

N°d'ordre :

Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté des sciences

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en Sciences

Filière : Physique

Spécialité : Sciences des matériaux

Par :

MOKHTARI Habiba

Thème :

**Etude théorique des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des
Composés Half-Heusler XZrAs (X=Cr, Mn, V)**



Thèse soutenue le 09 /07/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	SAADAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Présidente
02	EL KEURTI Mohammed	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Rapporteur
03	AMARA Kadda	Pr	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-Rapporteur
04	BERBER Mohamed	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	MOKADDEM Allel	Pr	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

2023-2024

A la mémoire de mon père et de mes grands parents

Remerciements

Je remercie «Allah» le miséricordieux qui par sa grâce ce travail a pu jaillir à la lumière.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire «Des études physico-chimiques », à l'université du Docteur Moulay Tahar de Saida, sous la direction de Monsieur le professeur Mohammed El keurti.

Un grand remerciement à Monsieur Mohammed El keurti, professeur et directeur du laboratoire «des études physico-chimiques », à l'université du Docteur Moulay Tahar de Saida et directeur de cette thèse, je le remercie d'avoir accepté de diriger mon travail. Je tiens à le remercier vivement, de m'avoir accueillie au sein de son équipe, pour les moyens informatiques importants dont il a mis à ma disposition, pour son aide, son encouragement et sa patience.

Je remercie également mon co-encadreur Monsieur Amara Kadda professeur à l'université des sciences pour sa direction le long de la préparation de cette thèse. Je remercie également Mme Saadaoui Fatiha , Maître de conférence A, à l'université de Saida, d'avoir accepté de présider le jury d'examen de cette thèse. Je remercie également Messieurs Berber Mohamed professeur au Centre universitaire d'EL Bayedh , Mebrek Moued Maître de conférence A au centre universitaire d'El Bayedh et Mokaddem Allel Professeur au centre universitaire d'EL Bayedh , d'avoir bien voulu examiner mon travail , qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Mokhtari Mohamed Professeur à l'université de Tissemsilt pour son aide et ses conseils précieux lors de la préparation de ce travail, mes remerciements vont également à tous ceux qui m'ont aidée à réaliser ce travail soit au sein du laboratoire des études physico-chimiques de Saida ou ailleurs.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des Figures
Liste des Tableaux :
Liste des abréviations :

Table des matières

Introduction générale	01
Références	03
Chapitre I : Généralités sur les Heuslers	
I.1.Introduction.....	05
I.2.La spintronique (Electronique de spin).....	06
I.3.Les alliages Heuslers.....	07
I.3.1.Définition.....	07
I.3.2.Les différents types de heuslers.....	07
I.3.2.1.Les alliages full-Heuslers.....	07
I.3.2.2.Les alliages Heuslers inverses.....	08
I.3.2.3.Les alliages Heuslers quaternaires.....	08
I.3.2.4.Les alliages Half –Heuslers.....	08
I.3.3.Présentations des composés Half-Heuslers.....	08
I.3.4.Origine du gap des alliages Half-Heuslers.....	09
I.3.5.Rôle des éléments sp.....	10
I.4.Synthèses des composés Half-Heusler	10
I.4.1.Température de fusion.....	10
I.4.2.Le zirconium-L'arsenic	11
I.4.2.1.Le zirconium.....	11
I.4.2.2. L'arsenic.....	11
I.5. Le magnétisme.....	12
I.5.1. Moments magnétiques et la règle de Slater-Pauling pour alliages les Half-Heusler.....	12
I.5.2.Les différents types de magnétisme.....	13
I.5.2.1.Diamagnétisme.....	13
I.5.2.2.Paramagnétisme.....	14
I.5.2.3.Ferromagnétisme.....	14
I.5.2.4.Antiferromagnétisme.....	15

I.5.2.5.Ferrimagnétisme.....	15
I.5.3.Demi-métallicité des alliages Heuslers.....	16
I.5.4.Tableau récapitulatif des différents types de magnétisme.....	17
Références.....	18
Chapitre II :	Théorie de la fonctionnelle de densité
II.1. Introduction	21
II.2. Structure électronique d'un solide.....	21
II.3.Hamiltonien général de l'équation de Schrödinger d'un solide.....	22
II.4.Approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger.....	23
II.4.1.Approximation de Born-Oppenheimer.....	23
II.4.2.Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock.....	25
II.4.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
II.4.3.1.Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn.....	29
II.4.3.2.Equations de Kohn-Sham	31
II.4.3.3.La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	34
II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	38
II.5.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	38
II.5.2.Théorème de Bloch et la base des ondes planes.....	39
II.5.3.Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin.....	41
II.5.4.Méthode du pseudo potentiel.....	42
Références.....	45
Chapitre III :	Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées
III.1.Introduction.....	49
III.2.Méthode des ondes planes	50
III.3.Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	52
III.4.Méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW).....	56
III.4.1.Introduction.....	56
III.4.2.Principe de la méthode LAPW	57
III.4.2.1.Rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	57
III. 4.2.2.Développement en orbitales locales.....	57
III.4.3.Méthode LAPW+LO.....	58
III.4.4. Méthode APW+lo.....	58

Liste des Figures :

Figure I.1: Concept d'applications des composants spintroniques[26].....	Page 6
Figure I.2: Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl Avec une structure de type ZnS.....	Page 9
Figure I.3: Les structures cristallines des phases (a) half-Heusler (du type $AlLiSi$ de formule générale (XYZ)),(b) full-Heusler (du type Cu_2MnAl , de formule générale X_2YZ) [36].....	Page 9
Figure I.4: Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande interdite dans les alliages Half-Heusler et dans les composés semi-conducteurs.....	Page 10
Figure I.5: (a)Variations sous champmagnétique H de l'aimantation M , (b)Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T	Page 13
Figure I.6: Paramagnétisme des atomes libres.....	Page 14
Figure I.7: Arrangement des moments magnétiques: (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme (c) Ferrimagnétisme.....	Page 15
Figure I.8: Densité d'états de paramagnétique matériaux semi-métalliques, ferromagnétiques et anti-féromagnétiques [43].....	Page 16
Figure II.1 : (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [21].....	Page 31
Figure II.2 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , Le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudo fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies....	Page 44
Figure III.1 : Potentiel « Muffin-Tin » (MT).....	Page 53
Figure III.2 : Schéma de : a) la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (b) la région interstitielle.....	Page 56
Figure III.3: L'organigramme des programmes du code Wien2k.....	Page 67
Figure IV-1: Structure cristalline d'un composé half-heusler XYZ dans la structure $MgAgAs$ C1b dans le type 3.....	Page 73
Figure IV.2: Structure cristalline des composés Half-Heusler $XZrAs$ avec XCrysDen : (a,b) $CrZrAs$, (c,d) $MnZrAs$, (e,f) $VZrAs$, dans les types 1 et 3.....	Page 75
Figure IV.3: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau $CrZrAs$	Page 76
Figure IV.4 : Energies totales en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau $MnZrAs$	Page 76
Figure IV.5: Energies totales en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau $VZrAs$	Page 77
Figure IV.6 : les points de haute symétrie (W, Γ, X et L) qui sont jointées par les points Λ et Δ [20].....	Page 81
Figure IV.7 : Structure de bandes d'énergies électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau $CrZrAs$ avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3. L'énergie de Fermi est au niveau Zéro.....	Page 83
Figure IV.8 : Structure de bandes d'énergies électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau $MnZrAs$ avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3. L'énergie Fermi est au niveau Zéro.....	Page 84
Figure IV.9: Structure de bandes d'énergies électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau $VZrAs$ avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3.L'énergie de Fermi est au niveau Zéro.....	Page 85

Liste des tableaux :

Tableau I.1: Tableau périodique des éléments.....	Page 7
Tableau I.2: Températures de fusion des atomes constituant les matériaux.....	Page 11
Tableau I.3: Résumé des différents types de comportements magnétiques.....	Page 17
Tableau II.1: Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation [21].....	Page 34
Tableau IV-1: Rayons Muffin-tin des atomes formant les matériaux XZrAs (X=Cr, Mn, V).....	Page 72
Tableau IV-2: Nombre des électrons de valence et la configuration électronique des éléments constituant les composés CrZrAs, MnZrAs et VZrAs.....	Page 72
Tableau VI.3: Arrangements des atomes X, Y et Z des composés XZrAs (X= Cr, Mn,V) dans les cinq types de structures.....	Page 73
Tableau IV.4 : Propriétés structurales de l'alliage CrZrAs (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f	Page 78
Tableau IV.5 : Propriétés structurales de l'alliage MnZrAs (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , et l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f	Page 78
Tableau IV.6 : Propriétés structurales de l'alliage VZrAs (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f	Page 78
Tableau IV.7: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé CrZrAs dans les cinq types.....	Page 80
Tableau IV.8: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé MnZrAs dans les cinq types.....	Page 80
Tableau IV.9: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé VZrAs dans les cinq types.....	Page 80
Tableau IV.10: Moments magnétiques totaux et atomiques en (μ_B) des composés CrZrAs, MnZrAs, VZrAs en (μ_B).....	Page 87
Tableau IV.11: Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), B(GPa) module de compressibilité, modules de Young et cisaillement Y , G (en GPa), ν coefficient de Poisson, paramètre d'anisotropie A (GPa), le rapport B/G et C' (GPa) pour les alliages Half heusler CrZrAs, MnZrAs et VZrAs.....	Page 92
Tableau IV.12 : Facteurs de Lamé : λ (GPa) et μ (GPa).....	Page 93
Tableau IV.13: ρ (g/cm^3), vitesses de propagation du son longitudinal, transversale et vitesse moyennes du son v_l , v_t et v_m et v_s respectivement (m/s), les températures de Debye θ_D (K) et les températures de fusion des composés XZrAs (X= Cr, Mn, V).....	Page 95

Liste des abréviations

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité

LDA : Approximation de la densité locale

GGA : Approximation du gradient généralisée

DOS : Densité d'états

APW : Méthode des ondes planes augmentées

FM : Ferromagnétique

LAPW : Ondes planes augmentées linéarisées

APW+Lo : Méthode des ondes planes augmentées+ local orbital

LAPW+Lo : Ondes planes augmentées linéarisées+ local orbital

FP-LAPW: La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel plein

PM : paramagnétique

CFC : cubique à faces centrées



*Introduction
générale*

Introduction générale :

La compréhension et l'exploitation de la matière à l'état solide est obtenue par la science des matériaux, particulièrement par la physique des matériaux qui étudie les systèmes à un grand nombre d'atomes. Cette science est la base de la technologie moderne et de ses applications multiples du laser au cosmos. La disposition d'outils de calculs performants et efficaces permet la rapidité de ces études de systèmes à un grand nombre d'électrons et de noyaux ainsi que la rapidité des calculs de simulations permettant de prédire les propriétés électroniques, structurales, magnétiques, optiques, élastiques etc de matériaux qu'on n'a pas pu observer expérimentalement. La synthèse de nouveaux matériaux qu'ils soient des composites, alliages, semi-conducteurs ou cristaux liquidesconstitue un domaine très important de l'industrie et un enjeu majeur de la technologie moderne [1].

Ainsi la simulation et la modélisation sont nécessaires pour trouver des matériaux candidats prometteurs pour les essais expérimentaux qu'on peut synthétiser par la suite et elles permettent de minimiser le temps et le coût des études et des réalisations des matériaux pour l'industrie.

Les aimants semi-métalliques ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs par leur applications en spintronique et en magnéto-électronique, ces dernières décennies [2,3]. Ces composés semi-heuslers présentent un caractère ferromagnétique et un gap énergétique dans une bande généralement spin majoritaire (spin up) alors que l'autre bande de spin minoritaire (spin down) serait fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Les HMF ont un courant 100% spin polarisé pour les Mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs.

L'addition du degré de liberté - spin - aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, diminution de la consommation d'énergie électrique et les densités d'intégration accrues [4-6].

Dans ce travail, nous présentons un calcul ab-initio [7] des premiers principes des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du composé Half-Heusler de formule générale XYZ. Ce calcul utilise l'onde plane augmentée à potentiel plein FP-LAPW [8], implémentée dans la code Wien2k [9].

Les méthodes ab-initio ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. Parmi ces méthodes, la méthode des ondes planes augmentées Linéarisées à potentiel plein FP-LAPW, elle est basée sur la théorie

Introduction générale

moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) [10] et implémentée dans le code de calcul WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés aussi bien électroniques qu'élastiques et magnétiques de notre système .


Le présent travail est organisé comme suit: une introduction générale,

- Dans le premier chapitre nous présentons le matériau semi-Heusler et sa structure cristalline.
- Dans le chapitre II nous illustrons la DFT, l'équation de Schrödinger et les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn et montrons les deux approximations bien connues du potentiel d'échange-corrélation à savoir celle de la densité locale ou LDA et celle du gradient généralisé ou GGA [11]. .
- Dans le chapitre III, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP –LAPW et une description du code de calcul Wien2k .
- Dans le chapitre IV, nous définissons les composés Heuslers ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques des composés XZrAs(X= Cr, Mn, V).

Enfin, nous finirons par une conclusion générale.

Références:

- [1] P.Amaud, « chimie physique » édition Dunod(2001)
- [2] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, Rev. Mod. Phys. **76**, 323 (2004)
- [3] A. Hirohata, K. Takanashi, J. Phys. D Appl. Phys. **47**, 193001 (2014)
- [4] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnár, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294, 1488 (2001)
- [5] G.A. Prinz, Science 282, 1660 (1998)
- [6] G.A. Prinz, J. Magn. Magn. Mater. 200, 57 (1999)
- [7] C.Pisani, R.Dovesi, C.Roetti, Hartree-Fock, ab-initio treatment of crystalline systems, springer-verlag (1986).
- [8] D.L.Singh.Plane Waves.Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [9] P.Blaho et al., Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Computer Physics Communications 59(2) p. 399-415 (1990)
- [10] W.Kohn, A.D.Becke, R.G.Parr, Density functional theory of electronic structure, The Journal of Physical Chemistry 100 (31) p.12974-12980 (1996)
- [11] J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys .Rev. Lett., Vol. 77 , No. 18, p. 3865(4) (1996)



Chapitre I
Généralités
sur les
Heuslers

1.1. Introduction:

L'histoire des matériaux heuslers remonte à l'année 1983, après l'invention théorique de la demi-métallicité du semi-Heusler NiMnSb par De Groot, cette famille de composés a fait une révolution dans la science [1]. En 1903, le scientifique Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule du type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, même si aucun de ses constituants ne soit magnétique [2,3]. Depuis la naissance de la spintronique (l'électronique de spin), les Heuslers ont pris une place intéressante en physique des matériaux à cause de la variété de leurs propriétés magnétiques, optoélectroniques et thermoélectriques. En 1934 une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [4]. L'utilisation puissante de ces semi-métaux pour la réalisation des dispositifs spintroniques, (comme la mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM) [5] est l'une des principales raisons de cette révolution [6,7]. Pour comprendre, étudier et réaliser de nouveaux matériaux semi-métalliques, plusieurs efforts ont été faits. Les demi-métaux ont des caractéristiques en ce sens qu'ils ont un comportement métallique pour la bande d'énergies des électrons de spins majoritaires au niveau de Fermi, mais un comportement isolant/semi-conducteur pour la bande d'énergies des électrons de spins minoritaires. Le moment magnétique total des matériaux half heuslers est un entier, ce qui est une autre propriété des semi-métaux. Il existe deux types de matériaux semi-métalliques : les semi-métaux complets avec 100 % de spin polarisation au niveau de Fermi et les semi-métaux avec une densité d'états limitée au niveau de Fermi avec moins de 100 % de spin polarisation [8]. Aujourd'hui, de nombreux composés Heuslers sont connus et présentent une grande variété de propriétés magnétiques (plus de 1000 composés identifiés) [9,10]. Théoriquement, plusieurs matériaux, y compris les oxydes métalliques ferromagnétiques (par exemple CrO_2 et Fe_3O_4) [11], les semi-conducteurs magnétiques dilués (par exemple les impuretés Mn dans Si ou GaAs) [12], les composés entièrement Heuslers [13] se sont avérés composés d'éléments semi-métalliques et un grand nombre de composés semi-Heuslers devaient être semi-métalliques [14,15]. Les semi-Heuslers à base de Zirconium et d'Arsenic sont des matériaux des plus étudiés, ces dernières années. Diverses méthodes ont été utilisées pour ces études. Certains composés semi-Heusler à base d'As et de Zr ont été étudiés pour leurs propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, semi-métalliques et élastiques à la fois théoriquement et expérimentalement, comme les matériaux FeZrX ($X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) [16]. MnZrX ($X = \text{In}, \text{Tl}, \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) demi-Heusler composés [17]. VZrAs et VZrSb composés demi-Heusler et $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{As}$ ($M = \text{Co}, \text{Fe}$ et $x = 0,0625, 0,125, 0,25$) semi-conducteurs magnétiques dilués [18]. Les alliages Heusler sont appliqués dans plusieurs domaines de la technologie telle que dans la spintronique où on peut trouver les dispositifs d'injection de spin [19], les spinfilters [20], les jonctions tunnel TMR [21] ou dispositifs GMR [22,23].

Les alliages Heuslers sont des alliages ternaires ou quaternaires contenant deux éléments qui sont des métaux de transition et un élément sp. Dans le type de heuslers ternaires il existe deux groupes: les alliages dit demi-Heuslers de formule XYZ et ceux dits full-Heuslers de formule X_2YZ où, dans les deux cas X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément sp. Les alliages Heuslers cristallisent dans des structures cubiques à faces centrées F-43m (n°216) du réseau de Bravais.

I.2.La spintronique (Electronique de spin):

La spintronique est la relation entre trois grandeurs physiques: la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon (**Figure I.1**) [24,25]. Ces trois grandeurs sont la base essentielle de trois branches différentes de la technologie de l'information et de la communication (TIC) : le traitement des données avec le transport des électrons, le stockage de l'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connections des fibres optiques.

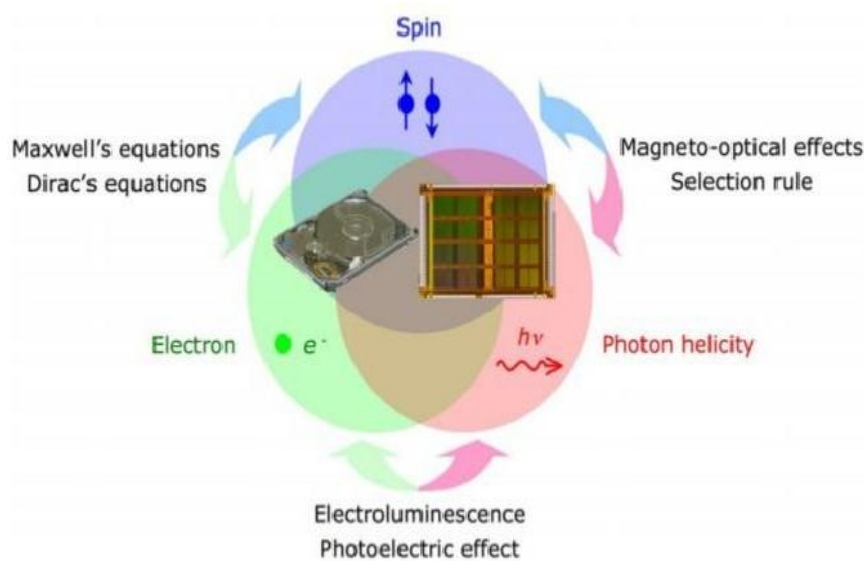


Figure I-1: Concept d'applications des composants spintroniques [26].

En outre, le spin de l'électron peut être relié à l'optique par l'intermédiaire de l'hélicité du photon qui permet un transfert plus rapide des données. Le but dans ce domaine était l'invention de la magnétorésistance géante (GMR) observée dans des multicouches métalliques par l'intermédiaire du transport de la lumière qui est lié au spin électron [27, 28]. La GMR a déjà été utilisée dans les têtes des lecteurs de disque dur (HDD).

La découverte de la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) était une étape importante découverte bien avant la GMR mais n'a pas été réalisée à température ambiante que récemment [29,30]. La future TIC aboutissait à un taux élevé de transfert des données à travers la fibre optique. Une grande partie de ce transfert rapide des données est due à la diode laser, qui dépend essentiellement de l'efficacité de cet isolant optique qui est constitué d'un semi-conducteur magnétique dilué DMS utilisé dans les composants magnéto-optiques [31].

I.3. Les alliages Heusler:

I.3.1. Définition:

Les alliages Heuslers ont souvent été appelés alliages intermétalliques. Ils ont comme formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III ou du groupe IV ou V dans le Tableau périodique. Dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux [32]. Le **Tableau I.1** montre une présentation des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

Tableau I.1: Tableau périodique des éléments

L1

X_2YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89	Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn		
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

I.3.2. Les différents types de heuslers :

I.3.2.1. Les alliages Full-Heusler :

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ dont X et Y sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique et la maille conventionnelle

cubique de leur phase ordonnée L_2 prototype de cette structure régulière est celle du type Cu_2MnAl [2-4]. Ils cristallisent dans la phase cubique parfaitement ordonnée de groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (n°225) voir **Figure I.2**, **Figure I.3**

I.3.2.2. Les Alliages Heusler inverses :

Pour étudier les deux atomes X de l'alliage X_2YZ séparément, on utilise souvent le groupe d'espace N°216 ($F\bar{4}3m$) c'est-à-dire l'un des atomes X occupe le site $4c(1/4,1/4,1/4)$ et l'autre occupe le site $4d(3/4,3/4,3/4)$. Les atomes Y et Z occupent les sites $4a(0,0,0)$ et $4d(1/2, 1/2, 1/2)$, respectivement. Dans ce cas, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X, une autre structure dite structure de Heusler inverse est observée. Cette structure présente le prototype Hg_2CuTi , et elle est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent. Il est également possible de distinguer ces alliages Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY)XZ$, cette structure d'Heusler inverse est généralement observée pour les matériaux à base de Mn_2 avec $Z(Y) > Z(\text{Mn})$ [33]. Les investigations théoriques aboutissent à la conclusion que les alliages possédant 18 électrons de valences sont des semi-conducteurs (CoTiSb , NiTiSn) ou des semi-métaux (CoNbSn , FeTiSb). Nous pouvons noter que la plupart des alliages appartenant à cette dernière catégorie sont prédits demi-métalliques et que leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence Z_{tot} suivant la loi de Slater-Pauling [34]:

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18 \quad \text{I-1}$$

I.3.2.4. Les alliages Heusler quaternaires:

Une autre classe d'alliages Heusler de type LiMgPdSn , également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb appelés les alliages Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que celle de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à celle des deux éléments X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [35] (**Tableau I.1**).

I.3.2.5. Les alliages Half-Heusler :

I.3.2.5.1 Présentation des composés half heuslers :

Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique dans la phase ordonnée C1b et dans le groupe spatial n°216, F-43m. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) occupés par les atomes X, Y et Z [36]. Les positions occupées sont pour Z: 4a(0,0,0), pour Y: 4b(1/2, 1/2, 1/2) et pour X: 4c(1/4, 1/4, 1/4). Dans cette structure, les atomes des positions Wyckoffs 4a(0,0,0) et 4b(1/2,1/2,1/2) forment le sous-réseau ionique de type NaCl, tandis que les atomes sur les positions 4a(0,0,0) et 4c(1/4,1/4,1/4) forment le sous-réseau tétraédrique de type ZnS voir **Figure I.2** et **Tableau I.1**

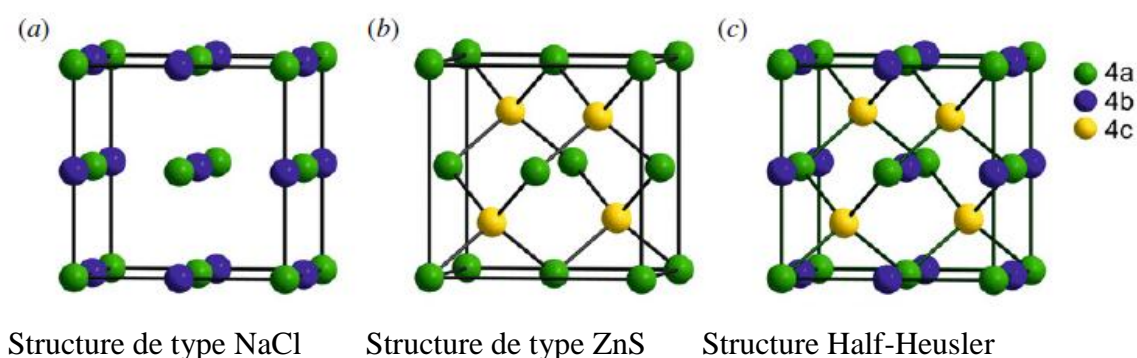


Figure I.2 : Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type NaCl avec une structure de type ZnS.

La structure MgCuSb ou AlLiSi est un exemple de l'arrangement atomique «normal» que l'on peut trouver dans la plupart des composés Half-Heusler voir **Figure I. 3** :

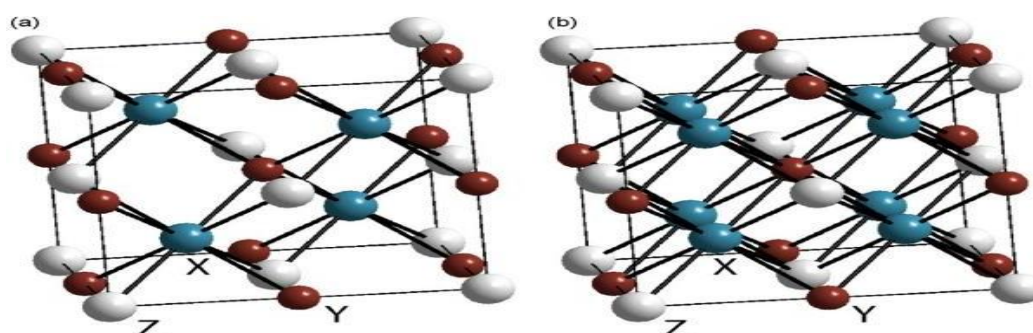


Figure. I.3 : Les structures cristallines des phases (a) half-Heusler (du type AlLiSi de formule générale XYZ), (b) full-Heusler (du type Cu₂MnAl , de formule générale X₂YZ) [36].

I.3.2.5.2. Origine du gap des alliages Half-Heusler :

Le tracé de la densité d'états des composés ferromagnétiques Half-Heusler XYZ montre que les états proches du gap sont en majorité des états d : dans la bande de valence par une hybridation liante avec une grande incorporation de l'atome X, et dans la bande de conduction par une hybridation anti-liante avec une grande incorporation de l'atome Y voir (**Figure I.4**), on voit que le gap provient de l'hybridation des orbitales d des métaux de transition à forte et faible valence. Donc l'origine du gap ressemble à peu près à celui des composés semi-conducteurs tel que le GaAs qui est imposé par l'hybridation des états sp inférieurs en As avec les états sp énergétiquement supérieurs en Ga. En plus on peut remarquer que dans la structure $C1_b$, les sous-réseaux des atomes X et Y forment une structure Zinc-blende qui est importante dans la formation du gap. La seule différence, par rapport à GaAs, est que à la place des 4 orbitales sp^3 dans les composés semi-conducteurs, les orbitales 5d, ($3t_{2g}$ et $2e_g$), sont impliquées dans l'hybridation. Généralement, le gap demi-métallique des composés de structure $C1_b$ est normalement une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi, avec le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X.

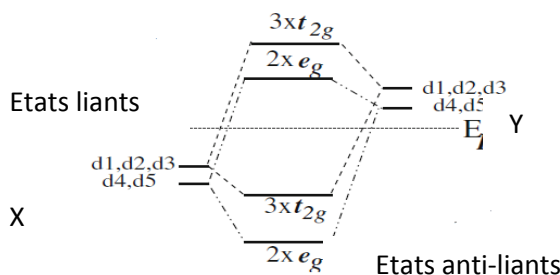


Figure I.4 : Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande interdite dans les alliages Half-Heuslers et dans les composés semi-conducteurs.

Les niveaux d'énergie inférieurs des hybrides liants sont séparés des niveaux d'énergie des hybrides anti-liants par un gap. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons d_1 , d_2 et d_3 pour désigner respectivement les orbitales d_{xy} , d_{yx} et d_{zx} , et d_4 , d_5 pour les orbitales d_{r2} , $d_{x^2-y^2}$

I.3.2.5.3. Rôle des éléments sp :

Si les éléments sp ne sont pas responsables de l'existence du gap, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heuslers et la stabilité structurale de la structure $C1_b$. L'atome de sp est très important pour la stabilité structurale des alliages Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques NiMn et PtMn à structure zinc-blende existent réellement, car les alliages métalliques préfèrent des structures fortement coordonnées comme fcc, bcc, hcp etc. Les éléments sp sont donc décisifs pour la stabilité des composés $C1_b$ (explication par Nanda et Dasgupta) [37].

I.4.Synthèse des composés half Heusler :

I.4.1. Températures de Fusion :

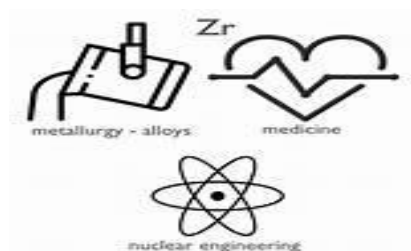
Les alliages half-Heusler sont des matériaux potentiellement thermoélectriques en raison de leur grande stabilité en température. De plus, ils offrent la possibilité d'alliage, ce qui peut réduire la conductivité thermique due à la fluctuation de la masse [25], les éléments X,Y et Z dans les composés half-heusler sont caractérisés par des températures de fusions élevées ce qui évite la détérioration des composants contenant ces éléments et assure leur bon fonctionnement (**Tableau I.2**).

Tableau I.2 : Températures de fusion des atomes constituant les matériaux XYZ(X = Cr, Mn, V)

Eléments	Températures de fusion (°C)
Zr	1855
As	817
Cr	1907
Mn	1246
V	1910

I.4.2. Le zirconium – L'arsenic:

I.4.2.1.Le zirconium : est un métal de transition solide, brillant, gris-blanc, qui ressemble à l'hafnium et, dans une moindre mesure, au titane. lorsqu'il est devenu un matériau d'une grande importance pour la production d'énergie. Le zirconium est principalement utilisé comme réfractaire et opacifiant, bien que de petites quantités soient utilisées comme agent d'alliage pour sa forte résistance à la corrosion. Il est hautement ductile et résiste à la corrosion et à la chaleur. Ses propriétés remarquables le rendent indispensable dans les domaines de l'énergie, de l'industrie, de la médecine, la chirurgie dentaire. Il fond à 1855 °C et son point d'ébullition se situe à 4409 °C. Il est résistant à la corrosion due aux acides, aux alcalins et à l'eau de mer.



I.4.2.2.L'arsenic : L'atome d'**Arsenic** possède le numéro atomique 33, il est noté par le symbole As.

Il se présente dans la nature sous forme d'un cristal argenté. Il appartient au groupe 15 avec l'azote (N), le phosphore (P), l'antimoine (Sb), le bismuth (Bi) et le moscovium (Mc). Il a des propriétés des métaux et des non-métaux, comme l'antimoine dont il est proche. Il est généralement considéré comme un métalloïde. C'est un élément hautement toxique et un polluant. Il a une tendance croissante à former des sulfures stables plutôt que des oxydes. De même, les ions à base d'As, Sb et Bi sont précipités par le sulfure d'hydrogène en solution. L'arsenic est très semblable au phosphore, élément non-métal qui le précède dans le même groupe et Il présente aussi une grande analogie avec l'antimoine semi-métallique, plus lourd, qui le suit dans le groupe.

I.5. Le magnétisme :

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

- a- La **nature des atomes:**

1. Atome magnétique : électrons dans l'orbite externe non appariés

2. Atome non magnétique: électrons sur une orbite externe appariés

-b- La distance entre les atomes magnétiques : est liée aux interactions de Coulomb (la corrélation de charge et de spin).

-c- La direction et la valeur des moments magnétiques des atomes: (aléatoire, parallèles, non parallèles, anti-parallèles).

-d- La température de Curie T_c : lorsqu' un matériau atteint la température de Curie, il perd ses propriétés magnétiques initiales

I.5.1. Moments magnétiques et la règle de Slater-Pauling pour les alliages Heuslers :

Le moment magnétique joue un grand rôle dans le domaine de la spintronique. La règle de Slater et Pauling est une règle empirique liant le moment magnétique des métaux de transition au nombre moyen d'électrons de valence par atome. Si l'on définit $n\uparrow$ ($n\downarrow$) comme le nombre de spin-majoritaires (spin-minoritaires) des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en μ_B) est donné par l'équation suivante :

$$m = n\uparrow - n\downarrow \quad \text{I-2}$$

Le moment magnétique total dans les matériaux full-heusler et half-heusler obéit à la règle de Slater-Pauling [38–40]: pour les matériaux full-heusler il serait égal à $M_T = Z_T - 24$, alors que dans les half-heusler il est égal à $M_T = Z_T - 18$ où M_T est le moment total par cellule et Z_T est le nombre total des électrons de valence.

Le moment magnétique de spin total en μ_B est juste la différence entre le nombre d'états occupés par les électrons de (spin-up) $n\uparrow$ et les états occupés par ceux de (spin-down) $n\downarrow$. Cependant, le moment total des alliages Heusler demi-métalliques de structure $C1_b$ suit la règle simple: $M_T = Z_T - 18$, où Z_T est le nombre total d'électrons de valence. Le nombre total d'électrons Z_T est donné par la somme du nombre d'électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total M_T est donné par leur différence :

$$Z_T = n\uparrow + n\downarrow, \quad M_T = n\uparrow - n\downarrow \Rightarrow M_T = Z_T - 2n\downarrow \quad \text{I-3}$$

Comme les 9 bandes minoritaires sont entièrement occupées: $1 \times s, 3 \times p$ et $8 \times d$ ($2 \times e_g, 3 \times t_{2g}, 3 \times t_{1u}$), on obtient la simple "règle de 18" pour la demi-métallicité dans les alliages Heusler de structure $C1_b$: $M_T = Z_T - 18$.

I-5-2. Les différentes formes du magnétisme :

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital des électrons autour du noyau et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons à l'intérieur d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation \mathbf{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse à un champ magnétique \mathbf{H} qui leur est appliqué, cette réponse est définie par la susceptibilité χ .

I.5.2.1. Diamagnétisme

Lorsqu'on applique un champ magnétique \mathbf{H} , les électrons dans la matière vont avoir un mouvement supplémentaire (mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique) autre que le mouvement naturel qu'ils ont dans la matière. Ce mouvement crée un moment magnétique m_{in} induit par le champ H : m_{in} est opposé au champ \mathbf{H} , ce phénomène

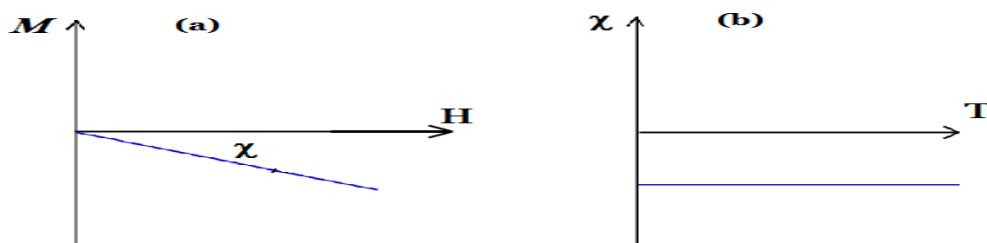


Figure I.5: (a) Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M ,
 (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température T

est appelé diamagnétisme. La susceptibilité est indépendante du champ, de la température, elle est négative et elle est de l'ordre de 10^{-6} (**Figure I-5**). Le diamagnétisme est une propriété de toute substance contenant des électrons.

I.5.2.2. Paramagnétisme :

Dans un matériau paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique permanent m_i , ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation M est nulle en absence de champ appliqué H (**Figure I-6(a)**). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés. Lorsque on applique un champ magnétique extérieur H , les moments individuels m_i de chaque atome s'orientent suivant H et on aura une aimantation M non nulle dirigée suivant le champ appliqué H . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive (**Figure I-6(b)**) mais faible de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) (**Figure I-6(c)**).

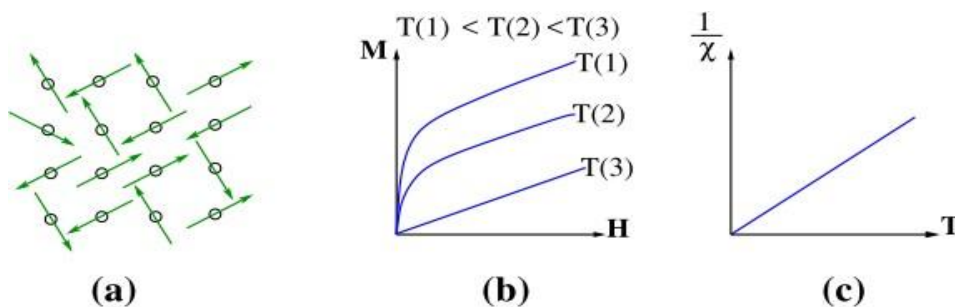


Figure I.6. Paramagnétisme des atomes libres.

I.5.2.3. Ferromagnétisme :

Les atomes dans un matériau ferromagnétique possèdent un moment magnétique contrairement à celui-ci dans le cas du paramagnétisme, ces moments magnétiques sont alignés parallèlement même en l'absence d'un champ magnétique extérieur (**Figure I-7(a)**). Cet alignement parallèle des moments donne une aimantation M dite aimantation spontanée qui n'existe que si T est inférieure à une certaine température T_C , appelée température de Curie. Si $T > T_C$, l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie responsable de l'alignement des moments alors dans ce cas l'alignement spontané disparaît et le matériau

devient paramagnétique avec une susceptibilité donnée par la loi de Curie-Weiss.

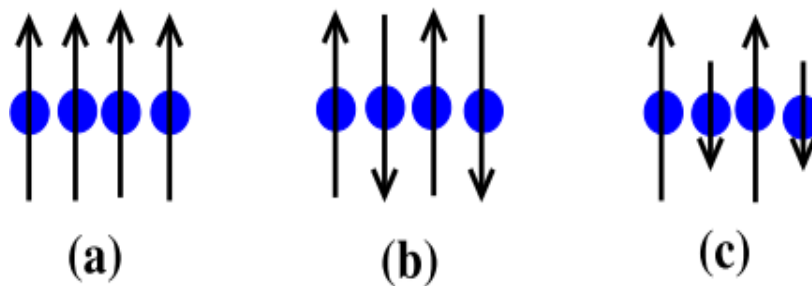


Figure I.7. Arrangement des moments magnétiques:

(a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme.

I.5.2.4. Antiferromagnétisme :

Les moments magnétiques voisins dans un corps antiferromagnétique sont

Anti-parallèles (**Figure I-7(b)**) et de même module, donc le moment total et l'aimantation sont nuls. La force d'échange responsable de l'alignement anti-parallèle des moments d'un matériau antiferromagnétique est de même nature que celle responsable de l'alignement parallèle des moments d'un matériau ferromagnétique. Pour un matériau antiferromagnétique, la température de Néel T_N (T_C dans le cas d'un matériau ferromagnétique) est la température au-dessus de laquelle l'agitation devient comparable à la force d'échange et détruit donc l'arrangement des dipôles. Le corps devient paramagnétique.

I.5.2.5. Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétisme. Le matériau ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement (**Figure I.7(c)**), mais les modules des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée pour une température T inférieure à une température critique T_N . Cette température est parfois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme car dans les deux cas on a une aimantation spontanée. On peut aussi l'appeler température de Néel par analogie avec l'antiferromagnétisme car dans ces deux cas les moments sont antiparallèles. En dessous de la température T_N , les propriétés macroscopiques d'un matériau ferrimagnétique peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un matériau ferromagnétique.

I.5.3. Demi-métallicité des alliages heusler :

La demi-métallicité a été introduite pour la première fois par De Groot et al, en s'intéressant à la structure de bande du semi Heusler : NiMnSb [1]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up : $N\uparrow(E_F)$) et de spin minoritaires (down : $N\downarrow(E_F)$). Les matériaux semi-métalliques de polarisation de spin ($P=1$) ont des propriétés de conduction complètement différentes entre les spins minoritaires et les spins majoritaires. Ils présentent une nature métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une nature semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

A partir de l'étude de De Groot [1] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler CrO_2 [41] ou le graphène [42] ont été prédits comme étant des semi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto-résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

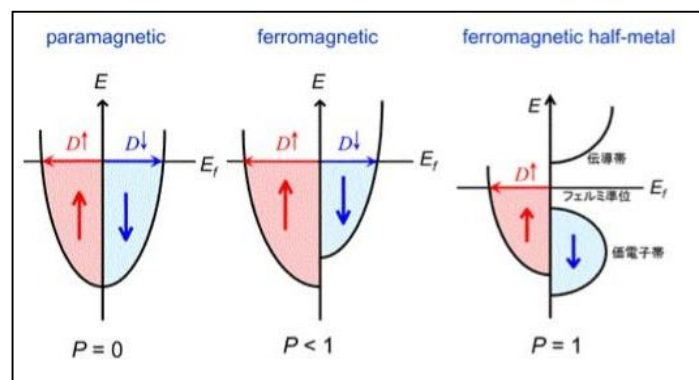


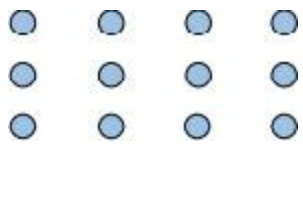
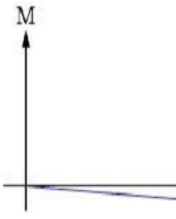
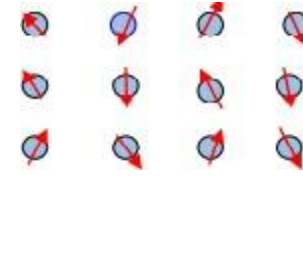

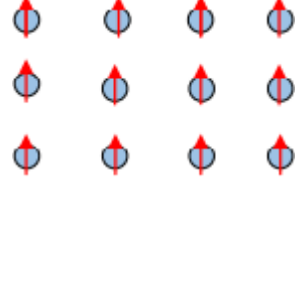
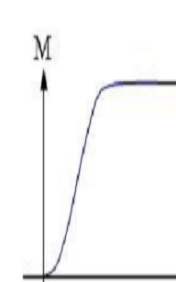
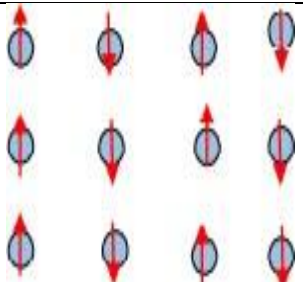
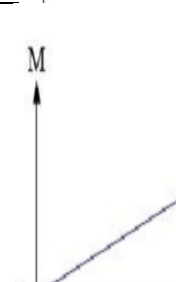
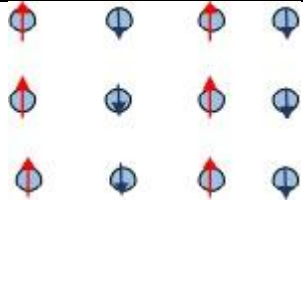
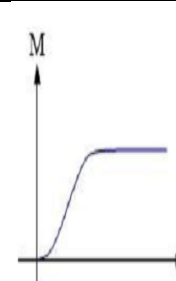
Figure I.8: Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [43]

On définit la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'équation suivante [44] :

$$P = \frac{D\uparrow(E_F) - D\downarrow(E_F)}{D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)} \quad \text{I-4}$$

I.5.4. Tableau récapitulatifs des différents types de magnétisme : On peut résumer les différents types de comportements magnétiques dans le tableau suivant


Tableau I.3: Résumé des différents types de comportements magnétiques.

Type	Caractéristique	Comportement	Atomique	M = f(H) H champ magnétique
Diamagnétique	Non magnétique (pas d'interaction)	Les atomes n'ont pas de moment magnétique. La susceptibilité est petite et négative, De-10 ⁻⁶ à-10 ⁻⁵		
Paramagnétique	magnétique (les Moments désordonnés dans toutes les directions)(pas d'interactions)	Les atomes ont des moments magnétiques orientés au hasard. La susceptibilité est petite et positive, 10 ⁻⁵ à 10 ⁻³		
Féromagnétique	(moments magnétiques ordonnés parallèlement) (interaction) Distance plus grande (FM: M _{tot} ≠0)	Les moments alignés parallèles. La susceptibilité est grande (sous T _C)		
Anti-féromagnétique	magnétique (moments ordonnés anti-parallèlement) (interactions distances suffisamment petites (AFM : M _{tot} =0)	Les moments magnétiques sont alignés anti-parallèles. La susceptibilité est petite, positive de 10 ⁻⁵ à10 ⁻³		
Férrimagnétique	(atomes magnétiques ayant des moments différents M _{tot} ≠0 (ordonnés antiparallèlement) (interaction)	Moments magnétiques. La susceptibilité est grande (sous T _C)		

Références:

- [1] De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P., Buschow, K.: New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 50 (2024) (1983)
- [2] Friedrich Heusler. "Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft". Übe magnetische Manganlegierungen, 5(219) (1903)
- [3] S.Ouardi, Electronic Structure and Physical Properties of Heusler Compounds for Thermoelectric and Spintronic Applications, Doctorate thesis, Johannes Gutenberg University, Mainz, (2012)
- [4] A.J. Bradley, D. Sc, J.W. Rodgers, and B.Sc. "The Crystal Structure of the Heusler Alloys". *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 144 (852): 340–359, March (1934)
- [5] J.de Boeck, G.Borghs, *Magneto-electronics. Physics World*, 12, 27 (1999)
- [6] J.Coey, , M.Venkatesan, M.Bari, Half-metallic ferromagnets. In: *High magnetic fields*, Springer pp. 377–96 (2002)
- [7] I.Žutić, J.Fabian, S.D.Sarma, : *Spintronics: fundamentals and applications. Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)
- [8] M.J.Abrahim, A. A. Mousab, J.M. Khalifeh, First principles study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr₂RhAl, *Physica B: Condensed Matter* 552 227–235(2019)
- [9] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers; Interlayer exchange coupling and magnetoresistance in FM/Os/FM trilayers. *Phys Rev.Lett.* 57 2442 (1986).
- [10] T.Graf, S.P.Parkin, and C.Felser. "Heusler Compounds-A Material Class With Exceptional Properties". *IEEE Trans. Magn*, 47(02):367–373, December (2011)
- [11] Z.Szotek, W.M.Temmerman, A.Svane, L.Petit, G.M.Stocks, H.Winter Half-metallic transition metal oxides, *J.Magn.Magn.Mater*, 272–276 (2004) 1816 (2004)
- [12] F.Dahmane, A.Tadger, B.Doumi, H.Aourag, First-Principle Calculations of Structural, Electronic, and Magnetic Properties of Cubic Al_{1-x}TM_xN (TM= V, Cr, Mn, Fe), *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* vol.27, 2647–2654 (2014).
- [13] D.Amari, M.Mokhtari, F.Dahmane, T.Belfarh, A.Tabeti, M.Elkeurti, R.Khenata, A comparative study between Hg₂CuTi and Cu₂MnAl type structures for Zr₂CoZ (Z=Al, Ga, In) Heusler alloys, *Chinese Journal of Physics*, **60**, 450-461 (2019)
- [14] M.Mokhtari, F.Dahmane, L.Zekri: Ab Initio Investigation of Structural Stability and Electronic and Magnetic Properties of the Half-Heusler Alloys: MTiSb (M=Fe, Co, Ni), *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31, pages 2991–2998 (2018).
- [15] M.Mokhtari, F.Dahmane, G.Benabdellah, L.Zekri, S.Benalia, Theoretical study of the structural stability, electronic and magnetic properties of XV₂Sb (X = Fe, Ni, and Co) half-Heusler compound, *Condensed Matter Phys*, vol.21, No.4, 43705. (2018)
- [16] E.Gözdemir, Z.Merdan, Theoretical calculations on half-metallic results properties of FeZrX (X=P, As, Sb and Bi) half-Heusler compounds: density functional theory, *Mater. Res. Express* 6 086102 (2019)
- [17] E.G.Özdemir, Z.Merdan, First principle predictions on half-metallic results of MnZrX (X=In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te) half-Heusler compounds, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 491, 165567 (2019)
- [18] E.G.Ozdemir, Z. Merdan, First-principles calculations on half-metal ferromagnetic results of VZrAs and VZrSb half-Heusler compounds and Al_{1-x}M_xAs (M=Co, Fe and x = 0.0625, 0.125, 0.25) diluted magnetic, *Journal of Alloys and Compounds*, 807, 151-656 (2019)
- [19] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990)
- [20] K.A. Kilian, R.H. Victora, *J. Appl. Phys.* 87, 7064 (2000)
- [21] C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, *J. Appl. Phys.* 86, 6239 (1999)
- [22] J.A. Caballero, Y.D. Park, J.R. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A.C. Reilly, W.P. Pratt, Jr, F. Petroff, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 1801 (1998)
- [23] C. Hordequin, J.P. Nozières, J. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* 183, 225 (1998)
- [24] M.Ziese and M. J.Thornton (Ed) *Spin Electronics* (Berlin: Springer) (2001)
- [25] G.A.Prinz; *Magneto-electronics, Science* 282, 1660-1663 Nov.(1998)

- [26] J.Jr. Soulen et al., Measuring the Spin Polarization of a Metal With a Superconducting Point Contact. *Science* 28285(1998).
- [27] H.C.Torrey; Bloch Equations with Diffusion Terms, *Phys.Rev.B* 104-563 (Nov1956).
- [28] P.M.Levy; Our current understanding of giant magneto-resistance in transition metal-multilayers, *Solid State Phys.*47367 (1994).
- [29] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers; Interlayer exchange coupling and Magneto-resistance in FM/Os/FM trilayers. *Phys Rev.Lett.*572442 (1986).
- [30] N.F.Mott; A discussion of the transition metals on the basis of quantum mechanics *Proc.Phys. Soc* 47571(July.1935).
- [31] J.Q.Xiao, J.S.Jiang and, C.L.Chien; Giant magneto-resistance in multilayer magnetic systems. *Phys.Rev. Lett.*683749 (1992).
- [32] H.Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr-Belkaid, Telemcen (2013)
- [33] J. Kübler: "First principle theory of metallic magnetism". *Physica B+C*, 127 (1):257–263, (1984)
- [34] D.Xu, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li, H.Liu : Sur les anisotropies de l'aimantation et du transport électronique de semi-métallique magnétique $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$; *J.Appl.Phys.*105, 07E901(2009)
- [35] V.Alijani, J.Winterlik, G.H.Fecher, S.S.Naghavi, C. Felser: Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Phys.Rev B* 83,184428 (2011)
- [36] P.Ravindran, C.W.Seim, A.Kjekshus; Prediction of composition for stable half-Heusler phases from electronic-band-structure analyses (2007)
- [37] B.R.K.Nanda, I. Dasgupta, *J. Phys. Condensed. Matter* 15, 7307 (2003)
- [38] I.Galanakis, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 66 174429 (2002)
- [39] S.Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87 024420 (2013)
- [40] L.Bainsla, K.G. Suresh, *Appl. Phys. Rev.* 3-031101(2016)
- [41] J.M. D. Coey and M. Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO_2 (invited)," *J. Appl.Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345 (2002)
- [42] Y.W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, (Nov. 2006)
- [43] M. Miao and W. R. Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p 064407 (2005)
- [44] M.Hehn, F. Montaigne and A.Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, (10-Nov 2002)



Chapitre II
Théorie de
la fonctionnelle de
la densité

II.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (density functional theory) est une méthode quantique qui permet d'étudier la structure électronique des systèmes à plusieurs électrons. La théorie de la fonctionnelle de la densité par son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes est aussi la plus prometteuse approche, pour les calculs "ab initio" des structures des atomes, des alliages, des cristaux et des surfaces [1].

Dans sa formulation originale, elle fournit les propriétés de l'état fondamental d'un système où la densité d'électrons joue un rôle essentiel. Le principe de la DFT consiste en une reformulation avec le paramètre « densité électronique ρ » du problème quantique à N corps en un problème mono corps. La densité électronique ρ va être considérée en tant qu'une quantité de base pour les calculs des structures électroniques dans la matière au lieu de la fonction d'onde multiélectronique utilisée dans la théorie de Hartree-Fock.

La DFT a été principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer [2] pour faire face à différentes situations : systèmes avec spin polarisés, phénomènes dépendants du temps pour les états excités, énergie libre à température finie, les supraconducteurs, électrons relativistes, thermodynamique des fluides classiques, dynamique moléculaire,...etc.

Les premiers chercheurs qui ont tiré l'énergie en fonction de la densité étaient L. H. Thomas et E. Fermi (en 1927)[3,4] et P. A. Dirac (en 1930) [5], en se basant sur le modèle du gaz d'électrons. Mais la théorie de la fonctionnelle de la densité n'a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn qu'en 1964 [6] et Kohn-Sham en 1965)[7] où le formalisme théorique sur lequel repose la DFT a été établi. Avec l'invention de la fonctionnelle B3LYP dans les années 1990, l'application généralisée du formalisme de DFT en chimie et en science des matériaux est devenue une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante[8].

II.2. Structure électronique d'un solide

L'étude des propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques et thermiques...) des solides, à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, est la sujet primordial de la physique du solide. Un solide quelconque peut être considéré comme l'assemblage d'un grand nombre de noyaux atomiques de Mn et

d'électrons de masse m_e . où chaque électron a son propre orbitale ou fonction d'onde. En outre, la plupart des orbitales de valences sont largement réparties sur l'espace. Les noyaux d'autre part, sont massifs, de sorte que leurs fonctions d'onde sont fortement localisées et à peine se chevauchent une fois de plus, ils se comportent comme des particules beaucoup plus classiques lourdes que les électrons, alors ces derniers ont un extrême caractère quantique [9]. Les électrons interagissent les uns avec les autres par la force de répulsion de Coulomb et avec les noyaux fixes par la force d'attraction de Coulomb. La description de la structure électronique d'un solide est donc un problème de la mécanique quantique. L'étude d'un tel problème à plusieurs corps (*système complexe*) est problème généralement trop compliquée. La DFT permet de découper ce problème en N équations à un seul corps, ce qui rend le problème plus simple.

II.3. Hamiltonien général de l'équation de Schrödinger d'un solide

Les propriétés physiques d'un système solide, décrit par un système à N électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. D'un point de vue microscopique, l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925[10], appelée l'équation de Schrödinger, et qui s'écrit sous la forme suivante :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, \vec{R}, t) \quad \text{II-1}$$

Où H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est la fonction d'onde des coordonnées nucléaires $\vec{R} = (\vec{R}_I; I = 1, \dots, M)$ et des coordonnées électroniques $\vec{r} = (\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on peut écrire l'équation de Schrödinger sous forme d'une équation réduite aux valeurs propres :

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E \psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{II-2}$$

Où E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur hamiltonien H associé à un système à M noyaux de charge Ze et de N électrons, se compose d'une somme de cinq termes : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction noyaux-noyaux

V_{n-n} , électrons-électrons V_{e-e} , et électrons-noyaux V_{n-e} . L'hamiltonien s'écrit alors sous la forme suivante :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad \text{II-3}$$

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2; \quad T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} \quad , \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad , \quad V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad \text{II-4}$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

Et $r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux, respectivement.

Le nombre élevé de degrés de liberté ($3M+3N$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, rendent leur traitement du système un travail presque impossible à réaliser. Alors le recours à des approximations appropriées et simplificatrices a été le seul moyen pour résoudre ce problème et la formulation et à la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) étaient nécessaires.

II.4. Approximations pour la résolution de l'équation de Schrödinger

En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger I-2 donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi on peut prédire toutes les propriétés du système : structurales, thermodynamiques, les propriétés de transport électrique ou thermique, etc. La solution complète d'un tel problème, connu sous le nom de « problème à N corps », avec un tel Hamiltonien est une tâche difficile et presque inaccessible compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques (un solide contient un nombre de noyaux de l'ordre de 10^{23} avec un nombre correspondant d'électrons dans un cm^3). A cause des interactions coulombiennes, l'Hamiltonien n'est pas séparable et il alors on a à résoudre une équation à un multiple de 10^{23} variables, ce qui est strictement impossible[11]. Alors l'introduction des approximations est nécessaire selon le cheminement suivant :

II.4.1. Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans un solide, le mouvement des noyaux est très lent par rapport à celui des électrons, puisque les noyaux sont en général de 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons[11]. Et alors les noyaux paraissent fixes par rapport aux électrons et leurs énergie

cinétique est dans un premier temps négligeable et leur vitesses sont négligeables, cette approximation est dite adiabatique et est appelée approximation de Born-Oppenheimer [2]. Alors on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). Dans ce cas, le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{n-n} donne une contribution constante que l'on peut aussi négliger. L'expression de la fonction d'onde globale du système ψ est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons ψ_e par une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit: $\psi = \psi_e \cdot \psi_N$. L'application de cette approximation ramène le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) en un problème à électrons seuls à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externes, de celui des électrons. Dans cette approximation, les électrons sont traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'action de l'opérateur cinétique des noyaux sur la fonction d'onde électronique. Par conséquent, l'équation I-3 sera écrite sous une forme plus réduite :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II-5}$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j . Avec cet hamiltonien II-5 l'équation de Schrödinger à plusieurs corps s'écrit sous la forme d'une équation à N électrons seulement:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{II-6}$$

La solution de l'équation de Schrödinger II-6 est la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre de l'Hamiltonien H_e est l'énergie électronique, elle dépend des coordonnées des noyaux: $E_e = E_e(R)$. L'énergie totale du système avec des noyaux fixes sera donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{R_{lj}} \quad \text{II-7}$$

La résolution du problème est alors possible, une fois l'équation électronique est résolue. Le problème posé par l'équation II-6 semble alors allégé, mais l'hamiltonien H_e est toujours inséparable, vu les interactions coulombiennes entre électrons. En raison de cette

difficulté, des approximations supplémentaires sont alors requises pour réaliser la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.4.2. Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock :

Hartree proposa (en 1927) , une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes et où les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne [12] un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais uniquement à un potentiel correspondant à la distribution moyennes de ces électrons. Cette approximation se justifie bien dans des cas où l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne [13]. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions orbitales mono-électroniques appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad \text{II-8}$$

L'Hamiltonien I-5 devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien mono-électronique H_i et qui contient la position a et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad \text{II-9}$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-10}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad \text{II-11}$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron, il doit tenir en compte de l'interaction électron-noyau V_{n-e} et du potentiel moyen $V_H(r)$ produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Pour d'écrire ce dernier, on considère que

l'électron dans la position r se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$, provenant de l'ensemble des électrons voisins formant une distribution de charge négative $\rho(r')$, le potentiel résultant est exprimé par la relation :

$$V_H(r) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{II-12}$$

Le potentiel effectif V_{eff} s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_{n-e}(r) + V_H(r) \quad \text{II-13}$$

Un grand caractère de l'approximation de Hartree est d'avoir proposé une solution auto-cohérente (self consistent field) pour résoudre l'équation mono-électronique II-10[14], mais cette solution ne correspond pas tout à fait à la réalité, car la fonction II-8 ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli : les électrons sont des fermions et leurs fonctions d'onde doivent être antisymétriques pour tout échange de positions de deux électrons. En 1930, Vladimir Fock corrige ce défaut [15], en introduisant le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde II-8 dans la méthode de Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en remplaçant la fonction d'onde total par le déterminant de Slater[16] :

$$\psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_1, \dots, r_N\sigma_1) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad \text{II-14}$$

Où r et σ sont les variables d'espace et de spin respectivement. Cette écriture permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au principe de Pauli. En effet, le déterminant II-14 change de signe lors de la permutation de deux quelconques de ses colonnes ou lignes. Il est également nul si deux lignes ou colonnes sont identiques, donc physiquement si deux fermions sont dans le même état, conformément au principe de Pauli. L'équation II-14 vérifie l'égalité :

$$\psi_e(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\psi_e(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad \text{II-15}$$

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une nouvelle équation d'onde qui prend en compte le terme d'échange V_{HF} . Ces équations appelées équations de Hartree-Fock (HF) s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-16}$$

Avec :

$$V_{HF} = - \sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{d^3}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \right] \quad \text{II-17}$$

L'équation de (HF) II-16 permet d'introduire des effets de nature quantique (terme V_{HF}) appelé terme d'échange où chaque électron a tendance à s'entourer d'un ensemble d'électrons d'où résulte une répulsion qui diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir II-10 et celle déterminée à partir de II-16 est l'énergie d'échange [17].

Les équations de Hartree-Fock sont solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations qui résulte de l'interaction entre paires d'électrons de spins opposés (qui correspondent à environ 20-30 % de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaires), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon premier ordre) et sont relativement coûteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock)[18].

Un traitement de Slater [19] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

$$V_x(r) = -6\alpha \left[\frac{3\rho(r)}{4\pi} \right]^{1/3} \quad \text{II-18}$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(r)$ la densité de charge.

Le choix de ce potentiel pratiquement intuitif, dans la méthode de Slater, conduit à des résultats pas toujours satisfaisants, en plus, cette approximation dite de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Ces deux inconvénients ont rendu difficile l'application de cette méthode. Pour remonter ces difficultés, la DFT méthode moins coûteuse et plus efficace, prend place et devient la méthode la plus célèbre et la plus prometteuse.

I.4.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la variable qui prend la place de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction sont considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume $d\vec{r}^3$, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X [20]. $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad \text{II-19}$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0; \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{II-20}$$

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas [3] et Fermi[4]. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En 1951, J.C.Slater [19] a appliqué la même idée de base dans le développement de la méthode de Hartree-Fock-Slater, initialement vue comme une méthode approximative de la théorie de Hartree-Fock, de nos jours elle est considérée comme le prédécesseur de la théorie de la DFT [8].

La DFT est développée par Hohenberg-Kohn [6] sur l'idée de décrire le potentiel externe des noyaux V_{ext} comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ , et elle est déterminée à partir des équations de Kohn-Sham[7] propres à chacun des électrons du système.

I.4.3.1. Le théorème de densité de Hohenberg et Kohn :

En 1964, Hohenberg et Kohn[6] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement et qui évoluent dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad \text{II-21-a}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{II-21-b}$$

La forme de l'hamiltonien (II-21) est introduite pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et l'interaction électron-électron V_{e-e} , respectivement, et le terme du potentiel V_{ext} contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire. Le théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'il y a une bijection entre la densité de charge ρ d'un système poly-électronique à l'état fondamental et le potentiel V_{ext} , ce que l'on note $\rho \leftrightarrow V_{ext}$.

L'énoncé de Hohenberg et Kohn (HK) se repose sur deux théorèmes :

- a- **Le premier théorème** montre que la fonction d'onde de l'état fondamental non dégénéré d'un système de N fermions peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ dans la base des fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$. La densité de charge $\rho(\vec{r})$ est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad \text{II-22}$$

Par conséquent, un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ en tout point. Autrement dit, on peut décrire la valeur de toute observable \hat{X} comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie $E = \langle \psi[\rho] | \hat{H} | \psi[\rho] \rangle$, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad \text{II-23}$$

Qui peut s'écrire encore sous la forme suivante:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad \text{II-24}$$

Soulignant que $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn pour n'importe quel système à plusieurs électrons, contenant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad \text{II-25}$$

Cette fonctionnelle est fondamentale pour la DFT. La connaissance de $F[\rho]$ nous permet la résolution exacte de l'équation de Schrödinger. Puisque $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle complètement indépendante du système, elle s'applique aussi bien à l'atome d'hydrogène que pour des molécules géantes telles que l'ADN[20].

- b- **Le deuxième théorème** montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique de l'état fondamental ψ_0 .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad \text{II-26}$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative à la fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous renseigne pas sur la forme de cette fonctionnelle. A ce stade la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre puisque la forme de la fonctionnelle $F[\rho]$ est inconnue. Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham.

I.4.3.2. Théorème de Kohn-Sham :

Kohn et Sham (KS)[7] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interactions mutuelles et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ voir (**Figure.II.1**). Ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé et le plus petit terme de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation

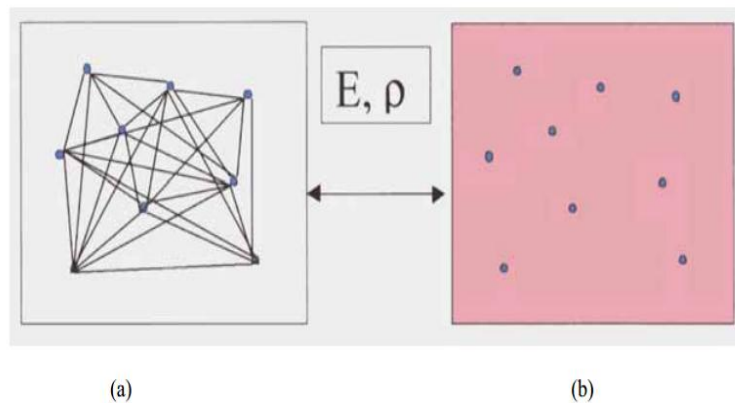


Figure.II.1: (a) système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [21].

La proposition de KS c'est l'introduction des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$. Et l'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interactions sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommées classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad \text{II-27}$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, en revanche, on sait la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad \text{II-28}$$

l'expression du potentiel $V_{e-e}[\rho]$ étant comme suit:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad \text{II-29}$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) définie par l'équation suivante:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II-30}$$

$F[\rho]$ s'écrit comme la somme de trois termes :

$$F[\rho] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad \text{II-31}$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation par l'expression suivante:

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad \text{II-32}$$

Le terme E_{XC} d'échange-corrélation c'est un terme qui représente la correction à l'énergie cinétique résultante de la nature de l'interaction des électrons et de toutes les corrections non classiques par rapport à l'énergie de répulsion électron-électron. Ce terme est l'objectif par l'introduction de la DFT. La fonctionnelle de la densité défini par l'équation II-24 s'écrit comme suit :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r \quad \text{II-33}$$

La densité d'électrons de l'état fondamental $\rho(r)$ à une position r peut être exprimée par un ensemble d'orbitales à un électron (les orbitales de Kohn-Sham), donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad \text{II-34}$$

Pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel de la fonctionnelle d'énergie I-33 pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham. A l'exception de T_s qui est la fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Donc il est possible de faire varier les fonctions d'ondes et alors de déduire l'équation variationnelle [22]:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad \text{II-35}$$

Sous contrainte de conservation de l'orthonormalisation $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, on peut aboutir à la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger:

$$H_{KS} \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II-36}$$

Dans cette équation ϵ_i représente les valeurs propres de l'énergie et H_{KS} est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \quad \text{II-37}$$

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ contient le potentiel externe V_{ext} , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interactions V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad \text{II-38-a}$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad \text{II-38-b}$$

Tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés peuvent être calculés à l'exception du terme d'échange-corrélation E_{XC} qui est la seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham. Pour résoudre les équations de KS, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{XC} que l'on ne connaît pas en cas général.

II.4.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation

La principale difficulté de la DFT consiste à trouver une expression convaincante à l'énergie d'échange et de corrélation. La complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile, cependant cette fonctionnelle peut être soumise à des approximations. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner des valeurs exactes de la densité $\rho(r)$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision.

Pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été mises au points: - Approximation de la densité locale (LDA), - approximation du gradient généralisé (GGA) et (Meta-GGA) - les fonctionnelles hybrides. La hiérarchie récente des principales classes de fonctionnelles utilisées fréquemment est présentée dans le **Tableau II.1** :

Tableau II.1: Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation [21]

Famille de fonctionnelle	Dépendance
Hybride	Echange exacte, $ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
Meta-GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \nabla^2\rho_{i\sigma}, \tau(\vec{r})$
GGA	$ \nabla\rho(\vec{r}) , \rho(\vec{r})$
LDA	$\rho(\vec{r})$

a. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation LDA*) [6, 7, 21, 25] est l'une des approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette approximation, s'inspire du modèle du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal) qui permet de connaître les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. La **LDA** stipule que la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité. On peut alors exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad \text{II-39}$$

Le terme d'énergie d'échange et de corrélation par particule ε_{XC} , peut s'écrire comme la somme de l'énergie d'échange ε_x et de l'énergie de corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad \text{II-40}$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [5]:

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II-41}$$

Pour les systèmes contenant des éléments de couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul et pour prendre en compte les effets de polarisation de spin, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d^3r \quad \text{II-42}$$

En revanche, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques [24, 25]. Parmi les fonctionnelles LDA les plus utilisées sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [26] et Perdew et Wang [27].

L'approximation LDA, généralement, sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10% et surestime l'énergie de corrélation d'une valeur proche de 100%. Par conséquent, elle surestime les énergies de liaison et prédit des longueurs de liaison plus courte que celle donnée par l'expérience dans les molécules [21-28],[29]. En plus, cette méthode conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron, ne peut pas corrélérer deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. D'un point de vue général, les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant généralement inférieur à 5%). Pour ces inconvénients, il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité.

Depuis 1985 plusieurs efforts ont été faits pour l'amélioration des fonctionnelles d'échange- corrélation. Ces travaux ont mené à une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de cette génération de la fonctionnelle est regroupé sous le nom de « approximation du gradient généralisé **GGA** » « Generalized Gradient Approximation ».

b. Les fonctionnelles (Approximation du gradient généralisé) GGA :

Des améliorations ont été introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non local. L'énergie d'échange et de corrélation tient en compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation suivante [30, 31]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad \text{II-43}$$

Ou on introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad \text{II-44}$$

Dans l'équation précédente, $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électron en interaction mutuelle de densité non uniforme. En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. Leur formulation est basée uniquement sur des principes mathématiques.

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et d'allonger et assouplir les liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques comparativement à la LDA [28,29],[32-35]. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local.

Actuellement, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [32], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [36, 37], ainsi que la version finale de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [38] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les

propriétés d'équilibre des solides fortement dense[39]. Dans notre étude, on a choisi de travailler avec la GGA- PBE.

Récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. Ces nouveaux fonctionnelles, dites méta-GGA, incluent non seulement le gradient de la densité, mais aussi les dérivées secondes de la densité [40]. Une hyper-GGA a été introduite dans le but de permettre un traitement de la corrélation[41].

Les interactions faibles ne sont pas traitées de façon satisfaisante avec les fonctionnelles de densité de courant mais cette lacune peut être surmontée dans une certaine mesure par l'inclusion du fonctionnelle-spécifique, corrections empirique de dispersion, Grimme[42, 43].

c. Fonctionnelles hybrides :

L'introduction des fonctionnelles hybrides a constitué une avancée importante dans l'amélioration du calcul de l'énergie d'échange-corrélation. Le principe des fonctionnels hybrides consiste à reformuler la séparation échange-corrélation en incluant les effets de corrélation à longue portée. Pour cela, on ajoute à l'expression de l'échange-corrélation des fonctionnelles GGA un certain pourcentage de l'échange vrai ou exact, qui est l'échange Hartree-Fock. La quantité exacte de l'échange Hartree-Fock est déterminée d'une façon semi-empirique. Les résultats obtenus avec ce genre de fonctionnelles montrent que ces derniers sont les meilleures dans la description des structures électroniques de molécules et de propriétés associées.

Concernant le choix de la méthode de calcul, les différences entre les fonctionnels de densité sont généralement de petite taille pour les paramètres structuraux. Les fonctionnelles GGA fournissent de bonnes géométries et sont parfois même mieux que les fonctionnelles hybrides qui ont tendance à être plus coûteuses [44,45]. Mais, malgré la bonne performance globale du fonctionnelle GGA, il est encore probable que pour certains systèmes, une haute précision ne peut être réalisé qu'avec les fonctionnelles hybrides [45]. Aujourd'hui parmi les fonctionnels hybrides les plus utilisée on cite : B3LYP, B3P86 et B3PW91.

d. Approximation GGA+U :

Les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent bien pour un grand nombre de composés. Mais, pour certains cristaux, les interactions entre les électrons sont si importantes qu'ils ne peuvent pas être représentées par ces fonctionnelles seules. En général, ces matériaux fortement corrélés contiennent des métaux de terres rares ou des métaux de transition possédant des niveaux d ou f partiellement remplis (couches ouvertes) et ainsi des électrons localisés. La LDA(GGA) a tendance à délocaliser les électrons sur le cristal, et chaque électron ressent une moyenne du potentiel de Coulomb. Pour les matériaux fortement corrélés, la grande répulsion coulombienne entre électrons localisés pourrait ne pas être bien représentée par de telles fonctionnelles. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA ou GGA conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux). Ce problème est expliqué par une sous-estimation de la répulsion coulombienne exercée par les électrons de la couche ouverte d'un ion sur les électrons des ions voisins qui sont candidats pour venir compléter cette couche. Une façon de corriger ce problème et donner une meilleure description des corrélations électroniques est d'ajouter une énergie de répulsion coulombienne U (telle que définie par HUBBARD [46]) appliquée spécifiquement aux états trop délocalisés. Cette approche introduite et développée par Anisimov et al.[47] est connue sous le nom de LDA+ U (en fait DFT + U).

II.5. Résolution des équations de Kohn-Sham :**II.5.1. Les différentes méthodes pour la résolution des équations de Kohn-Sham :**

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham **I-36** plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange- corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous avons choisi de présenter une description simplifiée des principaux choix d'implémentation disponibles décrits par Brahmi[22] :

$$\left[\begin{array}{c} -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r})}_{(b)} + \underbrace{V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})}_{(c)} \end{array} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})}_d \quad \text{II-45}$$

A partir des éléments constituant les équations de Kohn et Sham (II-45), un choix de la résolution de cette équation est basé sur :

I- **L'énergie cinétique** qui peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.

II- **Potentiel d'interaction électron-noyau** V_{N-e} : Il existe deux grandes classes de potentiels :

- Les pseudo-potentiels
- Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full-Potential

(c) **Potentiel d'échange-corrélation** : le choix de tel potentiel est indépendant de la forme du potentiel et de la base choisie.

(d) **Base** sur laquelle est développée la fonction d'onde :

- Base numérique de type ondes planes, utilisée pour traiter les réseaux cristallins.
- Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes augmentées (LAPW).

(LAPW).

II.5.2. Théorème de Bloch et la base des ondes planes :

L'un des problèmes majeurs du calcul numérique, pour la résolution des équations Kohn et Sham est celui de la dimension des systèmes étudiés. Dans la plus part des problèmes physiques, les systèmes étudiés possèdent une ou plusieurs dimensions qui peuvent être considérées comme infinies (fil, surface, solide). Le nombre d'électrons du système est lui aussi infini, problème intraitable numériquement. On doit alors revenir aux systèmes périodiques et donc au théorème de Bloch, qui est fondamental pour la physique du solide.

Un cristal est un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par des opérations de translation dans trois directions de l'espace constituant un trièdre $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. En terme géométrique et à partir d'un point donné du cristal, ces trois vecteurs se répètent dans l'espace

pout définir le réseau cristallin. La symétrie de translation caractérisant le réseau cristallin entraîne que le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ agissant sur les électrons du système est périodique :

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad \text{II-46}$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire des trois vecteurs du réseau. On se basant sur cette propriété d'invariance par symétrie de translation, Felix Bloch démontra un important théorème qui dit que pour un Hamiltonien périodique, toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $u(\vec{r})$ la périodicité du réseau [48, 49] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad \text{II-47}$$

Où \vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. La base d'onde plane est complète et ortho-normale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque [21] :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{II-48}$$

Où \vec{G} et V désignent le vecteur du réseau réciproque et V le volume de la cellule de simulation, respectivement. En combinant les équations II-47 et II-48 on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{II-49}$$

Le théorème de Bloch permet donc de transformer le problème d'un nombre infini d'équation mono-électroniques à un problème d'un nombre fini d'équations. Ainsi, la base d'ondes planes est complètement indépendante des positions atomiques, et elle est particulièrement bien adoptée pour les systèmes périodiques.

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$.

D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d limité à toutes les ondes considérées possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cut-off) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nulles [50] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2 \leq E_{cut} \quad \text{II-50}$$

1.5.3. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin :

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrés comme l'énergie totale par exemple, sont conditionnées par le calcul de la densité électronique $\rho(r)$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(r)$ s'écrit par:

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad \text{II-51}$$

Avec

$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2 \quad \text{II-52}$$

Pour effectuer un calcul numérique, on peut remplacer l'intégrale sur la zone de Brillouin (ZB) par une somme discrète de N_k points tels que :

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad \text{II-53}$$

Grace au théorème de Bloch et en prenant en compte des symétries du système cristallin, on peut réduire le nombre de points k en se limitant à la première Zone de Brillouin Irréductible (ZBI). Ainsi, en introduisant les poids ω_k de chaque point k , on obtient :

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{ireed}} \sum_k^{ZBI} \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad \text{II-54}$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [51]. Cette méthode permet d'obtenir une grille uniforme de points k , déterminé par une formule valable quel que soit le cristal.

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad \text{II-55}$$

Où $\delta_i = (0,1)$, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ et où G_i est un vecteur primitif du réseau réciproque.

Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur \mathbf{k} pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semi-conducteur, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- \mathbf{k} , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi [50]. Il faudra donc trouver un arrangement entre le temps de calcul et le nombre de points- \mathbf{k} qui donne des valeurs d'énergie convergées. Généralement, la taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

I.5.4. Méthode du pseudo potentiel :

Un autre choix indispensable dans la résolution des équations de Kohn-Sham concerne la méthode qui doit être utilisée pour traiter l'interaction électrons-noyaux. Pour cela, deux méthodes sont développées : Les méthodes tous électrons (*Full potentiel + Muffin-Tin*) qui traitent explicitement tous les électrons dans le système, et les méthodes des pseudo potentiels, qui ne traite explicitement que les électrons de valence.

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par Herring en 1940 [52], qui a montré que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite

que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (*frozen core approximation*)[53]. C'est cette approximation qui est à la base des pseudo potentiels qui représentent le potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Un pseudo potentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs des propriétés des électrons de valence pour d'autres dispositifs tels que les molécules et la description des électrons de cœur restent inchangée quel que soit le système étudié.

Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel V_{pseudo} et les pseudo-fonctions d'onde de valence ψ_{pseudo} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence ψ voir (**figure II.2**). Le schéma qui sert à générer un pseudo potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo potentiels. Trois grandes familles de pseudo-potentiels ont ainsi été créées : les pseudo-potentiels standards dits « à norme conservée », les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-doux (*ultra-soft*) [54] et les pseudo-potentiels projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [55] qui ne conservent pas la norme.

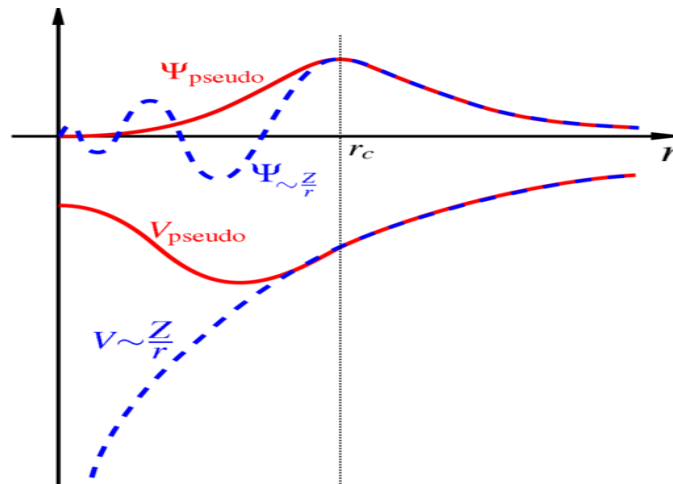


Figure II.2 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo-potential V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. À l'intérieur de r_c , le pseudo-potential est différent de Z/r et les pseudo-fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucis.

Références:

- [1] N.Argaman and G. Makov, "Density functional theory: An introduction," *American Journal of Physics*, vol. **68**, pp. 69-79, (2000)
- [2] M.Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. **389**, pp. 457-484, (1927)
- [3] L.H.Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pp. 542-548 (1927)
- [4] E.Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. **6**, p. 32, (1927)
- [5] P.A.Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas atom," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pp. 376-385(1930)
- [6] P.Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol.**136**, pp. B864-B871, (1964)
- [7] W.Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Physical Review*, vol.**140**, pp. A1133-A1138, (1965)
- [8] S.F. Sousa, P. A. Fernandes, and M. J. Ramos, "General performance of density functionals," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol.**111**, pp. 10439-10452, (2007)
- [9] R.Baer, "Electron Density Functional Theory," (2009)
- [10] E.Schrödinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol.**385**, pp. 437-490, (1926)
- [11] H.Alloul, "Physique des électrons dans les solide," *Editions Ecole Polytechnique*, vol.**1**, (2007)
- [12] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, pp. 89-110 (1928)
- [13] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides: Recueil d'exercices et de problèmes. II* vol. 2: Editions Ecole Polytechnique, (2007)
- [14] A.F. Al Alam, "Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I (2009)
- [15] V.Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol.**61**, pp. 126-148 (1930)
- [16] J.C.Slater, "Note on Hartree's method," *Physical Review*, vol.**35**, p. 210, (1930)
- [17] A. Sassi, "Calcul ab initio des propriétés..." these de Doctorat, Annaba, (2009)
- [18] J. Messud, "Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction," Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2009)
- [19] J. C. Slater, "A simplification of the Hartree-Fock method," *Physical Review*, vol.**81**, p. 85, (1951)
- [20] J.C.Cuevas, "Introduction to Density Functional Theory," *Universität Karlsruhe, Germany*, (2010)
- [21] C. Frayret, "Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes," Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, (2004)
- [22] B.E.N.BRAHMI, "Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc," These de doctorat- *UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMEN*, (2013)
- [23] R.M.Dreizler and J.da Providencia, *Density functional methods in physics* vol.**123**: Springer Science & Business Media (2013)
- [24] L.KHABER, "Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃," (2015)

- [25] D.M. Ceperley and B. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Physical Review Letters*, vol.**45**, p. 566 (1980)
- [26] S.Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of physics*, vol.**58**, pp. 1200-1211 (1980)
- [27] J.P.Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol.**23**, p. 5048 (1981)
- [28] S.Kurth, J. P. Perdew, and P. Blaha, "Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol.**75**, pp. 889-909 (1999)
- [29] C.Adamo, M. Ernzerhof, and G. E. Scuseria, "The meta-GGA functional Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol.**112**, pp. 2643-2649 (2000)
- [30] W.Kohn, "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals," *Reviews of Modern Physics*, vol.**71**, p. 1253 (1999)
- [31] N.Lebga, "Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β -SiC," (2014)
- [32] J.P. Perdew, J. Chevary, S.Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol.**46**, p. 6671, (1992)
- [33] B.Hammer, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov, "Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption," *Physical Review Letters*, vol.**70**, p. 3971 (1993)
- [34] B.Hammer and M. Scheffler, "Local chemical reactivity of a metal alloy surface," *Physical Review Letters*, vol.**74**, p.3487 (1995)
- [35]. .Morgan, P. Kratzer, and M. Scheffler, "Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As₂ molecules on GaAs surfaces," *Physical Review Letters*, vol.**82**, p. 4886 (1999)
- [36] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol.**77**, pp. 3865-3868 (1996)
- [37]J.Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol.**80**, p. 891 (1998)
- [38] B.Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, "Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals," *Physical Review B*, vol.**59**, p. 7413 (1999)
- [39] J.P.Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, vol.**100**, p. 136406 (2008)
- [40] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha, "Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation," *Physical Review Letters*, vol.**82**, p. 2544 (1999)
- [41] H.ZENASNI, "ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER," These de doctorat 2014.
- [42] S.Grimme, "Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation," *The Journal of Chemical Physics*, vol.**124**, p. 034108 (2006)
- [43] S.Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of Computational Chemistry*, vol.**27**, pp.1787-1799(2006)

- [44] F. Neese, "A critical evaluation of DFT, including time dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry," *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, vol. **11**, pp. 702-711 (2006)
- [45] M. Orio, D. A. Pantazis, and F. Neese, "Density functional theory," *Photosynthesis research*, vol. **102**, pp. 443-453 (2009)
- [46] J. Hubbard, "Electron correlations in narrow energy bands," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, pp. 238-257 (1963)
- [47] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Physical Review B*, vol. **44**, p. 943 (1991)
- [48] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*: Wiley (2005)
- [49] F. Bloch, "Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern," *Zeitschrift für physik*, vol. **52**, pp. 555-600 (1929)
- [50] H. Khelifa, "Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN₂Ca₃," Doctorat, Setif (2013)
- [51] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*: F. Deuticke (1937)
- [52] C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Physical Review*, vol. **57**, p. 1169 (1940)
- [53] M. Dolg, "Effective core potentials," *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. **1**, pp. 479-508 (2000)
- [54] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. **41**, pp. 7892-7895 (1990)



Chapitre III

Méthode
FP-LAPW

III.1. Introduction:

Il existe plusieurs procédures de calculs des structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces procédures diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par l'ensemble des fonctions d'onde prises comme base. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des méthodes les plus précises. Ces techniques sont basées sur des méthodes de calculs qui appartiennent à trois catégories:

- Les méthodes empiriques qui se basent sur les données expérimentales pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation, croissance.....).
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour synthétiser d'autres propriétés qui ne sont pas encore exploitées expérimentalement.
- Les méthodes ab-initio (de premier principe) qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Les calculs du premier principe demandent beaucoup du temps de machine, mais leurs avantages est qu'ils ne nécessitent aucunes données expérimentales dans les calculs. Les aspects suivants caractérisent les méthodes du premier principe:

- a- Le traitement des effets d'échange et de corrélation: la méthode de Hartree-Fock est basée sur une description de la fonction d'onde avec un déterminant de Slater, et traite l'échange exactement mais ne tient pas les effets de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche alternative dans laquelle les effets d'échange et de corrélation sont traités par un schéma combiné et approximatif.
- b- Essentiellement, toutes les méthodes utilisent un schéma de combinaison linéaires d'orbitales atomiques mais avec une base différente. Certaines utilisent des orbitales Gaussiennes ou des orbitales de Slater (GTOs ou STO), d'autres utilisent des ondes planes. La forme explicite des fonctions d'onde dépend des bases choisies, elles peuvent être des pseudo-fonctions ou des fonctions d'onde tout électrons.
- c- La forme du potentiel: les schémas qui n'utilisent aucune approximation dans la forme du potentiel sont appelés les schémas à potentiel total.

- d- les effets relativistes: si le solide contient des éléments lourds, les effets relativistes sont pris en considération. Des schémas scalaires sont souvent utilisés pour décrire l'expansion des différentes orbitales mais omet le couplément spin-orbite qui peut être inclus. Pour les éléments très lourds, il est nécessaire de résoudre les équations de Dirac, qui contiennent tous ces termes.

Ces méthodes nous permettent la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, à partir du calcul de structure de bandes d'énergie, de la largeur du gap et de la position du niveau de Fermi. L'amélioration la plus importante qui a été faite dans les approches du premier principe, a été le développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel plein "FP-LAPW". Cette méthode utilisée dans notre étude est l'une des plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Afin de décrire la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode LAPW après avoir revu celle d'APW. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: linearized augmented plane wave), développée par Andersen [1], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater, donc avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

III. 2.Méthode des ondes planes:

En supposant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est possible de construire un Hamiltonien approché du système à étudier. Celui-ci est la somme des Hamiltoniens mono-électroniques satisfaisant l'équation aux valeurs propres:

$$H\varphi_m = \epsilon_m\varphi_m \quad \text{III-1}$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées: les fonctions d'onde φ_m et les énergies ϵ_m du système des électrons : deux difficultés doivent être résolues pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. On peut surmonter ces difficultés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule

que dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'Hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [2]:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(r) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \varphi_{n_B, \vec{k}}(r) \quad \text{III-2}$$

Où ϕ est la fonction d'onde du système périodique, \vec{k} un vecteur de l'espace réciproque du cristal et φ une fonction périodique, de même périodicité que le système étudié, associé à une bande n_B .

L'emploi de ce théorème implique que le calcul se fait dans une cellule étant, elle-même une partie du réseau dans l'espace réel. Le réseau réciproque associé est également périodique et sa cellule élémentaire est appelée première zone de Brillouin (*PZB*). Chaque reproduction de la (*PZB*) est une zone de Brillouin.

Pour déterminer ϕ qui est une fonction périodique, l'idée la plus simple est de la décomposer en ondes planes à l'aide de la série de Fourier:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad n_B = 1, \dots, N_e \quad \text{III-3}$$

Où \vec{g} représente un vecteur du réseau réciproque et \vec{k} un vecteur de la zone de Brillouin d'où l'expression de la fonction d'onde totale:

$$\phi_{n_B, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_g C_{n_B, \vec{k}}(\vec{g}) e^{i(\vec{g} + \vec{k}) \cdot \vec{r}} \quad \text{III-4}$$

En théorie, avec une telle décomposition, les équations de Khon et Sham peuvent être résolues. En pratique les choses ne sont pas aussi simples. Deux considérations font obstacle. D'une part, il existe une infinité de vecteurs \vec{k} appartenant à la (*PZB*): d'autre part les vecteurs \vec{g} sont aussi en nombre infini.

Pour résoudre le premier problème, on discrétise la *PZB* et on suppose une évolution continue des bandes entre deux points-k, c'est ce qu'on désigne par le terme échantillonnage des points-k. Plusieurs procédures existent pour générer les pavages des points-k. On peut citer les procédures de Chadi et Cohen[3] et Monkhorst et Pack[4], c'est cette dernière que nous avons utilisée dans cette thèse. Pour résoudre le deuxième problème, la base spécifiée par l'équation III-4 peut être tronquée, en ne s'intéressant qu'aux fonctions d'onde planes d'énergie cinétique $E_k = \frac{1}{2}(k + g)^2$ inférieure, en particulier, à une énergie de coupure

$E_{cut} = \frac{1}{2}G_{cut}^2$. Cela revient à sélectionner une sphère de rayon G_{cut} dans le réseau réciproque, l'énergie de coupure dépend du système étudié.

On peut citer d'autres avantages des ondes planes:

- Il n'y'a pas de problème de superposition de base, puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace;
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (*Fast Fourier Transformation*), ce qui leur confèrent une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implanté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation:
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlée, tout simplement, en augmentant le nombre d'onde plane.
- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces F_i agissant sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [5],

$$F_i = - \left\langle \phi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \phi \right\rangle \quad \text{III-4}$$

Mais l'utilisation des fonctions d'onde plane mène à quelques désavantages:

- e- Leur nombre augmente très rapidement pour des systèmes localisés;
- f- Aucune différence n'est faite entre les zones où la densité électronique est importante et les zones quasiment vides, d'où un coût important (en temps) dans les calculs.
- g- Les conditions aux limites périodiques imposent, pour l'étude des molécules isolées et chargées, de prendre toujours la cellule de simulation de taille suffisante afin que le système étudié ne soit pas trop perturbé par des répliques périodiques.

III.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW):

Les ondes planes ne sont pas localisées comme le sont les électrons dans un solide en particulier s'ils sont proches des noyaux. Il est alors plus intéressant de développer les fonctions $\phi_{nB,k}(r)$ de l'équation II – 3 non pas sur une base d'onde planes mais sur une base

combinant orbitales atomiques localisées et ondes planes. C'est la méthode dite des ondes planes augmentées (APW)

La méthode l'APW (Augmented Plane Wave) a été exposée par Slater, en 1937 [6]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon R_α . [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes [7] selon la région considérée:

- h- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT.
- i- Ondes planes dans la région interstitielle (**Figure III-1**).

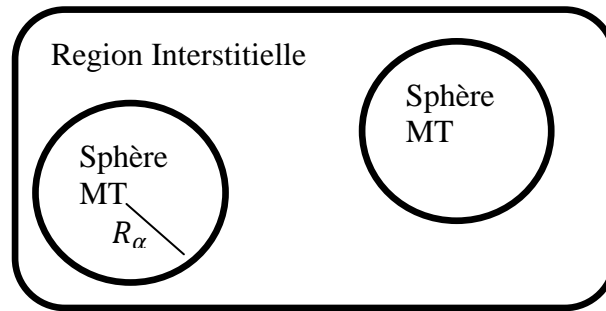


Figure III.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Alors la fonction solution de l'équation de *Schrödinger* à l'intérieur de la sphère de rayon R_α , est la solution de celle d'un atome isolé, et des ondes planes dans la région interstitielle, c-à-d : $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ est de la forme

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_l^m(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-5}$$

Où, R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω : Le volume de la cellule de base du réseau. C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_1(r)$ est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger, qui s'écrit sous la forme:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = 0 \quad \text{III-6}$$

Où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales de tous les états du cœur, déterminés par III-6, sont orthogonales, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [8] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad \text{III-7}$$

Où U_1 et U_2 : sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation III-6 et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}(\vec{r})$ à la surface de la sphère muffin-tin, 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, ces coefficients sont ainsi exprimés par la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(\|\vec{K} + \vec{g}\| R_\alpha) Y_l^{m*}(\vec{K} + \vec{G}) \quad \text{III-8}$$

Où j_l est l'onde plane partielle (fonction de Bessel), et l'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G .

Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l .

En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation III-8. En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [9] et par Andersen [1]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.4. La méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW)

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [9] est une procédure destinée à résoudre les équations de Khon-Sham, pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons d'un cristal donné. Ceci est effectué, en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée, en divisant la maille élémentaire (**Figure III.2**) en:

- a) Sphères atomiques non chevauchées centrés (région a) autour des sites atomiques.
- b) Une région interstitielle (b), comme dans la méthode APW.

Pour la détermination des fonctions de base, l'approximation Muffin-Tin est aussi utilisée; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères (région I), mais constant à l'extérieur (région II).



Figure III.2- Schéma de : a) la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (b) la région interstitielle

III.4.1.Principe de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW):

III.4.1.Introduction : Plusieurs modifications ont été proposées par Bross et al (1970), dans lesquelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces dernières sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [9] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions obtenues à l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites, sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs premières dérivées. Anderson en 1975 [1], a étendu le travail fait par *Koelling* et *Arbman* [8] en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

Ainsi, la méthode (LAPW) a été désignée à conduire la contribution de l'électron de valence à l'énergie totale. Ces énergies de valence contiennent les contributions valence-valence, cœur-valence et les contributions cœur-cœur.

La puissance et l'exactitude de cette méthode a été largement démontré à travers des séries de calculs de surface adsorbés et des structures électroniques faites par plusieurs auteurs (Hamman[10], Blaha[11], Mattheiss[12] et Winner[13]). Ces auteurs ont pu prouver que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures électroniques.

III.4.2. Principe de la méthode LAPW :

III.4.2.1. Rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les unes des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

III.4.2.2. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [8]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [14,15] et les métaux de transition [16,17]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.4.3. Méthode LAPW+LO :

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh [18] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode **LAPW+LO**:

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad \text{III-9}$$

Où, les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

III.4.4. Méthode APW+lo:

Le problème de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO, par un plus grand ensemble de fonctions de base.

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjösted et al[19] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

L'ensemble des fonctions de base d'APW+lo contient deux types de fonctions d'ondes. Les premières sont des ondes planes augmentées APW, avec un ensemble d'énergies E_l fixées

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-10}$$

Le deuxième type de fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celle de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-11}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition) ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [20].

III.4.5. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [21], les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et leur dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III-12}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III-13}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + \theta((E - E_l)^2) \quad \text{III-14}$$

$\theta((E - E_t)^2)$ Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda et Kubler [22] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N-1) dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N = 2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [23] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

III.4.6. Construction des fonctions radiales:

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$.
- Les coefficients a_{lm} et b_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α , une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

III.4.7. Fonctions radiales non relativistes:

Dans le cas non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique et pour une énergie de linéarisation E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{III-15}$$

Où $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère MT pour $l=0$.

La condition aux limites

$$r U_l(0) = 0 \quad \text{III-16}$$

La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{III-17}$$

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1 \quad \text{III-18}$$

U_l Est une solution homogène de l'équation inhomogène de la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad \text{III-19}$$

En utilisant la condition de normalisation, il apparaît immédiatement que la fonction U_l et sa dérivée sont orthogonales:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) = 0 \quad \text{III-20}$$

La fonction \dot{U}_l est normalisée

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad \text{III-21}$$

Cette condition de normalisation dans la méthode FP-LAPW peut être remplacée par l'équation suivante:

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad \text{III-22}$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \text{ et } U_l(E, r) \equiv (\partial U_l(E, r) / \partial E) \quad \text{III-23}$$

Cette équation sert à déterminer numériquement les fonctions U_l et \dot{U}_l . Avec cette normalisation on peut développer U_l sous la forme:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad \text{III-24}$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l , soit $(\|\dot{U}_l\|)$, indique l'ordre de grandeur de l'énergie E_l . En particulier, les erreurs sur l'énergie de

$$(\|\dot{U}_l\|) |E_l - E| \leq 1 \quad \text{III-25}$$

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

- ✓ Diviser le domaine d'énergie en fenêtres, et traiter chaque fenêtre séparément avec une énergie E_l appartenant à chaque état.
- ✓ Utiliser un développement sous la forme d'orbitales locales (méthodes quadratique).
- ✓ Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$ Réduire la taille des sphères, ce qui revient à réduire la norme de la dérivée de $U_l(r)$

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite, la dernière option n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par Goedecker [24].

III.4.8. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} :

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés, pour chaque vecteur d'onde et pour chaque atome, en imposant aux fonctions de base ainsi qu'à leurs dérivées premières d'être continues aux limites des sphères de MT.

Les fonctions de base sont des ondes planes dans la région interstitielle :

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-\frac{1}{2}} e^{ik_n r} \quad \text{III-26}$$

Avec $k_n \equiv k + K_n$ et s'écrivent sous la forme d'une combinaison linéaire de solutions sphériques dans les sphères Muffin-Tin.

$$\Phi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} U_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad \text{III-27}$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\Phi(k_n, R) = 4\pi \Omega^{1/2} \sum_{lm} i^l j_l(k_n, R) Y_{lm}^* Y_{lm}(R) \quad \text{III-28}$$

Cette procédure dans la méthode FP-LAPW permet d'éliminer le problème de l'asymptote qui apparaissait dans la méthode APW. Et on obtient:

$$A_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l(k_n) \quad \text{III-29}$$

$$a_l(k_n) = \dot{U}_l j'_l(n) - \dot{U}'_l j_l(n) \quad \text{III-30}$$

$$B_{lm}(k_n) = 4\pi R^2 \Omega^{-1/2} i^l Y_{lm}(k_n) b_l(k_n) \quad \text{III-31}$$

$$b_l(k_n) = U'_l j_l(n) - U_l j'_l(n) \quad \text{III-32}$$

III.4.9. Détermination des potentiels:

Le potentiel utilisé dans les équations de Khon Shaum comprend le terme d'échange et de corrélation et le terme Coulombien $V_C(r)$. Le terme Coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

$V_C(r)$ est déterminé par l'équation de Poisson à partir de la densité de charge (électronique et nucléaire)

$$\nabla^2 V_C(r) = 4 \pi \rho(r) \quad \text{III-33}$$

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [25] et Weinert [26] est basée sur deux observations:

-La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.

-Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

III.5. Code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwartz et leurs collaborateurs [27]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [28], les minéraux [29], les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [32].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [33] qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [34]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la **Figure III-3**. Les différents programmes composant le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

III.5.1. Les principales étapes à suivre dans le code WIEN2k :

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

III.5.1.1.Initialisation :

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**.

III.5.1.2.Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

Références:

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975)
- [2] N.W.Ashcroft and N.D.Mermin, Solid State Physics, Holt Saunders, Philadelphia 103 (1976)
- [3] D.J.Chadi and L.Cohen, Phys. Rev.B 8, 5747 (1993)
- [4] H.J.Monkhorst and J.D.Pack, Phys. Rev. B 18, 5897 (1978)
- [5] R.P. Feynmann, Phys. Rev 56, 340 (1939)
- [6] J.C.Slater, Phys. Rev. **51**, 846 (1937)
- [7] T.L.Louks, the augmented Plane Wave Method, Benjamin, New York, 1967.
- [8] D.D.Koelling and G.O.Abrman, J.Phys.F 5, 2041 (1975)
- [9] D.D.Koelling, Phys. Rev. 88, 1049 (1969)
- [10] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979)
- [11] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantain and S.B.Trickey, Comp. Phys. Commun. 59, 399(1990)
- [12] L.F.Mattheiss and D.F.Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986)
- [13] E.Wimmer, H. Krakauer M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981)
- [14] D.J. Singh, Phys. Rev. B **44**, 7451 (1991)
- [15] S.Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B **42**, 8858 (1990)
- [16] D.J.Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B **43**, 1441 (1991)
- [17] D.J.Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B **46**, 5849 (1992)
- [18] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, 6388 (1991).
- [19] E.Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000)
- [20] G.H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. **64**, 195134 (2001)
- [21] D.R.Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **212**, 662 (1979)
- [22] T.Takeda, J. Phys. F 9, 815 (1979)
- [23] D.Singh, Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode (1994)
- [24] S.Goedecker, Phys. Rev. B **47**, 9881 (1993)
- [25] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **42**, 662, (1979)
- [26] M.Weinert, J. Math. Phys. **22**, 2433, (1981)
- [27] P.Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN**93**, Technical University
- [28] K.Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B, **42**, 2051 (1990)
- [29] B.Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist, **81**, 545 (1996)
- [30] B.Kohler, P.Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., **74**, 1387 (1995)
- [31] X.G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett., **81**, 1038 (1998)
- [32] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett., **75**, 3545 (1995)
- [33] P.Blaha, K.Schwarz, P.Dufek, J.Luitz, WIEN**97**, Technical University, Vienna, (1997)
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001)



Chapitre IV
Résultats et
discussions

IV.1 Introduction :

L'objectif de ce chapitre est l'étude des composés half-heuslers ternaires (de type XYZ) CrZrAs, MnZrAs et VZrAs par des calculs *ab-initio* pour la détermination de leurs stabilité mécanique et magnétique d'une part et de leurs structures de bandes d'énergie et densités d'états d'une autre part en utilisant la fonctionnelle de la densité DFT [1] qui est implémentée dans le code WIEN2k [2]. La DFT est une application directe de la méthode du potentiel des ondes planes linéarisées FP-LAPW [3,4]. Ces calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) introduite par Perdew, Burk et Ernzerhof [5]. Les composés de type XYZ, sont obtenus à partir de l'alliage nommés Full-Heusler X_2YZ en substituant une lacune aux atomes X pour obtenir des alliages dits half-heusler. La famille de half-Heusler comprend bien plus de 100 phases. Ces phases sont composées à partir d'une variété d'éléments différents et dans une phase typique de formule générale XYZ, X est un métal de transition léger, Y est un métal de transition lourd ou un métal des terres rares et Z est un élément sp-valent, du groupe principal (le plus souvent Sb ou Sn ou As). La structure type de ces matériaux est analogue à celle du MgAgAs (de groupe spatial 216, F-43m).

Notre étude est divisée en trois étapes : la première consiste en un calcul des propriétés structurales où les paramètres de maille tels que le pas du réseau a (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée par rapport à la pression B' , sont déterminés.

La deuxième partie consiste à étudier les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux, la troisième étape consiste à déterminer les propriétés élastiques de ces matériaux dont l'étude de la stabilité mécanique, la ductilité ...ect .

Enfin, notre étude est terminée par une conclusion générale.

IV.2 Détail du calcul :

Les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de nos matériaux ont été effectués sur l'appui de la fonctionnelle de la densité DFT [1] qui est la base du code WIEN2k [2]. La DFT est une application directe de la méthode du potentiel des ondes planes linéarisées FP-LAPW [3,4]. Ces calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) introduite par Perdew, Burk et Ernzerhof [5]. Cette approximation calcule la solution self-consistante des équations de Kohn et Sham [6-8], qui décrit l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique, le cristal dans ce cas est divisé en deux régions : une région contenant les sphères atomiques de rayons muffin-tin R_{MT} et une région interstitielle entre ces atomes [9].

Les fonctions d'ondes dans la zone occupée par les sphères atomiques sont des sommes d'harmoniques sphériques alors que les fonctions d'onde dans l'espace interstitiel sont des séries de Fourier. En premier lieu, nous avons déterminé la stabilité structurale et magnétique des trois matériaux XZrAs (Cr, Mn et V), l'étude de cette stabilité est basée sur le tracé de l'énergie du système en fonction du volume de la maille élémentaire V_0 avec l'équation d'état de Murnaghan [10].

Pour la réalisation de ces calculs, un certain nombre de paramètres essentiels a été introduit dans le code Wien2k. Ces paramètres sont les rayons muffin-tin moyens R_{MT} des atomes Cr, Mn, V, Zr, As constituant nos matériaux CrZrAs, MnZrAs et VZrAs (**Tableau IV-1**), dans la première étape. En deuxième étape qu'on appelle initialisation on a introduit deux autres paramètres essentiels : le produit $R_{MT}K_{max}$ qui est égal à 7 et le nombre de points k dans la première zone de Brillouin qui est égal à 1000. Le moment angulaire maximale dans les sphères atomiques l_{max} est égal à 10 (u.a)⁻¹, le vecteur d'onde maximal dans l'espace de Fourier G_{max} est 14 (u.a)⁻¹. La symétrie du code Wien2k est aussi utilisée pour générer les points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin par la méthode de Monkhorst-Pack [11,12]. Rendant ainsi le calcul plus efficace pour les matériaux en volume. Nos calculs ont été réalisés avec une bonne convergence pour un écart énergétique de 10⁻⁵ eV/atome. Dans la littérature, le test de convergence est réalisée par l'étude de l'énergie totale en fonction des deux paramètres à ajuster : le nombre de points k et le produit $R_{MT}K_{max}$. Cependant beaucoup de travaux scientifiques [13] montrent que les propriétés physiques dépendent de l'évolution de la variation de l'énergie en fonction des paramètres en question.

Les matériaux XYZ existent sous forme de cinq types de structures dont les Wyckoff sont montrés sur le Tableau IV.3. Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de K points employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin à été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [11,12]. La grille choisie pour les différent types est comme suit: le nombre de k points dans la zone irréductible de Brillouin est 47 k points se qui correspond à 10x10x10 meshes. Les rayons muffin-tin des atomes constituant nos matériaux sont choisis comme suit: (**Tableau IV-1**)

Tableau IV-1: Rayons Muffin-tin des atomes formant les matériaux XZrAs (X=Cr, Mn, V)

Composés	Types	$R_{MT}(u.a)$				
		Cr	Mn	V	Zr	As
CrZrAs	Type 1	2.25	--	--	2.25	2.25
	Type3	2.29	--	--	2.29	2.29
MnZrAs	Type1	--	2.3	--	2.24	2.18
	Type3	--	2.25	--	2.14	2.14
VZrAs	Type 1	--	--	2.24	2.24	2.24
	Type 3	--	--	2.25	2.25	2.25

Tableau IV-2: Nombre des électrons de valence et la configuration électronique des éléments constituant les composés CrZnAs, MnZrAs et VZrAs

Atomes	Numéro atomique	Nombre d'électrons de valence	Configuration électronique
Cr	24	6	[Ar]3d ⁵ 4s ¹
Mn	25	7	[Ar]3d ⁵ 4s ²
V	23	5	[Ar]3d ³ 4s ²
Zr	30	4	[Kr]3d ² 4s ²
As	33	5	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

IV.3. Propriétés structurales :

IV.3.1. Structure cristallines des composés :

Les alliages Half-Heusler ternaires de formule générale XYZ, de proportions stœchiométriques 1:1:1 cristallisent dans la structure type MgAgAs cubique non centrosymétrique (C1b) dans le groupe spatial de symétrie N°216 (F-43m). Ces matériaux XYZ existent sous forme de cinq types de structures dont les Wyckoff sont montrés sur le **Tableau IV.3.**

type1 : 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5), 4c (0,25, 0,25, 0,25); **type2 :** 4b (0,5, 0,5, 0,5), 4a (0, 0, 0), 4c (0,25, 0,25, 0,25); **type3 :** 4c (0,25, 0,25, 0,25), 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5); **type 4 :** 4c (0,25, 0,25, 0,25), 4b (0,5, 0,5, 0,5), 4a (0, 0, 0); et **type5 :** 4b (0,5, 0,5, 0,5), 4c (0,25, 0,25, 0,25), 4a (0, 0, 0).

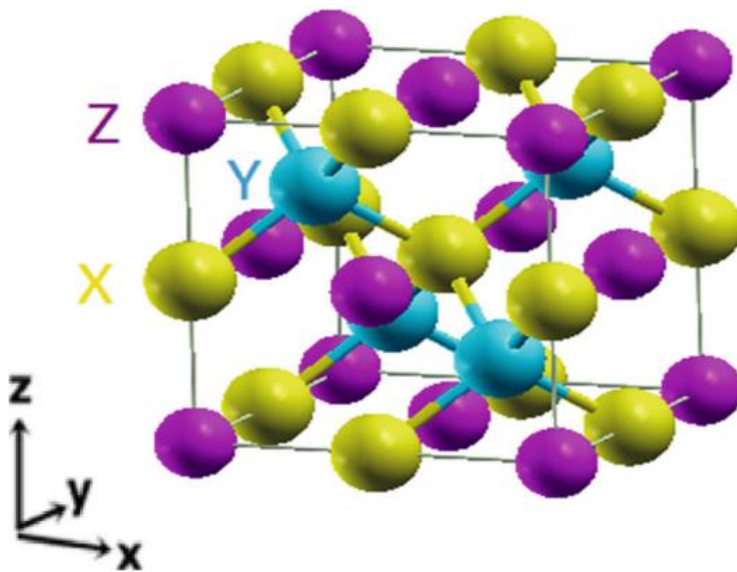


Figure IV-1 : Structure cristalline d'un composé half-Heusler XYZ dans la structure MgAgAs C1b dans le type 3

Tableau VI.3: Arrangements des atomes X, Y et Z des composés XZrAs (X= Cr, Mn,V) dans les cinq types de structures

Atome	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
X	4a (0, 0, 0)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c(0.25, 0.25,0.25)	4c(0.25,0.25,0.25)	4b (0.5, 0.5, 0.5)
Y	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4a (0, 0, 0)	4a (0, 0, 0)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c(0.25,0.25,0.25)
Z	4c(0.25,0.25,0.25)	4c(0.25,0.25,0.25)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4a (0, 0, 0)	4a (0, 0, 0)

IV.3.2. Equilibre et stabilité structurale :

Pour étudier la stabilité structurale et magnétique de nos composés CrZrAs, MnZrAs et VZrAs, nous avons effectué des optimisations structurales de chaque type de structure, dans la phase ferromagnétique (FM). L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale E en fonction du volume V de la cellule unitaire du système, le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à l'obtention de la convergence voulue à 10^{-5} Ry près. En ajustant la courbe de la variation de l'énergie E en fonction du volume avec l'équation de Murnaghan [10] (équation IV-1), on a pu calculer les paramètres de maille à l'état

fondamental tels que la constante du réseau a_0 (Å), B_0 (GPa) V_0 le volume de la maille élémentaire, l'énergie de formation... L'énergie est donnée par l'expression suivante :

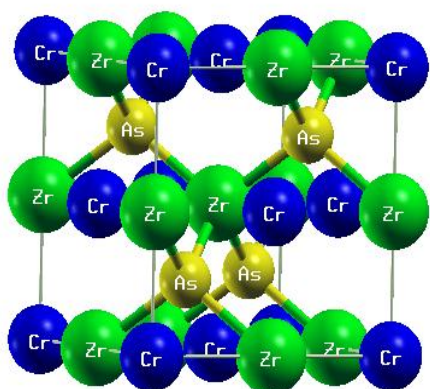
$$E(V) = E_0(V) + \frac{BV}{B'(B'-1)} \left[B \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \frac{V_0^{B'}}{V} - 1 \right] \quad \text{IV-1}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie du système à l'état fondamental pour un volume V de la cellule élémentaire, E_0 est l'énergie du système à l'équilibre V_0 est le volume d'équilibre de la cellule unité à une pression nulle, B_0 et \dot{B}_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, respectivement. La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée sont déterminés avec les équations suivantes IV-2 et IV-3:

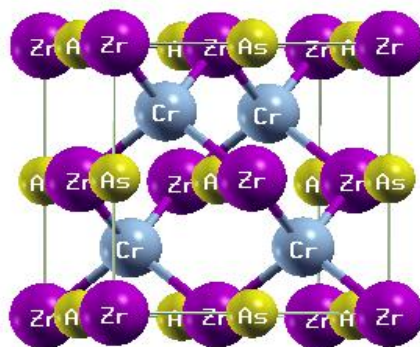
$$B_0 = V \left(\frac{d^2E}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad \text{IV-2}$$

Et
$$\dot{B}_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad \text{IV-3}$$

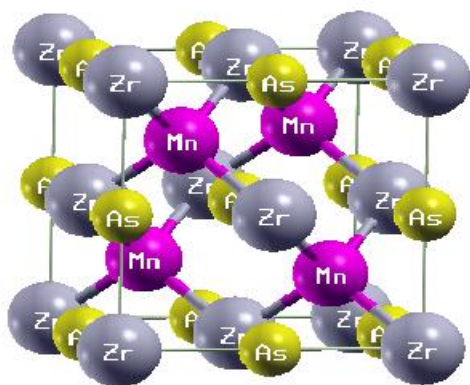
Le tableau IV-1 représente les paramètres dans les cinq types de structures des trois matériaux. Le tracé de l'énergie fondamentale en fonction de la variation du volume cellulaire dans la phase de stabilité magnétique qui est la phase ferromagnétique (FM), a montré que nos matériaux ont leur énergie $E(V)$ minimale pour la structure de type 1 et alors on peut dire que la structure de type 1 (Voir les **Figures IV-2.3.4**) est la structure la plus stable, pour tous les alliages CrZrAs, MnZrAs et VZrAs étudiés.



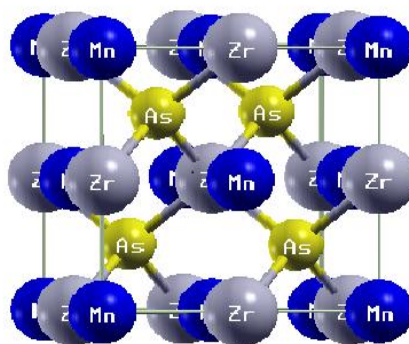
a)



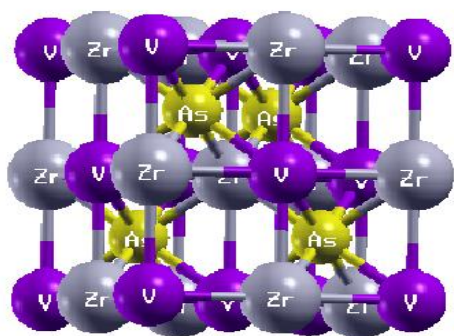
b)



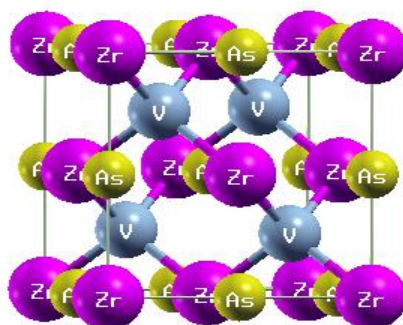
c)



d)



e)



f)

Type 1

Type 3

Figure IV.2 : Structure cristalline des composés Half-Heusler $XZrAs$ avec XCrysDen :
(a,b) $CrZrAs$, (c,d) $MnZrAs$, (e,f) $VZrAs$, dans les types 1 et 3

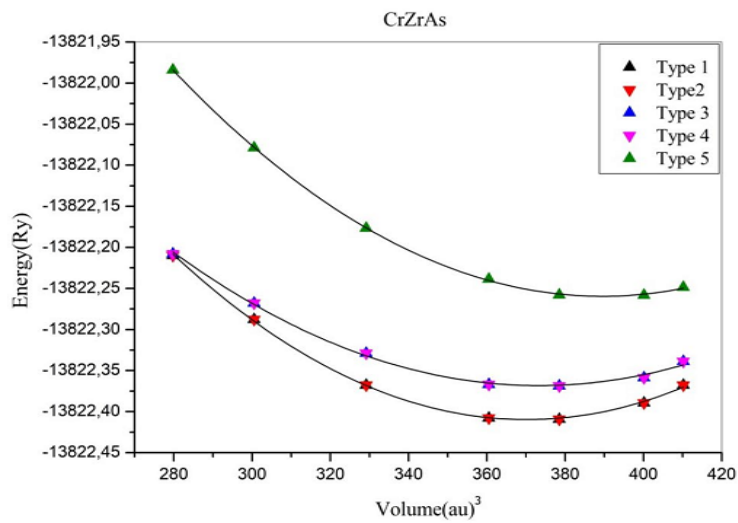


Figure IV.3: Energie totale en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau CrZrAs

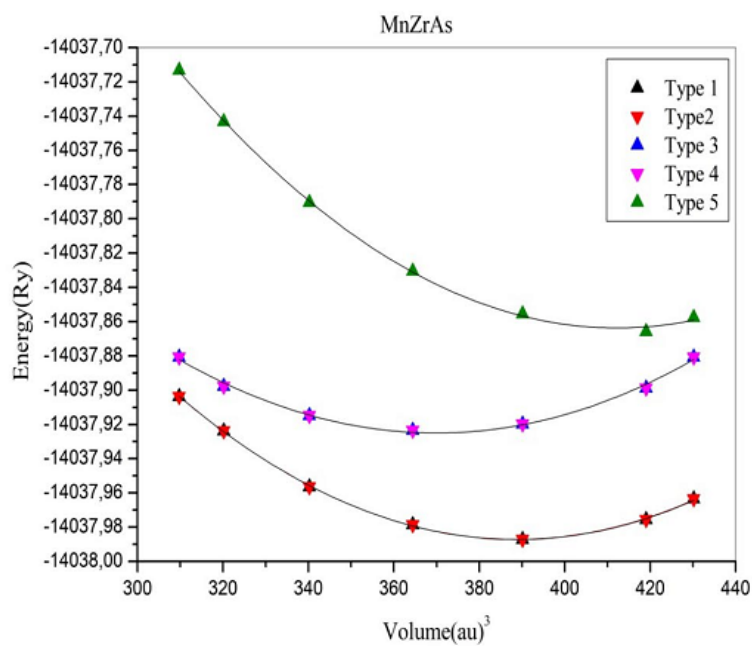


Figure IV.4 : Energiee totales en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau MnZrAs

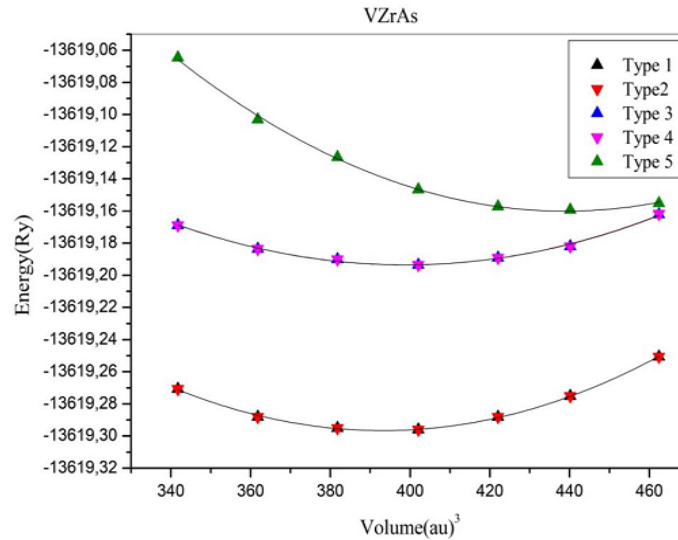


Figure IV.5: Energies totales en fonction du volume de la maille élémentaire dans les cinq types de structure pour le matériau VZrAs .

Ces matériaux de formule générale XYZ cristallisent dans la structure MgAgAs (C1b) dans le groupe spacial F-43m. L'optimisation des propriétés structurales a aboutit aux calculs des paramètres de maille tels que le paramètre de la cellules a_0 , V_0 , B , B' , E_0 et E_f l'énergie de formation, les valeurs de ces paramètres sont dans les **Tableaux IV-4-5-6** . Les **Figures IV-2, 3 et 4**, représentent la variation de l'énergie en fonction du volume pour les 3 matériaux et dans les 5 types de structures. L'énergie de l'état fondamentale de la maille élémentaire qui est l'énergie minimale, est l'énergie optimisée. Le type 1 de structure est le type le plus stable énergétiquement pour les trois matériaux. Cette stabilité est prouvée par le minimum de l'énergie de ce type qui est le plus inférieur que tous les minimums des énergies des autres types. Certaines études expérimentales montrent que le désordre atomique influence les structures des matériaux half -heuslers [16] pour cela l'investigation des composés dans les cinq arrangements est demandée, la structure C1b est discutée dans la littérature [17].

Les propriétés structurales des matériaux sont représentés par les paramètres de la cellule unitaire a (Å), le module de compressibilité B (GPa), les résultats obtenus pour les composés XZrAs (Cr, Mn,V) sont montrés sur les tableaux suivants :

Tableau IV.4 : Propriétés structurales de l'alliage *CrZrAs* (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f)

Composé	Types	$a(\text{Å})$	Volume	B (GPa)	Energy (Ry)	$E_f(\text{eV})$
CrZrAs	Type 1	6.1428	391.0621	89.9283	-13822.4106	-0.78
	Type 2	6.1428	391.0618	89.9285	-13822.4106	-0.78
	Type 3	6.2655	391.0618	46.6514	-13822.3747	-0.69
	Type 4	6.2654	414.9438	46.6635	-13822.3747	-0.69
	Type 5	6.6689	500.3845	25.2074	-13822.3041	-0.62

Tableau IV.5 : Propriétés structurales de l'alliage *MnZrAs* (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , et l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f)

Composé	Types	$a(\text{Å})$	Volume	B (GPa)	Energy (Ry)	$E_f(\text{eV})$
MnZrAs	Type 1	6.1196	386.6419	95.5008	-14037.9831	-0.99
	Type 2	6.1194	386.5929	95.6189	-14037.9831	-0.99
	Type 3	5.9957	363.6193	112.6720	-14037.9734	-0.98
	//	5.99 [14]	363.6589[14]	109.624[14]	-14037.9700[14]	--
	Type 4	5.9957	363.6193	112.6715	-14037.9734	-0.98
	Type 5	6.4184	446.0814	49.3775	-14037.8689	-0.98

Tableau IV.6 : Propriétés structurales de l'alliage *VZrAs* (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , l'énergie de l'état fondamental structural et l'énergie de formation E_f)

Composé	Types	$a(\text{Å})$	Volume	B (GPa)	Energy (Ry)	$E_f(\text{eV})$
VZrAs	Type 1	6.1133	385.4431	131.0816	-13619.2989	-1.29
	Type 2	6.1133	385.4429	131.0828	-13619.2989	-1.29
	Type 3	6.1358	389.7265	98.6819	-13619.1947	-1.19
	Type 4	6.1351	389.5853	99.3721	-13619.1948	-1.19
	Type 5	6.4016	442.5966	68.1947	-13619.1570	-1.15

On remarque que la constante du réseau a (Å) augmente quand la taille de l'élément X augmente puisque les atomes Zr et As sont les mêmes dans les trois matériaux, cette augmentation est dans l'ordre de croissance suivant : $a_0(\text{VZrAs}) < a_0(\text{MnZrAs}) < a_0(\text{CrZrAs})$.

Cette croissance est dans le même ordre de croissance des rayons des atomes X (Cr, Mn, V) $R(\text{Cr}) = 1.42 \text{ \AA}$, $R(\text{Mn}) = 1.40 \text{ \AA}$, $R(\text{V}) = 1.35 \text{ \AA}$ d'où $(R(\text{V}) < R(\text{Mn}) < R(\text{Cr}))$. Alors on peut remarquer aussi que le pas du réseau et le volume de la maille élémentaire augmentent avec le rayon de l'atome X. Plusieurs matériaux avec différents rayons atomiques peuvent avoir le même type de structure. Les effets des forces d'interaction atomiques, ioniques ou covalentes, le nombre des électrons de valence, sur les arrangements des atomes dans les structures a été étudié dans [18,19]. Nous remarquons aussi que le module de compressibilité B(GPa) décroît dans l'ordre de décroissance suivant : $B(\text{CrZrAs}) < B(\text{MnZrAs}) < B(\text{VZrAs})$ dans le sens inverse de la croissance de la constante a de la maille et cela est suivant la relation qui lie B à a_0 : $B \propto V_0^{-1}$ où V_0 est le volume de la cellule unitaire à $P = 0$.

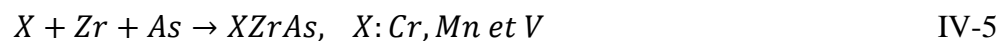
IV.3.3. Energies de formation :

La stabilité des composés peut être étudiée par l'étude de l'énergie de formation E_f qui est une grandeur thermodynamique donnée par l'expression suivante :

$$E_f(\text{XZrAs}) = E_{tot}(\text{XZrAs}) - E_{tot}(\text{X}) - E_{tot}(\text{Zr}) - E_{tot}(\text{As}) \quad \text{IV-4}$$

où $E_{total}(\text{XZrAs})$ est l'énergie totale des matériaux XZrAs et $E_{total}(\text{X} = \text{Cr, Mn et As})$ sont les énergies totales des atomes dans leurs états standards (calculées à $T = 0 \text{ °K}$). Les valeurs des énergies totales sont obtenues par des calculs effectués dans le code WIEN2k [2], avec des conditions de convergence de l'ordre de 10^{-5} Ry. Les valeurs des énergies de formation sont représentées sur les **Tableaux IV-7-8-9**.

Un matériau qui possède une énergie de formation plus faible est considéré comme un matériau plus stable, car il exige beaucoup plus d'énergie pour se former. L'énergie de formation des nos systèmes proposés est calculée suivant la réaction suivante :



L'énergie de formation varie selon l'élément X de transition utilisé. On remarque que toutes les énergies de formation calculées à partir de l'équation IV-4 sont de signes négatifs, pour tous les composés étudiés et pour les 5 types, ce signe négatif signifie que tous nos matériaux dans les 5 types de structures sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés expérimentalement.

Tableau IV.7: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé CrZrAs dans les cinq types.

Composé		Energie de formation (Ry)
CrZrAs	Type 1	-0.78
	Type 2	-0.78
	Type 3	-0.69
	Type 4	-0.69
	Type 5	-0.62

Tableau IV.8: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé MnZrAs dans les cinq types.

Composé		Energie de formation (Ry)
MnZrAs	Type 1	-0.99
	Type 2	-0.99
	Type 3	-0.98
	Type 4	-0.98
	Type 5	-0.98

Tableau IV.9: Les valeurs des énergies de formation E_f (Ry) pour le composé VZrAs dans les cinq types.

Composé		Energie de formation (Ry)
VZrAs	Type 1	-1.29
	Type 2	-1.29
	Type 3	-1.19
	Type 4	-1.19
	Type 5	-1.15

IV. 4. Propriétés électroniques et magnétiques:

Afin d'étudier la nature électronique des matériaux $XZrAs$ ($X=Cr, Mn, V$) nous avons calculé les structures de bandes d'énergie des électrons des spin majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin ainsi que les densités d'états totale et partielles, dans les deux types 1 et 3 dans la phase ferromagnétique (**Figures IV-7,8,9**), en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) avec spin polarisation.

IV.4.1. Structures de bandes:

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles des électrons en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées (**Figure IV.6**).

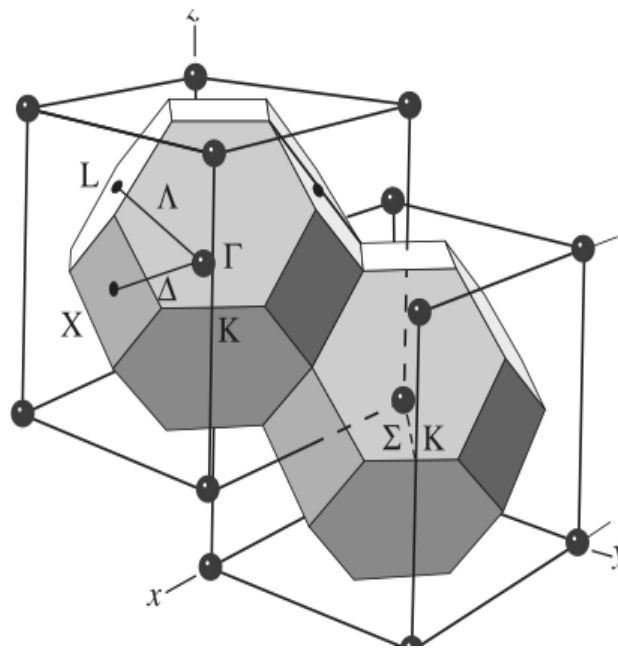


Figure IV.6 : les points de haute symétrie (Γ , X et L) qui sont jointés par les points Δ et Σ [20].

Pour le type 3, les **Figures IV-7, 8.** montrent que les deux matériaux CrZrAs et MZrAs ont respectivement des gaps direct et indirect, dans les voies de spins majoritaires (spin up), alors que dans les de spin minoritaires , nous remarquons qu'il y a un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence au niveau de Fermi, ce qui signifie que ces composés ont un caractère semi-métallique avec l'approximation GGA (PBE) c'est-à-dire ils ont une nature métallique dans les voies à spin minoritaires et sont de nature semi-conductrice dans les voies de spin majoritaires. Pour le matériau CrZrAs le maximum de la bande de valence est dans la direction de haute symétrie L, alors que le minimum de la bande de conduction est selon la direction Γ . Le matériau MnZrAs a un gap direct c'est-à-dire le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont suivant la même direction de haute symétrie qui est Γ , ce résultat est obtenu dans l'étude [14]. Dans ces matériaux la bande interdite est causée par l'hybridation covalente de l'élément de transition de valence supérieure Cr(Mn) avec l'élément de transition de valence inférieure Zr [21-23]. Dans le type 1 les trois matériaux présentent une nature métallique. Dans nos calculs, le matériau VZrAs a une nature métallique, il présente un chevauchement autour du niveau de Fermi dans les deux voies de spin majoritaires et minoritaires Voir la **Figures IV-9,** , dans les deux types 1 et 3 alors que d'après l'étude [15] dans le type 3 , il a une nature semi-métallique c'est-à-dire il présente un chevauchement dans la voies des spin minoritaires et un gap dans la voie des spin majoritaires. Concernant le matériau CrZrAs , nous n'avons trouvé aucune étude théorique ou expérimentale pour la comparer avec la notre. Alors on peut dire que l'hybridation covalente d-d peut être la principale cause des gaps dans les commposés half-heusler [24-27].

D'après notre modeste connaissance, il n'y a pas encore d'études expérimentales de ces trois matériaux alors nous pouvons considérer que les résultats obtenus pour ces matériaux CrZrAs, MZrAs, et VZrAs sont prédictifs et qu'ils peuvent contribuer aux futurs recherches sur ces matériaux.

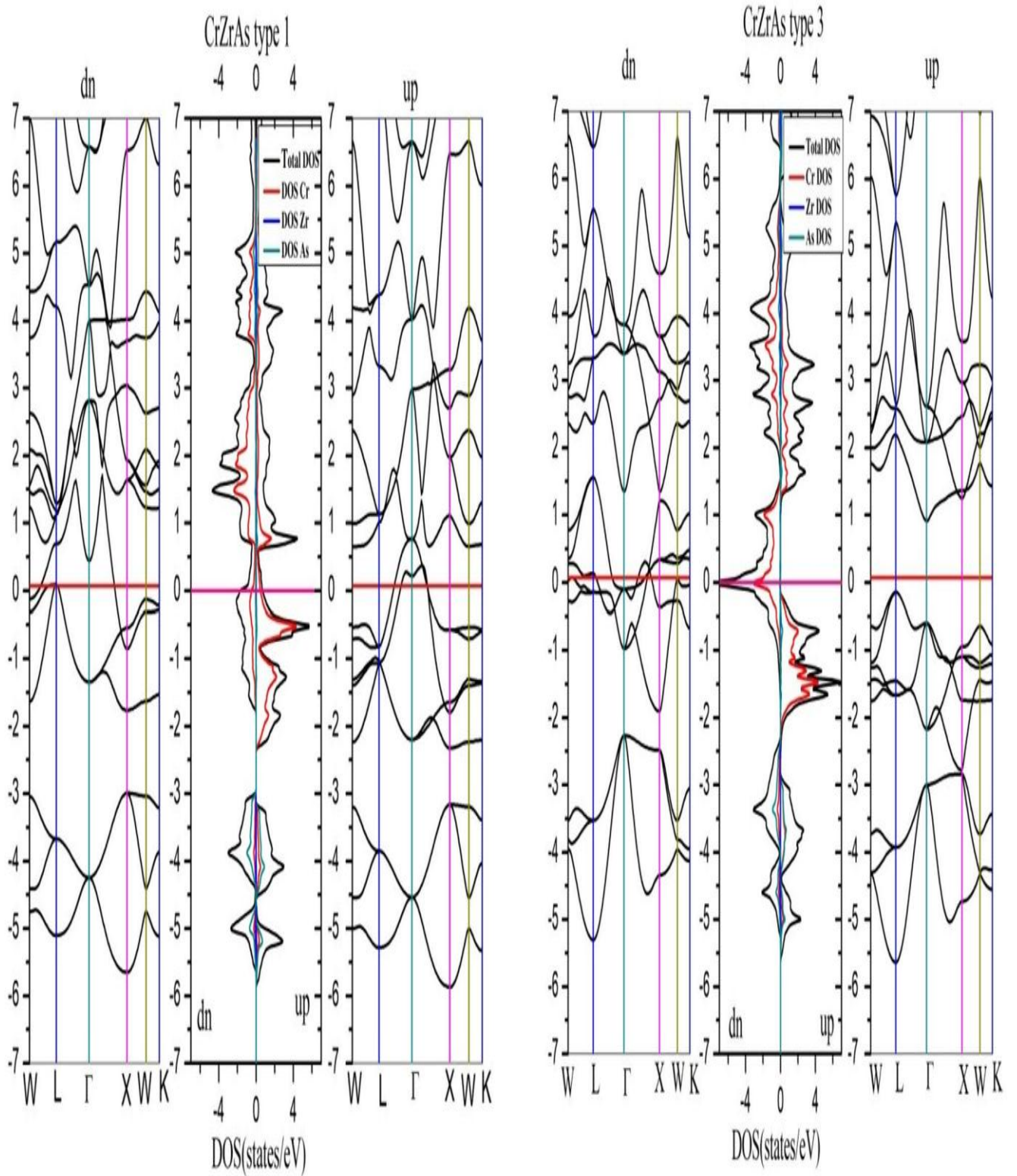


Figure IV.7 : Structure de bandes d'énergie électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau CrZrAs avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3. L'énergie de Fermi est au niveau Zéro (ligne rouge)

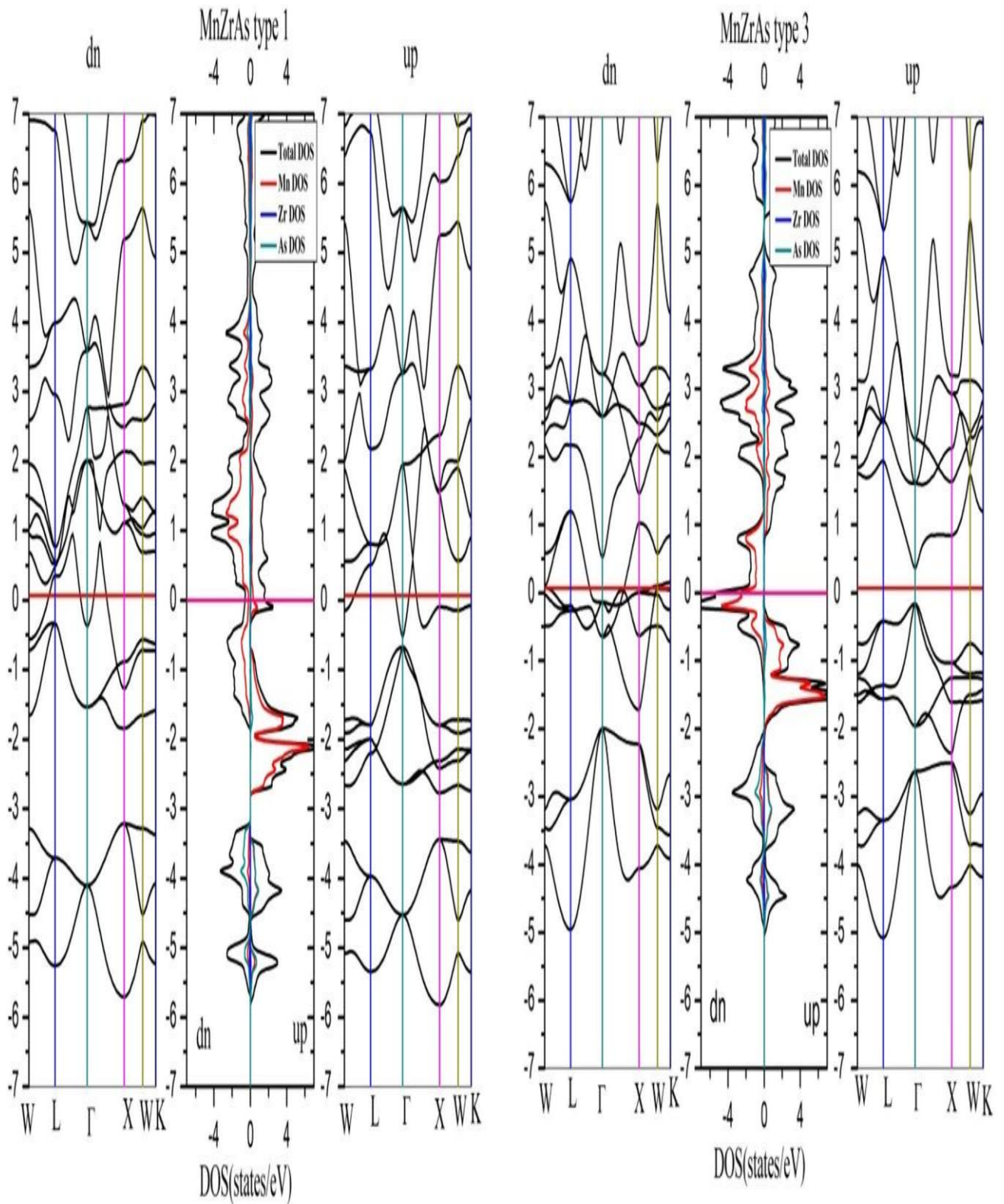


Figure IV.8: Structure de bandes d'énergies électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau MnZrAs avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3. L'énergie de Fermi est au niveau Zéro (ligne rouge)

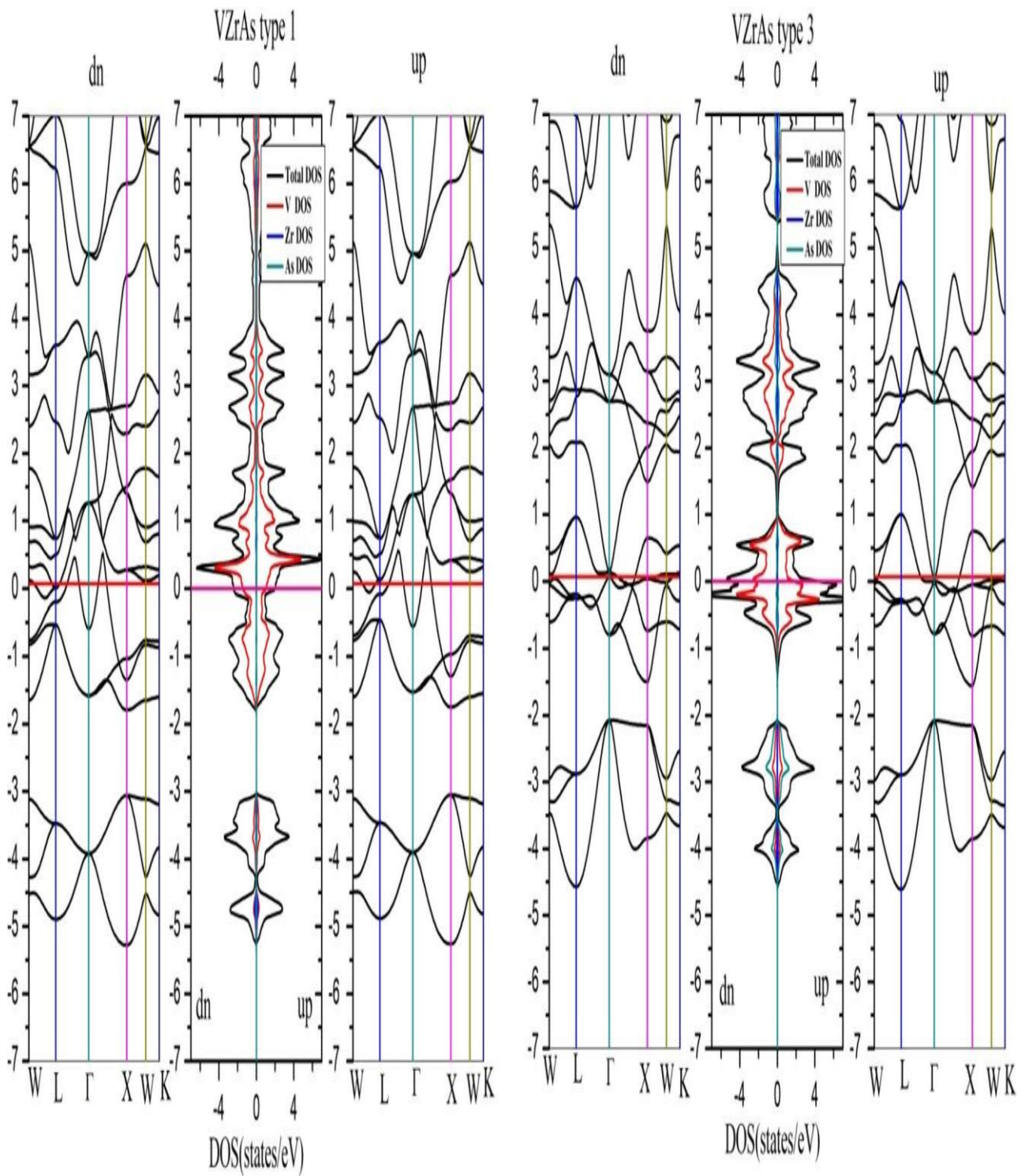


Figure IV.9: Structure de bandes d'énergies électronique et les densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires du matériau VZrAs avec les paramètres de mailles d'équilibre des types 1 et 3. L'énergie de Fermi est au niveau Zéro (ligne rouge)

IV.4.2. Densités d'états :

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [28].

Les densités d'états totales TDOS et partielles PDOS des composés CrZrAs, MnZrAs et VZrAs obtenues en utilisant l'approximation gradient généralisée (GGA), sont illustrées sur les **Figures IV.7,8,9**. Nous remarquons les électrons à spin minoritaires traversent le niveau de Fermi alors que les électrons à spin majoritaires forment un gap d'énergie. Vu que les premiers éléments (X et Zr) dans les matériaux half heusler sont des métaux de transition, ils contribuent le plus dans la densité d'états, alors que le troisième élément s,p (As) contribue le moins à la densité totale. On remarque que la plus grande contribution dans les zones proches du niveau de Fermi vient des métaux de transition exactement des électrons des orbitales d qui sont des porteurs principaux de transport alors que les régions lointaines du niveau de Fermi sont occupés par les électrons de l'élément As. Le gap dans le matériau CrZrAs est un gap indirect [Γ ,L] et celui du composé MnZrAs est direct [Γ , Γ]. Pour le matériau MnZrAs nous pouvons remarquer que l'élément As contribue dans la bande de conduction alors que l'élément Mn contribue dans la bande de valence. Pour le matériau CrZrAs, le maximum de la bande de valence est à -0.1394 eV, le minimum de la bande de conduction est à 0.91181 eV, le gap est égale à 1.05121 eV, le gap half métallique est égale à 0.1394 eV. Pour le matériau MnZrAs, le maximum de la bande de valence est à -0.16205 eV, le minimum de la bande de conduction est à 0.35697eV, le gap est égale à 0.51902 eV, le gap half métallique est égale à 0.16205 eV. Alors que les voies de spin minoritaires présentent un chevauchement autour du niveau de Fermi. Les gaps d'énergie sont les résultats des liaisons covalente d-d dans les éléments de transition ou des hybridations entre les états liants et anti-liants.

On voit que les contributions principales au caractère magnétique dans le DOS résultant, autour du niveau de Fermi, du composé obtenu par la méthode GGA (PBE) sont dues aux éléments de transition des orbitales d.

IV.4.3. Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés en utilisant GGA (PBE) sont résumés dans le **Tableau IV-9**. Le moment magnétique total dans les matériaux full-heusler et half-heusler obéit à la règle de Slater-Pauling [29–31]: pour les matériaux full-heusler il serait égal à $M_T = Z_T - 24$, alors que dans les half-heusler il est égal à $M_T = Z_T - 18$ où M_T est le moment total par cellule et Z_T est le nombre total des électrons de valence.

Tableau IV.10: Moments magnétiques totaux et atomiques en (μ_B) des composés CrZrAs, MnZrAs, VZrAs en (μ_B) .

	Types	M_X	M_{Zr}	M_{As}	$M_{interstitiel}$	M_{tot}
CrZrAs	Type 1	2.59509	-0.25035	-0.04502	0.13801	2.43773
	Type3	2.38522	0.15268	-0.02751	0.48850	3.0000
MnZrAs	Type 1	3.28826	-0.39066	-0.02961	-0.18763	2.68037
	Type3	2.20232	-0.22180	-0.00141	0.01050	2.0000
VZrAs	Type 1	-0.17252	-0.01035	-0.00395	-0.02362	-0.18184
	Type3	-0.00215	0.14698	-0.00110	0.09713	0.24306

Les trois matériaux dans le type 1 sont métalliques et ont des moments totaux non entiers égaux à $2.43 \mu_B$, $2.68 \mu_B$ et $-1.18 \mu_B$ respectivement, donc ils n'obéissent à la règle de Slater-Pauling. Alors que dans le type 3 ils ont des moments entiers sauf pour le composé VZrAs, le moment est $0.24 \mu_B$.

Les composés CrZrAs et MnZrAs ont 15 et 16 électrons de valence respectivement, ce qui forme des moments totaux égaux à 3 et 2 respectivement, suivant la règle de Slater-Pauling. Ces moments calculés par l'approximation GGA sont en excellent accord avec la règle de Slater Pauling. Le matériau VZrAs qui a une nature métallique, son moment magnétique total ne suit pas la règle de Slater-Pauling. On peut noter aussi que le moment magnétique total est principalement obtenu par la dégénérescence des interactions des électrons de spin majoritaire avec les électrons de spin minoritaire dans les atomes Cr et Mn. Les éléments Zr et As ont des moments négligeables et négatifs par rapport aux moments des atomes Cr et Mn, ce qui signifie que ces moments sont anti- parallèles par rapport aux moments de Cr et Mn.

IV.5. Propriétés élastiques :

Le but de cette partie est l'étude des propriétés élastiques des composés CrZrAs, MnZrAs et VZrAs, pour cela nous avons calculé des grandeurs mécaniques tels que le module d'young Y , le facteur d'anisotropie A , le facteur de Poisson ν ,ect , les résultats sont portés sur le **Tableau IV-10**. Les calculs sont effectués dans des conditions normales de pression et de température en utilisant la méthode intégrée dans le package du code WIEN2k[2]. Les constantes élastiques, nous informent sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de ces liaisons et la stabilité mécanique des composés, leur dureté, fragilité.....ect. Mathématiquement, les déformations sont liées linéairement aux contraintes par une loi fondamentale de l'élasticité des matériaux qui est la loi de Hooke :

$$[\sigma]=[C].[\xi] \quad \text{IV-6}$$

où $[\sigma]$ est le tenseur des contraintes et $[\xi]$ est le tenseur des déformations, $[C]$ est le tenseur d'ordre des constantes élastiques C_{ij} .

IV.5.1. Les constantes élastiques :

Les constantes élastiques C_{ij} sont obtenues par le calcul de l'énergie totale en fonction de la conservation des déformations par la méthode de *Mehl* [32, 33] selon le tenseur des C_{ij} suivant :

$$(C_{ij}) = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad \text{IV-7}$$

Les modules élastiques exigent la connaissance de la dérivée de l'énergie en fonction de la déformation du réseau, dans le cas d'un système cubique, le groupe de symétrie rend des égalités entre certains des coefficients C_{ij} possibles tels que : $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{21} = C_{23} = C_{32} = C_{31} = C_{13}$ et $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ et de là, on a une réduction du nombre de ces constantes C_{ij} à trois constantes élastiques indépendantes qui sont C_{11} , C_{12} et C_{44} . L'approximation de Voigt permet de calculer le module de compressibilité B et le module

cisaillement de Voigt S_V [34] qui s'écrivent pour un cristal cubique isotrope, en fonction de C_{11} et C_{12} selon les équations suivantes (IV-8) et (IV-9) :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \text{IV-8}$$

Le module de cisaillement de Voigt S_V est donné par l'expression :

$$S_V = (C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5 \quad \text{IV-9}$$

Le module de cisaillement ou module de glissement G est la relation qui relie la contrainte de cisaillement à la déformation pour un matériau élastique isotrope [35], il est défini par la somme suivante:

$$G = (G_V + G_R) / 2 \quad \text{IV-10}$$

Où G_V est le module de Voigt de cisaillement [36] correspondant aux limites supérieures des valeurs de G , G_R est le module de cisaillement de Reuss [37], pour les cristaux cubiques les valeurs limites correspondant à G , G_V et G_R sont exprimés par les équations suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3 C_{44}) / 5 \quad \text{IV- 11}$$

$$G_R = 5[(C_{11} - C_{12})C_{44}]/[4 C_{44} + 3 (C_{11} - C_{12})] \quad \text{IV-12}$$

$$G = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad \text{IV-13}$$

Pour des petites contraintes, ce module G est constant et le matériau se comporte de manière élastique, il revient aux conditions initiales, une fois les contraintes s'annulent. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Le type d'une transformation d'un matériau dépend fortement du type des liaisons atomiques. Une fois la contrainte supprimée les déformations peuvent être élastiques ou plastiques : La déformation élastique ou élasticité est la déformation qui diminue lorsque les contraintes qui ont provoqué le changement sont supprimées. La déformation plastique est une déformation persistante où il y a un changement de la forme du solide provoqué par une contrainte soutenue. La différence entre une déformation élastique et une déformation plastique est que la première est réversible et la deuxième est irréversible. Quand la force agit suivant une seule direction, la contrainte est appelée compression ou contrainte uni-axiale. Lorsque les

forces agissent selon toutes les directions (généralement trois), on parle de contrainte hydrostatique. Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent tangentiellement aux faces du solide et déplacent des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres.

Les grandeurs mécaniques telles que B (le module de compressibilité), G (le module de cisaillement), Y (le module de Young ou rapport contrainte /déformation), ν (le facteur de Poisson) définissent la résistance d'un matériau à une contrainte uni-axiale et donnent une information sur le degré de sa raideur.

Le calcul du module de Young Y [38], ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est défini comme le rapport de la contrainte de traction (ou de compression) à la déformation d'un matériau élastique isotrope. On le définit selon l'équation suivante :

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{IV - 14}$$

Aussi à partir des constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} on peut calculer d'autres grandeurs mécaniques (élastiques) telles que le facteur d'anisotropie A Zener [39], le coefficient de poisson ν [40], le module de cisaillement G [41], la pression de Cauchy C^* [42] :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV-15}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad \text{IV-16}$$

$$C' = C_{12} - C_{44} \quad \text{IV - 17}$$

$$\frac{B}{G} = \frac{5}{3} \frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}} \quad \text{IV-18}$$

Les valeurs critiques du rapport B/G et du facteur de Poisson sont 1.75 et 0.26 respectivement, si les valeurs de ces grandeurs sont supérieures à ces valeurs critiques le matériau est ductile si non il est fragile [43,44]. La dureté d'un matériau définit la résistance relative qu'oppose sa surface à la pénétration d'un corps plus dur. Selon Frantsevich et al [45]

si ν est supérieur à 1/3 le matériau est dur si ν est inférieur à 1/3 il est fragile. Concernant nos matériaux les valeurs de ν pour CrZrAs et VZrAs sont supérieures à 1/3 donc ces deux matériaux sont durs, pour le troisième matériau MnZrAs ν est inférieur à 0.32 donc ce matériau est fragile. La pression de Cauchy C^* est définie comme la caractéristique angulaire de la liaison entre les atomes dans un matériau, elle est utilisée pour étudier la dureté ou la fragilité d'un matériau [46,47]. Si cette pression est négative le matériau est fragile et si elle est positive le matériau est ductile [48].

Enfin, on peut citer deux autres facteurs mécaniques qui sont les coefficients de Lamé (λ , μ) définis par les équations suivantes [28] :

$$\lambda = \nu Y / (1 + \nu)(1 - 2\nu) \quad \text{IV-19}$$

$$\mu = Y / 2(1 + \nu) \quad \text{IV-20}$$

λ est le premier coefficient de Lamé, μ est le deuxième coefficient de Lamé qui est aussi désigné par G . Le premier paramètre n'a pas d'interprétation physique, seulement il simplifie la matrice de raideur de Hooke ci-dessus. Les deux paramètres constituent un paramétrage des modules élastiques pour les matériaux homogènes isotropes et sont fonctions des modules d'élasticité Y et ν .

IV.5.2. Stabilité mécanique :

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} , module de compressibilité B , module de cisaillement G , module d'Young y , coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie A , le rapport B/G et la pression de Cauchy C' sont montrées sur le **Tableau IV-11** :

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	Y	ν	A	B/G	C'
<i>CrZrAs</i>	121.5320	93.4359	55.3892	102.801	39.052	104.026	0.331	3.94	2.632	38.047
<i>MnZrAs</i>	191.0730	59.4890	240.4660	103.350	170.595	330.137	0.32	3.65	0.606	-180.977
<i>VZrAs</i>	215.2638	117.6388	21.8365	150.180	32.626	91.268	0.398	0.44	4.603	95.8023

Tableau IV.11: Constantes élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), B (GPa) module de compressibilité, modules de Young et cisaillement Y , G (en GPa), ν coefficient de Poisson,

paramètre d'anisotropie A (GPa), le rapport B/G et C' (GPa) pour les alliages Half heusler $CrZrAs$, $MnZrAs$ et $VZrAs$

Dans les calculs des constantes élastiques, on n'a considéré que de faibles déformations du réseau afin de rester dans le domaine élastique du cristal. Pour étudier la stabilité des composés $XZrAs$ ($X= Cr, Mn, V$) dans leur structure énergétique la plus stable, on a calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre et on a comparé les résultats obtenus avec les conditions suffisantes de stabilité mécaniques pour un cristal cubique de Born [49-52] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{IV-21}$$

Les constantes élastiques C_{ij} de nos matériaux $XZrAs$ ($X= Cr, Zr, As$) citées dans le **Tableau IV.11** ci-dessus sont tous positifs et suivent les critères de stabilité de Born, donc nos matériaux sont mécaniquement stables. Les valeurs des coefficients C_{11} de tous les matériaux sont supérieurs aux coefficients C_{12} , C_{44} : $C_{11} > C_{12}$ et $C_{11} > C_{44}$ ce qui indique que ces matériaux présentent une grande résistance à la déformation par application d'une contrainte sur le plan (100) avec une polarisation sur la direction $\langle 100 \rangle$ qu'une résistance à la déformation par application d'une contrainte sur le même plan avec une polarisation suivant la direction $\langle 010 \rangle$.

Le module de *Young* Y est un critère de la rigidité d'un solide, plus sa valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans nos calculs la valeur du module de *Young* du composé $MnZrAs$ (**330.137 GPa**) est plus élevée que celle de $CrZrAs$ (**104.026 GPa**) qui est elle-même supérieure à celle de $VZrAs$ (**91.268 GPa**) de là, on peut conclure que le matériau $MnZrAs$ est le plus rigide des matériaux. Le module de cisaillement (G) du matériau $MnZrAs$ a la plus grande valeur en effet on trouve (170.595 GPa) alors que pour $CrZrAs$ G est égal à (39.052 GPa) et $G = 91.268$ GPa pour $VZrAs$. Les valeurs de ce module diminuent allant de Mn vers Cr vers V. Donc on peut conclure que les module de rigidité Y et de cisaillement G augmentent avec l'augmentation du nombre atomique des atomes de V à Cr vers Mn. Le facteur d'anisotropie A est un paramètre important de mesure du degré de l'anisotropie d'un matériau si A est supérieur à 1, le matériau est dit anisotrope si non il n'est pas anisotrope. Selon le **Tableau IV.11**, les valeurs de A des deux matériaux $CrZrAs$ et $MnZrAs$ sont supérieurs à 1 ce qui indique que ces composés ferromagnétiques présentent un comportement anisotropique. Le facteur d'anisotropie A (**Tableau IV.11**) calculé pour le troisième matériau $VZrAs$ est inférieur à 1 ce qui signifie que ce composé n'est pas

anisotropique. Concernant le coefficient de Poisson ν , ce paramètre est compris dans l'intervalle de valeurs $[-0,1, 0,5]$ [28]. Les valeurs obtenues de ν sont de 0,33, 0,32 et 0,398 GPa, respectivement pour les matériaux CrZrAs, MnZrAs, VZrAs et sont supérieurs à 1/3 pour CrZrAs et VZrAs ce qui indique que ces deux matériaux sont rigides et résistent à une contrainte de cisaillement alors que $\nu < 1/3$ pour le composé MnZrAs donc il est fragile selon Frantsevich et al.[45] (Si $\nu > 1/3$ le matériau est dur si $\nu < 1/3$ il est fragile).

La valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile du comportement fragile des matériaux est égale à 1,75, c'est à dire, si $B/G > 1.75$ le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile, nos composés XZrAs (X= Cr, Mn, V) ont des valeurs du rapport B/G égales à 2.632, 0.606 et 4.603 respectivement donc on peut dire que les deux matériaux CrZrAs et VZrAs sont classés comme matériaux ductiles et le matériau MnZrAs est un matériau fragile, le rapport B/G est selon de croissance suivant : $B/G(\text{VZrAs}) > B/G(\text{CrZrAs}) > B/G(\text{MnZrAs})$ [14.15], B/G augmente avec l'augmentation du numéro atomique tout à fait comme la croissance du facteur de Poisson pour ces matériaux. La pression de Cauchy C' a pour valeurs 38.047 GPa, -180.977 GPa et 95.8023 pour CrZrAs, MnZrAs et VZrAs respectivement. On remarque la pression de Cauchy de MnZrAs est négative ce qui signifie que ce matériau est fragile alors que celle des deux matériaux CrZrAs et VZrAs sont positives donc ces matériaux sont ductiles, C' suit le même ordre de croissance que celui des grandeurs B/G et ν : $C'(\text{VZrAs}) > C'(\text{CrZrAs}) > C'(\text{MnZrAs})$. Enfin, les facteurs de Lamé sont représentés sur le **Tableau IV.11** :

Tableau IV.12 : Facteurs de Lamé : λ (GPa) et μ (GPa) .

Composés	λ	μ
CrZrAs	19.231	38.462
VZrAs	21.739	32.258

Le premier coefficient de Lamé est λ n'a pas de signification physique mais il sert à simplifier la loi de Hooke matricielle IV-1, le deuxième coefficient est μ , il est aussi appelé module de cisaillement, on remarque qu'on a presque les mêmes valeurs de μ que celles de G calculées par les coefficients C_{ij} (**Tableau IV-11**)

Si μ est égale à $\mu = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ [53], le matériau est isotrope, concernant nos matériaux cette condition n'est pas remplie donc ils ne sont pas isotropes.

IV.5.3. Température de Debye θ_D et vitesses d'ondes élastiques :

Etant donné le calcul des modules d'Young Y , de compressibilité B et de cisaillement G , on peut obtenir la température de Debye, les vitesses de propagation du son longitudinale, transversale, et moyenne, à partir des équations de Navier [54,55] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{IV-22}$$

ρ est la densité du composé

La température de Debye θ_D est la température du mode de vibration normal le plus élevé d'un cristal, elle relie les propriétés élastiques aux propriétés thermodynamiques telles que la dilatation thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'enthalpie du réseau... Une des méthodes standard de calcul de la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est la relation suivante [56-59]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{1}{V_a} \right) \right]^{1/3} v_m \quad \text{IV-23}$$

$$V_a = \frac{M}{N_A \rho} \quad \text{IV-24}$$

Avec h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, V_a volume atomique N_A le nombre d'Avogadro, n le nombre d'atomes par motif et M la masse molaire.

A basses températures, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. On a calculé la température de fusion également en utilisant l'équation suivante pour les métaux cubiques [60] :

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \quad \text{IV-25}$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués sur le **Tableau IV.13**. Il est à noter qu'il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos

résultats. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

Aussi il est intéressant de comparer la vitesse du son v_s dans nos matériaux. Un matériau qui a un module d'Young grand la vitesse du son y est grande.

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad \text{IV-26}$$

Tableau IV.13: ρ (g/cm^3), vitesses de propagation du son longitudinal, transversale et vitesse moyennes du son v_l , v_t et v_m et v_s respectivement (m/s), les températures de Debye θ_D (K) et les températures de fusion des composés XZrAs (X= Cr, Mn, V).

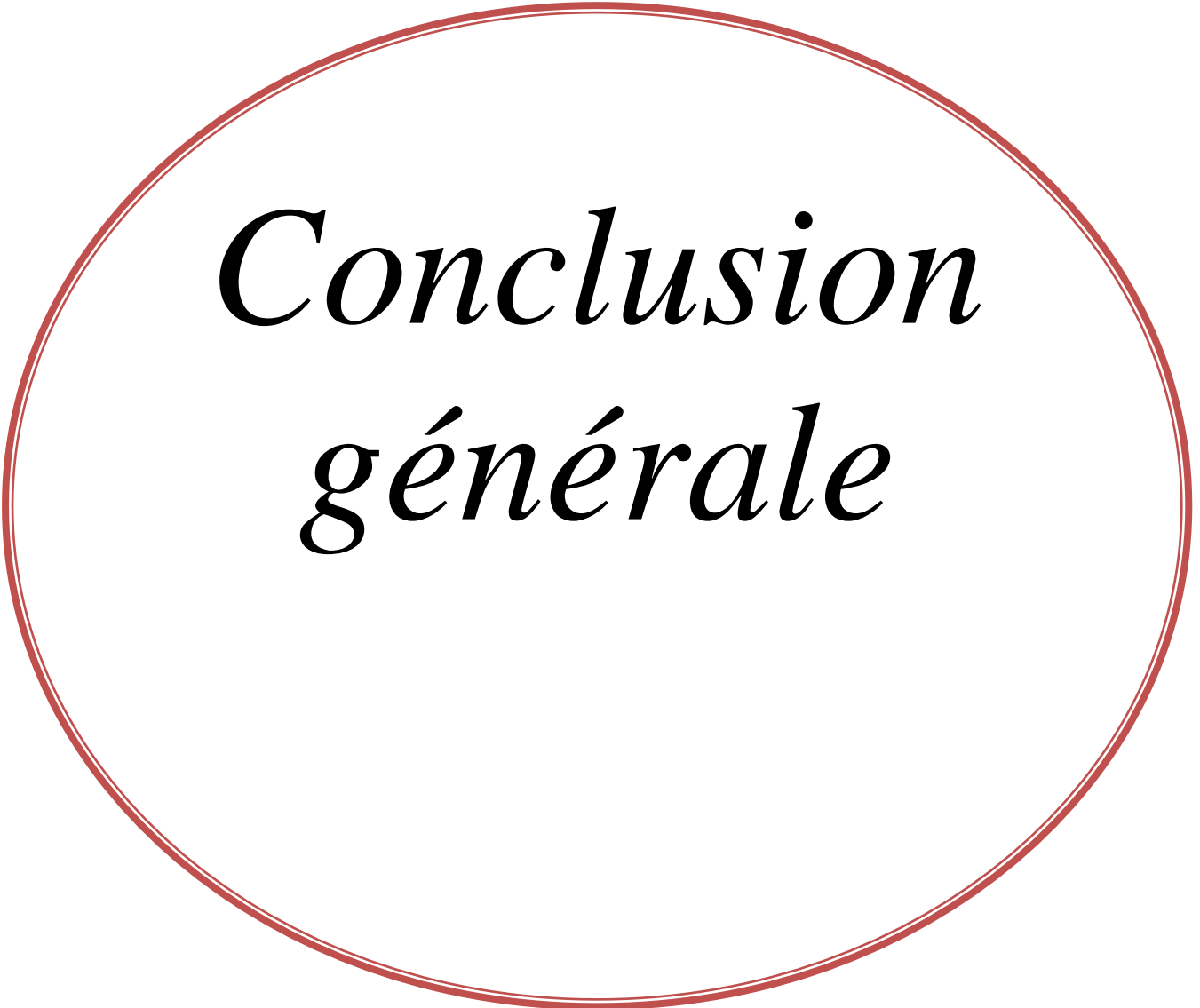
Composé	ρ (g/cm^3)	v_l (m/s)	v_t (m/s)	v_m (m/s)	θ_D	$T_m \pm 300K$	v_s
CrZrAs	6.25	4978	2499	2275	312.49	$718.81 \cdot 10^3$	7.1765
MnZrAs	6.41	6604	5159	2009	451.05	$1129.79 \cdot 10^3$	4.0797
VZrAs	6.311	5540	2274	2550	288.54	$1272.76 \cdot 10^3$	3.8029

Références :

- [1] P.Hohenberg and W.Kohn ,phys.rev.136 B864 (1964)
- [2] P.Blaha, K.Schwarz, K.Madsen, G., Kvasnicka, D., Luitz, J.:WIEN2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology, Austria (2001)
- [3] D.Singh: Planes Waves. Kluwer Academic, Pseudopotentials and the LAPW Method (1994)
- [4] J.Slater : Suggestions from solid-state theory regarding molecular calculations. J.Chem. Phys.43,S228-S(1965)
- [5] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. Phys.Rev.Lett.77,3865(1996)
- [6] W.kohn and L.J.Sham, phys.Rev.140 , A1133 (1965)
- [7] W. Kohn, Phys. Rev. A 34, 737, (1986)
- [8] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51, 1888 (1983)
- [9] Özdemir, E.G., Merdan, Z.: Comparisons of half-metallic results of Al_{0.75}Co_{0.25}Sb diluted magnetic semiconductor with generalized gradient approximation (GGA) and Tran Blaha modified Becke-Johnson potential methods. Physica B 581, 411841 (2020)
- [10] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944)
- [11] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13, 5188, (1976)
- [12] J. D. Pack et H. J. Monkhorst ; Phys. Rev. B 16 1748 (1977)
- [13] S.Cottenier , “Density Functional Theory and the family of LAPW-methods: a step-by-step introduction” (K.U. Leuven, Belgium, ISBN: 90-807215-1-4 (2002)
- [14] E.G.Özdemir, Z.Merdan, First principle predictions on half-metallic results of MnZrX (X=In,Tl,C,Si,Ge,Sn,Pb,N,P,As,Sb,O,S,Se,Te) half-Heusler compounds. J. Magn. Mater. **491**, 165567 (2019)
- [15] E.G.Özdemir, Z.Merdan, First-principles calculations on half-metal ferromagnetic results of VZrAs and VZrSb half-Heusler compounds and Al_{1-x}M_xAs (M= Co, Fe and x = 0.0625, 0.125, 0.25) diluted magnetic. J. Alloys Compd. 807, 151656 (2019)
- [16] X.P.Wei, Y.D.Chu, X.W.Sun, J.B.Deng, Y.Z.Xing, Stability, electronic, magnetic and pressure effect of half-Heusler alloys CNaCa and SiNaCa: a first-principles study. Superlattices Microstruct. **74**, 70–77 (2014)
- [17] R.Ahmad, N.Mehmood: Theoretical investigations of properties of new half-Heusler compounds NiFeZ (Z = Si, Ge). J. Supercond. Nov. Magn. **31**, 1751–1759 (2018)
- [18] I.Skovsen, L.Bjerg, M.Christensen, E.Nishibori, B.Balke, C.Felser: Dalton Trans. **39**, 10154–10159 (2010)
- [19] G.E.Bacon, J.S., Plant: J. Phys. F. Met. Phys. **1**, 524–532 (1971)
- [20] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [21] E.Şaşıoğlu, L.M.Sandratskii, P.Bruno : Above-room-temperature ferromagnetism in half-metallic Heusler compounds NiCrP, NiCrSe, NiCrTe, and NiVAs : a first-principles study. J. Appl. Phys. **98**, 063523 (2005)
- [22] Kılıç, A., Kervan, N., Kervan, S.: Ab initio prediction of half-metallic ferrimagnetism in the MnTiZ (Z=S, Se, Te) half-Heusler compounds. J. Supercond. Novel Magn. **28**, 1767–1772 (2015)
- [23] S.Kervan, N.Kervan: Half-metallic properties of the CrZrZ (Z=In, Sn, Sb, and Te) half-Heusler compounds by ab-initio calculations. J. Supercond. Novel Magn. **30**, 657–664 (2017)
- [24] H.Z. Luo, F. Meng, H. Liu, J. Li, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang, Jou. Magn. Mag. Mat., 324 2127-2130. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.02.026> (2012)
- [25] Z. Merdan, E.G. Özdemir, The Electronic and Magnetic Properties of New Full-Heusler Compounds: M₂IrSi (M=Ti, Cr and Mn), GU. J. Sci 31(3) 940-952 (2018)

- [26] B. Liu, L.J. Wu, Y.Q. Zhao, L.Z. Wang, M.Q. Cai, A first-principles study of magnetic variation via doping vacancy in monolayer VS₂, *Jour. Mag.Magn. Mat.* 420 218– 224 (2016) . <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.038>.(2016)
- [27] Y.Q. Zhao, X. Wang, B. Liu, Z.L. Yu, P.B. He, Q. Wan, M.Q. Cai, H.L. Yu, Geometric structure and photovoltaic properties of mixed halide germanium perovskites from theoretical view, *Organic Electronics* 53 50–56(2018) <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2017.11.005>.
- [28] T.Ouahrani : Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés chalcopyrites par la méthode FP-LAPW. 2011. Thèse de doctorat.
- [29] I. Galanakis, P.H. Dederichs, *Phys. Rev. B* 66 174429 (2002)
- [30] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87 024420 (2013)
- [31] L. Bainsla, K.G. Suresh, *Appl. Phys. Rev.* 3 031101(2016)
- [32] M.J. Mehl, *Physical Review B : Condensed Matter* 47 -2493- 2500 (1993)
- [33] E.Schreiber, O.I.Anderson, N. Soga. *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York (1973)
- [34] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Teubner, Leipzig (1928)
- [35] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A*65 349 (1952)
- [36] W.Voigt: *Lehrbuch der kristallphysik:(mit ausschuss der kristalloptik)*, BG Teubner (1910)
- [37] A. Reuss, *Z. Angew, Math. Mech.* 9 -49(1929)
- [38] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, Methfessel et al.: *Intermetallics* 11-23 (2003)
- [39] C.Zener : *Elasticity and anelasticity of metals*, University of Chicago press (1948)
- [40] C.H.Jenkins, S.K.Khanna, *Mech.Matter* , 62-72. ISBN 0-12-383852-5(2005)
- [41] R.Hill, *Proc. Phys. Soc. London A*65 349 (1952)
- [42] Wai-Fah Chen and Da-Jian Han "Plasticity for Structural Engineers". J. Ross Publishing ISBN 1-932159-75-4 (2007)
- [43] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phy. Rev. B* 46 (1992) 6671. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [44] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bakuta, *Elastic constants and elastic moduli of metals and non-metals*, Kiev, p.286 (1982)
- [45] I.Frantsevich, F.Voronov, S. Bakuta : *Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals (In Russian)*. Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 288 (1982)
- [46] Y. Liu, W.C. Hu, D.J. Li, X.Q. Zeng, C.S. Xu, X.J. Yang, *Intermetallics* 31 257-263. (2012) <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.07.017>.
- [47] D.G. Pettifor, *Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics*, *Mat. Sci. Tech.* 8 345-349. (1992) <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>.
- [48] E.G.Ozdemir, Z. Merdan, *Mat. Res. Exp.* 6 086102(2019) <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab19fb>.
- [49] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendn, Oxford,(1956)
- [50] J. Wang. S. Yip. *Phys. Rev. Lett.* 71 -4182 (1993)
- [51] F.Mouhat, F.X.Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. *Phys. Rev. B* 90, 224104 (2014)
- [52] M.A.Ghebouli, T.Chihi, F.Dahmane, B.Ghebouli, R. Khenatac, *Structural, elastic and optoelectronic properties of Sr-based perovskite-type oxides SrXO₃ (M = Th, Zr) via first-principles calculations*. *Chin. J. Phys.* 56, 1515–1524 (2018)
- [53] S. Ahmad, M. Shafiq, R. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi and I. Ahmad, *J. Rare Earths* 36, 1106 (2018)
- [54] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, *Comput.Phys.Commun.* 158 , 57–72(2004)
- [55] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *J. Phys.: Condens. Matter* 20 -415218 (2008)
- [56] J.P. Watt, L. Peselnick, *J. Appl. Phys.* 51 -1525(1980)

- [57] E. Schreiber, O. L. Anderson, and N. Soga, Elastic Constants and Their Measurement (McGraw-Hill, New York) (1973)
- [58] S.A.Khandy and J.D.Chai; Journal of Applied Physics. 127, 165102 (2020);
Doi:10.1063/1.5139072
- [59] P.Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant. Physica B 293 (2001) 199-223 (2001)
- [60] M.E.Fine, L.D. Brown, and H.L. Marcus, Scr. Metall. 18, 951 (1984)



*Conclusion
générale*

Conclusion :

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) pour examiner les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Half-Heusler $XZrAs$ ($X = Cr, Mn, V$). Selon ces calculs, l'état énergétique le plus stable est dans la structure du type un (1) dans la phase ferromagnétique pour tous les composés. Dans la phase de type trois (3), concernant les matériaux $CrZrAs$ et $MnZrAs$, les électrons des canaux à spin majoritaires présentent un comportement semi-conducteur et les canaux d'électrons à spins minoritaires présentent un comportement métallique dans ils sont des semi-métaux alors que le troisième matériau $VZrAs$ est un matériau métallique vu que les deux canaux des électrons de spins majoritaires et de spins minoritaires présentent un chevauchement entre les deux bandes de conduction et de valence dans le niveau de Fermi. Les interactions covalentes peuvent être les principales causes de l'énergie. Les moments magnétiques totaux des composés $XZrAs$ ($X = Cr, Mn, V$) sont égaux à $3 \mu_B$, $2 \mu_B$ et $0,24 \mu_B$, respectivement, on remarque qu'ils sont entiers.

Les propriétés élastiques ont été étudiées pour déterminer la résistance des matériaux à la pression hydrostatique et la stabilité élastique de nos composés. Selon les calculs des constantes élastiques, les trois composés $XZrAs$ ($X = Cr, Mn, V$) sont mécaniquement stables. Les deux matériaux $CrZrAs$ et $MnZrAs$ sont des matériaux ductiles alors que le matériau $VZrAs$ est un matériau fragile. Les composés $CrZrAs$ et $MnZrAs$ sont de véritables ferromagnétiques semi-métalliques. Par conséquent, ces composés sont des matériaux pratiques pour les applications en spintronique.

Publication



Mechanical Stability, Electronic, and Magnetic Properties of XZrAs (X = Cr, Mn, V) Half-Heusler Compounds

H. Mokhtari¹ · L. Boumia² · M. Mokhtari^{2,3} · F. Dahmane^{2,4} · D. Mansour⁵ · R. Khenata⁴

Received: 14 February 2023 / Accepted: 7 April 2023

© The Author(s), under exclusive licence to Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2023

Abstract

The structural, half-metallic, and elastic characteristics of XZrAs (X = Cr, Mn, and V) half-Heusler compounds were theoretically calculated using the WIEN2k code. For the term of the potential exchange and correlation (XC), we calculated structural, electronic, and magnetic properties using the generalized gradient approximation (GGA). The type I arrangement in ferromagnetic (FM) phases is more energetically stable than other type arrangements in all compounds. The spin-up electrons of both XZrAs (X = Cr, Mn) half-Heusler compounds in the type III structure are semiconducting with energy gaps, whereas the spin-down electrons are metallic. Research has also been done on the VZrAs compound, which exhibits metallic characteristics in both type I and type III structures. XZrAs (X = Cr, Mn, and V) half-Heusler compounds are elastically stable and ductile, according to calculated Cij elastic constants. Finally, at equilibrium lattice constants $a = 6.1196 \text{ \AA}$ for MnZrAs and 6.142 \AA for CrZrAs, real half-metal ferromagnetic materials (HMF) were produced from XZrAs (X = Cr, Mn) half-Heusler compounds within $3 \mu_B$ and $2 \mu_B$, respectively.

Keywords Heusler alloys · Spintronic · Magnetic materials, Electronic properties

1 Introduction

In physics, materials with half-metallic characteristics are extremely important. And this is after de Groot's theoretical realization in 1983, which ushered in a revolution [1]. Several efforts have been made to comprehend, study, and realize

new half-metallic materials. One of the primary reasons for this contribution is the effective use of half metals in spintronic device applications [2, 3], such as the magnetic random access memory (MRAM) [4]. Half metals have features in that they have metallic behavior for the majority-spin channel at Fermi level, but insulating/semiconducting behavior for the minority-spin channel, the total magnetic moment is an integer, which is another property of half metals. Half-metallic materials are classified into two types: complete half metals with 100% spin polarization at the Fermi level and half-metallic materials with a limited density of states at the Fermi level and less than 100% spin polarization [5].

Theoretically, several materials, including ferromagnetic metallic oxides [6], diluted magnetic semiconductors [7], and full-Heusler compound [8, 9], have been found to include half-metallic elements.

The fascinating physical characteristics of the Heusler compounds for applications in spintronic, optoelectronic, and thermoelectric systems have generated a great deal of interest since their discovery in 1903 [10].

Half-Heusler compounds are ternary intermetallic compounds with the general composition XYZ. In this class, X and Y stand for transition metals with d electrons, and Z stands for an element with sp electrons. Half-Heusler alloys

✉ M. Mokhtari
mohamed.mokhtari@yahoo.fr

¹ Laboratoire des études physico-chimiques, Université de Dr Moulay Tahar, Saida, Algeria

² Laboratoire de Modélisation et de Simulation des propriétés magnétique des Hétéro Structure (LPMH), Faculté des Sciences et de la Technologie, Tissemsilt University, 38000 Tissemsilt, Algeria

³ Laboratoire d'Etudes Physique des Matériaux, Université des Sciences et de La Technologie USTO-MB, BP 1505 El M'Naouar, Oran, Algeria

⁴ Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

⁵ Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M), Université de Mostaganem Abdelhamid Ibn Badis, B.P. 227, 27000 Mostaganem, Algeria

are one of the most important centers of research for half-metallic materials. Half-Heusler compounds were projected to be half metals in large numbers [11, 12]. The structural, magnetic, electrical, and elastic properties of half-Heusler compounds draw a lot of attention. They play a crucial role in a variety of fields of technology due to their various physical features. The half-Heusler based on zirconium and arsenic is one of the most investigated [13, 14]. In recent years, a variety of methods have been used to investigate Zr-based and As-based half-Heusler alloys.

Some As- and Zr-based half-Heusler compounds have been theoretically and experimentally investigated for structural, electronic, thermoelectric, half-metallic, and elastic properties such as FeZrX (X=P, As, Sb, and Bi) [15] and MnZrX (X=In, Tl, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, P, As, Sb, O, S, Se, Te) half-Heusler compounds [13], VZrAs and VZrSb half-Heusler compounds, and $Al_{1-x}M_xAs$ (M=Co, Fe and $x=0.0625, 0.125, 0.25$) diluted magnetic semiconductors [14].

We used density functional calculations to look into the physical properties of XZrAs (X=Cr, Mn, V) compounds, such as electronic, magnetic, and elastic properties. The rest of the paper is organized as follows: in Sect. 2, we describe the method and the calculations in detail. In Sect. 3, we present and discuss the results, followed by a conclusion in Sect. 4.

2 Calculation Method

The first-principles calculation with full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) [16, 17] as implemented in the WIEN2K package [18] is used in our calculation. In this method, non-overlapping muffin-tin (MT) spheres are distributed in space that is separated by an interstitial region [19]. Each atom is encircled by a hypothetical sphere as the computations are being done, MT [19]. To do the potential calculations of atoms more precisely, the radii of the muffin-tin spheres should be properly determined [19]. Using the generalized gradient approximation with spin polarization (GGA) [20], the space is divided into non-overlapping MT spheres separated by an interstitial region.

The wave functions of the muffin-tin spheres were approximated by the spherical harmonic functions, while the wave functions of interstitial regions of the muffin-tin model were modeled with Fourier series. For the wave function expansion inside the muffin-tin spheres, the maximum value of angular momentum used in this method is $l_{\max}=10$. To control the convergence of the basis set, we take a cut-off parameter $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max}=7$ (R_{MT} is the smallest muffin-tin sphere radius and K_{\max} is the largest reciprocal lattice vector used in the plane wave expansion within interstitial region). The energy threshold between the core and the valence states and k points were set to -7 Ryd and 1000 respectively. The magnitude of largest vector in the charge density Fourier

expansion used is $G_{\max}=14(\text{a.u.})^{-1}$. The calculations continue to ensure good convergence until the energy deviation is less than 0.00001 eV/atom.

3 Results and Discussions

a) Structural Properties

In this subsection, we present the results of the geometrical structure of the XZrAs (X=Cr, Mn, V) half-Heusler alloys as well as the lattice parameters, bulk modulus, the ground-state energies (E), and the formation energies (E_f). Compounds with the structure have the general formula XYZ and crystallize in non-centrosymmetric cubic MgAgAs (C1b) structure with Fm3m space group. There are five atomic arrangements in the conventional cubic unit cell: type1: 4a (0, 0, 0), 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4c (0.25, 0.25, 0.25); type2: 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4a (0, 0, 0), 4c (0.25, 0.25, 0.25); type3: 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4a (0, 0, 0), 4b (0.5, 0.5, 0.5); type 4: 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4a (0, 0, 0); and type5: 4b (0.5, 0.5, 0.5), 4c (0.25, 0.25, 0.25), 4a (0, 0, 0).

Some experimental studies show that the atomic disorderness influences half-Heusler structures [21]; as a result, investigation of XYZ compounds in the five possible arrangements is required. The crystalline structure (C1b) of this type of material is also discussed well in literature [22]. Using optimization process, the structural properties of the of XZrAs (X=Cr, Mn, V) alloys are predicted. Figure 1 presents the variation of the unit cell energy versus volume for five atomic arrangements as shown in Table 1.

The minimum energy on the E-V curve is the unit cell's ground-state energy, and the volume corresponding to the minimum is the optimized volume. The configuration of the type 1 is energetically the most stable arrangement of atoms because of its lowest energy. The structural lattice parameters are evaluated using this unit cell volume. Table 2 shows the structural parameters such as lattice constant a (\AA) and bulk modulus B at zero pressure using this unit cell volume. As it can be observed from Table 2, the lattice constant a of XZrAs compounds increases with increasing of the atomic size of the X element in XZrAs alloys in the following sequence: $a(\text{VZrAs}) < a(\text{MnZrAs}) < a(\text{CrZrAs})$. As Zr and As atoms are the same in the three compounds, this result can be easily explained by considering the atomic radii of Cr, Mn, and V: $R(\text{Cr})=1.42 \text{\AA}$, $R(\text{Mn})=1.40 \text{\AA}$, $R(\text{V})=1.35 \text{\AA}$. Furthermore, there are many different types of X atoms, and their radii vary greatly. Changes in atom radius do not directly determine which structure type is more appropriate. The lattice constants and the volumes of the compounds increase as the radius of the atoms increases. In our research, we discovered that different compounds with different atom radii have the same type of structure.

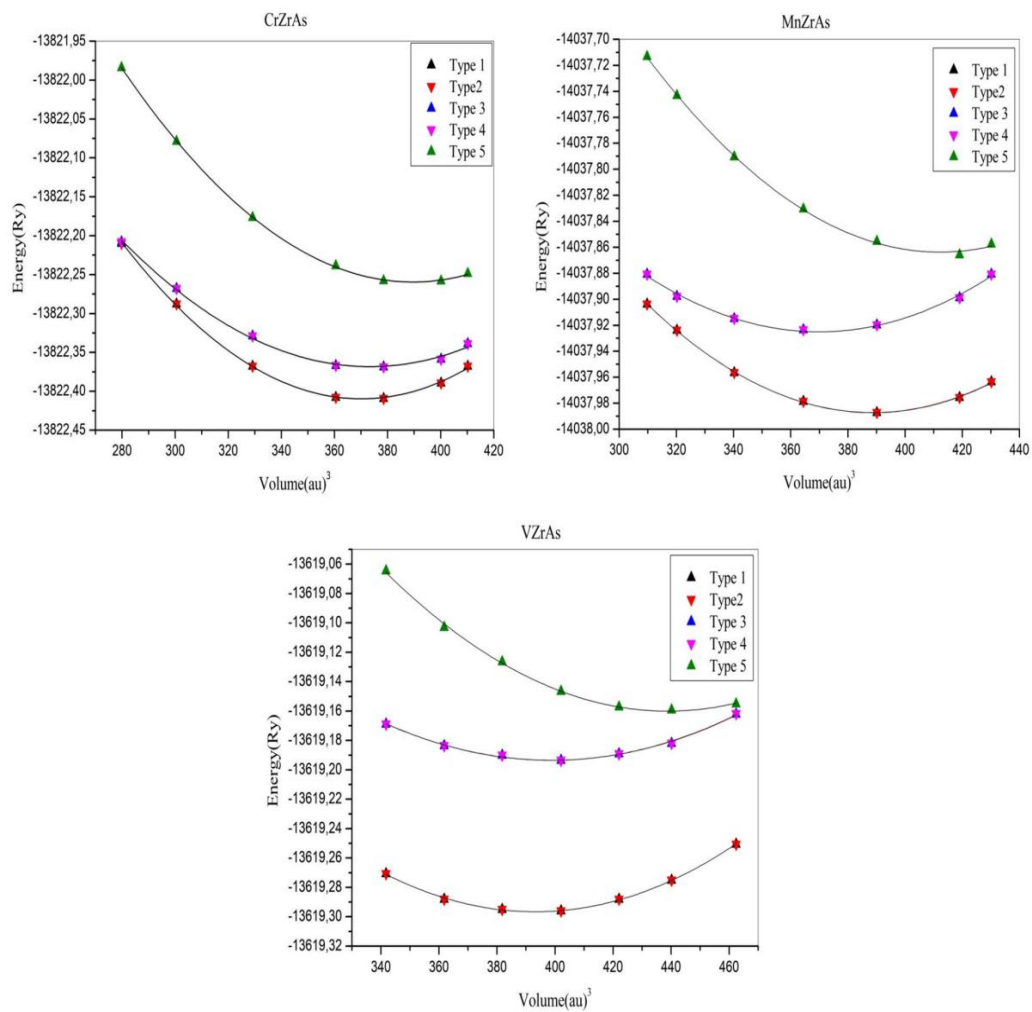


Fig. 1 Variation of the total energy as a function of the unit cell volume of XZrAs (X=Cr, Mn and V) for five atomic arrangements

However, the effects of factors such as covalent and ionic binding, interatomic interactions, and the number of valence electrons on crystal structure arrangements have previously been studied [23, 24]. Meanwhile, the B values decrease in the following sequence: B (VZrAs) > B (MnZrAs) > B (CrZrAs) in reverse order to “ a .” According to the established connection between B and the lattice constants a : $B \propto V_0^{-1}$, where V_0 is the unit cell volume.

The stability of the hypothetical alloys can be refer by studying the formation energy (E_F). The energy formation expressed as:

$$E_F = E_{tot}^{XZrAs} - (E_X^{Bulk} + E_{Zr}^{Bulk} + E_{As}^{Bulk}) \tag{1}$$

where E_{tot}^{XZrAs} is the ground-state total energy of XZrAs (X=Cr, Mn, and V) half-Heusler alloys, and E_X^{Bulk} , E_{Zr}^{Bulk} , and E_{As}^{Bulk} correspond to the total energy per atoms. The

Table 1 Sites occupied by atoms X, Y, and Z in five phase arrangements

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5
X	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)
Y	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)
Z	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0, 0, 0)

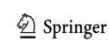


Table 2 Equilibrium lattice constant (a), bulk modulus (B), and ground-state energies (E) calculated for XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, and V}$) half-Heusler compound alloys within the five structural arrangements

		a (Å)	Volume	B (GPa)	Energy (Ry)	E_f (eV)
CrZrAs	Type1	6.1428	391.0621	89.9283	-13822.4106	-0.78
	Type2	6.1428	391.0618	89.9285	-13822.4106	-0.78
	Type3	6.2655	414.9613	46.6514	-13822.3747	-0.69
	Type4	6.2654	414.9438	46.6635	-13822.3747	-0.69
	Type5	6.6689	500.3845	25.2074	-13822.3041	-0.62
MnZrAs	Type1	6.1196	386.6419	95.5008	-14037.9831	-0.99
	Type2	6.1194	386.5929	95.6189	-14037.9831	-0.99
	Type3	5.9957	363.6193	112.6720	-14037.9734	-0.98
	Type4	5.9957	363.6193	112.6715	-14037.9734	-0.98
	Type5	6.4184	446.0814	49.3775	-14037.8689	-0.88
VZrAs	Type1	6.1133	385.4431	131.0816	-13619.2989	-1.29
	Type2	6.1133	385.4429	131.0828	-13619.2989	-1.29
	Type3	6.1358	389.7265	98.6819	-13,619.1947	-1.19
	Type4	6.1351	389.5853	99.3721	-13619.1948	-1.19
	Type5	6.4016	442.5966	68.1947	-13619.1570	-1.15

formation energy values differ according to the transition metals used, and the contributions of Cr, Zr, As, Mn, and V transition metals to the formation energies are as follows: -2101.135467 Ry, -7197.966236 Ry, -4521.980872 Ry, -2317.037465 Ry, -1898.056929 Ry, respectively, and the obtained formation energy is listed in Table 2. The formation energy was calculated for the five possible arrangements. The negative value of this energy for XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, and V}$) half-Heusler alloys confirms that these compounds are thermodynamically stable and can be experimentally synthesized.

b) Electronic Properties

To predict the electronic nature of XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) compounds, electronic band structure simulations are performed. Figures 2, 3, and 4 show the majority- and minority-spin (spin-up and spin-down) band structures for CrZrAs, MnZrAs, and VZrAs in type 1 and type 3 arrangements, along the high symmetry direction of the first Brillouin zone at the equilibrium lattice parameters. For type 3 arrangement, Fig. 2 and 3 show that CrZrAs and MnZrAs half-Heusler compounds had direct and indirect

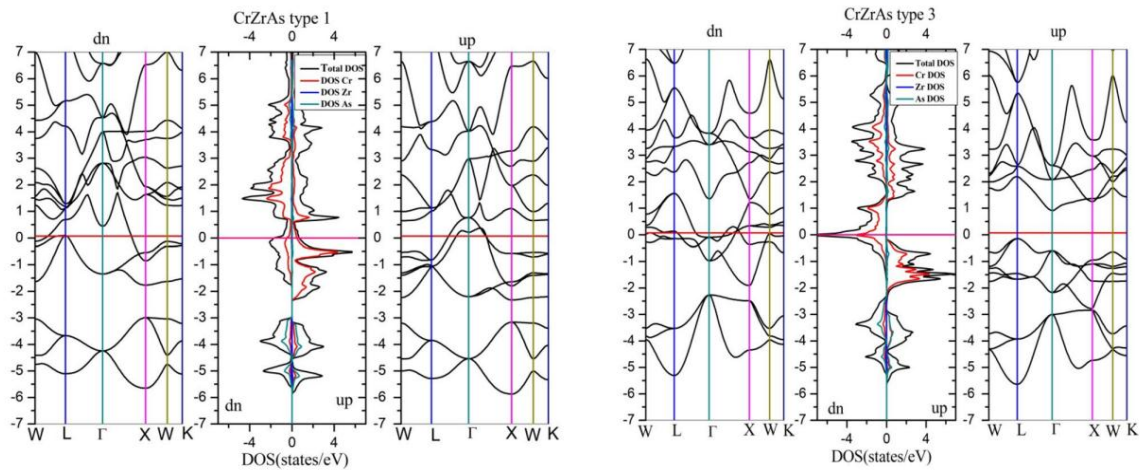


Fig. 2 Spin-polarized band structures and density of states (DOS) of majority spin (up) and minority spin (dn) of CrZrAs in type 1 and type 3 atomic arrangements by the GGA approach. The Fermi level is set to zero (red line)

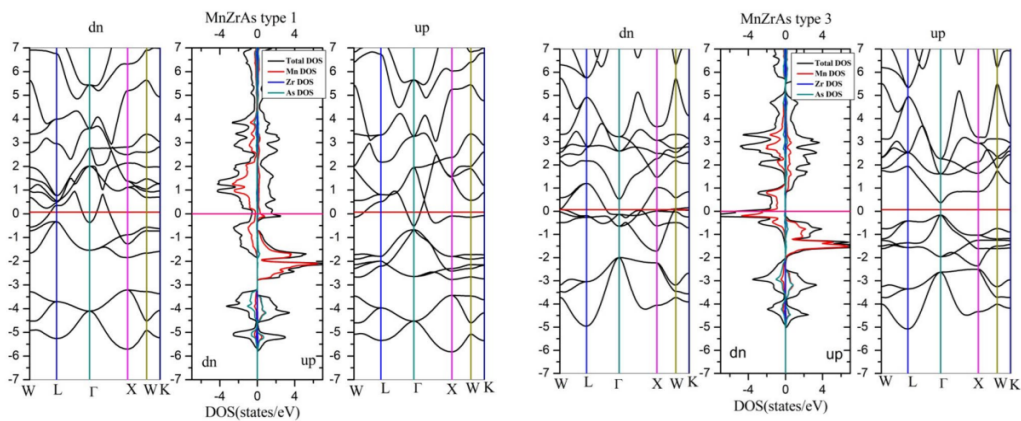


Fig. 3 Spin-polarized band structures and density of states (DOS) of majority spin (up) and minority spin (dn) of MnZrAs in type 1 and type 3 atomic arrangements by the GGA approach. The Fermi level is set to zero (red line)

band gaps in the spin-up channel, respectively. For CrZrAs, the maximum valence band is at the *L*-point, while the minimum conduction band is at the Γ -point. The energy values of the highest occupied band at the *L*-point and those of the lowest unoccupied band at the Γ -point for the CrZrAs and MnZrAs compounds can be used to determine the breadth of the indirect band gap seen in the majority-spin states. The band gap is caused by the significant exchange splitting of the Cr atoms and the covalent hybridization of the higher-valent transition element (Cr) with the lower valent transition element (Zr) [25–27].

As can be observed from these figures, for MnZrAs alloy the majority-spin states have a semiconductor character, whereas minority-spin states have a metallic nature. For MnZrAs, the band gap is produced by the maximum valence band (VBM) and the minimum conduction band (CBM) at Γ -point.

Figures 2, 3, and 4 show the total densities of states (DOSs) of the XZrAs (X = Cr, Mn, V) half-Heusler compounds. Although spin-down electrons intercept the Fermi level, there are clearly energy gaps in spin-up electrons. Because the first and second elements are transition metals

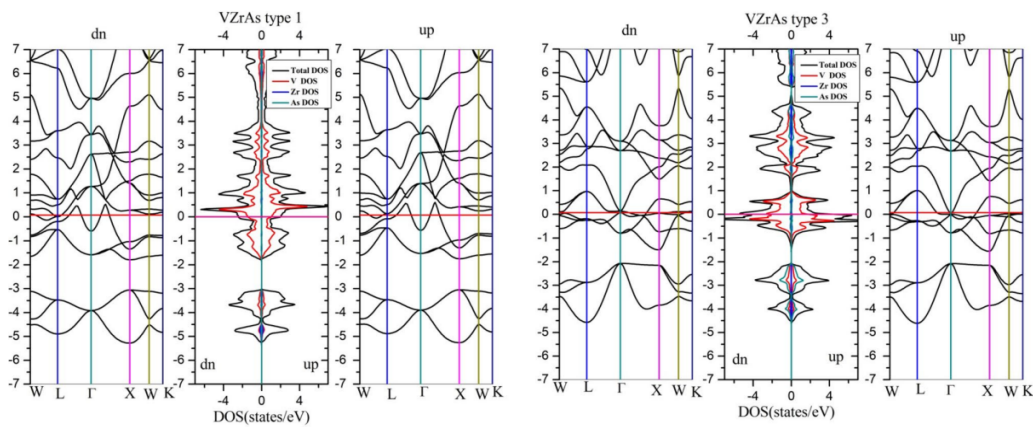


Fig. 4 Spin-polarized band structures and density of states (DOS) of majority spin (up) and minority spin (dn) of VZrAs in type 1 and type 3 atomic arrangements by the GGA approach. The Fermi level is set to zero (red line)

in half-Heusler compounds, they are expected to contribute the most to the density of states, while As elements are expected to contribute the least. The atomic total densities of states were drawn to see these contributions. As expected, the most contribution to DOS in regions near the Fermi energy level comes from the transition metals, while As elements contribute the most in regions far from the Fermi energy level. Additionally, the energy gap of the CrZrAs compound is indirect band gap (Γ -L) and that of MnCrAs has a direct band gap (Γ - Γ). It can be seen that the contributions in the conduction band come from the As element, whereas the main contributions in the valence band come from the Mn element. The transition metals Mn and Zr have d-orbitals as major carriers. The band gaps are explained as a result of d-d-orbitals in transition metals or covalent hybridizations between bonding and antibonding states.

For CrZrAs, the valence band maximum is -0.1394 eV, the conduction band minimum is 0.91181 eV, the band gap is 1.05121 eV, and the half-metallic band gaps is 0.1394 eV. For MnZrAs, the valence band maximum is -0.16205 eV, the conduction band minimum is 0.35697 eV, the band gap is 0.51902 eV, and the half-metallic band gaps is 0.16205 eV.

iii) Magnetic Properties

The calculated total and partial spin moments of XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) are listed in Table 3. The three XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) alloys with type 1 arrangement are all metallic, and have a total moment of $2.43 \mu_B$, $2.68 \mu_B$, and $-1.18 \mu_B$ respectively. While the alloys with type 3 arrangement have an integer total moment, except for VZrAs, which has a total moment of $0.24 \mu_B$. The total magnetic moment in the full-Heusler and half-Heusler alloys is submissive to the Slater–Pauling rule. For the full-Heusler alloy, it will be equal to $M_T = Z_T - 24$ and for the half-Heusler alloy, it will be $M_T = Z_T - 18$, where M_T is the total magnetic moment per unit cell and Z_T is the total number of valence electrons. The obtained values of the total magnetic moment of the CrZrAs and MnZrAs alloys by utilizing the GGA approximation are listed in Table 3. The CrZrAs and MnZrAs alloys have 15 and 16 valence electrons, respectively, which generate total magnetic moment of $3.00 \mu_B$ and $2.00 \mu_B$, respectively, according to the Slater–Pauling rule. The total magnetic moment of the CrZrAs alloy obtained is $2.00 \mu_B$ which is in excellent agreement with the value of the Slater–Pauling

rule, whereas the metallic behavior of the VZrAs alloy generates a deviation of the total magnetic moment from the Slater–Pauling value. In addition, we noted that the total magnetic moment of the two alloys is mainly contributed by the Cr and Mn sites, where these contributions are due to the large exchange splitting in the Cr and Mn atoms for the majority-spin and minority-spin channels. The local magnetic moments of each site are also listed in Table 3, where the Zr and As atoms have a negligible local magnetic moment with opposite sign in comparison with the Cr and Mn elements. This indicates that the magnetic moment of the Cr and Mn sites interacts in anti-parallel behavior with those of the Zr atoms.

iv) Mechanical Properties

In order to investigate the mechanical stability of XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) half-Heusler alloys, the obtained elastic constants of these alloys are presented in Table 4. From the elastic constants, the anisotropy factor A , Young’s modulus Y , and Poisson’s ratio ν are calculated since these are the most interesting elastic properties of any materials. Moreover, for a cubic crystal, there are only three independent elastic constants, C_{11} , C_{12} , and C_{44} . Hence, a set of three equations is needed to determine all these constants.

From symmetry, we have the following conditions: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{23} = C_{13}$; and $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. The necessary and sufficient mechanical stability conditions of the elastic constants for a cubic crystal are as follows [28–30]:

$$C_{11} - C_{12} > 0; C_{44} > 0; C_{11} + 2C_{12} > 0 \tag{2}$$

For XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) alloys, Table 4 shows that our elastic constants C_{ij} are all positive and follow the Born criteria, indicating mechanical stability. The C_{11} values (Table 4) of all compounds are higher than C_{12} and C_{44} , indicating a higher resistance to deformation by stress applied on the (100) plane with polarization in the $\langle 100 \rangle$ direction than the resistance to shape in the same plane with polarization in the $\langle 010 \rangle$ direction.

Our calculated elastic constants satisfy the above conditions and therefore, all XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) compounds are elastically stable.

For all XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, V}$) alloys, the Voigt approximation was used to calculate the bulk modulus and shear modulus

Table 3 Calculated total and partial magnetic moments (in μ_B) for XZrAs ($X = \text{Cr, Mn, and V}$) half-Heusler compounds

		M^X	M^{Zr}	M^{As}	$M^{\text{interstitial}}$	M^{tot}
CrZrAs	Type 1	2.59509	-0.25035	-0.04502	0.13801	2.43773
	Type 3	2.38522	0.15268	-0.02751	0.48850	3.0000
MnZrAs	Type 1	3.28826	-0.39066	-0.02961	-0.18763	2.68037
	Type 3	2.20232	-0.22180	0.00141	0.01050	2.0000
VZrAs	Type 1	-0.17252	0.01035	0.00395	-0.02362	-0.18184
	Type 3	-0.00215	0.14698	0.00110	0.09713	0.24306

Table 4 Elastic constants for XZrAs (X = Cr, Mn, and V) half-Heusler compounds

Compound	C ₁₁ (GPa)	C ₁₂ (GPa)	C ₄₄ (GPa)	B (GPa)	A (GPa)	Y	G	ν
CrZrAs	121.5320	93.4359	55.3892	102.801	3.94	104.026	39.052	0.331
MnZrAs	191.0730	59.4890	240.4660	103.350	3.65	330.137	170.595	0.32
VZrAs	215.2638	117.6388	21.8365	150.180	0.44	91.268	32.626	0.398

[31]. Bulk modulus *B* and Voigt shear modulus *S_v* for cubic structure can be calculated from the following equations:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

$$S_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \tag{3}$$

The elastic anisotropy *A* is an important parameter to measure the degree of anisotropy of materials [32]; *A* can be calculated by the following formula:

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

Mechanical parameters like *B* (bulk modulus), *G* (shear modulus), *Y* (Young's modulus), and *ν* (Poisson's ratio) define a material's resistance to uniaxial stress and provide information on its stiffness degree. The computed Young's modulus of CrZrAs compound is greater than that of MnZrAs and VZrAs compounds, indicating that CrZrAs alloy has elastic stiffness. Furthermore, due to the difference in cohesive forces between the materials, the shear modulus and Young's modulus are larger. We can define the solid stability using the *ν* (Poisson's ratio) value, for a stable solid this value ranging from -1.0 to 0.5 [33]. Table 4 reveals that the Poisson ratio values for XZrAs (X = Cr, Mn, V) alloys are 0.33, 0.32, and 0.39 respectively, indicating that all compounds are stable under shear stress. Furthermore, according to Frantsevich et al. [34], if this parameter's value is greater than 1/3, the material is ductile. Otherwise, it is brittle. We note that both CrZrAs and VZrAs compounds have a Poisson ratio more than 1/3, implying that the two alloys are ductile.

4 Conclusion

DFT calculations were used to investigate the electronic structure, magnetic, and elastic properties of XZrAs (X = Cr, Mn, V) half-Heusler compounds. According to these calculations,

- (a) The most stable state energetically is type 1 in the ferromagnetic phases of all compounds.
- (b) The majority of electrons exhibit semiconducting behavior with energy gaps; the minority of electrons exhibit metallic behavior.

- (c) According to electronic charge densities, d-d and covalent interactions may be the primary causes of energy gaps in each compound.
- (d) The total magnetic moments of XZrAs (X = Cr, Mn, V) were obtained as 3 μ_B, 2 μ_B, and 0.24 μ_B, respectively.
- (e) The elastic properties were investigated for determining the resistance of materials and structural stability. According to these calculations, XZrAs (X = Cr, Mn, V) compounds are mechanically stable.
- (f) Both CrZrAs and MnZrAs compounds are true half-metallic ferromagnets.

Therefore, these compounds are convenient materials for using in spintronic applications.

Author Contribution H. Mokhtari, M. Mokhtari, and D. Fethallah: collected the data, analysis tools, wrote the paper. L. Boumia, D. Mansour, and R. Khenata: collected the data, performed the analysis. All authors have been personally and actively involved in substantial work leading to the paper, and will take public responsibility for its content.

Availability of Data and Materials The authors can confirm that all relevant data are included in the article.

Declarations

Competing Interests The authors declare no competing interests.

References

1. De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P., Buschow, K.: New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50 (2024)
2. Coey, J., Venkatesan, M., Bari, M.: Half-metallic ferromagnets. In: High magnetic fields, Springer pp. 377–96 (2002)
3. Žutić, I., Fabian, J., Sarma, S.D.: Spintronics: fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)
4. Boeck, J., Borghs, G.: Magnetoelectronics. *Phys. World* **12**, 27 (1999)
5. Alrahmaneh, M.J., Mousa, A.A., Khalifeh, J.M.: First principles study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr₂RhAl. *Physica B Condens. Matter* **552**, 227–235 (2019)
6. Szotek, Z., Temmerman, W.M., Svane, A., Petit, L., Stocks, G.M., Winter, H.: Half-metallic transition metal oxides. *J. Magn. Magn. Mater* **272–276**, 1816 (2004)
7. Dahmane, F., Tadjer, A., Doumi, B., Aourag, H.: First-principle calculations of structural, electronic, and magnetic properties of cubic Al1-x TM x N (TM = V, Cr, Mn, Fe). *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 2647–2654 (2014)
8. Amari, D., Mokhtari, M., Dahmane, F., Belfarh, T., Tabeti, A., Elkourti, M., Khenata, R.: A comparative study between Hg₂CuTi

Terms and Conditions

Springer Nature journal content, brought to you courtesy of Springer Nature Customer Service Center GmbH (“Springer Nature”).

Springer Nature supports a reasonable amount of sharing of research papers by authors, subscribers and authorised users (“Users”), for small-scale personal, non-commercial use provided that all copyright, trade and service marks and other proprietary notices are maintained. By accessing, sharing, receiving or otherwise using the Springer Nature journal content you agree to these terms of use (“Terms”). For these purposes, Springer Nature considers academic use (by researchers and students) to be non-commercial.

These Terms are supplementary and will apply in addition to any applicable website terms and conditions, a relevant site licence or a personal subscription. These Terms will prevail over any conflict or ambiguity with regards to the relevant terms, a site licence or a personal subscription (to the extent of the conflict or ambiguity only). For Creative Commons-licensed articles, the terms of the Creative Commons license used will apply.

We collect and use personal data to provide access to the Springer Nature journal content. We may also use these personal data internally within ResearchGate and Springer Nature and as agreed share it, in an anonymised way, for purposes of tracking, analysis and reporting. We will not otherwise disclose your personal data outside the ResearchGate or the Springer Nature group of companies unless we have your permission as detailed in the Privacy Policy.

While Users may use the Springer Nature journal content for small scale, personal non-commercial use, it is important to note that Users may not:

1. use such content for the purpose of providing other users with access on a regular or large scale basis or as a means to circumvent access control;
2. use such content where to do so would be considered a criminal or statutory offence in any jurisdiction, or gives rise to civil liability, or is otherwise unlawful;
3. falsely or misleadingly imply or suggest endorsement, approval, sponsorship, or association unless explicitly agreed to by Springer Nature in writing;
4. use bots or other automated methods to access the content or redirect messages
5. override any security feature or exclusionary protocol; or
6. share the content in order to create substitute for Springer Nature products or services or a systematic database of Springer Nature journal content.

In line with the restriction against commercial use, Springer Nature does not permit the creation of a product or service that creates revenue, royalties, rent or income from our content or its inclusion as part of a paid for service or for other commercial gain. Springer Nature journal content cannot be used for inter-library loans and librarians may not upload Springer Nature journal content on a large scale into their, or any other, institutional repository.

These terms of use are reviewed regularly and may be amended at any time. Springer Nature is not obligated to publish any information or content on this website and may remove it or features or functionality at our sole discretion, at any time with or without notice. Springer Nature may revoke this licence to you at any time and remove access to any copies of the Springer Nature journal content which have been saved.

To the fullest extent permitted by law, Springer Nature makes no warranties, representations or guarantees to Users, either express or implied with respect to the Springer nature journal content and all parties disclaim and waive any implied warranties or warranties imposed by law, including merchantability or fitness for any particular purpose.

Please note that these rights do not automatically extend to content, data or other material published by Springer Nature that may be licensed from third parties.

If you would like to use or distribute our Springer Nature journal content to a wider audience or on a regular basis or in any other manner not expressly permitted by these Terms, please contact Springer Nature at

onlineservice@springernature.com

Communications

- 1- **Investigation of structural electronic and magnetic properties of the half-heusler compound (FeTiSb)** ; H. Mokhtari, F. Saâdawi, M. Elkeurti, F.Z. Mokhtari ; 50th 1- IFF Spring School 2019 "Scattering! Soft, Functional and Quantum Materials" held at Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany, March 2019.
- 2- **Simulation d'une machine frigorifique à absorption avec le couple binaire H₂O-LiBr pour la climatisation solaire d'un immeuble »** ; F.Z.Mokhtari, H.Mokhtari, A.M.Mokhtari ; Première conférence nationale sur l'électrotechnique et les énergies renouvelable ; univ-Saida, Algérie, Novembre 2018
- 3- **Etude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du composé NiTiSb** ; H.Mokhtari, F.Saadaoui, M.El Keurti ; XIII èmes Journées des Sciences des Matériaux ; Univ- Oran1-Algérie, Mars 2020
- 4- **First principales study of structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of BaHfO₃** ; M.Benatia, A.Boudali, F.Saadaoui, F.Z.DrissKhidja, H.Mokhtari, M.Driss-khodja. XIII èmes Journées des Sciences des Matériaux ; Univ-Oran1-Algérie, Mars 2020

الملخص:

من أجل دراسة الخواص التركيبية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لمركبات نصف الهوسلر (XZrAs (X= Cr, Mn, V)، تم إجراء عملية حسابية أولية في إطار طريقة FP-LAPW. لإنجاز هذه المهمة، تم استخدام إمكانات GGA-PBE للتنبؤ بالخصائص الهيكلية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لهذه المركبات. تم العثور على معلمات الشبكة في اتفاق جيد مع البيانات النظرية والتجريبية الموجودة. يظهر الحساب أن مركبات (XZrAs (X=Cr, Mn, V تكون مستقرة طاقيًا في النوع الأول (1) ومن ثم مستقرة ميكانيكيًا. بعد دراسة هياكل نطاق الطاقة لهذه المواد، كان من الممكن استنتاج أن هذه المركبات عبارة عن مغناطيسات حديدية شبه معدنية، مع استقطاب دوراني قدره 100% على مستوى فيرمي. ومن المتوقع أيضا الخصائص المغناطيسية.

الكلمات المفتاحية DFT الهياكل الإلكترونية, نصف معدني, المغناطيسية المعدنية, سبنترونك FP-LAPW

« [Mechanical Stability, Electronic, and Magnetic Properties of XZrAs \(X=Cr, Mn, V\) Half-Heusler Compounds.](#) »

Résumé :

Afin d'étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Half-heuslers XZrAs (X= Cr, Mn, V), un calcul ab initio a été réalisé dans le cadre de la méthode FP-LAPW. Pour accomplir cette tâche, le potentiel GGA-PBE a été utilisé pour prédire les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques de ces composés. Les paramètres de réseau sont trouvés en bon accord avec les données théoriques et expérimentales existantes. Le calcul montre que ces composés XZrAs (X= Cr, Mn, V) sont énergétiquement stable dans le type un (1) et alors mécaniquement stables. Après l'étude des structures des bandes d'énergies de ces matériaux on a pu conclure que ces composés sont ferromagnétiques semi-métalliques, avec une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Les propriétés magnétiques sont également prédites.

« [Mechanical Stability, Electronic, and Magnetic Properties of XZrAs \(X=Cr, Mn, V\) Half-Heusler Compounds](#) »

Mots clés : DFT, Structures électroniques, Semi-métallique, ferromagnétique, Spintronique, FLAPW

Abstract :

In order to study the structural, elastic, electronic and magnetic properties of Half-heusler compounds XZrAs (X= Cr, Mn, V), an ab initio calculation was carried out within the framework of the FP-LAPW method. To accomplish this task, the GGA-PBE potential was used to predict the structural, elastic, electronic and magnetic properties of these compounds. The network parameters are found in good agreement with the existing theoretical and experimental data. The calculation shows that these compounds XZrAs (X= Cr, Mn, V) are energetically stable in the first type (1) and then mechanically stable. After the study of the structures of the energy bands of these materials it was possible to conclude that these compounds are semi-metallic ferromagnets, with 100% spin polarization at the Fermi level. Magnetic properties are also predicted.

« [Mechanical Stability, Electronic, and Magnetic Properties of XZrAs \(X=Cr, Mn, V\) Half-Heusler Compounds](#) »

Key words : DFT, Electronic structures, Half-metallic, ferromagnetic, Spintronic, FPLAW