

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

GUERMIT Youcef

Spécialité : Sciences physiques

Option : Matériaux magnétique

Intitulée

***Magnetic properties of Heusler alloys Ni_2XY
($X = Mn, Co$. $Y = Al, Ga, Sn$).***

Soutenue le : 20 décembre 2018

Devant le jury composé de :

Président : Pr Abidri Boalem

Examineurs : Pr ZANOUN Abdelouahab

Pr Hiadsi Said

MCA Rached Habib

Directeur de thèse : Pr Benkhetto Nour-Eddine

Co-Directeur de thèse : Pr Rached Djamel

UDL-SBA

ENPO-Oran

USTO-Oran

U.H.B-Chlef

UDL-SBA

UDL-SBA

Année universitaire : 2018-2019

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

GUERMIT Youcef

Spécialité : Sciences physiques

Option : Matériaux magnétique

Intitulée

***Magnetic properties of Heusler alloys Ni_2XY
($X = Mn, Co$. $Y = Al, Ga, Sn$).***

Soutenue le : 20 décembre 2018

Devant le jury composé de :

Président : Pr Abidri Boalem

UDL-SBA

Examineurs : Pr ZANOUN Abdelouahab

ENPO-Oran

Pr Hiadsi Said

USTO-Oran

MCA Rached Habib

U.H.B-Chlef

Directeur de thèse : Pr Benkhetou Nour-Eddine

UDL-SBA

Co-Directeur de thèse : Pr Rached Djamel

UDL-SBA

Année universitaire : 2018-2019

*“Quelques heures de calcul peuvent souvent permettre
d'économiser quelques minutes de réflexion.”*

Frédéric Lançon,
adapté de **Westheimer's Discovery**

Remerciements

Je remercie le Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour suivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

- ✦ Ce travail a été élaboré au sein du Laboratoire des matériaux Magnétiques(LMM), à l'université de Djillali Liabès de Sidi Bel-abbès sous la direction de Monsieur le professeur **BENKHEITOU Nour-edine**, que je tiens à remercier doublement. Tout d'abord pour m'avoir accueilli dans le laboratoire. Deuxièmement, proposer le sujet de cette thèse et le plaisir d'accepter d'encadrer mon travail, Leur accueil, leurs conseils, leur patience durant trois années.*
- ✦ Je tiens à remercier en deuxième lieu Monsieur le professeur **RACHED Djamel**, pour avoir assuré l'encadrement de mon doctorat comme Co-encadreur. Leur accueil, leurs conseils.*
- ✦ je tiens à remercier Monsieur le professeur **Abidri Boalem** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*
- ✦ Je remercie infiniment monsieur le professeur **ZANOUN Abdelouahab** pour accepter notre invitation et de pouvoir le compter parmi les membres du jury.*
- ✦ J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le professeur **Hiaadsi Saïd** avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*
- ✦ Je tiens aussi à remercier sincèrement Monsieur le docteur(MCA) **RACHED Habib**, qui n'a cessé de m'encourager et de me guider tout au long de la réalisation de ce travail et de pouvoir le compter parmi les membres du jury.*
- ✦ J'adresse mes vifs remerciements à tous les membres de laboratoire des matériaux magnétiques (LMM).*
- ✦ Enfin, mes derniers mots sont adressés à ma femme, pour son soutien, plus important qu'elle ne le croit, et pour sa patience durant la rédaction de ce manuscrit.*

Dédicace

Je dédie ce travail

A l'âme et la mémoire de mon père.

À ma mère et ma femme.

A papa AEK et mama.

A mes enfants : Mohammed Ryadh, Nadhir et Dania(Elén)

*A mes frères : Salah, Miloud, Hamza, Boulanouar, Tarek.
Bouabdellah.*

A mes sœurs : Safouf, Sousou, Hakima, PiKa, Fatma.

A mes amis : M.Drief, L. Tayeb, A, Tagrouout. A. becheikh.

Résumé

Le but de cette thèse est de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques magnétiques et élastique des composés intermétalliques ternaires Ni_2XY ($X = Mn, Co$. $Y = Al, Ga$ et Sn) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (GGA+U). La détermination de la stabilité structurale de la phase $L2_1$ de type Cu_2MnAl a été effectuée en utilisant GGA, GGA+U pour les alliages Heusler Ni_2MnZ , Ni_2CoZ ($Z= Al, Ga$ et Sn). Les résultats obtenus de la densité d'états (DOS), le moment magnétique, la polarisation de spin et les constants élastiques montrent le caractère ferromagnétique métallique et la stabilité mécanique de ces alliages. En second, nous avons étudié le quaternaire $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ et nous avons obtenu pour $x = 1$ qu'il ait la caractéristique de la demi-métallicité.

Abstract:

The purpose of this thesis is to further the understanding of the structural, electronic, magnetic and elastic properties of ternary intermetallic Ni_2XY compounds ($X = Mn, Co$. $Y = Al, Ga$ and Sn) using the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT), with generalized gradient approximation (GGA) and (GGA + U). The determination of the structural stability of the $L2_1$ phase of Cu_2MnAl -type was carried out using GGA, GGA + U for Heusler alloys Ni_2MnZ , Ni_2CoZ ($Z = Al, Ga$ and Sn). The results obtained from the density of states (DOS), the moment, the polarization of spin and elastic constants show the metallic ferromagnetic character and the mechanical stability of these alloys. Secondly, we studied the quaternary $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ and obtained for $x = 1$ that it has the characteristic of half-metallicity.

الملخص

الهدف من هذه الرسالة هو فهم أفضل للخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المغناطيسية والمرورية للمركبات الثلاثية Ni_2XY حيث ($X = Mn, Co$. $Y=Al, Ga, Sn$) باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) في اطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، مع تقريب التدرج المعمم (GGA) و (GGA + U). تم إجراء تحديد الاستقرار الهيكلي لطور $L2_1$ من نوع Cu_2MnAl باستخدام GGA و GGA + U لسبائك هوسلر Ni_2MnZ و Ni_2CoZ حيث ($Y=Al, Ga, Sn$). النتائج التي تم الحصول عليها من كثافة الحالة (DOS)، والعزم المغناطيسي، واستقطاب السبين والثوابت المرورية تظهر الطابع المعدني الحديدي والثبات الميكانيكي لهذه السبائك. ثانياً، قمنا بدراسة الشبكة الرباعية $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ ولقد وجدنا من اجل $x=1$ انها تمتاز بالخاصية النصف معدنية.

Les travaux réalisés

✚ Articles internationales.

- 1- **Youcef GUERMIT**, M. DRIEF, N. BENKHETTOU, T. LANTRI, B. ABIDRI, D. RACHED, *Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of Ni₂CoZ (Z=Ga, Sn): A first principles study with GGA method and GGA+U approach*, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 1394–1404.
- 2- M. Drief, **Y. Guermit**, N. Benkhetto, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, J Supercond Nov Magn , 31, avril 2017.
- 3- **Y. Guermit**, M. Drief, N. Benkhetto, T. Lantri and D. Rached, *Electronic and elastic properties of Ba₂HgSn and Ca₂HgSn Rattling Heusler*, Journal of Physics: Conf. Series 1081 (2018) 012009.
- 4- Mohamed Drief, **Youcef Guermit**, Nour-Eddine Benkhetto and Djamel Rached, *Half-Metallic Ferrimagnetism in the Ti₂YAl (Y=Fe, Ni) Heusler Alloys*, Journal of Physics: Conf. Series 1081 (2018) 012008.

✚ Seminars internationaux

- 1- **Youcef GUERMIT**, M. DRIEF, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *Electronic and elastic properties of rattling Heusler X₂HgSn (X= Ba, Ca)*, EMCURE-4 international conference, Marrakech, May 8-11 2017.
- 2- M. DRIEF, **Youcef GUERMIT**, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *Half-metallic Ferrimagnetic in Ti₂FeZ (Z= Al, Ga, In)*, EMCURE-4 international conference, Marrakech, May 8-11 2017.
- 3- **Youcef GUERMIT**, Ecole de Sidi belabbes de nanomatériaux. 8-12, 2016.
- 4- **Youcef GUERMIT**, M. DRIEF, A. Mostefa, N. BENKHETTOU, *Stability structural, mechanical and external magnetic field effect on the electronic, magnetic properties of Ni₂MnAl*. Séminaire International de mécanique (SIM 1), le 14 et 15 Novembre 2017. Centre Universitaire Ahmed Zabana, Relizane.
- 5- M. DRIEF, **Youcef GUERMIT**, K. Belalia, N. BENKHETTOU, *The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of half –Heusler Ti₂NiZ (Z= Al, Ga, In) A first principles study*. Séminaire International de mécanique (SIM 1), le 14 et 15 Novembre 2017. Centre Universitaire Ahmed Zabana, Relizane.

✚ Séminaires nationaux

- 1- **Youcef GUERMIT**, M. DRIEF, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *External magnetic field effect on the electronic, magnetic properties of Heusler alloys Ni₂(Mn, Co)Al by WIEN2k*, Séminaire National sur la Simulation Numérique dans Sciences Appliquées, SNSA I-2016, Université 8 mai 1945 Guelma, 15 decembre 2016.
- 2- M. DRIEF, **Youcef GUERMIT**, N. BENKHETTOU, D. RACHED, *A first-principle study of half-metallic Ferrimagnetic in Ti₂FeZ (Z= Al, Ga, In)*, , Séminaire National sur la Simulation Numérique dans Sciences Appliquées, SNSA I-2016, Université 8 mai 1945 Guelma, 15 decembre 2016.

Table des matières

1. Introduction	01
1.1. <i>Contexte générale</i>	02
1.2. <i>Objectifs de la thèse</i>	04
1.3. <i>Structure de la thèse</i>	04
Références.	06
2. Chapitre I :	07
I. Les matériaux magnétiques et les alliages Heusler	08
I.1. Introduction	08
I.2. Origines des moments magnétiques	08
I.3. Comportement magnétiques des matériaux	10
I.3.1. <i>Matériaux Diamagnétiques</i>	12
I.3.2. <i>Matériaux Paramagnétiques</i>	12
I.3.3. <i>Matériaux Ferromagnétiques</i>	12
I.3.4. <i>Matériaux Ferrimagnétiques</i>	13
I.3.5. <i>Matériaux Anti Ferromagnétiques</i>	13
I.4. Généralités sur les alliages Heusler	14
I.4.1. <i>Introduction</i>	14
I.4.2. <i>Alliages semi-Heusler</i>	14
I.4.3. <i>Alliages Heusler complets</i>	17
I.4.4. <i>Composés Heusler quaternaire</i>	18
I.4.5. <i>Composés Heusler distordus de manière tetragonale</i>	19
I.4.6. <i>Heusler désordonné</i>	21
I.4.7. <i>Le magnétisme et les alliages Heusler</i>	22
I.4.7.1. <i>Métaux</i>	22
I.4.7.2. <i>Semi-conducteur</i>	23
I.4.7.3. <i>Demi-métaux</i>	24
I.4.8. <i>Les applications</i>	24
Références	26
3. Chapitre II	27
II. Théorie de la fonctionnelles de densité (DFT)	28
II.1. Introduction	28
II.2. Problème à N corps	28
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	31
II.4. Approche de Hartree-Fock	32
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
II.5.1. <i>Origine de la DFT</i>	36
II.5.2. <i>Cadre de la DFT</i>	36
II.5.3. <i>La densité électronique</i>	37

II.5.4. <i>Théorèmes de Hohenberg et Kohn</i>	39
II.5.6. <i>Les équations de Kohn et Sham</i>	39
II.5.7. <i>La fonctionnelle d'échange et de corrélation</i>	41
II.5.8. <i>L'Approximation de La Densité Locale (LDA)</i>	41
II.5.9. <i>L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)</i>	42
II.5.10. <i>Résolution des équations de Kohn-Sham</i>	43
II.5.10. Les approximations de La Densité Locale (LDA) et du Gradient Généralisé (GGA) avec Hubbard (LDA+U, GGA+U)	44
Références	46
4. Chapitre III	47
III. La méthode des ondes planes augmentées Linéarisés (FP-LPW)	48
III.1. Introduction	48
III.2. La méthodes des ondes augmentées (APW)	49
III.3. La méthodes des ondes augmentées Linéarisés (FP-LPW)	51
III.3.1. <i>Les base de FP-LAPW</i>	51
III.3.2. <i>Les rôles des énergies de linéarisation E_l</i>	52
III.3.3. <i>Constructions des fonctions radiales</i>	52
III.3.3.1. <i>Les fonctions radiales non relativistes</i>	53
III.3.3.2. <i>Les fonctions radiales relativistes</i>	54
III.4. Résolution de l'équation de poisson	56
III.5. Amélioration de la méthode (FP-LPW)	58
III.5.1. <i>Les fenêtres d'énergie multiples</i>	59
III.5.2. <i>Développement en orbital local.</i>	59
III.6. WIEN2k	59
III.7. Etapes à suivre pour faire précéder les simulations à l'aide de WIEN2k	61
Références	63
5. Chapitre IV	65
IV. Résultats et discussions	66
IV.1. Introduction	66
IV.2. Détails de calculs	66
IV.2.1. <i>Testes de convergence</i>	67
IV.2.2. 1. <i>Optimisation du K-point</i>	68
IV.2.2.2. <i>Optimisation de $R_{mt}K_{max}$</i>	69
IV.2.2.3. <i>Optimisation de G_{max}</i>	70
IV.3. Stabilité de phase, propriétés électroniques, magnétiques et élastiques de l'alliage Heusler Ni_2XY (X= Mn, Co. Y= Al, Ga et Sn)	71
IV.3.1. Stabilité de phase, propriétés structurales	71
IV.3.1.1. <i>L'alliage Ni_2MnY (Y= Al, Ga, Sn)</i>	72
IV.3.1.2. <i>L'alliage Ni_2CoY (Y=Al, Ga, Sn)</i>	75

IV.3.2. Propriétés électroniques et magnétiques	82
IV.3.2.1. <i>Densité d'états électroniques</i>	82
IV.3.2.2. <i>Propriétés magnétiques</i>	92
IV.3.2.2.1. <i>Moment magnétiques</i>	92
IV.3.2.2.2. <i>Polarisation de spin</i>	93
IV.3.2.2.3. <i>Température de Curie de Ni₂MnZ</i>	93
IV.3.3. Propriétés élastiques	94
IV.4. Demi-métallicité de l'alliage Ni_{2-x}Co_xMnAl	96
IV.4.1. <i>Introduction</i>	96
IV.4.2. <i>Propriétés structurales</i>	96
IV.4.3. <i>Propriétés électroniques et magnétiques</i>	98
Références	102
6. Conclusion générale	104

LISTE DES FIGURES

Figure. I.1. Le moment magnétique	9
Figure. I.2. Comportement magnétique des matériaux	11
Figure. I.3. Tableau périodique montre les éléments X, Y et Z typique dans les composée Heusler	14
Figure. I.4. Aperçu sur les différents aspects des composés de Heusler	15
Figure. I.5. Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blend et semi-Heusler	16
Figure. I.6. Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets	18
Figure. I.7. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires	19
Figure. I.8. Structure régulière (a) et inverse (b) Heusler et leurs cellules unitaires distordues de manière tétragonale	20
Figure. I.9. Structures cristallines des alliages Heusler (a) et (b) complets ; structures $C1_b$ et $L2_1$, respectivement, les structures atomiquement désordonnées, (c) B_2 et (d) A_2	21
Figure. I.10. Structure de bande d'un métal	22
Figure. I.11. Structures de bande d'un semi-conducteur	23
Figure. I.12. Structure de bande pour demi-métal	24
Figure. II.1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer	33
Figure. II.2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau	38
Figure. II.3. Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	44
Figure. III.1. Potentiel «Mufin-tin»	49
Figure. III.2. Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur	59
Figure. III.3. Organisation des programmes dans WIEN2k	61
Figure. IV.1. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de K_{point}	69
Figure. IV.2. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de $R_{mt} \cdot K_{max}$	70
Figure. IV.3. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de G_{max}	71
Figure. IV.4. Structure des alliages Heusler	72
Figure. IV.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ni_2MnAl	73

Figure. IV.6. Variation de l'énergie total en fonction du volume du composé Ni ₂ MnGa	73
Figure. IV.7. Variation de l'énergie total en fonction du volume du composé Ni ₂ MnSn	74
Figure. IV.8. Variation de l'énergie total en fonction du volume du composé Ni ₂ CoAl-GGA	76
Figure. IV.9. Variation de l'énergie total en fonction du volume du composé Ni ₂ CoGa-GGA	77
Figure. IV.10. Variation de l'énergie total en fonction du volume du composé Ni ₂ CoSn-GGA	77
Figure. IV.11. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoAl-GGA+U (U=2eV)	78
Figure. IV.12. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoAl-GGA+U (U=3eV)	78
Figure. IV.13. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoGA-GGA+U (U=2eV)	79
Figure. IV.14. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoGA-GGA+U (U=4eV)	79
Figure. IV.15. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoSn-GGA+U (U=2eV)	80
Figure. IV.16. Variation de l'énergie total en fonction du volume pour le composé Ni ₂ CoSn-GGA+U (U=4eV)	80
Figure. IV.17. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni ₂ MnAl, Totale et partielle avec GGA	83
Figure. IV.18. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni ₂ MnGa, Totale et partielle avec GGA	84
Figure. IV.19. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni ₂ MnSn, Totale et partielle avec GGA	85
Figure. IV.20. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni ₂ CoAl, Totale et partielle avec GGA	86
Figure. IV.21. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni ₂ CoAl, Totale et partielle avec GGA+U	87
Figure. IV.22. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire	88

de Ni_2CoGa , Totale et partielle avec GGA

Figure. IV.23. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoGa , Totale et partielle avec GGA+U 89

Figure. IV.24. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoSn , Totale et partielle avec GGA 90

Figure. IV.25. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoSn , Totale et partielle avec GGA+U 91

Figure. IV.26. La cellule unitaire de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ avec différentes compositions 97

Figure. IV.27. Spin-polarisé structures de bandes de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ obtenus avec les approximations GGA et GGA=U pour $x=1$ 99

Figure. IV.28. Densités d'états partiels de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ 100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.I.1. Principales caractéristique des différents matériaux magnétiques	13
Tableau.I.2. Trois types différents d'arrangement atomiques de composé XX'YZ	19
Tableau.I.3. Paramètre atomique et cristal de X_2YZ pour cubique et tetragonale	20
Tableau.IV.1. Etats de valence et rayons R_{mt} des atomes Ni, Mn, Co, Al, Ga, Sn	67
Tableau.IV.2. Les paramètres du réseau a_0 , les modules de compressibles B_0 , leurs premières dérivées calculées par la GGA de Ni_2MnZ	75
Tableau. IV.3. Les paramètres du réseau a_0 , les modules de compressibles B_0 , leurs premières dérivées calculées par la GGA et GGA+U de Ni_2CoZ	81
Tableau.IV.4. Moment magnétique total, partielle en unité de μ_B et spin polarisation P%	93
Tableau.IV.5. Les constants d'échanges J_1, J_2 en (eV) et les températures de curie(T_C) en (K)	94
Tableau.IV.6. Constantes élastiques calculées	95
Tableau.IV.7. Constante de réseau d'équilibre calculée a_0 , module de compressible B_0 avec son dérivé de pression B'_0 pour le composé $Ni_{2-x}Co_xMnAl$	97
Tableau.IV.8. Le moment magnétique total et le moment partiel du $Ni_{2-x}Co_xMnAl$	101

Introduction

1- Introduction

1.1 Contexte général

Les préoccupations actuelles de la physique des matériaux magnétiques au cours des dernières années est la détection ou développer des nouveaux matériaux ferromagnétiques performants qui visent des applications industrielles bien appropriées. Parmi ces matériaux, les matériaux intelligents « smart materials ». Ils forment un groupe de nouveaux qui aura une influence significative sur la plupart des technologies actuelle tels que l'informatique, la robotique et le médical. Les matériaux intelligents possèdent des fonctions qui leurs permettent de se comporter comme un capteur (détecter des signaux), un actionneur (effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (traiter, comparer, stocker des informations). Ces matériaux sont capables de modifier spontanément ses propriétés physiques, notamment sa forme, sa connectivité, sa viscosité ou sa couleur, en réponse à des changements de température, les champs électriques et magnétiques. Habituellement, quatre types de matériaux sont couramment utilisés pour les actionneurs : *alliages à mémoire de forme, céramiques piézoélectriques, matériaux magnétostrictifs et fluides électro rhéologiques / magnéto-rhéologiques*. Les alliages à mémoire de forme sont l'un des principaux éléments des composites smart en raison de leurs propriétés inhabituelles [1], telles que l'effet mémoire de la forme, le pseudo élasticité ou le grand effort récupérable (contrainte), la capacité d'amortissement élevée et les propriétés d'adaptation qui sont dues aux transitions de phase (réversibles) dans les matériaux. Le phénomène qui donne son nom aux alliages à mémoire de forme n'a été découvre pour la première fois que dans les années 1932 par le physicien suédois Arne Ölander [2], qui avait noté la capacité de l'alliage or-cadmium de retrouver une forme connue après avoir été déformé, et le terme mémoire de forme « Shape-Memory » a été décrit pour la première fois par Vernon en 1941 [3]. L'importance des matériaux de mémoire de forme n'a été reconnue que lorsque William Buehler et Frederick Wan ont généré l'effet de mémoire de forme en nickel-titane (NiTi) Alliage en 1963 [4-5] pour la recherche et le potentiel commercial des alliages à mémoire de forme(AMF), prit réellement son envol. Depuis, ces matériaux ont trouvé des applications dans de nombreux domaines industriels comme l'aéronautique, le biomédical, l'automobile, l'habillement... Ils y assurent de multiples fonctions.

L'effet de la mémoire de forme a d'abord été rapporté par K. Ullakko en 1996 pour l'alliage Heusler stœchiométrique Ni_2MnGa [6]. Généralement, Les alliages Heusler intermétalliques ternaires, magnétiques, à mémoire de forme définis par la formule X_2YZ avec $\text{X} = \text{Ni, Cu, Pd, ...}$ $\text{Y} = \text{Mn, Co, Ti, Hf, Zr, ...}$ et $\text{Z} = \text{Ga, Al, Sn, In, Sb, ...}$ [7]. Ces alliages Heusler sont des classes de matériaux présentant des propriétés magnétiques remarquables. Sur la base de leurs compositions chimiques, ils sont classés comme métaux, semi-conducteurs, semi-métalliques [8]. L'ordre magnétique et chimique des alliages Heusler dans la série Ni_2MnZ , où Z est un élément de sous-groupe B In, Ga, Sn, Sb, Al, a été étudié par Castelliz (1951, 1953), Hames (1960), Webster (1969) et Ziebeck (1975). Ces alliages sont ferromagnétiques avec un moment d'environ $4 \mu_B$ associé à chaque atome de Mn et des températures de Curie entre 300 et 400 K [9].

En parallèle à l'expérience, il y a les simulations numériques, qui ont réalisés ces dernières années une position de premier plan dans la science des matériaux. Il est devenu connu sous le nom des « expériences numériques ». La simulation numérique est devenue un substitut à des expériences dans des recherches sérieuses, ou ils peuvent seconder les expériences. De plus, les résultats obtenus sont comparés à l'expertise disponible afin de vérifier la pertinence des approches théoriques. Il existe de nombreuses méthodes de simulation, c'est-à-dire des calculs de premier principe, Monte Carlo et des dynamiques moléculaires... Parmi eux, le calcul des premiers principes, qui implique la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et basé sur la mécanique quantique, est devenu un outil fiable dans la physique de la matière condensée. Les calculs basés sur les premiers principes de DFT ont été réalisés pour tous les nouveaux matériaux et les matériaux intéressants introduits.

Jusqu'à présent, plusieurs études théoriques en utilisant les méthodes de premier principe ont été appliquées pour déterminer les différentes propriétés de Ni_2XY ($\text{X} = \text{Mn, Co}$. $\text{Y} = \text{Al, Ga, Sn}$), telles que: Propriétés structurales des alliages magnétiques Heusler Ni_2MnM ($\text{M} = \text{Al, Ga, Sn}$) Ayuela et al (1999) [10], Structure électronique et instabilité de Ni_2MnGa (Velikokhatnyi et al 1999) [11], Calculs des premiers principes des spirales de spin dans Ni_2MnGa et Ni_2MnAl (Enkovaara et al 2002) [12], La structure électronique et les propriétés magnétiques de Full-Heusler Alloys Ni_2MnZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, Sn}$) et Ni_2CoGa (Kulkova et al 2006) [13], Stabilité structurale, propriétés électroniques et magnétiques de Ni_2MnAl (Asato et al 2008)[14], Adoucissement du

phonon dans la mémoire de forme magnétique $\text{Ni}_2\text{Mn}(\text{Ga}, \text{Al})$ Zayak et al (2008) [15], Propriétés structurales, élastiques et électroniques de Ni_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) H. Rached et al (2009) [16], L'étude des propriétés structurelles, électroniques et magnétiques de Ni_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}$) Y. Qawasmeh et al (2012) [17], Propriétés magnétiques et la transformation possible du martensite dans Ni_2MnX ($X=\text{Al}, \text{Ga}$ et Sn) Wei Wang (2014) [18], Propriétés mécaniques et magnétiques de Ni_2MnAl (S. Yang 2016) [19], Préférence du site, structure électronique et éventuelle transformation martensitique dans les alliages Heusler Ni_2CoZ ($Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$) Yuexing Ma (2017) [20].

1.2 Objectifs de la thèse

Le sujet de cette thèse s'inscrit dans ce contexte général: déterminer les propriétés magnétiques des alliages Heusler Ni_2XY ($X = \text{Mn}, \text{Co}$. $Y = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$). En se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation GGA et GGA+U avec la méthode de FP-LAPW. En premier lieu, nous avons fait des recherches bibliographié approfondies sur ces matériaux. Nous avons découvert que toutes les travaux théoriques à trouver en général, que les composés Ni_2XY ($X = \text{Mn}, \text{Co}$. $Y = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$) sont matériaux métalliques ferromagnétiques, cristallisent dans la structure $L2_1$ et leurs moment magnétiques environ $4 \mu_B$, $1.5 \mu_B$ pour Ni_2MnZ , Ni_2CoZ respectivement [10-20]. Ces travaux sont basés sur les résultats expérimentaux de Ni_2MnGa et d'autre alliage Heusler, sans compter sur le balayage théorique sur les stabilités structurales. Notre recherche est pour but de trouver la phase la plus stable de ces matériaux, les propriétés électroniques, magnétiques et élastiques et plus on cherche la possibilité de trouver un alliage demi-métal, pour ce la nôtre recherche est décomposé sur deux parties :

- 1- Etudier la stabilité de phase, les propriétés magnétiques et élastiques de l'alliage Heusler Ni_2XY .
- 2- Demi-métalicité de l'alliage $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$ et 1).

1.3 Structuration de la thèse.

L'ensemble du corpus de cette thèse est réparti en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des rappels bibliographiques concernant les différents types de

comportement des matériaux vis-à-vis du champ magnétique interne : diamagnétique, paramagnétique, antiferromagnétique, ferromagnétique ainsi que des généralités sur les alliages Heusler. Le second chapitre décrira une présentation détaillée de l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange-corrélation ainsi que ces différentes approximations telles que la LDA, la GGA et la GGA+U. Le troisième chapitre sera dédié à la description de la méthode des ondes planes augmentées alignées (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2k avec un aperçu sur ce dernier. Le quatrième chapitre est consacré pour les résultats et discussions. Enfin, une synthèse qui englobe tous les résultats obtenus, qu'ils soient bibliographiques ou théoriques, est donnée sous forme d'une conclusion générale.

Références

- [1]: Z. G. Wei, R. Sandstrom, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 3743 -3762
- [2]: Ölander A. An electrochemical investigation of solid cadmium-goldalloys. *Am Chem Soc* ; 54(1932)3819-33.
- [3]: L. B.Vernon, H. M. Vernon. US Patent 2(1941)234-993.
- [4]: Buehler.W. J, Gilfrich. J. V, Wiley. R C. *Appl. Phys*, 34(1963)1475-7.
- [5]: Kauffman. G, Mayo I. The story of Nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications, *Chem Educator*; 2(1997)1-21.
- [6]: L. E. Faidley, M. J. Dapino, G. N. Washington, T. A. Lograsso, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol 17, Issue 2 (2006).
- [7]: Chhayabrita. Maji, *Current Science*, Vol 112, N 7(2017).
- [8]: Sana. Rauf, Suneela Arif, Muhammad Haneef, Bin Amin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 76 (2015) 153–169
- [9]: K. R. A Ziebeck, P J Webster, *J. Phys. F: Metal Phys.* Vol. 5. September 1975
- [10]: A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, and R. M. Nieminen, *J. Phys.: Condens. Matter.* 11, (1999)2017.
- [11]: O. I. Velikokhatnyi, I. I. Naumov, *Phys. Solid State* 41 (4), April 1999.
- [12]: J. Enkovaara, A. Ayuela, J. Jalkanen, and R. M. Nieminen, *cond-mat.mtrl-sci*, 0210482, v1 (2002).
- [13]: S. E. Kulkova, S. V. Eremeev, T. Kakeshita, S. S. Kulkov and G. E. Rudenski, *Materials Transactions*, Vol. 47, No. 3(2006) 599- 606.
- [14]: M. Asato,M. Ohkubo, T. Hoshino, F. Nakamura, N. Fujima and H.Tatsuoka, *Materials Transactions*, Vol. 49, No. 8 (2008) 1760 -1767
- [15]: A. T. Zayak, P. Entel, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 0 (2008) 1–0
- [16]: H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246, No. 7, (2009) 1580-1586
- [17]: Y. Qawasmeh, B. Hamada, *J. Appl. Phys.* 111, (2012)033905.
- [18]: W. Wang, S. S. Gao, Y. Meng, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 371(2014)135-138.
- [19]: S. Yang, Y. Kong, Y. Du, L. Shen, Y. Shen, *Computational Materials Science* 123 (2016) 52–58
- [20]: Yuexing Ma, Zhaoning Ni, Hongzhi Luo, Heyan Liu, Fanbin Meng, Enke Liu, Wenhong Wang, Guangheng Wu, *Intermetallics*81(2017)1-8

chapitre I

I- Les matériaux magnétiques et les alliages Heusler

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel la thèse s'inscrit. Tout d'abord, le magnétisme et l'origine de moment magnétique. Ensuite, les différentes formes de magnétisme sont présentées. Finalement, les principales caractéristiques des alliages Heusler sont détaillées.

I.1. Introduction

Le magnétisme, le phénomène par lequel les matériaux exercent une force ou une influence attractive ou répulsive sur d'autres matériaux, est connu depuis des milliers d'années. Cependant, les principes et mécanismes sous-jacents qui expliquent le phénomène magnétique sont complexes et subtils, et leur compréhension a échappé aux scientifiques jusqu'à des temps relativement récents. Le magnétisme est le domaine de la physique où on étudie les propriétés magnétiques, dues aux moments magnétiques des particules qui constituent la matière. Les propriétés magnétiques des solides sont variées et sont intéressantes à la fois des points de vue appliqués et fondamentaux. Pour la plupart des applications, une magnétisation spontanée telle que fournie par ferro-ou ferrimagnétisme est nécessaire. Plusieurs de nos dispositifs technologiques modernes s'appuient sur le magnétisme et les matériaux magnétiques, notamment au niveau industriel : alternateurs, transformateurs (indispensables à la production et au transport de l'électricité), machines de toutes sortes, capteurs,... au niveau du transport : tous les moteurs électriques automobile, trains, avions,... au niveau ménager : réfrigérateurs, tables chauffantes à induction,... au niveau de l'horlogerie : montres à aiguilles non mécaniques,... au niveau informatique : enregistrement magnétique des ordinateurs au niveau de la santé : imagerie par résonance magnétique, magnétoencéphalographie,...

I.2. Origines des moments magnétiques

Les propriétés magnétiques macroscopiques des matériaux sont une conséquence des moments magnétiques associés aux électrons individuels. Chaque électron dans un atome a des moments magnétiques qui proviennent de deux sources [1] **Figure. I.1** :

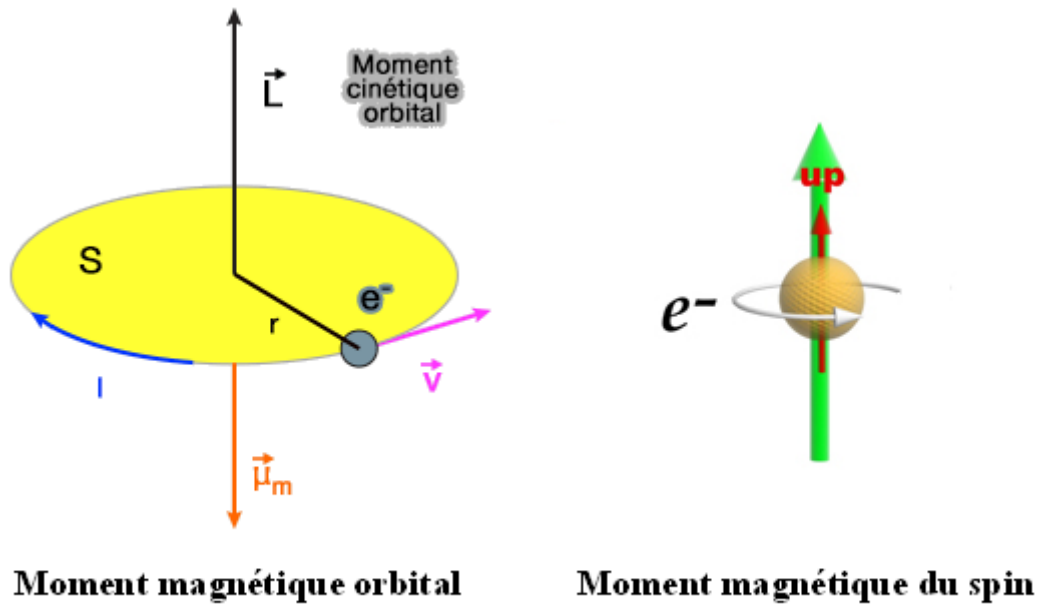


Figure. I. 1. Le moment magnétique

- Le moment magnétique orbital $\vec{\mu}_l$:

$$\vec{\mu}_l = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{l} \quad (\text{I.1})$$

Où $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ est le magnéton de Bohr, cette équation signifie que l'électron est assimilé à une boucle de courant infinitésimale dont le moment cinétique orbital est quantifié.

- Le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$:

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{s} \quad (\text{I. 2})$$

Où $g \approx 2$ est le facteur de Landé.

Dans le cas du couplage spin-orbite, le moment cinétique total est déterminé comme :

$\vec{T} = \vec{L} + \vec{S}$, où \vec{T} est donc la somme des moments totaux orbitaux $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ et de spins $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ et le moment magnétique total \vec{T} est alors relié à par l'expression :

$$\vec{\mu}_T = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{T}, \quad \text{où } g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2T(T+1)} \quad (\text{I. 3})$$

Le moment magnétique total d'un atome est simplement la somme des moments magnétiques orbitaux et de spin de chaque électron. Suivant les orbitales des électrons

et leur nombre, l'atome aura un moment magnétique plus ou moins important. Dans un cristal, les atomes sont disposés de manière régulière. L'aimantation du cristal, qu'on peut observer expérimentalement, est la somme des moments magnétiques de chaque atome. Elle est maximale lorsque tous les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction. L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par de volume. Une autre caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique $\bar{\chi}$ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit:

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (\text{I. 4})$$

D'une manière générale, $\bar{\chi}$ est un tenseur, mais si le matériau isotrope (le matériau est isotrope et l'aimantation est colinéaire au champ magnétique), la susceptibilité devient un scalaire χ .

I.3. Comportement magnétiques des matériaux

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est l'origine du magnétisme. Différents types de matériaux magnétiques sont dus à la différence de leur réponse aux champs magnétiques externes. Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La raison en est que, dans certains matériaux, il existe une forte interaction entre les aimants atomiques, où, comme dans d'autres matériaux, il n'y a pas d'interaction entre les aimants atomiques. L'orientation de moment, M et χ dépend au comportement magnétique des matériaux (**Figure. I. 2**).

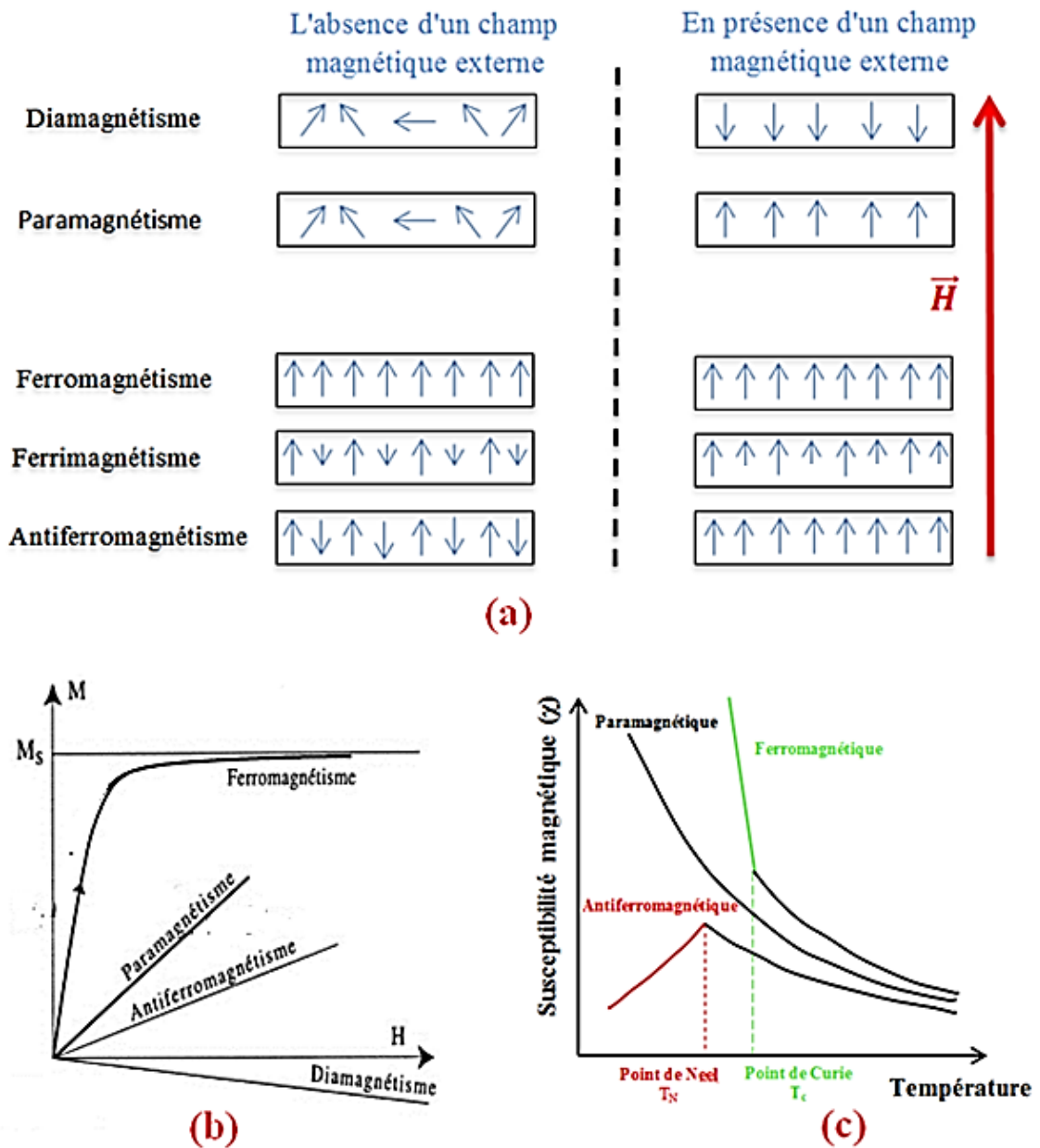


Figure. I. 2. Comportement magnétique des matériaux (a) effet de l'orientation du moment, (b) effet de l'aimantation, (c) effet de la susceptibilité magnétique

Selon ce comportement magnétique des matériaux, ils peuvent être classés dans les cinq principaux groupes suivants:

I.3.1. Matériaux Diamagnétiques (DM)

Le diamagnétisme est un faible magnétisme, ne dépend pas de la température et est la propriété fondamentale de toute matière. Le diamagnétisme est principalement dû au comportement non coopératif des électrons orbitaux sous l'application du champ magnétique externe. Dans les matériaux diamagnétiques, tous les atomes ont des électrons appariés et il n'y a pas d'électrons non fatigués dans les coquilles. Ainsi, le moment magnétique net de l'atome d'une substance diamagnétique est nul. Cependant, lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué sur ces matériaux, ils sont magnétisés en face de la direction du champ. Ainsi, ils ont une aimantation négative. Cela signifie que pour les substances diamagnétiques, la sensibilité est négative [2]. Le diamagnétisme touche tous les matériaux mais il est souvent masqué par d'autres manifestations du magnétisme (paramagnétisme ou ferromagnétisme). Il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques.

I.3.2. Matériaux Paramagnétiques (PM)

Le paramagnétisme résulte quand ils s'alignent préférentiellement, par rotation, avec un champ externe tel qu'illustré à la figure 2. (a). Ces dipôles magnétiques sont actionnés individuellement sans interaction mutuelle entre les dipôles adjacents. En effet, les dipôles s'alignent avec le champ externe, ils l'améliorent, donnant lieu à une perméabilité relative supérieure à l'unité et à une susceptibilité magnétique relativement petite mais positive. Les matériaux diamagnétiques et paramagnétiques sont considérés comme non magnétiques car ils ne présentent qu'une aimantation qu'en présence d'un champ externe.

I.3.3. Matériaux Ferromagnétiques (FM)

Lorsque nous pensons aux matériaux magnétiques, les matériaux les plus courants qui nous apparaissent sont le fer, le nickel et la magnétite. Ceux-ci sont généralement appelés substances ferromagnétiques. Dans ce type de corps ferromagnétiques les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température dite température de Curie. Avec ce type de matériaux on peut observer une grande orientation des moments magnétique déjà avec des champs

magnétiques extérieurs faibles. Les matériaux ferromagnétiques ont une susceptibilité magnétique χ positive et grande.

I.3.4. Matériaux Ferrimagnétiques (FiM)

Dans un matériau ferrimagnétique, les directions des moments magnétiques sont parallèles et les sens des moments magnétiques voisins sont opposés **Fig. I. 2(a)** ce qui devrait mener à un magnétisme global n'est pas nulle car les différents moments magnétiques élémentaires ne présentent pas le même module. De quoi observer une aimantation spontanée du matériau, même en l'absence de champ magnétique extérieur appliqué. Une aimantation toutefois généralement plus faible que dans le cas d'un matériau ferromagnétique.

I.3.5. Matériaux Antiferromagnétiques (AFM)

Si les moments magnétiques des sous-réseaux représentés dans la **Figure. I. 2(a)** sont égaux en grandeur et en sens inverse, le moment magnétique net est nul. Ce type d'alignement magnétique s'appelle antiferromagnétisme.

Tableau. I. 1. Principales caractéristiques des différents matériaux magnétiques

Type matériau	Susceptibilité	χ en fonction de température	Exemples
Diamagnétique	$\cong - 10^{-6}$	Indépendant	Cu, Ag, Au, molécule organique
Paramagnétique	$\cong +10^{-3}$	$\chi = C/T$ (loi de Curie)	Na, Cr ($T_N=35^\circ\text{C}$), Mn (-173°C), Al, Mo, Ti, Zr
Ferromagnétique	Très grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe ($T_C=770^\circ\text{C}$), Co ($T_C= 1131^\circ\text{C}$), Ni ($T_C= 358^\circ\text{C}$)
Ferrimagnétique	Grande et positive	$\chi \rightarrow +\infty$	Fe_2O_3
Antimagnétique	Petite et positive	$\chi \propto \frac{1}{T}$	NiO($T_N=257^\circ\text{C}$), MnO ($T_N=- 151^\circ\text{C}$)

Avec : C : est la constante de Curie et T_C est la température de Curie.

La principale raison de l'antiferromagnétisme est le comportement de la susceptibilité au-dessus de certaines températures critiques, appelé la température Néel (**Figure. I. 2(c)**), désigné par (T_N). La susceptibilité des substances paramagnétiques obéit à la loi de Curie-Weiss, mais avec une interception négative indiquant la présence d'interactions d'échange négatives.

I. 4. Généralités sur les alliages Heusler

I. 4.1. Introduction

Alliage Heusler, l'un des premiers alliages magnétiques composés de métaux qui, à leur état pur, ne sont pas magnétiques. Les alliages sont nommés d'après Fritz Heusler, ingénieur et chimiste allemand au début du XXe siècle, 1903 [3]. Aujourd'hui, les composés de Heusler sont un grand groupe avec ~ 1500 membres qui possèdent une large gamme de propriétés matérielles [4].

Le tableau périodique est coloré pour indiquer les éléments X, Y et Z typiques dans les composés de Heusler. Les éléments sont classés en Full-Heusler (X_2YZ) et Half-Heusler (XYZ).

1												3						8
H												B	C	N	O	F	Ne	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	2	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																	
		3														3		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure. I. 3. Tableau périodique montre les éléments X, Y et Z typiques dans les composés de Heusler tirée de C. J. Palmstrøm (2016) [4].

Le nom des alliages Heusler a été généralisé pour englober deux classes de matériaux: les Semi-Heusler (Half-Heusler) de formule générale XYZ et les alliages Heusler complets (Full-Heusler) avec X_2YZ . Les X et Y sont des éléments du groupe de métal de transition, lorsque la composante Z provient des éléments du groupe III-V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la **Figure. I. 3**. La **Figure. I. 4** résume tous les aspects importants concernant ces matériaux exceptionnels, allant des semi-conducteurs, des métaux et des aimants aux isolateurs topologiques avec de nombreuses applications technologiques en spintronique, thermoélectrique, optoélectronique [5]



Figure. I. 4. Aperçu sur les différents aspects des composés de Heusler tirée de T. Graf et al [5]

I.4.2. Alliages semi-Heusler (XYZ)

La famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent: le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les

propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y, et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type $C1_b$ (groupe de l'espace $F4 / 3m (216)$). Cette structure se compose de trois sous-réseaux *fcc* interpénétrant et remplis. La troisième structure *fcc* est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [5]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farci et farci de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [6]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la **figure. I. 5**. La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante: dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) laissant l'autre position 4d ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [7].

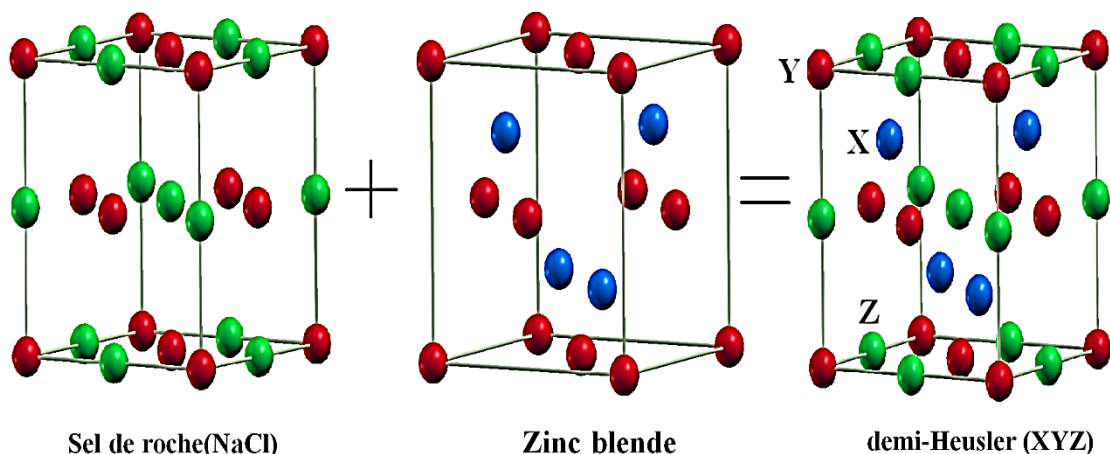


Figure. I. 5. Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blend et Semi-Heusler.

I.4.3. Alliages Heusler complets (X_2YZ)

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [3]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225), [8]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z, **Figure. I. 6(a)**.
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [9]. Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement. **Figure. I. 6(b)**

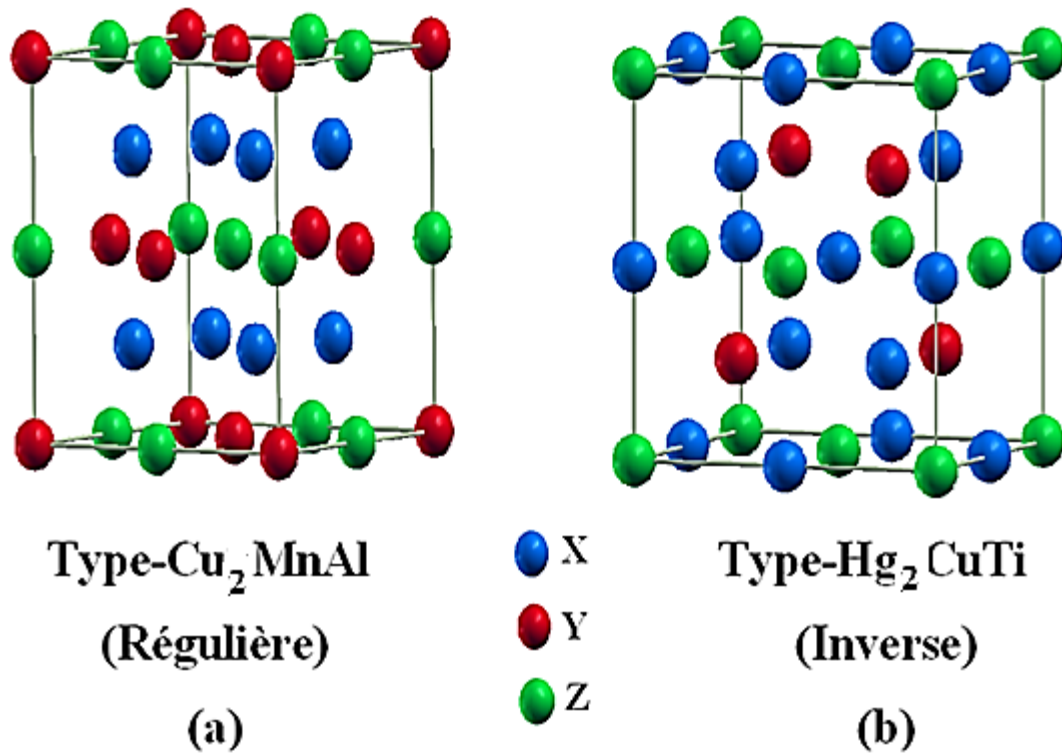


Figure. I. 6. Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets

I.4.4. Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [10]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X', un composé quaternaire avec la composition $\text{XX}'\text{YZ}$ peut désigner pour Heusler quaternaire, où X, X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal. $\text{XX}'\text{YZ}$ cristallise dans un LiMgPdSn (Figure I.7).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPbSb , il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [11] (comme indiqué dans le tableau 1. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [12].

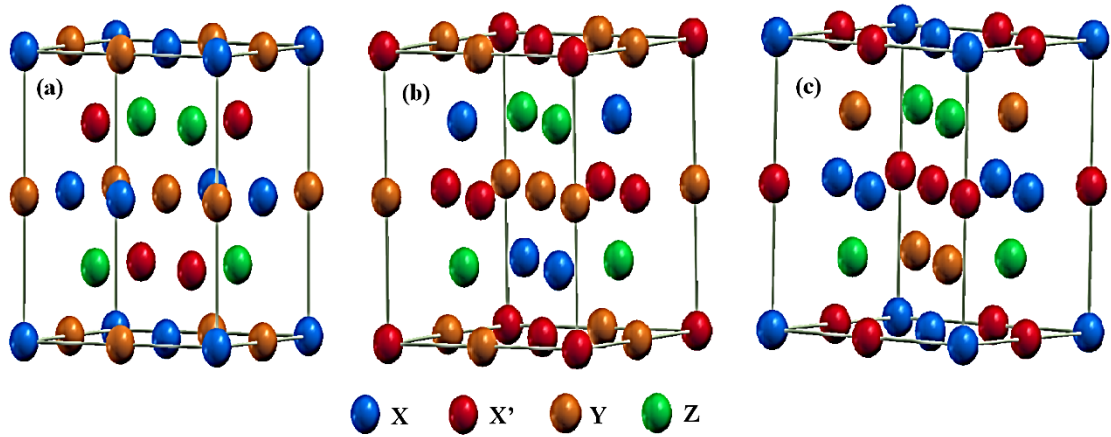


Fig. I. 7. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

Tab.I.2. Trois types différents d'arrangement atomique des composés $XX'YZ$

structure	X	X'	Y	Z
Type 1	4a (0, 0, 0)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4d(3/4, 3/4, 3/4)
Type 2	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0, 0, 0)	4d(3/4, 3/4, 3/4)
Type 3	4a (0, 0, 0)	4b(1/4, 1/4, 1/4)	4c (1/2, 1/2, 1/2)	4d(3/4, 3/4, 3/4)

I.4.5. Composés Heusler distordus de manière tétragonale

Les composés de Heusler X_2YZ distordus de manière tétragonale ont récemment attiré un intérêt scientifique important dans le domaine de la spintronique [5]. La distorsion tétragonale a été observée pour les composés Mn_2YZ cristallisant dans la structure Heusler inverse. La cellule unitaire tétragonale (Figure. I. 8) peut être dérivée de la cellule cubique, la symétrie du cristal change du groupe cubique $F43m$ (SG 216) et $Fm3m$ (SG 225) au groupe spatial tétragonale $I4m2$ (SG 119) et $I4/mmm$ (SG 139) [13-14]. Les paramètres de la cellule sont liés selon $c_{tetra} = c_{cubiq}$, $a_{tetra} = a_{cubiq}/\sqrt{2}$ [15].

Tableau. I. 3 : Paramètres atomiques et de cristal de X_2YZ pour cubique et tétragonale

	cubique			tétragonale		
	X	Y	Z	X	Y	Z
régulière	8c (1/4,1/4,1/4)	4b (1/2,1/2,1/2)	4a (0,0,0)	4d (0,1/2,1/4)	2b (0,0,1/2)	2a (0,0,0)
inverse	4d (1/4,1/4,1/4) et 4b (1/2,1/2,1/2)	4c (3/4,3/4,3/4)	4a (0,0,0)	2c (0,1/2,1/4) et 2b (0,0,1/2)	2d (0,1/2,3/4)	2a (0,0,0)

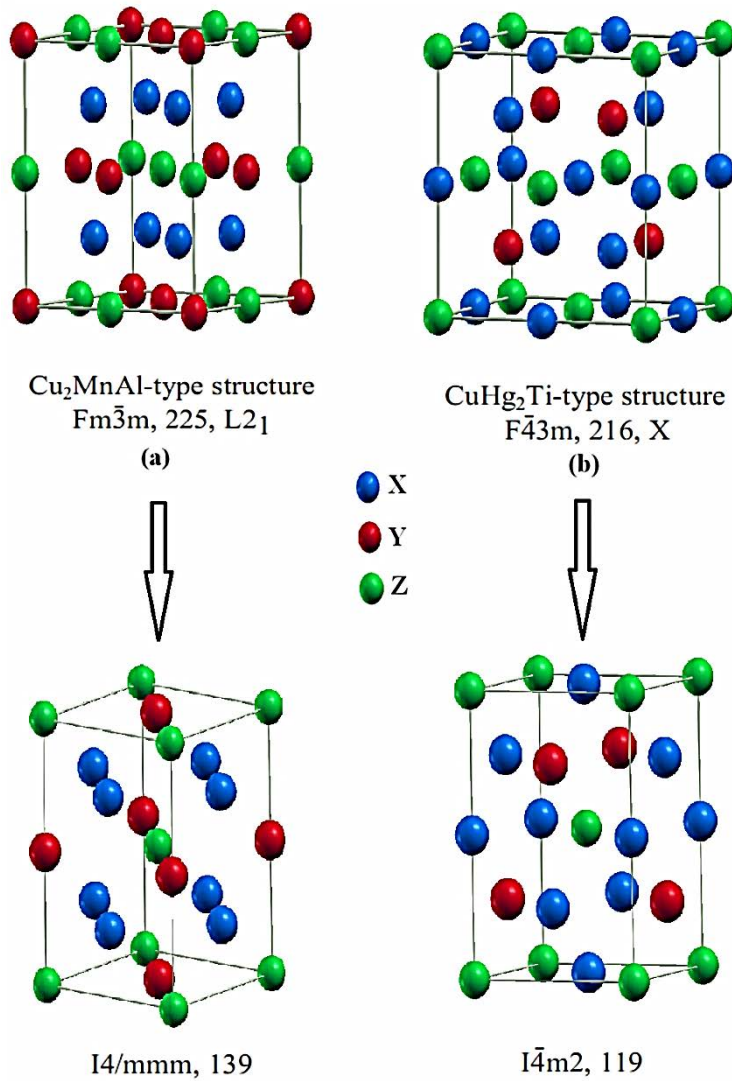


Figure. I. 8. Structure régulière (a) et inverse (b) Heusler et leurs cellules unitaires distordues de manière tétragonale.

I.4.6. Heusler désordonné

De nombreux alliages Heusler cristallisent dans la structure $L2_1$ puis désordonnent dans les structures B_2 ou A_2 à des températures élevées. Lorsque la température augmente, le réseau gagne plus d'énergie thermique E .

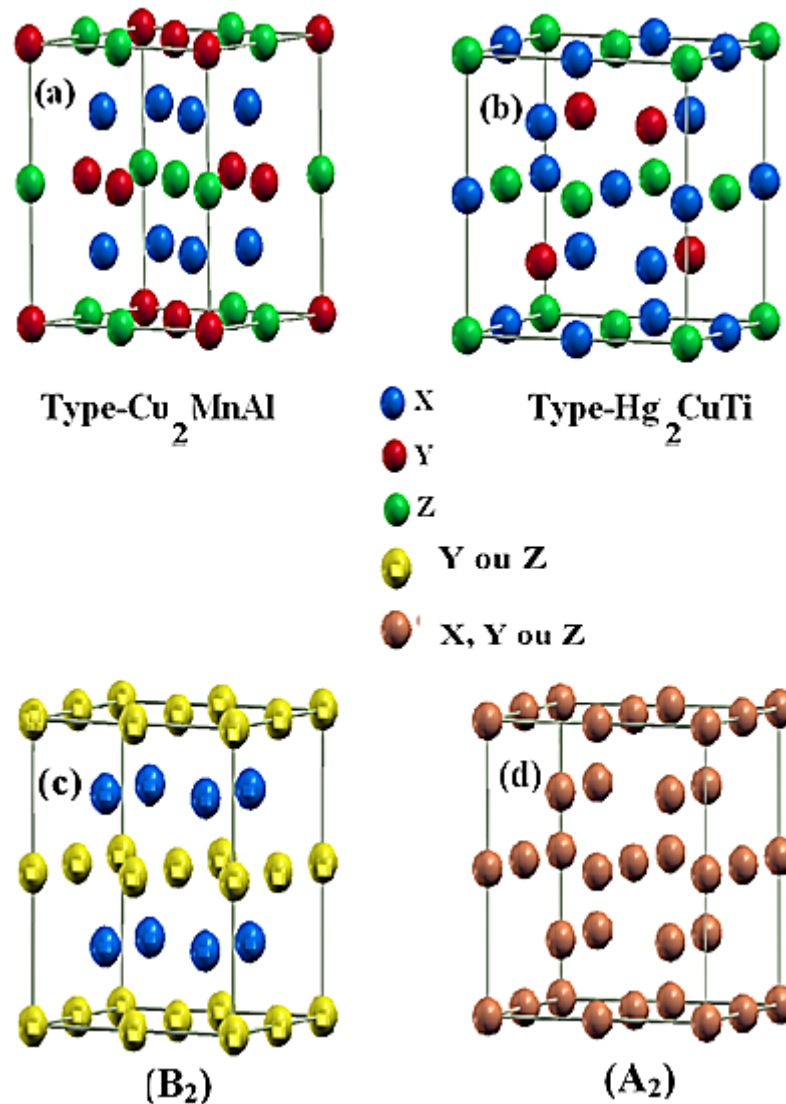


Figure. I. 9. Structures cristallines des alliages Heusler (a) et (b) complets; Structures $C1_b$ et $L2_1$, respectivement. Les structures atomiquement désordonnées, (c) B_2 et (d) A_2 [16].

I.4.7. Le magnétisme et les alliages Heusler

Les solides sont liés dans un cristal par l'interaction électrostatique attractive entre les charges d'électrons et de protons dans les noyaux. Il y a des contributions à ce mécanisme par des forces magnétiques. Ceux-ci, cependant, sont très faibles. Les solides peuvent être séparés en classes en fonction de leurs propriétés physiques. Les différences entre les types de solides en général sont causées par les noyaux d'ions et les électrons les plus externes d'un atome. Les métaux, les semi-conducteurs, les isolants et les semi-métaux sont des classes de matériaux essentiellement divisées par le fait que leurs structures électroniques facilitent la conduction électrique.

I.4.7.1. Métaux

Les matériaux métalliques sont classés en tant que métaux en raison de leur conductivité électrique élevée. La configuration électronique des atomes métalliques donne lieu à la conductivité en délocalisant les électrons dans leurs coquilles de valence. Cela conduit à des bandes d'énergie partiellement remplies, résultant en plus d'électrons mobiles lorsque les atomes se lient et forment un solide. On peut dire qu'un comportement métallique se produira si un atome a un nombre impair d'électrons de valence par cellule unitaire primitive. De plus, un nombre pair d'électrons de valence dans une cellule unitaire primitive donnera un comportement métallique s'il y a un chevauchement de bande, **Figure. I. 10.**

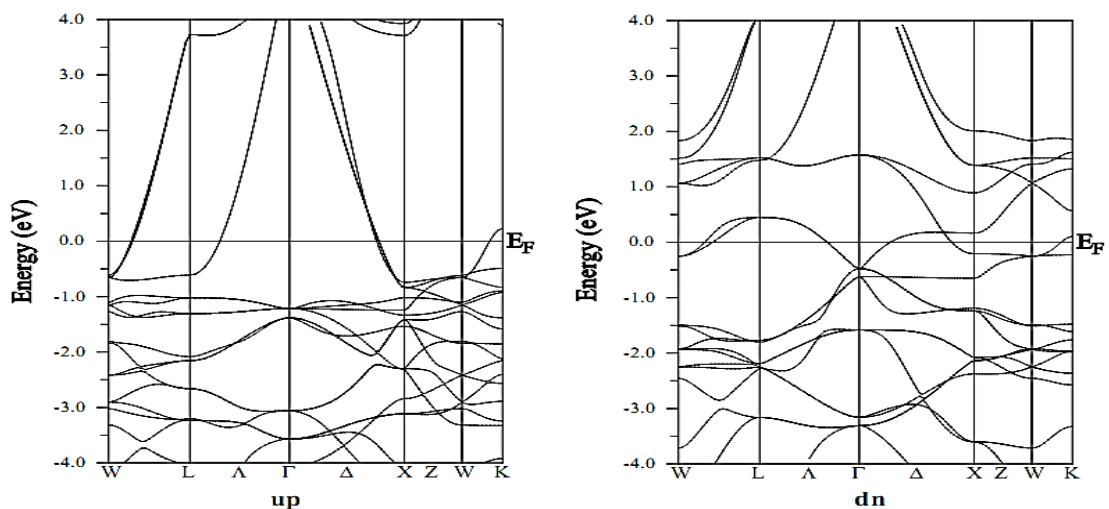


Figure. I. 10: Structure de bande d'un métal avec des bandes de conduction et de valence se chevauchant au niveau de Fermi [17].

I.4.7.2. Semi-conducteurs

Le comportement semi-conducteur est trouvé parmi les atomes qui ont des nombres pairs d'électrons dans la bande de valence par cellule unitaire primitive. Contrairement à la condition du comportement métallique, il n'y a pas de chevauchement des bandes de valence et de conduction. Dans un semi-conducteur, l'état d'électrons le plus occupé est dans la bande de valence. C'est la bande qui contient les électrons localisés qui forment les liaisons covalentes. Les états non remplis les plus bas sont dans la bande de conduction, qui est séparée de la bande de valence par un intervalle couvrant une énergie, de l'ordre de 1 eV. Si la bande interdite est trop grande pour entraîner une excitation électronique de la bande de valence à la bande de conduction à des températures finies, le matériau est classé comme un isolant plutôt que comme un semi-conducteur. La structure de la bande électronique est représentée sur la **Figure. I. 11** pour un semi-conducteur à $T = 0\text{K}$.

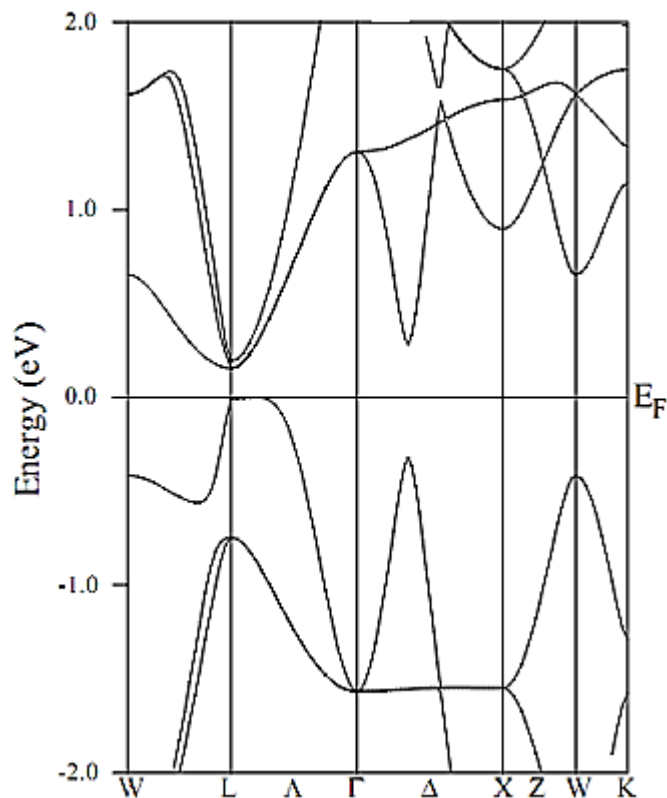


Figure. I. 11 : Structure de bande d'un semi-conducteur avec une bande interdite entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi [18].

I.4.7.3. Demi-métaux

Les matériaux demi-métalliques présentent un écart dans la densité d'états dans une direction de rotation et agissent de manière métallique dans la direction opposée. Ainsi, ils présentent une polarisation de spin de 100%. Cela en fait la classe idéale de matériaux pour les dispositifs spintroniques. Par conséquent, il y a une forte motivation à trouver des matériaux demi-métalliques. la **Figure. I. 12.** montre la structure de bande pour un tel matériau. Les électrons spin-up, (à gauche), sont dans la bande de conduction. Electrons spin-down, (à droite), une bande interdite se forme entre les bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi.

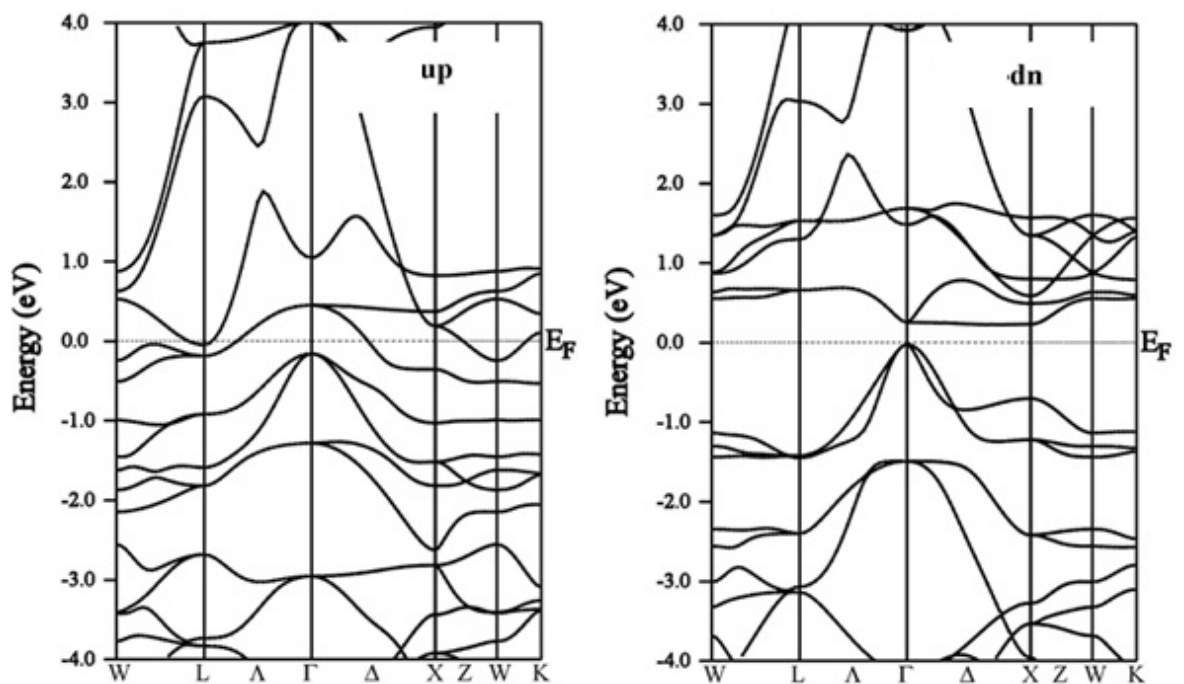


Figure. I. 12. Structure de bande pour un demi-métal [19].

I.4.8. Les applications

Récemment, les scientifiques ont accordé une grande attention aux alliages de Heusler, et c'est en raison de ses nombreuses propriétés et de nombreuses utilisations dans divers domaines. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. En

1983, pour les Half-Heusler [20]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [21] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux.

Des autres caractéristiques importantes de ces alliages est : la première, leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heusler. Par exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100K [22]. A déference d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants.

La deuxième caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles. En 2010, Trud el et al. [33] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co.

Références

- [1]: J. Degauque. Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction. Journal de Physique IV Colloque, (1992).
- [2]: L. Pauling, Royal Society of London, Series A, Containing Papers of a Mathematical and physical Character, Vol. 114, No. 767 (1927),
- [3]: F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [4]: C. J. Palmstrøm, Progressin Crystal Growth and Characterization of Materials 62(2016)371-397
- [5]: T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progressin Solid State Chemistry 39 (2011) 1-50
- [6]: F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser; Semicond. Sci. Technol. 27 (2012)063001
- [7]: B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, J. Phys: Condens. Matter 17 (2005)5037-5048
- [8]: R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [9]: M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [10]: Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Bo Zhou, Ke-Wei Xu, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 255002 .
- [11]: J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, *Materials* 2017, 10(12), 1367
- [12]: Y.C. Gao, X. Gao, AIP Advances 5, (2015)057157.
- [13]: Kübler J, Williams A R, Sommers C B. Phys Rev B, 28(1983) 1745-55
- [14]: W. Zhang, T. Yu, Z. Huang, W. Zhang, Journal of Alloys and Compounds 618(2015)78–83
- [15]: L. Wollmann, S. Chadov, J. Kübler, C. Felser, PHYSICAL REVIEW B 92, (2015)064417.
- [16]: P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Heusler Alloys," in *Landolt-Börnstein New Series Group III, Vol. 19C*, H. R. J. Wijn (Ed.) (Springer, Berlin, 1988) p. 75.
- [17]: Y. GUERMIT, M. DRIEF, N. BENKHETTOU, T. LANTRI, B. ABIDRI, D. RACHED, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 1394–1404.
- [18]: M. Drief, Y. Guermit, N. Benkhettou, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, J Supercond Nov Magn , 31, avril 2017.
- [19]: Y. Guermit, M. Drief, N. Benkhettou, T. Lantri and D. Rached, Journal of Physics: Conf. Series 1081 (2018) 012009.
- [20]: R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. Phys. Rev. Lett. 50: (1983)2024-2027.
- [21]: I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Phys. Rev. B, 66, (2002)134428,.
- [22]: P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck: Condensed Matter, 12(2000)1827.
- [23]: S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Journal of Physics D: Applied Physics, 43(2010)193001.

chapitre II

II. Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Dans ce chapitre, les principales méthodes approximatives de résolution de l'équation de Schrödinger seront brièvement exposées. Dans la suite, la méthode sur laquelle repose le code WIEN2k utilisé dans ce travail sera présentée.

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux concernent fondamentalement la compréhension et l'exploitation des propriétés des électrons en interaction et des noyaux atomiques. Cela a été bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux comprennent un système à plusieurs corps (N- corps) qui interagissent fortement, ce qui rend la solution directe de l'équation de Schrödinger impraticable. La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est une manière intelligente de résoudre l'équation de Schrödinger pour tout le système de N- corps. Une première approche a été proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920 [1, 2]. Dans la théorie plus élaborée donnée par Hohenberg et Kohn en 1964[3] puis Kohn et Sham en 1965[4], le système réel est décrit par un système à un seul corps efficace. En 1998 Walter Kohn fut récompensé du prix Nobel de chimie pour « son développement de la théorie fonctionnelle de la densité ». Actuellement, la DFT est l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastique, optiques, thermodynamiques...

II.2 Problème à N corps

Depuis la formulation de l'équation de Schrödinger dans les années 1920 [5], le but ultime des mécaniques quantiques a été de trouver une solution au moins approximative de cette équation pour des systèmes contenant plus de deux particules interagissant entre elles. Le résultat serait un outil puissant pour comprendre et prédire les propriétés matérielles sans dépendre des données expérimentales. L'équation de Schrödinger dépendante du temps et non-relativiste peut s'écrire :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t) = i \frac{\partial \Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

Dans laquelle - \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien du système

- La fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$, est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps ;

- $\{\vec{R}_I\}$ et $\{\vec{r}_i\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement.

De manière à simplifier la notation, la coordonnée de spin n'a pas été introduite.

Néanmoins, il convient de noter que la fonction d'onde $\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}, t)$ dépend aussi des degrés de liberté des spins électroniques.

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) = E\Psi(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}) \quad (\text{II.2})$$

Tel que :

E : Est l'énergie de l'état fondamental du cristal décrit par la fonction d'onde du cristal.

Dans cette équation, l'opérateur \hat{H} est l'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} \quad (\text{II.3})$$

Dans laquelle les termes \hat{T}_e , \hat{T}_n , \hat{V}_{e-e} , \hat{V}_{n-n} et \hat{V}_{n-e} correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{Énergie cinétique des } N \text{ noyaux de masse } M_n$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} : \text{Énergie cinétique des } M \text{ électrons de masse } m_e$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne attractive noyau-électron}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive électron-électron}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{Interaction coulombienne répulsive noyau-noyau}$$

Soit ;

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.4})$$

Pour un système possédant N atomes et M électrons, le problème à traiter est un problème à $(N+M)$ particules en interaction électromagnétique. La fonction d'onde de M électrons dépend de $3M$ coordonnées spatiales et de M coordonnées de spins. Où M est le nombre d'électrons. Par exemple, si on a l'atome de silicium qui possède $Z=14$ électrons.

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_{13}, \vec{X}_{14})$$

Donc, sa fonction d'onde contient $4 \times 14 = 56$ variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut $10^{1 \times 4 \times 14} = 10^{56}$ octets soit 10^{44}

To! (Si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen de stockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3.16×10^{27} milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !). C'est-à-dire qu'il est impossible de résoudre le problème à N corps.

Pour cela nombreuses approches ont été développées pour franchir cette difficulté. Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivi par l'approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock. En suite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de trois variables seulement.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

D'après Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [6] les noyaux, en raison de leurs masses se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons, de sorte que nous pouvons considérer que les électrons se déplacent dans le champ des noyaux fixes, donc l'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n est nulle et leur énergie potentielle \hat{V}_{n-n} est simplement constante. Ainsi, et l'équation (II.3) devient :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (II.5)$$

Ce qui permet l'élimination de nombreux termes de l'équation de Schrödinger. En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. La fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad (2.6)$$

$\Psi_n(R)$: Est la fonction d'onde nucléaire.

$\Psi_e(r)$: Est la fonction d'onde électronique.

La résolution par Born-Oppenheimer peut se traduire par l'organigramme suivant :

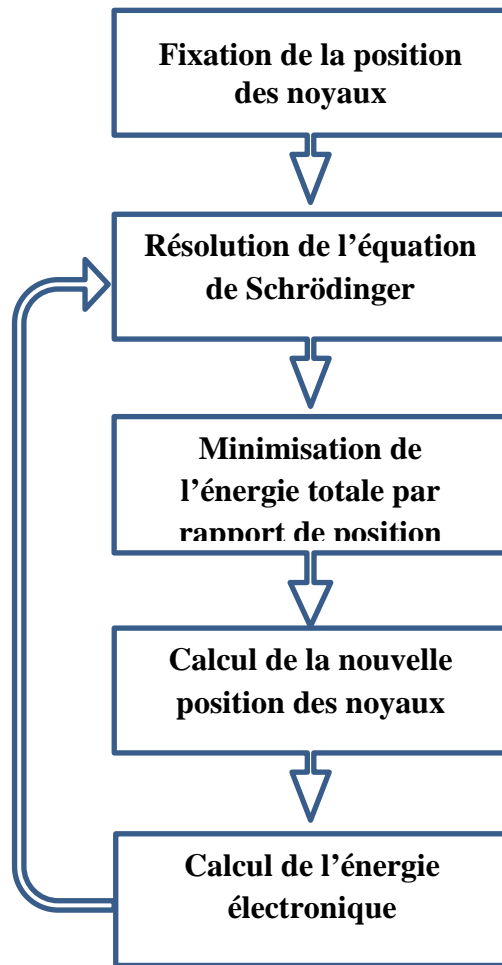


Figure. II. 1. Mise en œuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais les termes de répulsion électron-électron ne permettent pas de trouver une solution exacte pour de nombreux atomes d'électrons. Donc cette approximation réduit d'une façon significative le degré de complexité mais aussi la nouvelle fonction d'onde du système dépend de N corps alors que d'autres approximations supplémentaires sont requises pour pouvoir résoudre effectivement cette équation.

II.4 Approche de Hartree-Fock

La méthode pour trouver les meilleures fonctions d'onde à un électron qui a été publiée par Hartree en 1948 et améliorée deux ans plus tard par Fock. Pour que l'équation de Schrödinger soit soluble, les variables doivent être séparables. Les variables sont les

coordonnées des électrons. Pour séparer les variables d'une manière qui conserve des informations sur les interactions électron-électron, le terme électron-électron doit être approximé de sorte qu'il ne dépend que des coordonnées d'un électron. Un tel Hamiltonien approximatif peut représenter l'interaction des électrons d'une manière moyenne. Les fonctions propres exactes à un électron de ce Hamiltonien approximatif peuvent alors être trouvées en résolvant l'équation de Schrödinger.

Cette approximation est très fréquemment utilisée, dans la mesure où elle est à la base de presque toutes les méthodes *ab initio*. Une solution exacte de l'équation (II.2) n'est possible que dans le cas de l'atome d'hydrogène, en raison de l'absence des termes de répulsion coulombienne multiples présents dans les systèmes poly électroniques.

Afin de contourner cette difficulté, une première approximation, celle de Hartree, considère la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons comme étant le produit de fonctions à une particule (mono électroniques), désignées par le terme « orbitale ». La fonction d'onde du système s'écrit sous la forme:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.8})$$

La fonction d'onde Ψ est appelée « produit de Hartree ». La répulsion coulombienne est considérée comme un effet moyen, d'où le nom de cette approximation : principe du champ moyen. Cette approximation ne tient pas compte des interactions entre les électrons et les états de spins. L'une des interactions qui manque dans le modèle de Hartree est l'échange; en d'autres termes le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Pour décrire complètement la distribution des électrons, la coordonnée de spin ζ doit être introduite, elle prend la valeur $\frac{1}{2}$ ou $\frac{-1}{2}$.

Pour tenir compte du principe de Pauli, l'approximation de Hartree-Fock [7] a été introduite. Dans cette approximation, la fonction d'onde multiélectronique Ψ est exprimée comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono électroniques Ψ_i :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(x_1) & \cdots & \Psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(x_N) & \cdots & \Psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où $\Psi_j(x) = \varphi_j(r_j)\chi(\zeta_j)$ avec ζ_j la variable de spin ($\pm \frac{1}{2}$) et où les fonctions de spin sont orthonomées : $\int \alpha^*(\zeta_i) \alpha(\zeta_j) d\tau = \delta(\zeta_i, \zeta_j)$

En remplaçant la fonction et l'hamiltonien par leurs expressions, en tenant compte des conditions d'ortho normalisation de chaque fonction d'onde (fonction de spin comprise) on montre que l'énergie électronique peut s'écrire:

$$E_e = \sum_j \varphi^*(r) \left(-\frac{1}{2} \Delta_r + V_c(j) \right) \varphi_j(r) dr^3 + E_H + E_X \quad (\text{II.9})$$

Où l'on a posé :

$$E_H = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{II.10})$$

Et

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta(\zeta_i, \zeta_j) \int \frac{\varphi_i^*(r) \varphi_j^*(r') \varphi_i(r) \varphi_j(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (\text{II.11})$$

(Intégrales d'échanges)

Pour s'assurer ensuite que Ψ correspond bien à l'état fondamental d'énergie minimum E_{HF} on procède à un calcul variationnel qui conduit à résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$-\frac{1}{2} \Delta \varphi_j(r) + \left(V_c(r) + V^H(r) + V_j^X(r) \right) \varphi_j(r) = \varepsilon_j \varphi_j(r) \quad (\text{II.12})$$

Où l'on a introduit le potentiel coulombien créé sur l'électron j par tous les électrons i:

$$V^H(\mathbf{r}) = \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \quad (\text{II.13})$$

Et le potentiel d'échange :

$$V_j^*(\mathbf{r}) = \int \frac{n_j^*(\mathbf{r},\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'^3 \quad (\text{II.14})$$

Avec la densité d'échange définie par :

$$n_j^*(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -\delta(\zeta_i, \zeta_j) \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')}{\varphi_i^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')} \quad (\text{II.15})$$

Où $V_C(\mathbf{r})$: énergie potentielle associée à l'interaction entre l'électron j et les ions du système.

$V^H(\mathbf{r})$: Énergie potentielle de l'électron j placé dans le potentiel créé par tous les autres électrons.

$V_j^*(\mathbf{r})$: Énergie d'échange d'origine purement quantique de l'électron j.

Pour obtenir l'énergie totale E_e nous multiplions l'expression de l'équation aux valeurs propres par φ_j^* et nous intégrons sur tout l'espace, ce qui conduit à:

$$\sum_j \int (\varphi_j^*(T_j + V_C(j)) \varphi_j) d\tau_j = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{II.16})$$

Ce qui donne pour l'énergie totale :

$$E_e = \sum_j \varepsilon_j - E_H - E_X \quad (\text{II.17})$$

À laquelle on ajoute une énergie E_Z d'interaction entre noyaux afin d'obtenir l'énergie totale du système.

L'approximation de Hartree-Fock permet donc d'aborder le problème à N corps comme un problème à un corps, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif qui est en partie généré par les autres électrons. C'est pourquoi il faut résoudre l'Hamiltonien mono électronique de façon auto cohérente : à partir d'un ensemble

d'états initiaux. Cette méthode qui assez lourde, n'est pas pour autant exacte. En effet l'état fondamental correspond à un minimum global sur un ensemble de fonctions beaucoup plus étendues que celui couvert par un déterminant de Slater. On montre néanmoins que l'on s'approche graduellement de l'état fondamental en écrivant Ψ comme une somme de déterminants de Slater. Cela rendrait le calcul très lourd du point de vue numérique. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui simplifie étonnamment les calculs, est souvent utilisée.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

II.5.1. Origine de la DFT

En 1920, Llewellyn Hilleth Thomas [8] et Enrico Fermi [2] proposent que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

II.5.2. Cadre de la DFT

En densité fonctionnelle (DFT), la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$, remplace la fonction d'onde comme l'identité qui contient l'information sur le système. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique \mathbb{R}^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn. L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{ext} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^N V_{ext}(r_i) \quad (\text{II.18})$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} l'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

II.5.3. La Densité électronique

Les électrons sont considérés comme étant des particules indissociables et indiscernables. Effectivement, un électron ne peut être repérer ou localiser de manière exacte dans l'espace, en revanche sa densité de probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée et coïncide avec la densité électronique $\rho(\vec{r})$. De ce fait, les électrons doivent être traités dans leur dimension collective (nuage électronique).

La probabilité de trouver un électron parmi les N électrons du système dans un élément de volume $d\vec{r}$ centré sur la position \mathbf{r} s'écrit comme suit :

$$\rho(\vec{r})d\vec{r}$$

Où $\rho(\vec{r})$ est la densité de probabilité de présence qui est défini comme :

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 dr_1 dr_1 \dots dr_N \quad (\text{II.19})$$

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ permet d'accéder aux régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. Elle est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées (x, y, z) de l'espace, ce qui fait d'elle une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \end{cases} \quad (\text{II.20})$$

Ce qui signifie qu'elle s'annule à l'infini et est égale à N -nombre total d'électrons- lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace. Ainsi, la densité électronique contrairement à la fonction d'onde, est une observable physique. Elle suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique. Plusieurs entreprises d'élaboration d'un formalisme quantique fondé sur cette quantité ont été proposées, mais elles se sont avérées obsolètes et c'est à Hohenberg et Kohn [7] que nous devons la fondation d'un formalisme exact énoncé sous forme de deux théorèmes. Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome $\rho(\vec{r})$ représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux.

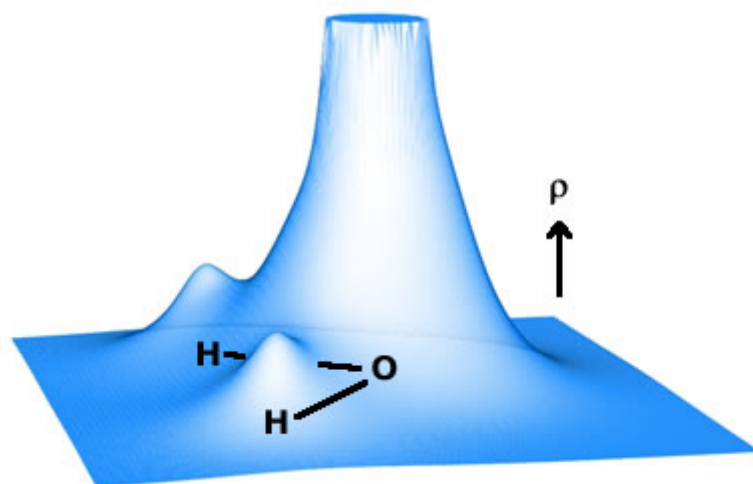


Figure. II. 2. Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau

II.5.4 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn[7], et Kohn et Sham[4].

- Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.21})$$

- Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.22})$$

ρ_0 : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit:

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V} \text{ext}(r) \rho(r) d^3r \quad (\text{II.23})$$

Où :

$$F[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (\text{II.24})$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.5.6. Les équations de Kohn et Sham :

Kohn et Sham [4] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $F[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{\text{ext}}[\rho] \quad (\text{II.25})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), E_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. 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* sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.26})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.27})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.28})$$

Les équations de type (II.26) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (II.25) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée ($V_{\text{eff}} = V_{KS}(\vec{r})$). A partir de cette

nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.5.7 La fonctionnelle d'échange et de corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique. L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques.

. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{|r-r'|}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.5.8. L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(\mathbf{r})$; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.29})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme. Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.30})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}(r)$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.31})$$

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

La fonctionnelle ε_{xc} peut-être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [9], Ceperly et Alder [10], Perdew et Zunger [11], Kohn et Sham [4], Hedin et Lundqvist [12] et Perdew et Wang [13].

II.5.9. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à

l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \delta(r) f[\delta(r), \nabla \delta(r)] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.32})$$

$f: [\rho(r), \nabla \rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient. Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew *et al* [14-15], Perdew et Wang [16] et Perdew [17].

II.5.10. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\Psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \phi_i(k, r) \quad (\text{II.33})$$

Où les $\phi_i(k, r)$, sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure. II.3). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \epsilon_i S) \quad (\text{II.34})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.28). Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{II.25})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

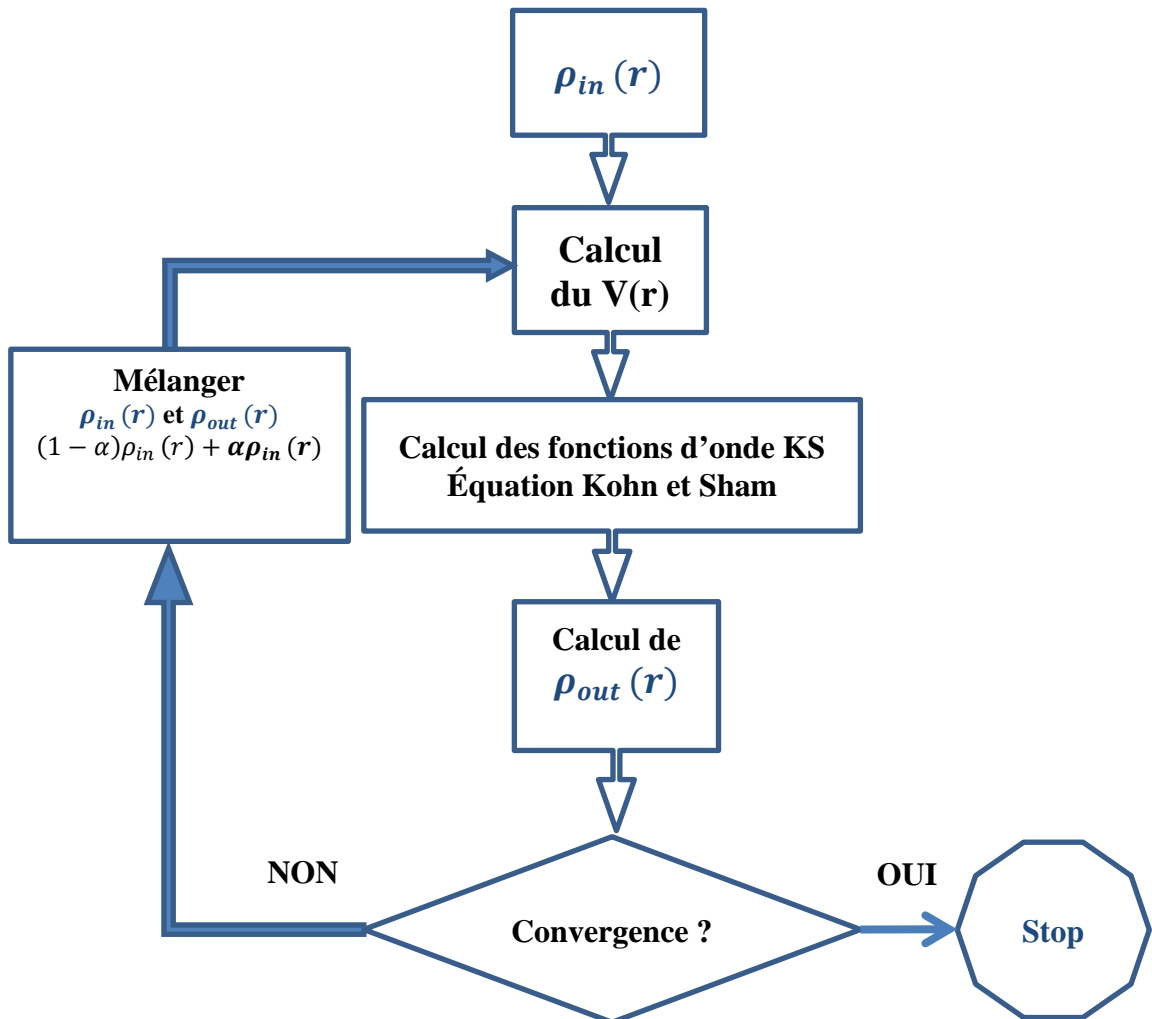


Figure. II. 3. : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

II.5.11. Les approximations de la Densité Locale et du Gradient Généralisé avec la Hubbard (GGA+U et LSDA +U)

Les systèmes fortement corrélés contiennent généralement des ions de métaux de transition ou de terres rares avec des enveloppes d ou f partiellement remplies. En raison des potentiels orbitaux indépendants dans LDA et GGA, ils ne peuvent pas décrire correctement de tels systèmes. Par exemple, LDA prédit que les oxydes de métaux de

transition sont métalliques avec les électrons d itinérants en raison des coquilles d partiellement remplies. Au lieu de cela, ces oxydes de métaux de transition sont des isolants de Mott et les électrons d sont bien localisés. Une tentative pour améliorer les résultats a été proposée dans le cadre de la corrélation dite LDA+U (Anisimov, al 1991) [18], en combinant les calculs de l'approximation (GGA ou LDA) avec le terme de répulsion d'Hubbard U. Les modèles de type Hamiltonien (modèle de Mott-Hubbard [19] [49] ou d'impureté d'Anderson [20] par exemple) semblent être une voie plus naturelle pour traiter des systèmes présentant de fortes corrélations. Le modèle de Mott-Hubbard exprime de façon explicite l'opposition entre l'énergie cinétique (qui dépend de la largeur de bande définie par l'intégrale de saut t) et la répulsion de Coulomb U entre électrons appartenant à un même atome. C'est le rapport entre ces deux énergies qui va déterminer la nature localisée ou non d'un électron.

Le modèle d'Hubbard est l'un des modèles les plus répandus en physique d'électrons fortement corrélés. Il fournit probablement la description quantique la plus simple incluant le mouvement des électrons et leurs interactions mutuelles sur le réseau. En dépit de cette simplicité structurelle, des résultats exacts sont seulement connus dans des conditions très particulières, par exemple à une dimension [21]. Depuis son introduction par Hubbard jusqu'à nos jours, ce terme représente un modèle vigoureux pour la recherche de nouvelles méthodes à N corps. Alors, nous devons expliquer le lien entre le problème électronique dans un solide réaliste et le modèle d'Hubbard.

Ce paramètre d'Hubbard est ajouté à l'Hamiltonien de Kohn-Sham :

$$E_U = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (\text{II.26})$$

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.

Référence

- [1]: L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [2]: E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [3]: P. HOHENBERG, W. KOHN, In homogeneous electron gas, Physical Review 136, 864 B (1964).
- [4]: W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [5]: E. Schrödinger, *phys. Rev.* 28, 1049 (1926).
- [6]: M. Born, j. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [7]: P. Hohenberg, W. Kohn, *Physical. Review.* 136, (1964) 864-871
- [8]: L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930)
- [9]: E. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1001 (1934).
- [10]: D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [11]: J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [12]: L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).
- [13]: J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [14]: J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [15]: J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16]: J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17]: J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [18]: V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, " Band theorie and Mott insulators : Hubbard U instead of stoner I ", *Phys. Rev. B* 44 : 943, 1991.
- [19]: S. Lundqvist and N. H. March, « Theory of the inhomogenous electron gas », Plenum, New York, (1983).
- [20]: R. M. Dreizler and J. Provincia, « Density functional methods in physics », Plenum, New York, (1985).
- [21]: J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)

Chapitre III

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et les différentes améliorations de cette méthode. Nous présenterons enfin une brève description du code WIEN2k.

III. Introduction

Il existe plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Généralement, ils sont des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes des méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) :

- * Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1-2], utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
- * Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2-3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- * Les cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (K-K-R) [5-6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [5], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4-9] qui assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère « *muffin-tin* » MT, développe le potentiel sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « *full-potential LAPW* ». Ainsi, avant de décrire la méthode FP-LAPW, nous rappellerons les bases de la méthode APW.

III. 2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de région (Figure. II. 1): région de cœur et région interstitielle ; la région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

Ω : volume de la maille unitaire

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficient de développement.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.3})$$

Où E_l : paramètre d'énergie.

$V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

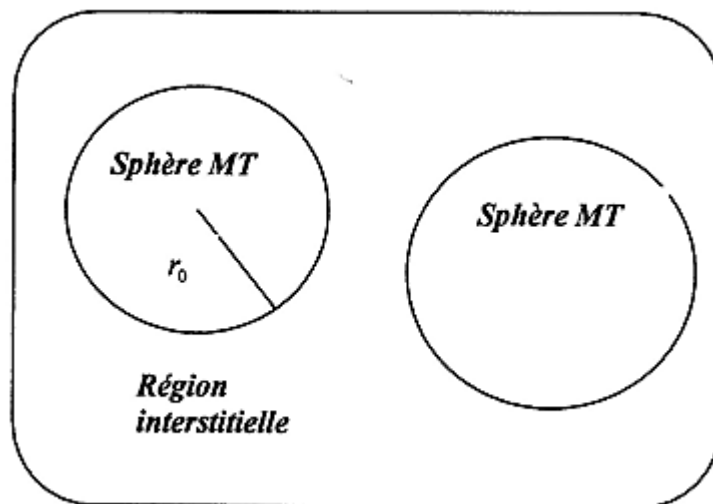


Figure. III.1 : Potentiel «Muffin-Tin»

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [7]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.4})$$

U_1, U_2 : sont les solutions radiales pour ces énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve qu'elle est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.5})$$

j_l : La fonction de *Bessel*.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnelle dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger*, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [10], ainsi que celui de Koeling et Abrman [11]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

III.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

III.3.1. Les bases de (FP-LAPW) :

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{III.6})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > r_0 \\ \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

Où :

A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Avec $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise. La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre $O(E - E_l)^4$. Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul E_l . Dans le cas de l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique aux deux parties.

III.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et dans les bandes d'énergie de l'ordre de $O(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du centrale de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure.

Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du cœur (seulement connu comme état de semi-cœur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terres rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement accepté pour le cas où les états du cœur ne possèderaient pas le même l . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de E_l .

Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces dernières sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère l de l'état de cœur. Pour

éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie E_l égale à l'énergie de l'état du cœur.

III.5. Constructions des fonctions radiales :

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes.

Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- 2- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure l_{max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes, G_{max} .

Ceci peut être réalisé en notant que l_{max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2l_{max}$ le long du grand cercle autour de la sphère, c'est-à-dire la distance de $2\pi R_\alpha$ ou $l_{max}/\pi R_\alpha \cdot \text{noeud}/a_0$ en unités atomique.

D'un autre côté, G_{max} correspond à une onde plane avec $(G_{max}/\pi \cdot \text{noeud})a_0$. En réalisant ceci, on suggère un critère $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ qui est très bien suivi en pratique. Puisque les calculs de FP-LAPW sont généralement très convergents pour $R_\alpha G_{max}$ dans la rangée 7-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{max} \approx 8$.

III.5.1. Les fonctions radiales non relativistes :

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales U_l sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et une énergie fixe E_l .

L'orthogonalisation de $U_l(r)$ et de $\dot{U}_l(r)$ d'après est donné :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad (\text{III.9})$$

Avec le choix de la norme $\|U_l'\|$ permet l'indication de rang pour lequel la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs sur l'énergie de linéarisation sont acceptables selon Anderson.

$$\|\dot{U}_l\| \cdot |E_l - E| \leq 1 \quad (\text{III.10})$$

Où E_l est le paramètre d'énergie et E l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, plusieurs options sont disponibles :

- 1- on divise les rangs d'énergie dans les fenêtres, et chacune de ces fenêtres est traitée séparément.
- 2- on utilise un développement sous la forme d'orbitales locales (ceci est effectivement la méthode quantique).
- 3- on réduit la taille de la sphère. Donc, on réduit la norme de la dérivée.

Dans la suite, on va exposer les deux premières méthodes, la troisième option a été appliquée par Goedecker [12].

II. 5.2. Les fonctions radiales relativistes :

Dans le cas des éléments lourds qui ont un nombre atomique élevé, on tient compte de l'effet relativiste. Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans la sphère MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (III.3) et (III.6) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harmon [13] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite Roskey [14], Wood et Boring [15], Tekeda [16].

Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\Psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k X_{kv} \\ -if \sigma_r X_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{III.11})$$

k : le nombre quantique relativiste.

X_{kv} : est le spin-orbite à deux composants et les coordonnées radiales a été supprimé.

Koelling et Harmon utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{III.12})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{III.13})$$

g'_k : est la dérivée radiale de g_k et m : la masse, C : est la vitesse de la lumière.

La solution en fonction des nombres quantique habituelle lm s'écrit comme suit :

$$\phi_{lms} = \left[\begin{array}{c} g_l Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2Mc} \sigma_r (-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma) Y_{lm} \chi_s \end{array} \right] \quad (\text{III.14})$$

Où χ_s : est le spin non relativiste.

Définissant $P_l r g_l$ et $Q_l = r C \phi_l$, l'équation séculaire relativiste devient :

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{2} P_l \quad (\text{III.15})$$

$$Q'_l = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{III.16})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur-correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{1}{\left(\frac{2Z}{c}\right)} ([l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1] \quad (\text{III.17})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en additionnant le terme $-\left(\frac{v'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$. au membre droit de l'équation (III.13). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste.

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{III.18})$$

$$\dot{Q}_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)M}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{III.19})$$

Les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l . Les composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphérique de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U_l^2 est remplacée dans l'équation (III.9) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

III.6. Résolution de l'équation de Poisson :

Dans l'équation de Kohn et Sham, le potentiel utilisé contient le potentiel d'échange-corrélation et le potentiel de Coulomb (une somme de Hartree et le potentiel nucléaire).

A l'aide de l'équation de Poisson. On peut déterminer le potentiel coulombien. On a :

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.20})$$

On peut résoudre cette équation dans le réseau réciproque, pour faire cela Hamann [17] et Weinert [18] ont proposé une méthode de résolution dite « pseudo-charge », elle est essentiellement basé sur les deux observations suivantes.

- 1- La densité de charge est continuée et varié lentement dans les régions interstitielles. Par contre, elle varie rapidement dans la région de cœur.

- 2- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi des charges dans la région de cœur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III.21})$$

Le développement de la fonction de Bessel J_e permet de calculer les ondes planes $e^{i\vec{G}\vec{r}}$.

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Alors

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{III.23})$$

Où r : est la coordonnée radiale. r_α : est la position de la sphère.

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III.24})$$

En intégrant l'équation (3.24), on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{III.25})$$

Où : V_{PW} : le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (\text{III.26})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{III.27})$$

Où $\rho_v(r)$: sont les parties radiales de la densité de charge.

III. 7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW) :

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

III.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [19-23]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la **Figure III. 2** :

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtres pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(\vec{r})$ et $\dot{U}_l(\vec{r})$ sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

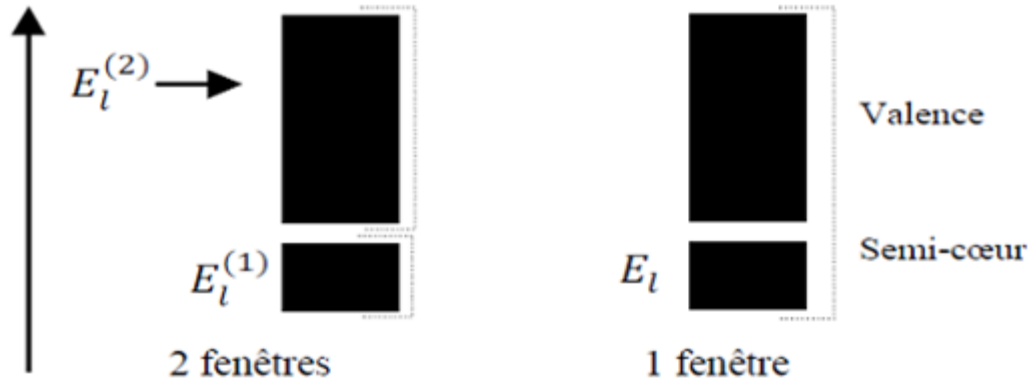


Figure. III.2 : Exemple de fenêtre avec un état semi-cœur

III.7.2. Développement en orbital local :

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [24], Smrcka [25], Petru [26] Shaughnessy [27] et Singh [28] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{III.28})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} .

III.8. WIEN2k :

WIEN2k est l'un des codes de simulation les plus rapides et les plus fiables parmi les méthodes de calcul. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes F90 indépendants élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [29]. Le code est basé sur le formalisme de Kohn-Sham de DFT. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures

[30], les minéraux [31], les surfaces des métaux de transition [32], les oxydes non ferromagnétiques [33], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [34].

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : c'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEN : il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

Alors un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcul les densités de valence.

LCORE : calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : mélange la densité d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de **Figure. III.3**.

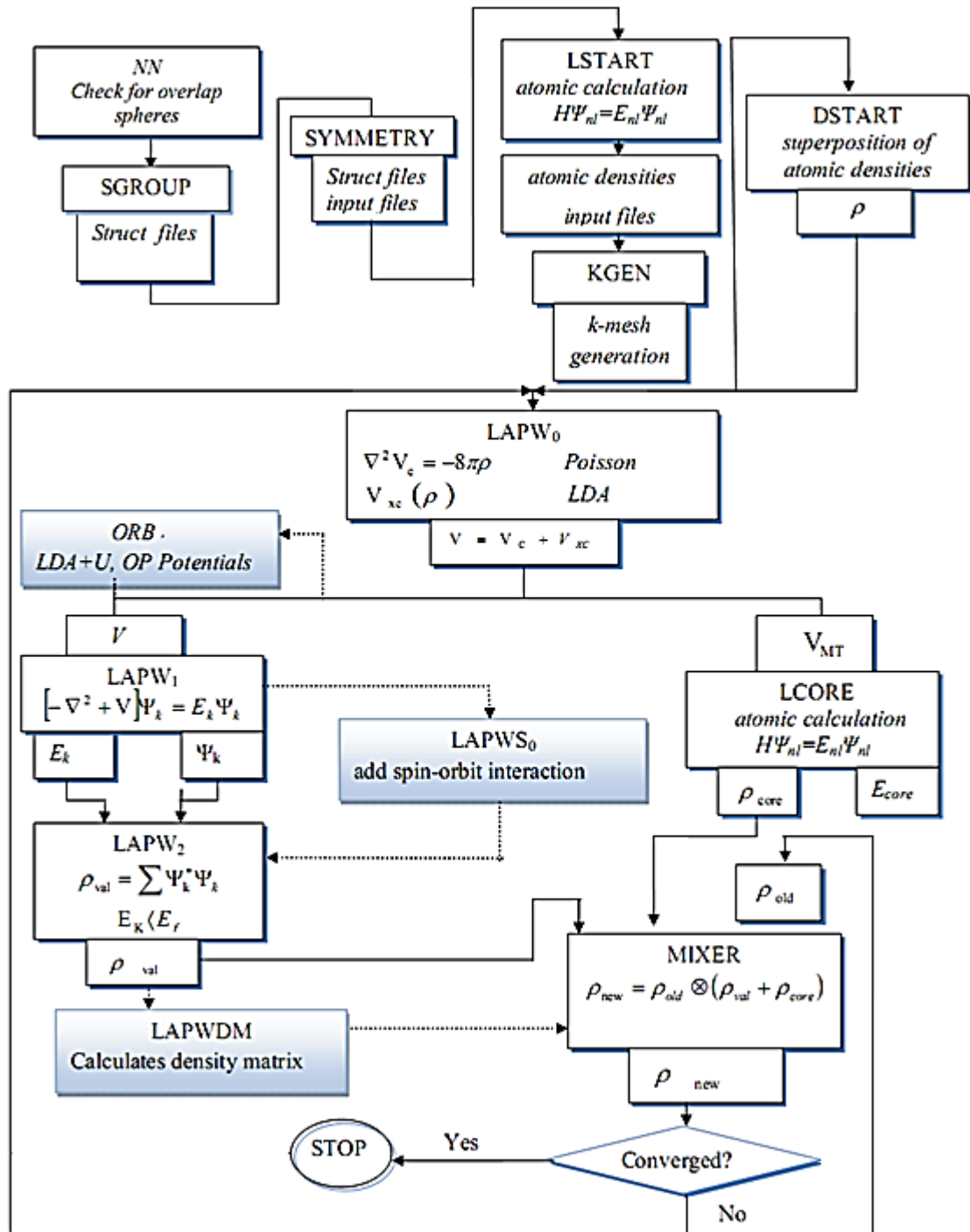


Figure. III.3: Organisation des programmes dans WIEN2k

III.9. Étapes à suivre pour faire précéder les simulations à l'aide de WIEN2k.

1- Génération de la structure.

* Sélection du groupe d'espace du matériel choisi.

* positions atomiques.

* Sélection des R_{mt} d'atomes convenablement ajustés dans la structure cellulaire unitaire.

2- *Initialisation*

Les matériaux sont initialisés par un processus étape par étape.

- * Détection de la symétrie.
- * Génération d'entrée automatique.
- * Sélection des k-points générés en coin irréductible première zone Brillouin.
- * Énergie de séparation minimale requise pour stabiliser la structure cellulaire unitaire.

3-*Calculs SCF*

Au cours de l'auto-cohérente fonctionnelle, nous devons faire le choix approprié en ce qui concerne la nature des matériaux choisis. Pour un matériau non magnétique, il faut choisir l'option polarisée en spin. Dans le cas où le matériau est magnétique alors les étapes suivantes sont nécessairement considérées.

- * Spin-polarisation
- * Couplage spin-orbite (système électronique fortement localisé).
- * Choix de la matrice diagonale dans les systèmes fortement corrélés.
- * Limite de convergence des électrons et des charges.

Après l'achèvement réussi de SCF, différentes propriétés de problèmes sélectionnés sont analysées comme constantes de réseau d'équilibre, bulk modulus, énergie cohésive, structures électroniques, moment magnétique, densité d'états, ...etc.

Certains paquets supplémentaires sont également disponibles pour ce code afin d'analyser le comportement élastique et thermique des matériaux dans une large plage de pression et de température.

Référence :

- [1]: F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928)555.
- [2]: J. C. Slater, (Quantum theory of molecules and solids), V 2, Ch. 8 (1965).
- [3]: C. Herring, Phys. Rev. 51 (1937)846.
- [4]: J. C. Slater, Phys. Rev. 51(1937)846.
- [5]: J. Koringa, Physica 13(1947)392.
- [6]: F. S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124(1961)1786.
- [7]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B. 12(1975)3060.
- [8]: J. C. Slater, Advances in quantum chemistry 1(1964)35.
- [9]: E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24(1981)864.
- [9]: J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B. 33(1986) 8800.
- [11]: D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975)2041.
- [12]: S. Goedecker, Phys. Rev. B 47, (1993) 9881.
- [13]: D. D. Koelling, B. N. Harmon, J. Phys. C10, (1977)3107.
- [14]: F. R osicky, P. Weinberg, F. Mark, J. Phys. B 9, (1976)2971.
- [15]: A. Bouhemadou, R. Khenata, F. Zerarga, computational Materials Science 39 (2007) 709–712.
- [16]: A. Mokhtari, H. Akbazadeh, physical B 324 (2002) 305.
- [17]: D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979)662.
- [18]: M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981)2433.
- [19]: L. F. Mattheiss, D. R. Hamann, Phys. Rev. B 33(1986)823.
- [20]: E. Wigner, Phys. Rev. 46(1934)1002.
- [21]: W. Kohn, Phys. Rev. 74 (1948)1763.
- [22]: D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991)7451.
- [23]: S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990)8858.
- [24]: T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, (1979)661.
- [25]: L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, (1984)694.
- [26]: J. Petru, L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35, (1985)62.
- [27]: D. J. Shaughnessy, G. R. Evans, M. I. Drby, J. Phys. F 14, (1987)1671.
- [28]: D. J. Singh, (Planewaves pseudopotentials and the LAPW method) Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [29]: Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, in:WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Ed. K. Schwarz, Vienna Technological University, Vienna, Austria(2001).

- [30]: K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, (Charge distribution and electric-field gradients in YBaCuO, Phys. Rev. B 42, (1990)2051.
- [31]: B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, (ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite), Am. Mineralogist, 81(1996)545.
- [32]: B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), Phys. Rev. Lett 74 (1995)1387.
- [33]: X. G. Wang, R. Schlögl, M. scheffler, Phys. Rev. Lett 81, (1998)1038.
- [34]: P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev.Lett 75, (1995)3545.

chapitre IV

Chapitre IV : Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de calcul de:

* *Etudier la stabilité de phase, les propriétés magnétiques et élastiques de l'alliage Heusler Ni_2XY .*

* *Demi-métallicité de l'alliage $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).*

IV.1. Introduction

Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans les éléments du tableau périodique, basée sur la loi naturelle qui dit que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés mais donne plutôt lieu à de nouvelles caractéristiques spécifiques à l'alliage. Ce qui a motivé l'apparition de la science et l'ingénierie des matériaux qui sont devenus une branche importante que la chimie, la physique et la métallurgie. La science des matériaux vise à déterminer les relations entre les structures et les propriétés des matériaux, tandis que l'ingénierie des matériaux est axée sur le développement et la conception de matériaux avec des structures et des propriétés déjà connues. Parmi ces matériaux on a les alliages Heusler qui forment une classe remarquable de matériaux en raison de leurs diverses propriétés physiques (diverses). Depuis la découverte des Alliages Heusler en 1903[1], plusieurs travaux expérimentaux et théoriques ont été consacrés. Mais, l'expérience est coûteuse, dangereuse où même inaccessible au laboratoire, dans ce cas les techniques de simulation ont pu la remplacer. La simulation joue un rôle important dans la détermination de propriétés structurales, électroniques et magnétiques, pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Parmi ces techniques, on a utilisé la méthode FP-LAPW [2-4] implémentée dans le code WIEN2k [5] pour le travail suivant :

* *Etudier la stabilité de phase, les propriétés magnétiques et élastiques de l'alliage Heusler Ni_2XY .*

* *Demi-métallicité de l'alliage $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).*

IV.2. Détails de calculs

Les calculs des propriétés électroniques et magnétique ont été effectués en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6] à l'aide de code WIEN2k. Pour les

systèmes magnétiques alors que nous avons fait appel à l'approximation du gradient généralisé proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [7] et GGA+U (U : terme d'Hubbard) [8] si nous considérons la contribution réaliste des effets d'échange et de corrélation des électrons $3d$. L'énergie de séparation entre les états de valence et du cœur est prise égale à -6.0 Ry. Avant de commencer le travail, les énergies totales ont été soigneusement vérifiées pour la convergence.

IV.2.1. Tests de convergence

Optimisation des paramètres de calcul consiste à réaliser un compromis entre une bonne précision et un temps du calcul minimum. Cette opération est appelée « les tests de convergence » car elle vise à assurer la convergence de la grandeur de base selon un critère. Le critère de convergence que nous avons choisi est : $ec = 0.0001$ Ry qui est la valeur par défaut.

Les paramètres qui vont être optimisés sont :

- ✚ Le nombre de points k_{point} dans la zone de Brillouin.
- ✚ Le produit $R_{\text{mt}} \cdot K_{\text{max}}$.
- ✚ Le paramètre G_{max} .
- ✚ Les rayons muffin-tin R_{mt}

Le tableau IV.1 montre les rayons des sphères R_{mt} par défaut des différents atomes et les électrons de valences pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k.

Tableau IV-1. Etats de valences et les rayons R_{mt} des atomes Ni, Mn, Co, Al, Ga, Sn.

Atome	R_{mt}					
	Ni	Mn	Co	Al	Ga	Sn
Etats de valence	$4s^2 3d^8$	$4s^2 3d^5$	$4s^2 d^7$	$3s^2 3p^1$	$4s^2 3d^{10} 4p^1$	$5s^2 4d^{10} 5p^2$
Ni₂MnAl	2.25	2.25		2.08		
Ni₂MnGa	2.25	2.25			2.19	
Ni₂MnSn	2.32	2.32				2.32
Ni₂CoAl	2.32		2.32	2.14		
Ni₂CoGa	2.32		2.32		2.26	
Ni₂CoSn	2.40		2.40			2.40

Le choix des rayons des sphères muffin-tin valeurs doit répondre aux critères suivants :

- ✚ Éviter le chevauchement des sphères muffin-tin,
- ✚ Éviter la fuite de la charge des électrons de cœur de la sphère,
- ✚ Etre plus larges possibles pour économiser le temps de calcul,
- ✚ Les R_{mt} des éléments s et p doivent être plus petits que ceux des éléments d et f,
- ✚ Le volume des sphères les plus larges ne doit pas dépasser 50% de celui des sphères les plus petites.

IV.2.1.1. Optimisation du nombre de k-point

Selon le théorème de Bloch, pour un système périodique, les intégrales sur le système infini dans l'espace réel sont remplacées par des intégrales sur la première zone de Brillouin finie dans l'espace réciproque. Ces intégrales sont effectuées en additionnant les valeurs de la fonction de l'intégrale (par exemple: la densité de charge) en un nombre fini de points dans la zone de Brillouin appelé la maille k-point. Les résultats sont représentés graphiquement sur la **figure .IV.1**. On constate que la valeur minimale du nombre de points k pour une stabilité plus grande de l'énergie totale est égale à 2500. On choisit donc cette valeur pour Ni_2XY (X= Mn, Co. Y=Al, Ga, Sn).

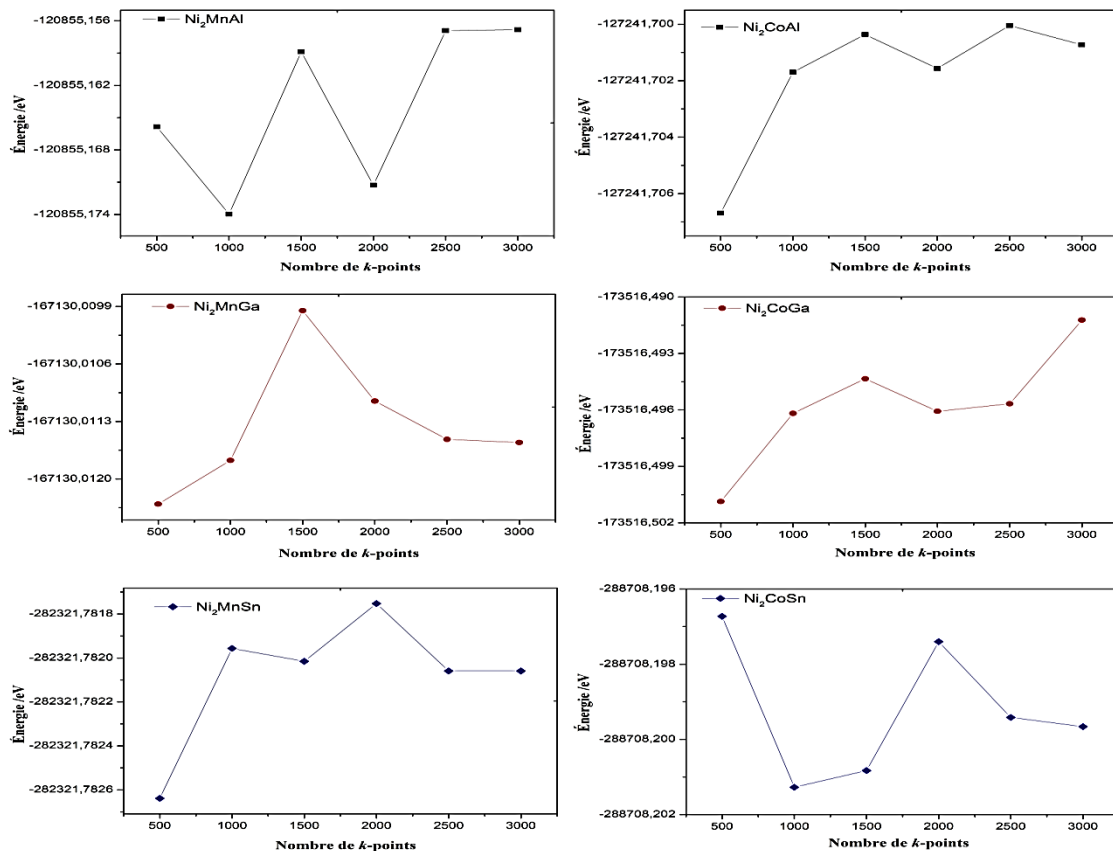


Figure. IV.1. L'étude de convergence de E_{tot} en fonction de K-point.

IV. 2.1.2. Optimisation du $R_{mt}k_{max}$

R_{mt} désigne le rayon le plus petit des sphères muffin-tin et K_{max} désigne la coupure du module du vecteur du réseau réciproque et il est utilisé pour déterminer le nombre des ondes planes nécessaire pour le développement de la fonction d'onde dans la région interstitielle. La **Figure. IV.2** montre les résultats obtenus. On choisit $R_{mt} \cdot K_{max} = 8$ puisque la variation d'énergie n'est plus significative au-delà de cette valeur.

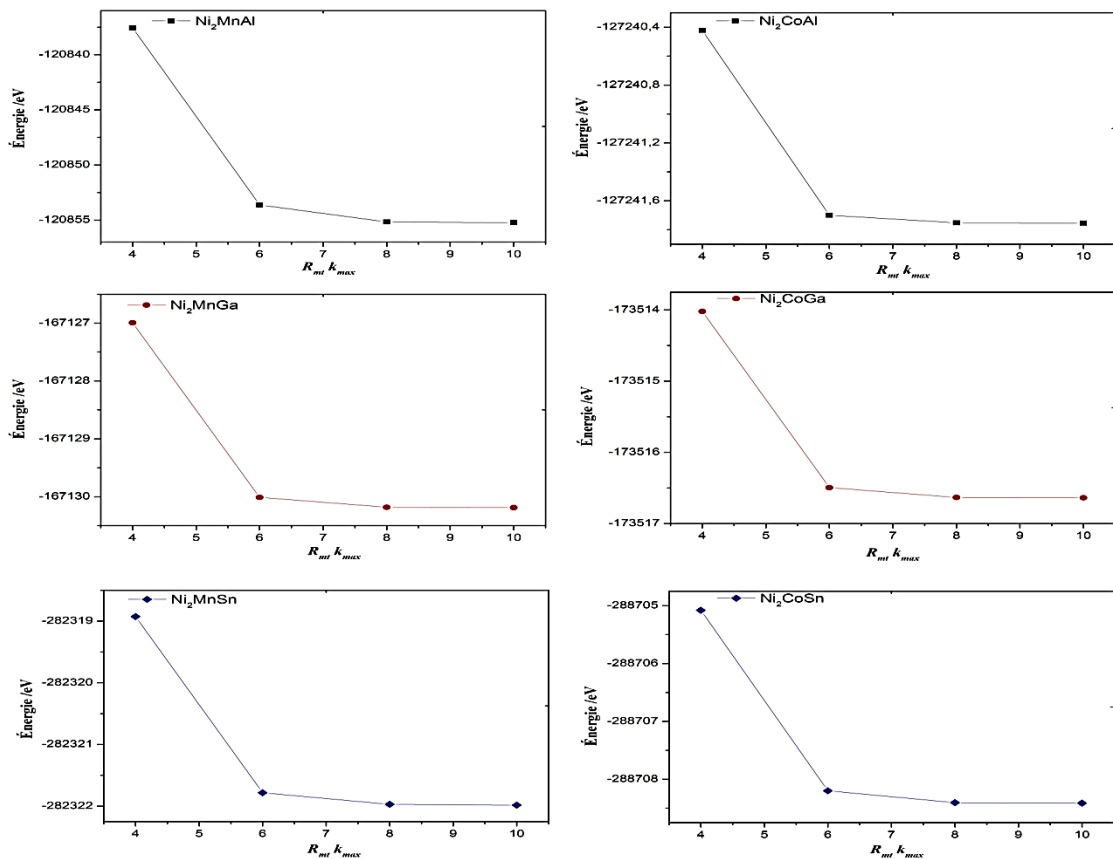


Figure. IV.2. Convergence de E_{tot} en fonction de $R_{mt}K_{max}$.

IV.2.1.3. Optimisation du G_{max}

Le Paramètre G_{max} détermine la précision de développement de Fourier. Il est utilisé pour tronquer le développement en ondes planes du potentiel et de la densité. La figure .IV.3 montre les résultats obtenus. On choisit $G_{max}=14$ puisque la variation de l'énergie est non significative au-delà de cette valeur.

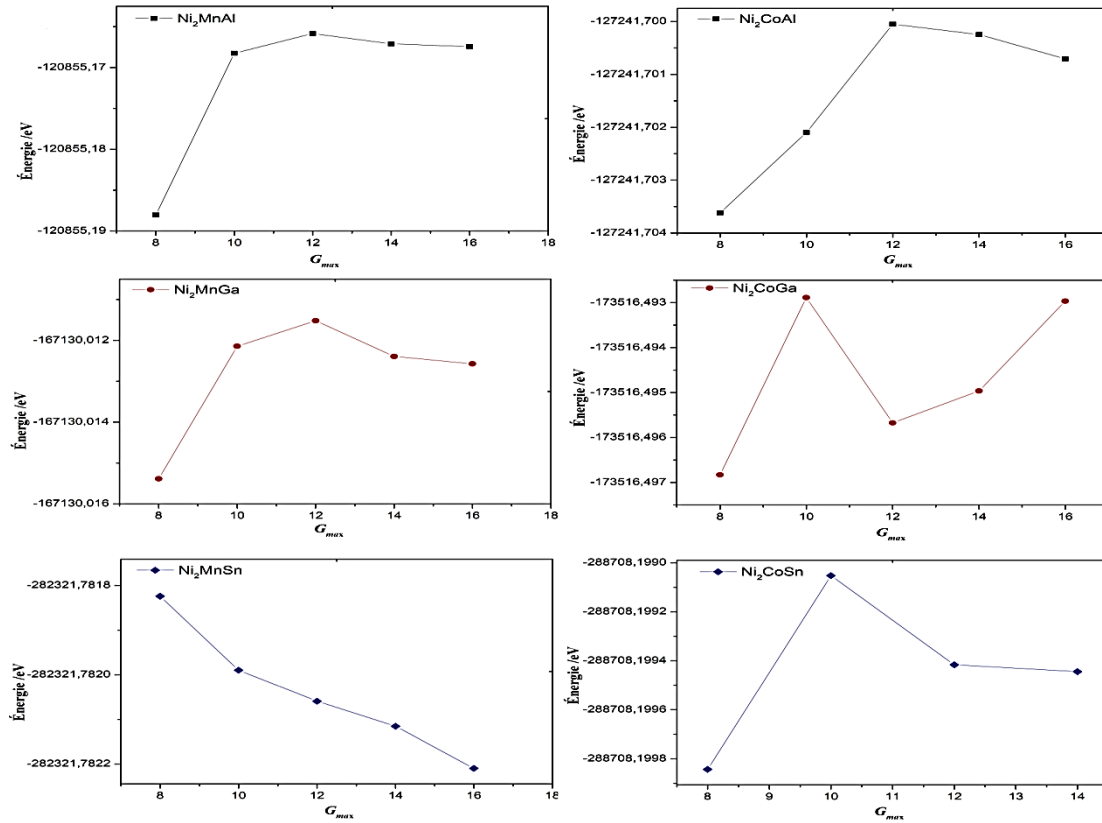


Figure. IV.3. Convergence de E_{tot} en fonction de G_{max} .

IV.3. Stabilité de phase, propriétés électronique, magnétiques et élastiques de l'alliage Heusler Ni_2XY (X= Mn, Co, Y=Al, Ga, Sn)

IV.3.1. stabilité de phase, propriétés structurales

Les alliages Heusler ou full-Heusler de type Ni_2XY cristallisent dans $L2_1$ avec deux groupes d'espace :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type Cu_2MnAl) avec le groupe d'espace $\text{Fm}3\text{m}$ (N 225) [9, 10, 11, 12]. Si le nombre atomique de Ni est supérieur à X à la période $Z(\text{Ni}) > Z(\text{X})$, les deux atomes de Ni sont des sites tétraédriques positionnés c'est-à-dire les emplacements (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 1/2), alors que les atomes X et Y sont aux sites octaédriques et les positions (1/4, 1/4, 1/4) pour les atomes X et (3/4, 3/4, 3/4) pour les atomes Y (**Figure. IV.4(a)**).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type Hg_2CuTi) avec le groupe d'espace $\text{F}43\text{m}$ (N 216) [12, 13, 14, 15, 16]. Si $Z(\text{X}) > Z(\text{Ni})$ Les atomes Ni sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 3d (3/4, 3/4, 3/4) alors que les atomes X et Y sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement (**Figure. IV.4(b)**).

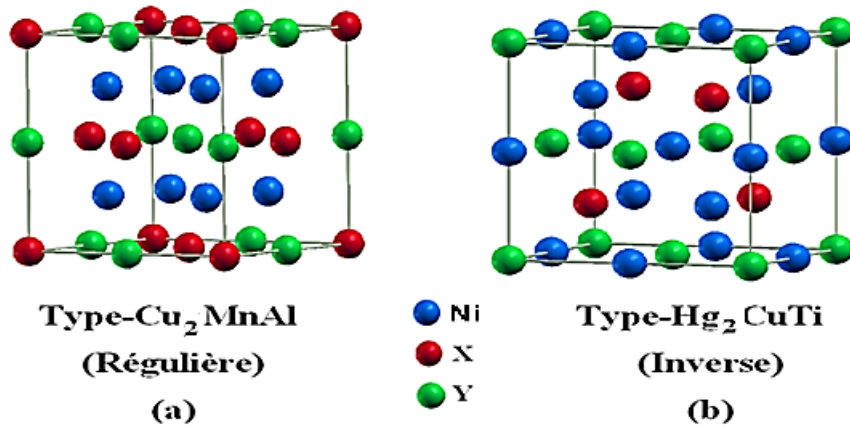


Figure. IV.4. Structure des alliages Heusler: (a) Régulière, (b) Inverse.

Les calculs de premier principe de la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Ni₂XY avec X= (Mn et Co) et Y= (Al, Ga et Sn) dans les deux différentes phases sont la phase régulière de type Cu₂MnAl et la phase inverse de type Hg₂CuTi, pour trois états : Ferromagnétique(FM), Ferrimagnétique(FiM) et Non-magnétique(NM). Les paramètres de réseaux à l'équilibre tel que les paramètres de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ont été obtenu en ajustant l'énergie totale en fonction du volume $E_{\text{tot}}(V)$ par l'équation d'état de Murnaghan [17]

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

E : L'énergie totale;

E_0 : L'énergie à l'état fondamental;

V_0 : le volume à l'équilibre de la maille élémentaire;

B_0 : Le module de compression à l'équilibre;

B'_0 : La dérivée de B_0 par rapport à la pression.

IV.3.1.1. l'alliage Ni₂MnY (Y= Al, Ga, Sn)

En examinant les courbes de minimisation des figures (IV.5), (IV.6) et (IV.7) on constate que les trois alliages Ni₂MnAl, Ni₂MnGa et Ni₂MnSn sont ferromagnétique (FM) et leurs phase de stabilité est régulière de type Cu₂MnAl. Ces résultats sont conformes au paragraphe IV.3.1 Parce que $Z(\text{Ni}) > Z(\text{Mn})$.

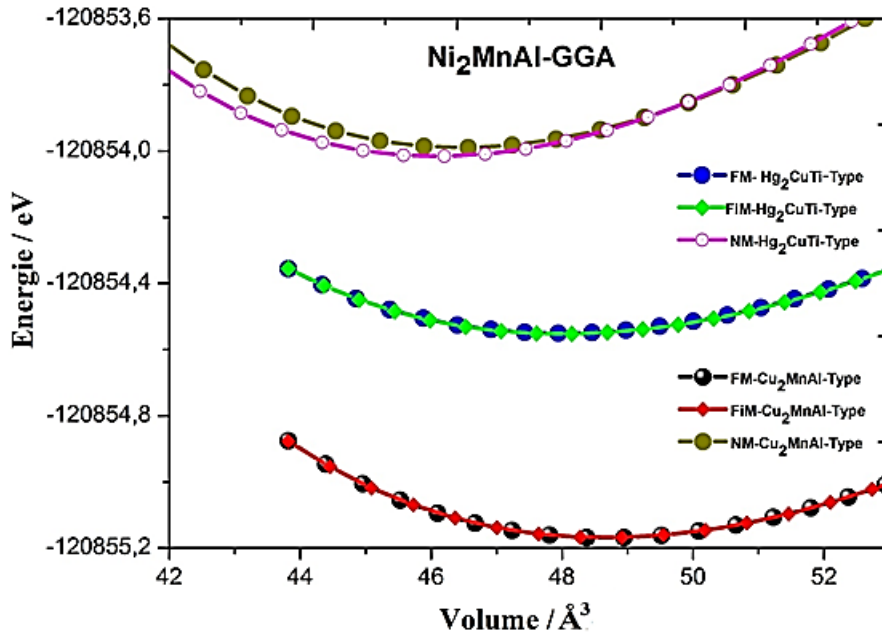


Figure. IV.5. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ni_2MnAl

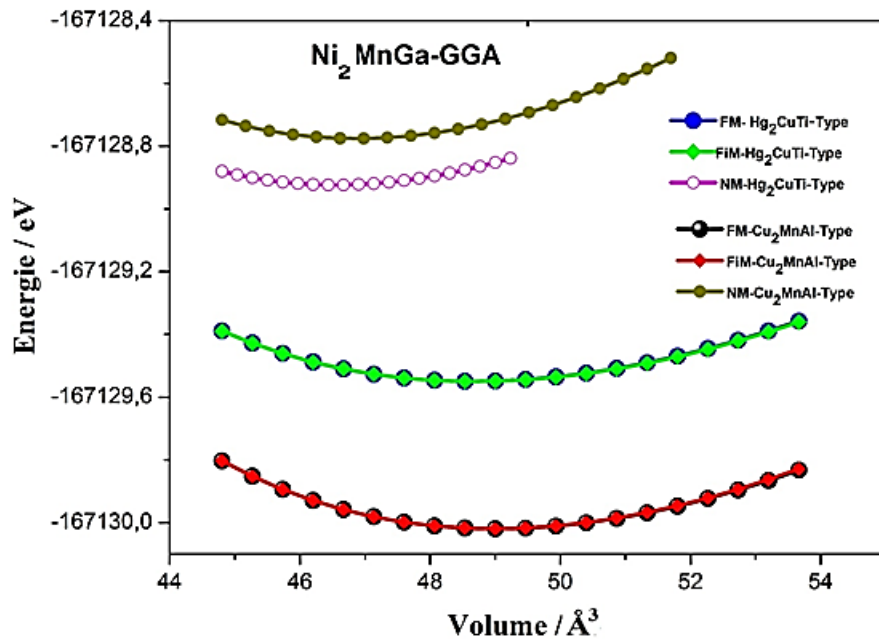


Figure. IV.6. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ni_2MnGa

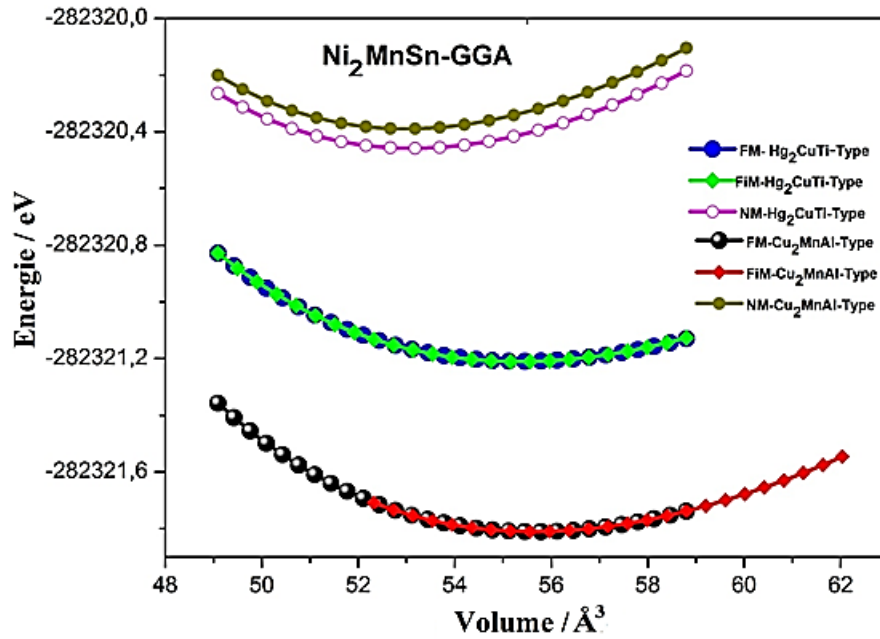


Figure. IV.7. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ni_2MnSn

Les résultats obtenus pour les valeurs de paramètre de maille de l'état FM, FiM et NM des composés étudiés sont regroupés dans le tableau IV.1. Les valeurs obtenues pour la phase cubique régulière Cu_2MnAl -type noté $L2_1$ -type avec le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}m$ (N 225) sont en bon accord comparés aux résultats expérimentaux et ceux trouvés dans la littérature, En effet, nos résultats trouvés sont très comparables avec la théorie. Nous avons également calculé le module de rigidité B_0 , sa dérivée B'_0 et l'énergie de cohésion pour chacun des matériaux Ni_2MnAl , Ni_2MnGa et Ni_2MnSn .

Tableau IV-2 Les paramètres du réseau a_0 , les modules de compressibilité B_0 , leurs premières dérivées calculées par la (GGA) de Ni_2MnZ .

Matériaux	Type	phase	Références	$a(\text{Å})$	B_0	B'_0	$E_0(\text{eV})$
Ni_2MnAl	Cu_2MnAl Type I (Régulière)	FM	Nos calculs	5.797	159.18	4.63	-8886.409487
			Expérimentale [18]	5.822			
			Autres [19]	5.817	150	4.43	
			[20]	5.796	185.5		
		FiM	Nos calculs	5.797	158.48	4.64	-8886.409429
		NM		5.708	191.49	4.73	-8886.322826
	Hg_2CuTi Type II (Inverse)	FM	Nos calculs	5.769	143.42	5.12	-8886.364023
		FiM		5.770	144.74	4.94	-8886.364183
NM			5.693	190.16	4.64	-8886.324734	
Ni_2MnGa	Cu_2MnAl Type I (Régulière)	FM	Nos calculs	5.81	160.79	4.41	-12288.972037
			Expérimentale [21]	5.82			
			Autres [22]	5.81			
			[23]	5.65	206.50	3.91	
		FiM	Nos calculs	5.81	162.09	4.81	-12288.972001
		NM		5.725	194.82	4.22	-12288.880603
	Hg_2CuTi Type II (Inverse)	FM	Nos calculs	5.79	143.43	4.61	-12288.937495
		FiM		5.79	142.05	4.50	-12288.937506
NM			5.71	196.82	5.16	-12288.891471	
Ni_2MnSn	Cu_2MnAl Type I (Régulière)	FM	Nos calculs	6.06	145.11	4.88	-20758.956673
			Expérimentale [24]	6.05			
			Autres [25]	6.06	138.4	4.89	
			[26]	5.92	168.5	2.9	
		FiM		6.06	144.37	5.42	-20758.956636
		NM		5.96	178.28	5.60	-20758.852200
	Hg_2CuTi Type II (Inverse)	FM	Nos calculs	6.05	134.54	4.80	-20758.912480
		FiM		6.05	138.94	4.41	-20758.912557
NM			5.96	174.26	4.71	-20758.857258	

IV.3.1.2. l'alliage Ni_2CoY (Y= Al, Ga, Sn)

Malheureusement, aucuns travaux expérimentaux étudiés la phase la plus stable et paramètre de maille de l'alliage Heusler Ni_2CoY (Y= Al, Ga et Sn) dans la littérature. Mais, peu travaux théoriques qui ont été basé sur d'autres alliages comme Ni_2MnGa .

Tous les alliages étudiés Ni_2CoAl , Ni_2CoGa et Ni_2CoSn sont optimisés en deux phases régulières et inverses dans les états FM, FiM et NM avec l'approximation PBE-GGA. Les énergies totales du système des composés étudiés sont minimisées en fonction de paramètre du réseau (a_0) et sont présentées dans les Figures IV.8, IV.9 IV.10 respectivement. Les résultats obtenus indiquent que les alliages Ni_2CoAl , Ni_2CoGa et Ni_2CoSn sont ferrimagnétique stable dans la phase inverse, Ceci est contraire à ce qui est indiqué dans le paragraphe IV.3.1. Afin d'obtenir de bons résultats, une autre étude a été menée par GGA+U. Tous les alliages étudiés contiennent le cobalt

(Co = $3d^7$), donc Dans cette partie de travail nous allons découvrir des particularités sur ces matériaux sous l'influence des corrélations entre électrons d du cobalt puis nous verrons comment un traitement de celles-ci par la méthode (GGA+U) permet d'améliorer très nettement les résultats obtenus avec l'approximation du gradient généralisé avec spin polarisation. Nous avons utilisé une version de DFT+U simple proposée par *Anisimov* et *Gunnarsson* [27] et implanté dans le code WIEN2k. Les valeurs de U est compris entre 0 et 4 eV. Les figures IV.11, IV.12, IV.13, IV.14, IV.15 et IV.16 montrent que les valeurs sont pas les mêmes pour que les alliages Ni_2CoAl , Ni_2CoGa et Ni_2CoSn sont stables dans la phase régulière à l'état ferromagnétique, c'est-à-dire les valeurs de U sont 3, 2 et 4 eV pour Ni_2CoAl , Ni_2CoGa et Ni_2CoSn respectivement.

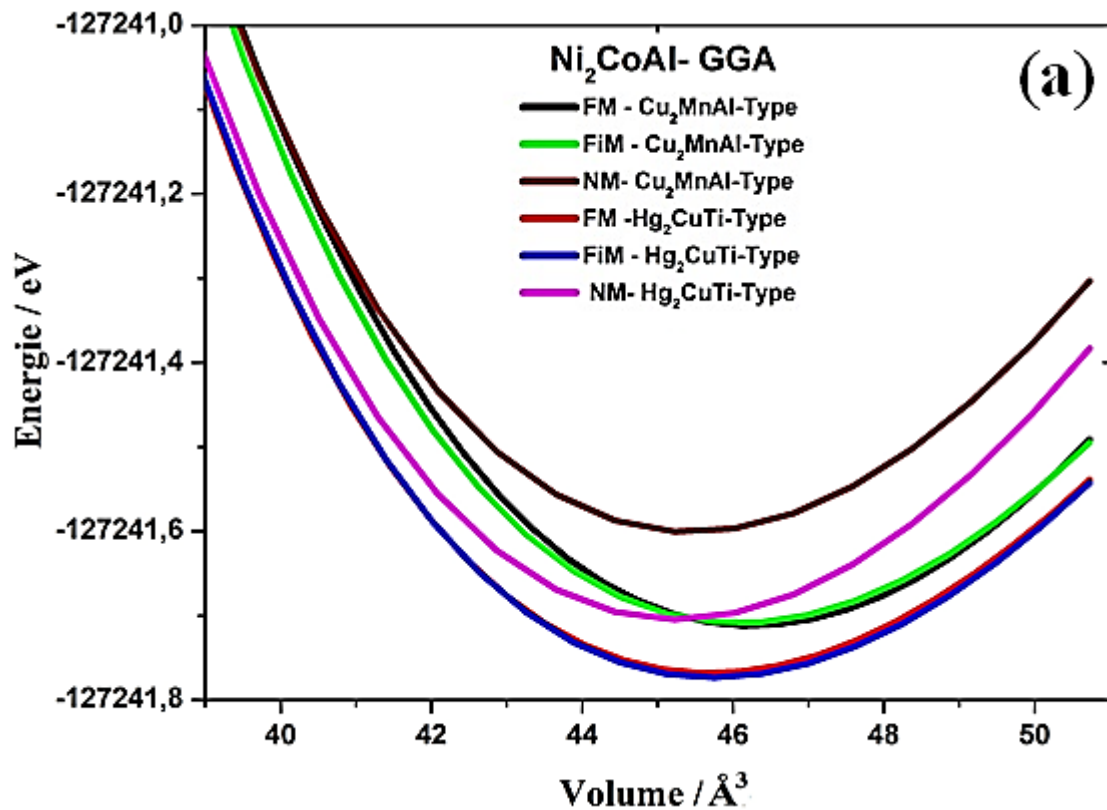


Figure. IV.8. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Ni_2CoAl -GGA

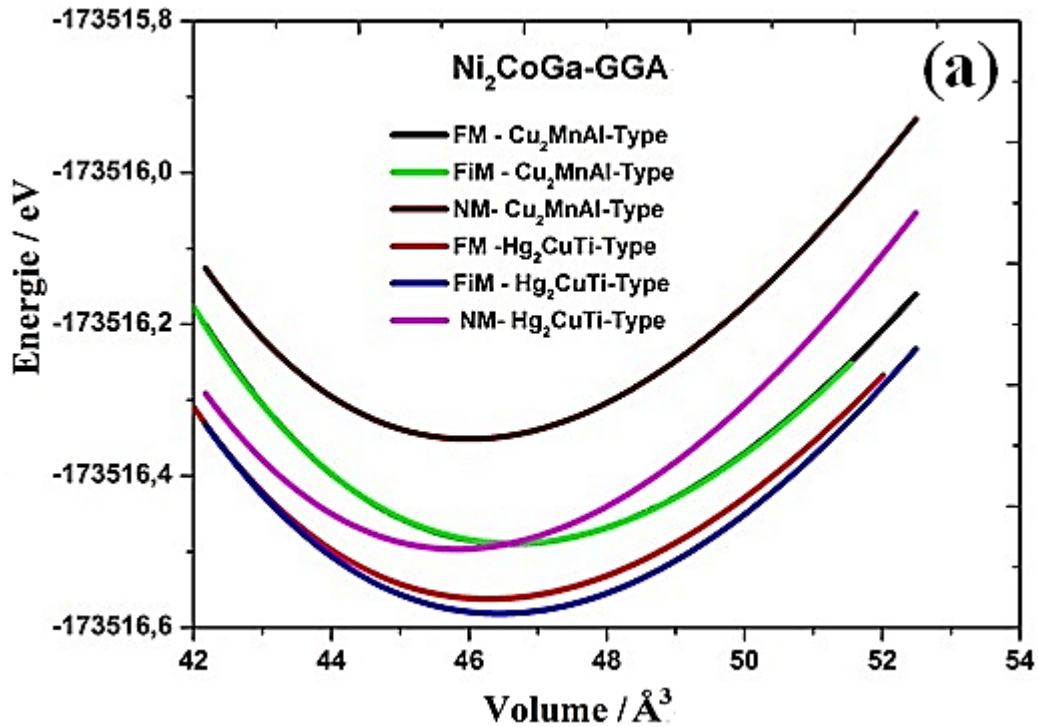


Figure IV.9. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Ni}_2\text{CoGa-GGA}$

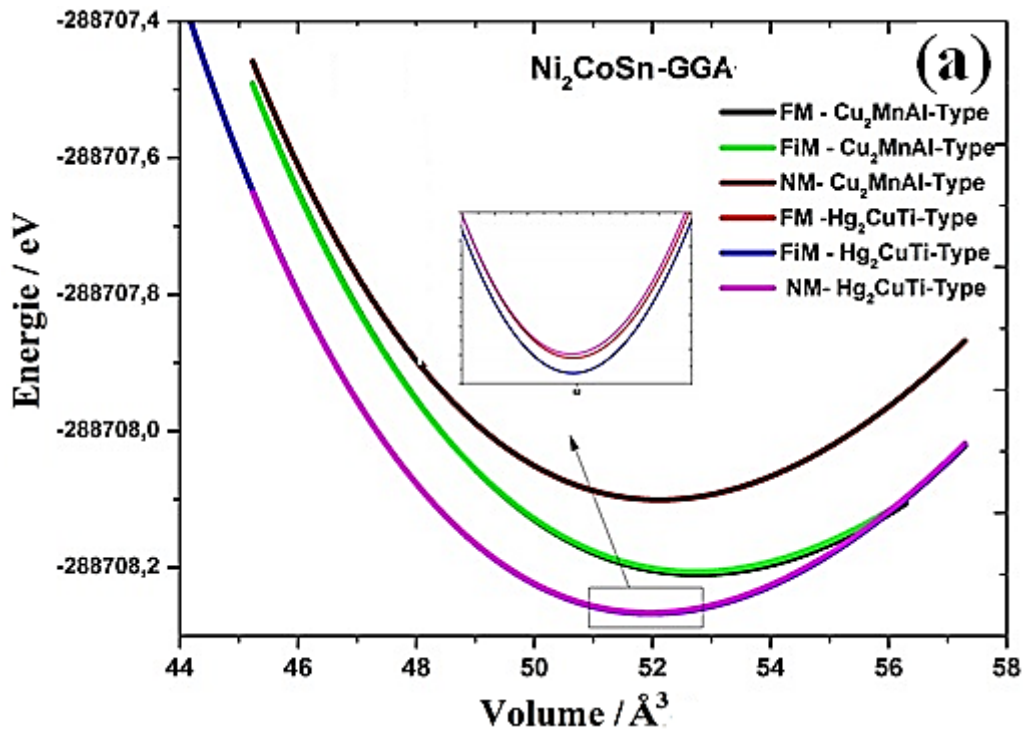


Figure IV.10. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{Ni}_2\text{CoSn-GGA}$

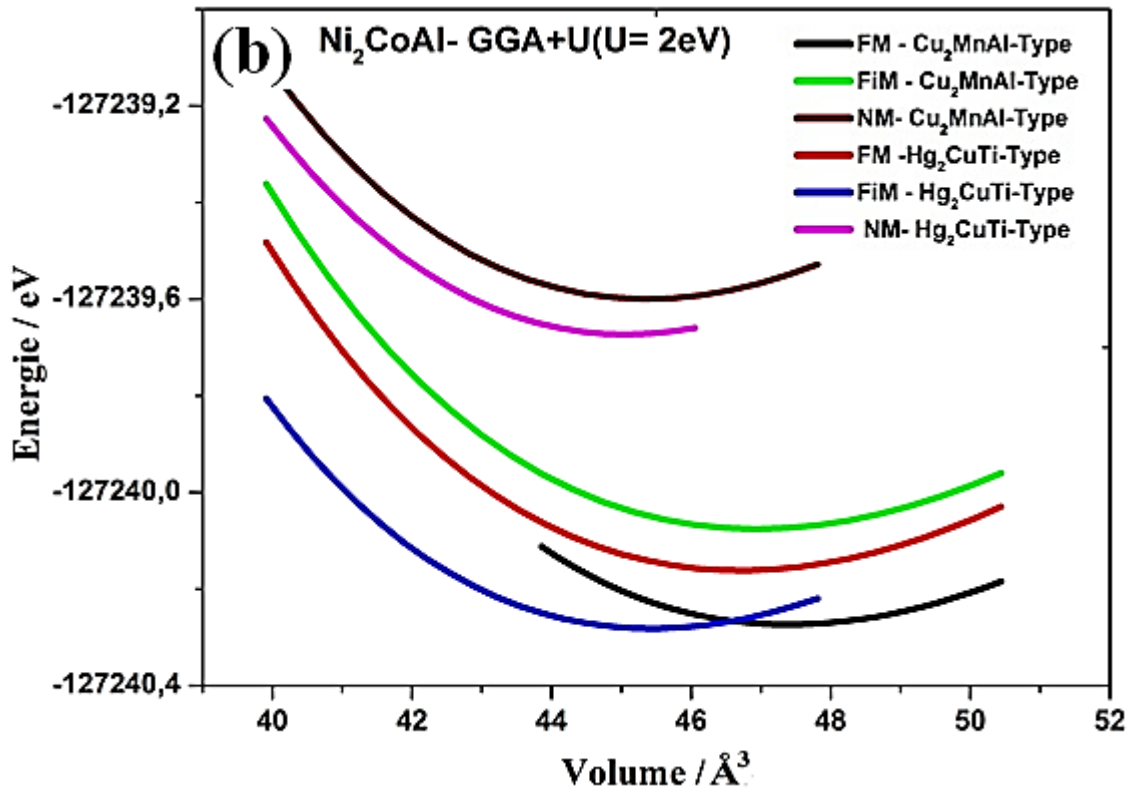


Figure. IV.11. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni₂CoAl-GGA+U (U=2 eV)

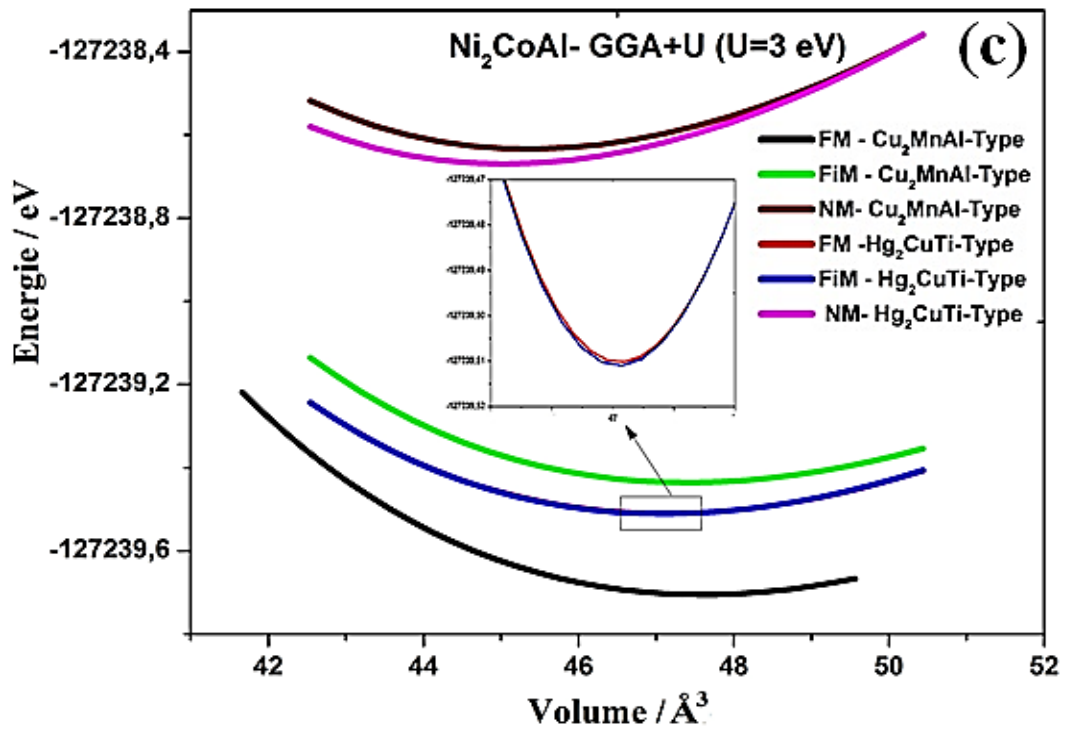


Figure. IV.12. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni₂CoAl-GGA+U (U=3 eV)

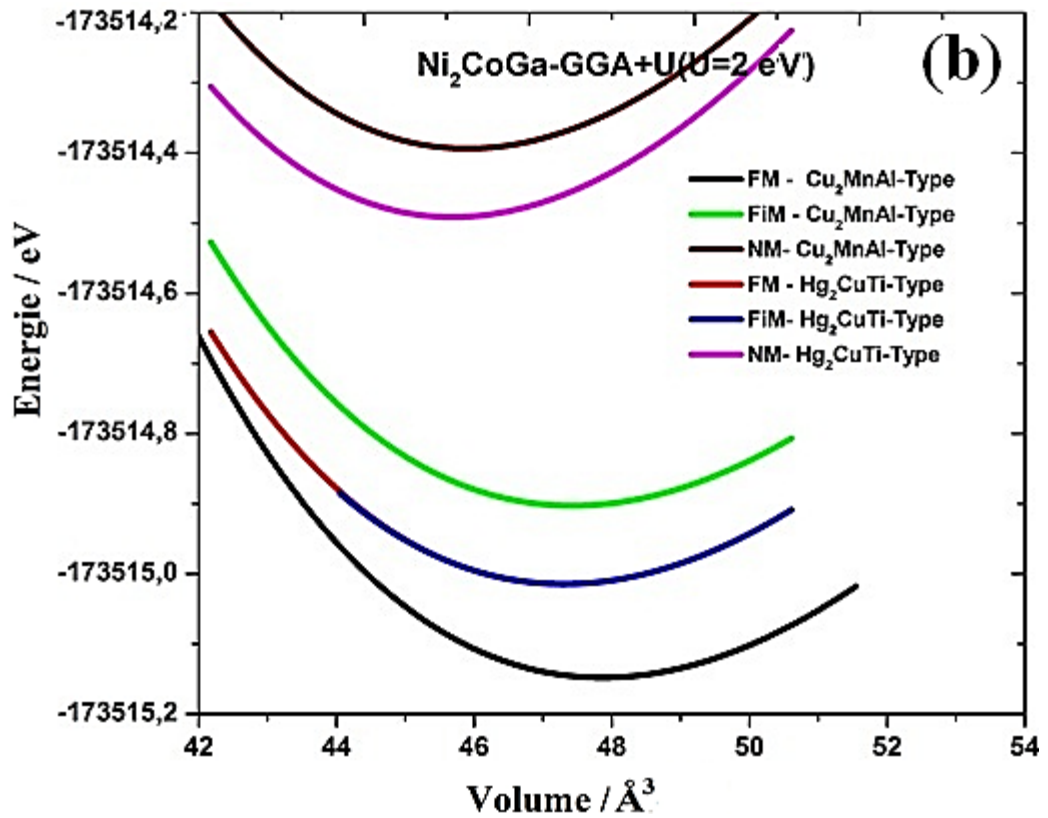


Figure. IV.13. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni_2CoSn -GGA+U ($U=2$ eV)

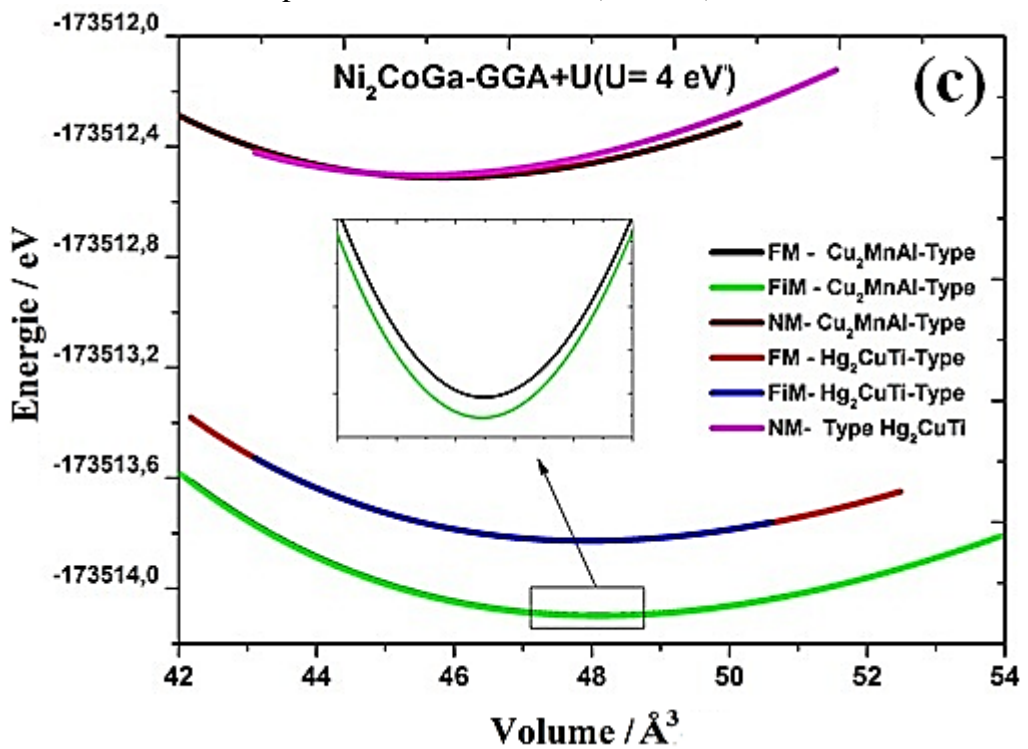


Figure. IV.14. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni_2CoGa -GGA+U ($U=4$ eV)

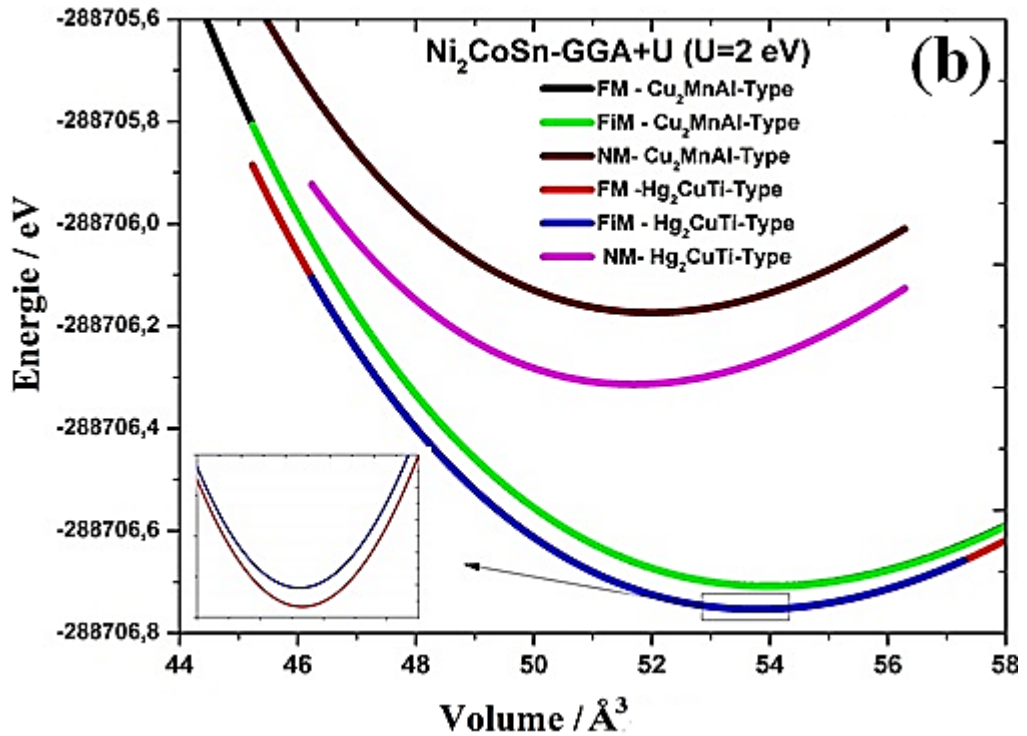


Figure. IV.15. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni_2CoSn -GGA+U ($U=2$ eV)

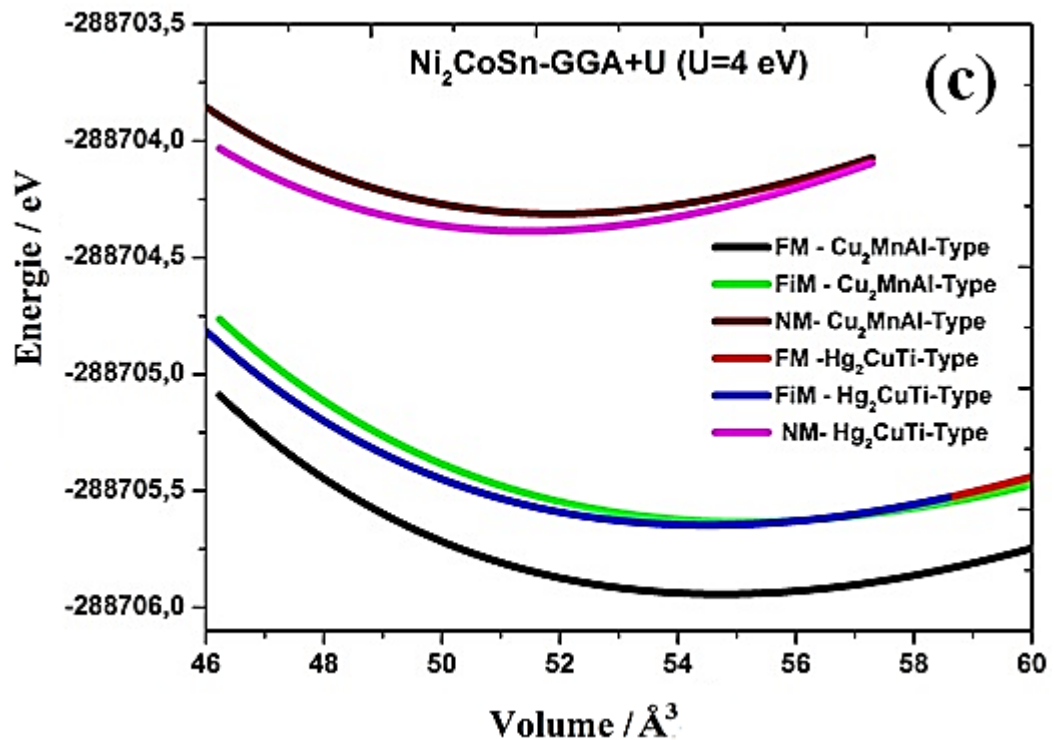


Figure. IV.16. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Ni_2CoSn -GGA+U ($U=4$ eV)

Le tableau.IV.3 regroupe les valeurs obtenues par GGA et GGA+U des paramètres de maille, des modules de compression, leurs dérivées et l'énergie de cohésion pour les alliages Ni₂CoAl, Ni₂CoGa et Ni₂CoSn.

Tableau.IV.3. Les paramètres du réseau a_0 , les modules de compressibilité B_0 , leurs premières dérivées calculées par la (GGA) et (GGA+U) de Ni₂CoZ.

compound	Type	phase		Références	a(Å)	B ₀	B' ₀	E ₀ (eV)	
Ni ₂ CoAl	Cu ₂ MnAl Type I (Régulière)	FM	GGA	Nos calculs	5.69	184.34	3.03	-9356.008232	
			GGA+U	Nos calculs	5.75	164.83	4.37	-9355.860699	
		FiM	GGA	Nos calculs	5.69	172.68	4.30	-9355.007997	
				GGA+U	Nos calculs	5.74	153.44	5.14	-9355.840874
			NM	GGA	Nos calculs	5.66	187.46	4.24	-9355.000071
				GGA+U	Nos calculs	5.66	187.31	4.59	-9355.781886
	Hg ₂ CuTi Type II (Inverse)	FM	GGA	Nos calculs	5.67	162.53	5.06	-9356.012359	
			[28]	Nos calculs	5.69				
			GGA+U	Nos calculs	5.73	158.74	4.53	-9355.846339	
		FiM	GGA	Nos calculs	5.67	164.79	4.83	-9356.012757	
GGA+U			Nos calculs	5.73	160.07	4.62	-9355.846401		
NM		GGA	Nos calculs	5.65	188.38	4.25	-9355.007681		
	GGA+U	Nos calculs	5.64	188.00	4.52	-9355.784540			
Ni ₂ CoGa	Cu ₂ MnAl Type I (Régulière)	FM	GGA	Nos calculs	5.71	178.58	4.76	-173516.4896848	
			[22]	Nos calculs	5.71	169			
			[29]	Nos calculs	5.72	133			
			GGA+U	Nos calculs	5.76	168.54	4.61	-173515.1482488	
		FiM	GGA	Nos calculs	5.71	177.01	4.98	-173516.4892768	
			GGA+U	Nos calculs	5.74	163.47	4.85	-173514.9030952	
	NM	GGA	Nos calculs	5.68	190.51	5.04	-173516.3515632		
		GGA+U	Nos calculs	5.68	189.28	4.68	-173514.3938976		
	Hg ₂ CuTi Type II (Inverse)	FM	GGA	Nos calculs	5.70	167.19	5.04	-173516.5625672	
			[28]	Nos calculs	5.72				
			GGA+U	Nos calculs	5.74	166.33	4.39	-173515.0150232	
		FiM	GGA	Nos calculs	5.70	173.25	4.01	-173516.5818112	
			GGA+U	Nos calculs	5.74	163.82	3.95	-173515.0146696	
		NM	GGA	Nos calculs	5.68	191.08	5.08	-173516.4967704	
GGA+U			Nos calculs	5.67	191.74	4.29	-173514.4915900		
Ni ₂ CoSn		Cu ₂ MnAl Type I (Régulière)	FM	GGA	Nos calculs	5.95	158.80	4.55	-288708.2095248
	GGA+U			Nos calculs	6.02	147.95	4.68	-288705.9429896	
	FiM		GGA	Nos calculs	5.95	158.58	4.69	-288708.2060704	
			GGA+U	Nos calculs	6.04	138.89	4.43	-288705.6334672	
	NM		GGA	Nos calculs	5.93	171.99	4.60	-288708.1006840	
		GGA+U	Nos calculs	5.92	169.16	4.81	-288704.3132336		
	Hg ₂ CuTi Type II (Inverse)	FM	GGA	Nos calculs	5.92	172.04	4.74	-288708.2662232	
			[28]	Nos calculs	5.98				
			GGA+U	Nos calculs	6.02	144.20	4.62	-288705.6478424	
		FiM	GGA	Nos calculs	5.92	173.01	4.69	-288708.2672704	
GGA+U			Nos calculs	6.02	144.40	4.66	-288705.6479104		
NM	GGA	Nos calculs	5.92	173.03	4.67	-288708.2659376			
	GGA+U	Nos calculs	5.90	173.30	4.96	-288704.3870816			

Pour les trois autres composés Ni_2CoAl , Ni_2CoGa et Ni_2CoSn , on remarque que la présence du potentiel Hubbard fait augmenter la valeur du paramètre de maille et diminuer Le module de compressibilité.

En l'absence de valeurs expérimentales ces résultats seront des prédictions pour le futur.

IV.3.2. Propriétés électroniques et magnétique

IV.3.2.1. Densités d'états électroniques

De nombreuses propriétés physiques d'un matériau peuvent être évaluées à partir de sa structure électronique. La densité d'états en anglais *Density of States* ou DOS, qui décrit les états par intervalle d'énergie disponible pour l'occupation électronique, peut être utilisé pour le calcul des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux.

Les figures (IV .17) à (IV -25) présentent les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés Ni_2MnAl , Ni_2MnGa , Ni_2MnSn avec GGA et Ni_2CoAl , Ni_2CoGe , Ni_2CoSn avec GGA et GGA+U.

Selon ces figures et comme une vue globale, on peut remarquer que les DOS contient deux régions principale, Où la première région, en extérieur de la zone limitée entre [-6, 4] eV pour Ni_2MnY (Y= Al, Ga et Sn) et [-6, 1] eV pour Ni_2CoY (Y= Al, Ga et Sn), qui sont dominées essentiellement par les états (s, p) du Al, Ga et Sn alors pour la région intérieur est attribuées aux fortes hybridations les états d , d_{eg} et d_{t2g} des métaux de transition Ni, Mn et Ni, Co respectivement. Pour l'effet du U un petit changement sur les positions des pics.

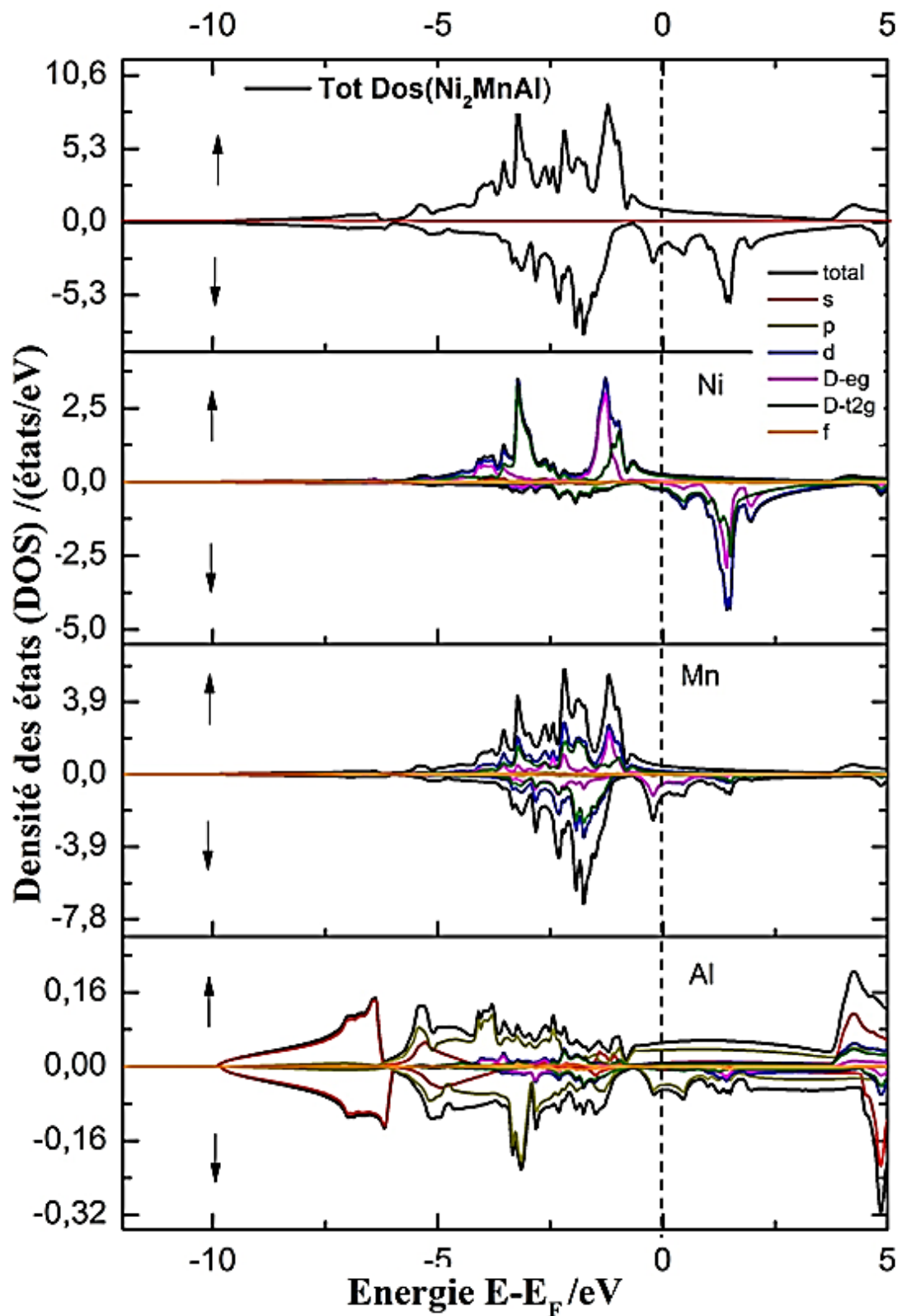


Figure. IV.17. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2MnAl , totale et partielle avec GGA

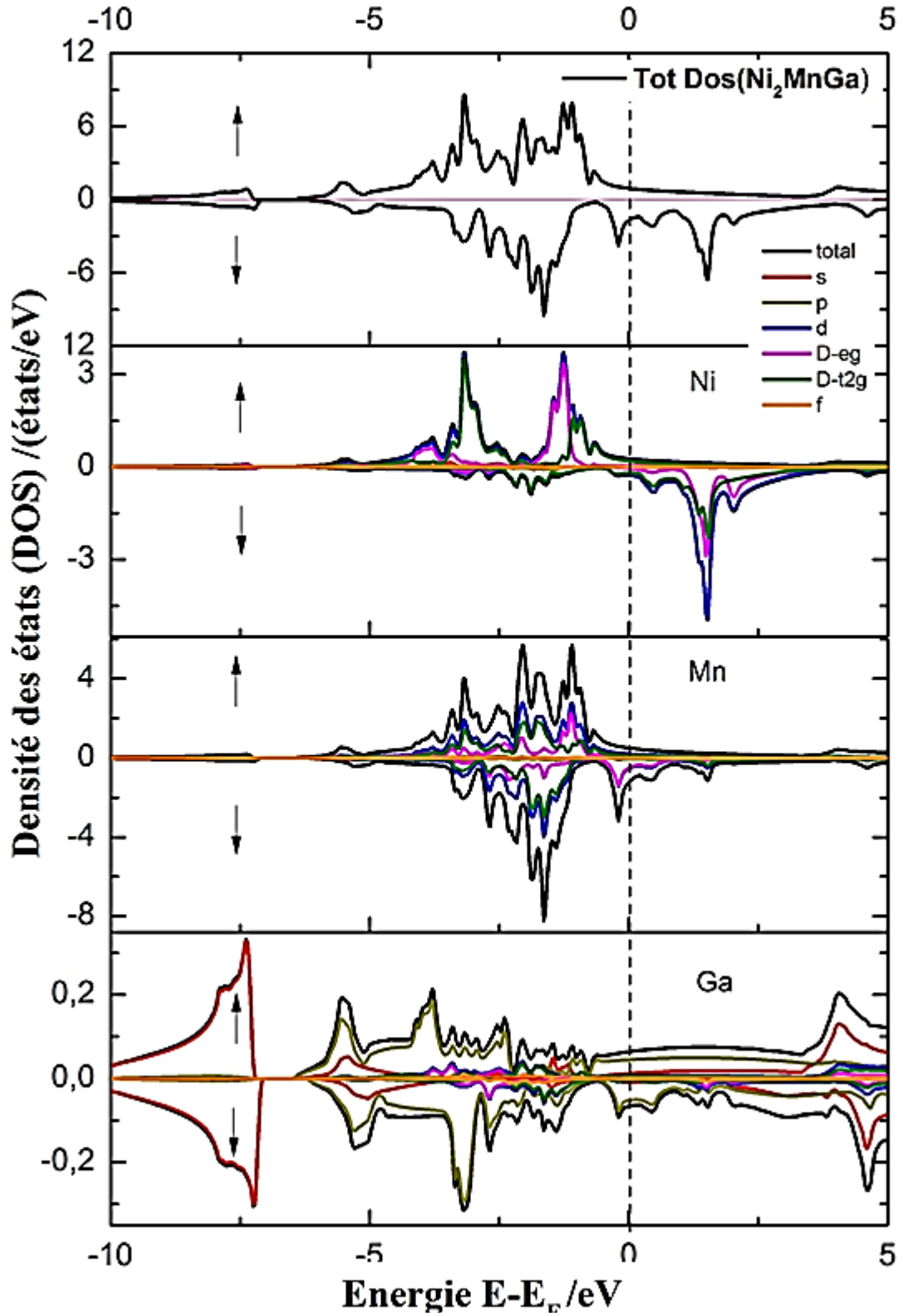


Figure. IV.18. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2MnGa , totale et partielle avec GGA

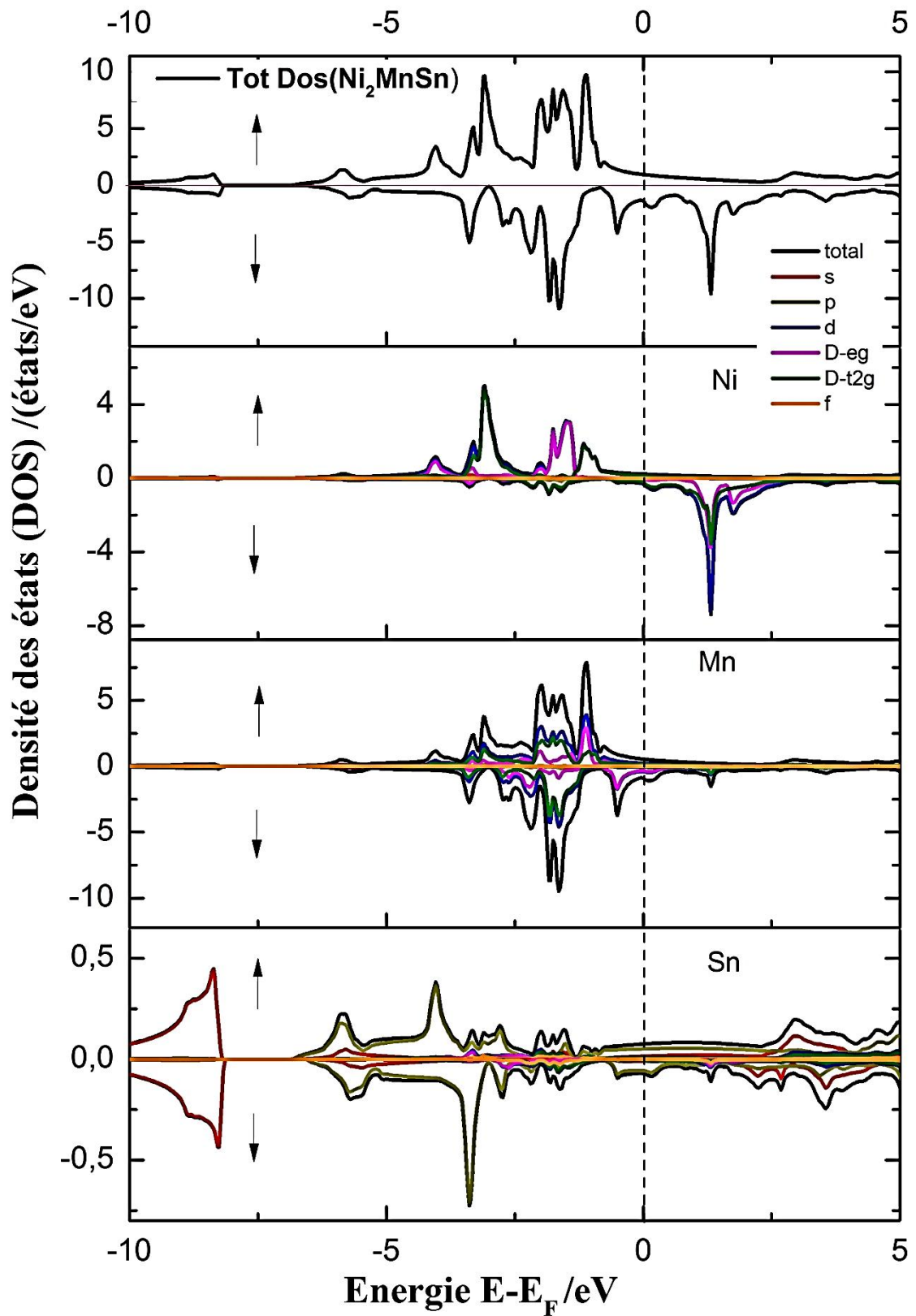


Figure. IV.19. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2MnSn , totale et partielle avec GGA

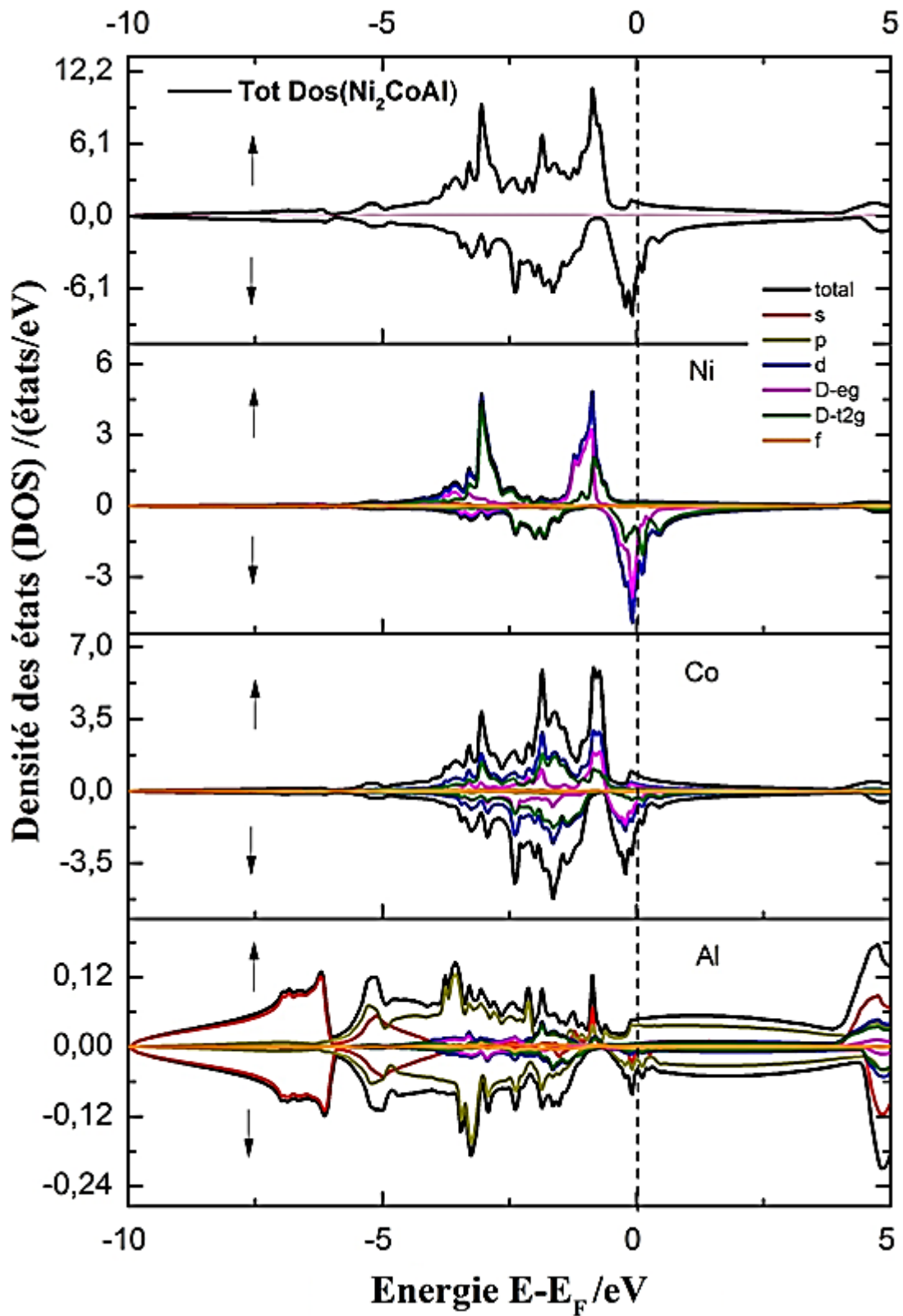


Figure. IV.20. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoAl , totale et partielle avec GGA

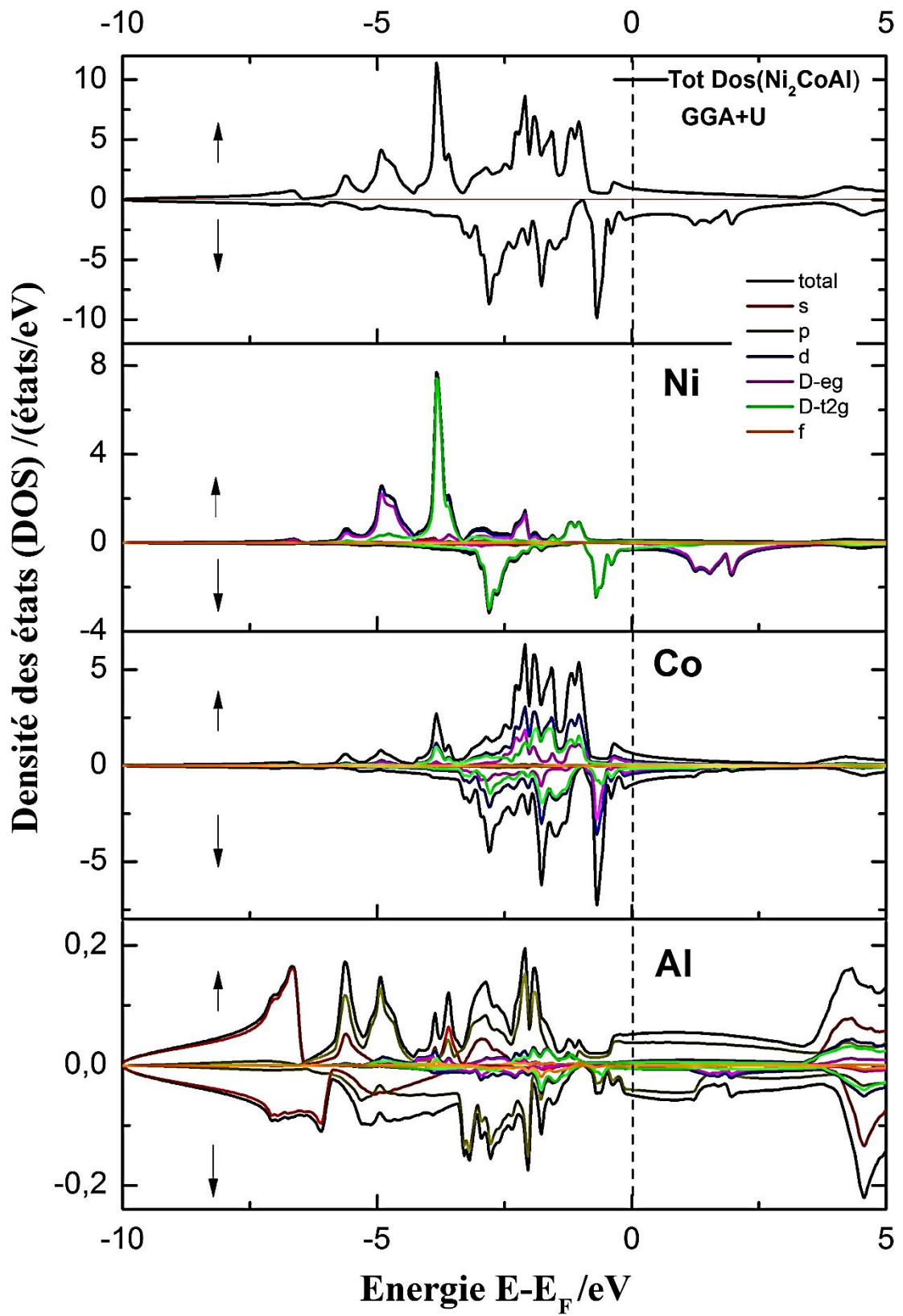


Figure. IV.21. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoAl , totale et partielle avec GGA+U

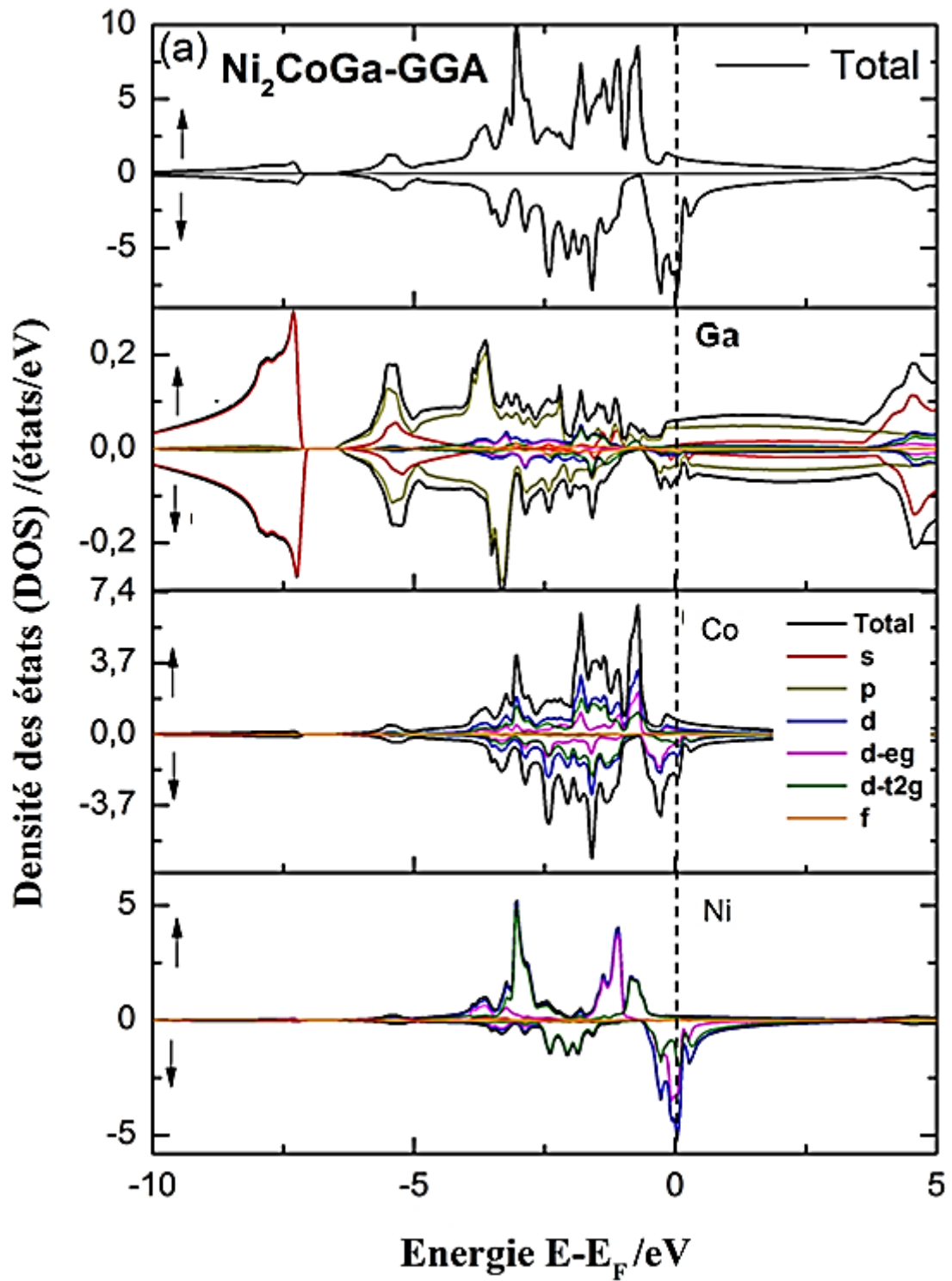


Figure. IV.22. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoGa , totale et partielle avec GGA

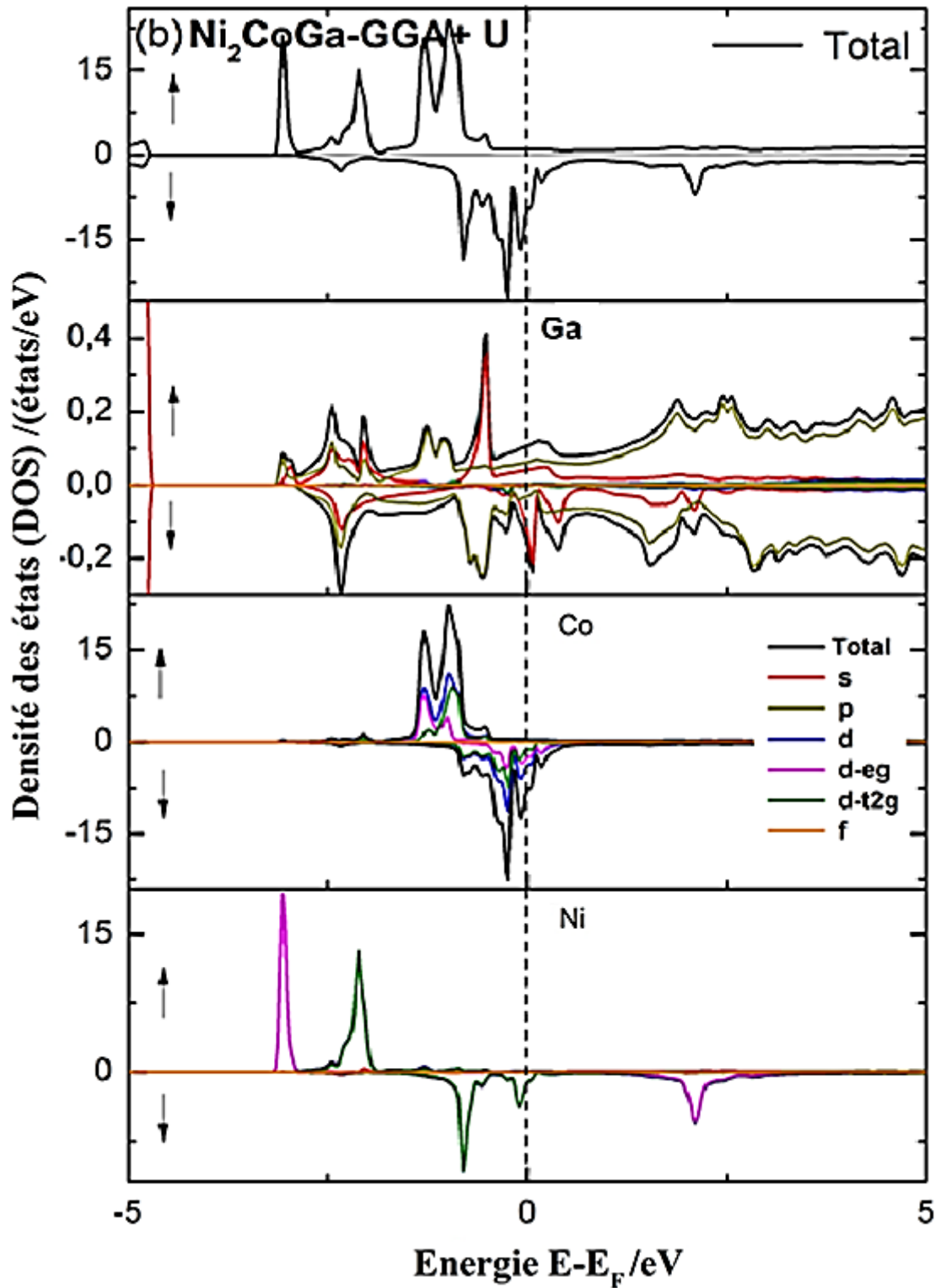


Figure. IV.23. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoGa , totale et partielle avec GGA+U

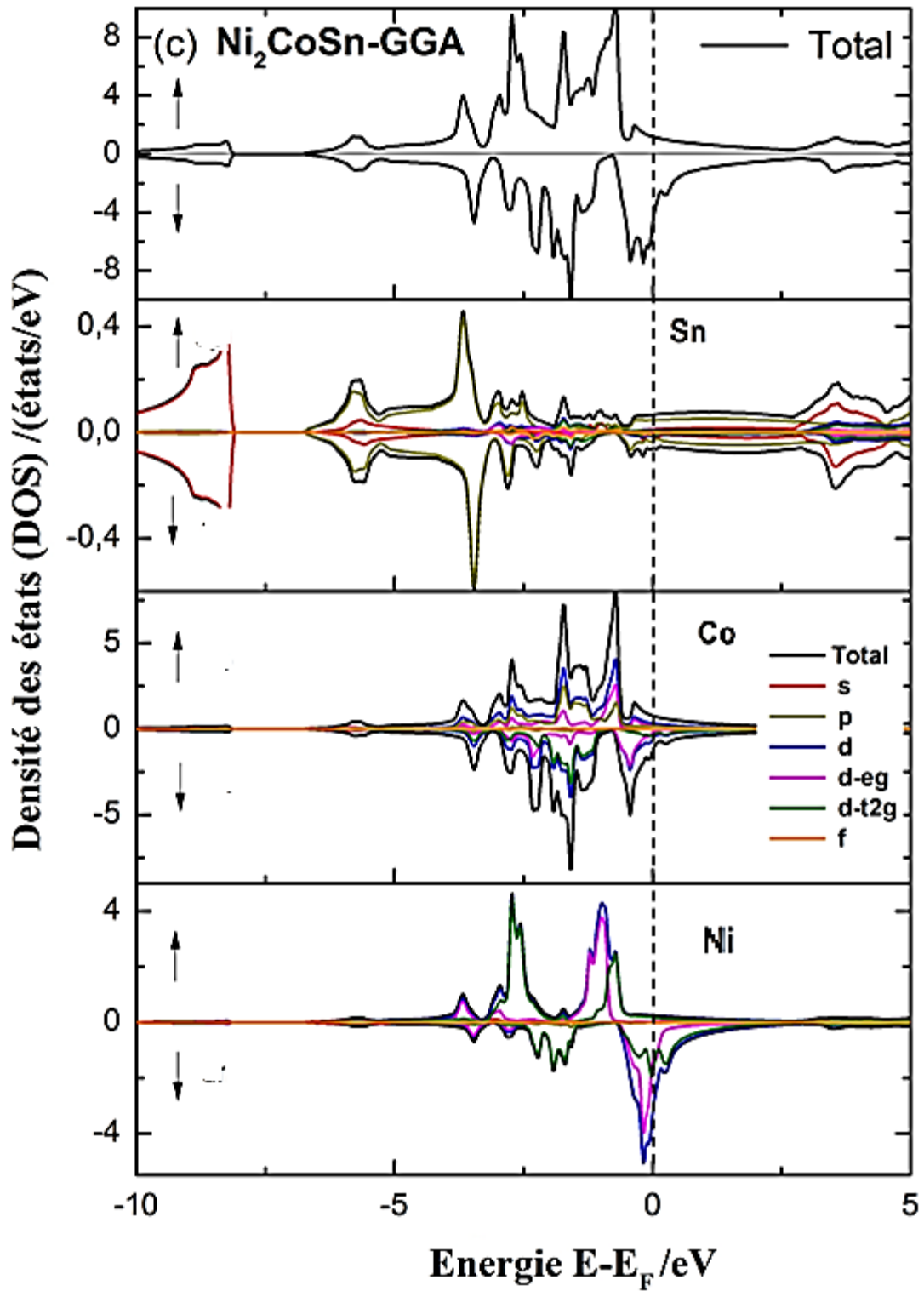


Figure .IV.24. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoSn , totale et partielle avec GGA

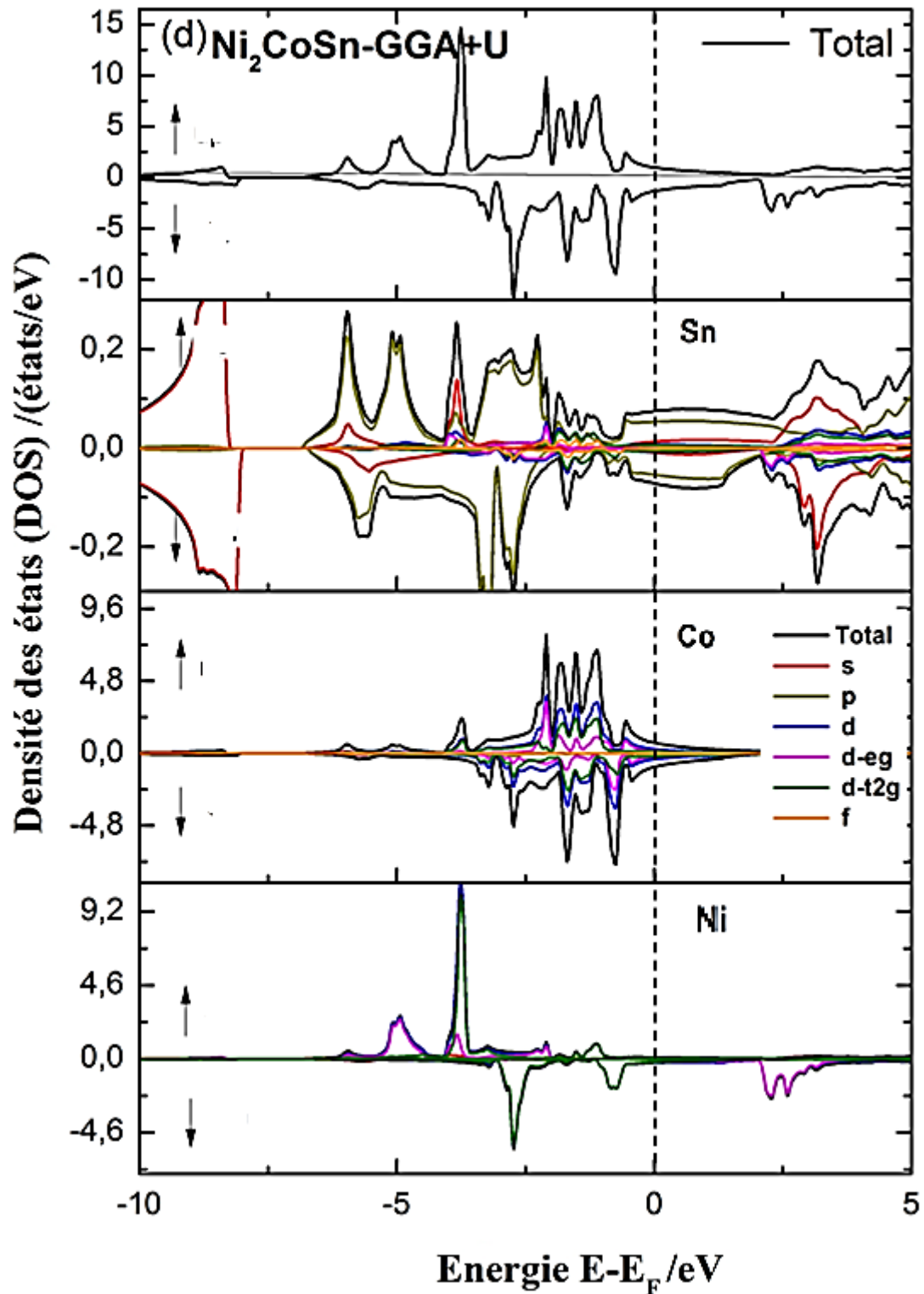


Figure. IV.25. Densités d'états électroniques de spin majoritaire et minoritaire de Ni_2CoSn , totale et partielle avec GGA+U

A partir de DOS on peut conclure que :

- ✚ On peut observer l'absence d'un gap au niveau de Fermi, pour Les alliages Heusler Ni_2XY ($X= Mn, Co. Y=Al, Ga$ et Sn), ce qui confirme le comportement ferromagnétique métallique.
- ✚ Les densités d'états électroniques de spin majoritaire (up) et de spin minoritaire (dn) pour tous les alliages sont asymétriques donc le $Ni_2XY(X= Mn, Co. Y=Al, Ga, Sn)$ possèdent de moment magnétique.

IV.3.2.2. Propriétés magnétiques

IV.3.2.2.1. Moment magnétique

Généralement, les alliages Heusler Ni_2XY sont considérés comme des systèmes de moments locaux idéaux. C'est-à-dire le moment magnétique est principalement localisé sur l'atome X [29]. Le moment magnétique total, partiel et spin polarisation pour les composés étudiés sont listés dans le **Tableau.IV.4**. On n'observe clairement que les deux atomes Mn et Co contribuent fortement au moment magnétique total de l'alliage Ni_2MnZ et Ni_2CoZ ($Z= Al, Ga$ et Sn) respectivement. Par contre les atomes Ni, Al, Ga et Sn portent un moment magnétique négligeable, en plus de la région interstitielle qu'est négligeable. S qui ne contribue pas beaucoup au moment global. En comparant les résultats obtenus pour chaque composé, on peut dire que le moment magnétique total décroît si le nombre atomique de X et Y augmente. Les alliages Ni_2MnZ ($Z= Al, Ga$ et Sn) possèdent un moment magnétique total $\sim 4 \mu_B$ avec μ_B est le Magnéton de Bohr. Cette valeur est comparable avec les résultats expérimentales et théoriques. Mais le moment magnétique total de l'alliage Ni_2CoZ ($Z=Al, Ga$ et Sn) est environ 1.7, 1.5 et $1.6 \mu_B$ respectivement en utilisant GGA. Ces valeurs se comparent avec les résultats théoriques trouvés dans la littérature. Avec GGA+U, le moment magnétique augmente $3.61, 2.21$ et $2.33\mu_B$. Et approche aux résultats expérimentaux pour le composé Ni_2MnGa . En l'absence de résultats expérimentaux pour ces composés, les résultats obtenus sont préliminaires.

Tableau.IV.4. Moment magnétique totale, partielle en unité de (μ_B) et spin polarisation P%

Matériaux	Références	Moments magnétique partielle $\mu^{atomique}(\mu_B)$						$\mu^{interstitiel}$ (μ_B)	μ_T (μ_B)	P %	
		Ni	Mn (X)	Co (X)	Al (Y)	Ga (Y)	Sn (Y)				
Ni ₂ MnAl	Nos calculs(GGA)	0.39	3.37		-0.044			-0.014	4.10	33.33	
	Expérimentale [24]								4.19		
	Autre [22] [31]	0.38 0.36	3.30 3.35		-0.06 -0.038				4.03 4.07	30.13	
Ni ₂ MnGa	Nos calculs(GGA)	0.35	3.41			-0.043		0.005	4.08	26.31	
	Expérimentale [32]								4.17		
	Autres [22] [31]	0.37 0.33	3.36 3.61			-0.04 -0.088			4.09 4.23	30.14	
Ni ₂ MnSn	Nos calculs(GGA)	0.22	3.65					-0.037	0.019	4.07	12.5
	Expérimentale [21]								4.22		
	Autres [22] [30]	0.24 0.23	3.53 3.57					-0.03 -0.07	4.08 4.10		
Ni ₂ CoAl	Nos calculs(GGA)	0.11		1.53	-0.017			-0.068	1.67	80.64	
	Autre [28]	0.25		1.26	-0.10				1.65		
	Nos calculs (GGA+U)	0.17		2.33	-0.017			0.023	2.33	22.22	
Ni ₂ CoGa	Nos calculs(GGA)	0.13		1.56		-0.016		-0.059	1.74	72.72	
	Autres [28]	0.16		1.55		-0.02			1.78		
	[22]	0.13		1.44		-0.02			1.71		
	[30]	0.24		1.38		-0.06			1.87		
	Nos calculs (GGA+U)	0.81		2.16		-0.007		-0.170	3.613	84.31	
Ni ₂ CoSn	Nos calculs(GGA)	0.06		1.42				-0.009	-0.0478	1.48	50
	Autre [28]	0.16		1.16				-0.06	1.42		
	Nos calculs (GGA+U)	0.09		2.04				-0.011	-0.0008	2.215	38.46

IV.3.2.2.2. polarisation de spin

Les polarisations de spin électronique des alliages étudiés sont calculées en utilisant la relation suivante:

$$P = \frac{\rho^{\uparrow}(E_F) - \rho^{\downarrow}(E_F)}{\rho^{\uparrow}(E_F) + \rho^{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{IV.2})$$

Où $\rho^{\uparrow}(E_F)$ et $\rho^{\downarrow}(E_F)$ sont les densités d'états majoritaires (up) et minoritaires (down) dépendant du spin au niveau de Fermi E_F . On remarque à partir des résultats listés dans le **Tableau.IV.4** que la polarisation de spin de nos composés est inférieure de 100%, Ces résultats confirment le comportement métallique des alliages étudiés.

IV.3.2.2.3. Température de curie de Ni₂MnZ

La température de Curie (ou point de Curie) d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert

par le physicien français Pierre Curie en 1895. La température de curie pour les matériaux Ni_2MnZ ($Z= Al, Ga$ et Sn) a été calculée par les formules données en 1983 par J. Kübler et al [33] pour les alliages Heusler X_2MnZ :

$$\Delta E_I = E_{\text{tot}}(\text{FM}) - E_{\text{tot}}(\text{AFMI}) = -32S^2J_1 \quad (\text{IV.3})$$

$$\Delta E_{II} = E_{\text{tot}}(\text{FM}) - E_{\text{tot}}(\text{AFMII}) = -24S^2(J_1 + J_2) \quad (\text{IV.4})$$

$$K_B T_C = 4S(S + 1)(2J_1 + J_2) \quad (\text{IV.5})$$

Pour notre structure $L2_1$, J_1 c'est le paramètre d'échange ΔE_I entre l'atome Mn est les sites les plus proches voisin de l'atome Mn, et J_2 c'est l'interaction d'échange entre l'atome Mn et les atomes Ni plus proches voisins. Sans tenir compte l'interaction entre l'atome Ni et les atomes plus proches voisins de l'atome Ni. ΔE_I , ΔE_{II} sont les différences d'énergie totales entre les configurations FM et AFM. S est le moment magnétique total. Ou K_B est la constante de Boltzmann. Le Tableau IV.5 montre les résultats du calcul des constantes d'interactions d'échange et les températures de Curie. Notre valeurs de la température de curie (T_C) est en bon accord avec celles mesurées expérimentalement et les valeurs théorique.

Tableau.IV.5. Les constantes d'échange J_1 , J_2 en (eV) et les températures de Curie (T_C) en (K).

alliage	ΔE_I (eV)	ΔE_{II} (eV)	J_1 (eV)	J_2 (eV)	T_C (K)
Ni₂MnAl	-0.107	-0.0829	1.99×10^{-4}	7.4×10^{-6}	406.10
					375[34]
					368[35]
Ni₂MnGa	-0.086	-0.0854	1.6×10^{-4}	5.27×10^{-5}	359.97
					380[36]
					389[37]
Ni₂MnSn	-0.0880	-0.0881	1.66×10^{-4}	5.57×10^{-5}	371.54
					360[38]
					373[36]

IV.3.3. Propriétés élastiques

Les constantes élastiques des solides fournissent des informations importantes sur la stabilité et la rigidité des matériaux. Dans cette section, nous présentons les calculs des

constantes élastiques pour les alliages dans la phase $L2_1$. Les trois constantes élastiques indépendantes dans les unités de GPa des alliages à la structure $L2_1$ sont listées dans le tableau IV.6. Ces constantes sont calculées en appliquant trois types de contraintes; d'abord en changeant le volume du cristal à des rapports constants dans toutes les directions. Le second type de déformation est la déformation tétragonale conservatrice en volume dans laquelle le rapport c/a est maintenu constant. Enfin, une distorsion rhomboédrique est appliquée, où les longueurs des diagonales de la cellule cubique sont modifiées. Les critères de stabilité élastique dans le cristal cubique sont $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ [39]. Ensuite, d'autres paramètres élastiques peuvent être calculés comme le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A de Ni_2XZ ($X=Mn, Co$. $Z=Al, Ga$ et Sn) en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill [40]

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} - 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right) \quad (IV.6)$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \quad (IV.7)$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (IV.8)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (IV.9)$$

Tableau.IV.5. Constantes élastiques calculées: facteur d'anisotropie A , module de cisaillement G (GPa), module d'Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν de Ni_2XY

Matériau	Référence	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	B/G	A
Ni_2MnAl	Nos calculs	183.6	152.75	129.38	58.27	56.24	0.34	2.80	8.37
	Autres [41]	174.8	151.70	115.43	73.89	192	0.299	2.18	
	[31]	158.7	155.2	114.4					
Ni_2MnGa	Nos calculs	171.6	152.542	102.279	43.057	118.464	0.375	3.96	10.71
	Exp [42]	152	143	103					
	Autres [31]	146	125	98.1					
Ni_2MnSn	Nos calculs	169.3	132.363	111.563	55.692	148.077	0.329	2.59	6.02
	Autre [43]	185.1	128.4	89.28					
Ni_2CoAl	Nos calculs	97.27	210.534	113.783	-256.42	-1524.4	1.97	-0.672	-2.009
	GGA+U	166.4	163.911	113.223	35.7504	100.0153	0.39	4.60	90.75
Ni_2CoGa	Nos calculs	148.7	189.940	122.972	-1.622	-4.883	0.505	-108.655	-5.969
	GGA+U	200.4	187.112	135.881	49.839	137.684	0.381	3.878	20.430
Ni_2CoSn	Nos calculs	136.9	172.564	103.377	-2.573	-7.761	0.508	-62.502	-5.804
	GGA+U	202.2	164.982	121.639	59.135	159.855	0.352	3.0364	6.536

Les résultats obtenus dans le cadre de la méthode GGA et de l'approche GGA + U sont présentés dans le tableau IV.5. Selon le critère de stabilité, les composés Ni₂MnZ, Ni₂CoZ (Z=Al, Ga et Sn) étudiés avec GGA, GGA+U respectivement, sont mécaniquement stables car la valeur ($C_{11} - C_{12}$) est positive pour tous les composés. Nos valeurs calculées de B/G sont supérieures de 1.75 et ν plus grand que 1/3 pour tous les composés. Selon Pugh [44], Frantsevich et ses collaborateurs [45] nos composants sont de manière ductile.

IV.4. Demi-métallicité de l'alliage Ni_{2-x}Co_xMnAl.

IV.4.1. Introduction

Ces dernières années, un nouveau domaine a évolué en physique du solide, se concentrant sur la prédiction de nouveaux matériaux adaptés aux applications spintroniques. L'un des aspects cruciaux de la spintronique est la source des changements de polarisation à spin élevé. Le choix idéal est celui des matériaux demi-métalliques (HM). Dans cette partie, notre objectif principal est d'étudier par des calculs de premiers principes les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés Ni_{2-x}Co_xMnAl avec (x= 0.25, 0.5, 0.75 et 1).

IV.4.2. propriétés structurales

Le deuxième calcul de notre travail consistait à étudier les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires Ni_{2-x}Co_xMnAl pour x = 0, 0.25, 0.50, 0.75 et 1 (**Figure .IV.26**), pour le type Cu₂MnAl en phase ferromagnétique. Le tableau.IV.6 montre les résultats obtenus, il convient de noter qu'il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques à des fins de comparaison. L'évaluation de la constante de réseau de l'alliage Ni_{2-x}Co_xMnAl permet d'observer facilement que la constante de réseau diminue lorsque x augmente. L'augmentation de la concentration en dopant de l'élément chimique renforce la dureté des alliages.

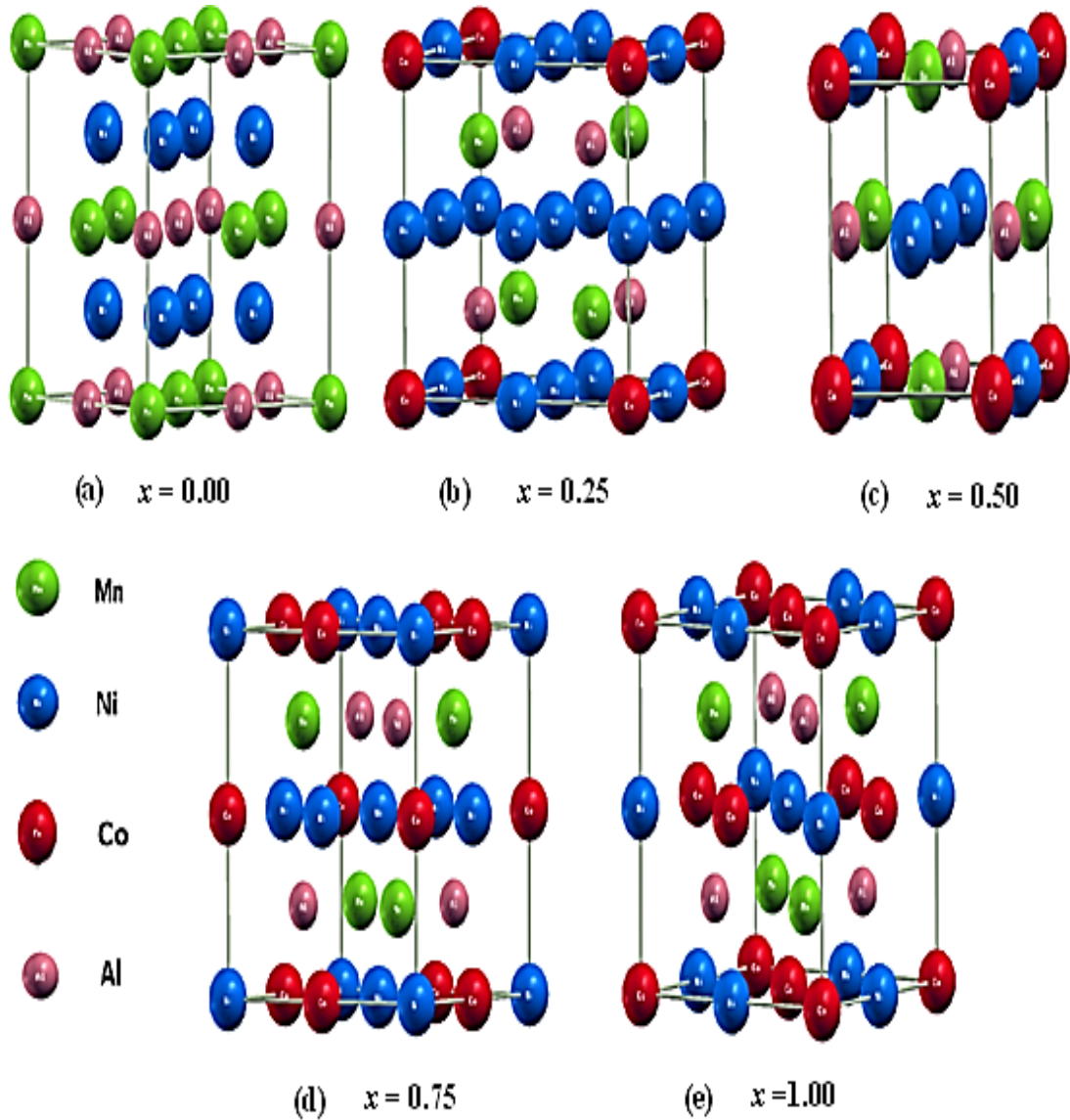


Figure. IV.26. La cellule unitaire de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ avec différentes compositions
 (a) $x=0.00$, $Fm\bar{3}m$ (b) $x=0.25$, $Pm\bar{3}m$ (c) $x=0.50$, $P4/mmm$ (d) $x=0.75$, $Pm\bar{3}m$ et
 (e) $x=1.00$, $F43m$.

Tableau.IV.6. Constante de réseau d'équilibre calculée a_0 , module de masse B_0 avec son dérivé de pression B_0' Pour les composés $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$.

Alliage	x	Type	Phase	a_0 (Å)	B_0 (GPa)	B_0'
$\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$	0	Cu_2MnAl	FM	5.797	159.18	4.63
	0.25	Cu_2MnAl	FM	5.790	159.67	4.46
	0.5	Cu_2MnAl	FM	5.785	165.42	3.92
	0.75	Cu_2MnAl	FM	5.779	168.70	4.07
	1	Cu_2MnAl	FM	5.917	150.59	3.78
				5.736[46]		

IV.4.2. propriétés électroniques et magnétiques

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques des composés $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1$) en calculant les structures de bande et la densité totale d'états (DOS) Fig.3 et Fig.4. La structure de la bande et les densités d'états totales polarisées en spin (DOS) sont calculées le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin, en utilisant deux approximations, GGA et GGA + U pour $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ ($x = 1$) dans le type Cu_2MnAl structure. Le zéro d'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi. À travers ces figures, il est clair que l'absence de l'écart autour du niveau de Fermi est due au recouvrement entre les bandes d'énergie, c'est-à-dire que les composants $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ ($x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$) caractèrè métallique. Mais lorsque $x = 1$, que $\text{Ni}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{MnAl}$, à partir des bandes résolues en spin, on peut voir que le spin majoritaire (spin up) présente une nature métallique, alors que le spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte au haut point de symétrie Γ -X de $E_g = 0,276$ eV et $E_g = 0,553$ eV, avec GGA et GGA + U respectivement, confirmant ainsi le caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF) du composé NiCoMnAl .

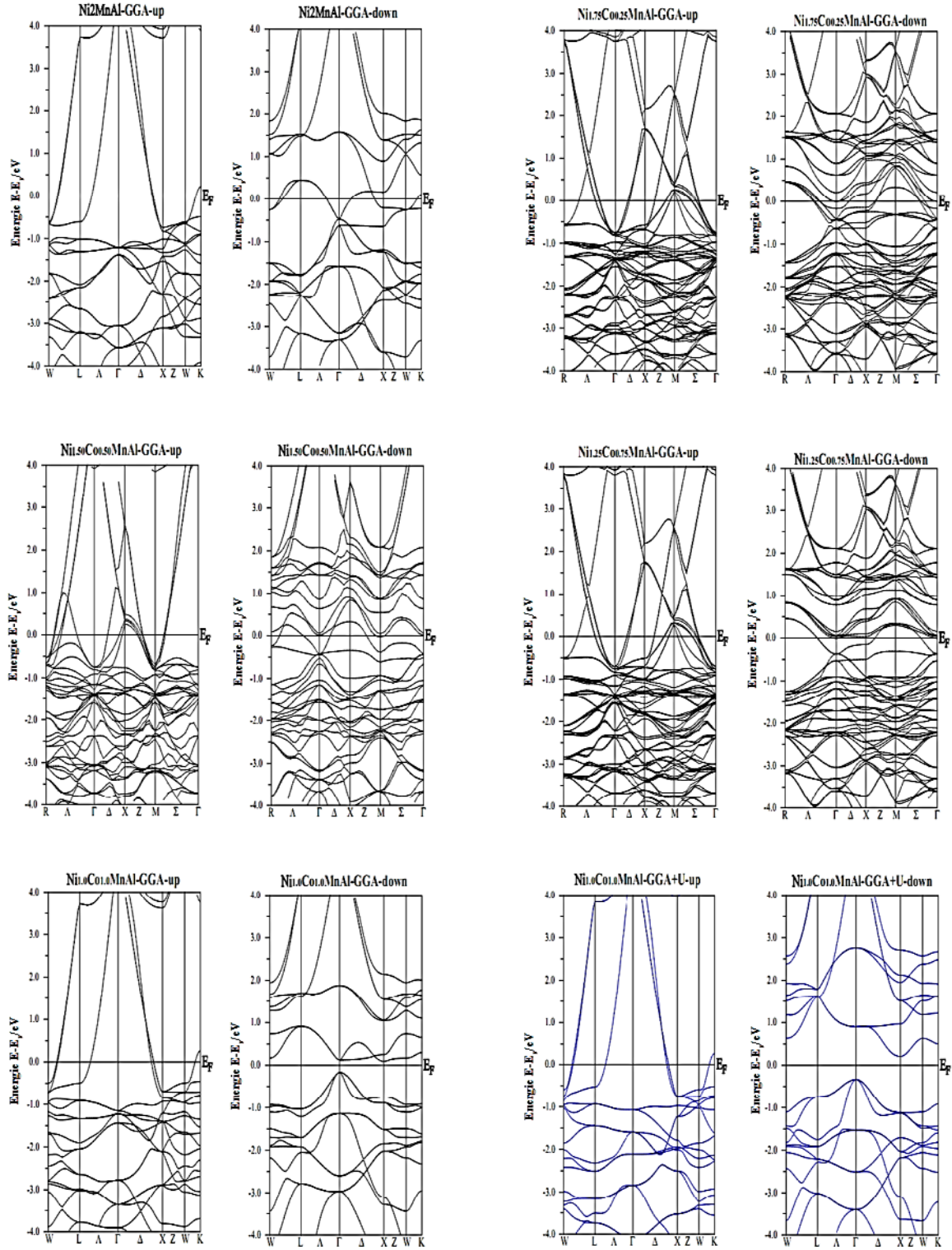


Figure. IV.27. Spin-polarisé structures de bandes du $Ni_{2-x}Co_xMnAl$ obtenues par les approximations GGA et GGA+U pour $X=1$.

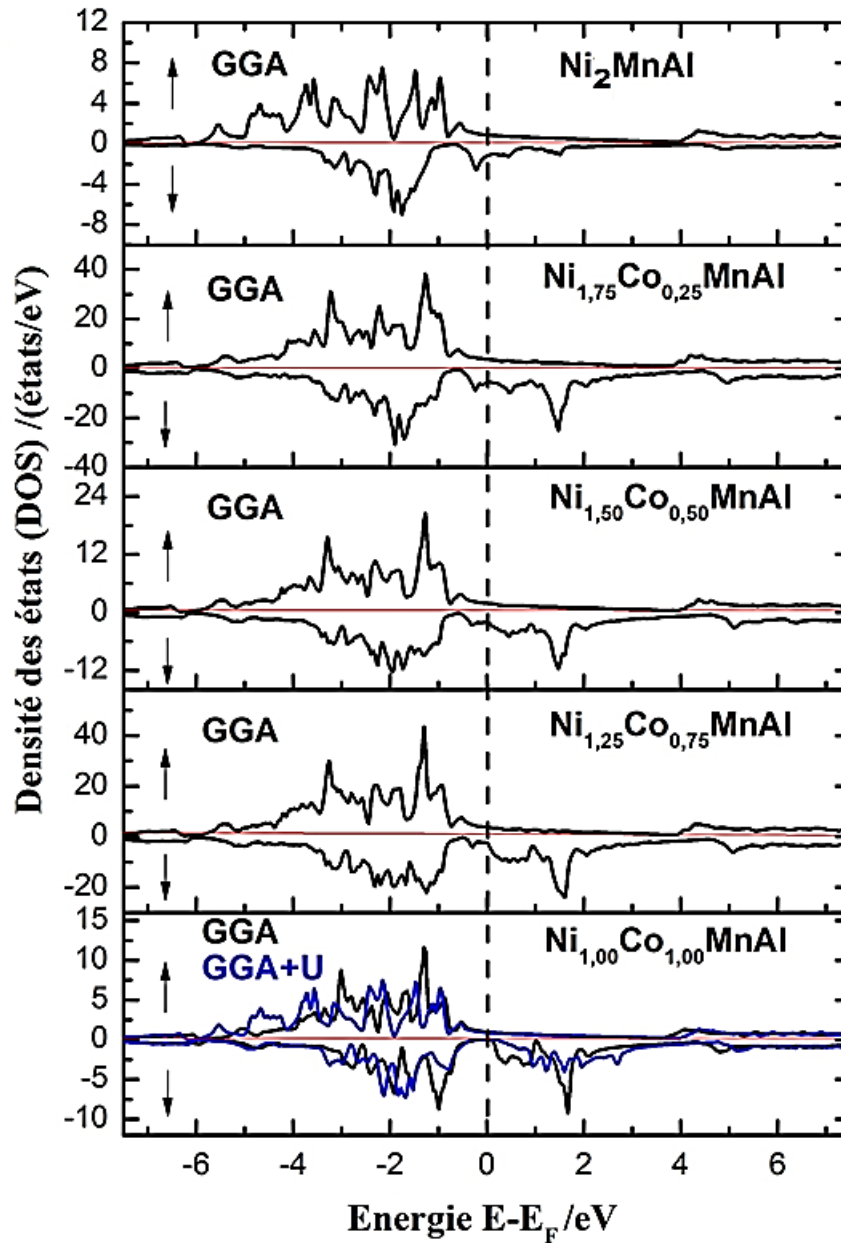


Figure. IV.28. Densités d'états partielles de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$.

Le moment de spin magnétique total obtenu à partir de notre calcul avec le moment magnétique de chaque atome de $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$ est indiqué dans **Tableau.IV.7**. De toute évidence, nous observons l'augmentation du moment magnétique total. Cette modification du moment provient principalement du métal de transition de l'atome Co-dopé. Mais le moment partiel du Ni, Al a légèrement augmenté et Co, Mn a diminué. Le moment magnétique total $M_t = Z_t - 24$ où Z_t est le nombre des électrons de

valence. Les valeurs prédites par la règle de Slater-Pauling (S-P) proposées par Galanakis et al [47]. Pour le NiCoMnAl est vérifiée.

Tableau.IV.7. Le moment magnétique total et le moment magnétique partiel du $\text{Ni}_{2-x}\text{Co}_x\text{MnAl}$

Alliage	Ni (μ_B)			Co (μ_B)	Mn (μ_B)	Al (μ_B)	Intersti- tial (μ_B)	Total (μ_B)
	Ni(1)	Ni(2)	Ni(3)					
Ni ₂ MnAl	0.39				3.37	-0.04	0.01	4.09
Ni _{1.75} Co _{0.25} MnAl	0.38	0.42	0.47	1.28	3.35	-0.04	-0.09	4.33
Ni _{1.50} Co _{0.50} MnAl	0.36	0.47	0.55	1.25	3.26	-0.04	-0.04	4.75
Ni _{1.25} Co _{0.75} MnAl	0.35	0.54	0.63	1.25	3.26	-0.05	-0.20	4.76
NiCoMnAl		0.57		1.244	3.345	-0.06	-0.103	5.00
		0.63[48]		1.25[48]	3.24[48]			5.00[48]

References

- [1]: F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2]: O. K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [3]: K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67, 139 (1996).
- [4]: S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [5]: P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [6]: P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [7]: J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple». Phys. Rev. Lett., 77,(1996),3865.
- [8]: A. Munoz, K. Kunc, phys. rev, B44, 10372, (1991).
- [9]: O. Heusler, Ann. Phys, 155(1934)411.
- [10]: R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [11]: T. Graf, S. Parkin, and C. Felser, IEEE Trans. Mag, 47(2011)367.
- [12]: N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 324(2012)645.
- [13]: M. Puselj and Z. Ban. Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [14]: V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [15]: N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
- [16]: W. Wang et al, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 371(2014)135–138
- [17]: F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [18]: P.J. Webster, Ziebeck. KRA, Town. SL, Peak .MS. Philos Mag B; 49: (1984) 295.
- [19]: Leyla Isaeva, Dmitry Bazhanov, Eyvaz Isaev and Olle Eriksson, Japanese Journal of Applied Physics 50 (2011) 05FE07.
- [20]: H.B. Luo, C.M. Li, Q.M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos. Acta Materialia 59 (2011) 971.
- [21]: P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck: J. Phys. Chem. Solids. 34 (1973)1647–1656.
- [22]: A. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. E. Nieminen: J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999)2017–2026.
- [23]: H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak and M. Rabah, Phys. Status Solidi B 246, No. 7, 1580–1586 (2009).
- [24]: P.J. Webster, Contemp. Phys. 10 (1969) 559.
- [25]: Sava Ağduk, Gökhan Gokoğlu. Journal of Alloys and Compounds 511 (2012) 9.
- [26]: M. Pugaczowa-Michalska, Acta Physiol. Pol. A 113 (2008) 629.
- [27]: V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43, 7570 (1991).
- [28]: Y. Ma, Z. Ni, H. Luo, H. Liu, F. Meng, E. Liu, W. Wang, G. Wu, Intermetallics 81 (2017)1-8.
- [29]: J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745(1983).
- [30]: S. E. Kulkova, S. S. Kulkov, A. V. Subashiev, Computational Materials Science 36, 249 (2006) 252.
- [31]: Y. Qawasmeh and B. Hamad, J. Appl. Phys. 111, 033905(2012).
- [32]: E. Z. Da Silva, O. Jepsen, and O. K. Andersen, Solid State Commun. 67, 13(1988).
- [33]: J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Physical Review B, V 28, N 4, (1983)

- [34]: I. Galanakis and E. Sasoğlu Appl. Phys. Lett. 98, (2011) 102514
- [35]: J. Lu, J. W. Dong, J. Q. Xie, S. McKernan, C. J. Palmstrm, and Y. Xin, Appl. Phys. Lett 83(2003)2393.
- [36]: P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d Elements with Main Group Elements*, Part2, edited by H. R. J. Wijn, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol.19/c (Springer,Berlin,1988), pp.75-184.
- [37]: E. Sasioglu, L . M. Sandratskii and P. Bruno. Physical review. B, Condensed matter · April 2004
- [38]: M. Acet, E. Duman, E. F. Wassermann, L. Mañosa, and A. Planes, J. Appl. Phys. 92 (2002) 3867.
- [39]: G.V. Sin'ko, N. A. Smirnov, J Phys Condens Matter, 14(2002)6989.
- [40]: R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [41]: S.Yang, Y. Kong, Y. Du, L. Shen,Y. Shen,Computational Materials Science 123(2016)52–58
- [42]: J. Worgull, E. Petti, and J. Trivisonno, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 54, NUMBER 22, 1996.
- [43] : B. Hamri et B. Abbar, A. Hamri, O. Baraka, A. Hallouche, A. Zaoui. Computational Condensed Matter 3(2015)14-20.
- [44]: S. F. Pugh, Philos Mag. 45(1954)823.
- [45]: I. N. Frantsevich, F. F. Voronov, S. A. Bokuta, in: I. N. Frantsevich (Ed.), *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, 60, Naukova Dumka, Kiev, 1983.
- [46]: P. Neibecker, M. E. Gruner, X. Xu, R. Kainuma, W. Petry, R. Pentcheva,M. Leitner , Cond-Mat.strel, v 1, 1704(2017)08100.
- [47]: I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66, 174429(2002)
- [48]: M. Halder, M. D. Mukadam, K. G. Suresh, S. M. Yusuf, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 377(2015)220–225.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette thèse, une étude de premier principe de la stabilité structurelle, magnétique et élastique pour les alliages Heusler Ni_2XY ($X= Ni, Co$. $Y=Al, Ga, Sn$) dans deux structures différentes de $L2_1$: phase régulière de type Cu_2MnAl et phase inverse de type Hg_2CuTi , dans trois états : ferromagnétique (FM), Ferrimagnétique (FiM) et nonmagnétique (NM). La deuxième étude est la demi-métallicité en $Ni_{2-x}Co_xMnAl$. Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la densité (DFT), en utilisant la méthode d'onde augmentée potentielle complète (FP-LAPW) implanté dans le code WIEN2k. Ainsi le potentiel d'échange et de corrélation est décrit par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et (GGA+U).

Premièrement, nous avons consacré la première partie à la recherche de la phase la plus stable. Nous avons effectué une étude de Ni_2MnZ avec GGA et deux études de Ni_2CoZ avec GGA et GGA+U, pour calculer les propriétés structurales qui montrent que les alliages Heusler Ni_2MnZ et Ni_2CoZ ($Z= Al, Ga$ et Sn) sont stables dans la phase régulière de type Cu_2MnAl et l'état ferromagnétique avec GGA et GGA+U respectivement, un calcul systématique est ainsi réalisé, pour déterminer les paramètres de réseaux, le module de compressibilité (B_0) et sa dérivé (B'_0).

Secondement, ce qui concerne les propriétés électroniques telles que la densité d'états, il y a une forte contribution des états d du nickel(Ni), Magnésium(Mn) et du Nickel, Cobalt (Co) dans l'alliage Ni_2MnZ et Ni_2CoZ . Les résultats montrent l'absence de gap et la polarisation de spin moins de 100%. De ce fait nos matériaux ont un comportement métallique.

Pour les propriétés magnétiques, nous avons calculé le moment magnétique total de chaque composé ainsi que le moment magnétique de chaque atome. Notre résultats et comparables avec d'autres travaux expérimentales et théoriques pour l'alliages Ni_2MnZ ($Z=Al, Ga$ et Sn). Mais pour les autres alliages Ni_2CoZ , Elle diffère de certains résultats théoriques et est considérée comme l'absence d'expériences qui conservent notre référence de mesures. Et puis nous avons estimé la température de cuire (T_c) pour les matériaux Ni_2MnAl , Ni_2MnGA et Ni_2MnSn . Nos résultats sont largement compatibles avec les résultats expérimentaux.

Ensuite, nous avons calculé les constants élastiques pour nos composés, nous avons constaté qu'ils vérifient tous les critères de stabilité.

Troisièmement, L'analyse des résultats obtenus nous amène à dire que les trois alliages $\text{Ni}_{1.75}\text{Co}_{0.25}\text{MnAl}$, $\text{Ni}_{1.50}\text{Co}_{0.50}\text{MnAl}$ $\text{Ni}_{1.25}\text{Co}_{0.75}\text{MnAl}$ sont ferromagnétiques métallique, Ceci est dû à l'absence du gap et la polarisation de spin est inférieure de 100%. Pour les propriétés magnétiques, on peut dire que la présence de Co (cobalt) fait augmenter le moment magnétique total. Mais lorsque $x=1$ c'est-à-dire l'alliage quaternaire NiCoMnAl , la présence du gap indirect dans le spin minoritaire, la polarisation de spin est 100% et moment magnétique entière et plus la règle de Slater-Pauling ($M_t = Z_t - 24 = 5$) est vérifiée on peut constater que l'alliage NiCoMnAl à un caractère demi-métallique.

Enfin, nous espérons que les résultats obtenus soit des modestes contributions à la littérature concernant ce sujet.

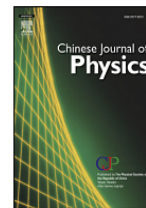
Perspectives, un prolongement intéressant de ce travail sera de calculer d'autres propriétés telle que, optique, thermodynamique et thermoélectrique et chercher d'autres alliage pour l'utilisation du spintronique.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chinese Journal of Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cjph

Phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of Ni_2CoZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$): A first principles study with GGA method and GGA + U approach



Youcef GUERMIT^{a,*}, Mohammed DRIEF^a, Nour-eddine BENKHETTOU^a,
Tayeb LANTRI^b, Boualem ABIDRI^a, Djamel RACHED^a

^a Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djilali LIABES de Sidi-Bel-Abbès, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria

^b Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, Mostaganem 27000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

FP-LAPW
GGA + U
Stability
Elastic properties
Electronic and magnetic properties

ABSTRACT

First principles calculations based on density functional theory are used to investigate the phase stability, electronic, magnetic and elastic properties of ferromagnetic metallic full-Heusler Ni_2CoZ ($Z = \text{Ga}, \text{Sn}$) alloys via the FP-LAPW method by the generalized gradient GGA and GGA + U approximations for the exchange and correlation energy, within the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE 96) parameterization. The results of calculating electronic structures and magnetic properties reveal that the both Ni_2CoGa and Ni_2CoSn crystallize in $L2_1$ phase with regular cubic structure. The two investigated compounds exhibit metallic ferromagnetic behaviors for the GGA + U calculation. The computation of elastic constants with GGA + U approach shows that our compounds are mechanically stable.

1. Introduction

The revolution of a class of the most spectacular materials can be traced back to the year 1903 when Freitz Heusler [1] discovered an alloy with a Cu_2MnAl formula behaves as a ferromagnetic element, even if none of its component is magnetic. The family of these remarkable materials, that currently over 1000 compounds, now knows Heusler alloys [2]. The compounds of Heusler alloys are ternary inter-metallic constituent's two major groups:

- 1 Full-Heusler with stoichiometric composition X_2YZ [2,3] crystallize in the $L2_1$ phase with two structures:
 - Regular cubic structure of Heusler (Cu_2MnAl -type) with space group $Fm\bar{3}m$ ($N 225$) [4–6]. If the atomic number of X is greater than Y to the period Z ($X > Z > Y$), the two atoms of X are positioned tetrahedral sites that is to say, the locations $(0, 0, 0)$ and $(1/2, 1/2, 1/2)$, whereas the Y and Z atoms are at the octahedral sites and the positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ for the Y atoms and $(3/4, 3/4, 3/4)$ for the Z atoms Fig. 1(a).
 - The inverse cubic structure of Heusler (Hg_2CuTi -type) with space group $F43m$ ($N 216$) [7]. If $Z > Y > X$ The X atoms are placed on the positions $4a$ $(0, 0, 0)$ and $3d$ $(3/4, 3/4, 3/4)$ while the atoms Y and Z are located to $4b$ $(1/2, 1/2, 1/2)$ and $4c$ $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectively Fig. 1(b).

* Corresponding author.

E-mail address: gyoucef75@gmail.com (Y. GUERMIT).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.015>

Received 9 May 2017; Received in revised form 19 March 2018; Accepted 4 May 2018

Available online 24 May 2018

0577-9073/ © 2018 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

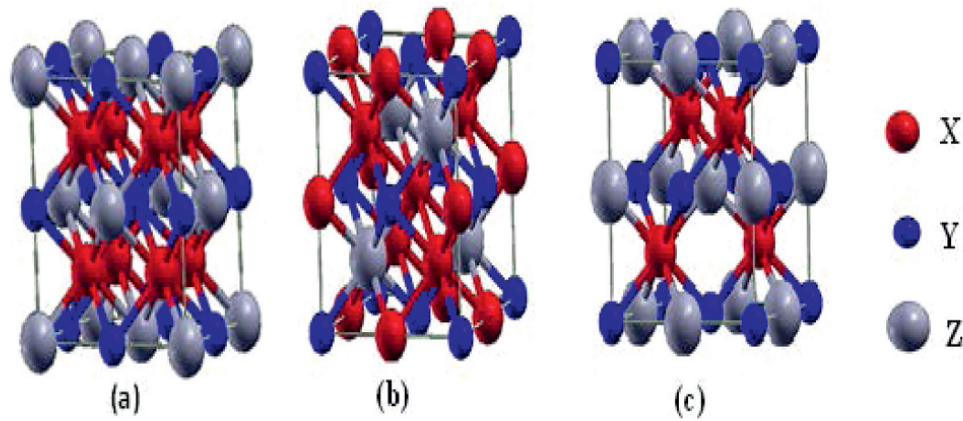


Fig. 1. Different types of Heusler structures: Regular-Heusler (a), Inverse-Heusler (b), Half-Heusler (c).

2 Half-Heusler with the chemical formula XYZ [8]. Wyckoff positions occupied by X , Y and Z are $4a$ (0, 0, 0), $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) and $4c$ (1/4, 1/4, 1/4) Fig. 1(c). Where X and Y are transition metals and Z is an element of group III, IV or V.

Research on ferromagnetic shape memory alloys Ni_2YZ has been intense over the past decade years because of their application as potential materials in the field of sensors and actuators [9,10]. Especially Ni_2CoGa was the ferromagnetic shape memory alloy of the most studied and best understood since its discovery [11–15]. For decades, the theory of functional density (DFT) has been widely applied for modeling global properties of Heusler alloys. However, the description of the electronic structure of materials that have more electrons is complicated by the behavior of location-delocalization 3d and 4f electrons [16,17]. The DFT+U approach Developed by Anisimov's group [18–20] is capable of improving the high correlation of description, leading to better results for the structural stability [21], the band deviations, densities of states, electronic and magnetic properties [21–23] and elastic [16]. In this work, the structural stability, electronic, magnetic and elastic properties of Ni_2CoGa and Ni_2CoSn compounds have been studied using two approximations GGA and GGA + U. Our paper is organized as follows. The computational details and the structural stability of Heusler alloys compounds are presented in Section 2. Results and discussion are presented in Section 3. Finally, Section 4 concludes the paper.

2. Computational details

The first-principles calculations are performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K code [24]. The exchange-correlation potential is calculated within the generalized gradient approximation (GGA) by Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [25] is also applied to calculate. In this method no shape approximation on either potential or the electronic charge density is made. The power-cut zone, which defines the separation of valence and core states, was chosen as -81.63 eV. In the calculations reported here, we use an $R_{MT}K_{max} = 8$ parameter, which determines the matrix size (convergence), where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{MT} is the smallest of all atomic sphere radii. The density of states is calculated by the histogram method and the position of the Fermi level is found by integrating consistent calculations. The energy convergence criterion for the self-consistent field calculations were set to 1.36×10^{-3} eV, whereas the charge convergence was set to 10^{-4} . We adjusted the Fermi energy to zero. we used $13 \times 13 \times 13$ meshes which represent 84 k points in the first Brillouin zone Integrations in reciprocal space Ire performed using the special points method. In $Ni_2Co(Ga, Sn)$ the valence electrons are 4s and 3d electrons of Ni, Co atoms, 4s and 4p electrons of the Ga atom and for Sn atom is 5s and 5p. In the GGA + U calculations the effective parameter $U_{eff} = U - J$, where U is the Hubbard parameter and J is the exchange parameter. We have used $U = 0$ eV, $U = 2$ eV and $U = 4$ eV and $J = 0$ eV for 3d orbital of Co atom.

3. Results and discussion

3.1. Structural stability

The parent full Heusler compounds crystallize generally in the $L2_1$ structure and have the stoichiometric composition of X_2YZ . To find out the equilibrium lattice constant, we performed structural optimizations on the full Heusler compounds by monitoring the evolution of total energy as a function of cell volume in regular cubic structure Cu_2MnAl -type and the inverse cubic Hg_2CuTi -type for ferromagnetic (FM), ferrimagnetic (FiM) and nonmagnetic (NM) states. The total energy curve $E-V$ were fitted by Murnaghan equation of state (EOS) [26] to determine the ground state properties such as equilibrium lattice constant a , bulk modulus B and its pressure derivative B' . We present in Table 1 the calculated parameters of these compounds with others theoretical and experimental results available in the literature. The total energy curves for the present compounds are plotted in Figs. 2 and 3. The results obtained with the GGA-PBE method shows that the most stable structure of Ni_2CoGa compound is Hg_2CuTi -type in the FiM phase (Fig. 2a) and for Ni_2CoSn is Hg_2CuTi -type in the ferromagnetic phase (Fig. 3a). These results do not agree with some works [2–6], which have used

Table 1
Lattice constant, bulk modulus, and equilibrium energy.

Compound	Type		a (Å)	B_0 (GPa)	B'_0	E_0 (eV)	
Ni ₂ CoGa	FM	GGA	5.7153(5.718) ^a (5.723) ^c	178.588 (169) ^a (133) ^c (202) ^b	4.76	-173,516.4896848	
		GGA + U	5.7655	168.5440	4.61	-173,515.1482488	
	Cu ₂ MnAl	FiM	GGA	5.7157	177.017	4.98	-173,516.4892768
		GGA + U	5.7479	163.4787	4.85	-173,514.9030952	
	NM	GGA	5.6894	190.518	5.04	-173,516.3515632	
		GGA + U	5.6855	189.2837	4.68	-173,514.3938976	
	FM	GGA	5.7014	167.1934	5.04	-173,516.5625672	
		GGA + U	5.7425	166.3385	4.39	-173,515.0150232	
	Hg ₂ CuTi	FiM	GGA	5.7076	173.2588	4.01	-173,516.5818112
		GGA + U	5.7430	163.8227	3.95	-173,515.0146696	
NM	GGA	5.6822	191.0855	5.08	-173,516.4967704		
	GGA + U	5.6767	191.7425	4.29	-173,514.4915900		
Ni ₂ CoSn	FM	GGA	5.9562	158.8016	4.55	-288,708.2095248	
		GGA + U	6.0295	147.9516	4.68	-288,705.9429896	
	Cu ₂ MnAl	FiM	GGA	5.9546	158.5893	4.69	-288,708.2060704
		GGA + U	6.0441	138.8942	4.43	-288,705.6334672	
	NM	GGA	5.9313	171.9983	4.60	-288,708.1006840	
		GGA + U	5.9253	169.1656	4.81	-288,704.3132336	
	FM	GGA	5.9257	172.0432	4.74	-288,708.2662232	
		GGA + U	6.0210	144.2084	4.62	-288,705.6478424	
	Hg ₂ CuTi	FiM	GGA	5.9256	173.0141	4.69	-288,708.2672704
		GGA + U	6.0206	144.4039	4.66	-288,705.6479104	
NM	GGA	5.9252	173.0385	4.67	-288,708.2659376		
	GGA + U	5.9059	173.3048	4.96	-288,704.3870816		

^a Ref. [11].

^b Ref. [13].

^c Ref. [14].

in their work the GGA approach in this context we can note that the GGA approach is not able to provide the accurate results for the compounds containing 3d transition metals with the strong correlations. When we have used Hubbard correction with $U_{eff} = 2$ eV for Ni₂CoGa (Fig. 2c) and $U_{eff} = 4$ eV for Ni₂CoSn (Fig. 3d), the results reveal that our compounds crystallize in the ferromagnetic phase with Cu₂MnAl-type structure.

Our work yields a lattice constant of 5.7655 Å, 6.0295 Å for Ni₂CoGa and Ni₂CoSn, respectively. Other theoretical data are also available for these compounds which are in good agreement. The obtained bulk modulus is equal to 168.54 GPa and 147.95 for Ni₂CoGa and Ni₂CoSn, respectively. For the energy difference between the three magnetic states ($\Delta E_{(Ni_2CoGa)} = E_{FM} - E_{FiM} = -0.579$ eV, $\Delta E_{(Ni_2CoGa)} = E_{FM} - E_{NM} = -0.754$ eV, $\Delta E_{(Ni_2CoSn)} = E_{FM} - E_{FiM} = -0.309$ eV, $\Delta E_{(Ni_2CoSn)} = E_{FM} - E_{NM} = 1.603$ eV), it's obvious that the FM phase are more stable for the investigated compounds than the FiM and NM phases.

3.2. Electronic and magnetic properties

The spin-polarized calculation for the band structure of spin-up and spin-down are calculated using the PBE-GGA and PBE-GGA + U methods. Figs. 4 and 5 show the strip structures of the two components at the points and along the high symmetry directions of the first Brillouin zone for the two cases of spin-up and spin-down. Through these figures, it is clear that the absence of the gap around the Fermi level is due to the overlap between the energy bands, that is to say that the two components Ni₂CoGa and Ni₂CoSn exhibit a metallic behavior. The density of states is generally used to understand the band structure of studied compounds. The total state (TDOS) and partial states (PDOS) of the two components Ni₂CoGa and Ni₂CoSn in the ferromagnetic phase are calculated at their equilibrium states by the two approximations PBE-GGA and PBE-GGA + U where their curves are illustrated in Figs. 6 and 7. One can observe the absence of a gap at the Fermi level, for all compounds, which confirms the metallic behavior for the GGA-PBE and GGA + U approach. The DOS is characterized by the large exchange splitting of the 3d states of Co atoms, which leads to the large spin moments at their sites: 1.741 μ_B , 1.485 μ_B for Ni₂CoGa, Ni₂CoSn respectively using the GGA approximation and 3.613 μ_B , 2.215 μ_B per unit cell and mostly located in Co atom for Ni₂CoGa, Ni₂CoSn respectively using GGA + U approach, see the Table. 2. The total DOS of Ni₂CoGa consists of the deeper part below -4 eV, which mainly contains the states of the Ni atom. The states, located approximately between -4 eV and 1 eV, come from the d states of the Co and Ni atoms which show hybridization between these atoms. Above the Fermi level, the density of states is completely characterized by states of the Ni atom. On the other hand, by using the GGA + U method, the partial state densities (PDOS) for the majority and minority electron states 3d of the Co and Ni atoms exhibit strong hybridization. For the DOS of Ni₂CoSn, the part between -4 eV and 1 eV, the d states of the Co and Ni atoms show strong hybridization. But using GGA + U, we notice a slight change in the DOS for Ni and as for the rest, there is no significant change.

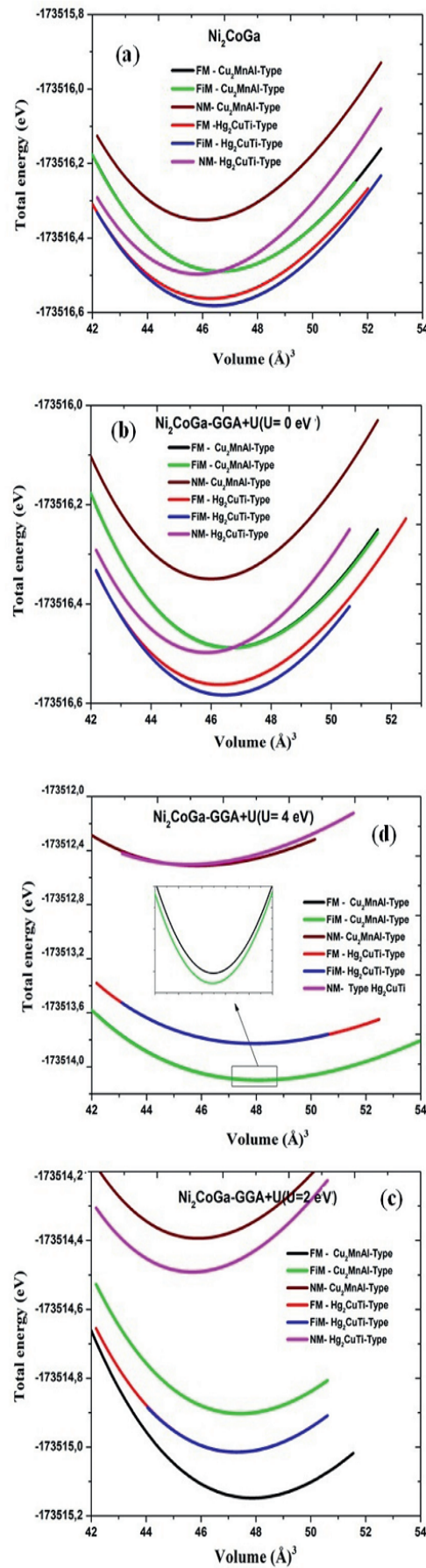


Fig. 2. Magnetic phase stability of Ni₂CoGa compounds using GGA (a) and GGA+U approximation for U = 0 eV (b), 2 eV (c) and 4 eV (d).

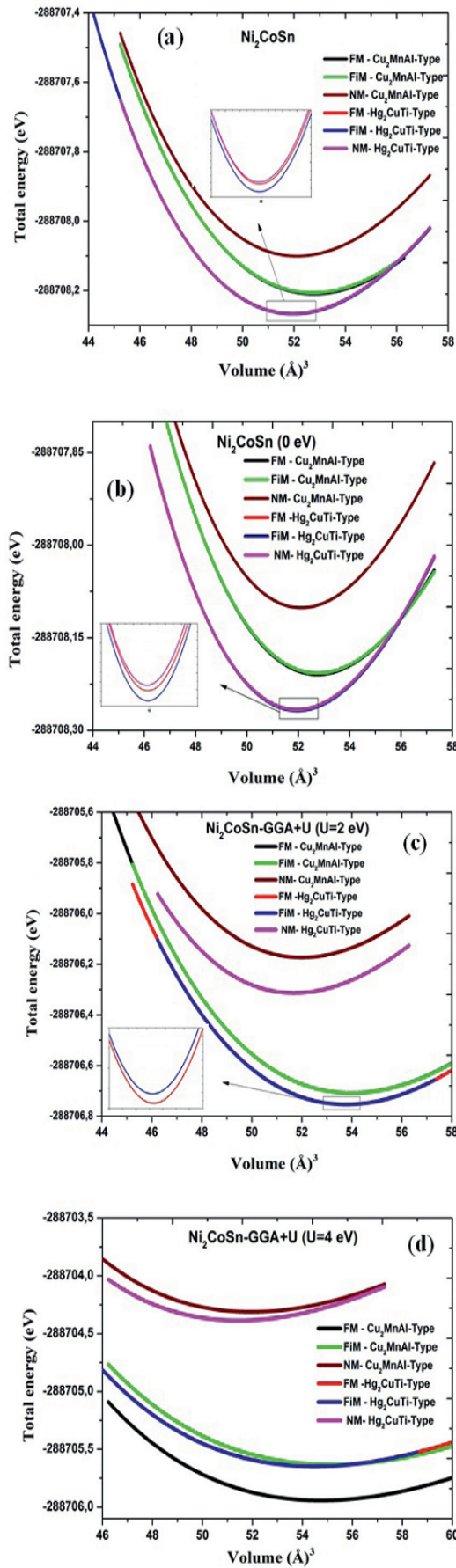


Fig. 3. Magnetic phase stability of Ni_2CoSn compounds using GGA (a) and GGA+U approximation for $U = 0$ eV (b), 2 eV (c) and 4 eV (d).

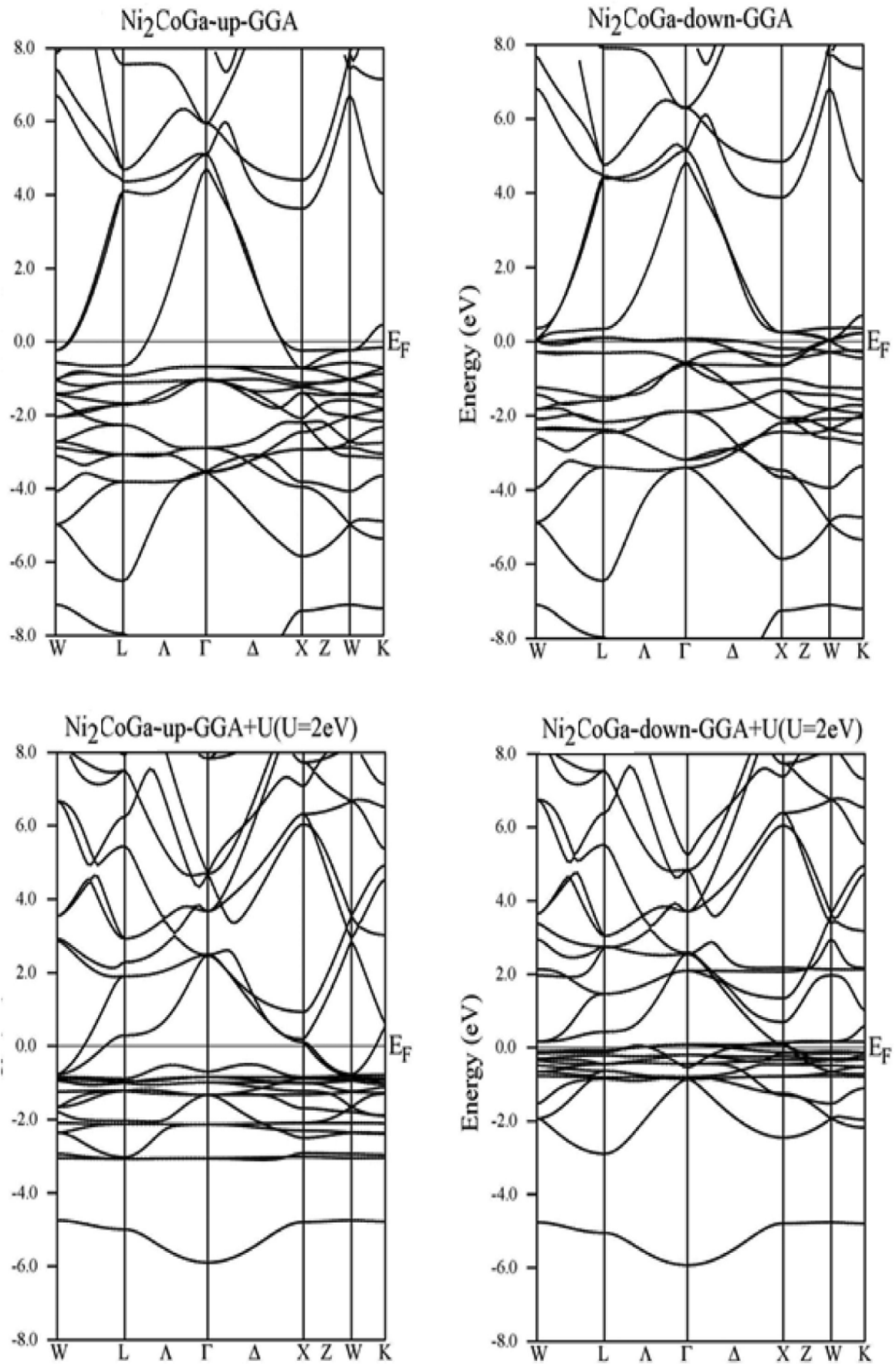


Fig. 4. The band structures of the Ni_2CoGa Heusler compound.

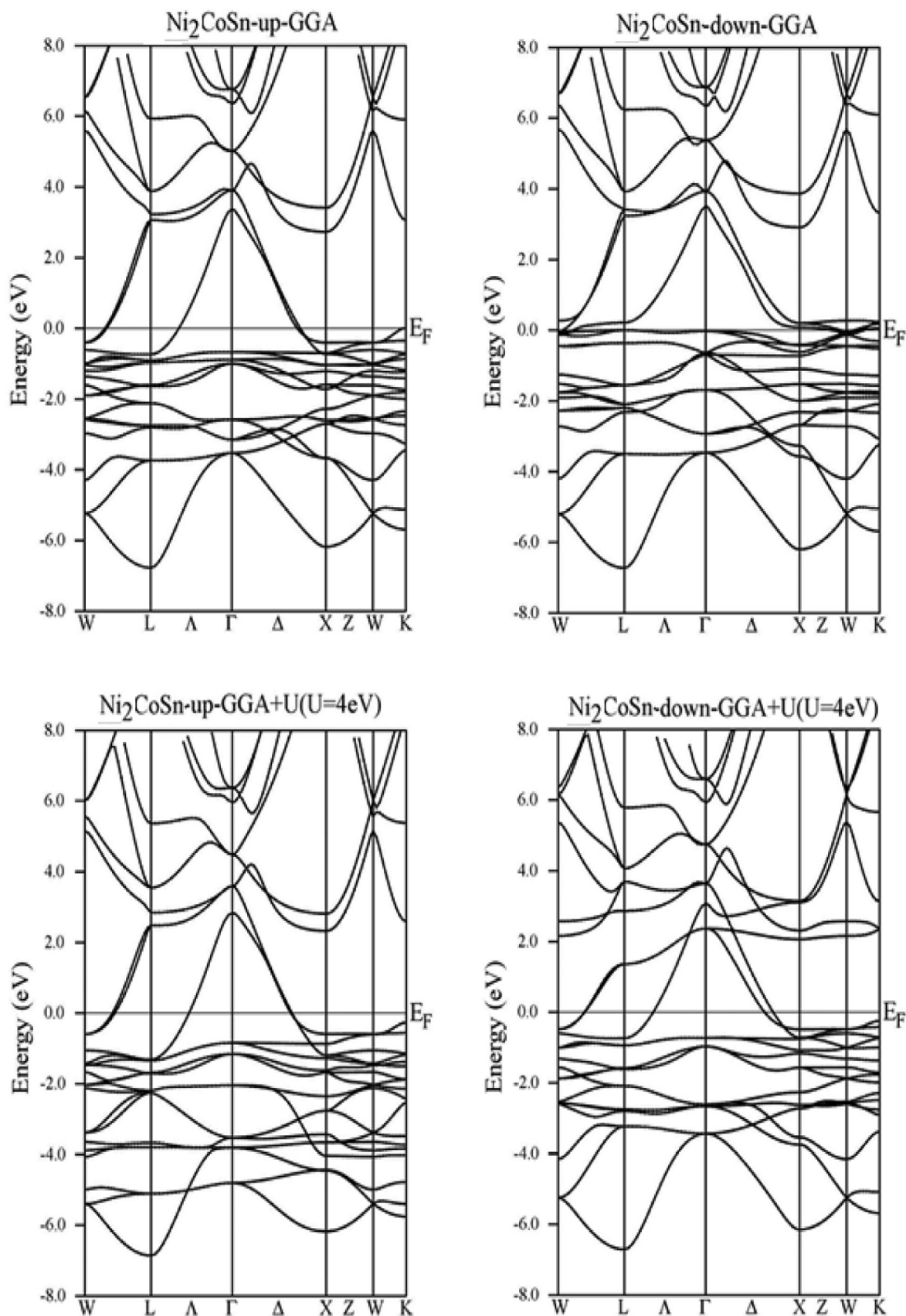


Fig. 5. The band structures of the Ni_2CoGa Heusler compound.

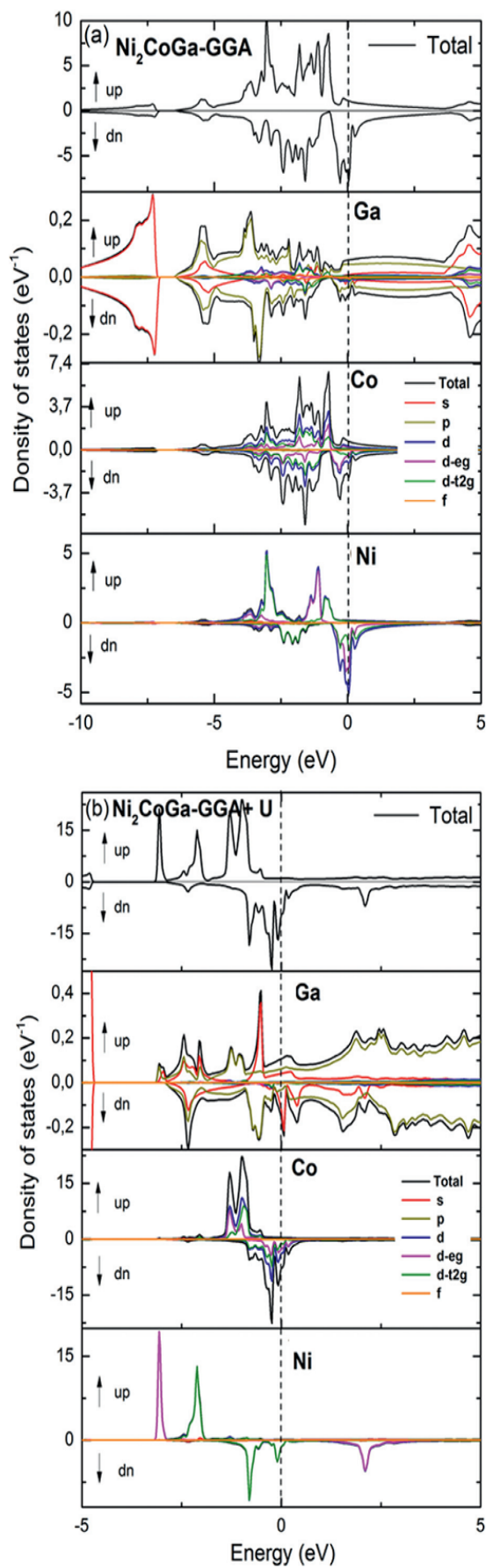


Fig. 6. Spin-polarized total densities of states (TDOS) and partial densities of states (DOS) of Ni_2CoGa Heusler compound, (a) GGA and (b) GGA + U.

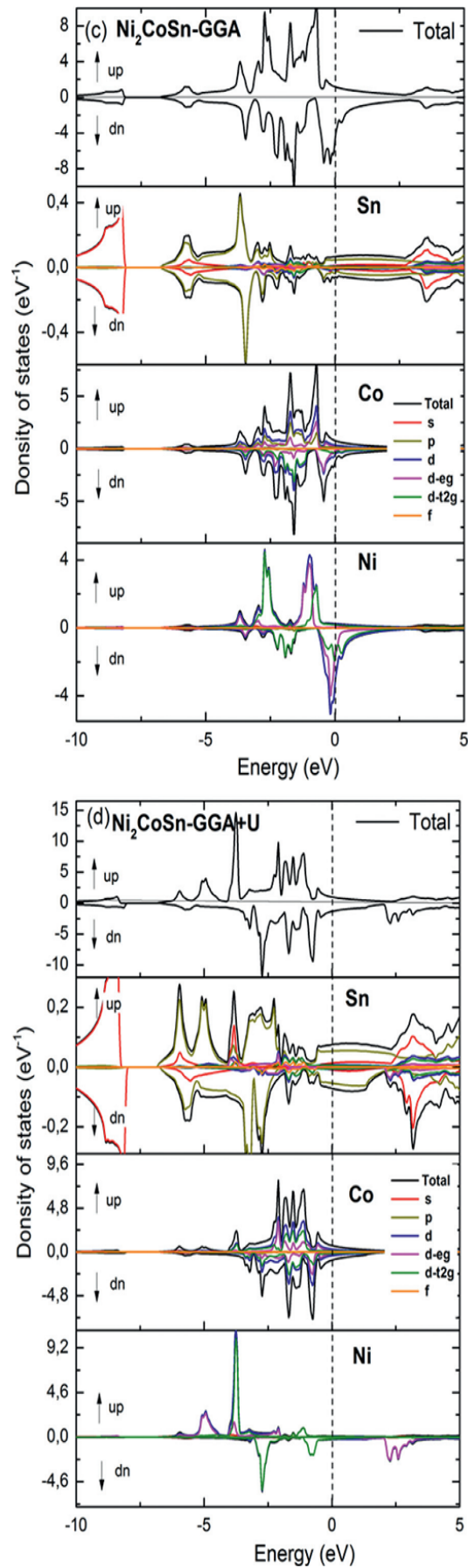


Fig. 7. Spin-polarized total densities of states (TDOS) and partial densities of states (DOS) of Ni_2CoSn Heusler compound, (c) GGA and (d) GGA + U.

Table 2
Magnetic moments, magnetic moments per formula unit in elementary cell at Ni, Co, Ga and Sn atomic sites and magnetization in interstitial for Ni₂Co(Ga, Sn).

Compound		Magnetic moments (μ_B)				Magnetization in interstitial region (μ_B)	Magnetic moment per- formula Unit in elementary cell (μ_B)
		Ni	Co	Ga	Sn		
Ni ₂ CoGa	GGA	0.129 (0.16) ^a (0.13) ^c (0.11) ^b	1.558 (1.55) ^{a,c} (1.44) ^b	-0.016		-0.059	1.741 (1.78) ^a (1.71) ^c
	GGA+U	0.811	2.168	-0.007		-0.170	3.613
Ni ₂ MnGa	Exp						3.92 ^d
Ni ₂ CoSn	GGA	0.058	1.426		-0.009	-0.0478	1.485
	GGA+U	0.091	2.043		-0.011	-0.0008	2.215

^a Ref. [11].
^b Ref. [13].
^c Ref. [14].
^d Ref. [8].

3.3. Elastic properties

The elastic constants of solids provide important information about the stability and stiffness of materials. In cubic crystal, there are only three independent elastic constants, namely, C_{11} , C_{12} and C_{44} . By calculating the total energy as a function of strain, the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}) are determined [27]. The conditions of elastic stability in cubic crystal are $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$ [28]. Afterwards, other elastic parameters can be calculated such as the Shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν and Anisotropy factor A of Ni₂CoZ ($Z = \text{Ga, Sn}$) using the Voigt–Reuss–Hill approximations [29]:

$$G = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{11} - C_{12} - 3C_{44}}{5} + \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \right) \tag{1}$$

$$E = \frac{9BG}{G + 3B} \tag{2}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{3}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{4}$$

Our obtained results within the GGA method and GGA+U approach are presented in Table 3. Unfortunately, we are not aware of any experimental values or theoretical calculations for the elastic constants of Ni₂CoGa and Ni₂CoSn, so the present work is the first theoretical prediction for prediction for these quantities. According to the stability criterion, the studied compounds with GGA are not mechanically stable because the value ($C_{11} - C_{12}$) is negative for all the compounds. Otherwise, using GGA+U, each stability conditions are realized this means that tow compounds are mechanically stable in their energetically more stable type structure. Our calculated values of B/G are 3.87, 3.03 for Ni₂CoGa and Ni₂CoSn respectively and ν bigger than 1/3 for all compounds, using GGA+U approach. According to Pugh [30], Frantsevich and co-workers [31] our components are ductile manner.

4. Conclusions

Using FP-LAPW method within GGA method and GGA+U approach, we have performed a theoretical study to investigate and predict the structural, electronic, magnetic and elastic properties of Ni₂CoGa and Ni₂CoSn full Heusler alloys. The lattice parameters constant are calculated and are in good agreement with others results. Using the GGA+U approach, the spin-polarized calculations

Table 3
Calculated elastic constants: Anisotropy factor A , Shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa) and the Poisson's ratio ν of Ni₂CoGa and Ni₂CoSn.

Compound		C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	B/G	A
Ni ₂ CoGa	GGA	148.738	189.940	122.972	-1.622	-4.883	0.505	-108.655	-5.969
	GGA+U	200.414	187.112	135.881	49.839	137.684	0.381	3.878	20.430
Ni ₂ CoSn	GGA	136.901	172.564	103.377	-2.573	-7.761	0.508	-62.502	-5.804
	GGA+U	202.203	164.982	121.639	59.135	159.855	0.352	3.0364	6.536

show that the structure is stable in ferromagnetic Cu_2MnAl -type $L2_1$ structure where metallic behavior has been predicted with the total magnetic moment equal to $\mu_{\text{total}} = 3.613\mu_B$ and $\mu_{\text{total}} = 2.215\mu_B$ for Ni_2CoGa and Ni_2CoSn , respectively. The analysis of mechanical properties classifies these compounds as ductile materials.

Acknowledgment

This work is supported by the Algerian University research project (CNEPRU) under No. D02120130083.

References

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh. DPG 5 (1903) 220.
- [3] K.U. Neumann, J. Crangle, J.G. Smith, N.K. Zayer, K.R.A. Ziebeck, J. Magn. Magn. Mater 140–144 (1995) 185.
- [4] O. Heusler, Ann. Phys 155 (1934) 411.
- [5] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett 50 (1983) 2024.
- [6] T. Graf, S. Parkin, C. Felser, IEEE Trans. Mag. 47 (2011) 367.
- [7] M. Puseelj, Z. Ban, Croat. Chem. Acta 41 (1969) 79.
- [8] P.J. Webster, Contemp. Phys. 10 (1969) 559.
- [9] K. Ullakko, J.K. Huang, C. Kantner, V.V. Kokorin, R.C. O'Handley, Appl. Phys. Lett 69 (1996) 1966.
- [10] M.L. Richard, J. Feuchtwanger, S.M. Allen, R.C. O'Handley, P. Lazpita, J.M. Barandiaran, J. Gutierrez, B. Ouladidaf, C. Mondelli, T. Lograsso, D. Schlager, Phil. Mag. 87 (2007) 3437.
- [11] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, J. Phys. 11 (2017) (1999) 2026.
- [12] P. Entel, W.A. Adeagbo, A.T. Zayak, M.E. Gruner, NIC Symposium, in: G. Munster, D. Wolf, M. Kremer (Eds.), 32, NIC Series, John von Neumann Institute for Computing, Julich, Germany, 2006, pp. 159–166.
- [13] A. Tavanaand, L. Mikaeilzadeh, AIP Adv. 5 (2015) 117210.
- [14] S.E. Kulkova, S.S. Kulkov, A.V. Subashiev, Comput. Mater. Sci. 36 (249) (2006) 252.
- [15] S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, T. Kakeshita, S.S. Kulkov, G.E. Rudenski, The electronic structure and magnetic properties of full- And half-Heusler alloys, Mater. Trans. 47 (3) (2006) 599–606.
- [16] A. Claisse, M. Klipfel, N. Lindbom, M. Freyss, P. Olsson, J. Nucl. Mater. 478 (119) (2016) 124.
- [17] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A.I. Lichtenstein, J. Phys. Condens. Matter 9 (767) (1997) 808.
- [18] V.I. Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B 43 (1991) 7570.
- [19] V. Anisimov, I. Solovyev, M. Korotin, M. Czyzyk, G. Sawatzky, Phys. Rev. B48 (23) (1993) 16929.
- [20] I. Solovyev, P. Dederichs, V. Anisimov, Phys. Rev. B 50 (23) (1994) 16861.
- [21] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail, Y. Medkour, Phys. B 418 (58) (2013) 64.
- [22] L. Guan-Nan, J. Ying-Jiu, L. Jae, Chin. Phys. B 19 (9) (2010) 097102.
- [23] B. Zegaou, N. Benkhetou, D. Rached, A.H. Reshak, S. Benalia, Comput. Mater. Sci. 87 (172) (2014) 177.
- [24] K.S. Blaha, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program For Calculating Crystal Properties, in: K. Schwarz (Ed.), Vienna Technological University, Vienna, Austria, 2001.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [26] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci USA 30 (1944) 244.
- [27] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, Phys. Rev. B 41 (1990) 103112.
- [28] G.V. Sin'ko, N.A. Smirnov, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [29] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 349.
- [30] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [31] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, I.N. Frantsevich (Ed.), Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, vol. 60, Naukuva Dumka, Kiev, 1983.

Electronic and elastic properties of Ba₂HgSn and Ca₂HgSn Rattling Heusler

Y Guermit^{1,2}, M Drief¹, N Benkhattou¹, T Lantri and D Rached¹

¹ Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabés de Sidi Bel-Abbés 22000, Algeria

E-mail: gyoucef75@gmail.com

Abstract. Semiconductor electronic components are the active elements of integrated circuits, and they are at the origin of all advances in electronics. A new semiconductor class consists in Rattling Heusler. The purpose of this work is to study the structural, electronic and elastic properties of X₂HgSn (X=Ba, Ca) Heusler alloys by using the first-principle projector augmented wave potential within the generalized gradient approximation. Our calculations show that these compounds are all semiconductor and are ductile manner.

1. Introduction

Currently, the new technology seeks its raw material in the elements periodic table, based on the fact that the combination of two different materials does not present a combination of their properties but rather gives rise to new specific features to the formed alloy. This motivation was a driving force of the development of materials science and engineering as an important branch like chemistry, physics and metallurgy. Materials science aims to determining the relationships between structures and material properties, while materials engineering is focused on the development and the design of materials with known structures and properties. Heusler X₂YZ alloys are among the materials that are attracting growing interest since the pioneer discovery, made by the German chemist Friedrich Heusler in 1903, of ferromagnetism in Cu-Mn-Al alloys in which the constituent elements are not ferromagnetic [1]. Indeed, compounds of Heusler form present a remarkable class of materials due to their various physical properties and potential applications. Whereas, the properties of these X₂YZ compounds, with alkaline earth elements (Ba, Sr, Ca) in the X sublattice, whereas Y are noble metals (Au, Hg) and Z are main group elements (Sn, Pb, As, Sb, Bi) [2], have not yet been reported in literature. In this paper, we present a detailed study on the site preference, electronic and elastic properties of Heusler alloys X₂HgSn (X=Ba, Ca) using first-principles calculations.


2. Computational Method

The first-principles calculations are performed using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K code [3]. The exchange-correlation potential

² To whom any correspondence should be addressed.



First-Principle Study of Half-Metallic Ferrimagnet Behavior in Titanium-Based Heusler Alloys Ti_2FeZ ($Z = Al, Ga, \text{ and } In$)

M. Drief¹ · Y. Guermit¹ · N. Benkhetou¹ · D. Rached¹ · H. Rached^{1,2}  · T. Lantri³

Received: 30 May 2017 / Accepted: 2 August 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract Using density functional theory with the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW), we have study the structural, electronic, and magnetic properties of Ti_2FeZ ($Z = Al, Ga, \text{ and } In$) alloys with Hg_2CuTi -type structure. The magnetic stabilities reveal that all our compounds exhibit ferrimagnetic (FiM) behaviors. The electronic structure report the existence of a gap energy equal to 0.56, 0.60, and 0.64 eV for Ti_2FeAl , Ti_2FeGa , and Ti_2FeIn , respectively, in the spin-down state and divulge metallic intersections at the Fermi level for the spin-up state. These results indicate that our compounds have a half-metallic (HM) nature. In addition to this, the total magnetic moments are in agreement with the obtained one by the Slater-Pauling rule ($M_{tot} = Z_{tot} - 18$), which indicates the 100% spin polarization for these compounds.

Keywords Heusler alloys · First-principle calculations · Electronic structure · HM-FiM characters

✉ H. Rached
habib_rached@yahoo.fr

¹ Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University, Sidi Bel-Abbes, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Ben Bouali University, Chlef, Algeria

³ Laboratory of Technology and Solid Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem, Algeria

1 Introduction

With possible applications in spintronic devices such as magnetic sensors with random access [1–3], half metals (HM) are materials which have a complete spin polarization (100%) at the Fermi level that have great appeal to researchers. The half-metal properties have been observed in many materials, such as Heusler compounds [4–9], metal oxides [10–12], dilute magnetic semiconductors [13, 14], and zinc-blende pnictides and chalcogenides [15–19] of transition metal compounds. Intermetallic ternary Heusler alloys are of the X_2YZ form, where X and Y are transition metals and Z is an element of the main group [20]. The X_2YZ Heusler compounds crystallize in the cubic Cu_2MnAl -type structure with the space group $Fm\bar{3}m$. X, Y, and Z in this structure are placed on Wyckoff positions 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0), and 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectively. If the number of 3d electrons in atom Y is greater than X, the Heusler compounds crystallize in Hg_2CuTi -type structure with the space group $F\bar{4}3m$. In this structure, the X atoms occupy the 4a antivalent (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z are located on 4b (1/2, 1/2, 1/2) and 4d (3/4, 3/4, 3/4) sites, respectively.

Recently, many Heusler compounds have been theoretically predicted to be half metals [20–26]. Yet Ti_2 -based Heusler compounds have not been widely studied via electronic structure calculations to date. Our work presents a systematic study of the electronic and magnetic properties of a structure Ti_2FeZ series ($Z = Al, Ga, In$) alloy with Hg_2CuTi -type structure using the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW).

Half-Metallic Ferrimagnetism in the Ti_2YAl ($Y=Fe, Ni$) Heusler Alloys

Mohamed Drief^{1,2}, Youcef Guermit¹, Nour-Eddine Benkhetou¹ and Djamel Rached¹

¹ Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences, Université Djillali Liabés de Sidi Bel-Abbés 22000, Algeria

E-mail: driefed80@gmail.com

Abstract. Using density functional theory with the full-potential linearized augmented plane wave method, we study the structural, electronic and magnetic properties of Ti_2FeAl and Ti_2NiAl alloys with Hg_2CuTi -type structure. These alloys are found to be half-metallic ferrimagnets. In addition, the total magnetic moments of Heusler alloys are Ti_2YAl ($Y = Fe, Ni$) agree with the Slater-Pauling rule ($M_{tot} = Z_{tot} - 18$) with respective gap energies of 0.56 eV and 0.44 eV in the spin down channel.

1. Introduction

Given their possible applications in spintronic devices, such as Magnetic Random Access Memory (MRAM) [1-3], half-metals (HM) are materials having a complete spin polarization (100 %) at the Fermi level, attracting then a great interest in the research field. The half-metal properties have been observed in many materials, such as Heusler compounds [4-9], metal oxides [10-12], dilute magnetic semiconductors [13, 14] and zinc-blende pnictides and chalcogenides of transition metal compounds [15-19]. Intermetallic ternary Heusler alloys are of the X_2YZ form, where X, Y are transition metals and Z is an element of the main group [20]. The X_2YZ Heusler compounds crystallize in the cubic $AlCu_2Mn$ -type structure with the space group $Fm\bar{3}m$. In this structure, X, Y and Z atoms are respectively placed on the Wyckoff positions 8c (1/4,1/4,1/4), 4a (0,0,0) and 4b(1/2,1/2,1/2).

If the number of 3d electrons in the atom Y is greater than X, $CuHg_2Ti$ -type structure with the 216 $F-43m$ space group will be observed. In this structure, the X atoms occupy the 4a (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z are located respectively in 4b (1/2,1/2,1/2) and 4d (3/4,3/4,3/4) sites. Many Heusler compounds have been theoretically predicted to be half-metals [5-10, 22-26].

Since calculations of electronic structure compounds based on Heusler Ti_2 have not been widely studied until now, our work presents a systematic study of the electronic and magnetic properties of a structure Ti_2YAl series ($Y=Fe, Ni$) alloys with Hg_2CuTi -type structure using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method [30].

In following, we begin by explaining the methods and the calculation models, and then we present and discuss the obtained results on the structural, magnetic and electronic properties.

² To whom any correspondence should be addressed.

