; Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible (R_{min}) tandis que la résistance est élevée (R_{max}) si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement. Un rapport GMR est donc défini comme : Un dispositif qui met à profit le phénomène de GMR, et qui est grandement utilisé dans les têtes de lecteurs des disques durs, est la vanne de spin.

Magnétorésistance à effet tunnel (TMR)

Magnétorésistance à effet tunnel fut découverte en 1975 par Michel Jullière ; elle est observée dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro exemple Co/Al_2O_3/ CoFe . La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à un autre à travers la couche isolante varie en fonction de l'orientation relative des deux couches magnétiques. Cette résistance atteint généralement son maximum dans un alignement antiparallèle. L'effet n'a pu être réalisé à température ambiante qu'à partir de 1995 grâce aux travaux de Moodera [76] .

Cet effet aujourd'hui est à la base de la mémoire magnétique **MRAM** (Magnetic Random Access Memory) [36] et des capteurs de disques durs.

1.9.2 Domaine d'application de la spintronique

Dans la spintronique l'application la plus utilisée dans l'industrie est la vanne de spin. En prend les applications principales :

— Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
— Les capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
— Les MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
— Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel ce mémoire est inscrit, notamment, nous avons défini les alliages Heuslers avec d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très large et qui reste toujours en mutation grâce à leurs nombreux avantages et à leurs impôts qui peuvent être utilisés dans des nouvelles technologies et leurs applications dans plusieurs secteurs ; comme le secteur industriel.

L'étude des alliages Heuslers est une idée très récente par rapport au nombre des avertissements théoriques et des analyses expérimentales qui existent dans la littérature, pour ce fait, nous sommes intéressés à étudier les alliages Heuslers dans la spintronique.

La spintronique est une science incontournable dans le domaine du stockage de l'information et qu'est en cours de développement dans la vie dans un intervalle d'application ouvert (les disques durs, MRAM, ...). Lorsqu'on parle de la spintronique on parle des alliages Half-Heusler. Pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposées. Dans le chapitre II nous allons donner quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) afin de pouvoir étudier ces alliages.

Chapitre II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Introduction

La connaissance de la structure électronique joue un rôle déterminant dans la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Dans un système à plusieurs particules (corps) où siègent de fortes interactions entre électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Les techniques de calcul de la structure électronique mises au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes de premiers principes ou dites les méthodes ab-initio qui se basent sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de calculer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, et magnétiques. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont pu parfois remplacer des expériences très couteuses ou même irréalisables en laboratoire. Comme nous l'avons dit précédemment, La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques. En général, le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hoheberg Kohn et allant au–delà de l'approximation de Hartree Fock (HF) prenant en compte les effets de corrélation dans l'étude des propriétés physique de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly-électroniques. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie [77]. Dans ce chapitre, nous exposerons les bases sur lesquelles repose cette théorie.

2.1 Équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique qui a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926. L'objet de la théorie de Schrödinger est une fonction Ψ à valeur complexe, appelés fonction d'ondes. L'équation de Schrödinger d'un système donné, comporte trois termes fondamentaux propres au système : L'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$, l'énergie E, et la fonction d'onde Ψ, soit :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{II.1}$$

Un solide est une collection de N_n particules lourdes(noyaux), chargées positivement (Z_n) situés en (R_n) de masse (m_n), et de N_e particules légères, chargées négativement (électrons) situés en (r_i).

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r_i}, \vec{R_n}) = E_n\Psi_n(\vec{r_i}, \vec{R_n}) \tag{II.2}$$

Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de N particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps. L'hamiltonien est de la forme :

$$\vec{H} = \vec{T} + \vec{V} \tag{II.3}$$

Avec :

$\hat{T}$ Et $\hat{V}$ sont les opérateurs associés à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, respectivement :

$$\hat{T} = (\hat{T_e}) + (\hat{T_n}) \tag{II.4}$$

$$\hat{V} = \hat{V_{ee}} + \hat{V_{nn}} + \hat{V_{ne}} \tag{II.5}$$

Donc l'Hamiltonien devient :

$$H = T_n + V_{nn} + V_ne + V_{ee} + T_e \tag{II.6}$$

Où :

T_n : est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R_i}}}{M_i} \tag{II.7}$$

Telle que :

M_i : est la masse du noyau i à distance R_i.

— V_{nn} : est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{nn} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\mid \vec{R_i} - \vec{R_j} \mid} \tag{II.8}$$

— V_{ne} : est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{ne} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\mid \vec{r_i} - \vec{R_j} \mid} \tag{II.9}$$

— V_{ee} : est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} \tag{II.10}$$

— T_e : est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r_i}}}{m_e} \tag{II.11}$$

Telle que :

m_e : est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i.

L'opérateur Hamiltonien H s'écrit comme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\mid \vec{r_i} - \vec{R_j} \mid} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\mid \vec{R_i} - \vec{R_j} \mid} \tag{II.12}$$

La solution de l'équation (II.6) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

2.2 Approximations fondamentales

2.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [78] ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (II.1), en séparant la partie électronique (les électrons) de la partie nucléaire (les noyaux) dans la fonction d'onde Ψ.

$$\Psi(r, R) = \Psi_{BO} = \Psi_n(R)\Psi_e(r) \tag{II.13}$$

Où :
— Ψ_n : est la fonction d'onde nucléaire.
— Ψ_e : est la fonction d'onde électronique.

Cette approximation est fondée sur l'approximation adiabatique [79] , qui déclare que les électrons ont une masse très faible devant celle des noyaux $(m_e/m_p = 1/1836)$ et une vitesse largement plus grande donc le mouvement du noyaux est considéré négligeable par rapport à celui des électrons (noyaux immobiles par rapport aux électrons) par conséquent, les énergies cinétiques des noyaux sont nulles ainsi leurs énergies potentielles d'interaction deviennent constantes [80] et [81]. Cette approche conduit à un Hamiltonien pour lequel les électrons en interactions se baignent dans un potentiel créé par une configuration statique des noyaux [82] . L'hamiltonien total peut alors se décomposer en deux parties, un hamiltonien effectif correspondant aux ions H_n et un hamiltonien effectif correspondant aux électrons H_e :

$$H = H_n + H_e \tag{II.14}$$

L'Hamiltonien électronique peut ainsi être définit comme :

$$H_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{ex}(r, R) \tag{II.15}$$

Où :
— T_e : L'énergie cinétique du gaz d'électron.
— V_{ee} : L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.
— V_{ex} : Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe.
L'Hamiltonien nucléaire s'écrit comme :

$$H_n = T_n(R) + V_{nn}(R) \approx V_{nn}(R) \tag{II.16}$$

D'autre part, les Hamiltoniens électroniques et nucléaires ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e}\frac{1}{\mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n}\frac{Z_a}{\mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid} \tag{II.17}$$

$$H_n = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_n}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_{a=1}^{N_n}\sum_{b>a}^{N_n}\frac{Z_a Z_b}{\mid \vec{R_a} - \vec{R_b} \mid} \tag{II.18}$$

Le mouvement des électrons est ainsi découplé de celui des noyaux et l'équation Schrödinger du système se sépare en deux équations :

Équation de Schrödinger nucléaire donnée par :

$$H_N\Psi(\vec{R_1},\ldots,\vec{R_N}) = E_N\Psi(\vec{R_1},\ldots,\vec{R_N}) \tag{II.19}$$

Et celle correspondante au système électronique :

$$H_e\Psi(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_{Ne}}) = E_e\Psi(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_{Ne}}) \tag{II.20}$$

A présent, le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique :

$$\left\{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_e}\vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{a=1}^{N_n}\frac{Z_a}{\mid \vec{r_i} - \vec{R_a} \mid} + \sum_{i=1}^{N_e}\sum_{j>i}^{N_e}\frac{1}{\mid \vec{r_i} - \vec{r_j} \mid}\right\}\Psi(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_{Ne}}) = E_e\Psi(\vec{r_1},\ldots,\vec{r_{Nn}}) \tag{II.21}$$

Analytiquement, cette équation est impossible à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [83] .

2.2.2 Approximation de Hartree

L'approximation introduite par Hartree [84] en 1928, base sur l'hypothèse d'électron libres. Elle consiste à substituer le système à N_e électrons en interaction par un système à N_e électrons indépendants, les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres (leur mouvement est décorrélé) et évoluent dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (champ moyen). Le Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} H_i \tag{II.22}$$

Où :

— H_i : est le Hamiltonien mono-électronique.

Hartree a introduit la notion d'orbitales moléculaires et atomiques appelées spin-orbitales à chaque électron correspond une orbitale ; La fonction d'onde multiélectronique $\Psi(r_1, r_2, \ldots, r_{ne})$ du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes des particules de spin-orbitales mono-électroniques supposées normalisées (Hartree) [85] :

$$\Psi(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \prod_{i=1}^{N}\Phi(x_i) = \Phi_1(x_1)\Phi_2(x_2)\ldots\Phi_N(x_N) \tag{II.23}$$

— Les fonctions mono-électroniques sont appelées orbitales non anti-symétrique

$$\Psi\{\vec{r_1},\ldots,\vec{r_{Ne}}\} = \prod_{i=1}^{Ne}\Phi(\vec{r_i}) \tag{II.24}$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons est réduit à celui de la résolution de l'équation de Schrödinger à un seul électron :

$$\left[-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r})V_H^i(\vec{r})\right]\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}) \tag{II.25}$$

Où :

— $U_i(\vec{r})$: le potentiel extérieur des noyaux, donné par :

$$U_i(\vec{r}) = -\sum_{a=1}^{Nn}\frac{Z_a}{\mid \vec{r_i} - \vec{R_a} \mid} \tag{II.26}$$

— V_H^i : le champ moyen des autres électrons appelé potentiel de Hartree, donné par :

$$V_H^i(\vec{r}) = \int \frac{\rho\vec{r'}}{\mid \vec{r_i} - \vec{r'} \mid} d\vec{r'} \tag{II.27}$$

— $\rho(\vec{r})$: représente la densité électronique, donné par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1,j>\neq i}^{N_e} \mid \Phi(\vec{r}) \mid^2 \tag{II.28}$$

La somme du $U_i(\vec{r})$ et V_H^i est regroupée dans un potentiel effectif V_{eff}.

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_r^2 + V_{eff}^i(r,R)\right]\Phi_i(r) = \varepsilon_i\Phi_i(r) \tag{II.29}$$

L'ensemble de N équations différentielles partielles couplées peut être résolue en minimisant l'énergie par rapport à un ensemble de paramètres variationnels dans une fonction d'onde d'essai ou alternativement, en recalculant le potentiel effectif en utilisant les solutions de cette équation, et en résolvant l'équation de Schrödinger à nouveau. Cette procédure doit être répétée jusqu'à la fonction d'onde d'entrée et sortie (ou le potentiel) sont identique, c'est à-dire l'auto-cohérence a été atteinte.

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche celui d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [85]. Elle a des conséquences importantes :

— La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.

— Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

— Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette dernière conséquence étant plus grave que les premiers cas, lorsqu'on fait un échange de deux électrons, il est raisonnable que la fonction d'onde doive être antisymétrique [86].

Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de Pauli cela a conduit à une approximation de « Hartree- Fock » [87] prenant en considération la polarisation en spin (principe d'exclusion de Pauli) pour résoudre l'équation de Schrödinger.

2.2.3 Approximation de Hartree -Fock

En 1930, Fock [88] a montré, que les équations de Hartree négligent un terme très Important ; C'est le terme d'échange. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi\left(\vec{r_2},\vec{r_1},\ldots,\vec{r_n},s_2,s_1,\ldots,s_n\right) = -\Psi\left(\vec{r_2},\vec{r_1},\ldots,\vec{r_n},s_2,s_1,\ldots,s_n\right) \tag{II.30}$$

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour résoudre ce problème en tenant compte du spin des électrons dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Slater est connue par cette méthode [89]. Les fonctions d'onde de Hartree sont remplacées par un déterminant de Slater qui fait apparaître le principe d'exclusion de Pauli. Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes poly-électroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater qui est d'ordre N formé sur N fonctions d'onde distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [90], ce déterminant est exprimé comme suit :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \mid \Phi_i(x_1)\Phi_j(x_1)...\Phi_K(x_N) > = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_i(x_1) & \Phi_j(x_1) & \cdots & \Phi_K(x_1) \\ \Phi_i(x_2) & \Phi_j(x_2) & \cdots & \Phi_K(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_i(x_N) & \Phi_j(x_N) & \cdots & \Phi_K(x_N) \end{vmatrix} \tag{II.31}$$

Ainsi il est donné sous la forme développée suivante :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{P_q} Pq \left\{ \Phi_i(x_1)\Phi_j(x_2)\Phi_k(x_N) \right\} \tag{II.32}$$

Où :

— P_q est un opérateur de permutation et Pq est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

— Le facteur $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ assure la réalisation de condition de normalisation comme pour le spin orbital. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé : Le déterminant de Slater s'écrit :

$$\langle \Psi^s \mid \Psi^s \rangle = 1 \tag{II.33}$$

$$\Psi^s(\vec{r_1}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_n}, s_1, s_2, \ldots, s_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r_1}, s_1) & \Phi_2(\vec{r_1}, s_1) & \cdots & \Phi_n(\vec{r_1}, s_1) \\ \Phi_1(\vec{r_2}, s_1) & \Phi_2(\vec{r_2}, s_2) & \cdots & \Phi_n(\vec{r_2}, s_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(\vec{r_n}, s_n) & \Phi_2(\vec{r_n}, s_n) & \cdots & \Phi_n(\vec{r_n}, s_n) \end{vmatrix} \tag{II.34}$$

Où :

— r et s sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Si on échange deux lignes le signe est changé (principe d'antisymétrie) .

Si deux colonnes sont identiques, la fonction est nulle (principe d'exclusion de Pauli) .

— La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c'est-à-dire le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

$$\left\{ -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right\} \Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Phi_i(\vec{r}) \tag{II.35}$$

Où :

— $V_x(\vec{r})$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$:

$$V_x(\vec{r})\Phi_i(\vec{r}) = \sum_{j\neq i}^{N_e} \int d\vec{r'} \frac{\Phi_j^*(\vec{r'})\Phi_i(\vec{r})}{\mid \vec{r} - \vec{r'} \mid} \Phi_j(\vec{r}) \tag{II.36}$$

Les équations de Hartree-Fock constituent un système d'équations intégré-différentielles couplées et ne peuvent être résolues que de manière auto-cohérente. Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel (L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde Ψ). Pour trouver le Φ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les Φ_i (à condition qu'ils gardent l'orthonormalisé) pour obtenir l'énergie minimale [84] :

$$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} E\left[\Phi_{SD}\right] \tag{II.37}$$

Qui est :

$$E_{HF} = min_{\Phi_{SD}} \left\langle \Phi_{SD} \mid \hat{T} + \hat{V_{ee}} + \hat{V_{ext}} \mid \Phi_{SD} \right\rangle \tag{II.38}$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe. Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \Phi_{SD} \mid V_{ee} \mid \Phi_{SD} \rangle = E_H\left[\Phi_{SD}\right] E_x\left[\Phi_{SD}\right] \tag{II.39}$$

— Le premier terme est la contribution de Hartree.
— Le deuxième terme est l'intégrale d'échange.

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui est introduite par la forme antisymétrique de Ψ. L'approche HF ne tient pas compte de manière satisfaisant du fait que les mouvements des é sont corrélés, c'est-à-dire que la probabilité de présence d'un autre é est modifié par la présence d'un autre électron. Or, les électrons sont corrélés à un double titre :

— En tant que particules chargées négatives, il se repoussent.
— En tant que fermions, ils se repoussent quand ils sont de même spin.

Ainsi, la présence d'un électron en un point diminue la probabilité de présence d'un second é à proximité, et à plus forte raison d'un autre électron de même spin.

Selon Wigner [91], les interactions électron-électron produisent un terme d'énergie supplémentaire en plus du terme d'échange introduit par Fock (qui est le terme qui diffère les équations de HF à celle des Hartree), c'est le terme d'énergie de corrélation E_{cor} (énergie négative).

L'énergie d'échange et de corrélation est la somme du terme d'échange E_x introduit par Fock et l'énergie de corrélation E_{cor}. Cette énergie, notée E_{xc} , est la différence entre l'énergie totale E_{ex} et l'énergie totale de Hartree E_H [91] .

Il existe N équations de la forme (II.35) (une pour chaque électron), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels U(r) le calcul est donc sans solution en pratiques si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par des approximations successives.

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides [92] .

2.3 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Introduction

Ces dernières décennies, la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) a pris une place essentielle et devenue un outil théorique puissant parmi les méthodes utilisées dans les calculs ab initio pour décrire et analyser les propriétés physique et chimique pour les systèmes complexes notamment pour les systèmes ayants un nombre d'électrons élevé. Pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système(ρ)comme son nom l'indique. Ce qui est avantageux concernant les méthodes DFT est que la résolution de l'équation ne fait intervenir que l'observable (ρ)comme fonction fondamentale qui est définie dans l'espace réel(R^3)au lieu de la fonction d'onde qui dépend, en plus des 3 coordonnées d'espace de chaque particule, de leur état de spin, elle aura donc 4N variables.

Historique

La théorie de la fonctionnelle de la densité [79, 80, 93, 94] constitue une autre alternative à la formulation du problème à N corps. Son origine remonte aux travaux originaux de Thomas [95] et Fermi [96] . Ils sont considérés comme les pionniers à avoir proposer un modèle basé sur l'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système en 1927 au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. Les résultats obtenus étaient inférieurs à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation, donc ce modèle ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis-à-vis des dissociations. En 1930 Dirac [97] a amélioré cette théorie en ajoutant un terme de correction représentant les effets d'échange à la fonctionnelle de Thomas-Fermi, ce terme provient de la densité d'énergie d'échange de gaz homogène d'électrons. Malgré cette amélioration, l'expression de l'énergie totale manque toujours un terme qui inclut les effets de corrélation électronique. En 1938, Wigner [91] a proposé un terme de l'énergie de corrélation.

La DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg, Kohn et Sham en 1964 [98] . Qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité $E[\rho(r)]$. En 1998, Walter Khon fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

2.3.1 Cadre de la DFT

La DFT a pour objectif principale de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Or, la fonction d'onde dépend, en plus des 3 coordonnées d'espace de chaque particule, de leur état de spin. Pour un système à N électrons, la fonction d'onde électronique aura donc 4N variables, la densité est en fonction de trois variables qui la rend plus facile a traité. En utilisant la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant appel qu'à l'observable (ρ) définit dans l'espace (R^3) substituant l'espace à 3N variables où est définit la fonction d'onde de Hartree-Fock. La densité électronique est une grandeur essentielle dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est donc nécessaire de la définir avant d'aborder les fondements de la DFT.

2.3.2 Définition de la densité électronique

Comme les électrons sont considérés des particules indiscernables et indissociables, un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume. Cette probabilité peut être estimé est correspond à la densité électronique (ρ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

La densité électronique (ρ) est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume (ou nombre d'électrons par unité de volume), elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et sur les spins de tous les électrons [79, 80, 93, 94] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \mid \Psi(\vec{r}, \vec{r_2}, \ldots, \vec{r_n}) \mid^2 d\vec{r_2} \cdots d\vec{r_n} \tag{II.40}$$

La densité électronique ρ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand (r) tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \tag{II.41}$$

$$\int \rho(\vec{r} d\vec{r} = N \tag{II.42}$$

— $\rho(\vec{r})$: est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X).
— ρ : en un point d'espace r = (x,y,z) et notée $\rho(\vec{r})$ est égale à $|\Psi_e|^2$, carré du module de la fonction d'onde en ce point.

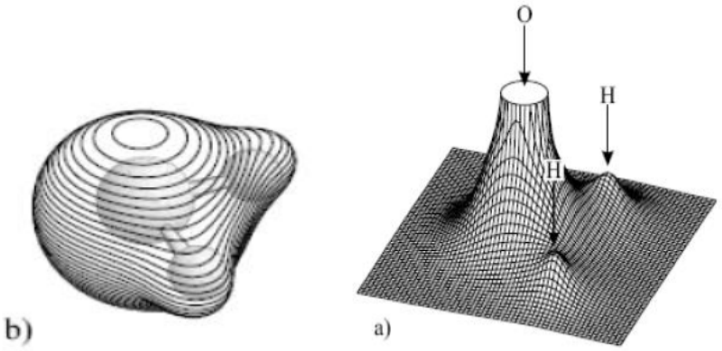


FIGURE 2.1: *Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau.*

— a) Relief carte montrant les valeurs de la densité projetée dans le plan, qui contient les noyaux.
— b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

2.4 Théorèmes d'Hohenberg et Kohn

Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont reformulé la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Tomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est relative à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe V_{ext}(r) tel que celui induit par les noyaux, et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [77] .

2.4.1 Théorème HK1

La densité électronique ρ(r) détermine le potentiel extérieur V_{ext}. Quand on connaît la densité, on connaît le potentiel extérieur.

Dans un potentiel externe V_{ext}(r) (par exemple le champ créé par les noyaux ou encore un champ appliqué), les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique ne dépendent que de la densité électronique totale en chaque point ρ(r). Par conséquent, il existe une relation de bijection entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe V_{ext} (c'est-à-dire l'une semblant être l'image de l'autre) [99] .

La connaissance de la densité détermine V et aussi H, Ψ, N.

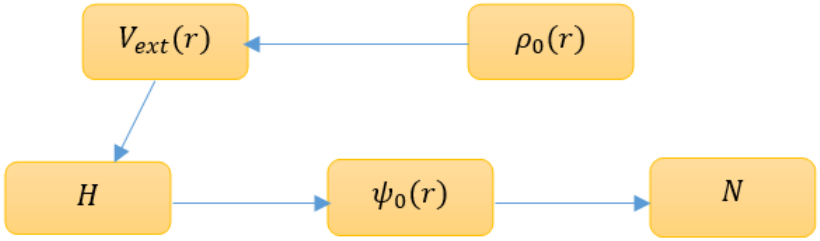


FIGURE 2.2: *Représentation entre la densité de charge, V_{ext} et H.*

L'hamiltonien du système, la fonction d'onde Ψ et toutes les propriétés électroniques qui en découlent sont également déterminés de façon unique. En particulier, l'énergie électronique du système E est une fonctionnelle de la densité :

$$E = E\left[\rho(r)\right] \tag{II.43}$$

2.4.2 Théorème HK2

L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E\left[\rho(r)\right]$, et le minimum de cette énergie (énergie de l'état fondamental) correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(r) = \rho(r)$, toutes les propriétés d'un système dans son état fondamental sont complètement déterminées par sa densité, elle-même étant obtenue par un principe variationnel appliqué à la fonctionnelle d'énergie du système E(ρ).

Pour un système de N électrons et un potentiel extérieur V_{ext}, la fonctionnelle $E(\rho)$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$:

$$E(\rho_0) = minE[\rho(r)] \tag{II.44}$$

Il existe une fonctionnelle universelle $F[\rho]$, exprimant l'énergie d'un système de noyaux et d'électrons en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe V_{ext} permettant d'écrire l'énergie de système sous la forme :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HX}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}\rho(\vec{r})d\vec{r} \tag{II.45}$$

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle :

$$E(\rho_0) = minE(\rho) \tag{II.46}$$

Connaitre la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ conduit à la détermination de la densité et l'énergie totale de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$et que cette fonctionnelle demeure inconnue à ce jour. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique $T_e[\rho(r)]$ et d'échange - corrélation E_{xc} restent toujours inconnues. Puisque la contribution da premier terme à l'énergie totale est important il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc}. Une solution a été établit pour résoudre ce problème dans le cadre des équations de Kohn et Sham pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.5 Les équations de Kohn et Sham

Puisqu'il existe une solution unique pour la densité de l'état fondamental, il ne manque plus que la façon de calculer cette densité. Les équations de Kohn-Sham publiées en 1965 [100], ont permis de faire de la DFT un outil pratique et la transformée en un mécanisme concret pour obtenir l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique. C'est en 1967 que Walter Kohn et Lu Sham proposent de ramener le problème à un système d'équations mono-électroniques pouvant être résolu de la même manière que la méthode Hartree-Fock (la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle). Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système, une nouvelle fonctionnelle a été introduite dite universelle comme elle ne dépend pas du système électronique F_{HK}. Cette fonctionnelle regroupe 2 termes ($T_{ee}tV_{ee}$) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de N électrons interagissant est inconnue. Kohn et Sham ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité que le système d'électrons en interaction. Cette approche conduit à une correspondance exacte entre la densité, l'énergie d'état fondamental d'un système réel (construit de plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel) et un système fictif (construit de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif). La densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans le système fictif.

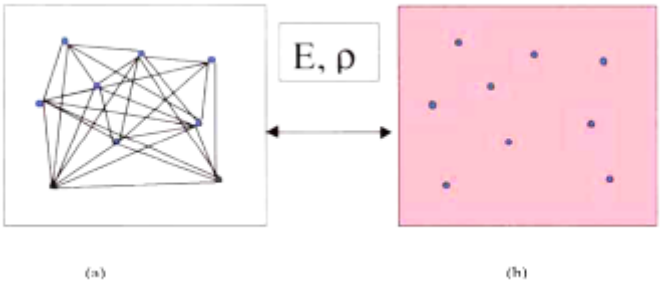


FIGURE 2.3: *a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle. b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [3].*

Le concept consiste à écrire l'hamiltonien de système interagissant en une somme de termes non interagissant (facilement évaluable) plus un terme contenant toutes les interactions (difficile à résoudre).

L'approche de KS repose sur deux hypothèses :

— **Hypothèse 1** : la représentation de la densité exacte de l'état fondamental du système interagissant par la densité de l'état fondamental du système fictif.

— **Hypothèse 2** : le choix d'hamiltonien fictif est de tel façon d'avoir l'opérateur cinétique habituel et un potentiel local effectif $V_{eff}(r)$ agissant sur un électron au point r.la densité du nouveau système est donnée par une somme de l'ensemble des orbitales occupées :(au lieu de l'intégrale sur toutes les variables de l'espace).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \mid \Psi_i(\vec{r}) \mid^2 \tag{II.47}$$

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r\prime})}{\mid \vec{r} - \vec{r\prime} \mid} d\vec{r}d\vec{r\prime} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \tag{II.48}$$

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r\prime})}{\mid \vec{r} - \vec{r\prime} \mid} d\vec{r}d\vec{r\prime} \tag{II.49}$$

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N} \left\langle \Phi_i \mid -\frac{\nabla^2}{2} \mid \Phi_i \right\rangle + \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r\prime})}{\mid \vec{r} - \vec{r\prime} \mid} d\vec{r}d\vec{r\prime} + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \tag{II.50}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n} \mid \Phi_i \mid^2 \tag{II.51}$$

L'état des électrons libres est décrit par le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ pris en compte La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + E_{ee} - \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r\prime})}{\mid \vec{r} - \vec{r\prime} \mid} d\vec{r}d\vec{r\prime} \tag{II.52}$$

Hypothèse 2 introduisant l'hamiltonien de KS qui est un hamiltonien adjoint pour le système fictif ayant une forme similaire à un hamiltonien de système interagissant :

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \tag{II.53}$$

Où :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_i^{\,2} + V_{eff}(\vec{r}) \tag{II.54}$$

L'opérateur cinétique habituel et un potentiel local effectif $V_{eff}(r) = V_{KS}(r)$ (dite le potentiel de Kohn-Sham) agissant sur un électron au point r.

Les équations de KS sont obtenues en insérons H_{KS} dans les équations de Schrödinger tell que :

$$(H_{KS}(r) - \varepsilon_i)\Psi_i(r) = 0 \tag{II.55}$$

On a utilisé 3 équations de KS pour traiter le problème, débutant par :

— La 1^{ere}où on a défini le potentiel effectif dans lequel baignent les électrons : V_{eff} .

— Le2^{eme} est utilisé pour obtenir les orbitales de KS en utilisant V_{eff} dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques {equation (1.55)}.

— La 3^{eme} indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono-électroniques {equation (1.51)}.

Ces 3 équations doivent être résolues de manière auto-cohérente par des méthodes itératives (souvent appelées **SCF** : Self Consistent Field en anglais).

En considérant un système fictif d'électrons sans interaction dans un potentiel effectif à une particule V_{eff}.cette méthode nous conduit à l'obtention des équations auto-cohérentes semblables aux équations Hartree-Fock ou la densité du système est obtenue par la recherche d'un déterminant de Slater construit avec les orbitales ϕ_i .

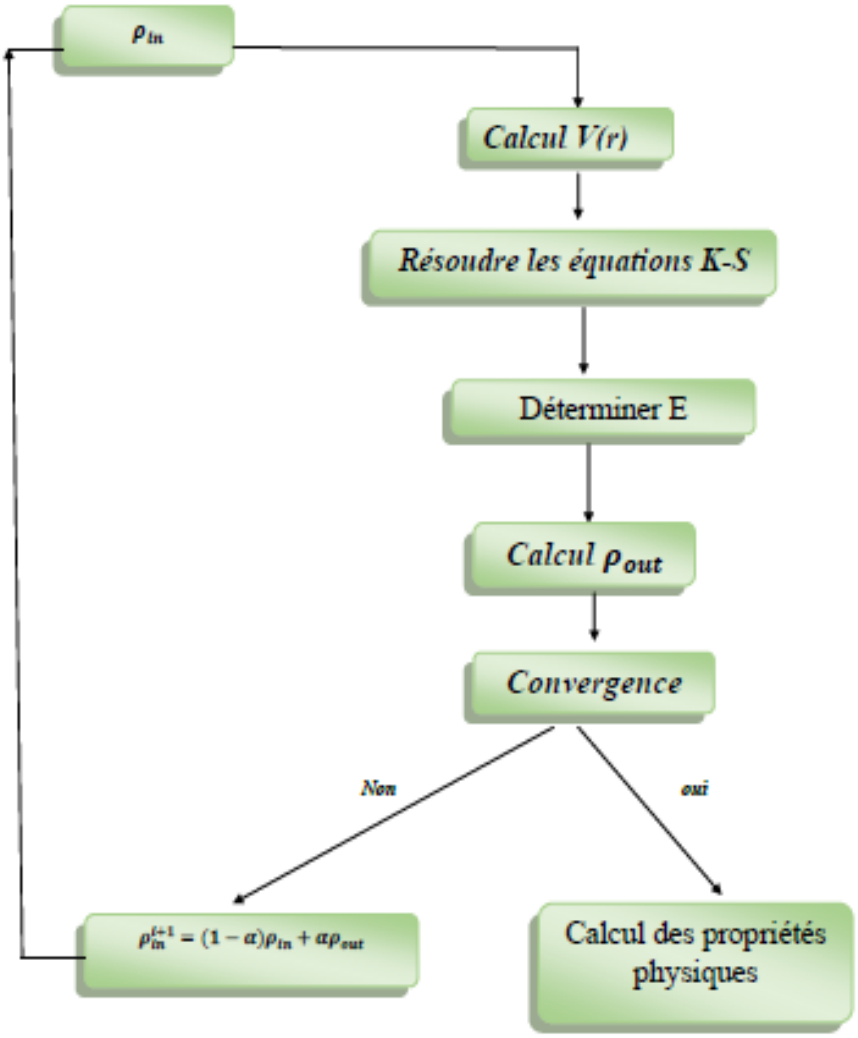


FIGURE 2.4: *L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité [5].*

Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique la forme analytique du potentiel d'échange-corrélation reste inconnue. Notons que V_{xc} est donné par la dérivée de la fonctionnelle :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \tag{II.56}$$

Plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la fonction d'onde sera connue avec précision, plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Pour ce fait, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle parmi eux les approximations : LSDA, GGA et LDA+U...

2.6 Traitement du terme de l'échange et de corrélation

Le système doit être décrit plus précisément que possible, de ce fait, il faut approcher l'expression du fonctionnelle d'échange et corrélation de telle manière qu'il satisfait cette description La partie inconnue dans la fonctionnelle densité $E[\rho]$ à été réduite à la fonctionnelle universelle de Hartree-Fock (FHK) et finalement à une énergie d'échange et de corrélation E_{xc}. Ce dernier regroupe les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques (T_{ee}, V_{ee}).

Dans ces deux termes il faut prendre en considération les corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un attitude collectif dirigé par deux principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques sont gouvernés par le spin donc ils sont d'échelles quantiques et sont prises en compte dans E_{xc}. La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés.

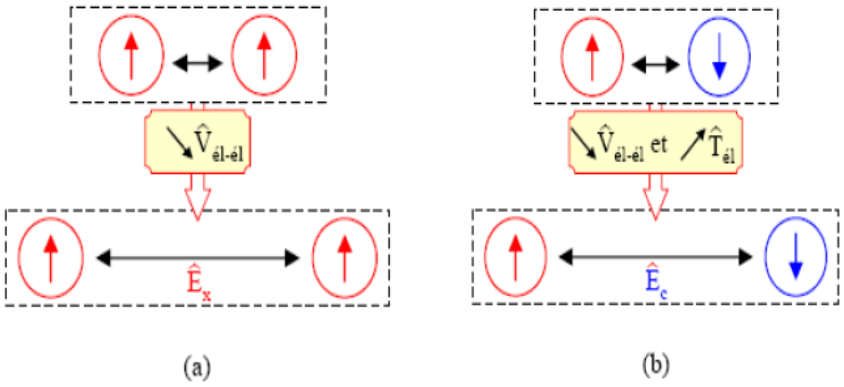


FIGURE 2.5: *Représentation des effets d'échange et de corrélation [2].*

2.7 Approximations de la fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution des équations de Kohn-Sham dans le but de déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange corrélation, dont l'expression analytique reste malheureusement inconnue. Il est donc indispensable d'en donner une forme approchée. Nous allons présenter deux célèbres approximations permettant d'estimer ce fameux potentiel : l'approximation de la densité locale ou LDA et l'approximation du gradient généralisé ou GGA.

2.7.1 Approximation locale de la densité

L'approximation la plus simple qui présente la continuité de la démarche de Kohn et Sham [101] est celle de la **LDA** (Local Density Approximation). Les deux auteurs ont

souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène où la densité $\rho(r)$ est localement uniforme ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit :

$$E_{xc} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \tag{II.57}$$

Où :

— $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron.

Le système est assimilé à un nuage d'électrons de densité constante qui fluctue assez lentement à l'intérieur du système étudié. Cette énergie peut être décomposée en une somme de deux termes ; $\varepsilon_x(r)$ (l'échange) et ε_c(r) (corrélation). Par conséquent on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [102] pour le gaz homogène d'électrons :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[n] = \varepsilon_x^{hom}[n] + \varepsilon_c^{hom}[n] \tag{II.58}$$

$$\varepsilon_x(\vec{r}) = c_x\rho^{\frac{1}{3}} \tag{II.59}$$

Où :

$$\varepsilon_x[n] = -\frac{3}{4\pi r_s}\left(\frac{9\pi}{4}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{II.60}$$

Avec :

— $r_s = (\frac{3}{4\pi n})^{\frac{1}{3}}\frac{1}{a_0}$, où a_0 : est le rayon de Bohr, n la densité de gaz d'électron homogène.

$$1Hartre = 27.211eV$$

Pour l'énergie de corrélation, des valeurs sont disponibles via les calculs de Monte-Carlo quantiques établi par Ceperly [103] et par Ceperley et Alder [104] dont les résultats peuvent être interpolés afin d'obtenir une forme analytique. De nombreuses fonctions ont été proposées pour décrire $\varepsilon_c[n]$ les plus célèbres sont : Hedin-Lundqvist [102], Perdew-Zugner [105] ou Vosko, Wilk, Nusair (**VWN**) [106] et par Perdew et Wang (**PW**) [107].

L'approximation LDA se justifie dans deux cas limites : lorsque la densité électronique varie lentement et lorsque la densité est très grande. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, comme le montre le tableau ci-dessous.

TABLE 2.1: *Les résultats donnés par LDA pour quelques grandeurs [2].*

Quantité	**Erreur de LDA**
Longueur de liaison	$\cong$ 1%
Fréquence de vibration	Quelque %
Constante d'élastique	Quelque %
Energie de cohésion	$\cong$ 15 %
Barrière d'énergie	$\cong$ 20 %
Gap	$\cong$ 100 %
Largeur de bande occupée	Quelque %

Mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes.

L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [92] , ainsi ceux de Moruzzi et al [93] . En particulier, l'approximation

LDA est mieux adaptée pour les systèmes périodiques fortement liés [94] . Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (**LSDA** : Local Spin Density Approximation).

2.7.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

La **LSDA** (local spin Densité Approximation) a été utilisé par KOHN et SHAM dans le cas des matériaux magnétiques où le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à LSDA [108, 109] afin de rendre compte des effets de polarisation de spin et tient en considération l'énergie d'échange et corrélation. Pour les systèmes magnétiques, les propriétés de l'état fondamental sont dues à la différence de population des niveaux de spin haut et bas. Il faut distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle du deux densités de spin (cas des spins orientés vers le haut (spin-up) et ceux orientés vers le bas (spin-down)), à savoir $\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin up(↑)et down(↓). L'équation de la LDA se met sous cette forme :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}\left[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})\right] d^3\vec{r} \tag{II.61}$$

Avec :

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \tag{II.62}$$

Et :

— $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène.

Il y a donc deux équations de Kohn-Sham, qui sont de la forme :

$$\mid -\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\uparrow} \mid \Psi_i = \varepsilon_i^{\uparrow}\Psi_i \tag{II.63}$$

$$\mid -\frac{\Delta}{2} + V_{eff}^{\downarrow} \mid \Psi_i = \varepsilon_i^{\downarrow}\Psi_i \tag{II.64}$$

Avec :

$$V_{eff}^{\uparrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_{\uparrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \tag{II.65}$$

Et :

$$V_{eff}^{\downarrow}[\rho(r)] = V_{ext}[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + \frac{\delta E_{xc}}{\delta\rho_{\downarrow}}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] \tag{II.66}$$

2.7.3 Approximation LSDA+U

La LSDA traite correctement les effets de la corrélation pour les systèmes ayant une densité électronique presque homogène qui n'est pas le cas pour des composées comme les isolants de Mott tels que les oxydes de métaux de transition et de terres rares où la LSDA est insuffisante comme elle ne prend pas compte des effets de corrélation existant dans les couches $3d$ (métaux de transition) et $4f$ (terres rares) partiellement remplies. Il est necessaire donc de modifier cette méthode en l'ajoutant le terme d'interaction coulombienne de type Hubbard.

Ce paramètre de Hubbard [110, 111] est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \tag{II.67}$$

Où :

— E_U : ajouté au terme d'échange et de corrélation E_{xc}, de la DFT.

— n_i : le nombre d'occupation des orbitales $i = m_i, \sigma$ dans l'état l.

A l'origine, cette méthode est connue sous le nom LDA+U, fut développé pour rendre compte aussi du caractère isolant dans les isolants de Mott.

2.7.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans un système réel la densité est spatialement, inhomogène. Elle n'est non seulement pas uniforme mais elle peut varier rapidement dans l'espace. L'approximation du gradient généralisé, **GGA** [112] pour 'Generalized Gradient Approximation' pris en considération ces variations et tient compte du gradient de la densité électronique dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} pour étendre le terme purement local considéré par la LDA. L'énergie d'échange-corrélation, dans ce cadre, s'exprime [113] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r))dr \tag{II.68}$$

Où :

— $\varepsilon(\rho(r), \nabla\rho(r))$ Étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gardien.

Comme le terme en LDA et LSDA est paramétrée, ε_{xc} doit être aussi paramétrée sous forme analytique. Il existe de nombreuses paramétrisations de la fonction ε_{xc} en GGA. On retiendra plus particulièrement la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (**LYP**) [114] et la fonctionnelle d'échange de Becke (**B88**) [115] et celle de Perdew Burke-Ernzerhof (**PBE**) [112] , ces deux derniers sont dérivés des principes de la mécanique quantique, ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (**PW91**) [116] modifed PerdewWang [117] ; ces dernières sont construites empiriquement par interpolation numérique de résultats expérimentaux. Les fonctionnelles semi-locales (GGA) disponibles sont :

— Pour la partie échange :**B88** , **PW86**, **PW91**.

— Pour la partie corrélation :**P86**, **PW91**,**LYP**.

La GGA permet de corriger les insuffisances de la LDA et peut s'avérer plus efficace dans de réactions chimiques [118–120] . Elle est plus, mieux appropriée que la LDA pour d'écrire les énergies de liaisons des molécules [121,122] et des solides [123–125] . Avec l'approximation de la GGA-PBE, on obtient des résultats de calculs correctes pour les matériaux de transition et une meilleure description de leurs propriétés magnétiques [126–128] .

2.7.5 L'approximation GGA+U

Le problème qui se pose dans l'approximation de KOHN et SHAM et le fait qu'il y a des méthodes non symétriques développés pour améliorer les fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les problèmes sont plus durs dans les matériaux où les électrons ont tendance d'être localisé et fortement en interactions, tel que la transition métal-oxyde. Ces systèmes expliquent le phénomène associé à la corrélation tel que les transitions métal-isolant [129] .La GGA+U (Anisimov, et al 1991) [130] a été proposée pour améliorer les résultats dans le cadre de la corrélation], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec

le terme de répulsion d'Hubbard U (répulsion coulombienne) [131] .les modèles qui sembles plus convenables pour traiter les systèmes fortement corrélés sont ceux de types Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [132] ou d'impureté d'Anderson [133] . L'opposition entre l'énergie cinétique et la répulsion de Coulomb U entre les électrons appartenant à un même atome est explicitement exprimé dans Le modèle de Mott-Hubbard. La nature de localisation d'un électron est déterminée par le rapport entre ces deux énergies.

2.8 Les fonctionnels hybrides

L'observation que la LDA et la GGA s'opposent à la méthode de Hartree-Fock motive un développement des approximations qui combinent les deux approches, cela a donné naissance à des fonctionnels dites hybrides qui ont constitué une avancée importante dans le domaine du traitement de l'énergie d'échange-corrélation. Ces fonctionnels mélange dans la partie d'échange de la fonctionnelle des proportions variables d'échange provenant de la théorie Hartree-Fock (et appelé échange exact) avec la corrélation et l'échange de la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation s'écrit :

$$E_{xc}^{Hyb} = \alpha E_x^{HF} + (1-\alpha)E_x^{LDA} + E_x^{GGA} + E_c^{LDA} + E_c^{GGA} \tag{II.69}$$

C'est ainsi le cas de la F_{xc} notée **B3LYP**. La fonctionnelle hybride B3LYP regroupe la fonctionnelle d'échange de Hartree-Fock, la fonctionnelle corrélation de la DFT et des paramètres empiriques. L'énergie d'échange-corrélation dans le cas de la fonctionnelle hybride B3LYP (constituée de la fonctionnelle **B88** à trois paramètres et de la fonctionnelle de corrélation **LYP** de Lee, Yang et Parr s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}^{Hyb} = E_{xc}^{LDA} + a_0\left(E_x^{HF} + E_x^{LDA}\right) + a_x\left(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}\right) + a_c\left(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}\right) \tag{II.70}$$

Ce genre de fonctionnelle sont appelées fonctionnelle hybrides. Elles donnent d'excellents résultats, notamment dans l'étude des complexes organométalliques de métaux de transition [81] .

2.9 Résolution de l'équation de Kohn-Sham

Les équations de Kohn Sham sont résolues par une technique itérative dite auto-cohérente, visant à diagonaliser la matrice de l'hamiltonien. Pour cela, on a choisi une densité de charge électronique initiale, un potentiel v(t) et une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de KS qui ont la forme :

$$\Phi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij}\Phi_j(\vec{r}) \tag{II.71}$$

Où :

— C_{ij} : sont les coefficients de développement.

— Φ_j : sont les fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui sont censées à minimiser l'énergie totale. On résout les équations de Kohn-Sham pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin. Cette résolution se fait, comme c'est indiqué au-dessus, d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent schématisé par l'organigramme de **Fig 2.6**. Cette procédure itérative est poursuivie jusqu'à ce que la convergence d'énergie ou de charge soit réalisée. Une fois la convergence atteinte, on accède à l'énergie de l'état fondamental du système.

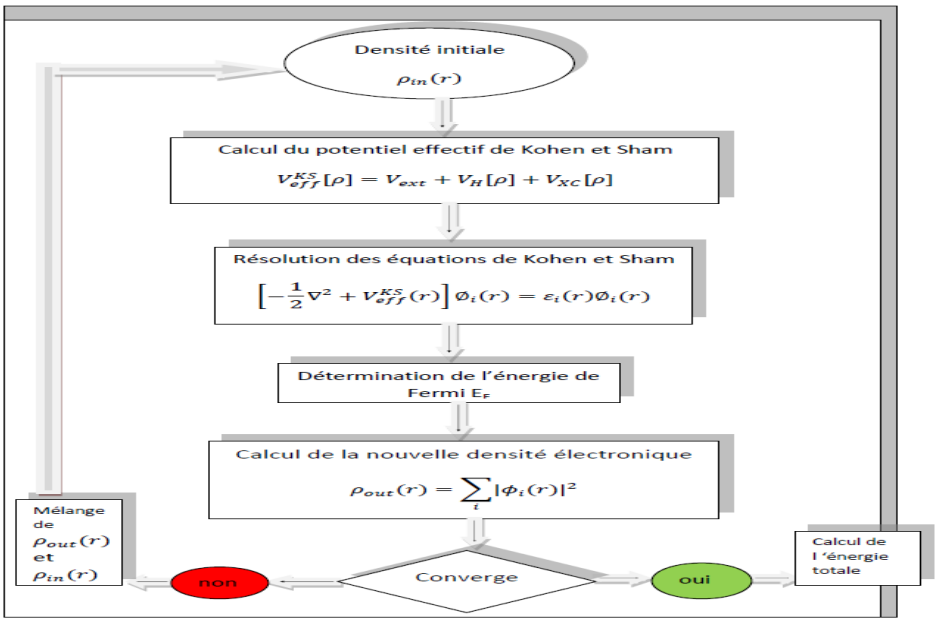


FIGURE 2.6: *Diagramme de la résolution des équations de Kohn-Sham [9].*

La **Fig 2.7** montre les différents choix d'implémentations des méthodes citées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité à partir de l'équation de Schrödinger.

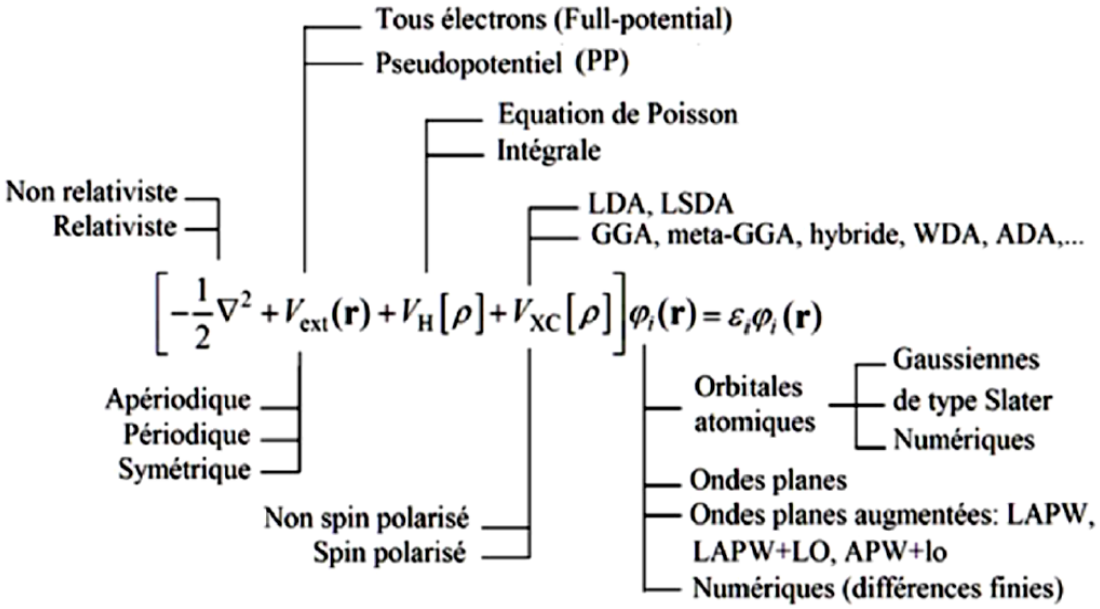


FIGURE 2.7: *Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT [2].*

2.10 Pseudo-potentiels et ondes planes Augmentées et Linéarisées

La résolution des équations de Kohn-Sham pour des atomes de N électrons n'est pas possible numériquement et le temps de calcule augmente très vite. Par ailleurs une grande partie des propriétés physico-chimiques des matériaux ne fait appel qu'au électrons de valence.

Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons de cœur et de remplacer leur effet sur les électrons de valences par un potentiel fictif appelé pseudo-potentiel.

Pour donner une forme algébrique à la fonction d'onde multi-électronique il existe plusieurs méthodes. La plupart d'eux font appel à une décomposition sur une base des fonctions centrées sur les atomes et possédant de ce fait une signification chimique. Ces fonctions sont souvent appelées orbitales. L'ensemble des techniques basés sur la DFT y compris la méthode PP a onde planes proposées pour les solides et de décrire préalablement les orbitales $\Psi_i(r)$ dans une base finie de fonctions $\Phi_\alpha(r)$ et de n'est pas résoudre les équations de KS directement. Les orbitales de KS sont souvent écrites sous forme de combinaison linéaire de ces orbitales de base :

$$\Psi_i = \sum_{\alpha=1}^{M} c_{i\alpha}\Phi_\alpha \tag{II.72}$$

Où :
— $\Phi_\alpha(r)$: fonction de base.
— $C_{i\alpha}$: coefficient de la fonction d'onde.
— M : nombre de fonction de base.

La $C_{i\alpha}$ sont les seules variables dans le problème étant donné le choix de la base. La détermination des $C_{i\alpha}$ pour les orbitales qui le minimise est faite par la résolution des équations self consistante de KS.

Il y a les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomique (LCAO), les méthodes des ondes planes et leurs dérivés (PW) et leur dérivées, les méthodes de type onde plane augmentées (APW) les méthodes LAPW et celles des orbitales muffin tin linéarisé LMTO.

2.10.1 Pseudo-potentiels(PP)

La résolution d'équation de Schrödinger devient difficile lorsque le nombre d'électron à traiter augmente, et le temps de calculs devient très élevé. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiés dans les systèmes ne font appel qu'aux électrons de valences par conséquent il est plus raisonnable de pas traiter explicitement les électrons de cœur et de remplacer leur effet sur les électrons de valence par un potentiel effectif appelé Pseudo-potentiel.

L'idée est de chercher un operateur reproduisant les résultats (forme et énergie d'orbites) d'un calcul précis où tous les électrons sont traités explicitement alors, le hamiltonien de système est remplacé par un hamiltonien de valence noté $\dot{H}$ tell que :

$$\dot{H} = \sum_{i}^{valence}\left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_A\left(-\frac{Z_A}{rA_i+}W_{PS}^A(i)\right) + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{valence}\frac{1}{r_{ij}}\right) \tag{II.73}$$

Où :
— Z_A : charge effective de l'atome A_i .
— $W_{PS}^A(i)$: PP qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome A sur les électrons de valence appliquant cette idée aux équations de KS, les équations deviennent :

$$\left[-\nabla^2 + V_i(r)\right]\Psi_i = E_i\Phi_i \longrightarrow \left[-\nabla^2 + V_S(r) + V_R(r)\right]\Phi_i = E_i\Phi_i \tag{II.74}$$

Où :
— Φ_i : representent les fonctions d'ondes de valences.
— V_R : est le potentiel d'électron de valence.

— V_S : potentiel d'interaction électron-noyau, ces 2 derniers en sommation donnent le Pseudo-potentiel.

$$PP = V_R + V_S \tag{II.75}$$

Ces électrons de valence ayant exactement le même potentiel en dehors.

$$V_{ps} = V_R \;\; ; \;\; r > r_c \tag{II.76}$$

$$\Phi = \Phi_{ps} \;\; ; \;\; r > r_c \tag{II.77}$$

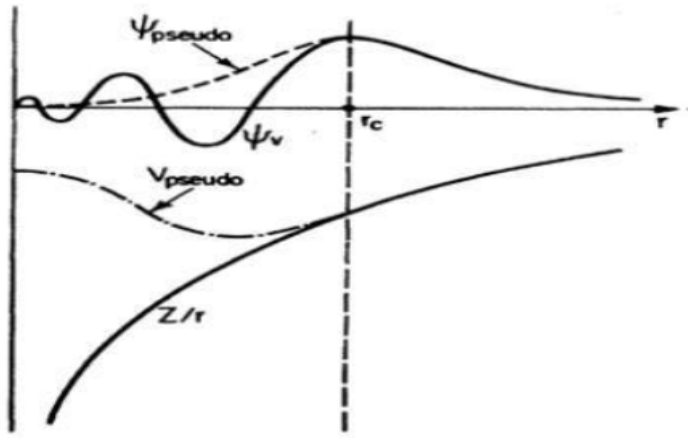


FIGURE 2.8: Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, Φ_V et Φ_{pseudo} respectivement. Les grandeurs réelles sont représentées en traits pleins, les pseudo-grandeurs en pointillés. Le rayon de coupure r_c est matérialisé par la ligne verticale en pointillés [10] .

Pseudo-potentiels à normes conservées

Pour qu'un pseudo-potentiel soit utilisable, il faut que sa densité puisse reproduire, de façon aussi précise que possible, la densité de valence. Le développement de ces PP a permis un traitement plus efficace des é de cœur et une forte réduction de E_{cutt}. Cette méthode exige que la charge enfermée dans la sphère définie par le rayon de coupure r_c doit être la même, qu'elle soit calculée à partir de la pseudo fonction d'onde ou la fonction d'onde réelle.

Le PP est dit à norme conservée [134,135] s'il est construit de façon qu'il respect certaines conditions :

— Les pseudo fonctions d'onde doivent être doux : nécessitent le moindre d'onde plane pour assurer une convergence.
— Le PP doit être transférable : peut être utilisé dans des environnements chimiques différentes.
— Les PP sont construites de sorte à ce qu'ils soient égaux aux fonctions d'onde réelles en dehors d'un certain rayon de coupure. Cependant, si $r \leq r_c$ les fonctions diffèrent des fonctions réelles mais leurs normes sont imposées à être identiques.

$$\int_0^{r_c} dr\ r^2\ \Psi^*_{pseudo}(r)\Psi_{pseudo}(r) = \int_0^{r_c} dr\ r^2\ \Psi^*_v(r)\Psi_v(r) \tag{II.78}$$

Cette dernière condition représente la conservation de la norme.

La conservation de la norme trouve ses limites dans l'étude des systèmes ayant des orbitales de valence localisées (plusieurs ondes planes sont nécessaires pour les décrire au voisinage du noyau).

D'autres classes de pseudo-potentiels ont été proposées pour contourner la contrainte de conservation de la norme. Ce sont les pseudo-potentiels à norme non conservée ou relaxée.

Pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP)

Sont construits par David Vanderbilt [57] en 1990, contrairement aux PP a norme conservée, ils n'obéissent pas à la règle de conservation de norme. Ils sont caractérisés par des pseudo fonctions d'onde lisses dans la région de cœur. L'avantage de ce type de PP réside dans la description des orbitales localisés qui ne demande pas un $E_{cutt} >>$, avec un grand rayon de coupure r_c comparé avec les PP à norme conserves . Ce type de PP exige peu d'onde planes pour la description des fonctions d'ondes et donc un gain de temps de calcul.

Théorème de Bloch et ondes planes

Le théorème de Bloch [136] stipule que dans un cristal parfait, à 0°K, les atomes sont arrangés de manière parfaitement périodique. Cette périodicité est aussi caractéristique du potentiel cristallin, de sorte qu'en un point quelconque r, on peut écrire : $V(r) = V(r + R)$ avec R un vecteur du réseau direct. Cette expression est la condition requise pour utiliser le théorème de Bloch.

En 1929, Bloch démontra qu'une fonction d'onde mon-électronique dans un cristal où le potentiel est périodique peut être écrite sous forme de produit d'onde plane par une fonction d'onde qui à la périodicité de réseau cristallin :

$$\Psi_i(r) = e^{ik.r} f_i(r) \tag{II.79}$$

Où :

— k : est un vecteur d'onde de l'espace réciproque ($1^{ere} ZB$).

— $e^{ik.r}$: l'onde plane.

Le deuxième terme de cette équation est la fonction d'onde périodique au sein de la cellule unitaire peut être écrit : $f_i(r) = f_i(r + R)$ ou (R) : vecteur de translation de réseau direct. Ce terme peut être développé en séries d'onde planes avec des vecteurs d'ondes du réseau réciproque comme suit :

$$f_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{iG.r} \tag{II.80}$$

En combinant les 2 équations en trouve la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'onde planes :

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_G(k) e^{i(KG).r} \tag{II.81}$$

Pour décrire une fonction d'onde mono particule il faudrait logiquement un nombre infini d'onde planes néanmoins en pratique ce nombre est limité par une énergie de coupure notée E_{cutt} . Cette énergie de coupure permet de limiter la base aux ondes planes dont le vecteur $K + G$ verifie :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \mid K + G \mid^2 \leq E_{cutt} \tag{II.82}$$

Où :

— m : est la masse de l'électron.
— E_{cutt} : est grande plus la base est étendue mais plus le temps de calcul est important.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté sur tous les points essentiels et relatifs à notre travail. Ensuit nous avons cité les méthodes des premiers principes (ab-initio), tel que la méthode du pseudo-potentiel(PP)et pseudo-potentiel et ondes planes(PW), en décrivant ses définitions et ses principes.

Chapitre III

Résultats et discussions

Introduction

Aujourd'hui, la base de recherche scientifique est fondée principalement sur deux approches complémentaires : l'expérimentation et la théorie. Il y a toujours néanmoins un inconvénient majeur : la résolution des modèles physiques de façon analytique reste très complexe pour décrire finement les comportements expérimentaux.

La compréhension profonde des propriétés électroniques et mécaniques des matériaux demande la connaissance et l'étude parfaite du milieu physique. A ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'importance essentielle dans les calculs pour la prédiction et la compréhension de leurs différentes propriétés physiques de point de vu microscopique.

Au cours de ce chapitre, nous allons interpréter et analyser les résultats obtenus par les calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de l'alliage Ti_2VSn. Cependant, ces connaissances passent par une bonne compréhension des propriétés fondamentales de cet alliage.

3.1 Code de calcul

3.1.1 Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans le manuscrit ont été réalisés en utilisant le code de modélisation numérique **CASTEP** (Cambridge serial Total Energy package) développé par Payne et al en 1988 [150–152] . Il s'agit d'un code de calcul « ab-initio », logiciel de simulation numérique nommé Materials Studio (MS) commercialisé par Accerlys. Le code CASTEP utilise la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base des pseudo-potentiels et d'ondes planes pour calculer l'énergie totale d'un système donné E_{tot}.

Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'onde plane définie par l'utilisation du théorème de Bloch et des conditions aux limites périodiques (PBC). Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudo-potentiel « ab-initio » avec les deux formulations ; pseudo-potentiel ultra-doux (ultra-soft) et pseudo-potentiel à norme conservée. Des procédures de minimisation direct de l'énergie sont utilisées pour obtenir l'autocohérence de la densité de charge et les fonctions d'onde électroniques correspondante. Seules les orbitales de Kohn-Sham dont le vecteur G appartient à la partie irréductible de la ZB sont calculées, car la densité électronique peut être construite uniquement à partir de ces états, avec une étape de symétrisation qui fait appel aux matrices du groupe d'espace. Une étape de

symétrisation et aussi nécessaire pour les forces et la symétrie permet de réduire de manière importante le temps de calcul , en particulier pour les petites mailles contenant beaucoup de K_{points} CASTEP est efficacement parallélisé en fonction des K_{points} comme mentionné précédemment, CASTEP utilise la méthode permet de Monkhorst-Pack pour l'échantillonnage de la zone de Brillouin [153] Cette méthode permet de générer un quadrillage uniforme de long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de K_{points} de la cellule primitive exercés sur les atomes. Le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés.

3.1.2 Technique SCF de minimisation électronique dans le code CASTEP

Afin de déterminer l'état fondamental électronique des systèmes étudiés, deux algorithmes **SCF** (Self-Consistent Field) sont implémentés dans le code CASTEP : Density Mixing (**DM**) [154] et EDFT [155] . Bien que l'algorithme DM soit généralement plus rapide, ce n'est pas un algorithme variationnel et, de ce fait, il peut être sujet à des instabilités de convergence.

L'algorithme EDFT est vibrationnel mais est généralement plus lent. En particulier en présence des bandes vides. Le choix de l'un ou de l'autre algorithme est gouverné par les difficultés de convergence de caste pour un système donné. Dans l'algorithme DM, la somme des valeurs propres électroniques est minimisée dans le potentiel fixe au lieu de la minimisation est mélangée avec la densité initiale et le processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. A la lumière de ces critères CASTEP supporte quatre méthodes de mixture : mixture linéaire (Linear Mixing), mixture de Kerker (kerker Mixing) mixture de Broyden (Broyden Mixing) et mixture de Pulay (Pulay Mixing) dans l'ordre croissant de robustesse. L'approche basé sur le gradient conjugué (Conjugate Gradient-Based Approach) est utilisée pour minimiser la somme des valeurs propres.

Le code CASTEP supporte également un schéma plus traditionnel pour la relaxation électronique (all bands / EDFT), impliquant la minimisation de l'énergie totale. Les fonctions d'onde électroniques sont projetées en utilisant un jeu de base d'ondes et les coefficients d'expansion varient de façon à minimiser l'énergie totale. Cette minimisation est effectuée en utilisant une méthode de toutes bandes (all-bands) qui permet la mise à jour simultanée de toutes les fonctions d'onde.

Le schéma utilise une technique de gradients conjuguée pré-conditionné [152] . Le principal avantage de la méthode density-mixing est sa robustesse pour les systèmes métalliques, en particulier pour les surfaces métalliques. La technique de minimisation des cellules allongées dans la dimension, qui est la configuration typique pour les calculs de super-cellule sur les surfaces. La technique density-mixing converge aussi bien pour les cas isolants (non conductifs) et les cas métalliques, et offre au moins un facteur de trois dans l'augmentation de la vitesse pour les isolants de taille moyenne.

3.1.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géométries d'équilibre constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'un solide. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent à chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues d'après le théorème de Hellman-Feynman [156, 157] .

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre λ, la dérivée de l'énergie du système par rapport au paramètre λ alors s'écrit, avec E_y :

$$E_y = \langle \Psi_\lambda \mid H_\lambda \mid \Psi_\lambda \rangle \tag{III.1}$$

Le théorème de Hellman-Feynman [158] est :

$$\frac{dE_y}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \langle \Psi_\lambda \mid H_\lambda \mid \Psi_\lambda \rangle + \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle \tag{III.2}$$

Le premier terme de l'équation (III.2) s'annule par le principe variationnel, et nous trouvons le théorème de Hellman-Feynman :

$$\frac{dE_y}{d\lambda} = \left\langle \Psi_\lambda \mid \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} \mid \Psi_\lambda \right\rangle \tag{III.3}$$

L'Hamiltonien total du système dépend para-métriquement des positions nucléaires. Soit un noyau I de position R_I, la force exercée sur lui est :

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\left\langle \Psi \mid \frac{\partial H}{\partial R_I} \mid \Psi \right\rangle = \int d^3 r \rho(r) \frac{Z_I(r - R_I)}{\mid r - R_I \mid} + \sum_{I \neq J} Z_I Z_J \frac{R_I - R_J}{\mid R_I - R_J \mid^3} \tag{III.4}$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les R_I jusqu'à l'énergie soit minimale et $\partial E / \partial R_I = 0$. Ainsi, la méthode de Hellmann-Feynman ouvre la possibilité de rechercher la position d'équilibre des noyaux (ainsi que les paramètres de maille d'équilibre), c'est-à-dire la configuration des noyaux pour laquelle toutes les forces et les contraintes sont nulles. Cette configuration d'équilibre est également celle qui minimise l'énergie totale (statique) du système. Dans le package CASTEP, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé **BFGS** (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon), à partir de la configuration choisie par l'utilisateur pour initialiser le calcul. L'algorithme BFGS permet d'optimiser une cellule en présence de contrainte externe telle que la pression hydrostatique.

L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. La minimisation est effectuée de façon telle que le minimum global d'énergie soit atteint. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soit comparable aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

3.1.4 Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états

Structure de bandes électroniques

La structure de bandes électronique des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électronique est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie). C'est à dire la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure ; car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de dispositifs. Cependant, le gap d'énergie calculé à partir des valeurs propres de Kohn-Sham utilisant la méthode et GGA est sous-estimé par rapport au gap

d'énergie obtenu expérimentalement. En fait, c'est une propriété ou la GGA n'apporte pas d'améliorations.

Afin de déterminer la structure de bandes électronique d'un tel matériau, un calcul de l'énergie à un point (single point energy calculation) est d'abord effectué pour déterminer la densité self consistante de l'état fondamental. Ceci fixe la forme de l'hamiltonien de Kohn-Sham, qui est résolu pour donner les valeurs propres de Kohn-Sham correspondantes. Les valeurs propres sont calculées à un plus grand nombre de K_{points}, le long des directions spécifiques dans la zone de Brillouin, que celle utilisée dans le calcul de l'énergie.

Densité d'états électroniques

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électronique totale (**TDOS**, Total Densité Of States) ou densité d'états électroniques partielle (**PDOS**, Partial Densité Of States). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono-électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [159] et réalisées par projection des orbitales mono-électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d ou f) des atomes constitutifs du système.

La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande n, la densité d'états :

$$N_{n(E)} = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_{n(K)}) \tag{III.5}$$

Où :

$N_{n(E)}$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est déterminé sur toute la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états est basée sur le fait que la $N_{n(E)}dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'ondes pris dans la nième bande dans la gamme d'énergie de E à$(E + dE)$.

La densité d'états totale N(E), est obtenue par sommation sur toutes les bandes. L'intégrale de N(E) de moins l'infini au niveau de fermi donne le nombre total d'électrons dans la maille unitaire dans un système à spin polarisé, des DOS distinctes pour les électrons de spin up et spin down peuvent être introduites. Leur somme produit la densité d'états totale (TDOS) et leur différence est appelée la densité d'états de spin (**SDOS**, Spin Density Of States).

La DOS est un concept mathématique utile, permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

Le code CASTEP utilise un schéma d'interpolation linéaire simplifié développé par Auckland [160] . Cette méthode est basée sur une interpolation linéaire dans des parallélépipèdes formés par les points de jeu de Monkhorst-pack, suivie par l'échantillonnage d'histogramme de l'ensemble résultant des énergies de bandes.

Pour un système donné, la combinaison des PDOS, de la structure de bande et des iso-surfaces de densité électronique associées à chacune de ces bandes forme un outil puissant de caractérisation des propriétés électroniques du système.

3.1.5 Paramètres de calculs

Dans notre travail, nous avons étudié les matériaux Heusler Ti_2VSn en utilisant la méthode de premier principe basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code CASTEP. Nous avons utilisé l'Approximation du Gradient Généralisé GGA-PBE développée par (Perdew, Burk et Ernzerhorf) pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Dans nos calculs, nous avons traité les états :

— **Ti** : [Ar] $3d^2\ 4s^2$;
— **V** : [Ar] $3d^3\ 4s^2$;
— **Sn** : [Kr] $4d^{10}\ 5s^2\ 5p^2$;

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'onde plane par le choix de l'énergie de cutoff (E_{cut})et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de (K_{points}) dans l'espace du réseau réciproque. Le paramètre(K_{points}) dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer.

Puisque les matériaux étudiés dans ce travail possèdent la même structure et ont des paramètres structuraux proches, nous avons utilisé les mêmes critères, (E_{cut}) et (K_{points}), pour les deux matériaux. Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une énergie de coupure de 400 eV qui correspondait à l'ensemble de points de Monkhorst-Pack 11X11X11.

Nous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant le fitting à l'équation d'état de Murnaghan [153] donnée ci-dessous :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)}\left[V(\frac{V_0}{B'})^{B'} - V_0\right] + \frac{B_0}{B'}(V - V_0) \tag{III.6}$$

$$V = V_0\left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{\frac{1}{B'}} \tag{III.7}$$

Où : B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée par rapport à la pression, respectivement. On détermine le module de compressibilité au minimum de la courbe E(V) à partir de la relation suivante :

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{III.8}$$

Et : B' désigne la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

3.2 Structure cristalline

Les composés Full Heusler (X_2YZ) cristallisent dans la structure cubique de type Cu_2MnAl ($L2_1$) dans le groupe d'espace 225 (Fm-3m), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous-réseaux CFC. Les atomes X occupent la position Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés respectivement à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Un réseau de type rock-salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X. Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la **Fig 3.1**.

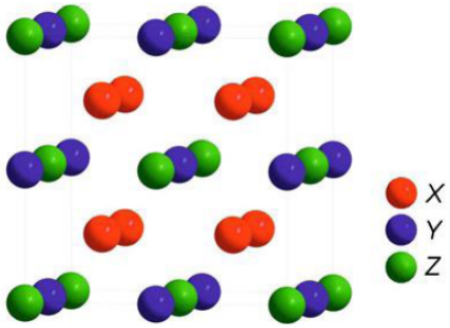


FIGURE 3.1: *La structure zinc blende et leurs relation avec la structure Heusler.*

Parmi les alliages Heusler de type Mn_2YZ, nous avons le Mn_2VAl qui fut le premier qui a été proposé comme un demi-métal ferrimagnétique (HMF) et a été étudié théoriquement et expérimentalement [161, 162]. Plus tard, les structures de bande ont été étudiées dans la série d'alliages de type Mn_2VZ (Z = Ga, Ge, In, Al, Si, et Sn) [163].

Dans ce travail, nous présentons les résultats de notre étude de l'effet de la pression sur les propriétés structurales, magnétiques et électroniques des matériaux ternaires ferrimagnétiques Ti_2VSn [4].

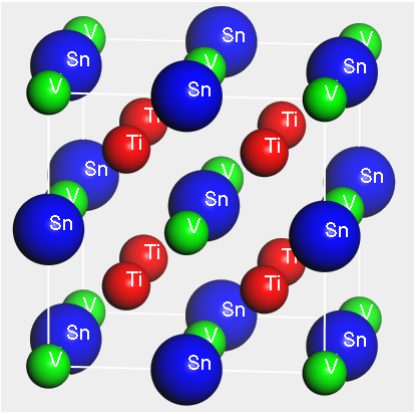


FIGURE 3.2: *La structure Ti_2VSn.*

3.3 Optimisation et test de convergence (E_{cut} et K_{point})

Pour s'assurer que le calcul entamé prend le moindre de temps possible il faut faire une optimisation concernant deux paramètres en premiers : celle de E_{cutoff} qui désigne la plus petite valeur d'énergie pour laquelle on a une convergence et celle de K_{point} qui assure d'avoir aussi une convergence dans les points de haute symétrie.

3.3.1 Variation de l'´energie totale en fonction de l'´energie de coupure E_{cutoff}

L'influence de l'énergie de coupure sur le temps de convergence des calculs joue un rôle très important sur la taille de la base dans laquelle sont décrites les fonctions d'ondes.

La variation de l'énergie totale du système en fonction de l'énergie de coupure est représentée sur la **Fig 3.3**. L'énergie totale du système se stabilise ; elle est minimale pour

une valeur de E_{cutoff} de 400 eV pour le matériau étudié :

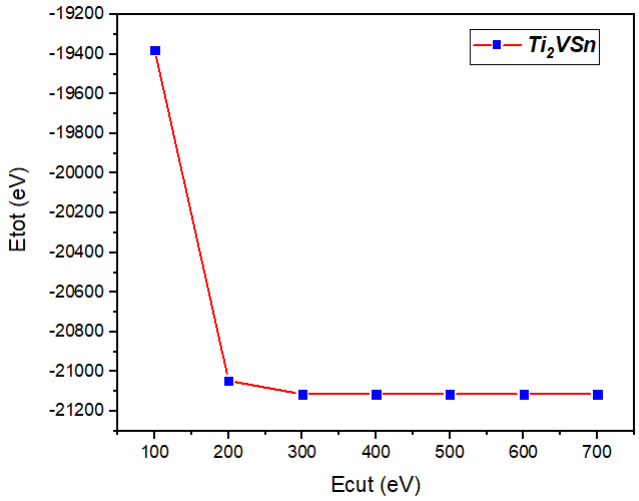


FIGURE 3.3: *Variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour Ti_2VSn.*

3.3.2 Maillage de la première zone de Brillouin

Les calculs des propriétés des systèmes périodiques nécessitent une intégration sur un nombre infini de points k décrivant la zone de Brillouin dans l'espace réciproque. L'échantillonnage des points k sur une grille discrète permet de diviser la zone de Brillouin en petits volumes. Par l'intégration de la zone de Brillouin, on calcule l'énergie totale en fonction de nombre de points (kxXkyXkz). Alors pour un intervalle allant de (07X07X07) jusqu'a (14X14X14) ; on obtient la **Fig 3.4**. Le minimum d'énergie totale est atteint pour un maillage correspondant à (11X11X11).

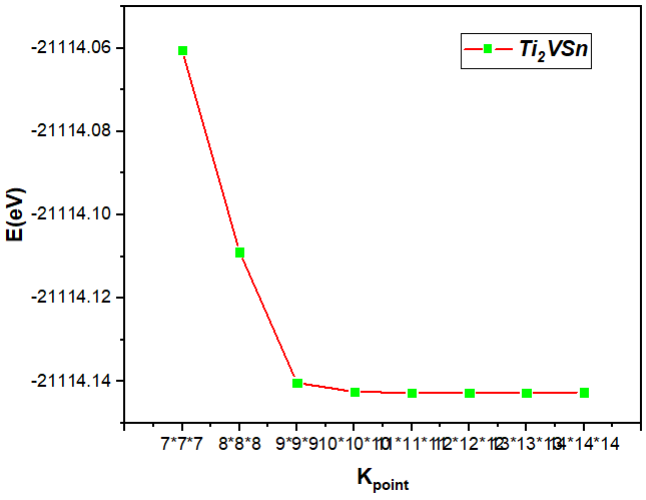


FIGURE 3.4: *Variation de l'énergie totale en fonction du maillagen pour Ti_2VSn.*

3.4 Propriétés structurales

La détermination de la structure d'équilibre est considérée comme l'étape fondamentale dans tout le calcul. Le volume d'équilibre V_0 (et donc le paramètre de maille a), le module de

compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B′ par rapport à la pression. Ces propriétés statiques d'équilibre sont obtenues en calculant l'énergie totale comme fonction de volume en faisant varier le paramètre de maille. L'optimisation géométrique du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume V, chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. En fournissant les courbes E(V), nous obtenons la géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état. Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur l'alliage Ti_2VSn pour l'etat ferrimagnetique (FM) qui est l'etat le plus stable de ces composants comme indiqué en référence [4]. Dans la littérature, il est noter que la différence d'énergie entre les états FM et NM dans leurs paramètres de maille d'équilibre augmente avec le nombre atomique des atomes de l'élément Z. Cela signifie que l'atome Z joue un rôle très important dans la stabilisation de l'état FM.

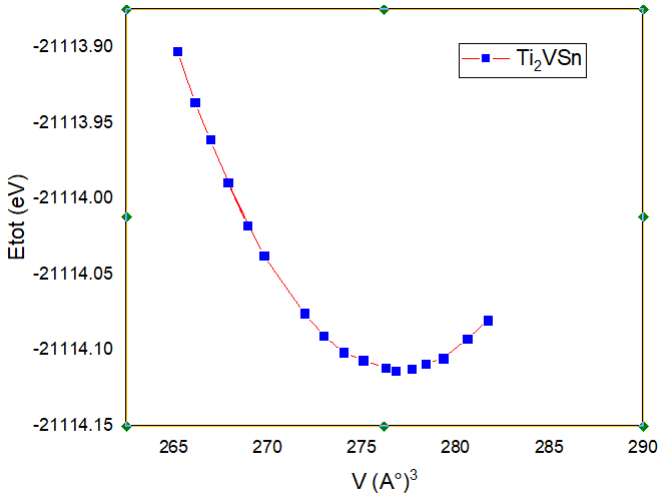


FIGURE 3.5: *Variation du volume $(A°)^3$ en fonction de l'énergie totale (eV) pour le composé Ti_2VSn obtenue avec l'approximation GGA.*

L'état fondamental de la maille est représenté par l'énergie minimale E_0 qui correspond au volume d'équilibre V_0 d'où on tire le paramètre de maille a_0. Les résultats déduits des courbes E(V) : Le paramètre de maille a, le module de compressibilité B et sa première dérivée par rapport à la pression B′ pour le matériau étudié obtenu par la GGA sont donnés dans le tableau **3.1**. Les propriétés structurales sont présentées et comparées à d'autres résultats théoriques et données expérimentales.

TABLE 3.1: *Propriétés d'équilibre : paramètre de maille, a ; module de compressibilité B ;première dérivée du module compressibilité, B′ , V_0 :le volume de cellule unitaire de l'etat fondamentale, E_0 : le minimum de l'energie totale.*

	a_0(A°)	B(GPa)	B′	$V_0((A°)^3)$	E_0(eV)
Présent travail	6.51	116.861	3.398	276.910	-21114.125
référence [4]	6.24	105.33		242.97	-21295.678

Les valeurs calculées du module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression de l'alliage Ti_2VSn sont 116.861 (GPa) et 3,389 respectivement. Selon nos connaisances il

n'existe pas de travaux expérimentaux explorant la dérivée du module de compressibilité de ces composants donc nos résultats représentent une prediction pour ce composé. Ces valeurs sont en bon accord avec d'autres résultats théoriques [4]. La valeur de la constante du réseau pour notre matériau est de 6.51 A° en utilisant la GGA. Cette valeur montre un accord avec celle de la théorie. Nos valeurs théoriques obtenues par la méthode pseudo-potentiel ultrasoft calculées par la fonctionelle GGA-PBE indiquent une surestimation en comparaison aux propriétés théoriques trouvés dans la litterature [164].

3.5 Effet de la pression sur les propriétés électroniques

3.5.1 Propriétés électroniques

L'étude de la structure électronique des alliages aide à spécifier son domaine d'application notamment pour les dispositifs de la spintronique. Cette étude repose essentiellement sur le calcul de la largeur du gap énergétique et son type, direct ou indirect, ainsi que sa variation selon la composition de l'alliage. Autrement dit, les propriétés électroniques du solide (structure de bande, densité d'état et densité de charge) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction, ainsi que de la valeur du gap.

La structure de bande

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. La rassemblance de ces niveaux d'énergie des atomes indépendants dans la structure globale du cristal forme des bandes d'énergie, où ces bandes d'énergie s'appellent les bandes d'énergies « autorisées » qui sont séparées par des zones « interdites », une illustration est sur la **Fig 3.6**.

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

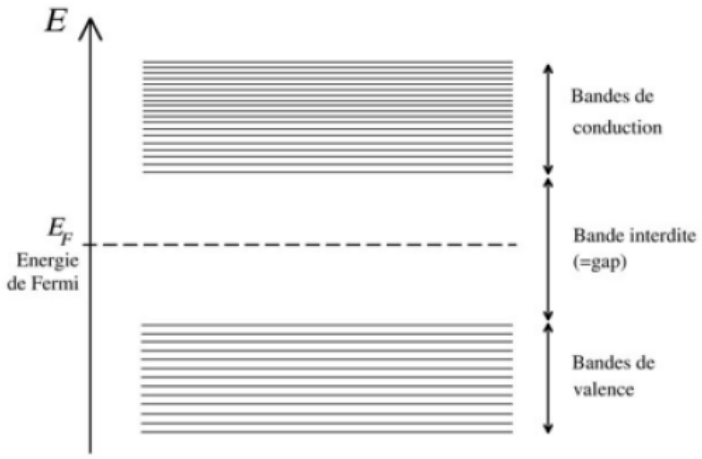


FIGURE 3.6: *Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.*

Le niveau de Fermi constitue la « ligne de séparation », au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau.

En fonction de la largeur des bandes et la position du niveau de Fermi, on obtiendra soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [11].

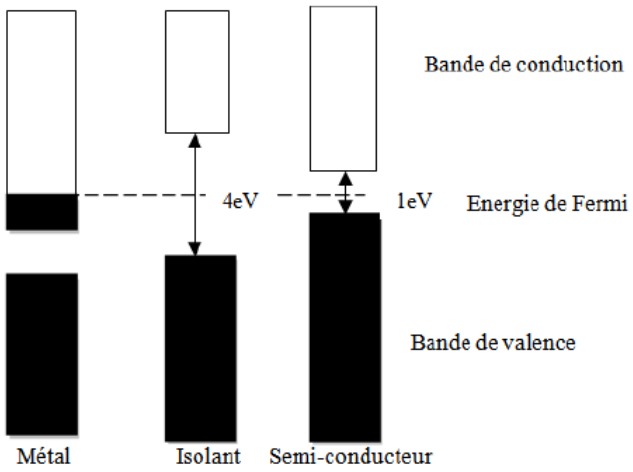


FIGURE 3.7: *Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [11].*

L'alliage Ti_2VSn est un matériau Full Heusler ferrimagnétique [4] à base de valadium. Sa structure de bande est présentée dans ci-dessous. Pour présenter sa courbe on a utilisé la configuration ferrimagnétique qui est la phase la plus stable pour ce composé [4]. Aussi, on a utilisé le paramètre de maille théorique qui est une démarche logique lors d'une étude de premier principe auto-cohérente permettant de comparer les résultats. Nous représentons ainsi les structures de bandes par les structures de bandes des états de spins majoritaires et spins minoritaires.

Comme première étape, on a calculé la structure de bande du composé Ti_2VSn dans son état d'équilibre qui concerne le paramètre de maille d'équilibre. Il y'a un chevauchement entre les bandes de valences et celles de conductions dans les deux états de spins (up , down) ce qui induit que notre matériau est un metal.

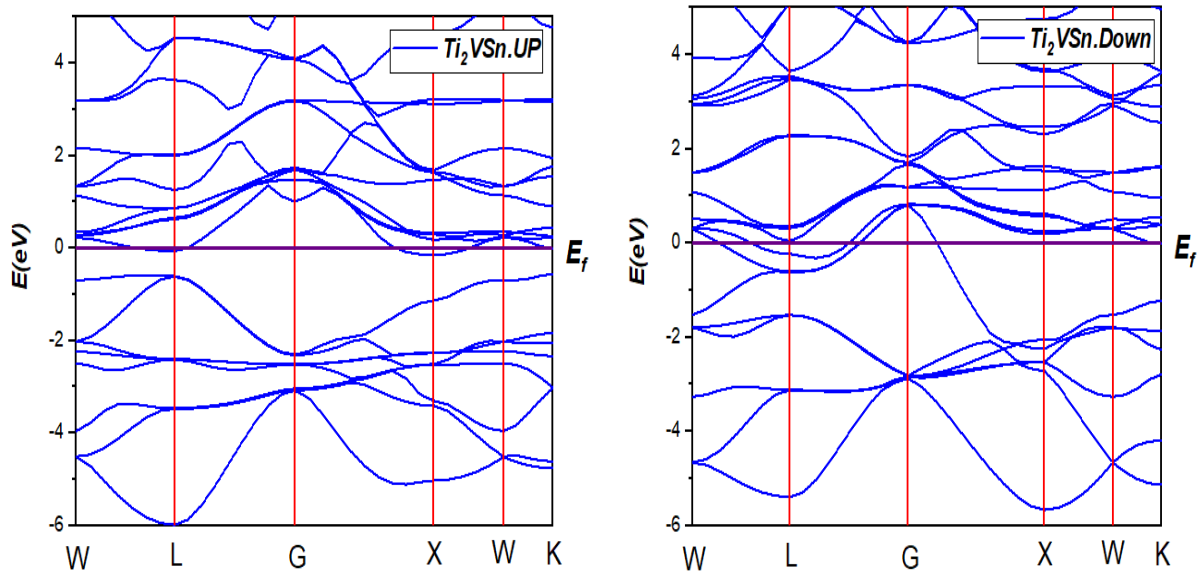


FIGURE 3.8: *Structure de bande de Ti_2VSn à l'équilibre hydrostatique.*

Après avoir finalisé l'étude concernant le paramètre de maille d'équilibre, on revient maintenant à voir comment la variation du paramètre de maille en fonction de la pression peut changer le comportement électronique de ce matériau et si cette variation peut provoquer l'apparition d'un gap.

Dans cette étape, on a étudié l'effet de la pression sur les structures des bandes de notre matériau pour accéder au comportement de bande interdite sous distorsion.

À partir des courbes obtenues de structure de bande sous pression, on déduit que la pression agit directement sur la position du gap, on remarque qu'à la pression P=0GPa, le matériau Ti_2VSn a eu un gap indirect de valeur 0.41(eV) situé au canal des spins majoritaire où le maximum de bande de valence est au point **K** et le minimum de bande de conduction est au point **L** induisant un changement de son caractère électronique principale (métallique) et devenu un demi métal. Tandis qu'à une pression P=25GPa il revient à son état (métal). Ce dernier résultat suggère que l'augmentation de pression est compensée par un changement de gap.

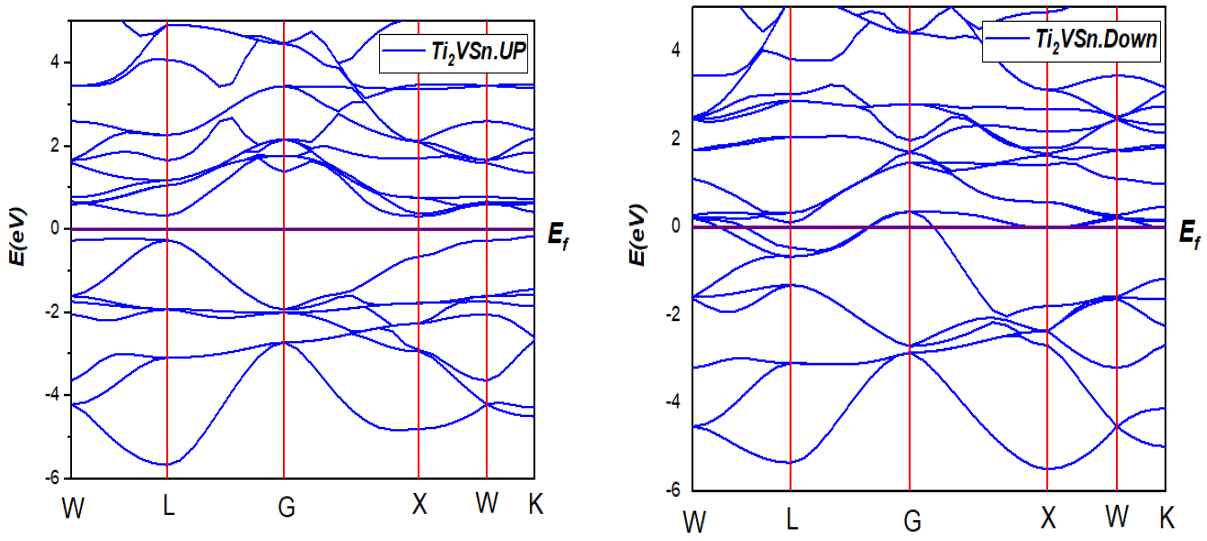


FIGURE 3.9: *Structure de bande de Ti_2VSn à P=0GPa.*

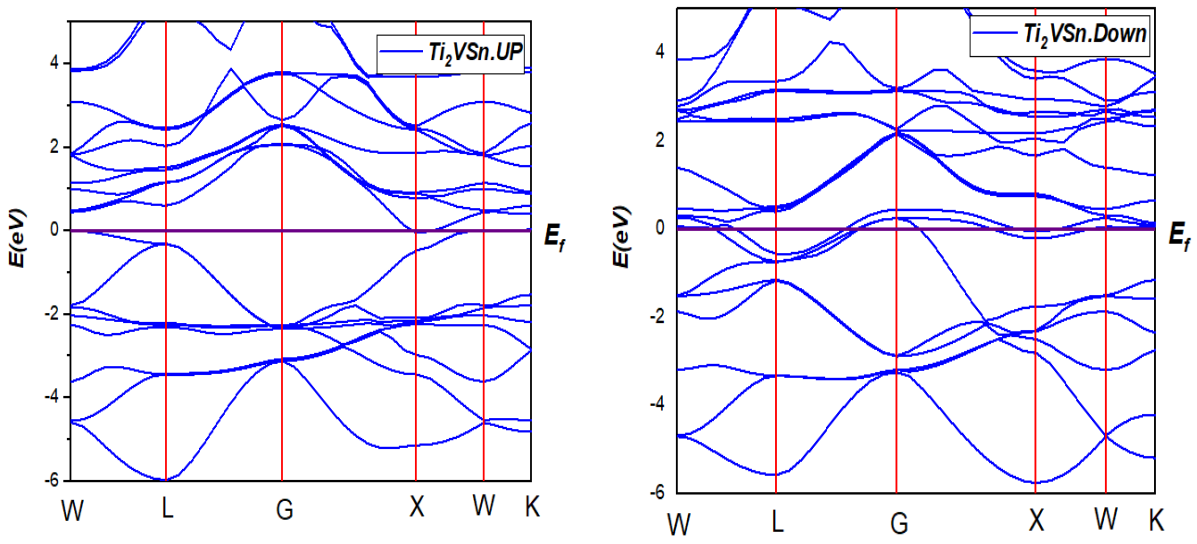


FIGURE 3.10: *Structure de bande de Ti_2VSn à P=25GPa.*

Densités d'états électroniques

Les densités d'états totales (TDOS) de l'alliage Heusler ternaire Ti_2VSn sont calculées et présentées dans les **Fig 3.11, Fig 3.12**. La différence de spin up et down, se traduit par un écart des énergies de ceux-ci dans une représentation classique de densité d'états (DOS). Dans cette configuration les états autour du niveau de Fermi responsables de la conduction électrique induisent une conductivité différente si l'on tient compte du spin ; on peut donc définir deux courants, un de spin up et l'autre de spin down. Cette idée a été mise en lumière en 1936 par Mott [47].

Pour tenter d'élucider la nature de la structure de bandes électroniques, nous avons calculé les densités d'états totales de notre matériau dans la configuration ferrimagnétique.

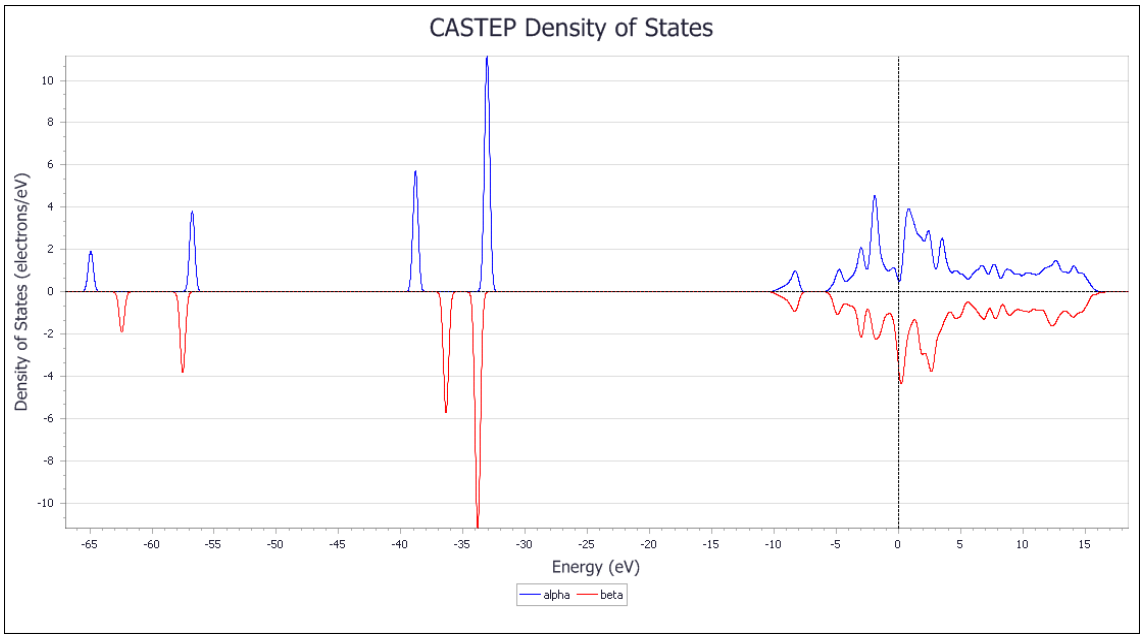


FIGURE 3.11: *La densité d'état totale à pression P=0GPa du Ti_2VSn.*

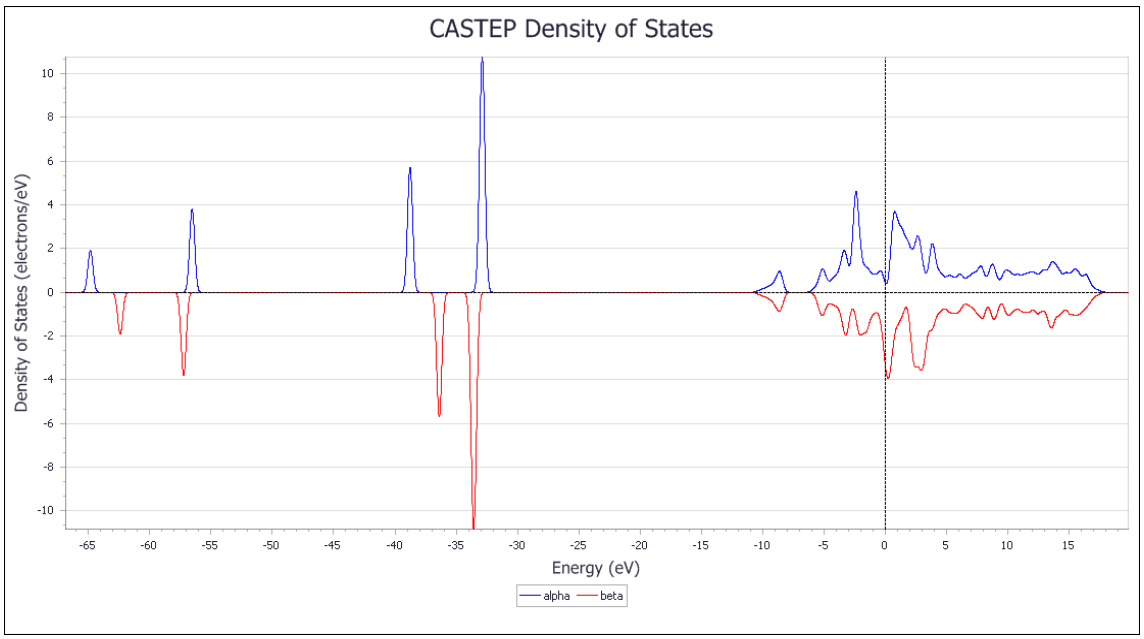


FIGURE 3.12: *La densité d'état totale à P=25GPa du Ti_2VSn.*

On remarque une apparition de bande interdite située au canal des spins majoritaires à pression P=0GPa ce qui le rend un demi métal. D'autre part, on remarque la disparation de bande interdite à pression P=25GPa, le matériau perd son demi-métallicité et revient à sa nature métallique. Ce qui signifie une relation de proportionnalité inverse entre la valeur de gap et celle de pression.

3.5.2 Effet de pression sur les propriétés magnétiques

Propriétés magnétiques

Lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, le moment magnétique joue un role très important comme il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent. Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et le nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement.

$$\mu = \sum_{m} \left(\eta_{m\sigma} - \eta_{(m-\sigma)}\right) \tag{III.9}$$

La structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu à des polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%. La polarisation P de spin à E_F est exprimée en termes de densité d'états de spin haut et de spin bas,$\rho\uparrow(E_F)$ et $\rho\downarrow(E_F)$ par la relation [165] ;

$$P = -\frac{\rho\uparrow(E_F) - \rho\downarrow(E_F)}{\rho\uparrow(E_F) + \rho\downarrow(E_F)} \tag{III.10}$$

Dans les composés semi-métalliques, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en μ_B). Le moment magnétique porté étant égal à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électron de spin down, on retrouve une valeur entière du moment magnétique porté.

Cela nous conduit à étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans le composé Ti_2VSn.

Le tableau **3.2** résume le moment magnétique total du matériau étudié, ainsi que les moments magnétiques partiels pour chaque élément.

TABLE 3.2: *Les moments magnétiques totaux et partiels calculés de Ti_2VSn.*

	Ti_2VSn
M_{tot}	0.947
μ(Ti)	0.07
μ(V)	0.80
μ(Z)	-0.006

Dans le cas des alliages Heusler semi métalliques, le moment magnétique total suit la relation de Slater Pauling comme ils ont montré Galanakis et al. [166] M_T = Nv - 18, où Nv est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail.

Ti_2VSn possède le moment magnétique total de 0.947 μ_B. Cette valeur est répartie au niveau des différents atomes tableau **3.3**. On remarque que le moment magnétique est localisé essentiellement au niveau de l'atome de Valadium malgré qu'il est un élément non magnétique

avec la valeur suivante 0.80 μ_B, alors que le Sn possède le moment magnétique suivant -0.005 μ_B.

TABLE 3.3: *Variation du moment total et partiel (μ_B) en fonction de la pression (GPa).*

P(GPa)	M_{tot} $(\frac{\hbar}{2})$	M_{Ti}	M_V	M_{Sn}
1	1.000750	-1.41	3.87	-0.05
3	0.999321	-1.39	3.83	-0.05
7	0.999039	-1.34	3.73	-0.05
10	0.998725	-1.31	3.65	-0.05
20	0.992280	-1.15	3.33	-0.05
25	0.908845	-1.02	3.00	-0.04

On peut voir que le moment magnétique total dans cet alliage ne change pas significativement avec un changement modéré de paramètre de maille. En outre, les moments de spins partiels de Ti, V et Sn sont très sensibles à la distorsion du réseau. Le Ti se comporte inversement par rapport au V. L'augmentation des paramètres de maille est proportionnelle à l'augmentation des valeurs absolues des moments magnétiques de Ti, V et Sn. D'autre part, l'augmentation de la constante du réseau est compensée par une diminution du moment magnétique partiel du titane afin d'obtenir le moment magnétique presque fixe. Ceci peut être expliqué d'un comportement bien connu concernant les alliages Heusler [37] qui se traduit quand nous élargissons le réseau, nous diminuons l'hybridation entre atomes voisins et nous augmentons leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques.

Conclusion générale

Au cours de ce thème on a eu comme objectif la présentation d'une étude théorique de l'effet de la pression sur les propriétés magnétiques, électroniques du matériau étudié en se basant sur la méthode DFT implémentée dans le code CASTEP en utilisant la méthode pseudo-potentiel ultra soft avec l'approximation GGA-PBE. Pour ce fait, on a investigué une classe d'alliages appelés les alliages Heusler grâce à leurs intérêts technologiques et industriels.

Notre travail a été centré sur l'étude d'une classe précise des alliages Heusler ternaires ferrimagnétique de type Ti_2VSn. Nous avons commencé à calculer les propriétés structurales dans la configuration $L2_1$ dans la phase ferrimagnétique qui représentent les états les plus stables de notre matériau et cela les rend des matériaux prometteurs à la spintronique (polarisation en spin). Tous les paramètres structuraux à l'équilibre sont déterminés dans cette phase (le paramètre du réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0) et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et l'énergie minimale E_0. Pour le cas de notre matériau les résultats obtenues lors de cette étude sont en bon accord avec ceux déterminés par d'autres méthodes théoriques.

Ensuite nous avons focalisé nos visions sur l'effet de pression sur les propriétés électroniques et magnétiques. Les structures de bandes et les densités d'états indiquent que le Ti_2VSn est un métal c'est à dire un ferrimagnétique ordinaire. L'effet de la pression sur les structures de bandes de notre matériaux qui porte le caractère métallique à l'équilibre est qu'il devient un demi-métal ordinaire sous la pression avec une largeur du gap de 0,12 eV, alors qu'avec l'expansion du paramètre du maille, on remarque une bande interdite dans le canal des spins minoritaires ce qui le rend un semi-métal anormal qui est favorable pour les applications techniques.

L'analyse de la distribution des densités de spin dans la structure indique que le moment magnétique est localisé principalement au niveau de l'atome de Valadium qui est un élément non magnétique. A partir de la distorsion on a conclu que lors de l'élargissement du réseau, il y'a une diminution d'hybridation entre atomes voisins et une augmentation de leur type de caractère atomique ce qui va augmenter leurs moments magnétiques.

Aujourd'hui, la communauté scientifique porte un intérêt croissant pour les alliages Heusler qui sont considérés comme des matériaux prometteurs et favorables pour les applications techniques dans le spintronique où il est nécessaire d'utiliser la technologie de traitement des données et de stockage des informations. L'électronique de spin toujours à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs.

Bibliographie

[1] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1) :1–50, 2011.

[2] Mr ASFOUR Issam. *Etude du premier-principe des alliages d'Heusler sous l'effet de la température*. PhD thesis, UNIVERSITE D'ORAN, 2015.

[3] Aicha BAHNES. *Propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de types Heusler : étude de premier principe*. PhD thesis, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.

[4] Bouabdallah HAMRI et al. *Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages heusler Ti2VZ (Z= Ge, Sn, Pb)*. PhD thesis, 2016.

[5] KHALIL BOUGUERRA. *L'effet de la structure sur les propriétés électroniques et magnétiques dans les alliages d'Heusler*. PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.

[6] J Kübler. First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+ C*, 127(1-3) :257–263, 1984.

[7] Peter E Blöchl, Ove Jepsen, and Ole Krogh Andersen. Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 49(23) :16223, 1994.

[8] Tanja Graf, Stuart SP Parkin, and Claudia Felser. Heusler compounds—a material class with exceptional properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(2) :367–373, 2010.

[9] Samira BENDAIF. *Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires*. PhD thesis, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR–ANNABA, 2015.

[10] Mohamed BENKABOU et al. *Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques des alliages Heusler CoRhMnZ (Z= Al, Ga, Ge et Si)*. PhD thesis, 2015.

[11] J Fais. Introduction à la physique des semi-conducteurs. *University de neuchatel*, 2001.

[12] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2) :323, 2004.

[13] J De Boeck, Willem Van Roy, Johan Das, V Motsnyi, Zhiyu Liu, Lieven Lagae, H Boeve, K Dessein, and Gustaaf Borghs. Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics. *Semiconductor science and technology*, 17(4) :342, 2002.

[14] I Galanakis. Orbital magnetism in the half-metallic heusler alloys. *Physical Review B*, 71(1) :012413, 2005.

[15] I Galanakis, Ph Mavropoulos, and Ph H Dederichs. Electronic structure and slater–pauling behaviour in half-metallic heusler alloys calculated from first principles. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :765, 2006.

[16] RA De Groot, FM Mueller, PG Van Engen, and KHJ Buschow. New class of materials : half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25) :2024, 1983.

[17] J Kübler, AR William, and CB Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4) :1745, 1983.

[18] Sabine Wurmehl, Hem C Kandpal, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Valence electron rules for prediction of half-metallic compensated-ferrimagnetic behaviour of heusler compounds with complete spin polarization. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(27) :6171, 2006.

[19] J Pierre, RV Skolozdra, J Tobola, S Kaprzyk, C Hordequin, MA Kouacou, I Karla, R Currat, and E Lelievre-Berna. Properties on request in semi-heusler phases. *Journal of alloys and compounds*, 262 :101–107, 1997.

[20] JH Wernick, GW Hull, TH Geballe, JE Bernardini, and JV Waszczak. Superconductivity in ternary heusler intermetallic compounds. *Materials Letters*, 2(2) :90–92, 1983.

[21] Jürgen Winterlik, Gerhard H Fecher, Anja Thomas, and Claudia Felser. Superconductivity in palladium-based heusler compounds. *Physical Review B*, 79(6) :064508, 2009.

[22] F Heusler. Mangan-aluminium-kupferlegierungen. *Verh. DPG*, 5 :219, 1903.

[23] Hiroshi Itoh, Takurô Nakamichi, Yasuo Yamaguchi, and Noriaki Kazama. Neutron diffraction study of heusler type alloy mn0. 47v0. 28al0. 25. *Transactions of the Japan institute of metals*, 24(5) :265–271, 1983.

[24] Yoichi Nishino, M Kato, S Asano, K Soda, M Hayasaki, and U Mizutani. Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in heusler-type fe 2 val compound. *Physical review letters*, 79(10) :1909, 1997.

[25] H Nakamura, Y Kitaoka, K Asayama, Y Ōnuki, and T Komatsubara. Observation of two phase transitions in the heusler heavy fermion system ceincu2. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 76 :467–468, 1988.

[26] Jürgen Winterlik, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, Martin Jourdan, Kai Grube, Frédéric Hardy, Hilbert Von Löhneysen, KL Holman, and RJ Cava. Ni-based superconductor : Heusler compound zrni 2 ga. *Physical Review B*, 78(18) :184506, 2008.

[27] S Sakurada and N Shutoh. Effect of ti substitution on the thermoelectric properties of (zr, hf) nisn half-heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 86(8) :082105, 2005.

[28] C Uher, J Yang, S Hu, DT Morelli, and GP Meisner. Transport properties of pure and doped mnisn (m= zr, hf). *Physical Review B*, 59(13) :8615, 1999.

[29] David Kieven, Reiner Klenk, Shahab Naghavi, Claudia Felser, and Thomas Gruhn. I-ii-v half-heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(7) :075208, 2010.

[30] Stanislav Chadov, Xiaoliang Qi, Jürgen Kübler, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Shou Cheng Zhang. Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds. *Nature materials*, 9(7) :541–545, 2010.

[31] Hsin Lin, L Andrew Wray, Yuqi Xia, Suyang Xu, Shuang Jia, Robert J Cava, Arun Bansil, and M Zahid Hasan. Half-heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena. *Nature materials*, 9(7) :546–549, 2010.

[32] Albert James Bradley and JW 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*, 144(852) :340–359, 1934.

[33] Georg Kresse and Jürgen Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47(1) :558, 1993.

[34] Atsufumi Hirohata, James Sagar, Leonardo Lari, Luke R Fleet, and Vlado K Lazarov. Heusler-alloy films for spintronic devices. *Applied Physics A*, 111(2) :423–430, 2013.

[35] Claudia Felser, Gerhard H Fecher, and Benjamin Balke. Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5) :668–699, 2007.

[36] PG van Engen and KHJ Buschow. R. jongebreur aud m. erman, a˜) pl. *Phys. Lett*, 42 :202, 1983.

[37] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehmet Acet, Eberhard F Wassermann, Xavier Moya, Lluis Mañosa, and Antoni Planes. Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic ni–mn–sn alloys. *Nature materials*, 4(6) :450–454, 2005.

[38] R Kainuma, Y Imano, W Ito, Y Sutou, H Morito, S Okamoto, O Kitakami, K Oikawa, A Fujita, T Kanomata, et al. Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature*, 439(7079) :957–960, 2006.

[39] Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Hem Chandra Kandpal, Vadim Ksenofontov, Claudia Felser, and Hong-Ji Lin. Investigation of co 2 fe si : The heusler compound with highest curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*, 88(3) :032503, 2006.

[40] Kiyoshi Watanabe. Magetic properties of clb-type mn base compounds. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 17(4) :220–226, 1976.

[41] Hocine ZENASNI. *Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler*. PhD thesis, 2013.

[42] HU Schuster, HW Hinterkeuser, W Schaefer, and G Will. Investigations on neutron diffraction of the phases lialsi and lialge. *Z. Naturforsch., B*, 31(11) :1540–1541, 1976.

[43] C Peter Sebastian, Hellmut Eckert, Sudhindra Rayaprol, Rolf-Dieter Hoffmann, and Rainer Pöttgen. Crystal chemistry and spectroscopic properties of scausn, yausn, and luausn. *Solid state sciences*, 8(5) :560–566, 2006.

[44] Barthélémy Pradines. *Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler*. PhD thesis, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.

[45] PETER Grünberg, R Schreiber, Y Pang, MB Brodsky, and H Sowers. Layered magnetic structures : Evidence for antiferromagnetic coupling of fe layers across cr interlayers. *Physical review letters*, 57(19) :2442, 1986.

[46] Ronny Knut, Peter Svedlindh, Oleg Mryasov, Klas Gunnarsson, Peter Warnicke, DA Arena, Matts Björck, Andrew JC Dennison, Anindita Sahoo, Sumanta Mukherjee, et al. Interface characterization of co 2 mnge/rh 2 cusn heusler multilayers. *Physical Review B*, 88(13) :134407, 2013.

[47] NF Mott. A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics. *Proceedings of the Physical Society*, 47(4) :571, 1935.

[48] Yoshio Miura, Kazutaka Nagao, and Masafumi Shirai. Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-heusler alloys co 2 (cr 1- x fe x) al : A first-principles study. *Physical Review B*, 69(14) :144413, 2004.

[49] S Picozzi, AJFA Continenza, and Arthur J Freeman. Role of structural defects on the half-metallic character of co 2 mnge and co 2 mnsi heusler alloys. *Physical Review B*, 69(9) :094423, 2004.

[50] Nevill F Mott. Electrons in transition metals. *Advances in Physics*, 13(51) :325–422, 1964.

[51] Terry M Tritt, MR Black, DA Broido, G Chen, SB Cronin, Rama Venkatasubramanian, MS Dresselhaus, YM Lin, O Rabin, T Koga, et al. Recent trends in thermoelectric materials research iii. semicon-ductors and semimetals. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III*, 2001.

[52] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) :063001, 2012.

[53] M Ziese. Spin transport in semiconductors. In *Spin Electronics*, pages 396–415. Springer, 2001.

[54] JS Moodera and RH Meservey. Magnetoelectronics ed m. johnson, 2004.

[55] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical review B*, 54(16) :11169, 1996.

[56] Peter E Blöchl. Projector augmented-wave method. *Physical review B*, 50(24) :17953, 1994.

[57] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

[58] JS Brooks and JM Williams. Magnetic hyperfine interactions in the ferromagnetic heusler-type alloy co2tisn studied by means of the mössbauer effect in 119sn. *physica status solidi (a)*, 32(2) :413–417, 1975.

[59] Chang Ming Fang, GA De Wijs, and RA De Groot. Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, 91(10) :8340–8344, 2002.

[60] John C Slater. The ferromagnetism of nickel. *Physical Review*, 49(7) :537, 1936.

[61] Linus Pauling. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11) :899, 1938.

[62] Robert Juza and Franz Hund. Die ternären nitride limgn und liznn. 16. mitteilung über metallamide und metallnitride. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 257(1-3) :1–12, 1948.

[63] F Kalarasse and B Bennecer. Structural and elastic properties of the filled tetrahedral semiconductors liznx (x= n, p, and as). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(4) :846–850, 2006.

[64] Heinrich Hohl, Art P Ramirez, Claudia Goldmann, Gabriele Ernst, Bernd Wölfing, and Ernst Bucher. Efficient dopants for zrnisn-based thermoelectric materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(7) :1697, 1999.

[65] Frederick Casper, Vadim Ksenofontov, Hem Chandra Kandpal, Sergey Reiman, Toetsu Shishido, Masashi Takahashi, Masuo Takeda, and Claudia Felser. Structure and properties of gdausn and the gdausn/mnausn system. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 632(7) :1273–1280, 2006.

[66] Y Xia, V Ponnambalam, S Bhattacharya, AL Pope, SJ Poon, and Terry M Tritt. Electrical transport properties of ticosb half-heusler phases that exhibit high resistivity. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(1) :77, 2001.

[67] J Tobola, J Pierre, S Kaprzyk, RV Skolozdra, and MA Kouacou. Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-heusler phases as a function of valence electron concentration. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(5) :1013, 1998.

[68] Robert A de Groot. Half-metallic magnetism in the 1990s. *Physica B : Condensed Matter*, 172(1-2) :45–50, 1991.

[69] Vadim Ksenofontov, Gennadiy Melnyk, Marek Wojcik, Sabine Wurmehl, Kristian Kroth, Sergey Reiman, Peter Blaha, and Claudia Felser. Structure and properties of comnsb in the context of half-metallic ferromagnetism. *Physical Review B*, 74(13) :134426, 2006.

[70] D Jung, H-J Koo, and M-H Whangbo. Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, 527(1-3) :113–119, 2000.

[71] Ch Hordequin, E Lelievre-Berna, and J Pierre. Magnetization density in the half-metallic ferromagnet nimnsb. *Physica B : Condensed Matter*, 234 :602–604, 1997.

[72] I Galanakis, PH Dederichs, and N Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Physical Review B*, 66(17) :174429, 2002.

[73] Takayuki Ishikawa, Naoki Itabashi, Tomoyuki Taira, Ken-ichi Matsuda, Tetsuya Uemura, and Masafumi Yamamoto. Half-metallic electronic structure of co 2 mnsi electrodes in fully epitaxial co 2 mnsi/mgo/co 2 mnsi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07B110, 2009.

[74] H Munekata, H Ohno, S Von Molnar, Armin Segmüller, LL Chang, and L Esaki. Diluted magnetic iii-v semiconductors. *Physical Review Letters*, 63(17) :1849, 1989.

[75] Mario Norberto Baibich, Jean Marc Broto, Albert Fert, F Nguyen Van Dau, Frédéric Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich, and J Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) fe/(001) cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21) :2472, 1988.

[76] JJ Martin. Thermal conductivity of mg2si, mg2ge and mg2sn. *Journal of physics and chemistry of solids*, 33(5) :1139–1148, 1972.

[77] Reguia BEDINA. *Calcul de la polarisation instantanée et les constantes piézoélectriques des monocristaux PZT en utilisant la phase de Berry.* PhD thesis, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2016.

[78] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20) :457–484, 1927.

[79] Robert G Parr. W. yang density functional theory of atoms and molecules. *O xford University Press*, 1 :989, 1989.

[80] Walter Kohn. Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5) :1253, 1999.

[81] Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry.* John wiley & sons, 2007.

[82] Jos Thijssen. *Computational physics.* Cambridge university press, 2007.

[83] Douglas Rayne Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 111–132. Cambridge University Press, 1928.

[84] Christopher J Cramer. *Essentials of computational chemistry : theories and models.* John Wiley & Sons, 2013.

[85] Valérie Paul-Boncour and Samir F Matar. Ab initio approach of the hydrogen insertion effect on the magnetic properties of y fe 2. *Physical Review B*, 70(18) :184435, 2004.

[86] Maurice G Silk. Ultrasonic transducers for nondestructive testing. 1984.

[87] V Fock. „selfconsistent field "mit austausch für natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62(11-12) :795–805, 1930.

[88] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, 1930.

[89] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9) :244, 1944.

[90] Stefaan Cottenier et al. Density functional theory and the family of (l) apw-methods : a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0) :41, 2002.

[91] Eugene Wigner. Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals. *Transactions of the Faraday Society*, 34 :678–685, 1938.

[92] Akila BOUMAZA. *Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermiques des ternaires et quaternaires à base d'éléments II-VI.* PhD thesis, BADJI MOKHTAR de d'Annaba, 2014.

[93] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas physical review 136. *B864*, 1964.

[94] Reiner M Dreizler and Eberhard KU Gross. *Density functional theory : an approach to the quantum many-body problem.* Springer Science & Business Media, 2012.

[95] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.

[96] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2) :73–79, 1928.

[97] Paul AM Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge University Press, 1930.

[98] P Hohenberg and W Kohn. Density functional theory (dft). *Phys. Rev*, 136 :B864, 1964.

[99] Zahia AYAT and Amar BOUKRAA. *Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k.* PhD thesis.

[100] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[101] John P Perdew and Wang Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12) :8800, 1986.

[102] Lars Hedin and Bengt I Lundqvist. Explicit local exchange-correlation potentials. *Journal of Physics C : Solid state physics*, 4(14) :2064, 1971.

[103] D Ceperley. Ground state of the fermion one-component plasma : A monte carlo study in two and three dimensions. *Physical Review B*, 18(7) :3126, 1978.

[104] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7) :566, 1980.

[105] John P Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10) :5048, 1981.

[106] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8) :1200–1211, 1980.

[107] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23) :13244, 1992.

[108] Paul M Marcus. Variational methods in the computation of energy bands. *International Journal of Quantum Chemistry*, 1(S1) :567–588, 1967.

[109] N Elyashar and DD Koelling. Effect of non-muffin-tin terms on the electronic structure of transition metals : Niobium. *Physical Review B*, 13(12) :5362, 1976.

[110] DJ Singh et al. Pseudopotentials and the lapw method, 1994.

[111] Victor Antonov, Bruce Harmon, and Alexander Yaresko. *Electronic structure and magneto-optical properties of solids*. Springer Science & Business Media, 2004.

[112] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.

[113] JA White and DM Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parrinello total-energy calculations. *Physical Review B*, 50(7) :4954, 1994.

[114] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2) :785, 1988.

[115] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6) :3098, 1988.

[116] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11) :6671, 1992.

[117] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters : The m pw and m pw1pw models. *The Journal of chemical physics*, 108(2) :664–675, 1998.

[118] Dirk Porezag and Mark R Pederson. Density functional based studies of transition states and barriers for hydrogen exchange and abstraction reactions. *The Journal of chemical physics*, 102(23) :9345–9349, 1995.

[119] Jon Baker, Max Muir, and Jan Andzelm. A study of some organic reactions using density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 102(5) :2063–2079, 1995.

[120] Liangyou Fan and Tom Ziegler. Nonlocal density functional theory as a practical tool in calculations on transition states and activation energies. applications to elementary reaction steps in organic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27) :10890–10897, 1992.

[121] Benny G Johnson, Peter MW Gill, and John A Pople. The performance of a family of density functional methods. *The Journal of chemical physics*, 98(7) :5612–5626, 1993.

[122] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. ii. the effect of the perdew–wang generalized-gradient correlation correction. *The Journal of chemical physics*, 97(12) :9173–9177, 1992.

[123] PHT Philipsen and EJ Baerends. Cohesive energy of 3d transition metals : density functional theory atomic and bulk calculations. *Physical Review B*, 54(8) :5326, 1996.

[124] M Körling and J Häglund. Cohesive and electronic properties of transition metals : The generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 45(23) :13293, 1992.

[125] Alberto García, Christian Elsässer, Jing Zhu, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids. *Physical Review B*, 46(15) :9829, 1992.

[126] T Asada and K Terakura. Cohesive properties of iron obtained by use of the generalized gradient approximation. *Physical Review B*, 46(20) :13599, 1992.

[127] P Bagno, O Jepsen, and O Gunnarsson. Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals. *Physical Review B*, 40(3) :1997, 1989.

[128] V Ozoliņš and M Körling. Full-potential calculations using the generalized gradient approximation : Structural properties of transition metals. *Physical Review B*, 48(24) :18304, 1993.

[129] R Martin Electronic Structure. Basic theory and practical methods, chapter 20.4, 2004.

[130] Vladimir I Anisimov, Jan Zaanen, and Ole K Andersen. Band theory and mott insulators : Hubbard u instead of stoner i. *Physical Review B*, 44(3) :943, 1991.

[131] Jorge Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.

[132] Stig Lundqvist and Norman H March. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. Springer Science & Business Media, 2013.

[133] RM Dreizler. J. da provindencia, density functional methods in, 1985.

[134] William C Topp and John J Hopfield. Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4) :1295, 1973.

[135] Th Starkloff and JD Joannopoulos. Local pseudopotential theory for transition metals. *Physical Review B*, 16(12) :5212, 1977.

[136] NW Ashcroft and ND Mermin. Solid state physics (saunders college, philadelphia). *Google Scholar*, page 404, 1976.

[137] F Bloch. Z. physik 52, 555 (1928) ; c. zener. *Proc. Roy. Soc. London Ser. A*, 145 :523, 1934.

[138] John Clarke Slater. *Quantum Theory of Molecules & Solids... Vol. 2*. 1965.

[139] Conyers Herring. A new method for calculating wave functions in crystals. *Physical Review*, 57(12) :1169, 1940.

[140] John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10) :846, 1937.

[141] J Korringa. On the calculation of the energy of a bloch wave in a metal. *Physica*, 13(6-7) :392–400, 1947.

[142] FS Ham and B Segall. Energy bands in periodic lattices—green's function method. *Physical Review*, 124(6) :1786, 1961.

[143] O Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8) :3060, 1975.

[144] Adrian P Sutton. *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.

[145] Mohammed Benali Kanoun. *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN : Mn and GaN : Mn systems*. PhD thesis, Université de Tlemcen, 2004.

[146] DD Koelling and GO Arbman. Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5(11) :2041, 1975.

[147] S Goedecker and K Maschke. Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials. *Physical Review B*, 42(14) :8858, 1990.

[148] SIFI Chahra. *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb (CaxS, Pb (CaxSe et Pb (CaxTe*. PhD thesis, BADJI MOKHTAR UNIVERSITY, 2010.

[149] DJ Singh. Adequacy of the local-spin-density approximation for gd. *Physical Review B*, 44(14) :7451, 1991.

[150] Stewart J Clark, Matthew D Segall, Chris J Pickard, Phil J Hasnip, Matt IJ Probert, Keith Refson, and Mike C Payne. First principles methods using castep. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5-6) :567–570, 2005.

[151] MD Segall, Philip JD Lindan, MJ al Probert, Christopher James Pickard, Philip James Hasnip, SJ Clark, and MC Payne. First-principles simulation : ideas, illustrations and the castep code. *Journal of physics : condensed matter*, 14(11) :2717, 2002.

[152] Mike C Payne, Michael P Teter, Douglas C Allan, TA Arias, and ad JD Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4) :1045, 1992.

[153] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.

[154] G Kresse. Furthmuller 1996 j. *Phys. Rev. B*, 54 :11169.

[155] Nicola Marzari, David Vanderbilt, and Mike C Payne. Ensemble density-functional theory for ab initio molecular dynamics of metals and finite-temperature insulators. *Physical review letters*, 79(7) :1337, 1997.

[156] Hans Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie : von... Hans Hellmann,...* F. Deuticke, 1937.

[157] Richard Phillips Feynman. Forces in molecules. *Physical review*, 56(4) :340, 1939.

[158] Miguel AL Marques and Eberhard KU Gross. 4 time-dependent density functional theory. *A Primer in Density Functional Theory*, 620 :144, 2003.

[159] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10) :1833–1840, 1955.

[160] GJ Ackland. Embrittlement and the bistable crystal structure of zirconium hydride. *Physical review letters*, 80(10) :2233, 1998.

[161] Hongzhi Luo, Guodong Liu, Fanbin Meng, Lingling Wang, Enke Liu, Guangheng Wu, Xiaoxi Zhu, and Chengbao Jiang. Slater–pauling behavior and half-metallicity in heusler alloys mn2cuz (z= ge and sb). *Computational materials science*, 50(11) :3119–3122, 2011.

[162] Xiao-Ping Wei, Xian-Ru Hu, Bin Liu, Yi Lei, Hong Deng, Ming-Kun Yang, and Jian-Bo Deng. Electronic structure and magnetism in full-heusler compound mn2znge. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 323(12) :1606–1610, 2011.

[163] Warren E Pickett and Jagadeesh S Moodera. Half metallic magnets. *Physics Today*, 54(5) :39–45, 2001.

[164] Savaş Ağduk and Gökhan Gökoğlu. Ab initio lattice dynamics of ni2mnx (x= sn, sb) magnetic shape memory alloys. *Journal of alloys and compounds*, 511(1) :9–13, 2012.

[165] DP Rai, A Shankar, MP Ghimire, RK Thapa, et al. Electronic and magnetic properties of a full-heusler alloy co 2 crge : a first-principles study. *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7(1) :3, 2013.

[166] T Kanomata, K Endo, Y Chieda, T Sugawara, K Obara, T Shishido, K Matsubayashi, Y Uwatoko, H Nishihara, RY Umetsu, et al. Magnetic properties of mn-rich pd2mnsn heusler alloys. *Journal of alloys and compounds*, 505(1) :29–33, 2010.