

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 : Physique des matériaux**

Par :

**AMARI Djilali**

Thème :

**Etude ab initio des propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages Heusler à base de zirconium**



Thèse soutenue le 23 / 06 / 2021 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	M. Amara Kadda	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	M. Dahmane Fethellah	MCA	C. U. Tissemsilet	Rapporteur
03	M. Elkeurti Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	M. Mokaddem Allel	Prof.	C. U. Elbayadh	Examineur
05	M. DOUMI Bendouma	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
06	Melle. Boudia Keltouma	Prof.	C. U. Tissemsilet	Examineur

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail*

*Tout d'abord à mon père et ma mère,*

*à mes frères et mes sœurs*

*à ma femme et mes enfants « Abderrahmane, Oussama,  
Nour elhouda et Yasmine »*

*à mes meilleures amis*

*à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à ce travail*

---

## *Remerciement*

Cette thèse de doctorat a été réalisée à l'université Docteur Moulay Tahar de Saida (Algérie)

Tout d'abord je tiens à remercier « Allah » de m'avoir donné assez de courage, de patience, pour accomplir cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et mes remerciements particuliers à mon rapporteur M.FETHALLAH Dahmane, Maitre de Conférences au Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt, et à mon Co-rapporteur M. ELKEURTI Mohammed, Professeur à l'université Docteur Moulay Tahar de Saida pour ses encouragements et conseils.

Mes remerciements vont aussi à M. AMARA Kadda, Professeur à l'université Docteur Moulay Tahar de Saida pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.

Je tiens également à remercier les membres de jury, M. MOKADDEM Allel, Professeur au Centre Universtaire Elbayadh, M. DOUMI Bendouma, Professeur à l'université Docteur Moulay Tahar de Saida, Melle. BOUDIA Keltouma, Professeur à l'université El-wancharissi de Tissemsilt. Qui ont accepté d'examiner mon travail et de faire partie de jury.

Je tiens à remercier tous particulièrement Mon confrère Mr MOKHTARI Mohamed, Maitre de conférences au Centre Universitaire El-wancharissi de Tissemsilt, Pour tout ce qu'il a fait pour finir ce travail.

Je remercie aussi tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à ma formation.

## Table des Matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	<b>01</b>
<i>Bibliographie</i> .....	<b>03</b>
<b>CHAPITRE I PROPRIETES DES ALLIAGES HEUSLER</b> .....	<b>04</b>
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2. Les type des alliages Heusler</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.1. Alliages half-Heusler</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.1.1. propriétés structurales</b> .....	<b>05</b>
<b>I.2.1.2. Structure électronique</b> .....	<b>07</b>
<b>I.2.1.3. Le Magnétisme et alliages half-Heusler</b> .....	<b>10</b>
<b>I.2.1.3.1 Ferromagnétisme semi-métallique et la règle de Slater Pauling</b> ...	<b>11</b>
<b>I.2.2. Alliages full-Heusler</b> .....	<b>13</b>
<b>I.2.2.1 propriétés structurales</b> .....	<b>13</b>
<b>I.2.2.2. structure électronique</b> .....	<b>15</b>
<b>I.2.2.3. Le Magnétisme et alliages Heusler</b> .....	<b>17</b>
<b>I.2.2.3.1 Ferromagnétisme semi-métallique et la règle de Slater Pauling</b> ...	<b>17</b>
<b>I.2.3. Alliages Inverse Full-Heusler</b> .....	<b>20</b>
<b>I.2.4. Alliages Heusler de type LiMgPdSn</b> .....	<b>22</b>
<i>Bibliographie</i> .....	<b>24</b>
<b>CHAPITRE II THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)</b> ....	<b>28</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2. Équation de Schrödinger</b> .....	<b>29</b>
<b>II.3. Unités atomiques</b> .....	<b>33</b>
<b>II.4. Approximation des noyaux fixés (Born-oppenheimer)</b> .....	<b>36</b>
<b>II.5. Approximation des électrons indépendants (Hartree)</b> .....	<b>37</b>
<b>II.6. la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	<b>39</b>
<b>II.6.1. Énergie totale de l'état électronique fondamental</b> .....	<b>39</b>

## Table des Matières

---

<i>II.6.2. Théorème de Hohenberg – Kohn</i> .....	40
<i>II.6.3. Équations de Kohn – Sham</i> .....	41
<i>II.6.4. L'approximation de la densité locale (LDA)</i> .....	43
<i>II.6.4.1. Énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons</i> .....	43
<i>II.6.4.2. Le gaz d'électrons comme approximation locale d'un matériau réel.</i>	45
<i>II.6.4.2. Le potentiel d'échange et de corrélation</i> .....	46
<i>II.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)</i> .....	47
<i>II.6.6. approximation de Becke-Johnson (mBJ)</i> .....	47
<i>II.6.7. Calculs auto-cohérents</i> .....	48
<i>II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</i> .....	50
<i>II.7.1. la méthode des ondes planes augmentées (APW)</i> .....	50
<i>II.7.2. la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)</i> .....	53
<i>II.8. Le code WIEN2k</i> .....	55
<i>II.8.1 sous programmes de bases</i> .....	55
<i>Bibliographie</i> .....	55
	57
<b>CHAPITRE III RESULTAT ET INTERPRETATIONS</b> .....	
<i>3.1. Introduction</i> .....	60
<i>3.2. Détails de calcul</i> .....	61
<i>3.3. Propriétés structurales</i> .....	61
<i>3.4. Propriétés électroniques</i> .....	62
<i>3.5. Propriétés magnétiques</i> .....	66
<i>Bibliographie</i> .....	74
	77
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	
<b>PUBLICATION</b> .....	80
	82

## *Liste des abréviations*

---

<i>CFC</i>	<i>Cubique à faces centrées</i>
<i>RE</i>	<i>Terre rare</i>
<i>HMF</i>	<i>Demi métallique ferromagnétique</i>
<i>DFT</i>	<i>Théorie fonctionnelle de la densité</i>
<i>LDA</i>	<i>Approximation de la densité locale</i>
<i>GGA</i>	<i>Approximation du gradient généralisé</i>
<i>mBJ</i>	<i>Approximation de Becke-Johnson modifiée</i>
<i>APW</i>	<i>Méthode des ondes planes augmentées</i>
<i>LAPW</i>	<i>Méthode des ondes planes augmentées linéarisée</i>
<i>HH</i>	<i>Semi-métallique</i>
<i>FP-LAPW</i>	<i>Méthode des ondes planes augmentées linéarisées basé sur le potentiel complet</i>
<i>DOS</i>	<i>Densité d'états électronique</i>

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b>	Les trois types $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ des alliages Half-Heusler.....	<b>06</b>
<b>Figure 1.2</b>	Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb semi-conducteur. (a).. Le sous-réseau covalent de zinc-blende $[CoSb]^{4-}$ est formé à partir des états atomiques Co et Sb, (b) les orbitales hybrides $[CoSb]^{4-}$ interagissent avec $Ti^{4+}$ .	<b>08</b>
<b>Figure 1.3</b>	Les alliages Half-Heusler ne présentent qu'un seul sous-réseau..... magnétique	<b>10</b>
<b>Figure 1.4</b>	Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) d'un..... métal (spin polarisé), (c) d'un ferromagnétique et (d) d'un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique	<b>11</b>
<b>Figure 1.5</b>	Moment magnétique de spin total en fonction du nombre total d'électrons. de valence pour plusieurs alliages half-Heusler	<b>12</b>
<b>Figure 1.6</b>	(a) la structure rock salt, (b) la structure zinc blend et leur relations avec la structure full Heusler (c).	<b>13</b>
<b>Figure 1.7</b>	(a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de (1/4, 1/4,.. 1/4) par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl	<b>14</b>
<b>Figure 1.8</b>	Illustration schématique de l'hybridation de $Fe_2VAI$ . (a) L'hybridation d'un atome de $Fe$ et $Al$ est montrée. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de $V$ et second atome	<b>15</b>
<b>Figure 1.9</b>	Les composés $X_2YZ$ Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui..... peuvent être couplés ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement	<b>16</b>
<b>Figure 1.10</b>	Moment magnétique de spin total en fonction du nombre total d'électrons. de valence pour plusieurs alliages Full-Heusler	<b>17</b>
<b>Figure 1.11</b>	Diagramme orbital moléculaire de $Co_2MnSi$ .....	<b>18</b>
<b>Figure 1.12</b>	La structure inverse full- Heusler de type $Hg_2CuAl$ .....	<b>20</b>
<b>Figure 1.13</b>	Moment total de spin calculé pour plusieurs composés « inverse Full Heuslers » étudiés dans	<b>21</b>

## Listes des figures

---

<b>Figure 1.14</b>	La structure Heusler de type $LiMgPdSn$ .....	22
<b>Figure 2.1</b>	Représentation schématique de la densité électronique, $n(r)$ dans un..... solide ou une molécule le long d'une direction donnée	46
<b>Figure 2.2</b>	Organigramme schématique pour trouver des solutions auto-cohérentes.... des équations de Kohn – Sham (équations 2.52–2.57).	50
<b>Figure 2.3</b>	Division d'une maille élémentaire dans les régions de muffins et la région. Interstitielle	51
<b>Figure 2.4</b>	Schéma représentatif des harmoniques sphériques .....	53
<b>Figure 3.1</b>	Structure des types $Hg_2CuTi$ et $Cu_2MnAl$ de $Zr_2CoZ$ ( $Z = Al, Ga$ .....)	64
<b>Figure 3.2</b>	Énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour le $Zr_2CoZ$ ... ( $Z = Al, Ga, In$ ).	65
<b>Figure 3.3 a</b>	les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires... (dn) de $Zr_2CoZ$ ( $Z=Al,Ga,In$ ) dans la structure $Hg_2CuMn$ , trouvées par l'approche mBJ	68
<b>Figure 3.3 b</b>	les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires... (dn) de $Zr_2CoZ$ ( $Z=Al,Ga,In$ ) dans la structure $Hg_2CuMn$ , trouvées par l'approche mBJ	69
<b>Figure 3.4</b>	DOS de $Zr_2CoZ$ ( $Z = Al, Ga, In$ ) en structure de type $Hg_2CuTi$ par les.... approches GGA et mBJ	70
<b>Figure 3.5 a</b>	les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires... (dn) de $Zr_2CoZ$ ( $Z=Al,Ga,In$ ) dans la structure $Cu_2MnAl$ , trouvées par l'approche GGA	72
<b>Figure 3.5 b</b>	les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires... (dn) de $Zr_2CoZ$ ( $Z=Al,Ga,In$ ) dans la structure $Cu_2MnAl$ , trouvées par l'approche mBJ	73
<b>Figure 3.6</b>	DOS de $Zr_2CoZ$ ( $Z = Al, Ga, In$ ) en structure de type $Cu_2MnAl$ par les.... approches GGA et mBJ	74



***Liste des tableaux***

<b><i>Tableau 1.1.</i></b>	Les positions des atomes dans trois arrangements atomiques possibles... pour les alliages semi-Heusler	<b>07</b>
<b><i>Tableau 1.2.</i></b>	Paramètre de maille et les moments magnétiques de spin calculés pour les..... composés Heusler de type $\text{LiMgPdSn}$ , où X est Co, obéissant à la règle de Slater-Pauling $M_t = Z_t - 24$ en utilisant la méthode FPLO	<b>23</b>
<b><i>Tableau 3.1.</i></b>	Type de structures de la famille Heusler.....	<b>63</b>
<b><i>Tableau 3.2.</i></b>	Paramètre de réseau $a$ (Å), le module de compressibilité $B_0$ (GPa), sa dérivée... $B_0'$ , l'énergie totale $E_{\min}$ (eV) et l'énergie de formation $\Delta H$ (Ryd) pour l'alliage Heusler $\text{Zr}_2\text{CoZ}$ ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )	<b>66</b>
<b><i>Tableau 3.3.</i></b>	Moments magnétiques locaux $\mu$ ( $\mu\text{B}$ ) des atomes à différents sites, moments.... magnétiques totaux $\mu_{\text{tot}}$ ( $\mu\text{B}$ ) et l'énergie de gap $E_g$ (eV) pour $\text{Zr}_2\text{CoZ}$ ( $Z = \text{Al},$ $\text{Ga}, \text{In},$ ) de type $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . Et de type $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ .	<b>76</b>

# *Introduction générale*

### **Introduction générale**

La recherche de nouveaux matériaux dans le domaine de la spintronique a conduit à la découverte de classe des composés Heusler, depuis plusieurs d'années.

Ces alliages semblent être les matériaux potentiels pour de nombreuses applications, En raison de leurs structure électronique intéressante, ce qui rend la conception des propriétés souhaitables, allant des ferromagnétiques semi-métalliques [1, 2] aux anti-ferromagnétiques [3] aux semi-conducteurs non magnétiques [4, 5], et même des supraconducteurs [6, 7], possibles. Au cours des dernières années, de nouveaux domaines d'applications ont émergé, comprenant les technologies environnementales, comme la thermoélectrique et les cellules solaires.

Une compréhension générale de la relation entre les structures des atomes et les propriétés électroniques et magnétiques est une condition préalable nécessaire à la conception de matériaux. Les simulations numériques sont des outils importants pour la conception de nouveaux matériaux. Les nouveaux développements dans ce nouveau domaine sont rapportés du point de vue des spécialistes des matériaux.

Les premiers principales simulations, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et en particulier l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), se sont révélées être un outil fiable en physique de la matière condensée. Ces simulations ont un impact sur tous les domaines.

Parallèlement aux progrès de la technologie computationnelle qui se sont produits au cours de la dernière décennie, il y a eu d'importantes améliorations algorithmiques, en particulier pour les méthodes basées sur les ondes planes, pour certaines classes de matériaux, il est possible de simuler des systèmes contenant plusieurs centaines d'atomes dans une cellule unitaire.

Dans le présent travail nous nous intéressons à l'étude de l'alliage Full-Heusler à base de Zirconium  $Zr_2YZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ). Nous focalisons sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques afin de confirmer l'utilisation de ces alliages ou non dans le domaine de la spintronique.

Dans le chapitre un, nous présentons une étude bibliographique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de base des différents types d'alliages Heusler. Nous expliquons l'origine de la bande interdite (gap) dans les alliages half-Heusler et full-Heusler, ainsi que le

## *Introduction générale*

---

comportement de Slater-Pauling de ces alliages, ce qui est indispensable pour comprendre leurs propriétés électroniques et magnétiques. À la fin de ce chapitre, nous discutons les propriétés des autres familles Heusler dites : Alliages Inverse Full-Heusler et Alliages Heusler de type LiMgPdSn.

Dans le chapitre deux, nous rappelons les origines de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ses principes fondamentaux, quelques approximations nécessaires pour la DFT, ainsi que la méthode (FP-LAPW)

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des alliages Full-Heusler à base de Zirconium.

Nous terminons notre travail par une conclusion général qui résume les principaux résultats obtenus, et nous donnons quelques aperçus sur les extensions de la recherche dans ce vaste domaine.

### **Bibliographie**

- [1] Endo, K., Matsuda, H., Ooiwa, K., Iijima, M., Ito, K., Goto, T., et al. Anomalous Giant Magnetoresistance in Heusler-Type Alloys  $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Ga}$ . *Journal of the Physical Society of Japan*. 1997, 66, 1257-60.
- [2] Kawamiya, N., Nishino, Y., Matsuo, M., Asano, S. Electrical-resistance maximum near the Curie point in  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Ga}$  and  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Ga}$ . *Physical Review B*. 1991, 44, 12406.
- [3] Galanakis, I., Dederichs, P., Papanikolaou, N. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*. 2002, 66, 134428.
- [4] Galanakis, I., Dederichs, P., Papanikolaou, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*. 2002, 66, 174429.
- [5] Graf, T., Fecher, G.H., Barth, J., Winterlik, J., Felser, C. Electronic structure and transport properties of the Heusler compound  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, 42, 084003.
- [6] Barth, J., Balke, B., Fecher, G.H., Stryhanyuk, H., Gloskovskii, A., Naghavi, S., et al. Thermoelectric properties of  $\text{CoTiSb}$  based compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, 42, 185401.
- [7] Gofryk, K., Kaczorowski, D., Plackowski, T., Leithe-Jasper, A., Grin, Y. Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases  $\text{R}_2\text{PdZ}$  and  $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{Z}$  ( $\text{Z} = \text{Sb, Bi}$ ). *Physical Review B*. 2005, 72, 094409

# *Chapitre I*

## *PROPRIETES DES ALLIAGES HEUSLER*

## I.1.Introduction

La famille des composés Heusler, du nom de von Heusler[1]. Incorpore un grand nombre d'éléments magnétiques présentant divers phénomènes magnétiques [2-5]. Les premiers alliages Heusler étudiés cristallisaient dans la structure  $L2_1$  qui se compose de 4 sous-réseaux cfc. Par la suite, les chercheurs découvrent qu'il était possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure  $C1_b$ ). Ces derniers composés sont souvent appelés alliages semi-ou Half-Heusler, tandis que les composés  $L2_1$  sont connus sous le nom d'alliages Full-Heusler.

En 1983 de Groot et ses collaborateurs [6] Prédissent en utilisant des calculs de structure électronique que le  $NiMnSb$ , classé comme un alliage «half- Heusler», devrait présenter des propriétés demi-métalliques, c'est-à-dire que la bande minoritaire est semi-conductrice avec un gap au niveau de Fermi  $E_F$ , conduisant à une polarisation de spin de 100% à  $E_F$ .

Les alliages Full-Heusler ont été les premiers à être synthétisés [7-9]. Dans un article, Kübler et al. ont étudié les mécanismes stabilisant le ferromagnétisme, ou l'antiferromagnétisme dans ces alliages[10]. Des groupes de recherche japonais ont été les premiers à prédire l'existence d'une demi-métallicité dans le cas des alliages Full-Heusler en utilisant des calculs ab-initio de structure électronique [11-14].

Les alliages Full-Heusler sont devenus très populaires pour différentes applications et plusieurs groupes ont réussi à développer des couches minces [15, 16]. Kämmerer et ses collaborateurs ont réussi à construire des jonctions tunnel magnétiques basées sur  $Co_2MnSi$ [17, 18].

## I.2. Les types des alliages Heusler

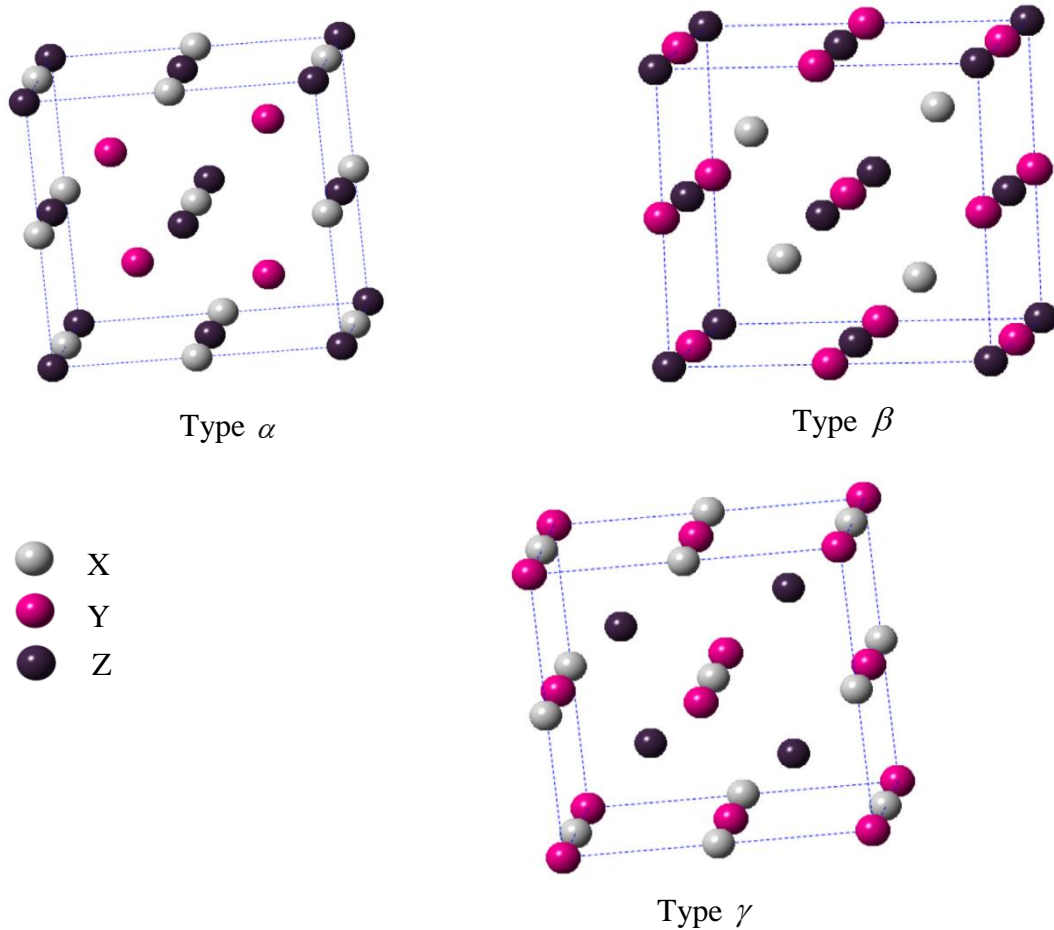
Selon leur composition chimique, les alliages Heusler ternaires sont classés en deux principales catégories : les alliages half-Heusler et les alliages full-Heusler, En plus des Alliages Inverse Full-Heusler, et des Alliages Heusler de type  $LiMgPdSn$ .

### I.2.1. Alliages half-Heusler

#### I.2.1.1. propriétés structurales

Les alliages half-Heusler avec le groupe spatial de  $F-43m$  pourraient être considérés comme les sous-réseaux de la structure  $ZnS$  où les places octaédriques sont occupées. La

formule générale de ces composés est représentée par XYZ, Dans cette représentation, X est l'élément le plus électropositif tandis que Z est l'élément le plus électronégatif.[19] et leur structure cristalline est caractérisée par l'interpénétration de trois sous réseaux cubique à faces centrées (cfc).



**Fig.1.1** Les trois types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  des alliages Half-Heusler [20]

Chacun des atomes X, Y et Z est situé sur l'un des réseaux (cfc)[21], et il pourrait être démontré par les raisons de symétrie qu'il existe trois dispositions possibles pour les alliages half-Heusler nommés types  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les coordonnées des atomes dans les trois arrangements atomiques possibles pour les alliages half-Heusler sont énumérées dans le tableau 1[22, 23], et la figure 1.1 ci-dessus représente ces trois types.

Composé	X	Y	Z
Type $\alpha$	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.75, 0.75, 0.75)
Type $\beta$	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)	(0.75, 0.75, 0.75)
Type $\gamma$	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.75, 0.75, 0.75)

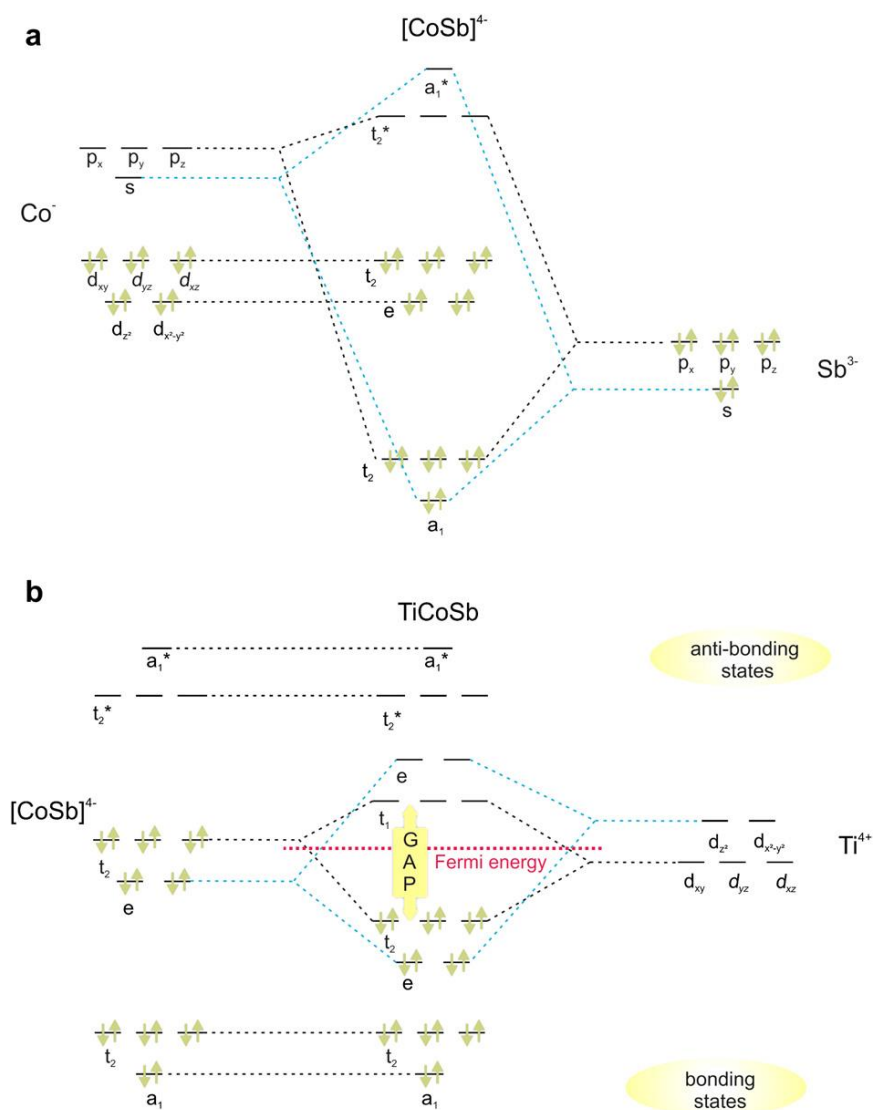
**Tableau 1.1.** Les positions des atomes dans trois arrangements atomiques possibles pour les alliages half-Heusler [23]

### I.2.1.2. Structure électronique

Étant donné que l'élément X est l'élément le plus électropositif de XYZ, les auteurs formulent un modèle dans lequel X transfère ses électrons de valence aux éléments les plus électronégatifs Y et Z. Nous obtenons alors une configuration  $d^{10}$  pour Y et une configuration  $s^2p^6$  pour Z. Cette procédure nécessite 18 électrons de valence et vide les orbitales atomiques de valence de X. Par conséquent, les niveaux remplis  $d^{10}$  et  $s^2p^6$  des ions sont stabilisés par les niveaux vides de X en termes d'interactions de stabilisation à deux électrons et à deux orbitales. En raison de cette configuration, les alliages Half-Heusler avec 18 électrons de valence sont particulièrement stables. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente fait que les alliages deviennent magnétiques et cristallisent dans une structure cristalline différente [24]. Sauf pour l'alliage *MnNiSb* avec 22 électrons dans lequel le ferromagnétisme est attribué à la forte tendance des électrons  $d$  de  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) d'être localisés [25].

La description de la liaison chimique dans les matériaux Half-Heusler correspond à un sous-réseau covalent de zinc-blende de  $[YZ]^{n-}$ , rempli d'ions positifs  $X^{n+}$ . Tobola et Pierre ont également souligné l'importance de la covalence, qui est une condition préalable à l'existence de la structure Half-Heusler plutôt ouverte.[26]. Ö güt et al., ont souligné que les deux, interaction ionique dans la sous-structure de type rock salt XZ, ainsi que la violation de symétrie en remplissant la moitié des sites tétraédriques avec Y, sont des facteurs cruciaux pour la formation de la bande interdite [27]. La Fig.1.2 montre une illustration de la liaison chimique dans le semi-conducteur *TiCoSb* en utilisant l'approche orbitale moléculaire [28]. L'interaction covalente du sous-réseau de zinc-blende  $[CoSb]^{4-}$  est représentée sur la figure 1.2(a). Ici, les états  $s$  et  $p$  de l'antimoine sont entièrement occupés et s'hybrident avec les états inoccupés  $5s$  et  $5p$  du cobalt, formant un ensemble d'orbitales liant  $a_1$  à basse énergie,





**Fig 1.2** Illustration schématique de l'hybridation de TiCoSb semi-conducteur. (a) Le sous-réseau covalent de zinc-blende  $[CoSb]^{4-}$  est formé à partir des états atomiques Co et Sb, (b) les orbitales hybrides  $[CoSb]^{4-}$  interagissent avec  $Ti^{4+}$ . [28]

et des Orbitales triple dégénérés  $t_2$ , ainsi qu'un ensemble d'orbitales antiliants à haute énergie et inoccupés  $a_1^*$ , et des orbitales triple dégénérés inoccupées  $t_2^*$ . La liaison chimique entre  $[CoSb]^{4-}$  et l'ion  $Ti^{4+}$ , qui a une contribution ionique distincte, est montrée sur la figure 1.2 (b). Les orbitales 3d de Co entièrement occupées forment, avec les orbitales vides 3d de Ti, deux ensembles d'orbitales à double dégénérescence  $e$  et des orbitales à triple dégénérescence  $t$ , une avec un caractère liant, et l'autre avec un caractère anti-liant, entraînant une faible réaction

covalente. Les orbitaux hybrides sont bien séparés par un gap énergétique. Les états occupés les plus élevés ont principalement un caractère Co, tandis que les états les plus bas inoccupés ont une forte contribution en *Ti*. La distribution de la densité de charge calculée confirme cette constatation: une forte interaction de liaison covalente entre le cobalt et l'antimoine (densité entre *Co* et *Sb*) et un caractère ionique plus fort de la liaison entre *Ti* et le réseau tridimensionnel *Co-Sb*. L'interaction ionique entre le sous-réseau de zinc-blende et l'atome *X* devient plus forte avec l'augmentation du caractère électropositif de *X*.

Étant donné que dans les composés ayant 18 électrons de valence (ici *TiCoSb*), seuls les états liants sont occupés, ils sont particulièrement stables, tandis que pour les composés avec 17 ou 19 électrons, les états liants ne sont pas complètement occupés ou les états antiliants doivent être remplis. Cela conduit à un affaiblissement de l'interaction de liaison et, par conséquent, il n'est pas surprenant que seuls quelques exemples soient connus qui montrent un écart par rapport à la règle des 18 électrons de valences. Cette relation entre la stabilité et la conformité des règles des électrons de valence connues pour les composés ioniques ou covalents a été mentionnée pour la première fois par Jeitschko en 1970 [29].

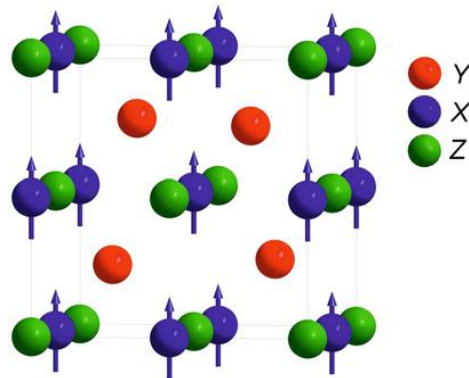
La taille de la bande interdite (gap) est en grande partie liée à la différence d'énergie entre les états *d* liants et les états *d* antiliants [26]. Cela dépend à son tour des différences d'électronégativité entre les métaux, qui déterminent également la force de liaison entre eux. En effet, il a été vérifié dans [30]. Les recherches sur la liaison chimique dans *TiCoSb* révèlent que les interactions de liaison *Co-Sb* sont les plus fortes, cependant, les interactions *Ti-Co* jouent également un rôle. Dans ce cas, la stabilité électronique est soutenue par l'absence totale d'états antiliants sous le bord supérieur de la bande de valence.

Compte tenu des propriétés physiques, les alliages Half-Heusler avec  $V_E = 18$ , tels que *TiCoSb* ou *TiNiSn*, sont dans le cas idéal des semi-conducteurs diamagnétiques. En changeant le nombre d'électrons de valence en  $V_E = 17$  ou  $19$ , le système se transforme en un métal paramagnétique ou ferromagnétique, par exemple. *VCoSb* et *TiCoSn* [31]. Par conséquent, divers types de transitions semi-conducteur-métal accompagnées d'un croisement du diamagnétisme au paramagnétisme ou au ferromagnétisme sont observées[32]. Ces faits expliquent pourquoi la plupart des matériaux Half-Heusler sont des alliages d'électrons de valence 18 ou plus. En dehors, très peu d'alliages sont connus pour  $V_E = 16$  ou  $20$ , ce qui peut être attribué à des instabilités dans la structure électronique. En général, les alliages Half-Heusler ne sont stables que si le nombre d'électrons de valence atteint 18, ou si l'ajout

d'éléments de terres rares conduit à  $18 + 4f^n$  électrons de valence. Les exceptions sont le nombre d'électrons de valence de 22 qui est atteint pour  $18 + 3d^4$  [31].

### I.2.1.3. Le magnétisme et l'alliages half-Heusler

Les alliages Half-Heusler XYZ présentent un sous-réseau magnétique car seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué sur la Fig.1.3.



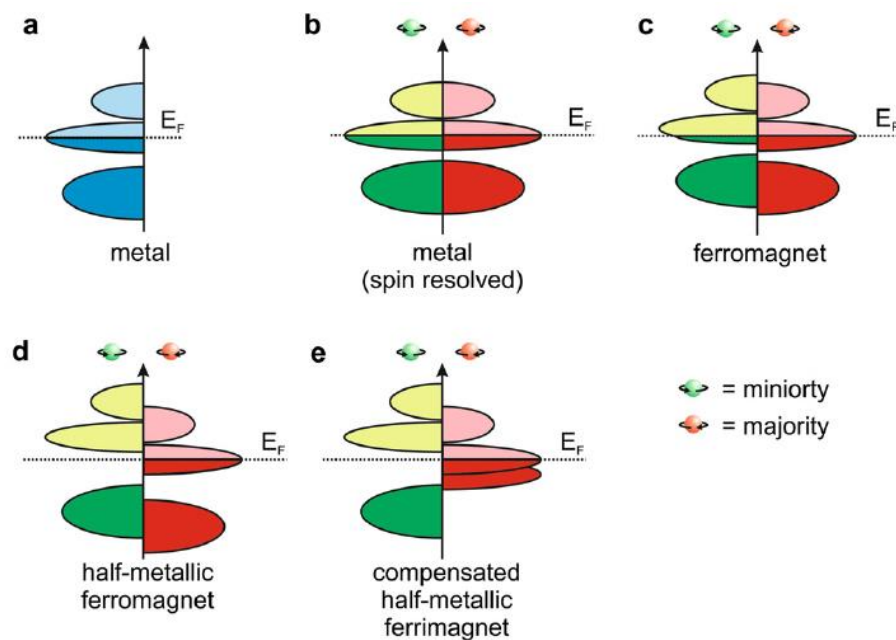
**Fig.1.3** Les alliages Half-Heusler avec un seul sous-réseau magnétique [28]

Il a été mentionné dans la littérature que les matériaux magnétiques XYZ Half Heusler existent pour  $X = \text{Mn}$  et RE (terre rare) [28]. Ce fait est dû à la nature des quatre électrons  $3d$  de  $\text{Mn}^{3+}$  et des électrons  $4f$ , respectivement. Expérimentalement, un petit moment magnétique se retrouve également sur le nickel et les métaux de transition. En effet, cette circonstance peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les alliages Heusler contenant des terres rares connus dans la littérature, la plupart des composés sont des systèmes semi-conducteurs ou semi-métalliques sont des anti-ferromagnétiques à basses températures de Néel [33, 34]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous-réseau NaCl, leur distance est grande, ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super échange. Quelques d'alliages Half-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple  $\text{NdNiSb}$  et  $\text{VCoSb}$ [31, 35]. Les alliages Half-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi-métalliques à haute température de Curie.

#### I.2.1.3.1 Ferromagnétisme semi-métallique et la règle de Slater Pauling

Certains alliages Heusler présentent à la fois des propriétés métalliques et isolantes, une caractéristique appelée ferromagnétisme demi-métallique[6, 10]. De Groot et ses

collègues ont développé un système de classification en indiquant trois types différents de ferromagnétisme demi-métallique peuvent être distingués [36]. La figure 1.4 montre une illustration schématique de la densité d'états (DOS) d'un : (a) un métal avec une densité d'états finie au niveau de Fermi, et (b) la représentation avec spin polarisé d'un métal : les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, La figure 1.4 (c) montre la DOS d'un ferromagnétique, dans lequel les états majoritaire et minoritaire sont décalés l'un contre l'autre, conduisant à une aimantation nette mesurable du matériau.



**Fig 1.4** Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) d'un métal (spin polarisé), (c) d'un ferromagnétique et (d) d'un ferromagnétique semi-métallique et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.[28]

Un ferromagnétique demi-métallique (HMF) se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin (figure 1.4 (d)). Formellement, la polarisation de spin complète des porteurs de charge dans un (HMF) n'est atteinte que dans le cas limite de températures nulles et de disparition des interactions spin-orbite. Étant donné que la plupart des composés Heusler ne contenant que des éléments  $3d$  ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter un ferromagnétisme semi-métallique. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique  $m$  des éléments  $3d$  et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence ( $Z_V$ ) par atome [19, 22].

Le moment magnétique en multiples de magnéton de Bohr  $\mu_B$  est donné par :

$$m = Z_V - 2n_{\downarrow} \tag{1.1}$$

Où  $2n_{\downarrow}$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires.

Le minimum dans la densité d'États minoritaire oblige le nombre d'électrons dans la bande  $d$  minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons  $s$  et  $p$ , le moment magnétique peut être calculée selon :

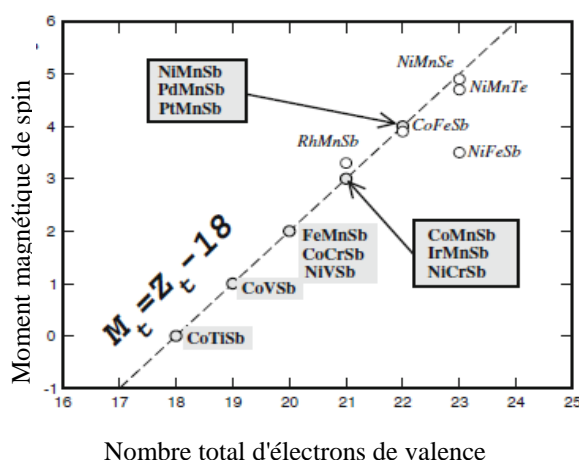
$$m = Z_V - 6 \tag{1.2}$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome est juste le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les ferromagnétiques semi-métalliques présentent par définition une bande interdite dans la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de cette bande interdite, le nombre d'États minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement respecté pour le cas  $m = Z_V - 6$  [37, 38]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule  $Z_V$ .

Pour les composés Half-Heusler avec trois atomes par unité de formule, la règle Slater-Pauling est donnée par

$$m_{XYZ} = Z_V - 18 \tag{1.3}$$

Sur la figure 1.5, les moments magnétiques de spin total calculés pour les alliages half-Heusler sont tracés en fonction du nombre total d'électrons de valence [39].



**Fig. 1.5** Moment magnétique de spin total en fonction du nombre total d'électrons de valence pour plusieurs alliages half-Heusler [39]

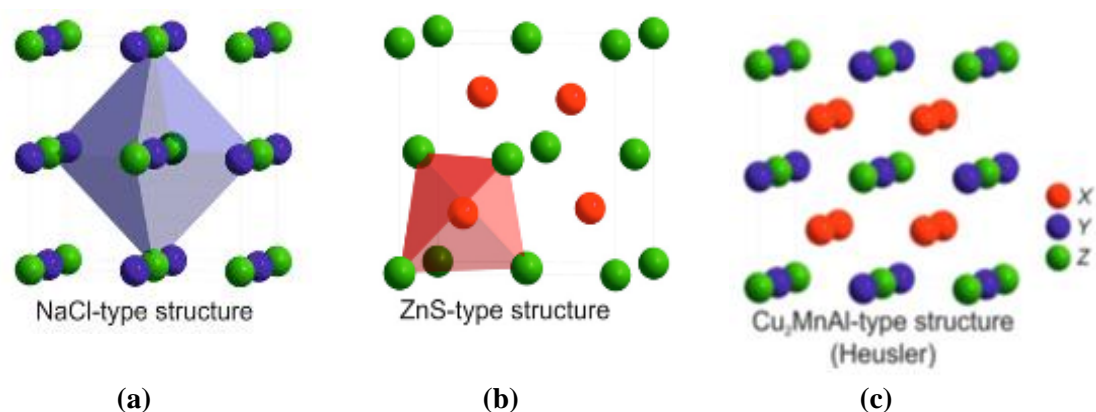
La ligne pointillée représente le comportement de Slater-Pauling. Avec des cercles creux, les composés s'écartant de la courbe SP, sont présentées.

## I.2.2. Alliages full-Heusler

### I.2.2.1 propriétés structurales

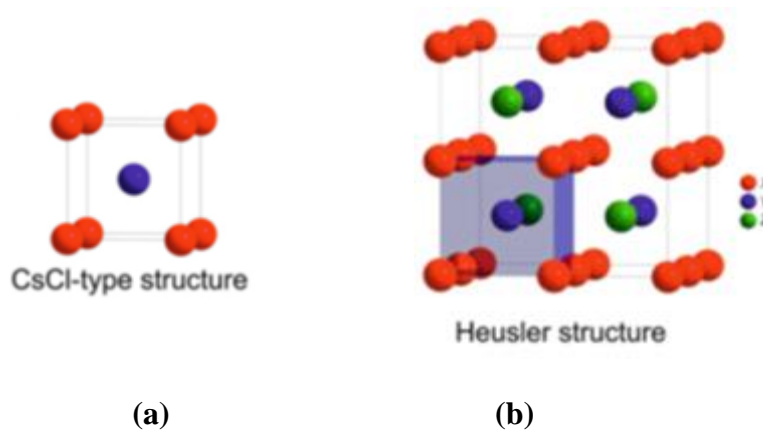
Ces alliages de composition  $X_2YZ$  cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $Fm\bar{3}m$  (groupe d'espace N° 225) avec  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) comme prototype [40-43]. Les atomes X occupent la position Wyckoff 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), les atomes Y et Z sont situés aux 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (cfc) interpénétrés, dont deux sont également occupés par les atomes X. Un réseau de type rock salt est formé par les éléments les moins et les plus électropositifs (Y et Z). Ces éléments ont les coordonnées octaédrique, à cause du caractère ionique de leur interaction. D'autre part les atomes X occupent tous les positions tétraédriques. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par un X et Z, le second X occupe les sites tétraédriques restants, tandis que l'atome Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées sur la figure 1.6.[28]

Dans la littérature, les alliages Heusler sont souvent décrits par une superstructure de type CsCl. Ceci est raisonnable sous l'hypothèse de désordre sur les sites Y et Z et si les bords des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont décalés de ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) par rapport à la cellule  $Fm\bar{3}m$ .



**Fig.1.6.** (a) la structure rock salt, (b) la structure zinc blend et leur relations avec la structure full Heusler (c) [28]

La combinaison des deux réseaux (cfc) du site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui entraîne la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre le site Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler demi-métalliques mais, heureusement, n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont affichées sur la figure 1.7.[28].



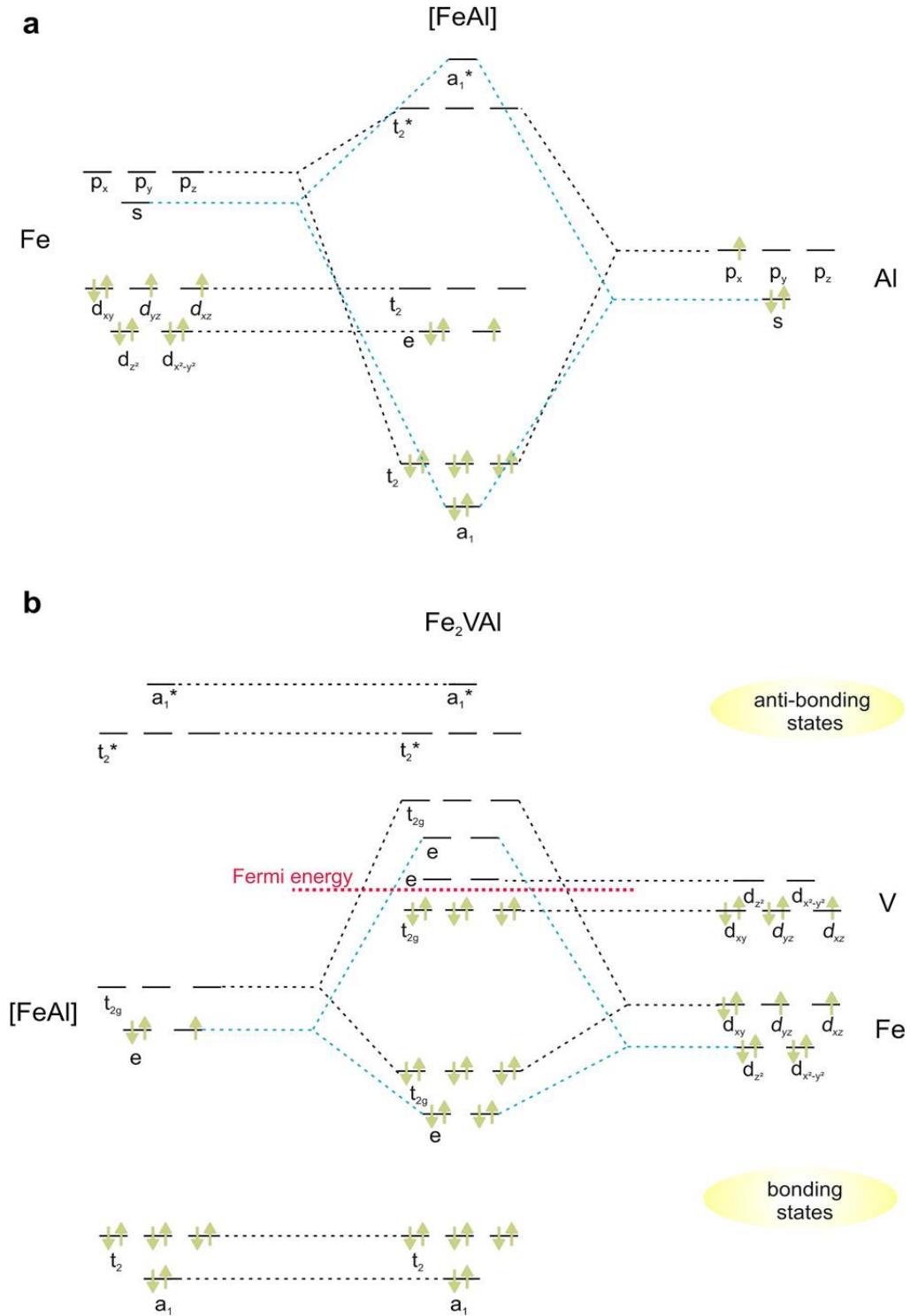
**Fig1.7.** (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule standard pour rendre visible la superstructure CsCl.[28]

Cette description fournit une compréhension intuitive pour une règle de conception: la combinaison de deux alliages binaires cristallisant dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler[44].

### I.2.2.2. structure électronique

Semblable à la "règle des 18 électrons" pour les alliages half-Heusler avec une structure  $C1_b$ , une "règle des 24 électrons" a été trouvée pour la famille des alliages full-Heusler contenant plus d'un métal de transition [45-47]. Comme dans les alliages Half-Heusler, les états s et p de l'élément du groupe principal sont faibles en énergie et ils ne sont que partiellement occupés[48]. Par conséquent, une absorption partielle d'électrons  $d$  de métaux de transition par ces orbitales est possible, ce qui réduit formellement le nombre d'électrons dans les états  $d$  correspondants (cinq électrons  $d$  pour  $Z = Al, Ga$  et quatre pour  $Z = Si, Ge, Sn$ ). Les états  $s$  sont séparés des états  $p$  par un intervalle d'énergie dont la taille dépend de l'élément du groupe principal. Il a été démontré qu'il est très petit pour les

composés contenant de l'Al, Alors que, pour les matériaux contenant du Sn, il est beaucoup plus grand [49, 50].



**Fig. 1.8.** Illustration schématique de l'hybridation de  $Fe_2VAL$ . (a) L'hybridation d'un atome de  $Fe$  et  $Al$  est montrée. (b) Les états formés interagissent avec les orbitales de  $V$  et second atome de  $Fe$ . [28]



Un modèle basé sur une approche orbitale moléculaire classique est formulé pour avoir un aperçu de la structure électronique d'un point de vue chimique: Pour expliquer l'interaction des états  $d$ , il faut d'abord décrire l'hybridation des atomes occupant le sous-réseau de zinc-blende, comme le montre la Fig. 1.8 (a) en utilisant l'exemple de  $Fe_2VAL$ .

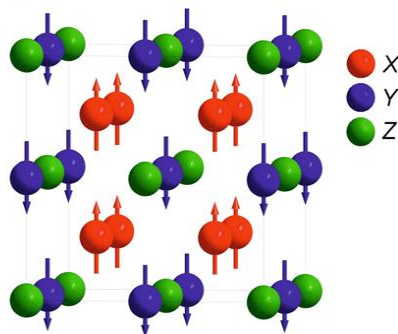
Les états  $s$  et  $p$  de  $Fe$  et  $Al$  s'hybrident, formant un ensemble d'orbitales liantes  $a_1$  et un ensemble d'orbitales anti-liantes  $t_2$  résultant en une sous-structure  $[FeAl]$ . Les états  $3d$  de  $Fe$  montrent une division entre les orbitales  $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$  et  $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ , ce qui est typique d'un environnement tétraédrique.

Ces états forment des orbitales hybrides avec les états  $3d$  du deuxième atome de  $Fe$  résultant en deux ensembles d'orbitales  $e$  et  $t_{2g}$ , à savoir le couple d'orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$  et une paire d'orbitales dégénérées de liaison et anti-liantes est créée (comparer la figure 1.8. (b)). D'autre part, les orbitales  $d_{xy}, d_{xz}$  et  $d_{yz}$  forment des ensembles d'orbitales  $t_{2g}$  à triple dégénérescence.

Enfin, les orbitales atomiques de  $V$  sont insérées entre ces états hybrides de  $Fe$  et sont situées près du niveau de Fermi. La petite bande interdite entre ces états de  $V$  est responsable des propriétés semi-conductrices. Notons que cet écart dans les alliages Heusler à 24 électrons de valence est considérablement plus petit que dans les composés Half-Heusler. De petites quantités de désordre atomique modifient la densité des états au voisinage de  $Fe$ , ce qui entraîne à son tour une perte des propriétés semi-conductrices et l'émergence du magnétisme.

### I.2.2.3. Le Magnétisme et alliages Heusler

Dans les alliages  $X_2YZ$  Heusler, les deux atomes  $X$  occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes  $X$  et la formation d'un deuxième sous-réseau magnétique plus délocalisé figure 1.9.



**Fig. 1.9** Les composés  $X_2YZ$  Heusler ont deux sous-réseaux magnétiques qui peuvent être couplés ferromagnétiquement ou antiferromagnétiquement.[28]

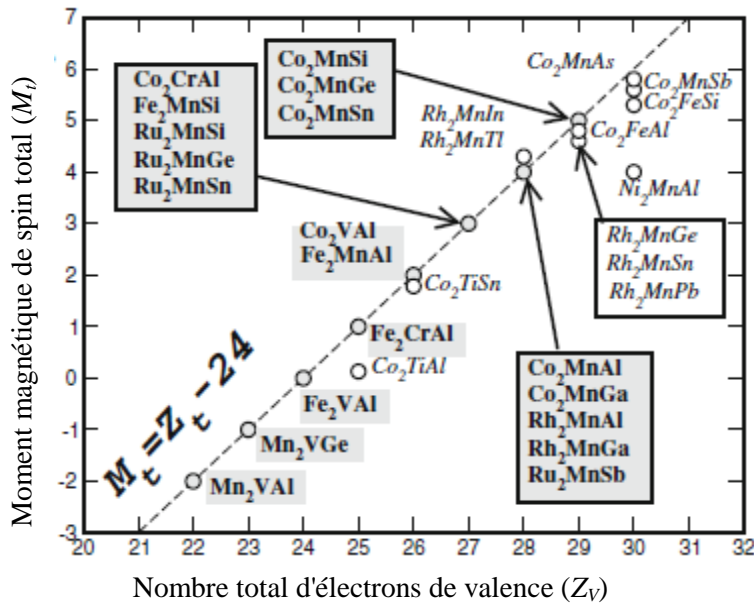
En raison de deux sous-réseaux magnétiques différents, les alliages Heusler  $X_2YZ$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, et en fait, aujourd'hui le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme semi-métallique sont connus.

**I.2.2.3.1 Ferromagnétisme semi-métallique et la règle de Slater Pauling**

Dans le cas de l'alliage Heusler  $X_2YZ$ , il y a quatre atomes par unité de cellule conduisant à la formule

$$m_{X_2YZ} = Z_V - 24 \tag{1.4}$$

Le moment magnétique de quelques alliages Heusler en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est indiqué dans la figure 1.10 [39].



**Fig. 1.10** Moment magnétique de spin total en fonction du nombre total d'électrons de valence pour plusieurs alliages Full-Heusler [39]

Les relations de Slater-Pauling peuvent être facilement comprises sur la base des diagrammes d'orbitales moléculaires pour les alliages Heusler demi-métalliques. Nous discutons l'exemple de  $Co_2MnSi$  ( $N_V = 29$ ) ici en détail: Le schéma d'hybridation (Fig.1.11) ressemble à celui du  $Fe_2VAl$  semi-conducteur ( $N_V = 24$ ). Co et Si, qui sont situés sur le sous-réseau de blende de zinc, forment deux ensembles d'orbitales liantes et antiliantes  $t_2$  et  $a_1$ .

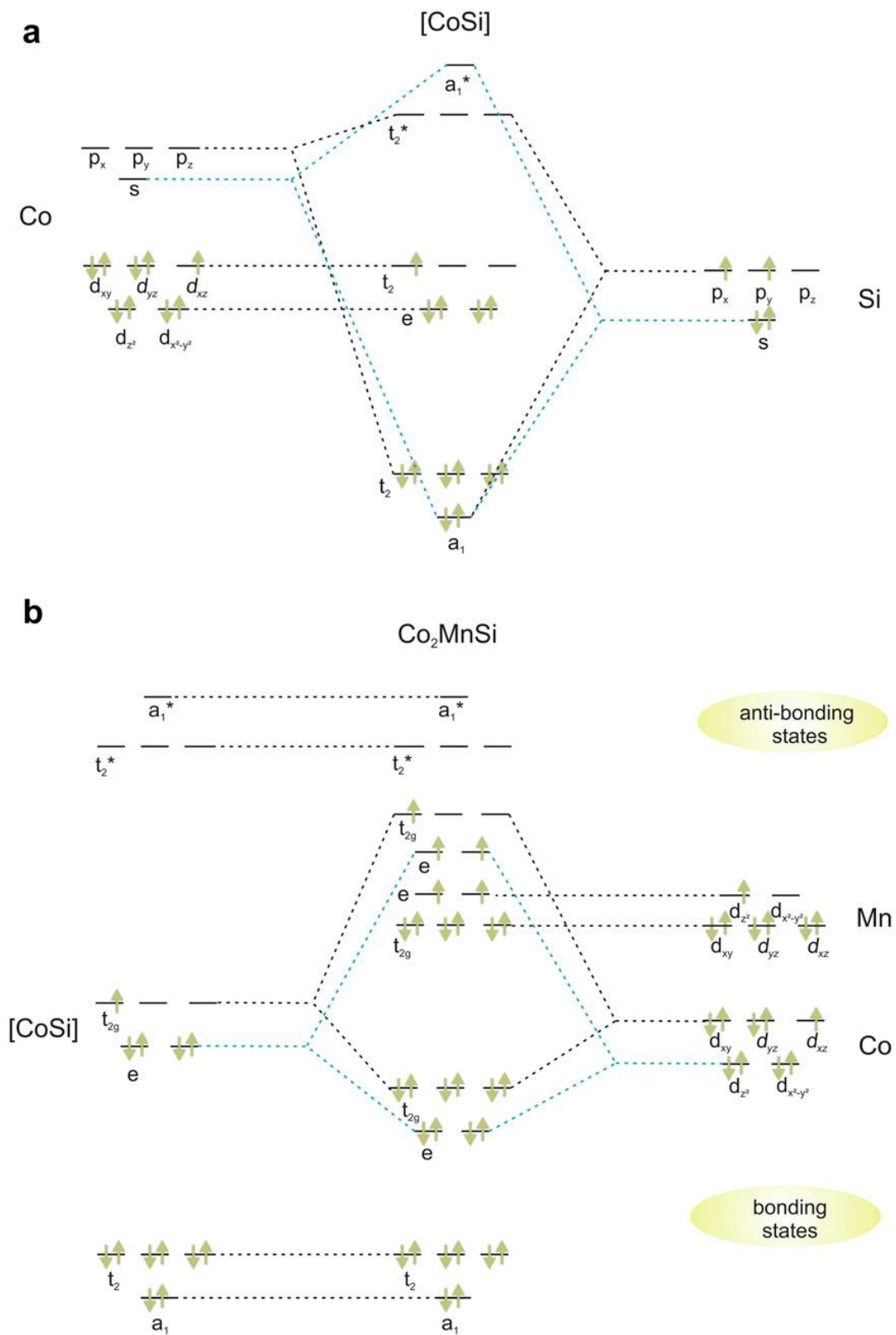


Fig. 1.11. Diagramme orbital moléculaire de  $Co_2MnSi$ . [32]

Les orbitales atomiques  $d$  de la sous-structure [CoSi] et le deuxième atome de Co ont construit deux ensembles d'orbitales hybrides  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Mn, qui est situé au réseau octaédrique site, insère ses états  $d$  entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies de 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Jusqu'à 24 électrons de valence, toutes les orbitales sont à doublement occupées, ce qui donne une configuration électronique identique au semi-conducteur  $Fe_2VAI$ . Notez que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si petite qu'une occupation d'un électron unique avec une orientation de spin parallèle est favorisée énergiquement, conduisant à un état semi-métallique et à un moment magnétique de  $5 \mu_B$  par unité de formule. Cette similarité entre le  $Fe_2VAI$  et le  $Co_2MnSi$  a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de la bande minoritaire ne change guère en passant d'un alliage Heusler semi-conducteur à un ferromagnétique semi-métallique [28].

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques évolue linéairement avec le nombre d'électrons de valence selon  $m = V_E - 24$ , comme indiqué sur la figure 1.13. Seuls quelques-uns d'entre eux avec  $V_E \leq 24$  sont connus, par exemple  $Mn_2VAI$  qui est un ferromagnétique semi-métallique avec 22 électrons de valence [51].

Substituer Co à la moitié des atomes de Mn en position X, donne  $(Co_{0.5}Mn_{0.5})_2VAI$  non magnétique avec 24 électrons.[52]. Cet exemple montre que la règle de Slater-Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires.

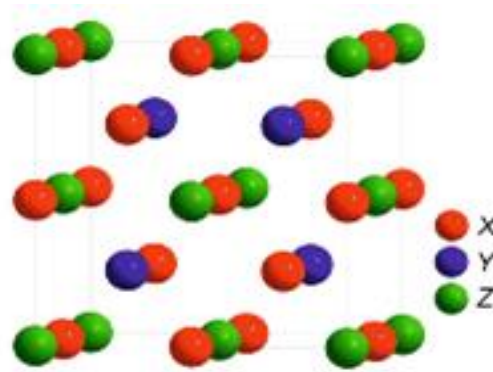
De plus, la température de Curie (TC) des composés Heusler à base de  $Co_2$  montre une dépendance linéaire au moment magnétique[53].

Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans Co et dans les sites Y augmentent simultanément avec  $V_E$  ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique[54].

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, il existe d'autres types d'alliages Heusler, que nous allons essayer de mentionner brièvement.

### I.2.3. Alliages Inverse Full-Heusler

À l'exception des alliages « full Heusler » présentés dans la section précédente, il existe aussi ce qu'on appelle les alliages « inverse full Heusler ». Ces derniers composés ont également la formule chimique  $X_2YZ$  mais dans leur cas, la valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que la valence de l'atome de métal de transition Y. En conséquence, ces composés cristallisent dans la structure dite  $XA$  ou  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [38] fig.1.12.



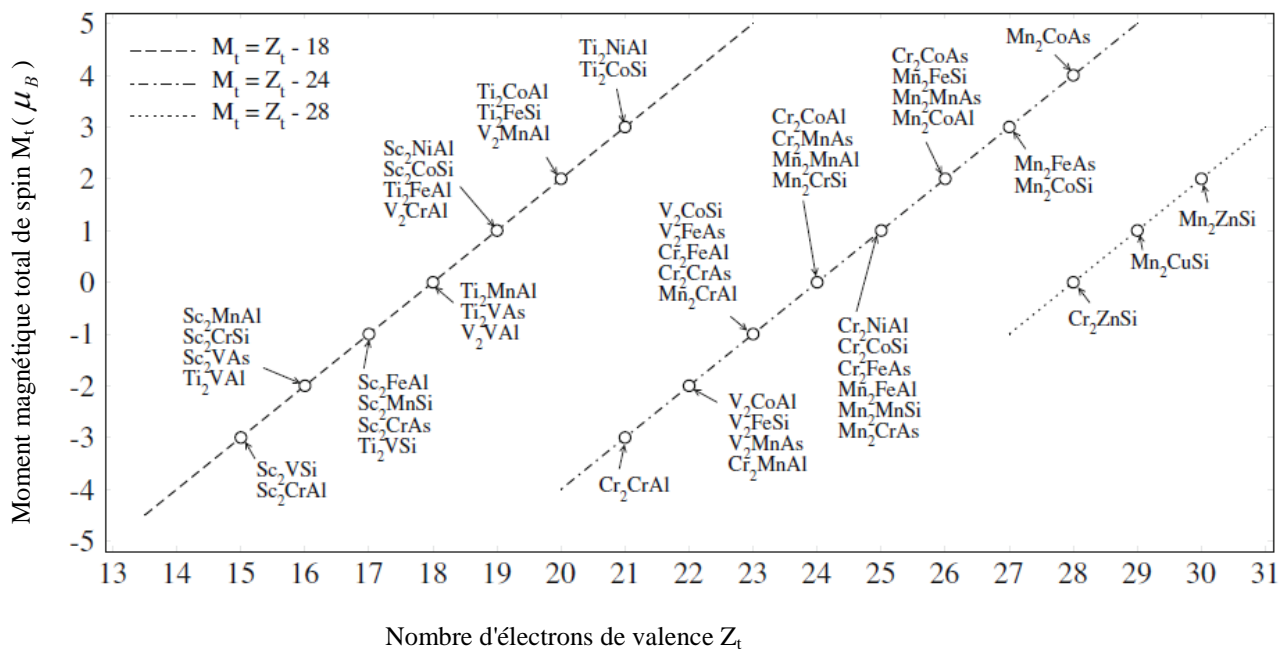
**Fig.1.12.**La structure inverse full- Heusler de type  $Hg_2CuAl$ [38]

Plusieurs composés de ce type ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premiers principes dans la littérature[55-65]. Dans tous les cas, la structure  $XA$  est énergétiquement préférée à la structure L21 des alliages « Full Heusler » où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur des films  $Mn_2CoGa$  et  $Mn_2CoSn$  ainsi que sur des échantillons de  $Mn_3Ga$  dopés Co [58-61], mais des expériences sur  $Mn_2NiSb$  ont révélé que la disposition réelle des atomes sur les différents sites peut être influencée par la méthode de préparation[62]. Les alliages « inverse Full Heuslers » sont intéressants car ils combinent une croissance cohérente sur des semi-conducteurs avec des températures de Curie élevées qui peuvent dépasser les 1000 K[66].

Des calculs détaillés ont été présentés dans [67] sur les composés « inverse Full Heuslers » de formule chimique  $X_2YZ$  où ( $X = Sc, Ti, V, Cr$  ou  $Mn$ ), ( $Z = Al, Si$  ou  $As$ ) et le Y variait de  $Ti$  à  $Zn$ . Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparition de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement de Slater-Pauling du moment magnétique total de spin. Il a été montré que lorsque X est Sc ou Ti, le

moment magnétique total de spin (unité en  $\mu_B$ ) suit la règle  $M_t = Z_t - 18$  où  $Z_t$  est le nombre d'électrons total de valence dans la cellule unitaire.

Lorsque  $X = Cr$  ou  $Mn$ , la relation devient  $M_t = Z_t - 24$ , et lorsque  $X = V$ , la forme de la règle de Slater-Pauling s'est révélé spécifique au matériau.



**Fig. 1.13** Moment total de spin calculé pour plusieurs composés « inverse Full Heuslers » étudiés dans [67]. Les lignes en pointillés représentent les trois variantes du comportement de Slater-Pauling pour ces composés

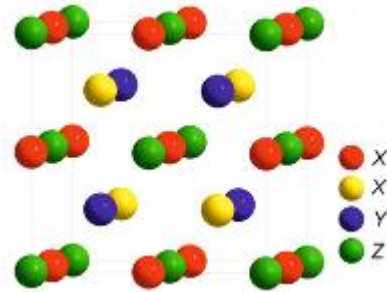
Sur la figure 1.13, le moment magnétique total de spin calculé en  $\mu_B$  en fonction du nombre total d'électrons de valence est présenté pour plusieurs composés « inverse Full Heuslers ».

Enfin, une troisième variante de la règle de Slater-Pauling se produit, comme le montre [67], lorsque  $X$  est  $Cr$  ou  $Mn$  et  $Y$  est  $Cu$  ou  $Zn$ . Dans ce cas, les composés semi-métalliques suivent une règle  $M_t = Z_t - 28$ .

### 1.2.4. Alliages Heusler de type LiMgPdSn

Une autre famille des Heuslers est celle de type LiMgPdSn, également appelés alliages Heusler de type LiMgPdSb [65] fig.1.14. ils 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 inférieure à la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence de X et X'.



**Fig.1.14.** La structure Heusler de type  $LiMgPdSn$

La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable[53]. Quelques composés semi-métalliques de type  $LiMgPdSn$  ont été étudiés [54, 65]. Des études récentes ont été consacrées à l'étude d'une grande série de ces composés [1, 2]. Plus précisément dans [2], des calculs de structure électronique de premiers principes ont été utilisés pour étudier les propriétés électroniques et magnétiques des 60 composés Heusler quaternaires multifonctionnels de type  $LiMgPdSn$ . Il a été démontré que la plupart des composés étaient des demi-métaux obéissant à la même règle de Slater-Pauling pour les composés full Heusler,  $M_t = Z_t - 24$ , avec quelques exceptions. Dans le tableau 1.3, le moment magnétique total de spin, pour le cas où X est Co, de [2] est présenté.

$(XX')YZ$	$a_0(A)$	$m^X$	$m^{X'}$	$m^Y$	$m^{total}$	$Z_t$
$(CoCr)TiAl$	5.95	-0.23	-2.15	0.28	-2.00	22
$(CoV)TiSi$	5.90	-0.26	-1.67	-0.12	-2.00	22
$(CoCr)VAL$	5.82	-0.34	-1.28	0.59	-1.00	23
$(CoMn)TiAl$	5.86	-0.23	-1.03	0.23	-0.98	23
$(CoCr)TiSi$	5.80	-0.21	-0.92	0.09	-1.00	23
$(CoV)TiAs$	5.97	-0.13	-0.90	-0.03	-1.00	23
$(CoMn)CrAl$	5.71	0.66	-1.09	1.50	1.00	25
$(CoFe)VAL$	5.73	0.61	0.51	-0.09	0.97	25
$(CoMn)VSi$	5.65	0.67	-0.05	0.38	0.97	25
$(CoFe)TiSi$	5.73	0.58	0.65	-0.19	1.00	25
$(CoCr)VAs$	5.80	0.72	-0.41	0.68	1.00	25
$(CoMn)TiAs$	5.83	0.62	0.54	-0.15	1.00	25
$(CoMn)VAs$	5.77	1.15	0.47	0.35	2.00	26
$(CoFe)MnAl$	5.68	0.73	-0.18	2.59	3.00	27
$(CoFe)CrSi$	5.61	1.00	0.33	1.79	3.00	27
$(CoMn)CrAs$	5.75	1.06	-0.44	2.38	3.00	27
$(CoFe)VAs$	5.78	1.05	1.19	0.75	3.00	28
$(CoFe)MnSi$	5.60	0.79	0.55	2.81	4.00	28
$(CoFe)CrAs$	5.75	0.91	0.80	2.34	4.00	28
$(CoFe)MnAs$	5.74	0.94	0.99	3.12	5.00	29

**Tableau I.2.** Paramètre de maille et les moments magnétiques de spin calculés pour les composés Heusler de type LiMgPdSn, où X est Co, obéissant à la règle de Slater-Pauling  $M_t = Z_t - 24$  en utilisant la méthode FPLO[68, 69]



**Bibliographie**

- [1] Heusler, F. Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 1903, 5, 219.
- [2] Wijn, H. Alloys and compounds of 3d elements with main group elements. In: Magnetic Properties of Metals, Springer, 1991, pp. 95-158.
- [3] Ziebeck, K., Neumann, K. Magnetic properties of metals. Landolt-Börnstein, New Series, Group III. 2001, 32, 64-414.
- [4] Pierre, J., Skolozdra, R., Tobola, J., Kaprzyk, S., Hordequin, C., Kouacou, M., et al. R. 7 Currat and E. Lelievre-Berna. J. Alloys Compd. 1997, 262, 101-7.
- [5] Tobola, J., Pierre, J., Kaprzyk, S., Skolozdra, R., Kouacou, M. Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration. Journal of Physics: Condensed Matter. 1998, 10, 1013.
- [6] De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P., Buschow, K. New class of materials: half-metallic ferromagnets. Physical review letters. 1983, 50, 2024.
- [7] Webster, P. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1971, 32, 1221-31.
- [8] Ziebeck, K., Webster, P. A neutron diffraction and magnetization study of Heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1974, 35, 1-7.
- [9] Suits, J.C. New magnetic compounds with Heusler and Heusler-related structures. Physical Review B. 1976, 14, 4131.
- [10] Kübler, J., William, A., Sommers, C. Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys. Physical Review B. 1983, 28, 1745.
- [11] Ishida, S., Akazawa, S., Kubo, Y., Ishida, J. Band theory of  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiSn}$  and  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . Journal of Physics F: Metal Physics. 1982, 12, 1111.
- [12] Ishida, S., Fujii, S., Kashiwagi, S., Asano, S. Search for half-metallic compounds in  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  (Z= IIIb, IVb, Vb element). Journal of the Physical Society of Japan. 1995, 64, 2152-7.
- [13] Fujii, S., Sugimura, S., Asano, S. Hyperfine fields and electronic structures of the heusler alloys  $\text{co}_2\text{mnx}$  (x= al, ga, si, ge, sn). Journal of Physics: Condensed Matter. 1990, 2, 8583.
- [14] Fujii, S., Ishida, S., Asano, S. A half-metallic band structure and  $\text{Fe}_2\text{MnZ}$  (Z= Al, Si, P). Journal of the Physical Society of Japan. 1995, 64, 185-91.
- [15] Geiersbach, U., Bergmann, A., Westerholt, K. Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  and  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ . Journal of magnetism and magnetic materials. 2002, 240, 546-9.

- [16] Geiersbach, U., Bergmann, A., Westerholt, K. Preparation and structural properties of thin films and multilayers of the Heusler compounds  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSn}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Co}_2\text{MnGe}$ . *Thin Solid Films*. 2003, 425, 225-32.
- [17] Kammerer, S., Thomas, A., Hutten, A., Reiss, G.  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. *Applied physics letters*. 2004, 85, 79-81.
- [18] Schmalhorst, J., Kammerer, S., Sacher, M., Reiss, G., Hutten, A., Scholl, A. Interface structure and magnetism of magnetic tunnel junctions with a  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  electrode. *Physical Review B*. 2004, 70, 024426.
- [19] Pauling, L. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*. 1938, 54, 899.
- [20] Slater, J.C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1972, Vol. 6, pp. 1-92.
- [21] March, N.H., Lundqvist, S. *Theory of the inhomogeneous electron gas*, Plenum Press, 1983.
- [22] Slater, J.C. The ferromagnetism of nickel. *Physical Review*. 1936, 49, 537.
- [23] Rostami, M. Half-metallic property of the bulk and (001) surfaces of  $\text{MNaCs}$  (M= P, As) half-Heusler alloys: A density functional theory approach. *Surface Science*. 2018, 674, 103-14.
- [24] Rehr, A., Kuromoto, T.Y., Kauzlarich, S.M., Del Castillo, J., Webb, D.J. Structure and properties of the transition-metal zintl compounds  $\text{A}_{14}\text{MnPn}_{11}$  (A= Ca, Sr, Ba; Pn= As, Sb). *Chemistry of materials*. 1994, 6, 93-9.
- [25] Jung, D., Koo, H.-J., Whangbo, M.-H. Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2000, 527, 113-9.
- [26] Toboła, J., Pierre, J. Electronic phase diagram of the  $\text{XTZ}$  (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds. *Journal of alloys and compounds*. 2000, 296, 243-52.
- [27] Ogut, S., Rabe, K.M. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds  $\text{NiSnM}$  (M= Ti, Zr, Hf): A first-principles study. *Physical Review B*. 1995, 51, 10443.
- [28] Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*. 2011, 39, 1-50.
- [29] Jeitschko, W. Transition metal stannides with  $\text{MgAgAs}$  and  $\text{MnCu}_2\text{Al}$  type structure. *Metallurgical Transactions*. 1970, 1, 3159-62.
- [30] Kandpal, H.C., Felser, C., Seshadri, R. Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2006, 39, 776.
- [31] Heyne, L., Igarashi, T., Kanomata, T., Neumann, K.-U., Ouladdiaf, B., Ziebeck, K. Atomic and magnetic order in the weak ferromagnet  $\text{CoVSb}$ : is it a half-metallic ferromagnet? *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2005, 17, 4991.

- [32] Pierre, J., Skolozdra, R., Tobola, J., Kaprzyk, S., Hordequin, C., Kouacou, M., et al. Properties on request in semi-Heusler phases. *Journal of alloys and compounds*. 1997, 262, 101-7.
- [33] Gofryk, K., Kaczorowski, D., Plackowski, T., Leithe-Jasper, A., Grin, Y. Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases  $R Pd Z$  and  $R Pd_2 Z$  ( $Z = Sb, Bi$ ). *Physical Review B*. 2005, 72, 094409.
- [34] Casper, F., Felser, C. Magnetic and Electronic Properties of  $RENiBi$  ( $RE = Pr, Sm, Gd-Tm, Lu$ ) Compounds. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2008, 634, 2418-22.
- [35] Hartjes, K., Jeitschko, W. Crystal structures and magnetic properties of the lanthanoid nickel antimonides  $LnNiSb$  ( $Ln = La \square Nd, Sm, Gd \square Tm, Lu$ ). *Journal of alloys and compounds*. 1995, 226, 81-6.
- [36] Fang, C.M., De Wijs, G., De Groot, R. Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*. 2002, 91, 8340-4.
- [37] Kübler, J. Chap. 1. Oxford University Press Oxford, UK, 2000.
- [38] Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.-J., et al. Geometric, electronic, and magnetic structure of  $Co_2 FeSi$ : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations. *Physical Review B*. 2005, 72, 184434.
- [39] Galanakis, I. Theory of Heusler and full-Heusler compounds. In: *Heusler Alloys*, Springer, 2016, pp. 3-36.
- [40] Perdew, J. *Density Functional Methods in Physics*. NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics eds. RM Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York) Vol. 1985, 123.
- [41] Parr, R.G., Yang, W. *International series of monographs on chemistry 16: Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [42] Jones, R.O., Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*. 1989, 61, 689.
- [43] Pun, C.D. *Recent advances in density functional methods*, World Scientific, 1995.
- [44] Butler, W.H., Mewes, C.K., Liu, C., Xu, T. Rational design of half-metallic heterostructures. arXiv preprint arXiv:1103.3855. 2011.
- [45] Nishino, Y., Kato, M., Asano, S., Soda, K., Hayasaki, M., Mizutani, U. Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type  $Fe_2 VAl$  compound. *Physical review letters*. 1997, 79, 1909.
- [46] Endo, K., Matsuda, H., Ooiwa, K., Iijima, M., Ito, K., Goto, T., et al. Anomalous Giant Magnetoresistance in Heusler-Type Alloys  $Fe_{2+x} V_{1-x} Ga$ . *Journal of the Physical Society of Japan*. 1997, 66, 1257-60.
- [47] Kawamiya, N., Nishino, Y., Matsuo, M., Asano, S. Electrical-resistance maximum near the Curie point in  $(Fe_{1-x} V_x)_3 Ga$  and  $(Fe_{1-x} Ti_x)_3 Ga$ . *Physical Review B*. 1991, 44, 12406.

- [48] Galanakis, I., Dederichs, P., Papanikolaou, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Physical Review B*. 2002, 66, 174429.
- [49] Graf, T., Fecher, G.H., Barth, J., Winterlik, J., Felser, C. Electronic structure and transport properties of the Heusler compound  $\text{Co}_2\text{TiAl}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, 42, 084003.
- [50] Barth, J., Balke, B., Fecher, G.H., Stryhanyuk, H., Gloskovskii, A., Naghavi, S., et al. Thermoelectric properties of  $\text{CoTiSb}$  based compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009, 42, 185401.
- [51] Weht, R., Pickett, W.E. Half-metallic ferrimagnetism in  $\text{Mn}_2\text{VAl}$ . *Physical Review B*. 1999, 60, 13006.
- [52] Galanakis, I., Dederichs, P. *Half-Metallic Alloys (Lecture Notes in Physics vol 676)*. Berlin: Springer, 2005.
- [53] Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.-J. Investigation of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment. *Applied physics letters*. 2006, 88, 032503.
- [54] Kübler, J., Fecher, G., Felser, C. Understanding the trend in the Curie temperatures of  $\text{Co}_2$ -based Heusler compounds: Ab initio calculations. *Physical Review B*. 2007, 76, 024414.
- [55] Özdog, K., Galanakis, I. First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet  $\text{Cr}_2\text{MnSb}$ . *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2009, 321, L34-L6.
- [56] Liu, G., Dai, X., Liu, H., Chen, J., Li, Y., Xiao, G., et al.  $\text{Mn}_2\text{Co}_z$  ( $z = \text{al, ga, in, si, ge, sn, sb}$ ) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties. *Physical Review B*. 2008, 77, 014424.
- [57] Luo, H., Zhu, Z., Ma, L., Xu, S., Zhu, X., Jiang, C., et al. Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy  $\text{Mn}_2\text{YAl}$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2008, 41, 055010.
- [58] Li, J., Chen, H., Li, Y., Xiao, Y., Li, Z. A theoretical design of half-metallic compounds by a long range of doping Mn for Heusler-type  $\text{Cr}_3\text{Al}$ . *Journal of Applied Physics*. 2009, 105, 083717.
- [59] Wang, H.-E., Zheng, L.-X., Liu, C.-P., Liu, Y.-K., Luan, C.-Y., Cheng, H., et al. Rapid microwave synthesis of porous  $\text{TiO}_2$  spheres and their applications in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115, 10419-25.
- [60] Pugaczowa-Michalska, M. Theoretical prediction of ferrimagnetism in  $\text{Mn}_2\text{FeB}$ ,  $\text{Mn}_2\text{CoB}$  and  $\text{Mn}_2\text{NiB}$ . *Intermetallics*. 2012, 24, 128-34.
- [61] Kervan, N., Kervan, S. Half-metallic properties of  $\text{Ti}_2\text{FeSi}$  full-Heusler compound. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2011, 72, 1358-61.
- [62] Kervan, S., Kervan, N. Spintronic properties of the  $\text{Ti}_2\text{CoB}$  Heusler compound by density functional theory. *Solid state communications*. 2011, 151, 1162-4.

- [63] Kervan, N., Kervan, S. A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the Ti<sub>2</sub>CoGa Heusler compound. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2012, 324, 645-8.
- [64] Bayar, E., Kervan, N., Kervan, S. Half-metallic ferrimagnetism in the Ti<sub>2</sub>CoAl Heusler compound. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2011, 323, 2945-8.
- [65] Winterlik, J., Fecher, G.H., Balke, B., Graf, T., Alijani, V., Ksenofontov, V., et al. Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn. *Physical Review B*. 2011, 83, 174448.
- [66] Galanakis, I., Şaşıoğlu, E. High TC half-metallic fully-compensated ferrimagnetic Heusler compounds. *Applied physics letters*. 2011, 99, 052509.
- [67] Skaftouros, S., Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., Galanakis, I. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B*. 2013, 87, 024420.
- [68] Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, K., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., et al. *Gaussian 98: revision A. 7*. 1998.
- [69] Parr, R.G., Yang, W. *Density-functional theory of the electronic structure of molecules*. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1995, 46, 701-28.

# *Chapitre II*

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

## II.1. Introduction

Il existe de nombreux domaines dans les sciences physiques et l'ingénierie où la clé du progrès scientifique et technologique est la compréhension des propriétés de la matière au niveau des atomes et des molécules. La théorie fonctionnelle de la densité DFT, Basé sur les célèbres théorèmes de Hohenberg et Kohn[1] est une approche réussie pour trouver des solutions à l'équation fondamentale qui décrit le comportement quantique des atomes et des molécules. Elle fournit une base solide pour le développement de stratégies de calcul pour obtenir des informations sur l'énergétique, la structure et les propriétés des atomes et molécules.

l'histoire de la DFT, remonte aux premiers travaux de Thomas [2], Fermi [3], Dirac [4], et Von Weizsäcker[5] à la fin des années 1920 et 1930 sur le gaz d'électrons libres. Une étape importante vers l'utilisation de la DFT dans l'étude des molécules et de l'état solide a été prise par Slater dans les années 1950 dans sa méthode  $X_\alpha$  [6-8], où il a été fait usage d'une simple fonction de corrélation d'échange approximative à un paramètre, écrite sous la forme d'une fonction d'échange uniquement. La DFT n'est devenue une théorie qu'après la formulation des théorèmes de Hohenberg et Kohn en 1964.

La DFT en tant que théorie et outil de calcul de l'énergétique moléculaire et des propriétés a été désignée par Parr et Yang «DFT computationnelle »[9]. Avec ce que l'on pourrait appeler une «DFT fondamentale» (disons,  $N$  et  $\nu$  problèmes de représentabilité, DFT dépendante du temps, etc.), les deux aspects sont maintenant documentés dans la littérature: des livres, des articles de synthèse et des numéros spéciaux de revues internationales sont disponibles, dont une sélection peut être trouvée dans les références[10-16].

## II.2. Équation de Schrödinger

Pour comprendre le comportement des particules quantiques, nous devons déterminer la fonction d'onde correspondante  $\psi(r)$  pour chaque point  $r = xe_x + ye_y + ze_z$  dans la région d'intérêt en résolvant l'équation de Schrödinger[17].  $e_x$ ,  $e_y$  et  $e_z$  sont les vecteurs unitaires le long des axes cartésiens.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps prend la forme :

$$(\text{L'énergie cinétique} + \text{l'énergie potentielle}) \psi = E\psi, \quad (2.1)$$

Où  $E$  est la valeur propre de l'énergie pour l'état stationnaire décrit par la fonction d'onde  $\psi$ . La probabilité de trouver la particule au point  $r$  est  $|\psi(r)|^2$ . Dans le cas d'un électron dans un potentiel  $V(r)$  l'équation (2.1) devienne :

$$\left[ \frac{p^2}{2m_e} + V(r) \right] \psi(r) = E\psi(r) \quad (2.2)$$

$$\text{Où } p = -i\hbar\nabla, \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial x}e_x + \frac{\partial}{\partial y}e_y + \frac{\partial}{\partial z}e_z \quad (2.3)$$

Appelons  $\psi_0$  la solution de la plus basse énergie de l'équation (2.2), À l'équilibre, le système est dans sa configuration à plus basse énergie, c'est-à-dire que l'électron occupe précisément l'état  $\psi_0$ . la distribution de la charge de l'électron est donnée à l'équilibre par  $|\psi_0(r)|^2$ . Supposons maintenant que nous ajoutons un électron à ce système et que nous voulons déterminer la nouvelle distribution de la charge électronique. Le principe de Pauli nous dit que nous pouvons accueillir le nouvel électron dans le même état propre  $\psi_0$ , à condition que les deux électrons aient des spins opposés. Dans cette configuration, la répartition électronique des charges devient  $2|\psi_0(r)|^2$ , c'est-à-dire que nous avons ajouté  $|\psi_0(r)|^2$  à la distribution d'origine. Cependant, si nous considérons maintenant la force de coulomb, nous réalisons que les deux électrons auront tendance à se repousser. Il s'avère que cette interaction répulsive modifie à la fois la forme de  $\psi_0$  et le terme potentiel,  $V$ , dans l'équation (2.2), par conséquent, notre première approche de la mécanique quantique de deux électrons n'est pas tout à fait exacte.

Afin de développer une théorie réaliste et utile des matériaux, nous devons décrire correctement les systèmes avec de nombreux électrons et de nombreux noyaux. Pour cela, nous devons modifier le point de départ, l'équation (2.1).

Lorsque nous discutons de nombreux électrons et de nombreux noyaux ensemble, nous devons introduire une fonction d'onde dite à plusieurs particules,  $\Psi$  qui dépend de la position de chaque électron et de chaque noyau dans le système. Dans le cas de  $N$  électrons de coordonnées  $r_1, r_2, \dots, r_N$  et  $M$  noyaux de coordonnées  $R_1, R_2, \dots, R_M$  nous avons:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) \quad (2.4)$$



$|\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; R_1, R_2, R_3, \dots, R_M)|^2$  représente la probabilité de trouver simultanément l'électron numéro 1 au point  $r_1$ , l'électron numéro 2 au point  $r_2$ , et ainsi de suite.....

Dans de nombreuses applications, nous nous intéressons uniquement à la densité totale de la charge électronique. Ceci est intuitivement défini comme la probabilité de trouver un électron à la position  $r$ , et est obtenu comme suit. La probabilité  $P(r_1 = r)$  de trouver l'électron numéro 1 en  $r$ , alors que les autres électrons peuvent être n'importe où, est la combinaison «logique 'OR'» de toutes les configurations où  $r_1 = r$  et  $r_2, \dots, R_M$ , couvrent tout le volume du

$$\text{matériau : } P(r_1 = r) = \int |\Psi(r, r_2, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M)|^2 dr_2 \dots dr_N dR_1 \dots dR_M \quad (2.5)$$

La probabilité de trouver un électron à la position  $r$ , c'est-à-dire la densité électronique, est alors:

$$n(r) = P(r_1 = r) + P(r_2 = r) + \dots + P(r_N = r) \quad (2.6)$$

Nous savons qu'en mécanique quantique les électrons sont des particules indiscernables, donc chaque terme du côté droit de l'équation (2.6) est donné par l'équation (2.5). En conséquence, nous pouvons réécrire l'équation (2.6) de manière plus compacte:

$$n(r) = N \int |\Psi(r, r_2, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M)|^2 dr_2 \dots dr_N dR_1 \dots dR_M \quad (2.7)$$

Si la fonction d'onde à plusieurs particules,  $\Psi$ , est normalisée à l'unité dans le matériau:

$$\int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N dR_1 \dots dR_M = 1 \quad (2.8)$$

Puis en combinant cette condition avec l'équation (2.7), nous trouvons, que l'intégrale de la densité de charge électronique dans tout le matériau donne le nombre d'électrons,  $N$ :

$$\int n(r) dr = N \quad (2.9)$$

Maintenant que la fonction d'onde à plusieurs particules a été introduite, nous pouvons revenir à l'équation (2.1) et remplacer simplement  $\psi$  par  $\Psi$  lorsque nous avons plusieurs particules:

$$(\text{L'énergie cinétique} + \text{l'énergie potentielle}) \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.10)$$

$E_{tot}$ , représente l'énergie totale du système dans l'état quantique caractérisé par la fonction d'onde  $\Psi$ . L'énergie cinétique dans l'équation (2.10) peut s'écrire comme dans le cas d'une

particule (équation 2.2), sauf que maintenant nous devons prendre en compte N électrons et M noyaux:

$$\text{L'énergie cinétique} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (2.11)$$

Où  $M_1, M_2, \dots, M_I$  sont les masses des noyaux.

Pour le terme d'énergie potentielle :

Premièrement, nous avons la répulsion coulombienne entre les paires d'électrons:

$$(\text{l'énergie potentielle})_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.12)$$

Les indices  $i$  et  $j$  vont de 1 à  $N$ . Les termes  $i = j$  sont exclus car un électron ne se repousse pas avec lui-même, et on divise par 2 pour ne compter qu'une seule contribution par paire.

Deuxièmement, nous avons la répulsion coulombienne entre les paires de noyaux:

$$(\text{l'énergie potentielle})_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.13)$$

Les indices  $I$  et  $J$  vont de 1 à  $M$ .  $Z_I$  représente les nombres atomiques.

Troisièmement, nous avons l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux:

$$(\text{l'énergie potentielle})_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (2.14)$$

avec  $i$  de 1 à  $N$  et  $I$  de 1 à  $M$ . nous pouvons maintenant combiner les équations 2.10 à 2.14 et écrire l'équation de Schrödinger à plusieurs particules:

$$\left[ - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.15)$$

L'équation (2.15) est presque tout ce que nous devons savoir pour étudier le comportement des matériaux à l'équilibre. Si nous avons pu résoudre l'équation (2.15) et trouver l'état propre avec l'énergie la plus basse, qui est appelé l'état fondamental du système, alors nous pourrions calculer de nombreuses propriétés des matériaux, des propriétés élastiques aux enthalpies de formation, propriétés thermiques et diagrammes de phase.

Une stratégie possible pour résoudre l'équation différentielle partielle (2.15) est de discrétiser l'espace en un maillage uniforme de points, et de transformer le problème en un système linéaire en utilisant des différences finies pour les dérivées. La complexité de la solution de l'équation (2.15) augmente de façon exponentielle avec la taille du système. Au cours du siècle dernier, de nombreux chercheurs ont fait des efforts considérables pour contourner ce problème. En conséquence, il existe aujourd'hui une hiérarchie spectaculaire d'approximations de l'équation (2.15), qui nous permet d'étudier les matériaux au niveau atomistique avec divers degrés de précision.

### II.3. Unités atomiques

Nous essaierons de simplifier l'équation (2.15), Avant de le faire, il est pratique de faire un peu de changements sur les unités de mesure.

Dans l'équation (2.15), les seules quantités à déterminer à partir d'expériences sont la constante de Planck réduite,  $\hbar$ , la masse électronique,  $m_e$ , les masses nucléaires,  $M_I$ , la charge électronique,  $e$ , et la permittivité du vide,  $\varepsilon_0$ . Les masses nucléaires des éléments naturels sont connues et varient entre 1 (H) et 236,3 (238U) fois la masse du proton,  $m_p$ . De la base de données de l'Institut national des normes et de la technologie des États-Unis [18], nous trouvons:

$$\hbar = 1.05457163 \cdot 10^{-34} \text{ J.s},$$

$$m_p = 1.67262164 \cdot 10^{-27} \text{ kg},$$

$$m_e = 9.10938291 \cdot 10^{-31} \text{ kg},$$

$$e = 1.60217649 \cdot 10^{-19} \text{ C},$$

$$\varepsilon_0 = 8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}.$$

Toutes ces grandeurs sont des constantes physiques fondamentales et ne dépendent pas du matériau particulier considéré. Étant donné que l'équation (2.15) ne contient aucun paramètre empirique, comme cela pourrait être obtenu par exemple à partir de mesures, d'estimations ou de procédures d'ajustement de données (fitting), l'étude des propriétés des matériaux à partir de l'équation (2.15) est appelée «approche des premiers principes».

La complexité de l'équation (2.15) nous oblige à développer un sens de l'ordre de grandeur des énergies impliquées. Le système auquel on puisse penser est l'atome d'hydrogène. Dans l'état fondamental de l'atome d'Hydrogène, l'orbitale électronique a un rayon moyen  $a_0 \simeq 0,529 \text{ \AA}$ . En utilisant cette valeur, nous pouvons calculer l'énergie coulombienne moyenne pour une telle paire électron-proton (en valeur absolue):

$$E_{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0}, \quad (2.16)$$

Où «Ha» signifie «Hartree». L'énergie de coulomb pour une paire de deux protons ou une paire d'électrons à la même distance est également  $E_{Ha}$ , on peut donc deviner que la taille typique des énergies potentielles dans l'équation (2.15) est de l'ordre de  $E_{Ha}$ .

Afin d'estimer la grandeur des énergies cinétiques apparaissant dans l'équation (2.15), nous pouvons utiliser un argument semi-classique. Dans le modèle de l'atome H de Bohr (1913), les trajectoires des électrons sont quantifiées de telle manière que le moment cinétique à l'état fondamental est donné par :

$$m_e v a_0 = \hbar \quad (2.17)$$

Avec  $v$  la vitesse de l'électron. De plus, l'équilibre entre la force centrifuge et l'attraction nucléaire sur cette orbite nécessite:

$$m_e \frac{v^2}{a_0} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} \quad (2.18)$$

En combinant les équations 2.16–2.18, nous trouvons les résultats intéressants:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0^2} = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2},$$

$$\text{et } \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{1}{2} E_{Ha}.$$

Cette dernière équation indique que l'énergie cinétique est également de l'ordre de  $E_{Ha}$ . Ces estimations simples suggèrent que l'unité naturelle de l'énergie pour les quantités apparaissant dans l'équation (2.15) est précisément  $E_{Ha}$ . Pour cette raison, il est pratique de diviser chaque terme de l'équation (2.15) par cette quantité:

$$\left[ -\sum_i \frac{1}{2} a_0^2 \nabla_i^2 - \sum_I \frac{1}{2(M_I/m_e)} a_0^2 \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{a_0}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} Z_I Z_J \frac{a_0}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} Z_I \frac{a_0}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = \frac{E_{tot}}{E_{Ha}} \Psi \quad (2.19)$$

Cette forme de l'équation de Schrödinger montre assez clairement que l'on peut réaliser une grande simplification de la notation en mesurant les énergies en unités de  $E_{Ha}$ , distances en unités de  $a_0$  et masses en unités de  $m_e$ . Nous utiliserons donc ces unités :

$$1 H_a = 27.2114 eV = 4.3597 \cdot 10^{-18} J ,$$

$$1 bohr = 0.529177 \text{ \AA} = 0.529177 \cdot 10^{-10} m ,$$

$$1 \text{ u.a. de masse} = 9.10938291 \cdot 10^{-31} kg ,$$

Où « $Ha$ » représente Hartree et «u.a.» l'unité atomique. Pris ensemble ces unités des unités atomiques dites Hartree, avec la charge électronique, qui est fixée à  $e = 1$ .

Dans les unités atomiques Hartree, l'équation de Schrödinger à plusieurs corps (équation (2.15) acquiert la forme élégante suivante:

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad (2.20)$$

C'est la forme la plus couramment utilisée de l'équation de Schrödinger dans la modélisation des matériaux par les méthodes des premiers principes. Cette équation montre très clairement que les seuls paramètres externes nécessaires dans cette approche sont les numéros atomiques,  $Z_I$ , et les masses atomiques,  $M_I$ .

#### II.4. Approximation des noyaux fixés (Born-oppenheimer)

Après avoir spécifié dans l'Equation (2.20) les nombres atomiques et les masses correspondant à un matériau donné, nous devons commencer à réfléchir à la manière de déterminer ses solutions. Il est convenu dans les solutions de considérer uniquement les molécules et les solides. Alors que dans l'étude des liquides, des gaz et des plasmas, les noyaux peuvent parcourir de longues distances, dans le cas de solides et de molécules adsorbés sur des surfaces solides, les noyaux restent généralement à ou près de certaines positions. Par conséquent, comme point de départ, nous pouvons supposer que les noyaux sont maintenus immobiles dans des positions connues. Les noyaux peuvent former un réseau cristallin ordonné, ou une structure amorphe, ou une structure moléculaire. Ce qui compte, c'est que les noyaux ne peuvent pas bouger beaucoup, de sorte que nous concentrons sur les électrons.

Nous acceptons l'hypothèse que les noyaux sont si lourds qu'en pratique ils ne peuvent pas bouger (Pour justifier le principe d'incertitude). Par conséquent, nous pouvons fixer  $M_I = \infty$  dans l'équation (2.20). Ce choix implique que l'on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (2.20) et que la répulsion coulombienne entre noyaux est simplement une constante. Nous amenons cette constante au côté droit de l'équation (2.20) en définissant:

$$E = E_{tot} - \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (2.21)$$

Cette définition nous permet de réécrire l'équation (2.20) comme suit:

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E \Psi. \quad (2.22)$$

On peut maintenant considérer les coordonnées nucléaires,  $R_I$ , comme des paramètres externes, et considérer  $\Psi$  comme une fonction des coordonnées électroniques, tout en ignorant sa dépendance aux coordonnées nucléaires:  $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . Cette procédure devient plus transparente si l'on définit le potentiel coulombien des noyaux subis par les électrons:

$$V_n(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|}, \quad (2.23)$$

de sorte que les coordonnées nucléaires disparaissent complètement de l'équation (2.22):

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (2.24)$$

C'est l'équation fondamentale de la théorie des structures électroniques.

Nous définissons l'hamiltonien à plusieurs électrons:

$$\hat{H}(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.25)$$

de sorte que l'équation (2.24) puisse être réécrite en utilisant l'expression compacte :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.26)$$

De plus, en regardant l'équation (2.25), il est naturel de définir l'hamiltonien à un électron:

$$\hat{H}_0(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) \quad (2.27)$$

Afin que nous puissions briser l'hamiltonien à plusieurs électrons comme suit:

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \hat{H}_0(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.28)$$

## II.5. Approximation des électrons indépendants (Hartree)

Afin de résoudre l'équation 2.28, les chercheurs développent des méthodes d'approximation depuis la fin des années 1920[2, 19-23].

Nous avons déjà noté l'analogie entre l'équation (2.2) et l'équation (2.24). Nous pouvons maintenant essayer de pousser plus loin cette analogie en imaginant qu'on nous a permis d'éliminer de l'équation (2.24) le terme décrivant la répulsion coulombienne entre électrons. Puisque ce terme est la seule forme possible d'interaction entre les électrons, s'il était absent, les électrons ne se «verraient» pas. Cette simplification du problème est appelée approximation des électrons indépendants. En utilisant les équations (2.26) et (2.28), l'équation de Schrödinger dans l'approximation d'électrons indépendants devient:

$$\sum_i \hat{H}_0(r_i) \Psi = E \Psi \quad (2.29)$$

Puisque les électrons sont maintenant indépendants, la probabilité  $|\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2$  de trouver l'électron numéro 1 en  $r_1$  et l'électron numéro 2 en  $r_2$  et . . . l'électrons numéro  $N$  en  $r_N$  doit être donné par le produit des probabilités individuelles  $|\phi_i(r_i)|^2$  de trouver le  $i^{\text{ème}}$  électron à la position  $r_i$ . A ce stade, nous ne connaissons pas encore les fonctions  $\phi_i$ , mais au moins nous pouvons deviner qu'il devrait être possible d'écrire la solution de l'équation (2.29) comme un produit:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.30)$$

Supposons maintenant que les fonctions d'onde,  $\phi_i$ , aient été obtenues comme les solutions des équations de Schrödinger à un seul électron:

$$\hat{H}_0(r) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.31)$$

avec  $\varepsilon_1$  la plus petite valeur propre et  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \dots < \varepsilon_N$ . Dans ce cas, nous pourrions remplacer la solution d'essai de l'équation (2.30) dans l'équation (2.29) et voir ce qui se passe:

$$\left[ \sum_i \hat{H}_0(r_i) \right] \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) = E \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) \quad (2.32)$$

Puisque dans cette équation l'hamiltonien à un électron,  $\hat{H}_0(r_1)$  n'agit que sur la fonction  $\phi_1(r_1)$ ,  $\hat{H}_0(r_2)$  agit sur  $\phi_2(r_2)$  et ainsi de suite, on peut réécrire:

$$\left[ \hat{H}_0(r_1) \phi_1(r_1) \right] \phi_2(r_2) \dots \phi_N(r_N) + \phi_1(r_1) \left[ \hat{H}_0(r_2) \phi_2(r_2) \right] \dots \phi_N(r_N) + \dots = E \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N)$$

Par conséquent, en utilisant l'équation (2.31), nous trouvons:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N \quad (2.33)$$

Ce résultat signifie que, dans l'approximation des électrons indépendants, la configuration de la plus basse énergie du système est obtenue lorsque nous remplissons les états propres de la plus basse énergie de l'équation à une particule (équation 2.31) avec un électron dans chaque



état, en commençant par la plus basse valeur propre. Cela correspond à ce que nous apprenons habituellement dans les cours de physique du solide[24].

## II.6. la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Le problème de la détermination des états quantiques d'un système à N électrons est extrêmement complexe car il implique 3N coordonnées cartésiennes dans la fonction d'onde à plusieurs particules,  $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . En partant de l'approximation des électrons indépendants, nous avons vu qu'il est possible, de simplifier la description du système à plusieurs électrons en utilisant des produits de fonctions d'onde à une particule,  $\phi_i(r_i)$  au lieu de la fonction d'onde  $\Psi$ . Mais il y a plusieurs questions auxquelles il faut répondre :

1. Comment lier les fonctions d'onde à une particule,  $\phi_i$  avec la fonction d'onde à plusieurs particules,  $\Psi$
2. à quelles équations les fonctions d'onde  $\phi_i$  satisfont
3. comment déterminer l'énergie totale du système, E dans l'équation (2.24)

La théorie de fonctionnelle de densité fournit un cadre très général pour répondre à ces questions.

### II.6.1. Énergie totale de l'état électronique fondamental

L'énergie totale, E, du système à plusieurs électrons est donnée par :

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \int dr_1 \dots dr_N \Psi^*(r_1, \dots, r_N) \hat{H} \Psi(r_1, \dots, r_N). \quad (2.34)$$

L'hamiltonien apparaissant dans cette expression est donné par l'équation (2.25), La structure de l'hamiltonien dans cette équation ne dépend pas du matériau considéré, donc tout changement de E doit être associé à des changements de la fonction d'onde à plusieurs particules,  $\Psi$  [25]. Cette simple observation s'exprime en disant que E est une fonctionnelle de  $\Psi$ , nous indiquons cette propriété à l'aide de crochets:

$$E = F[\Psi]$$

Le concept central de la théorie fonctionnelle de la densité est l'observation que, si  $E$  est l'énergie la plus basse possible du système, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental, alors  $E$  est une fonctionnelle de la densité électronique uniquement:

$$E = F[n] \quad (2.35)$$

La principale conséquence de l'observation ci-dessus est que tout ce qui est nécessaire pour calculer l'énergie totale  $E$  à l'état fondamental est la densité électronique,  $n$ . La situation est plus compliquée pour les états «excités». Pour les états excités, nous avons besoin de la fonction d'onde à plusieurs corps complète,  $\Psi$ , afin de calculer l'énergie.

### II.6.2. Théorème de Hohenberg – Kohn

L'affirmation selon laquelle l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique porte le nom de théorème de Hohenberg-Kohn[25]. La preuve de ce théorème repose sur les trois prémisses suivantes :

- 1) A l'état fondamental, la densité électronique détermine uniquement le potentiel externe des noyaux,  $V_n$ , dans l'équation (2.25) :  $n \rightarrow V_n$ .
- 2) Dans tout état quantique, le potentiel externe,  $V_n$ , détermine uniquement la fonction d'onde à plusieurs électrons :  $V_n \rightarrow \Psi$ .
- 3) Dans tout état quantique, l'énergie totale,  $E$ , est une fonctionnelle de la fonction d'onde à plusieurs particules par l'intermédiaire de l'équation (2.34) :  $\Psi \rightarrow E$ .

En combinant ces prémisses, nous déduisons qu'à l'état fondamental, la densité détermine uniquement l'énergie totale :  $n \rightarrow V_n \rightarrow \Psi \rightarrow E$ . Cela indique que l'énergie totale doit être une fonctionnelle de la densité :  $E = F[n]$ .

Introduire la notation symbolique suivante pour l'énergie cinétique et pour l'énergie de Coulomb dans l'équation (2.25) :

$$\hat{T} = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad \hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.36)$$

En utilisant cette notation, l'énergie totale de l'équation (3.34) devient :

$$E = \left\langle \Psi \left| \sum_i V_n(r_i) \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.37)$$

En utilisant la relation entre la densité électronique et la fonction d'onde dans l'équation (2.7), nous découvrons que le premier terme peut être réécrit sous forme compacte en utilisant la densité électronique. On obtient:

$$E = \int dr n(r) V_n(r) + \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.38)$$

### II.6.3. Équations de Kohn – Sham

Le théorème de Hohenberg – Kohn nous dit que l'énergie totale de nombreux électrons dans leur état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, ce théorème ne dit rien sur la façon de construire une telle fonctionnelle. Bien que la forme exacte de cette fonctionnelle reste inconnue, un certain nombre d'approximations très utiles ont été développées depuis les travaux originaux de Hohenberg et Kohn.

En comparant les équations (2.35) et (2.38), nous pouvons certainement réécrire cette fonctionnelle comme suit:

$$F[n] = \int dr n(r) V_n(r) + \left\langle \Psi[n] \left| \hat{T} + \hat{W} \right| \Psi[n] \right\rangle \quad (2.39)$$

le premier terme de la fonctionnelle dépend explicitement de la densité,  $n$ , cependant, il existe deux termes supplémentaires (énergie cinétique et énergie de Coulomb) pour lesquels la dépendance à la densité est implicite. L'idée de Kohn [26] était de diviser ces termes implicites en énergie cinétique et coulombienne d'électrons indépendants, plus un terme supplémentaire qui explique la différence:

$$E = F[n] = \text{Énergie totale dans l'approximation des électrons indépendants} + E_{xc} .$$

$$= \underbrace{\int dr n(r) V_n(r)}_{\text{Potentiel externe}} - \underbrace{\sum_i \int dr \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(r)}_{\text{Énergie cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}}_{\text{Énergie de Hartree}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{xc energie}} \quad (2.40)$$

$E_{xc}$ , s'appelle l'énergie d'échange et de corrélation. L'équation (2.40) décompose simplement la fonctionnelle inconnue de la densité, en la somme des contributions connues tirées de

l'approximation des électrons indépendants, et une contribution inconnue, l'énergie d'échange et de corrélation. En pratique, la stratégie consiste à rassembler tout ce que nous ne savons pas en un seul endroit, dans l'espoir que cette partie inconnue ne sera pas trop grande. Si nous connaissons l'énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}[n]$ , alors nous pourrions calculer l'énergie totale du système dans son état fondamental,  $E = F[n]$ , en utilisant la densité électronique. La question qui reste est donc de savoir comment déterminer réellement la densité électronique.

Il s'avère que la densité de l'état fondamental,  $n_0$ , est précisément la fonction qui minimise l'énergie totale,  $E = F[n]$ . Cette propriété est appelée « principe variationnel de Hohenberg – Kohn » et peut s'exprimer comme suit [1]:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \quad (2.41)$$

Une dérivée fonctionnelle doit être nulle conduit à une équation pour les fonctions d'onde,  $\phi_i(r)$ , qui peut être utilisée pour construire la densité, comme suite :

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2$$

En fait, si nous exigeons que ces fonctions d'onde soient orthonormales alors le principe variationnel de Hohenberg – Kohn conduit à:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.42)$$

Où : le potentiel de Hartree,  $V_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|}$

Le terme supplémentaire,  $V_{xc}$ , est donné par : 
$$V_{xc}(r) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(r)} \quad (2.43)$$

et s'appelle le potentiel d'échange et de corrélation.

L'ensemble d'équations donné par l'équation (2.42) est appelé équations de Kohn – Sham et constitue la base de la théorie de Kohn – Sham. L'ensemble d'équations constitue un outil très puissant pour calculer de nombreuses propriétés des matériaux.

La théorie de Kohn – Sham peut être considérée comme l'exactitude formelle de la théorie de Hartree. L'utilité pratique de la DFT à l'état fondamental dépend entièrement de la possibilité de trouver des approximations de la fonctionnelle  $E_{xc}[n]$ , qui sont à la fois suffisamment simples et suffisamment précises.

En d'autres termes, nous savons qu'il doit y avoir une fonctionnelle  $E_{xc}[n]$  qui donne l'énergie et la densité de l'état fondamental exact en utilisant les équations (2.42) et (2.43), cependant, nous ne savons pas ce qu'est cette fonctionnelle. Le problème est donc de construire des approximations utiles de  $E_{xc}[n]$ .

#### II.6.4. L'approximation de la densité locale (LDA)

Depuis l'introduction de la théorie de Kohn – Sham, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la construction de fonctionnelles d'échange et de corrélation précises,  $E_{xc}[n]$ , afin de résoudre les équations de Kohn – Sham. En conséquence, plusieurs fonctionnelles approximatives sont disponibles aujourd'hui. Nous ne décrivons ici la fonctionnelle la plus simple, qui porte le nom d'approximation de densité locale (LDA) à la théorie fonctionnelle de densité[27, 28]. Pour introduire une telle fonctionnelle, il convient d'étudier l'énergie d'échange et de corrélation d'un système très simple, le gaz d'électrons homogène. Ce système est lié au «gaz d'électrons libres». Où un gaz d'électrons est contraint dans une boîte et le potentiel des noyaux est considéré comme constant. La complication supplémentaire de ce modèle est que l'on considère également la répulsion coulombienne entre les électrons. Pour le gaz d'électrons homogène, il est possible de calculer exactement l'énergie d'échange, et il est possible de déterminer l'énergie de corrélation en utilisant des techniques numériques.

##### II.6.4.1. Énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons

Dans ce modèle, on suppose que les électrons n'interagissent pas les uns avec les autres, que le potentiel dû aux noyaux est simplement une constante (qui peut être mise à zéro) et que les  $N$  électrons sont contenus dans une grande boîte de volume  $V$ . Sous ces hypothèses, les états propres et les valeurs propres en unités Hartree sont donnés par[24] :

$$\phi_K(r) = \frac{1}{V} \exp(iK \cdot r) \text{ et } \varepsilon_K = \frac{|K|^2}{2} \quad (2.44)$$

Ces solutions représentent des ondes stationnaires avec des vecteurs d'onde  $K$ . La valeur propre de l'état occupé le plus élevé est l'énergie de Fermi,  $\varepsilon_F$ , et le vecteur d'onde correspondant est le vecteur d'onde de Fermi,  $k_F$ , de sorte que  $\varepsilon_F = \frac{k_F^2}{2}$ . La beauté du modèle de gaz d'électrons libres est que toutes ses propriétés physiques dépendent d'un seul paramètre, la densité électronique,  $n = N/V$ . Par exemple :

$$k_F = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (2.45)$$

l'énergie d'échange,  $E_X$ , du gaz d'électrons peut être obtenue à partir de la densité électronique en utilisant l'expression suivante (en unités de Hartree):

$$E_X = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V . \quad (2.46)$$

Ce résultat simple est très important car il constitue la base de l'approximation de la densité locale de DFT.[4, 7].

Contrairement à l'énergie d'échange, pour l'énergie de corrélation du gaz d'électrons, nous n'avons pas une expression analytique simple telle que l'équation (2.46). Néanmoins, il a été possible de calculer l'énergie de corrélation pour ce modèle simple en résolvant directement l'équation de Schrödinger à plusieurs particules à l'aide de méthodes numériques stochastiques [29]. Les données calculées par Ceperley et Alder ont ensuite été paramétrées par Perdew et Zunger (1981), et l'expression résultante de l'énergie de corrélation est la suivante[30], et l'expression résultante de l'énergie de corrélation est la suivante (dans le cas d'un moment magnétique net nul):

$$E_C = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002r_s - 0.0116r_s & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (2.47)$$

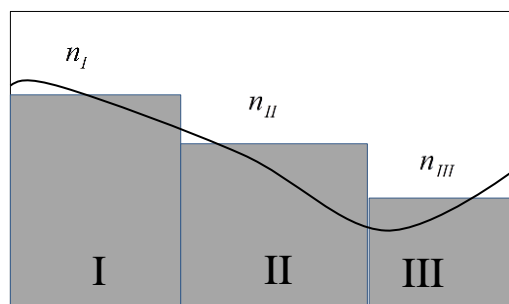
Où :  $r_s$  est le Rayon de Wigner – Seitz, il est définie comme le rayon de la sphère occupée en moyenne par chaque électron :

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}.$$

### II.6.4.2. Le gaz d'électrons comme approximation locale d'un matériau réel

Dans la section précédente, nous avons calculé l'énergie d'échange du modèle le plus simple d'électrons en interaction, le gaz d'électrons homogène, et nous avons discuté d'une paramétrisation numérique pour l'énergie de corrélation. Dans cette section, nous voulons utiliser les résultats obtenus pour le gaz d'électrons afin d'obtenir une approximation pratique pour étudier les électrons dans des matériaux réels.

Alors que la densité électronique dans les matériaux peut ne pas ressembler du tout au gaz d'électrons homogène, nous pouvons utiliser ce modèle simple afin de décrire l'énergie d'échange et de corrélation dans les régions où la densité varie lentement. Ce concept est illustré à la figure 2.1. Nous pouvons partitionner le système en trois régions, I, II et III. Pour chaque région, nous approchons  $E_{xc}$  en utilisant les équations (3.46) et (3.47), en considérant des gaz d'électrons homogènes de densités  $n_I$ ,  $n_{II}$  et  $n_{III}$ , respectivement. Cette idée est au cœur de l'approximation de la densité locale à la théorie fonctionnelle de la densité.



**Fig.2.1** Représentation schématique de la densité électronique,  $n(r)$  dans un solide ou une molécule le long d'une direction donnée

En diminuant la largeur des régions rectangulaires de la figure 2.1 à des éléments de volume infinitésimaux, il devient naturel d'associer chaque élément de volume  $dr$  à un gaz d'électrons homogène ayant une densité locale  $n(r)$  au point  $r$ . Par analogie avec la représentation schématique de la figure 2.1, chaque élément de volume  $dr$  apportera une énergie d'échange et de corrélation :

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{HEG}[n(r)]}{V} dr \quad (2.48)$$

Où «HEG» signifie gaz d'électrons homogène, et  $E_{xc}^{HEG}[n(r)]$  est obtenu en additionnant l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation des équations (2.46) et (2.47) calculées pour la densité  $n(r)$  au point  $r$ . L'énergie d'échange et de corrélation de l'ensemble du système peut alors être obtenue en additionnant les contributions individuelles de chaque élément de volume:

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{HEG}[n(r)]}{V} dr.$$

En utilisant l'équation (2.46), nous pouvons calculer l'énergie d'échange de l'ensemble du système comme:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V n^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (2.49)$$

L'expression correspondante pour l'énergie de corrélation basée sur l'équation (2.47) est légèrement plus impliquée; cependant, le concept reste le même.

#### II.6.4.2. Le potentiel d'échange et de corrélation

La disponibilité d'une approximation pratique pour l'énergie d'échange et de corrélation, telle que donnée par (LDA) dans l'équation (2.48), nous permet d'obtenir la composante finale nécessaire pour résoudre les équations de Kohn – Sham, à savoir le potentiel d'échange et de corrélation. En fait, étant donné l'énergie d'échange et de corrélation de (LDA),  $E_{xc}[n(r)]$  dans l'équation (2.48), nous pouvons obtenir  $V_{xc}$  en utilisant la dérivée fonctionnelle de l'équation (2.43). le résultat de ce dérivé fonctionnel pour l'interaction d'échange a l'expression très simple suivante:

$$V_{xc}(r) = -\left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}}(r) \quad (2.50)$$

Cette expression est très attrayante car, pour obtenir le potentiel d'échange au point  $r$ , il suffit de connaître la densité au même point,  $n(r)$ . L'expression du potentiel de corrélation est légèrement plus compliquée mais aussi dans ce cas, seule la densité locale est nécessaire; c'est à dire. Le potentiel de corrélation en un point donné est déterminé par la densité au même point.



### II.6.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Il a été souligné par de nombreux chercheurs que la principale source d'erreur dans l'approximation de la densité locale est l'énergie d'échange [31-34]. L'expansion de gradient conventionnelle ne fournit pas une correction satisfaisante de l'approximation de la densité locale. Des alternatives doivent être trouvées

Perdew a proposé un modèle qui ne laisse qu'une erreur de 1% dans l'échange d'énergie [35]. Ce modèle a également été simplifié [36] à l'approximation de gradient généralisée (GGA):

$$E_x = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V n^{\frac{4}{3}}(r) F(s) dr \quad (2.51)$$

$$\text{Avec} \quad s = \frac{|\nabla n(r)|}{2k_F n}$$

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$F(s) = (1 + 1.296s^2 + 14s^4 + 0.2s^6)^{1/15}$$

### II.6.6. approximation de Becke-Johnson modifiée (mBJ)

Il existe d'autres méthodes qui donnent des résultats plus proches des résultats expérimentaux, mais malheureusement sont plus coûteuses comme la méthode GW.

Beck et Johnson ont combiné leur potentiel d'échange avec le potentiel de corrélation de LDA, donnant naissance à une nouvelle approche connue sous le nom de BJLDA[37]. Tran et Blaha[38] ont modifié le potentiel d'échange BJ qui devient mBJ(modified Becke Johnson), l'utilisation de cette nouvelle approche conduit à une grande amélioration des énergies de gap. Le potentiel mBJ est de la forme [39] :

$$V_{x\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{n_{\sigma}(r)}}$$

$V_{x\sigma}^{BR}(r)$  : est le potentiel de Becker Roussel (BR)[40].

$n_{\sigma}(r)$  : représente la densité électronique dépendante du spin

$t_{\sigma}(r)$  : est la densité d'énergie cinétique.

$$\text{Le paramètre } c = \alpha + \left( \beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla n(r)|}{n(r)} d^3 r \right)^{1/2}$$

$V_{cell}$  : est le volume de la cellule unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres réglables (par défaut,  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023$  Bohr).

### II.6.7. Calculs auto-cohérents

Il convient de réécrire les équations de Kohn-Sham ici (équation 2.42) et chaque terme y apparaît:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.52)$$

$$V_{tot}(r) = V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.53)$$

$$V_n(r) = -\sum_l \frac{Z_l}{|r - R_l|} \quad (2.54)$$

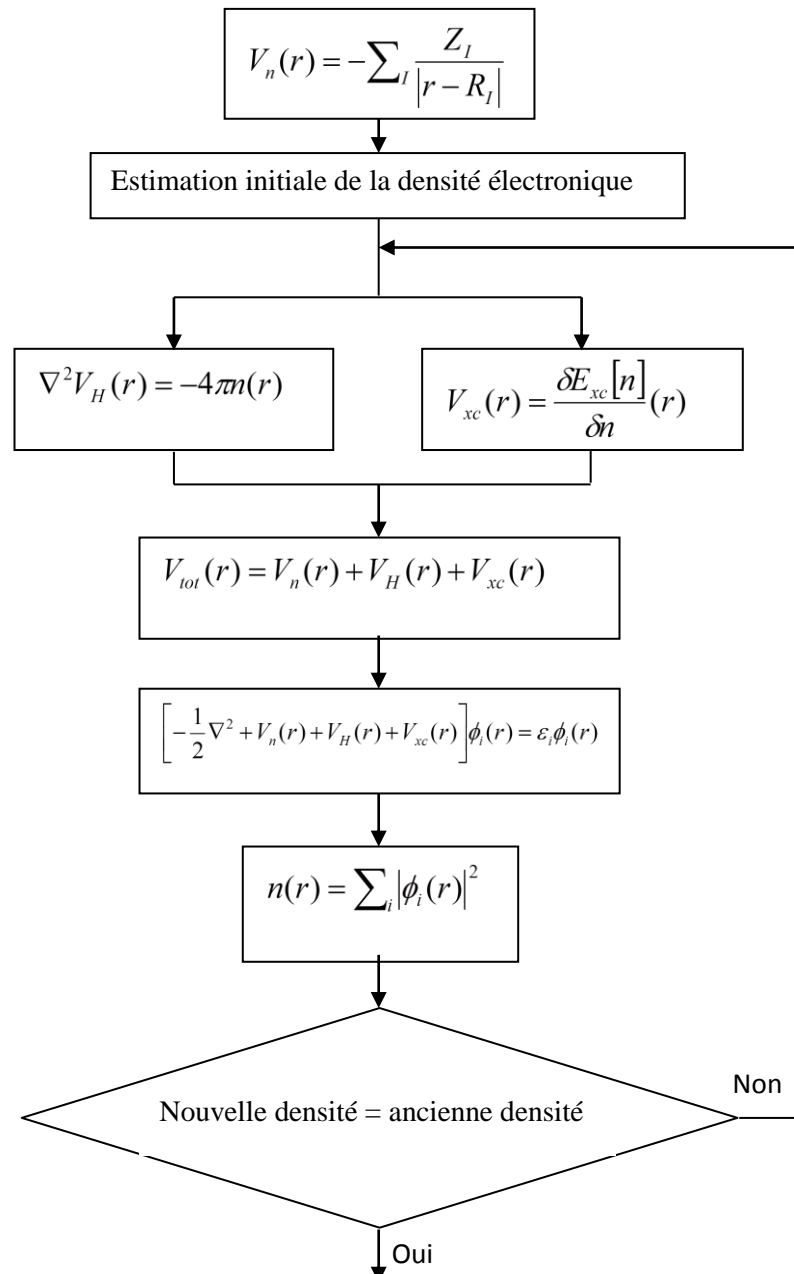
$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi m(r) \quad (2.55)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n}(r) \quad (2.56)$$

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (2.57)$$

La procédure pratique pour résoudre les équations de Kohn – Sham (équations 2.52–2.57), est la suivante: nous commençons par spécifier les coordonnées nucléaires, de manière à pouvoir calculer le potentiel nucléaire  $V_n$  à partir de l'équation (2.54). En principe, nous pourrions essayer de résoudre l'équation (2.52) en utilisant  $V_n$  comme première approximation de  $V_{tot}$ , cependant, c'est une approximation trop grossière et il est plus pratique d'estimer une densité d'électrons possible  $n(r)$ , afin de déterminer une approximation préliminaire des potentiels de Hartree et d'échange et de corrélation. Une approximation simple mais très utile consiste à construire la première estimation de la densité électronique en additionnant les densités correspondant à des atomes complètement isolés mais disposés dans les positions atomiques correspondant au matériau considéré. En utilisant la densité, nous obtenons des estimations initiales des potentiels de Hartree et d'échange et de corrélation,  $V_H + V_{xc}$ , et à partir de ces estimations, nous calculons le potentiel total,  $V_{tot}$ , nécessaire dans l'équation (2.52). À ce stade, nous pouvons procéder à la résolution numérique des équations de Kohn – Sham. Cela peut être fait par exemple en discrétisant l'espace en un maillage de points et en représentant

l'opérateur de Laplace à l'aide de formules aux différences finies. En résolvant les équations de Kohn – Sham, nous obtenons les nouvelles fonctions d'onde,  $\phi_i$ , qui peuvent à leur tour être utilisées pour construire une meilleure estimation de la densité,  $n$ , et du potentiel total,  $V_{tot}$ . Ce processus est ensuite répété jusqu'à ce que la nouvelle densité corresponde à l'ancienne densité dans la tolérance désirée, à quel point nous disons que nous avons «atteint l'auto-cohérence». Cette procédure est illustrée à la figure 2.2.



**Fig.2.2** Organigramme schématique pour trouver des solutions auto-cohérentes des équations de Kohn – Sham (équations 2.52–2.57).

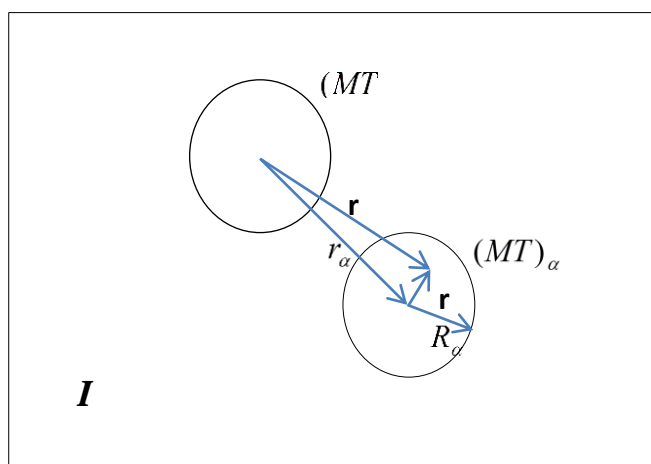
Une fois que nous avons obtenu la densité électronique à l'état fondamental,  $n(r)$ , il est possible de calculer l'énergie totale  $E$  du système en utilisant l'équation (2.40).

## II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

L'un des schémas les plus précis pour résoudre les équations de Kohn – Sham est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à base du potentiel complet (FP-LAPW)[41]. Il existe plusieurs programmes utilisant cette méthode tels que le code WIEN qui a été développé au cours des dernières décennies. La version originale (WIEN) était le premier code LAPW publié[42]. Il est avantageux de discuter d'abord la méthode (APW), avant de passer à son successeur, (LAPW)

### II.7.1. la méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans la région éloignée du noyau, les électrons sont plus ou moins «libres». Les électrons libres sont décrits par des ondes planes. Près des noyaux, les électrons se comportent comme dans un atome libre, et ils pourraient être décrits plus efficacement par des fonctions de type atomique. L'espace est donc désormais divisé en deux régions: autour de chaque atome, une sphère de rayon  $R_{MT}$  est dessinée, Une telle sphère est souvent appelée «*muffin tin sphere*» ou la sphère ( $MT$ ), la partie de l'espace occupée par les sphères est la région du «*muffin tin*». L'espace restant à l'extérieur des sphères est appelé la région interstitielle ( $I$ ).  
Figure (2.3)



**Figure 2.3:** Division d'une maille élémentaire dans les régions de muffins et la région interstitielle

En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes.

La base de fonction est défini par :

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{m,l} A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^{\alpha}(r', E) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in (MT)_{\alpha} \end{cases} \quad (2.58)$$

L'étiquette  $\alpha$  est différente pour tous les atomes de la maille élémentaire, pas seulement pour tous les atomes inéquivalents.

$V$  : Volume de la cellule

$\vec{r}$  : Vecteur position à l'intérieur de la sphère

$\vec{k}$  : Vecteur d'onde dans la zone de Brillouin

$\vec{K}$  : Les vecteurs de l'espace réciproque

$A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  : Sont des paramètres indéterminés.

$u_l^{\alpha}$  : sont des solutions de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre  $\alpha$ , et à l'énergie  $E$ . Pour un atome réel libre, la condition aux limites que  $u_l^{\alpha}(r, E)$  doit disparaître pour  $r \rightarrow \infty$ , limite le nombre d'énergies  $E$  pour lesquelles une solution  $u_l^{\alpha}$  peut être trouvée. Mais comme cette condition aux limites ne s'applique pas ici, nous pouvons trouver une solution numérique pour tout  $E$ . Par conséquent, les  $u_l^{\alpha}$  eux-mêmes ne correspondent pas à quelque chose de physique, mais cela ne nuit pas: ils ne sont qu'une partie d'une fonction de base, pas de la fonction propre recherchée elle-même. Et parce qu'ils sont proches de l'apparence de la fonction propre réelle dans cette région du cristal, ils feront leur travail de fonction de base de manière très efficace.

Si une fonction propre était discontinue, son énergie cinétique ne serait pas bien définie. Une telle situation ne peut donc jamais se produire, et nous devons exiger que l'onde plane à l'extérieur de la sphère corresponde à la fonction à l'intérieur de la sphère sur toute la surface de la sphère. Cela semble une chose étrange à faire: une onde plane oscille et a une direction unique, comment peut-il correspondre à une autre fonction basée sur des harmoniques sphériques sur toute la surface d'une sphère? Pour voir comment cela est possible, nous

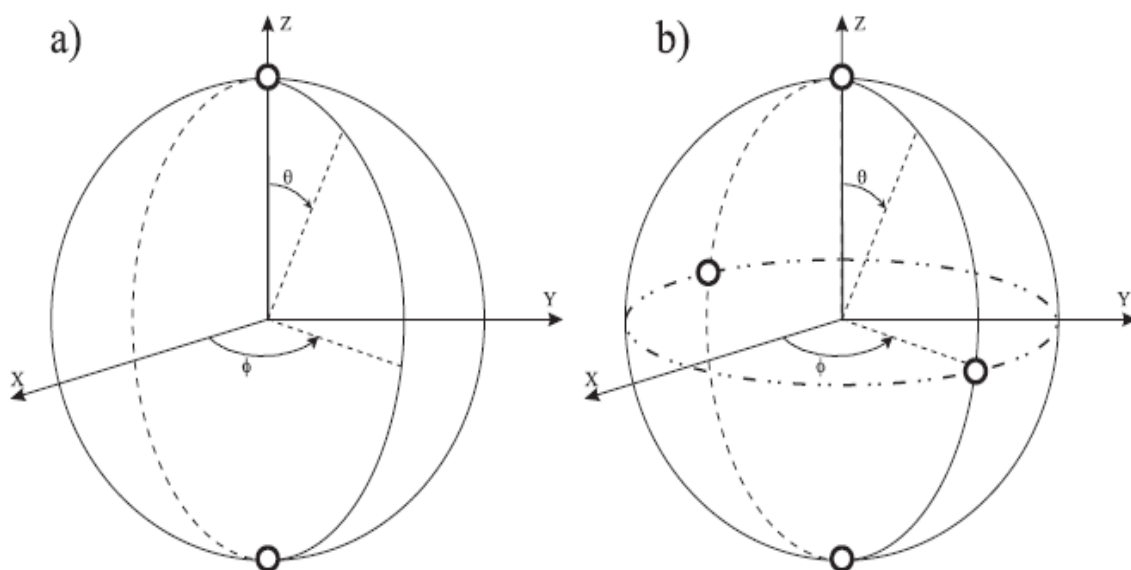
développons l'onde plane en harmoniques sphériques autour de l'origine de la sphère de l'atome  $\alpha$ :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(\|\vec{k}+\vec{K}\|\vec{r}') Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) Y_m^l(\hat{r}') \quad (2.59)$$

$j_l$  est la fonction de Bessel d'ordre  $l$ . Exiger cela à la limite de la sphère (où  $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$ , qui définit  $\vec{R}_\alpha$ ) soit égal à la partie  $lm$  de l'Equation (2.58) donne facilement:

$$A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l(\|\vec{k}+\vec{K}\|R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) \quad (2.60)$$

Ceci définit de manière unique le  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ , Mis à part E. En principe, il y a un nombre infini de termes dans l'équation (2.59), ce qui nous obligerait à utiliser un nombre infini de  $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$  afin de créer l'appariement.



**Figure 2.4** Schéma représentatif des harmoniques sphériques : En a) et b), un grand cercle pour une valeur arbitraire de  $\phi$  est dessiné. Les points du cercle pour lesquels a)  $Y_{m=2}^{l=2}$  ou b)  $Y_{m=1}^{l=2}$  est zéro sont indiqués par des points blancs. En a) il n'y a pas d'autres points sur lesquels  $Y_{m=2}^{l=2}$  est nul. En b) tous les autres points pour  $Y_{m=1}^{l=2}$  se trouvent sur un cercle horizontal avec  $\theta = \pi/2$  (cercle pointillé). Dans les deux cas, le nombre de zéros le long d'un grand cercle est au maximum de  $2.l$ .

Rappel :  $Y_{m=2}^{l=2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi}$  et  $Y_{m=1}^{l=2} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi}$

En pratique, nous devons tronquer à une certaine valeur  $l_{\max}$ . Quel serait un choix raisonnable? Pour un  $l_{\max}$  donné,  $Y_m^{\max}(\theta, \phi)$  peut avoir au plus  $2l_{\max}$  nœuds le long d'un grand cercle (c'est à dire.  $\theta = 0 \rightarrow 2\pi$  pour tout  $\phi$  fixe) de la sphère  $\alpha$  (voir fig. 2.4) Converti en nœuds par unité de longueur, c'est  $2l_{\max}/(2\pi R_\alpha) = l_{\max}/(\pi R_\alpha)$ . Si une onde plane doit correspondre à cela, il doit y avoir des ondes planes avec au moins un nombre similaire de nœuds par unité de longueur disponible. L'onde plane avec la période la plus courte  $2\pi/K_{\max}$  a  $2/(2\pi/K_{\max}) = K_{\max}/\pi$  nœuds par unité de longueur. Les coupures (cut-off) pour les ondes planes ( $K_{\max}$ ) et pour les fonctions angulaires ( $l_{\max}$ ) sont de qualité comparable si le nombre de nœuds par unité de longueur est identique. Cela donne la condition  $R_\alpha K_{\max} = l_{\max}$ . Cela permet de déterminer un bon  $l_{\max}$  pour un  $K_{\max}$  donné. Une valeur finie pour  $l_{\max}$  signifie que pour chaque APW, la correspondance aux limites de la sphère ne sera pas exacte, mais suffisamment bonne pour travailler avec. Il n'est pas utile de rendre  $l_{\max}$  plus grand que la condition requise par  $R_\alpha K_{\max}$ , car cela conduirait à un comportement instable à la limite de la sphère. Par conséquent, il est également clair maintenant que les rayons du (MT) pour les différents atomes ne doivent pas être trop différents. Si c'était le cas, alors il n'y aurait pas de valeur pour max appropriée pour chaque atome.

### II.7.2. la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

Le problème avec la méthode APW était que les  $u_l^\alpha(r', E)$  doivent être construits à l'énergie propre - encore inconnue -  $E = \epsilon_k^n$  de l'état propre recherché. Il serait utile que nous puissions récupérer  $u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n)$  à partir de quantités connues. C'est exactement ce que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées nous permet de faire. Si nous avons calculé  $u_l^\alpha$  à une énergie  $E_0$ , nous pourrions faire une expansion de Taylor pour la trouver à des énergies non loin d'elle:

$$u_l^\alpha(r', \epsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \epsilon_k^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{\dot{u}_l^\alpha(r', E_0)} + o(E_0 - \epsilon_k^n)^2 \quad (2.61)$$

Substituer les deux premiers termes de l'expansion dans l'APW pour un  $E_0$  fixe donne la

définition de « LAPW ». La différence d'énergie ( $E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n$ ) est inconnue, et donc un  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  encore indéterminé doit être introduit:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{m,l} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in (MT)_\alpha \end{cases} \quad (2.62)$$

Afin de déterminer  $A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  et  $B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$ , nous exigerons que la fonction dans la sphère corresponde à l'onde plane à la limite de la sphère. Cela peut être fait en utilisant une expression similaire à l'équation (2.59) et sa dérivée radiale. Il en résulte un système  $2 \times 2$  à partir duquel les deux coefficients peuvent être résolus.

L'équation (2.62) n'est pas encore la définition finale de « LAPW ». Imaginons que nous voulions décrire un état propre  $\psi_{\vec{k}}^n$  qui a principalement le caractère  $p$  ( $l = 1$ ) pour l'atome  $\alpha$ . Cela signifie que dans son expansion dans LAPW, les  $A_{(l=1)m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}}$  sont grands. Il est donc avantageux de choisir  $E_0$  près du centre de la bande  $p$ . De cette façon, le terme  $(E_0 - \epsilon_{\vec{k}}^n)^2$  dans l'équation (2.61) restera petit, et la coupe après le terme linéaire est certainement autorisée. Nous pouvons répéter cet argument pour chaque  $l$  (états  $s, p, d$  et  $f$ , c'est-à-dire jusqu'à  $l = 3$ ) et pour chaque atome. En conséquence, il ne faut pas choisir un  $E_0$  universel, mais un ensemble de  $E_{1,l}^\alpha$  bien choisis, jusqu'à  $l = 3$ . Pour  $l$  plus élevé, une valeur fixe peut être conservée. La définition finale d'un LAPW est alors:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{m,l} (A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} u_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} \dot{u}_l^\alpha(r', E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{r}') & \vec{r} \in (MT)_\alpha \end{cases} \quad (2.63)$$

Le  $E_{1,l}^\alpha$  étant fixé, les fonctions de base peuvent être calculées une fois pour toutes. La même procédure que celle utilisée pour l'ensemble de base d'onde plane peut maintenant être appliquée.

La précision d'un ensemble de base d'onde plane a été déterminée par  $K_{\max}$ . une meilleure quantité pour juger de la précision ici est le produit  $R_{\min}^\alpha K_{\max}$  entre le plus petit rayon de  $(MT)$  et  $K_{\max}$ .



$K_{\max}$  Peut être réduit, et une bonne règle de base est que le produit  $R_{\min}^{\alpha} K_{\max}$  doit rester constant afin d'avoir une précision comparable. Réduire  $K_{\max}$  signifie réduire la taille des matrices, et comme la diagonalisation de la matrice est très coûteuse, un  $R_{\min}^{\alpha}$  plus grand peut réduire considérablement le temps de calcul. En revanche,  $R_{\min}^{\alpha}$  ne peut pas être trop grand, car les harmoniques sphériques ne sont pas adaptées pour décrire les fonctions d'onde dans la région éloignée des noyaux.

Par rapport à l'ensemble de base des ondes planes, l'ensemble de base LAPW peut être beaucoup plus petit. Le  $K_{\max}$  requis s'avère être  $K_{\max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9}{R_{\min}^{\alpha}} \approx 4 (\text{ua})^{-1}$ , en fonction de la précision souhaitée.

## II.8. Le code WIEN2k

Le code WIEN2k a été élaborée par Blaha et ses collaborateurs [39]. Il est composé de plusieurs sous programmes écrits en langage FORTRAN. Nous mentionnerons les plus importants

### II.8.1 sous programmes de bases

- a) **Génération de structure : (*Structgen*)** : La première tâche de chaque calcul est de définir les données structurales. Les entrées de base nécessaires sont les suivantes :
  - le type de réseau (F, P, H....)
  - les paramètres de réseau (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ )
  - les atomes et leurs positions
- b) **Génération d'entrée : (*initialize*)** : vérifier la symétrie de la structure nouvellement générée et générer les fichiers d'entrée pour le calcul SCF :
  - **nn** : détermine les distances entre tous les atomes, il vérifie les sphères qui se chevauchent
  - **sgroup** : Vérifie la structure et détermine le groupe spatial. De plus, il vérifiera et déterminera la cellule la plus petite possible (primitive) et créera le fichier de structure correspondant si nécessaire.

- *symmetry*: Trouve les opérations de symétrie du groupe spatial, ainsi que la symétrie du groupe de points de chaque atome.
  - *lstart* : Résout numériquement l'équation radiale de Dirac pour les atomes libres et crée des densités atomiques.
  - *Kgen* : Génère un k-mesh équidistant décalé ou non décalé avec une densité spécifiée par l'utilisateur dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.
  - *dstart* : Superpose les densités atomiques et crée la densité de départ pour le cycle SCF.
- c) **Cycle SCF** : Le cycle SCF consiste d'un travail complexe utilisant plusieurs programmes différents.
- *lapw0* : Calcule le potentiel Coulomb et XC à partir de la densité.
  - *lapw1* : Calcule les valeurs propres de valence et les vecteurs propres à tous les k-points demandés
  - *Lapw2* : Calcule la densité électronique de valence
  - *lcore* : Calcule les valeurs propres du cœur et la densité du cœur
  - *mixer* : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour la prochaine itération

**Bibliographie**

- [1] Hohenberg, P., Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*. 1964, 136, B864.
- [2] Thomas, L.H. The calculation of atomic fields. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1927, Vol. 23, pp. 542-8.
- [3] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*. 1928, 48, 73-9.
- [4] Dirac, P.A. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1930, Vol. 26, pp. 376-85.
- [5] Weizsäcker, C.v. Zur theorie der kernmassen. *Zeitschrift für Physik*. 1935, 96, 431-58.
- [6] Slater, J.C. Statistical exchange-correlation in the self-consistent field. In: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1972, Vol. 6, pp. 1-92.
- [7] Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical Review*. 1951, 81, 385.
- [8] Slater, J.C. *The self-consistent field for molecules and solids*, McGraw-Hill, 1974.
- [9] Parr, R.G., Yang, W. Density-functional theory of the electronic structure of molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1995, 46, 701-28.
- [10] Parr, R.G. Density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*. 1983, 34, 631-56.
- [11] March, N.H., Lundqvist, S. *Theory of the inhomogeneous electron gas*, Plenum Press, 1983.
- [12] Perdew, J. *Density Functional Methods in Physics*. NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics eds. RM Dreizler and J. da Providencia (Plenum, New York) Vol. 1985, 123.
- [13] Parr, R.G., Yang, W. *International series of monographs on chemistry 16: Density-functional theory of atoms and molecules*. Oxford University Press, New York, 1989.
- [14] Jones, R.O., Gunnarsson, O. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*. 1989, 61, 689.
- [15] Pun, C.D. *Recent advances in density functional methods*, World Scientific, 1995.
- [16] Nalewajski, R.F. Proceedings of the satellite symposium on “thirty years of density functional theory: Concepts and applications”(Cracow, June 13–16, 1994). *International Journal of Quantum Chemistry*. 1995, 56, 197-8.
- [17] Schrödinger, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*. 1926, 28, 1049.
- [18] Deardorff, D., Graham, A. The National Institute of Standards and Technology Reference on Constants, Units, and Uncertainty, <http://www.physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/index.html>. *The Physics Teacher*. 2003, 41, 58-.
- [19] Fermi, E. A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements. *Z. Phys.* 1928, 48, 29.

- [20] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion. In: *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, Vol. 24, pp. 111-32.
- [21] Pauling, L. The Application of the Quantum Mechanics to the Structure of the Hydrogen Molecule and Hydrogen Molecule-Ion and to Related Problems. *Chemical Reviews*. 1928, 5, 173-213.
- [22] Slater, J.C. Physical meaning of wave mechanics. *Journal of the Franklin Institute*. 1929, 207, 449-55.
- [23] Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*. 1930, 61, 126-48.
- [24] Kittel, C., McEuen, P. *Introduction to solid state physics*, Wiley New York, 1976.
- [25] Hohenberg, P., Kohn, W. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev.* 1964, 136, B864.
- [26] Kohn, W., Sham, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*. 1965, 140, A1133.
- [27] Ceperley, D., Alder, B. Exchange-correlation potential and energy for density-functional calculation. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 567-81.
- [28] Perdew, J.P., Zunger, A. Self-consistent equations including exchange and correlation effects *Phys. Rev. B*. 1981, 23, 5048-79.
- [29] Ceperley, D.M., Alder, B.J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*. 1980, 45, 566.
- [30] Perdew, J.P., Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*. 1981, 23, 5048.
- [31] Tong, B., Sham, L. Application of a self-consistent scheme including exchange and correlation effects to atoms. *Physical Review*. 1966, 144, 1.
- [32] Jones, R., Gunnarsson, O. Density-functional formalism: Sources of error in local-density approximations. *Physical review letters*. 1985, 55, 107.
- [33] Gunnarsson, O., Jones, R. Total-energy differences: Sources of error in local-density approximations. *Physical Review B*. 1985, 31, 7588.
- [34] Wang, Y., Overhauser, A. Comparison of exact exchange energies with local-density approximations. *Physical Review B*. 1986, 34, 6839.
- [35] Perdew, J.P. Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole. *Physical review letters*. 1985, 55, 1665.
- [36] Perdew, J.P., Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical Review B*. 1986, 33, 8800.
- [37] Becke, A.D., Johnson, E.R. *A simple effective potential for exchange*. American Institute of Physics, 2006.
- [38] Tran, F., Blaha, P., Schwarz, K. Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2007, 19, 196208.

- [39] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K., Kvasnicka, D., Luitz, J. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties. 2001.
- [40] Becke, A., Roussel, M.R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*. 1989, 39, 3761.
- [41] Singh, D. Pseudopotentials and the LAPW Method. Kluwer, Boston, 1994.
- [42] Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Trickey, S. Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer Physics Communications*. 1990, 59, 399-415.

# *Chapitre III*

## *Résultats et interprétations*

### 3.1. Introduction

Les matériaux demi-métalliques (HM) présentent un caractère semi-conducteur dans une direction de spin tandis qu'un caractère métallique dans l'autre direction de spin résultant en une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi  $E_F$ . Ces propriétés attirent l'attention des chercheurs pour l'utilisation de tels composés dans les dispositifs de spintroniques [1], et ont de grandes applications potentielles dans plusieurs autres domaines (tels que la magnétorésistance tunnel, injection de spin, applications des technologies de l'information [2-4]. L'électronique de spin est une technologie émergente qui vise à intégrer le spin des électrons dans l'électronique de semi-conducteur [5]. Les matériaux demi-métalliques (HM) peuvent être utilisés dans des applications d'enregistrement magnétique ou dans la génération de rayonnement de haute fréquence [6]. En 1983, au moyen de calculs ab-initio, de Groot et ses collaborateurs ont démontré que l'alliage NiMnSb half-Heusler est demi-métallique, c'est-à-dire qu'un état de spin est métallique et l'autre est semi-conducteur ou isolant [7]. Depuis la découverte de l'alliage Heusler par Heusler en 1903 [1], il est devenu bien positionné dans le domaine de l'électronique. Plusieurs recherches théoriques et expérimentales ont étudié les aspects structurales, électroniques et propriétés magnétiques de ces alliages en vue de leur utilisation dans différents domaines [8-16]. Les alliages Heusler ont attiré une grande quantité d'attention car ils présentent de riches propriétés fonctionnelles, la supraconductivité, la demi-métallicité, effet magnétocalorique et semi-conductivité sans interruption de spin [17-23]. Les alliages Heusler à base de Zr ont été largement étudiés. Ces alliages sont composés d'éléments de métal de transition 3d et 4d, ce qui élargit la portée de l'exploration de nouveaux matériaux fonctionnels dans les alliages Heusler [24-26]. Dans ce chapitre, nous rapportons les résultats d'études de la structure électronique de l'état fondamental, des propriétés magnétiques et des propriétés demi-métalliques des alliages Heusler  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées basé sur le potentiel complet (FP-LAPW) dans le code WIEN2K.

### 3.2. Détails de calcul

Nos calculs sont effectués, par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [27-29] implémenté dans le package WIEN2K [30]. La stabilité structurale a été analysée pour deux prototypes de structure:  $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$  du full-Heusler  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ). Le terme de corrélation et d'échange a été considéré en utilisant l'approximation

de gradient généralisée (GGA) prise sous la forme donnée par Perdew et ses collaborateurs [31]. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en une région interstitielle (IR) et des sphères « muffin-tin » non chevauchantes (MT) centrées sur les sites atomiques. Dans la région (IR), l'ensemble de base est constitué d'ondes planes. À l'intérieur des sphères MT, les fonctions de base sont développées en fonctions harmoniques sphériques. Pour l'expansion de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères « muffin-tin », nous prenons la valeur maximale du moment cinétique  $l_{max} = 10$ . Un paramètre de coupure  $R_{MT}.K_{max} = 7$  est utilisé pour contrôler la convergence de l'ensemble de base, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon de sphère « muffin-tin » et  $K_{max}$  est le plus grand vecteur de réseau réciproque utilisé dans l'expansion des ondes planes dans la région interstitielle. L'amplitude du plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier de densité de charge utilisée est  $G_{max} = 14$  (u.a)<sup>-1</sup>. Le seuil d'énergie sélectionné entre les états de cœur et les états de valence est de -6 Ry. Le critère de convergence pour les calculs auto-cohérents a été fixé à moins de 0,1 mRy. Les configurations électroniques considérées pour  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ): Zr: [Kr] 5s<sup>2</sup>4d<sup>2</sup>, Co: [Ar] 4s<sup>2</sup>3d<sup>7</sup>, Ga: [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>, Al: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>, In: [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>. La structure de bande et la densité d'état (DOS) sont calculées par les approximations GGA et mBJ.

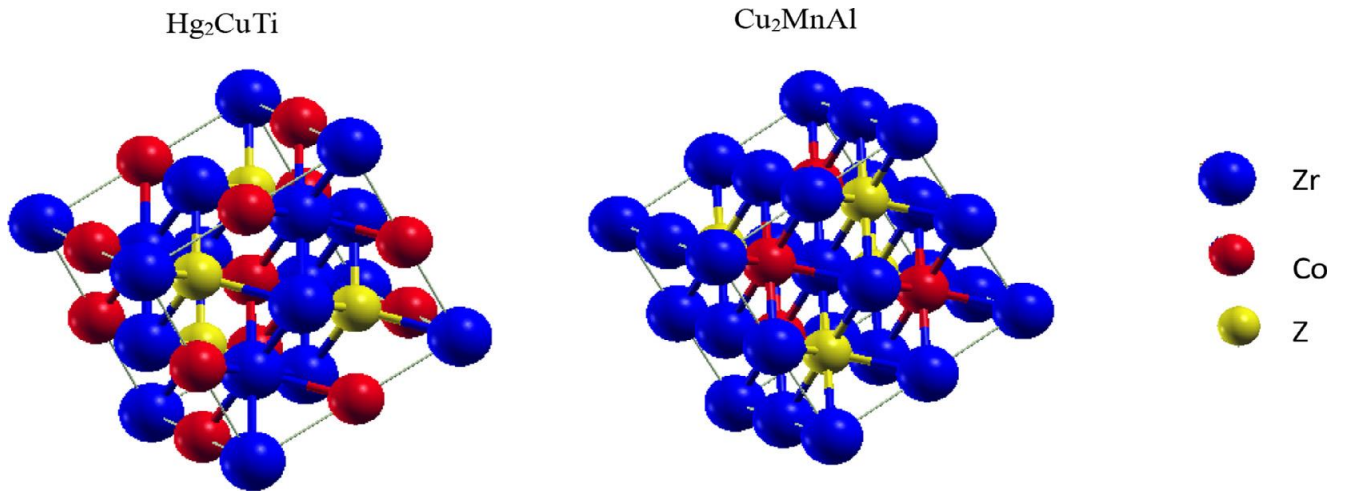
### 3.3. Propriétés structurales

Les alliages Heusler ont une composition de  $X_2YZ$ , où  $X$  et  $Y$  sont des éléments de métal de transition, et  $Z$  est un élément du groupe principal [32]. M A. Carpenter et al [33] exposent les différents types de structures de la famille Heusler comme indiqué dans le tableau 3.1

Compositions chimiques	Formule chimique
$X=X'=Y=Z$	$X_4$
$X=X', Y=Z$	$X_2Y_2$
$X=X', Y, Z$	$X_2YZ$
$X=X'=Y, Z$	$X_3Z$
$X=Y, X'=Z$	$X_2X'_2$
$X, X'=Y, Z$	$XX'_2Z$
$X, X', Y, Z$	$XX'YZ$

**Tableau 3.1** Type de structures de la famille Heusler.[33]





**Fig. 3.1.** Structure des types  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  de  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ )

Les composés full-Heusler cristallisent dans les structures cubiques à faces centrées (cfc) en deux types de structure: le premier de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et le second de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (Fig. 3.1).

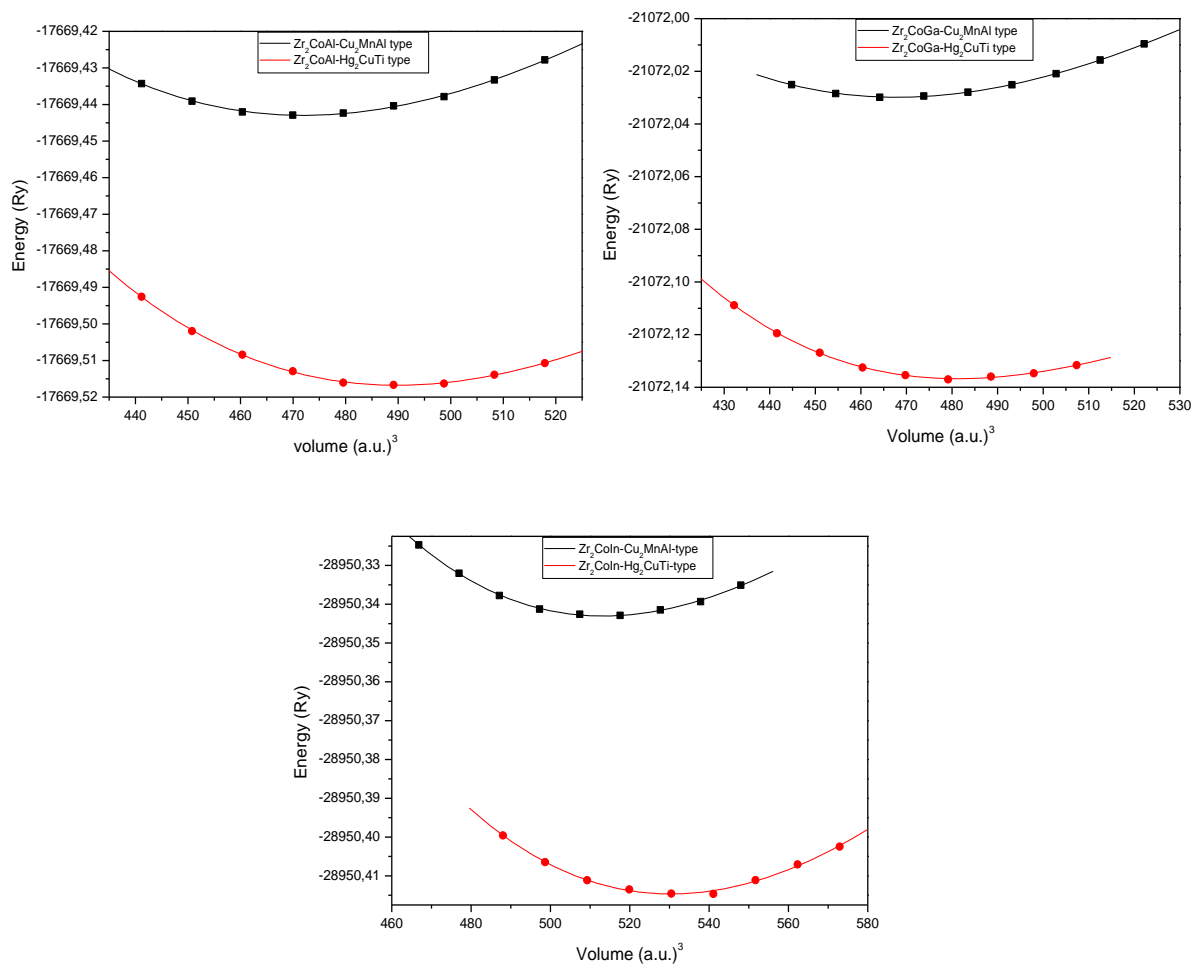
Dans le type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  (connu sous le nom de « inverse Full-Heusler »), la position des atomes X est 4a (0, 0, 0) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont en position 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement [34]. Pour le type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , les atomes X occupent les sites A (0, 0, 0) et B (1/2, 1/2, 1/2), l'atome Y occupe C (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome Z occupe la position D (3/4, 3/4, 3/4).

La variation des énergies totales en fonction des volumes par unité de formule pour les structures de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est donnée par l'équation d'état empirique de Birch Murnaghan [35] comme:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left[ \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B'_0 + \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \quad (3.1)$$

Où  $E$  est l'énergie,  $V$  est le volume,  $B_0$  est le module de compressibilité,  $V_0$  est le volume de la cellule élémentaire à l'équilibre correspond à l'énergie totale minimale et  $B'_0$  est la dérivée de  $B_0$  au volume d'équilibre.

La constante de réseau optimisée et le module de compressibilité qui ont été donnés en tableau (3. 2) sont obtenus à partir de la courbe de volume en fonction de l'énergie représentée sur la figure (3.2) pour tous les composés dans le cas ferromagnétique (FM).



**Fig.3.2 :** Énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour le Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In).

Les résultats montrent que la structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi est énergétiquement plus stable que la structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl pour tous ces composés. Plusieurs études ont souligné que les alliages Heusler X<sub>2</sub>YZ avec une structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi (appelé type XA inverse) peuvent être trouvés lorsque l'élément Y est plus électronégatif que l'élément X, comme de nombreux composés Heusler à base de Sc<sub>2</sub>-, Zr<sub>2</sub>-, Ti<sub>2</sub>- et Mn<sub>2</sub> [36]. Les valeurs des paramètres de réseau obtenus par nos calculs pour les composés Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In) sont comparées dans le tableau 3.2.avec d'autres valeurs calculées [37-42].

Composées	$a$ (Å)	B(GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)	$\Delta H$ (RYD)
<b>Zr<sub>2</sub>CoAl – Hg<sub>2</sub>CuTi –type</b>	6.539	114.635	3.950	-17669.442	-1.57
Reference[37]	6.54				
Reference[38]	6.575				
<b>Zr<sub>2</sub>CoAl – Cu<sub>2</sub>AlMn –type</b>	6.621	122.982	4.054	-17669.516	-1.66
<b>Zr<sub>2</sub>CoGa– Hg<sub>2</sub>CuTi –type</b>	6.520	114.036	4.207	-21072.029	-1.50
Reference[39]	6.509				
Reference[40]	6.62				
<b>Zr<sub>2</sub>CoGa– Cu<sub>2</sub>AlMn –type</b>	6.588	126.235	4.320	-21072.134	-1.61
<b>Zr<sub>2</sub>CoIn– Hg<sub>2</sub>CuTi –type</b>	6.726	109.452	3.970	-28950.343	-1.42
Reference[41]	6.714				
Reference[42]	6.75				
<b>Zr<sub>2</sub>CoIn– Cu<sub>2</sub>AlMn –type</b>	6.797	109.521	5.796	-28950.414	-1.49

**Tableau 3.2** Paramètre de réseau  $a$  (Å), le module de compressibilité  $B_0$  (GPa), sa dérivée  $B_0'$ , l'énergie totale  $E_{\min}$  (eV) et l'énergie de formation  $\Delta H$  (Ryd) pour l'alliage Heusler  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ).

Pour examiner plus en détail la stabilité thermodynamique de ces composés et leur possibilité d'être synthétisés expérimentalement, nous avons calculé l'énergie de formation. Notons que l'énergie de formation ( $FE$ ) du solide est la différence entre l'énergie d'un cristal et son constituant sous forme de phases solides à température nulle, qui est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta H = E(Zr_2CoZ)_{tot}^{bulk} - E(Co)_{tot}^{bulk} - E(Z)_{tot}^{bulk} - 2E(Zr)_{tot}^{bulk} \quad (3.2)$$

$E(Zr_2CoZ)_{tot}^{bulk}$ : est l'énergie totale du composé,  $E(Co)_{tot}^{bulk}$ ,  $E(Zr)_{tot}^{bulk}$  and  $E(Z)_{tot}^{bulk}$  sont les énergies de l'état fondamental par atome de Co, Zr, Al, Ga et In.

On constate que pour une structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi, l'énergie de formation du  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga$  et In) est respectivement de  $-1,57$ ,  $-1,50$  et  $-1,42$  Ryd, ce qui confirme la stabilité de

ces alliages [39,40]. D'autre part, en comparant les énergies de formation de la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  et de la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , il est confirmé que la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  est la phase la plus stable. La valeur négative de l'énergie de formation indique également que les composés peuvent être synthétisés expérimentalement.

### 3.4. Propriétés électroniques

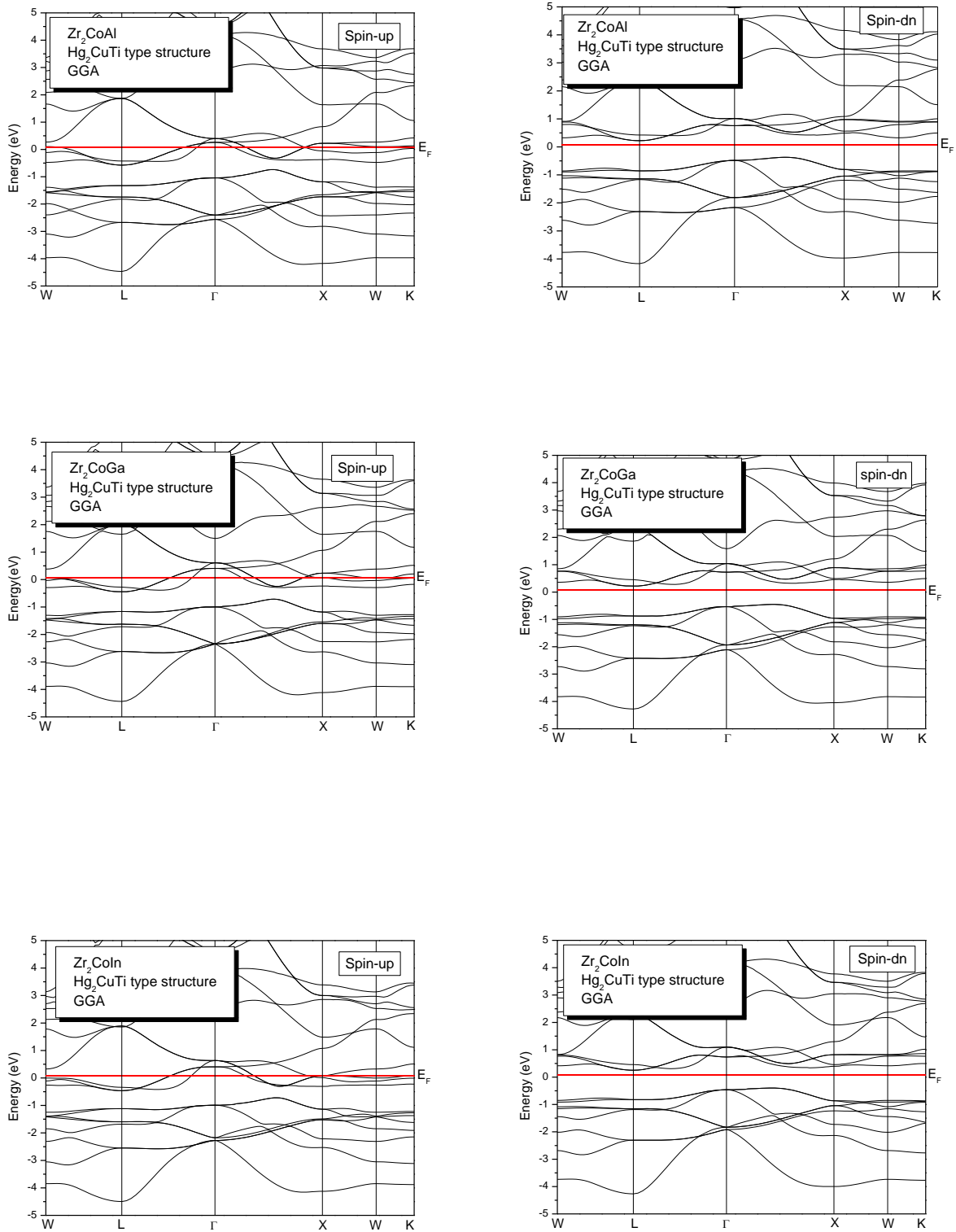
En utilisant le paramètre de réseau d'équilibre calculé dans la section précédente, et pour les approximations GGA et mBJ, les structures de bandes électroniques des composés  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Co}, \text{In}$ ) dans la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  ont été obtenues le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Les résultats sont donnés sur les figures 3.a et 3.b, respectivement. Les figures montrent que pour la bande de spin majoritaire, les bandes de valence se chevauchent avec les bandes de conduction qui présentent un comportement métallique, tandis que la bande de spin minoritaire présente un comportement semi-conducteur. L'énergie de gap se produit entre le haut de la bande de valence de l'intervalle ( $\Gamma - \text{L}$ ) et le bas de la bande de conduction au point L. Par conséquent, les trois composés  $\text{Zr}_2\text{CoAl}$ ,  $\text{Zr}_2\text{CoGa}$  et  $\text{Zr}_2\text{CoIn}$  sont des semi-conducteurs à bande interdite avec une bande interdite d'énergie de 0,34 eV, 0,55 eV et 0,59 eV dans une approximation mBJ, respectivement.

L'énergie de gap, est calculée à partir du minimum de bande de conduction inoccupée  $E_c$  situé au point L et du maximum de bande de valence minoritaire occupée  $E_v$  situé au point  $\Gamma$ .

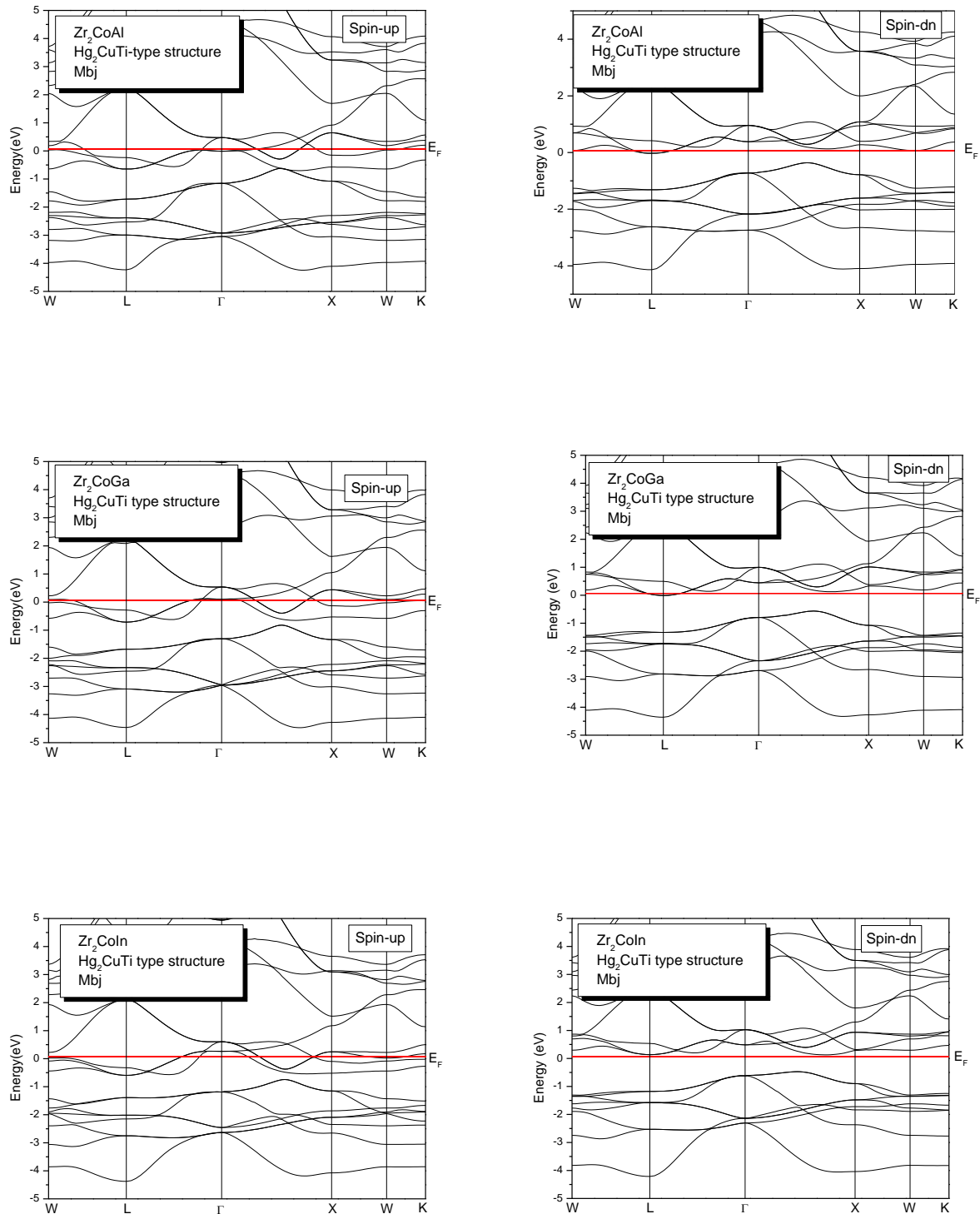
On peut donc en conclure que les composés  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) pour la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  possèdent un comportement demi-métallique.

La caractéristique la plus importante des alliages demi-métalliques est l'écart dans celui du canal de spin. Pour les alliages Heusler  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ), nous pouvons voir sur la figure (3.4) que le DOS autour du niveau de Fermi est dominé par les atomes Zr et Co (états d). Afin de comprendre les structures électroniques des alliages  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) de structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  pour GGA et L'approximation mBJ, la densité d'états totale (DOS) et la DOS partiel à l'état stable sont calculés et tracés sur la figure (3.4). Dans l'intervalle d'énergie de -5 à 5 eV, la DOS obtenue indique que le spin majoritaire des alliages  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) montre un comportement métallique et un spin minoritaire montre un

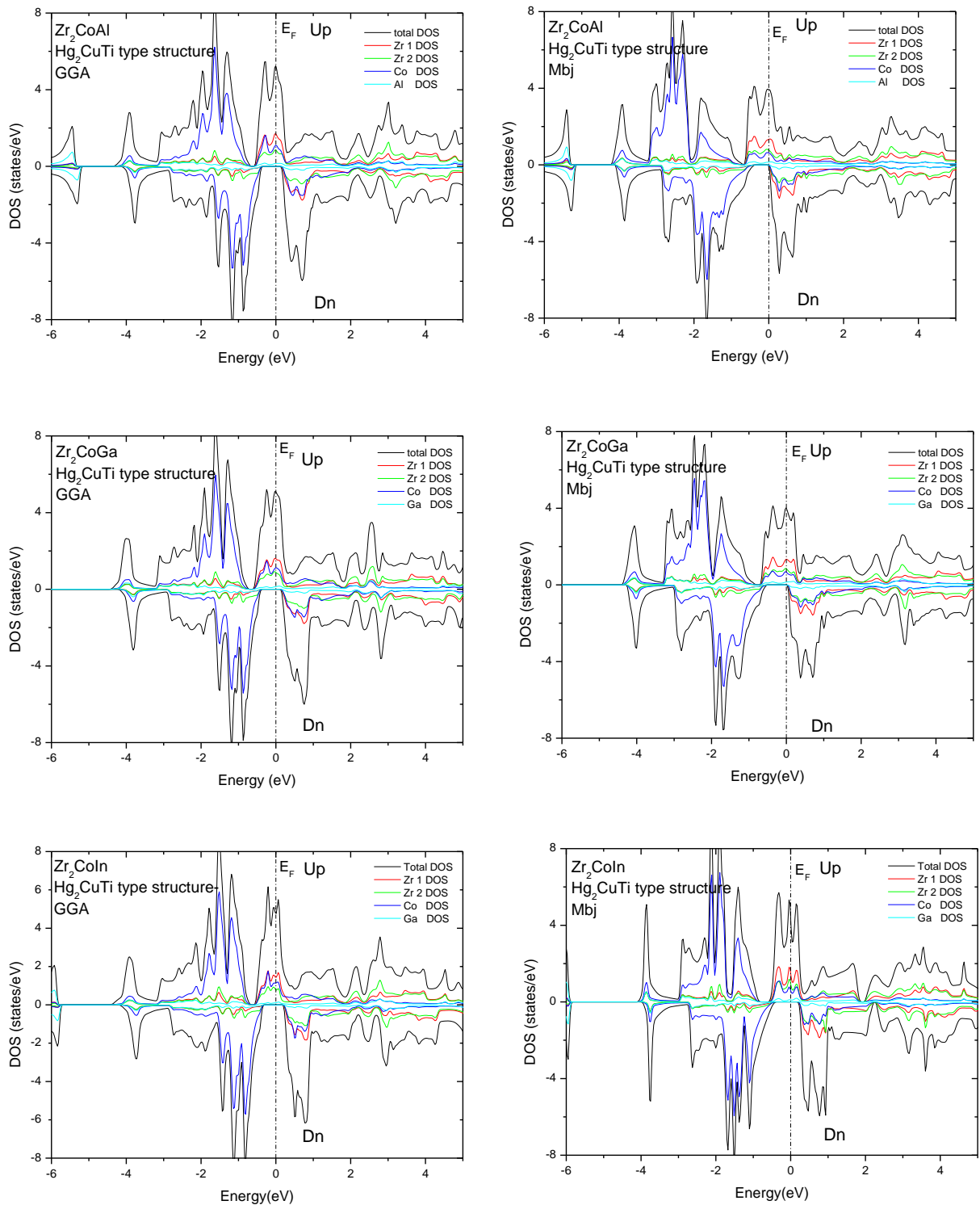
comportement semi-conducteur, confirmant ainsi nos résultats précédents présentés sur les figures (3.3.a) et (3.3.b).



**Figure 3.3 a :** les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dans la structure  $Hg_2CuMn$ , trouvées par l'approche mBJ



**Figure 3.3 b** : les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) dans la structure  $Hg_2CuTi$ , trouvées par l'approche mBJ



**Fig.3.4.** DOS de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) en structure de type  $Hg_2CuTi$  par les approches GGA et mBJ.

Les électrons de conduction sont ainsi polarisés à 100% en spin, et il est utile de définir la polarisation de spin électronique à l'énergie de Fermi d'un matériau, où la polarisation de spin à  $E_F$  est donnée par:

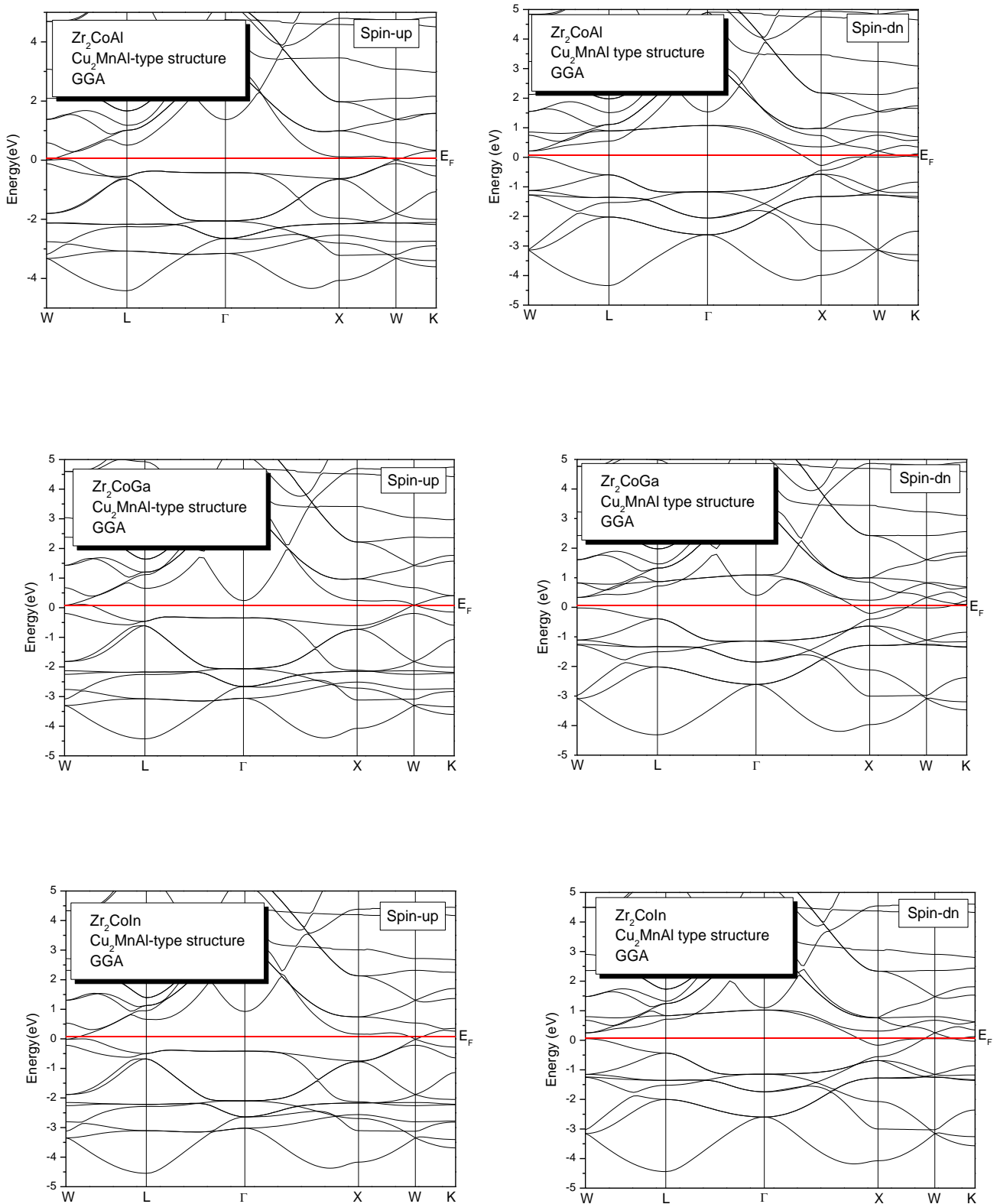
$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (3.3)$$

Où  $N \uparrow (E_F)$ ,  $N \downarrow (E_F)$  sont les densités d'états dépendants du spin à  $E_F$ . Les flèches  $\uparrow$  et  $\downarrow$  attribuent les états des spins opposés, qui sont respectivement des états majoritaires et minoritaires. La figure (3.4) montre que tous les  $N \downarrow (E_F)$  disparaît, en conséquence tous les états à  $E_F$  sont des états de spin up, et  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) a une polarisation de spin de 100%, ce qui signifie que  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) est un demi-métal complet dans une structure de type  $Hg_2CuTi$  dans les approximations GGA et mBJ.

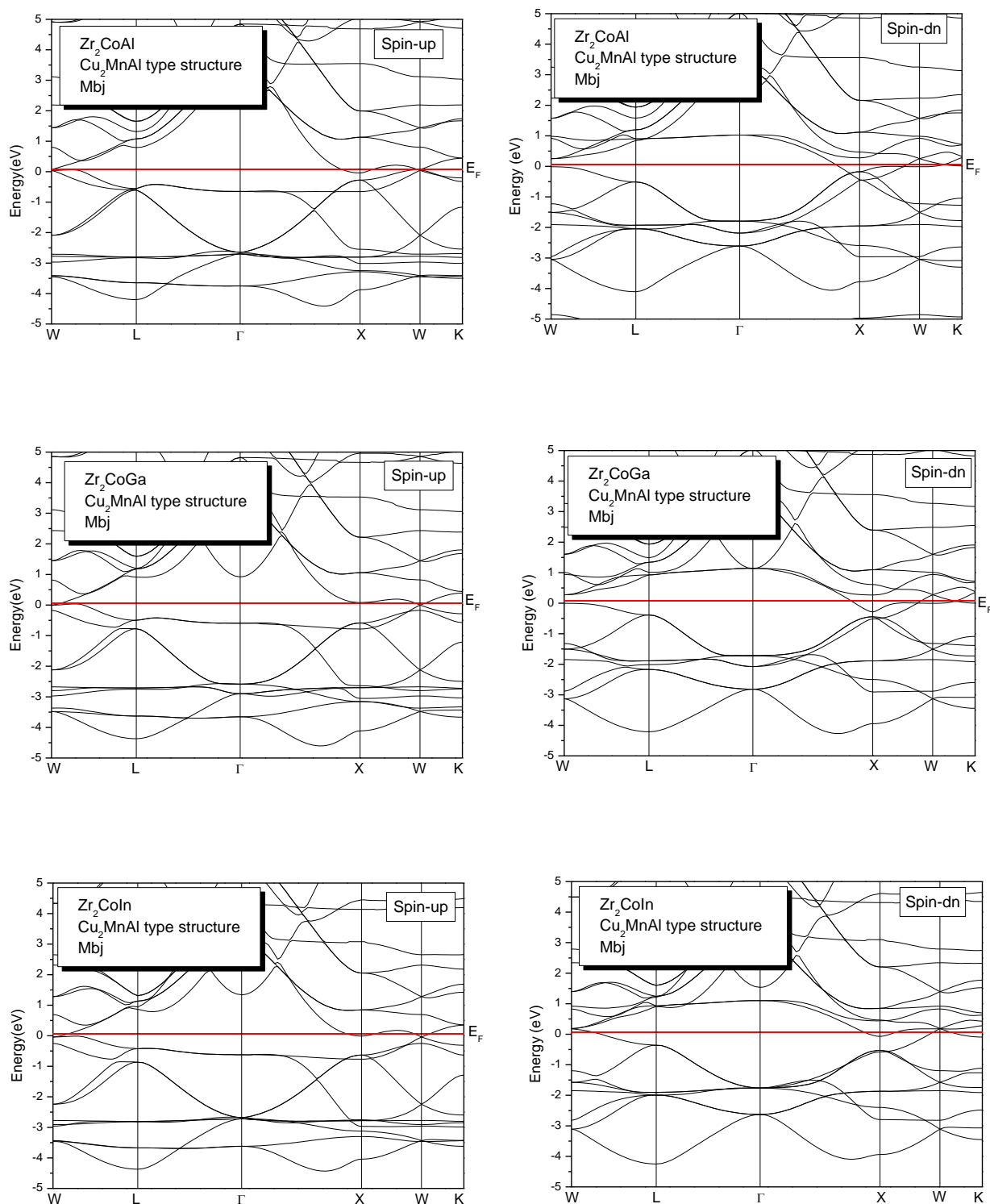
D'autre part, pour la structure de type  $Cu_2MnAl$ , la bande électronique de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) présente un comportement métallique car les bandes de spin majoritaires et minoritaires ont des intersections métalliques au niveau de Fermi comme on peut le voir sur les Figures (3.5a) et (3.5.b).

Marah J. Alrahamneh et al [41] et Peng-Li Yan [6] ont proposé une explication de l'origine de gap pour  $Zr_2RhAl$  et  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In, Sn$ ), respectivement comme suit: tout d'abord l'hybridation entre Zr1 et Rh (Co). La liaison Zr1 -Rh (Co) fournit cinq d hybrides liants ( $3t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ ) et ( $2e_g (d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ ) et cinq d hybrides anti liants ( $3 \times t_u$  et  $2 \times e_u$ ) inférieur et supérieur au niveau de Fermi, respectivement [42, 43]. Les cinq d hybrides liants résultants ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) s'hybrident à leur tour avec les orbitales  $d_z^2, d_{x^2-y^2} (d_{xy}, d_{yx}, d_{zx})$  de l'orbitale  $d$  de Zr (2), formant à nouveau cinq  $d$  hybrides liants ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) et cinq  $d$  hybrides anti liants ( $3 \times e_g$  et  $2 \times t_{2g}$ ) au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi, respectivement.

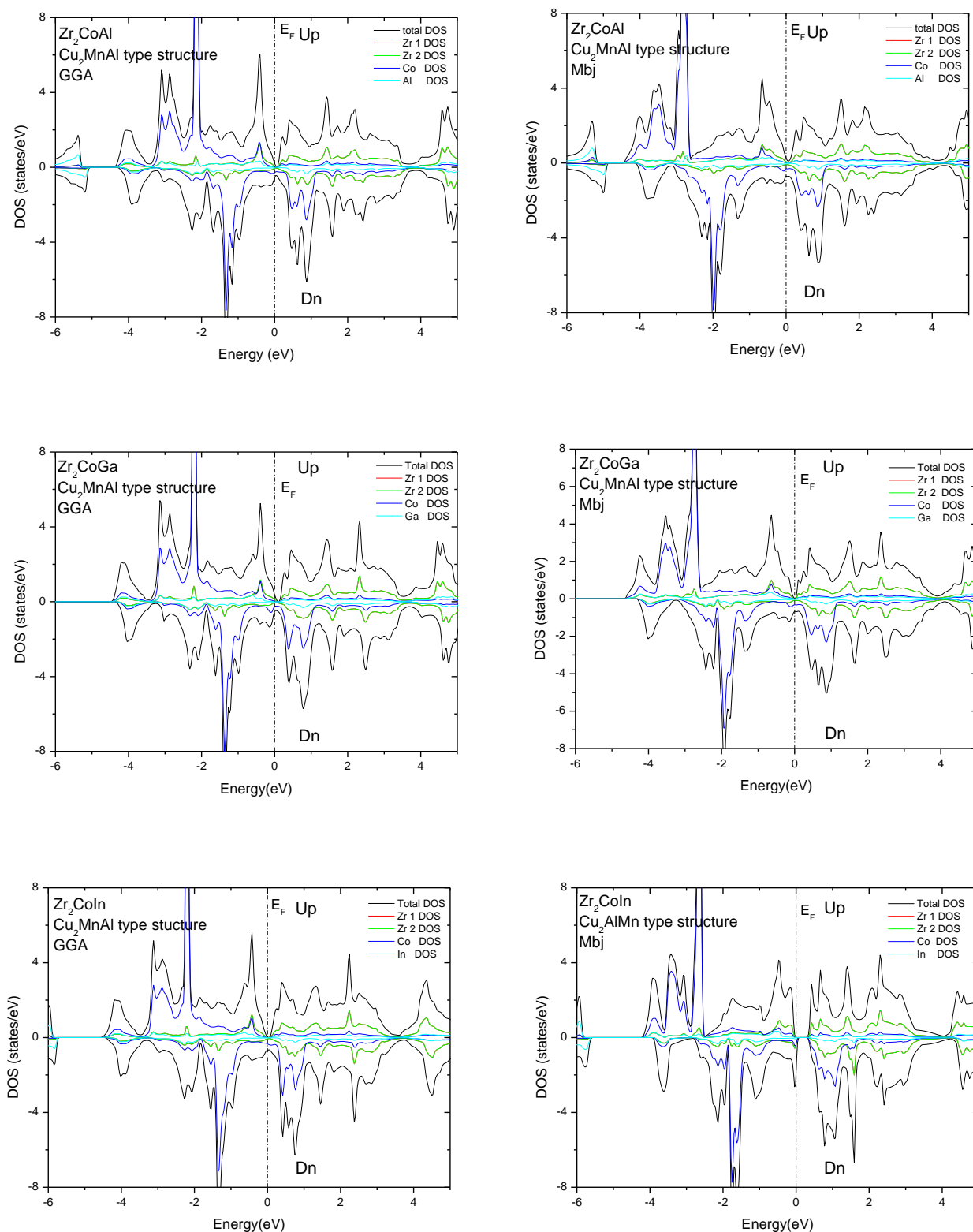




**Figure 3.5 a** : les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de Zr<sub>2</sub>CoZ (Z=Al,Ga,In) dans la structure Cu<sub>2</sub>MnAl, trouvées par l'approche GGA



**Figure 3.5 b** : les structures de bandes des spins majoritaires (up) et spins minoritaires (dn) de  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al,Ga,In$ ) dans la structure  $Cu_2MnAl$ , trouvées par l'approche  $mBJ$



**Fig.3.6.** DOS de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) en structure de type  $Cu_2MnAl$  par les approches GGA et mBJ.

La figure (3.6) montre les DOS de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans une structure de type  $Cu_2MnAl$  pour les approximations GGA et mBJ, les résultats montrent clairement le comportement métallique des trois composés  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans la structure de type  $Cu_2MnAl$ . Cela est évident dans la structure de bande représentée sur la figure (3.3).

### 3.5. Propriétés magnétiques

Slater et Pauling avaient exposé dans deux articles originaux que, dans le cas des alliages magnétiques binaires, lorsque nous ajoutons un électron de valence dans le composé, cela n'occupe que des états de spin down et le moment magnétique de spin total diminue d'environ  $1\mu_B$  [44, 45]. Fait intéressant, un comportement similaire peut également être trouvé dans les alliages Heusler demi-métalliques. Il a été montré que dans le cas des composés half-Heusler comme  $NiMnSb$ , le moment magnétique de spin total dans la maille élémentaire,  $M_t$ , se change, en fonction du nombre total d'électrons de valence,  $Z_t$ , suivant la relation  $M_t = Z_t - 18$  [8], tandis que dans le cas du full-Heusler ( $L2_1$ ) cette relation devient  $M_t = Z_t - 24$  [8]. Ces règles de Slater-Pauling (SP) relient directement les propriétés électroniques (aspect du comportement demi-métallique) aux propriétés magnétiques (moments magnétiques de spin total) et offrent ainsi un outil puissant pour l'étude du composé Heusler demi-métallique.

Les moments magnétiques partiels et totaux dans la région interstitielle et la région sphérique pour les deux types de structures de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) en utilisant les approximations GGA et mBJ sont calculés et présentés dans le tableau 3.3. Le moment magnétique de spin total de la structure de type  $Hg_2CuTi$  pour les approximations GGA et mBJ est égal à  $2\mu_B$  par unité de formule pour les alliages  $Zr_2CoAl$ ,  $Zr_2CoGa$  et  $Zr_2CoIn$ . Cette valeur du moment magnétique est plus proche de la valeur rapportée précédemment et elle conforme au comportement de Slater-Pauling [46, 47] comme indiqué dans la relation suivante:

$$\mu_{tot} = Z_t - 18 \quad (3.4)$$

Où  $\mu_{tot}$  le moment magnétique total de spin et  $Z_{tot}$  est le nombre total d'électrons de valence par maille unitaire [48]. La règle de Slater-Pauling (SP) associe directement la forme du comportement demi-métallique au moment magnétique de spin total, offrant un outil puissant

pour étudier les composés Heusler demi-métalliques [49].  $Z_{tot} = ((4 * 2) + 9 + 3) = 20$ . En se conformant à une valeur entière pour le moment magnétique total de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ )  $2 \mu_B / f.u.$  (par unité de formule), cet alliage est alors HM.

Alliages	$\mu_{tot}$	$\mu_{Zr_1}$	$\mu_{Zr_2}$	$\mu_{Co}$	$\mu_Z$	$E_g$		
Zr <sub>2</sub> CoAl- type Hg <sub>2</sub> CuTi	GGA	2.001	0.725	0.262	0.587	0.011	0.5905	
	mBJ	2.014	0.732	0.203	0.747	0.022	0.3414	
	Reference[14]	2.00	1.088	0.442	0.553	0.002	0.300	
	Reference[37]	2.00	0.757	-	0.54	-	0.48	
	Reference[36]	2.0	1.34	0.36	0.4	-0.1	0.604	
	Reference[38]	-	-	-	-	-	0.518	
	Zr <sub>2</sub> CoAl- type Cu <sub>2</sub> MnAl							
GGA	2.195	0.160	0.158	0.160	1.522	0.056	-	
Mbj	2.185			0.158	1.514	0.052	-	
Zr <sub>2</sub> CoGa- type Hg <sub>2</sub> CuTi	GGA	2.000	0.714	0.332	0.518	-0.001	0.6546	
	mBJ	2.005	0.727	0.303	0.598	0.013	0.5525	
	Reference[14]	2.00	1.074	0.526	0.522	0.013	0.353	
	Reference[36]	2.0	1.30	0.52	0.34	-0.16	0.699	
	Zr <sub>2</sub> CoGa- type Cu <sub>2</sub> MnAl							
GGA	1.968	1.969	0.112	0.112	0.112	1.558	0.079	-
Mbj					0.112	1.558	0.079	-
Zr <sub>2</sub> CoIn- type Hg <sub>2</sub> CuTi	GGA	1.999	0.722	0.363	0.370	0.429	-0.002	0.6580
	mBJ	2.002	0.758			0.386	0.005	0.5917
	Reference[14]	2.00	1.085	0.581	0.427	0.011	0.268	
	Reference[36]	2.0	1.34	0.62	0.2	-0.16	0.7013	
	Zr <sub>2</sub> CoIn- type Cu <sub>2</sub> MnAl							
GGA	2.052	0.101	0.101	0.101	1.681	0.055	-	
mbj	2.050			0.101	1.681	0.055	-	

**Tableau 3.3** Moments magnétiques locaux  $\mu$  ( $\mu_B$ ) des atomes à différents sites, moments magnétiques totaux  $\mu_{tot}$  ( $\mu_B$ ) et l'énergie de gap  $E_g$  (eV) pour  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ), de type Hg<sub>2</sub>CuTi, et de type Cu<sub>2</sub>MnAl.

Pour la structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi, la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes Zr et Co. Les moments magnétiques atomiques de Zr (1) et Zr (2) sont différents les uns des autres, reflétant leurs différents environnements atomiques.

Pour la structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , le moment magnétique total de spin pour l'approximation GGA est de  $2,195 \mu_B$ ,  $1,968 \mu_B$  et  $2,052 \mu_B$  par unité de formule pour les alliages  $\text{Zr}_2\text{CoAl}$ ,  $\text{Zr}_2\text{CoGa}$  et  $\text{Zr}_2\text{CoIn}$  respectivement. Pour l'approximation mBJ, les moments magnétiques de spin totaux sont de  $2,185 \mu_B$ ,  $1,969 \mu_B$  et  $2,050 \mu_B$  par unité de formule. La principale contribution vient de l'atome de Co, comme le montre le tableau 3.3. Cette valeur du moment magnétique de spin total confirme le caractère métallique de  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  (Al, Ga, In).

**Bibliographie**

- [1] Heusler, F. Über magnetische manganlegierungen. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 1903, 5, 219.
- [2] Esteki, S., Ahmadian, F. Electronic structure and half-metallicity in new Heusler alloys  $\text{CoYO}_2$  (Y= Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, and Zn). Journal of magnetism and magnetic materials. 2017, 438, 12-9.
- [3] Qin, G., Wu, W., Hu, S., Tao, Y., Yan, X., Jing, C., et al. Effect of swap disorder on the physical properties of the quaternary heusler alloy  $\text{PdMnTiAl}$ : A first-principles study. IUCrJ. 2017, 4, 506-11.
- [4] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Tadjer, A. First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of  $\text{Be}_{1-x}\text{V}_x\text{Z}$  (Z= S, Se and Te)(x= 0.25). Superlattices and Microstructures. 2015, 88, 139-49.
- [5] Wang, L., Jin, Y. A spin-gapless semiconductor of inverse Heusler  $\text{Ti}_2\text{CrSi}$  alloy: First-principles prediction. Journal of magnetism and magnetic materials. 2015, 385, 55-9.
- [6] Yan, P.-L., Zhang, J.-M., Xu, K.-W. Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in Heusler alloys  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  (Z= Al, Ga, In, Sn). Journal of magnetism and magnetic materials. 2015, 391, 43-8.
- [7] Sharma, S., Kumar, P. Investigation of electronic, magnetic and transport properties of full-Heusler alloys  $\text{Fe}_2\text{TiX}$  (X= As and Sb). Chinese Journal of Physics. 2017, 55, 1972-80.
- [8] Galanakis, I., Dederichs, P., Papanikolaou, N. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. Physical Review B. 2002, 66, 174429.
- [9] Ranjbar, R., Suzuki, K., Sugihara, A., Ma, Q., Zhang, X., Ando, Y., et al. Structural and magnetic properties of cubic and tetragonal Heusler alloy bilayers. Materials & Design. 2016, 96, 490-8.
- [10] Li, T., Khenata, R., Cheng, Z., Chen, H., Yuan, H., Yang, T., et al. Martensitic transformation, electronic structure and magnetism in D03-ordered Heusler  $\text{Mn}_3\text{Z}$  (Z= B, Al, Ga, Ge, Sb) alloys. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. 2018, 74, 673-80.
- [11] Tan, J., Liu, Z., Zhang, Y., Li, G., Zhang, H., Liu, G., et al. Site preference and tetragonal distortion of Heusler alloy Mn-Ni-V. Results in Physics. 2019, 12, 1182-9.
- [12] Uher, C., Yang, J., Hu, S., Morelli, D., Meisner, G. Transport properties of pure and doped  $\text{MnNiSn}$  (M= Zr, Hf). Physical Review B. 1999, 59, 8615.
- [13] Dahmane, F., Benalia, S., Djoudi, L., Tadjer, A., Khenata, R., Doumi, B., et al. First-principles study of structural, electronic, magnetic and half-metallic properties of the Heusler alloys  $\text{Ti}_2\text{ZAl}$  (Z= Co, Fe, Mn). Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. 2015, 28, 3099-104.
- [14] Kieven, D., Klenk, R., Naghavi, S., Felser, C., Gruhn, T. I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations. Physical Review B. 2010, 81, 075208.
- [15] Sakurada, S., Shutoh, N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf)  $\text{NiSn}$  half-Heusler compounds. Applied physics letters. 2005, 86, 082105.

- [16] Doumi, B., Mokaddem, A., Sayede, A., Boutaleb, M., Tadjer, A., Dahmane, F. Half-metallic ferromagnetic property related to spintronic applications in 3d (V, Cr, and Mn)-doped GaP DMSs. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2015, 28, 3163-72.
- [17] Han, Y., Wu, M., Kuang, M., Yang, T., Chen, X., Wang, X. All-d-metal equiatomic quaternary Heusler hypothetical alloys  $ZnCdTMn$  (T= Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt): A first-principle investigation of electronic structures, magnetism, and possible martensitic transformations. *Results in Physics*. 2018, 11, 1134-41.
- [18] Li, Z., Jiang, Y., Sánchez Valdés, C., Sánchez Llamazares, J., Yang, B., Zhang, Y., et al. Phase transition and magnetocaloric properties of  $Mn_{50}Ni_{42-x}Co_xSn_8$  ( $0 \leq x \leq 10$ ) melt-spun ribbons. *IUCrJ*. 2018, 5, 54-66.
- [19] Liu, Z., Tang, Z., Tan, J., Zhang, Y., Wu, Z., Wang, X., et al. Tailoring structural and magnetic properties of  $Mn_{3-x}Fe_xGa$  alloys towards multifunctional applications. *IUCrJ*. 2018, 5, 794-800.
- [20] Wu, M., Han, Y., Bouhemadou, A., Cheng, Z., Khenata, R., Kuang, M., et al. Site preference and tetragonal distortion in palladium-rich Heusler alloys. *IUCrJ*. 2019, 6, 218-25.
- [21] Wang, X., Cheng, Z., Liu, G., Dai, X., Khenata, R., Wang, L., et al. Rare earth-based quaternary Heusler compounds  $MCoVZ$  (M= Lu, Y; Z= Si, Ge) with tunable band characteristics for potential spintronic applications. *IUCrJ*. 2017, 4, 758-68.
- [22] Han, Y., Chen, Z., Kuang, M., Liu, Z., Wang, X., Wang, X. 171 Scandium-based full Heusler compounds: A comprehensive study of competition between XA and L21 atomic ordering. *Results in Physics*. 2019, 12, 435-46.
- [23] Dahmane, F., Doumi, B., Mogulkoc, Y., Tadjer, A., Prakash, D., Verma, K., et al. Investigations of the structural, electronic, magnetic, and half-metallic behavior of  $Co_2MnZ$  (Z= Al, Ge, Si, Ga) Full-Heusler compounds. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. 2016, 29, 809-17.
- [24] Wei, X.-P., Zhang, Y.-L., Wang, T., Sun, X.-W., Song, T., Guo, P., et al. Stability, electronic and magnetic properties investigations on  $Zr_2YZ$  (Y= Co, Cr, V and Z= Al, Ga, In, Pb, Sn, Tl) compounds. *Materials Research Bulletin*. 2017, 86, 139-45.
- [25] Gao, Q., Xie, H.-H., Li, L., Lei, G., Deng, J.-B., Hu, X.-R. First-principle study on some new spin-gapless semiconductors: The Zr-based quaternary Heusler alloys. *Superlattices and Microstructures*. 2015, 85, 536-42.
- [26] Wang, X., Cheng, Z., Wang, J., Wang, L., Yu, Z., Fang, C., et al. Origin of the half-metallic band-gap in newly designed quaternary Heusler compounds  $ZrVTiZ$  (Z= Al, Ga). *RSC advances*. 2016, 6, 57041-7.
- [27] Singh, D. *Pseudopotentials and the LAPW Method*. Kluwer, Boston, 1994.
- [28] Slater, J. Energy band calculations by the augmented plane wave method. In: *Advances in quantum chemistry*, Elsevier, 1964, Vol. 1, pp. 35-58.
- [29] Singh, D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states. *Physical Review B*. 1991, 43, 6388.



- [30] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K., Kvasnicka, D., Luitz, J. wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties. 2001.
- [31] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*. 1996, 77, 3865.
- [32] Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Doumi, B., Tadjer, A., Khenata, R., Omran, S.B., et al. Structural, electronic and magnetic properties of Fe<sub>2</sub>-based full Heusler alloys: A first principle study. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2016, 407, 167-74.
- [33] Carpenter, M.A., Howard, C.J. Fundamental aspects of symmetry and order parameter coupling for martensitic transition sequences in Heusler alloys. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2018, 74, 560-73.
- [34] Birsan, A., Kuncser, V. Theoretical investigations of electronic structure and magnetism in Zr<sub>2</sub>CoSn full-Heusler compound. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2015, 388, 1-4.
- [35] Birch, F. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*. 1947, 71, 809.
- [36] Wang, X., Cheng, Z., Khenata, R., Wu, Y., Wang, L., Liu, G. Lattice constant changes leading to significant changes of the spin-gapless features and physical nature in a inverse heusler compound Zr<sub>2</sub>MnGa. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2017, 444, 313-8.
- [37] Birsan, A. Magnetism in the new full-Heusler compound, Zr<sub>2</sub>CoAl: A first-principles study. *Current Applied Physics*. 2014, 14, 1434-6.
- [38] Wei, X.-P., Sun, W., Zhang, Y.-L., Sun, X.-W., Song, T., Wang, T., et al. Investigations on electronic, Fermi surface, Curie temperature and optical properties of Zr<sub>2</sub>CoAl. *Journal of Solid State Chemistry*. 2017, 247, 97-104.
- [39] Spina, L., Jia, Y.Z., Ducourant, B., Tillard, M., Belin, C. Compositional and structural variations in the ternary system Li–Al–Si. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2003, 218, 740-6.
- [40] Nowotny, H., Holub, F. Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*. 1960, 91, 877-87.
- [41] Alrahamneh, M.J., Mousa, A.A., Khalifeh, J.M. First principles study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr<sub>2</sub>RhAl. *Physica B: Condensed Matter*. 2019, 552, 227-35.
- [42] Zhang, L., Gao, Y. Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in the Heusler alloy Hf<sub>2</sub>VAl. *Chinese Journal of Physics*. 2017, 55, 1466-72.
- [43] Kang, X.-H., Zhang, J.-M. First-principles study of the half-metallic and magnetic properties for new yttrium-based full-Heusler alloys Y<sub>2</sub>CrZ (Z= Al, Ga, In). *Solid state communications*. 2017, 264, 19-25.
- [44] Slater, J.C. The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Physical Review*. 1936, 49, 931.
- [45] Pauling, L. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*. 1938, 54, 899.

- [46] Wang, X., Cui, Y., Liu, X., Liu, G. Electronic structures and magnetism in the Li<sub>2</sub>AgSb-type Heusler alloys, Zr<sub>2</sub>CoZ (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb): A first-principles study. *Journal of magnetism and magnetic materials*. 2015, 394, 50-9.
- [47] Palmstrøm, C.J. Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. 2016, 62, 371-97.
- [48] Skaftouros, S., Özdoğan, K., Şaşıoğlu, E., Galanakis, I. Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds. *Physical Review B*. 2013, 87, 024420.
- [49] Galanakis, I., Dederichs, P., Papanikolaou, N. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Physical Review B*. 2002, 66, 134428.

# *Conclusion générale*

### **Conclusion générale**

L'objectif de cette thèse est de présenter une étude théorique des alliages Heusler à base de Zirconium. Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et demi-métalliques des composés  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans les structures  $Hg_2CuTi$  et  $Cu_2MnAl$  sont étudiées en utilisant le calcul de premier principe de la DFT et la méthode FP-LAPW implémentée dans le package WIEN2K.

Les résultats montrent que les composés étudiés sont énergétiquement plus stables dans la structure de type  $Hg_2CuTi$  que dans la structure  $Cu_2MnAl$ . Les paramètres du réseau obtenus sont en accord avec les résultats théoriques précédents.

Les propriétés électroniques et magnétiques ont été trouvées dans le cadre des deux approximations GGA et Mbj.

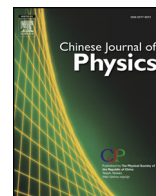
Les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles révèlent la caractéristique demi-métallique pour les alliages  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) pour la structure  $Hg_2CuTi$ . Nous avons trouvé que l'énergie de gap calculée par l'approche mBJ est en accord avec les recherches précédentes ce qui confirme la meilleure performance de cette approche par rapport à l'approche GGA.

Le moment magnétique total calculé pour les alliages  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans la structure  $Hg_2CuTi$  égale à  $2,00 \mu_B$  qui est en bon accord avec la règle de Slater – Pauling.

Les structures de bandes et les densités d'états totales et partielles, des composés mentionnés ci-dessus dans la structure de type  $Cu_2MnAl$  montre un caractère métallique. et le moment magnétique calculé confirme ce résultat.

D'après ces résultats, nous avons prédit que les alliages Heusler  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans la structure  $Hg_2CuTi$  sont des demi-métalliques ferromagnétiques avec une polarisation en spin de 100%. Par conséquent, ces alliages peuvent être considérés comme de bons candidats pour les applications de la spintronique.

# *Publication*



## A comparative study between $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ and $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ type structures for $\text{Zr}_2\text{CoZ}$ ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ ) Heusler alloys



D. Amari<sup>a,b</sup>, M. Mokhtari<sup>c,d,\*</sup>, F. Dahmane<sup>c,e</sup>, T. Belfarh<sup>e</sup>, A. Tabeti<sup>e</sup>, M. Elkeurti<sup>a</sup>, R. Khenata<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des études physico-chimiques, Université de Saïda, 20000 Saïda, Algérie

<sup>b</sup> Département Sciences de la Matière, Institut des Sciences et Technologies, Centre Universitaire de Tamanrasset, 11000 Tamanrasset, Algérie

<sup>c</sup> Département Sciences de la Matière, Institut des Sciences et Technologies, Centre Universitaire de Tissemsilt, 38000 Tissemsilt, Algérie

<sup>d</sup> Laboratoire d'Etudes Physique des Matériaux, Université des Sciences et de Technologies USTO-MB, BP 1505 El M'Naouar, Oran, Algérie

<sup>e</sup> Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique (LPQ3M), Département de Technologie, Université de Mascara, 29000 Mascara, Algérie

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Full-Heusler compounds  
Half-metallicity  
Electronic properties  
Magnetic properties

### ABSTRACT

The full-Heusler materials,  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ ), are investigated by the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW). The results show that  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type structure is energetically more stable than  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type structure for  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ ) at the equilibrium volume. The densities of states (DOS) and the band structures are obtained by the generalized-gradient approximation (GGA) and the modified Beck-Johnson (mBJ) approach. The electronic band structure and the (DOS) of  $\text{Zr}_2\text{CoZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ ) in the  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  type structure show metallic character in both spin up and spin down configurations, while the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  type structure shows half-metallic character, in both GGA and mBJ approximations, with an integer total magnetic moment equal to  $2\mu_B$ .

### 1. Introduction

Half-metallic (HM) materials exhibit a semiconductor feature in one spin direction while a metallic feature in the other spin direction resulting in 100 % spin polarization at the Fermi level EF. These properties attract the attention of researchers for using such compounds in spintronic devices [1], and have great potential applications in several other fields (such as tunneling magneto-resistive, spin-injection, information technology applications [2–4]).

The spin electronics is an emerging technology that aims to incorporate the spin of electrons into the traditional semiconductor electronics [5]. Half-metallic (HM) materials can be used either in magnetic recording applications or generation of high frequency radiation [6]. In 1983, by means of ab initio calculations, de Groot and his co-workers demonstrated that NiMnSb half-Heusler alloy is half-metallic, i.e. one spin state is metallic and the other one is semiconducting or insulating [7]. Many materials are found to be HM, and Heusler alloys, as one of HM materials. Since the discovery of the Heusler material by Heusler in 1903 [1], it has become well-positioned in the electronics field. Several theoretical and experimental researches investigated the structural, electronic and magnetic properties of these alloys for purpose of using in different fields [8–16]. Heusler compounds have attracted a large amount of attention since they exhibit rich functional properties, including the shape-memory effect, superconductivity, half metallicity,

\* Corresponding author at: Laboratoire d'Etudes Physique des Matériaux, Université des Sciences et de Technologies USTO-MB, BP 1505 El M'Naouar, Oran, Algérie.

E-mail address: [mohamed.mokhtari@yahoo.fr](mailto:mohamed.mokhtari@yahoo.fr) (M. Mokhtari).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.05.024>

Received 28 February 2019; Received in revised form 24 April 2019; Accepted 9 May 2019

Available online 24 May 2019

0577-9073/ © 2019 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

magnetocaloric effect and spin-gapless semi conductivity [17–23]. The Zr-based Heusler alloys have been widely investigated. These alloys are composed of 3d and 4d transition metal elements together, which enlarge the scope of exploring new functional materials in Heusler alloys [24–26].

In the present work we report results of studies of the ground state electronic structure, magnetic properties of the half metallic properties of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) Heusler alloys using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method in the WIEN2K code. The paper is arranged as follows: Section 2 includes computational details and the method of calculations. Section 3 is devoted to the results and discussion and Section 4 presents the summary of our investigation.

## 2. Computational details

In our calculations, the first-principals calculations with full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) [27–29] as implemented in the WIEN2K package [30] is used. The structural stability has been analyzed for two structure prototypes:  $Cu_2MnAl$  and  $Hg_2CuTi$  of the full-Heusler  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ). The exchange correlation term has been considered using the generalized gradient approximation (GGA) taken in the form given by Perdew and co-workers [31]. In FP-LAPW method the space is divided into an interstitial region (IR) and non overlapping muffin tin (MT) spheres centered at the atomic sites. In the IR region, the basis set consists of plane waves. Inside the MT spheres, the basic functions are expanded into spherical harmonic functions. For the wave function expansion inside the muffin-tin spheres, we take the maximum value of angular momentum  $l_{max} = 10$ . A cut-off parameter  $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$  is used to control the convergence of the basis set, where  $R_{MT}$  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 magnitude of largest vector in the charge density Fourier expansion used is  $G_{max} = 14$  (a.u)<sup>-1</sup>. The selected energy threshold between the core and the valence states is -6 Ry. The convergence criterion for self-consistent calculations was set to be less than 0.1 mRy. The electronic configurations considered for  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ): Zr: [Kr]5s<sup>2</sup>4d<sup>2</sup>, Co: [Ar]4s<sup>2</sup>3d<sup>7</sup>, Ga: [Ar]3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>, Al: [Ne] 3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup>, In: [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>. The band structure and the density of state (DOS) are calculated by the GGA and the mBJ approximation.

## 3. Results and discussions

### 3.1. Structural properties

Heusler alloys have a stoichiometric composition of  $X_2YZ$ , where X and Y are transition metal elements, and Z is a main-group element [32]. M A. Carpenter et al [33]. expose the different type of structures in Heusler family as given in Table 1

The full-Heusler compounds crystallize in the face-centered-cubic (fcc) lattices in two structure types: the first one  $Hg_2CuTi$ -type and the second one  $Cu_2MnAl$ -type (Fig. 1). In the  $Hg_2CuTi$ -type (known as the inverse Heusler) the position of the X atoms are 4a (0,0,0) and 4c (1/4,1/4,1/4), where the Y and Z atoms are in the position 4b (1/2,1/2,1/2) and 4d (3/4,3/4,3/4), respectively [34]. For the  $Cu_2MnAl$ -type, X atoms occupy A (0, 0, 0) and B (1/2,1/2,1/2) sites, Y atom occupies C (1/4,1/4,1/4) sites, and Z atom occupies the D (3/4, 3/4, 3/4) position.

The variation of the total energies as a function of volumes per formula unit for both  $Hg_2CuTi$ -type and  $Cu_2MnAl$ -type structures are given by the empirical Birch-Murnaghan's equation of state [35] as:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left[ \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^3 B'_0 + \left\{ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right\} \right] \tag{1}$$

where E is energy, V is volume,  $B_0$  is equilibrium bulk modulus,  $V_0$  is volume of experimental unit cell and  $B'_0$  is pressure derivative of bulk modulus at equilibrium volume. The optimized lattice constants and bulk modulus which have been given in Table 2 are obtained from the minima of the volume versus energy curve shown in Fig. 2 for all sample in the ferromagnetic (FM) cases.

Results show that  $Hg_2CuTi$ -type structure is energetically more stable than the  $Cu_2MnAl$ -type structure. Several studies have pointed out that Heusler alloys  $X_2YZ$  with  $Hg_2CuTi$ -type structure (named as XA inverse-type) can be found when Y element is more electronegative than the X one, such as many Sc<sub>2</sub>-, Zr<sub>2</sub>-, Ti<sub>2</sub>-, and Mn<sub>2</sub>-based Heusler compounds [36]. Values of the lattice parameters obtained by our calculations for  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) compounds are compared to the previously calculated values in Table 2.

**Table 1**  
Type of structures in Heusler family.

Generic chemical components	Generic chemical formula	Conventional label
X = X' = Y = Z	X <sub>4</sub>	A2
X = X', Y = Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	B2
X = X', Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	L21
X = X' = Y, Z	X <sub>3</sub> Z	DO3
X = Y, X' = Z	X <sub>2</sub> X'Z	B32a
X, X' = Y, Z	XX' <sub>2</sub> Z	X
X, X', Y, Z	XX'YZ	Y

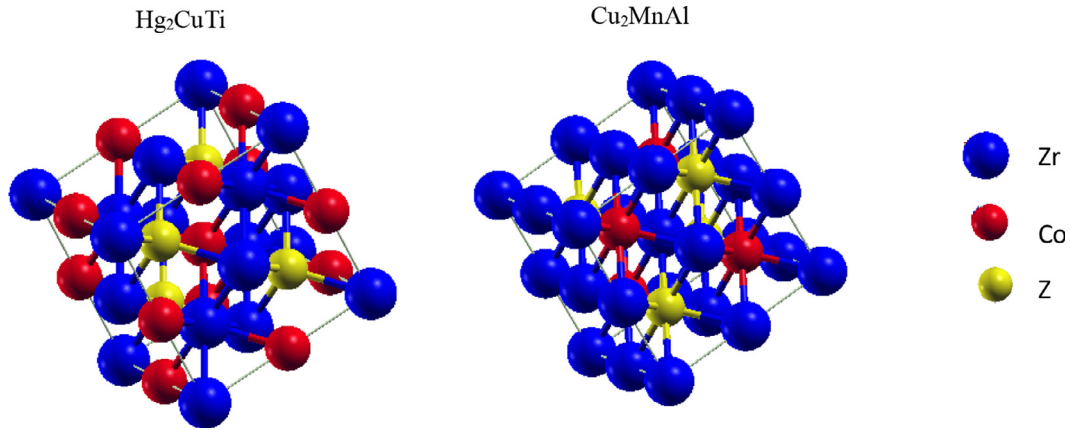


Fig. 1. Hg<sub>2</sub>CuTi, and Cu<sub>2</sub>MnAl types structure of Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga and In) ZcccCZZr<sub>2</sub>CoZ (Al, Ga, In) alloys.

Table 2

Optimized lattice constant  $a_0$  (in Å), bulk modulus B (in GPa), the pressure derivatives of the bulk modulus B', the total energy  $E_0$  (in eV) and formation energy  $\Delta H$  (in Ryd) for full Heusler Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In).

Alloys	$a$ (Å)	B(GPa)	B'	$E_{\min}$ (eV)	$\Delta H$ (RYD)
Zr <sub>2</sub> CoAl – Hg <sub>2</sub> CuTi –type	6.539	114.635	3.950	-17,669.442	-1.57
Reference [37]	6.54				
Reference [38]	6.575				
Zr <sub>2</sub> CoAl – Cu <sub>2</sub> AlMn –type	6.621	122.982	4.054	-17,669.516	-1.66
Zr <sub>2</sub> CoGa– Hg <sub>2</sub> CuTi –type	6.520	114.036	4.207	-21,072.029	-1.50
Reference [14]	6.509				
Reference [36]	6.62				
Zr <sub>2</sub> CoGa– Cu <sub>2</sub> AlMn –type	6.588	126.235	4.320	-21,072.134	-1.61
Zr <sub>2</sub> CoIn– Hg <sub>2</sub> CuTi –type	6.726	109.452	3.970	–	–
Reference [14]	6.714				
Reference [36]	6.75				
Zr <sub>2</sub> CoIn– Cu <sub>2</sub> AlMn –type	6.797	109.521	5.796	-28,950.414	-1.49

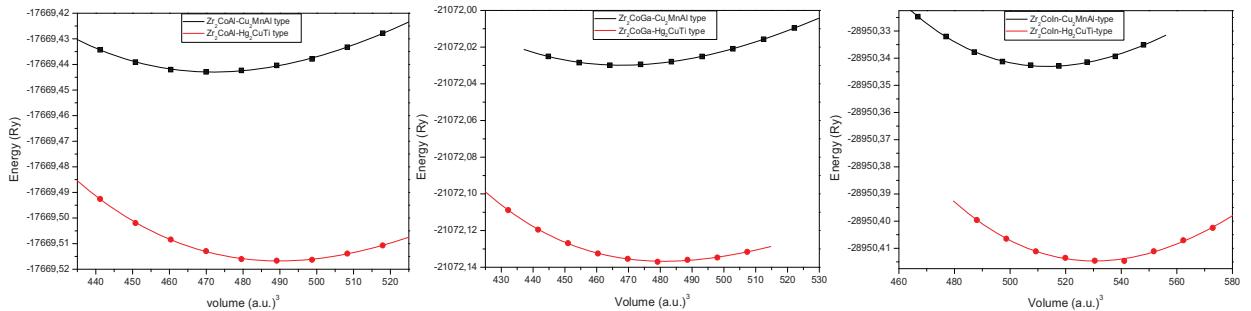


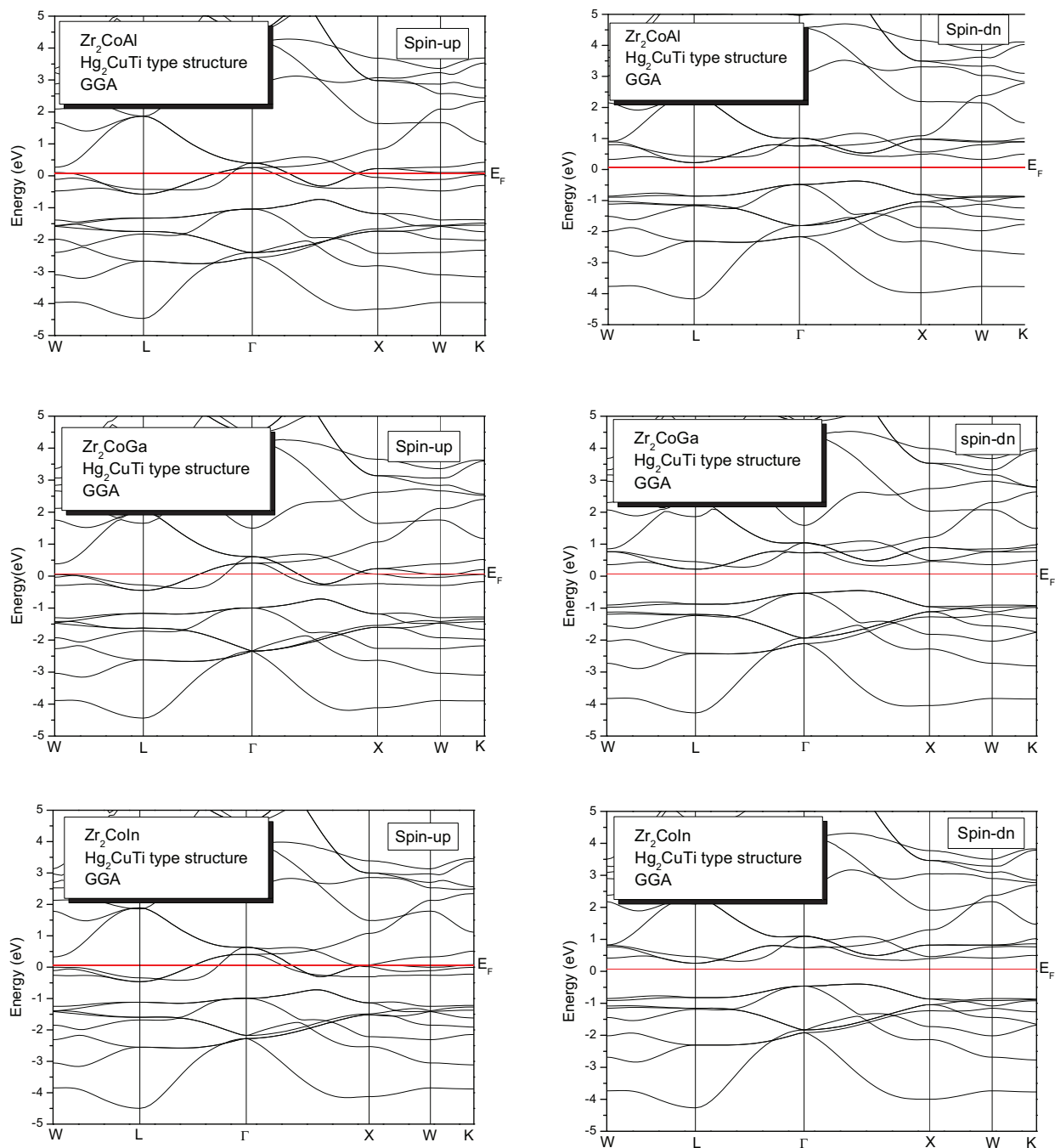
Fig. 2. Total energy as a function of unit cell volume for the Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In).

To further examine the thermodynamic stability of the compounds of interest and their possibility to be synthesized experimentally, we have calculated the energy of formation (FE). The formation energy (FE) of the solid is the difference between the energy of a crystal and its constituent as solid phases at zero temperature, which is given by the following expression.

$$\Delta H = E(\text{Zr}_2\text{CoZ})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Co})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Z})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E(\text{Zr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}} \quad (2)$$

$E(\text{Zr}_2\text{CoZ})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  is the total energy of the compound.  $E(\text{Co})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$ ,  $E(\text{Z})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  and  $E(\text{Zr})_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  are the energies of the fundamental state per atom of each elemental bulk for Co, Zr, Al, Ga and In. we find that for Hg<sub>2</sub>CuTi-type structure, the formation energy of the stoichiometric Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga and In) are -1.57, -1.50 and -1.42 Ryd, respectively, which confirms the stability of these alloys [39,40]. On the other hand, by comparing formation energies of Hg<sub>2</sub>CuTi-type structure and Cu<sub>2</sub>MnAl type structure (see Table 2), it is confirmed that Hg<sub>2</sub>CuTi-type structure is the more stable phase. The negative value of the energy of formation also indicates that the compounds can be synthesized experimentally.





**Fig. 3.** a: Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Hg_2CuTi$  type structure by the GGA approach, The Fermi level is set to zero (red line). b: Spin-polarized band structures of majority spin (up) and minority spin (dn) of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Cu_2MnAl$  type structure by the mBJ approach, The Fermi level is set to zero (red line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

### 3.2. Electronic properties

Using the equilibrium lattice parameter calculated in the preceding section, and for both GGA and mBJ approximations, the electronic band structures of the  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Co, In$ ) compounds in the  $Hg_2CuTi$  type structure were obtained along the high-symmetry lines in the Brillouin zone. The results are given in Fig. 3a and b, respectively. The figures show that for the majority-spin band, the valence bands overlap with the conduction bands which present a metallic behavior, while the minority-spin band presents a semiconductor behavior. The energy gap occurs between the top of the valence band from ( $\Gamma - L$ ) interval and the bottom of the

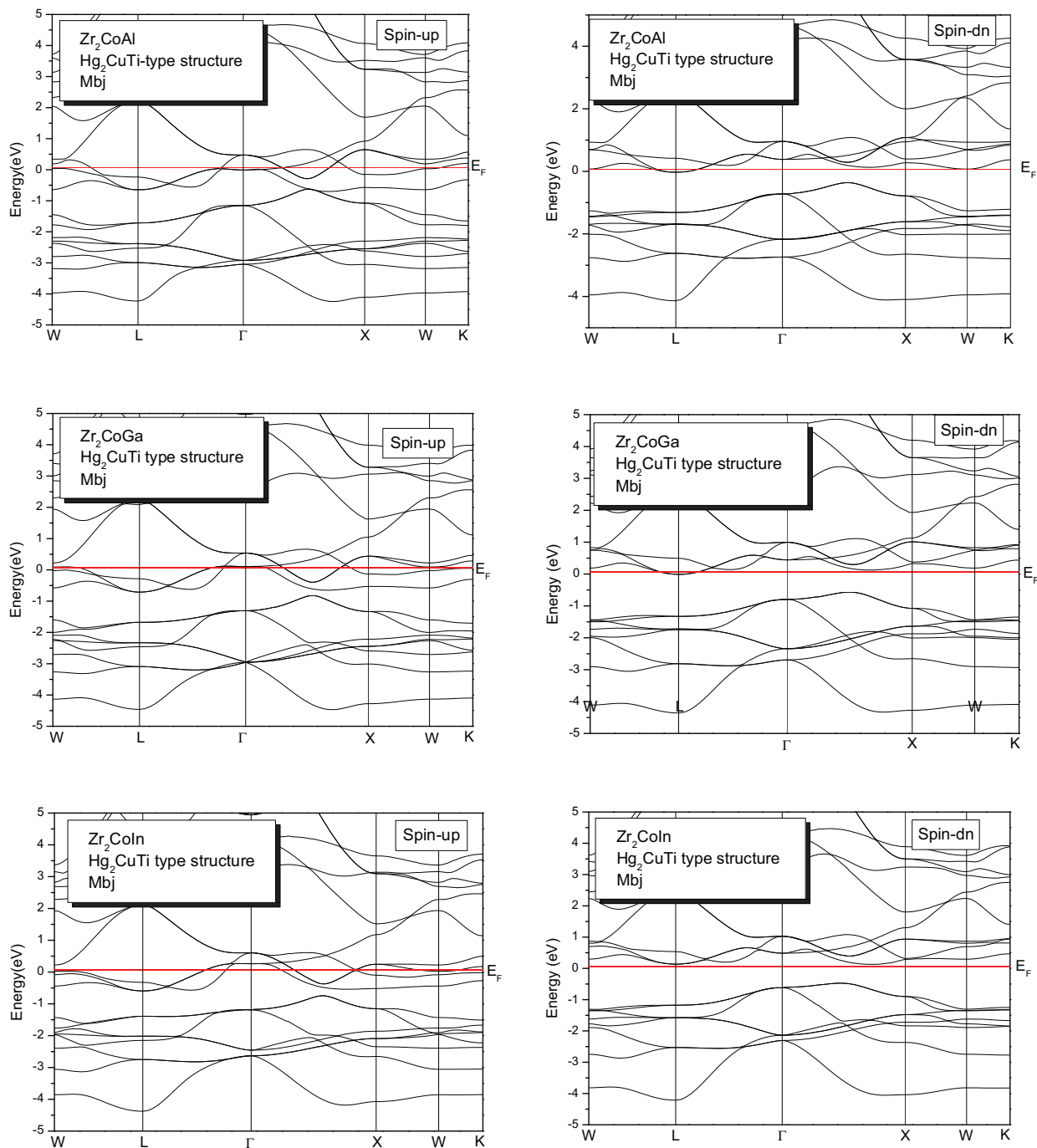


Fig. 3. (continued)

conduction band at the L point. Hence the three compounds  $Zr_2CoAl$ ,  $Zr_2CoGa$  and  $Zr_2CoIn$  are indirect band gap semiconductors with energy band gap of 0.34 eV, 0.55 eV and 0.59 eV within mBJ approximation, respectively.

The energy gap,  $E_g$ , is calculated from the lowest unoccupied conduction band minimum  $E_c$  located at the L point and the highest occupied minority valance band maximum  $E_v$  located at the  $\Gamma$  point.

Therefore, we can conclude that the  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) compounds for the  $Hg_2CuTi$  type structure possess a half-metallic behavior.

The most important characteristic of Half-metallic alloys is the gap in the one of spin channel. For  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) Heusler alloys we can see from Fig. 4 that the DOS around Fermi level is dominated by atom Zr and Co (d states).

In order to understand the electronic structures of the  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) alloys of  $Hg_2CuTi$  type structure for both GGA and

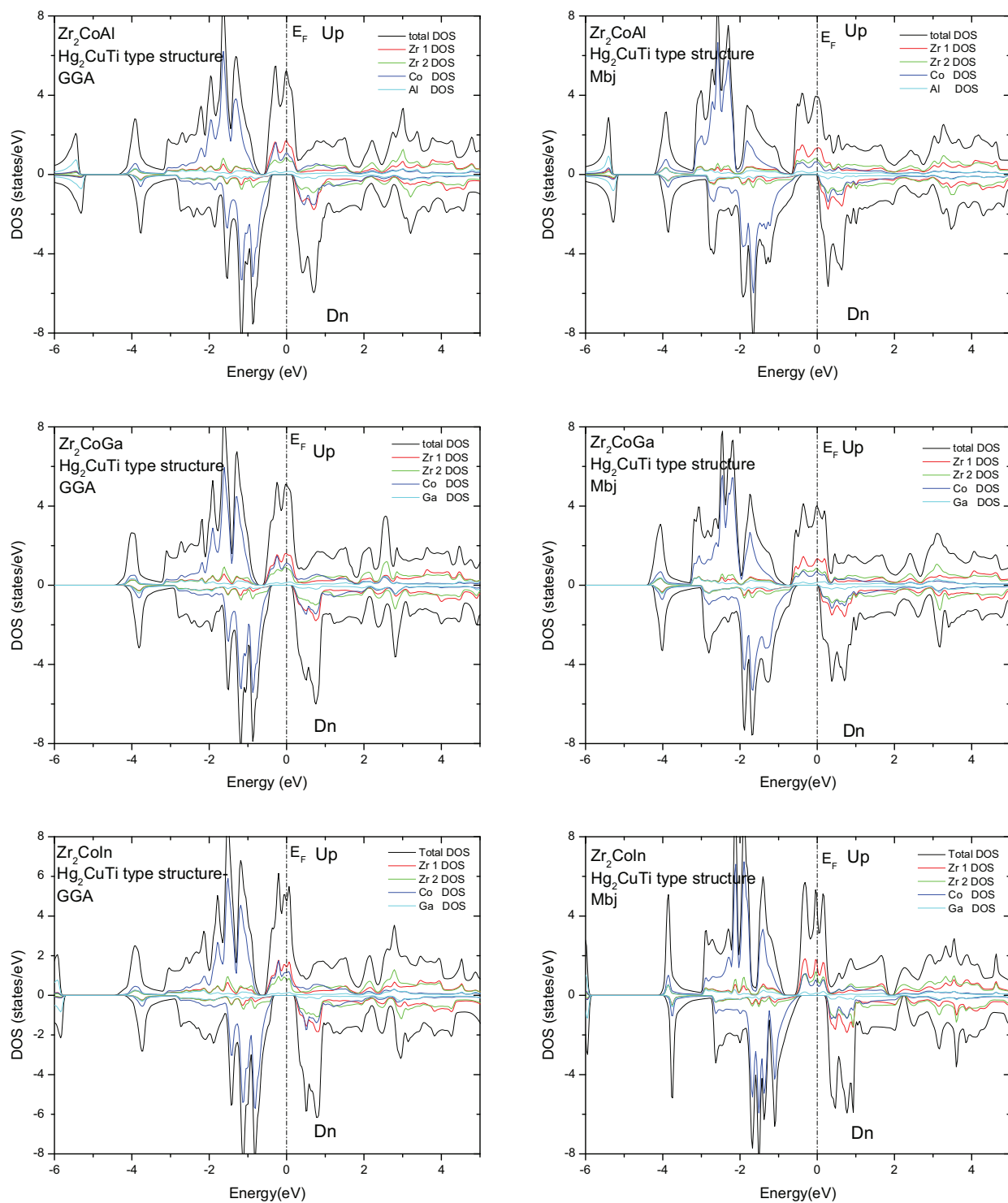
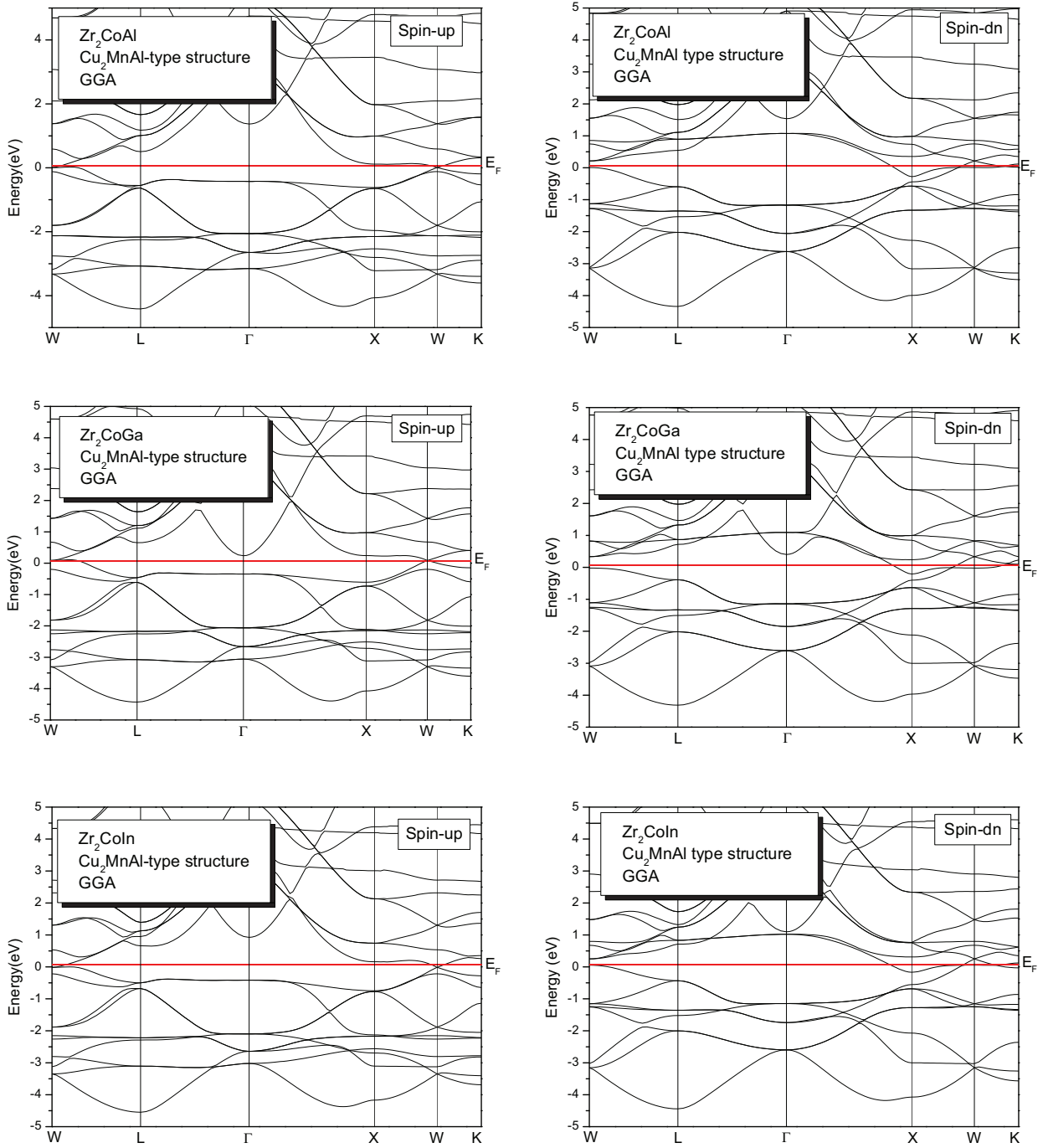


Fig. 4. DOS of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Hg_2CuTi$  type structure by the GGA and mBJ approaches.

mBJ approximation, the spin polarization total density of states (DOS) and partial DOS at the stable state are calculated and plotted in Fig. 4. Within the energy interval from  $-5$  to  $5$  eV, the obtained DOS indicate that majority spin of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) alloys shows metallic and minority spin shows semiconductor behavior, thus confirming our previous findings presented in Fig. 3a and b.

The conduction electrons are thus 100 % spin polarized, and it is useful to define the electron spin polarization at the Fermi energy of a material, where the spin polarization at  $E_F$  is given by:



**Fig. 5.** a: Spin-polarized band structures of majority spin(up) and minority spin (dn) of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Cu_2MnAl$  type structure by the GGA approach, The Fermi level is set to zero (red line). b: Spin-polarized band structures of majority spin(up) and minority spin (dn) of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Cu_2MnAl$  type structure by the mBJ approach, The Fermi level is set to zero (red line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$$P = \frac{N\uparrow(E_F) - N\downarrow(E_F)}{N\uparrow(E_F) + N\downarrow(E_F)} \quad (3)$$

where  $N\uparrow(E_F)$ ,  $N\downarrow(E_F)$  are the spin-dependent densities of states at  $E_F$ . The arrows  $\uparrow$  and  $\downarrow$  assign states of the opposite spins, that are majority and minority states, respectively. Fig. 4 illustrates that all  $N\downarrow(E_F)$  disappears, as a result all of the states at  $E_F$  are spin up states and  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) has 100% spin polarization, which means that  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) is a complete half-metal in

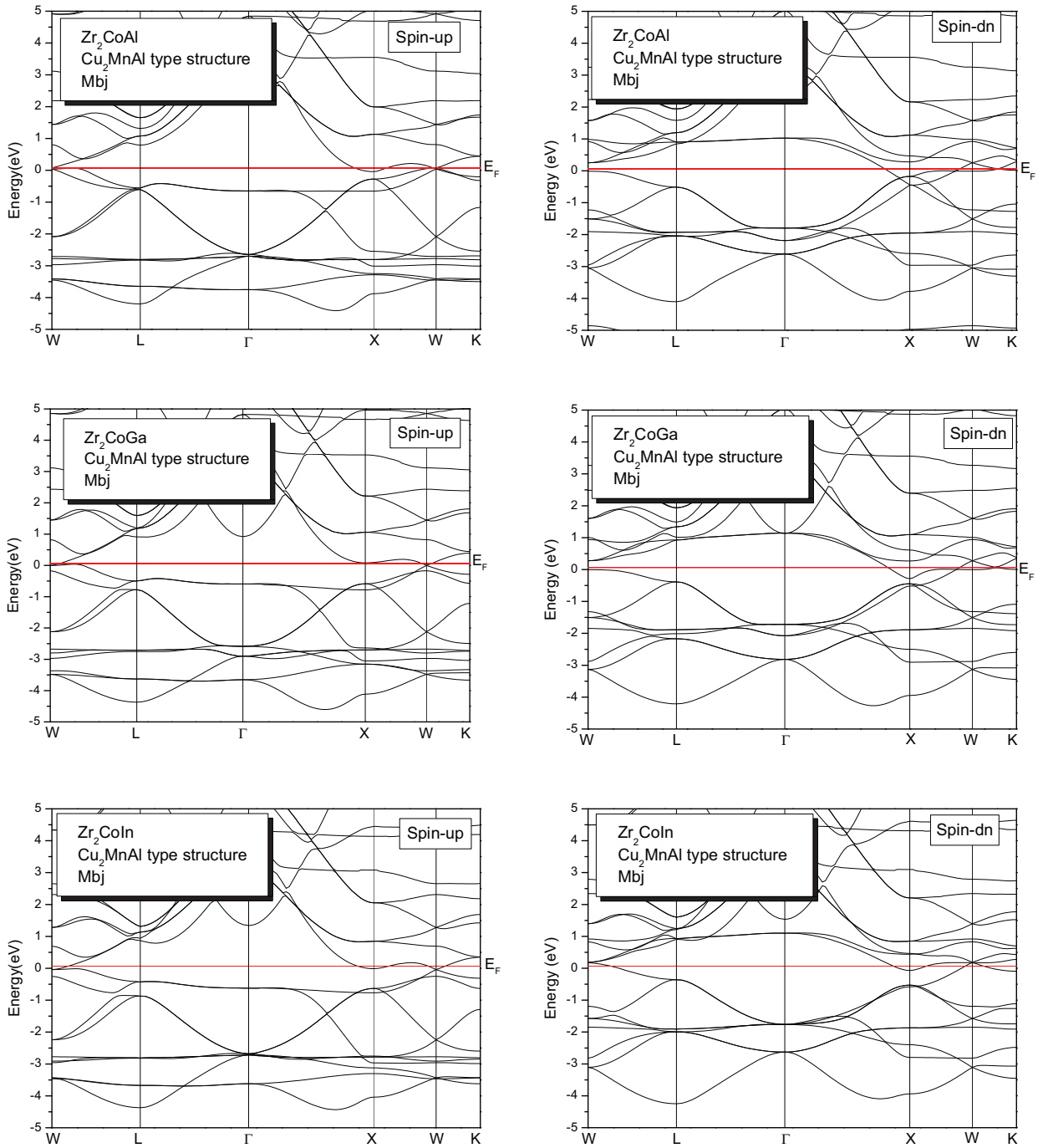


Fig. 5. (continued)

Hg<sub>2</sub>CuTi type structure within both GGA and mBJ approximation.

On the other hand, for the Cu<sub>2</sub>MnAl type structure, the electronic band of Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In) present a metallic behavior because both majority and minority spin bands have metallic intersections at the Fermi level as can be seen in Fig. 5a and b.

Marah J. Alrahmaneh et al [41] and Peng-Li Yan [6] proposed an explication of origin of the gap for Zr<sub>2</sub>RhAl and Zr<sub>2</sub>CoZ (Z = Al, Ga, In, Sn), respectively as following: firstly the hybridization between Zr1 and Rh (Co). The Zr(1)-Rh(Co) bonding provides five bonding d hybrids (3 t<sub>2g</sub>(d<sub>xy</sub>, d<sub>yz</sub>, d<sub>zx</sub>) and 2 e<sub>g</sub>(d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>, d<sub>z<sup>2</sup></sub>)) and five non-bonding d hybrids (3 × t<sub>u</sub> and 2 × e<sub>u</sub>) lower and higher to the Fermi level, respectively [42,43]. The resulting five bonding d hybrids (2 × e<sub>g</sub> and 3 × t<sub>2g</sub>) in turn hybridize with the d<sub>z<sup>2</sup></sub>, d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>(d<sub>xy</sub>, d<sub>yx</sub>, d<sub>zx</sub>) orbital of the Zr(2)-d orbital, forming again five bonding d hybrids (2 × e<sub>g</sub> and 3 × t<sub>2g</sub>) and five non-bonding d hybrids (3 × e<sub>g</sub> and 2 × t<sub>2g</sub>) below and above the Fermi level, respectively.</sub>

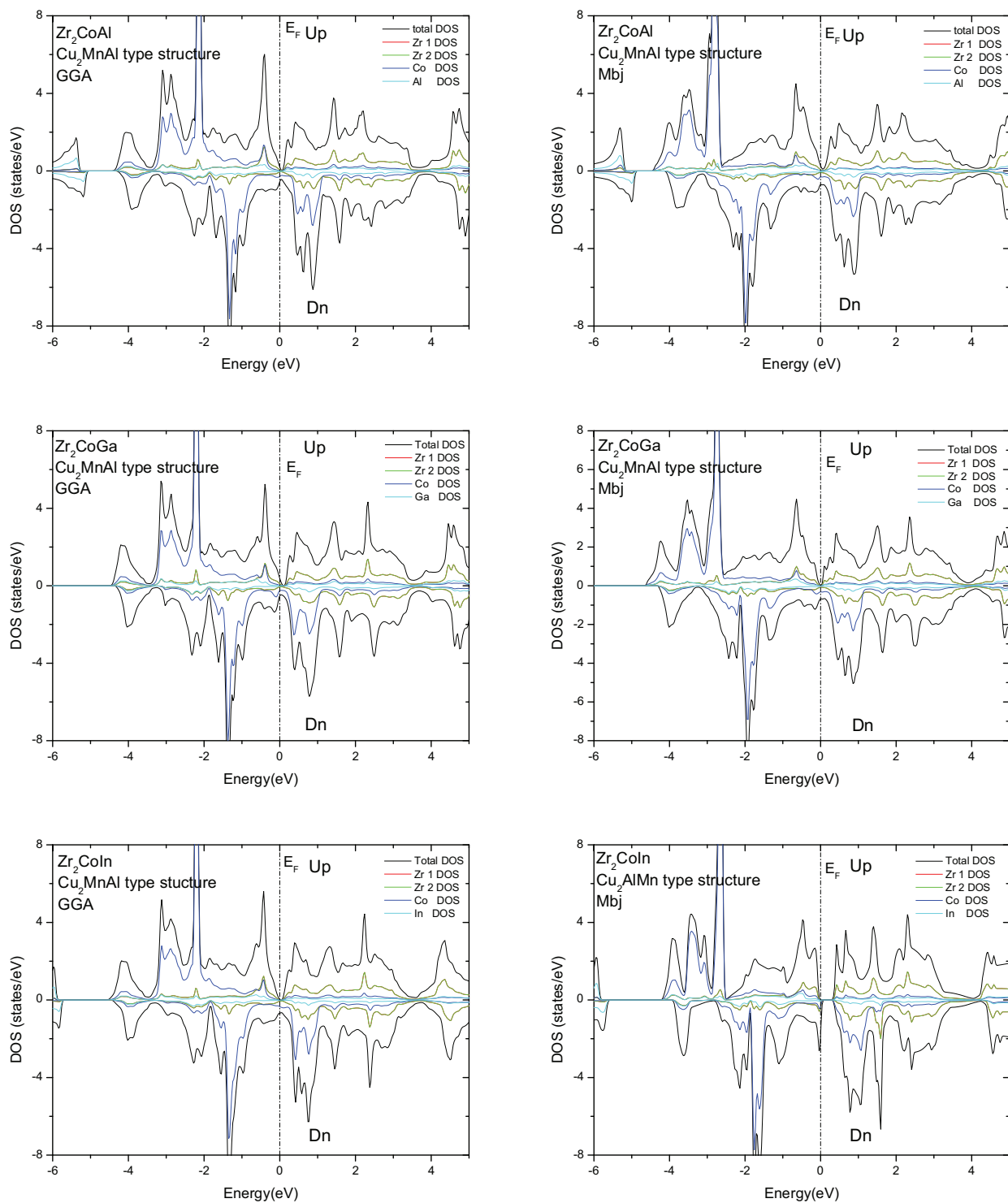


Fig. 6. DOS of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Cu_2MnAl$  type structure by the GGA and mBJ.

Fig. 6 shows DOS of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Cu_2MnAl$  type structure for both GGA and mBJ approximation, the results show clearly the metallic behavior of the three compounds  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in the  $Cu_2MnAl$  type structure. This is evident in the band structure shown in Fig. 3.

**Table 3**

Local magnetic moments  $\mu$  ( $\mu_B$ ) of the atoms at different sites, total magnetic moments  $\mu_{tot}$  ( $\mu_B$ ) and band gaps  $E_g$  (eV) for  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) in  $Hg_2CuTi$ -type. And  $Cu_2MnAl$ -type.

Alloys	$\mu_{tot}$	$\mu_{ZrI}$	$\mu_{ZrII}$	$\mu_{Co}$	$\mu_Z$	$E_g$
<b><math>Zr_2CoAl</math>- <math>Hg_2CuTi</math> -type</b>						
GGA	2.001	0.725	0.262	0.587	0.011	0.5905
mBJ	2.014	0.732	0.203	0.747	0.022	0.3414
Reference [14]	2.00	1.088	0.442	0.553	0.002	0.300
Reference [37]	2.00	0.757	–	0.54	–	0.48
Reference [36]	2.0	1.34	0.36	0.4	–0.1	0.604
Reference [38]	–	–	–	–	–	0.518
<b><math>Zr_2CoAl</math>- <math>Cu_2MnAl</math> -type</b>						
GGA	2.195	0.160 0.158	0.160	1.522	0.056	–
mBJ	2.185		0.158	1.514	0.052	–
<b><math>Zr_2CoGa</math>- <math>Hg_2CuTi</math> -type</b>						
GGA	2.000	0.714	0.332	0.518	–0.001	0.6546
mBJ	2.005	0.727	0.303	0.598	0.013	0.5525
Reference [14]	2.00	1.074	0.526	0.522	0.013	0.353
Reference [36]	2.0	1.30	0.52	0.34	–0.16	0.699
<b><math>Zr_2CoGa</math>- <math>Cu_2MnAl</math> -type</b>						
GGA	1.968 1.969	0.112 0.112	0.112	1.558	0.079	–
mBJ			0.112	1.558	0.079	–
<b><math>Zr_2CoIn</math>- <math>Hg_2CuTi</math>-type</b>						
GGA	1.999	0.722	0.3630.370	0.429	–0.002	0.6580
mBJ	2.002	0.758		0.386	0.005	0.5917
Reference [14]	2.00	1.085	0.581	0.427	0.011	0.268
Reference [36]	2.0	1.34	0.62	0.2	–0.16	0.7013
<b><math>Zr_2CoIn</math>- <math>Cu_2MnAl</math> -type</b>						
GGA	2.052	0.1010.101	0.101	1.681	0.055	–
mBJ	2.050		0.101	1.681	0.055	–

### 3.3. Magnetic properties

Slater and Pauling had exposed in two original papers that in the case of binary magnetic alloys when we add one valence electron in the compound this occupies spin-down states only and the total spin magnetic moment decreases by about 1  $\mu_B$  [44,45]. Interestingly a similar behaviour can be also found in half-metallic Heusler alloys. It was shown that in the case of the semi-Heusler compounds like NiMnSb, the total spin magnetic in the unit cell,  $M_t$  scales, as a function of the total number of valence electrons,  $Z_t$ , following the relation  $M_t = Z_t - 18$  [8], while in the case of the  $L2_1$  full-Heusler this relation becomes  $M_t = Z_t - 24$  [8]. These Slater-Pauling (SP) rules connect the electronic properties (appearance of the half-metallic behaviour) directly to the magnetic properties (total spin magnetic moments) and thus offer a powerful tool to the study of half-metallic Heusler compound.

The local and the total magnetic moments in interstitial and spherical region for the two types structures of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) using the GGA and mBJ approximations are calculated and presented in Table 3. The total spin magnetic moment of  $Hg_2CuTi$  type structure for both GGA and mBJ approximations is equal to  $2\mu_B$  per formula unit for  $Zr_2CoAl$ ,  $Zr_2CoGa$  and  $Zr_2CoIn$  alloys. This value of the magnetic moment is closer to the earlier reported value, and complies with the Slater-Pauling behavior [46,47] as shown in the following relation:

$$\mu_{tot} = Z_{tot} - 18 \quad (4)$$

where  $\mu_{tot}$  the total is spin magnetic moment and  $Z_{tot}$  is the total number of valence electrons per unit cell [48]. The Slater-Pauling (SP) rule joins the form of the half-metallic behavior directly to the total spin magnetic moment offering a powerful tool to study half-metallic Heusler compounds [49,41].  $Z_{tot} = ((4 \times 2) + 9 + 3) = 20$ . By means of conforming to an integer value for the total magnetic moment of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ )  $2 \mu_B$ /f.u. (per formula unit), these alloy is then HM.

For the  $Hg_2CuTi$  type structure, the main contribution to the total magnetic moment comes from Zr and Co atoms. The atomic magnetic moments of Zr(1) and Zr(2) are different from each other, reflecting their different atomic environments.

For the  $Cu_2MnAl$  structure, the total spin magnetic moment for GGA approximation is  $2.195\mu_B$ ,  $1.968\mu_B$  and  $2.052\mu_B$  per formula unit for  $Zr_2CoAl$ ,  $Zr_2CoGa$  and  $Zr_2CoIn$  alloys respectively. For the mBJ approximation, the total spin magnetic moments are  $2.185\mu_B$ ,  $1.969\mu_B$  and  $2.050\mu_B$  per formula unit. The main contribution comes from Co atom, as shown in Table 3. This value of the total spin magnetic moment confirms the metallic character of  $Zr_2CoZ$ (Al, Ga, In).

## 4. Conclusions

In summary, the structural, electronic, magnetic and half metallic properties of  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) compounds in both  $Hg_2CuTi$  and  $Cu_2MnAl$  structures are investigated using the first-principles calculation. The results show that the investigated compounds are energetically more stable in  $Hg_2CuTi$  type structure than in  $Cu_2MnAl$  structure. The calculated band structure reveals



the half metallic characteristic for  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) alloys for  $Hg_2CuTi$  structure with an integer magnetic moment of  $2.00\mu_B$  which is in good agreement with the Slater–Pauling rule. The band structure of the above mentioned compounds in the  $Cu_2MnAl$  type structure confirm their metallic character.

### Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

### References

- [1] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
- [2] S. Esteki, F. Ahmadian, Electronic structure and half-metallicity in new Heusler alloys  $CoYO_2$  ( $Y = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, \text{ and } Zn$ ), J. Magn. Magn. Mater. 438 (2017) 12–19.
- [3] G. Qin, W. Wu, S. Hu, Y. Tao, X. Yan, C. Jing, X. Li, H. Gu, S. Cao, W. Ren, Effect of swap disorder on the physical properties of the quaternary Heusler alloy  $PdMnTiAl$ : a first-principles study, IUCrJ 4 (2017) 506–511.
- [4] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, F. Dahmane, Y. Mogulkoc, A. Tadjer, «First-principles investigations on ferromagnetic behaviour of  $Be_{1-x}V_xZ$  ( $Z = S, Se \text{ and } Te$ ) ( $x = 0.25$ )», Superlattices Microstruct. 88 (2015) 139.
- [5] L. Wang, Y. Jin, A spin-gapless semiconductor of inverse Heusler  $Ti_2CrSi$  alloy: First-principles prediction, J. Magn. Magn. Mater. 385 (2015) 55–59.
- [6] P.-L. Yan, J.-M. Zhang, K.-W. Xu, Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in Heusler alloys  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In, Sn$ ), J. Magn. Magn. Mater. 391 (2015) 43–48.
- [7] S. Sharma, P. Kumar, Investigation of electronic, magnetic and transport properties of full-Heusler alloys  $Fe_2TiX$  ( $X = As \text{ and } Sb$ ), Chin. J. Phys. 55 (2017) 1972–1980.
- [8] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [9] R. Ranjbar, K. Suzuki, A. Sugihara, Q.L. Ma, X.M. Zhang, Y. Ando, T. Miyazaki, S. Mizukami, Structural and magnetic properties of cubic and tetragonal Heusler alloy bilayers, Mater. Des. 96 (2016) 490–498.
- [10] T. Li, R. Khenata, Z. Cheng, H. Chen, H. Yuan, T. Yang, M. Kuang, S. Bin Omran, X. Wang, Martensitic transformation, electronic structure and magnetism in  $DO_3$  ordered Heusler  $Mn_3Z$  ( $Z = B, Al, Ga, Ge, Sb$ ) alloys, Acta Cryst. B74 (2018) 673–680.
- [11] J.G. Tan, Z.H. Liu, Y.J. Zhang, G.T. Li, H.G. Zhang, G.D. Liu, X.Q. Ma, Site preference and tetragonal distortion of Heusler alloy Mn-Ni-V, Results Phys. 12 (2019) 1182–1189.
- [12] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, G.P. Meisner, Transport properties of pure and doped  $MNiSn$  ( $M = Zr, Hf$ ), Phys. Rev. B 59 (1999) 8615.
- [13] F. Dahmane, S. Benalia, L. Djoudi, A. Tadjer, R. Khenata, B. Doumi, H. Aourag, First-Principles Study of Structural, Electronic, Magnetic and Half-Metallic Properties of the Heusler Alloys  $Ti_2ZAl$  ( $Z = Co, Fe, Mn$ ), J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 3099.
- [14] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: *Ab initio* calculations, Phys. Rev. B 81 (2010) 075208.
- [15] S. Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of  $(Zr,Hf)NiSn$  half-Heusler compounds, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 082105.
- [16] B. Doumi, A. Mokaddem, A. Sayede, M. Boutaleb, A. Tadjer, F. Dahmane, Half-Metallic Ferromagnetic Property Related to Spintronic Applications in 3d (V, Cr, and Mn)-Doped GaP DMSs, J. Supercond. Nov. Magn. 28 (2015) 3163.
- [17] Y. Hana, M. Wua, K. Minquan, T. Yang, X. Chen, X. Wang, All-d-metal equiatomic quaternary Heusler hypothetical alloys  $ZnCdTMn$  ( $T = Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt$ ): A first-principle investigation of electronic structures, magnetism, and possible martensitic transformations, Results Phys. 11 (2018) 1134–1141.
- [18] Z. Li, Y. Jiang, Z. Li, C.F.S. Valdés, S. Llamazares, B. Yang, Y. Zhang, C. Esling, X. Zhao, L. Zuo, Phase transition and magnetocaloric properties of  $Mn_{50}Ni_{42-x}Co_xSn_8$  ( $0 \leq x \leq 10$ ) melt-spun ribbons, IUCrJ 5 (2018) 54–66.
- [19] Z.H. Liu, Z.J. Tang, J.G. Tan, Y.J. Zhang, Z.G. Wu, X.T. Wang, G.D. Liu, X.Q. Ma, Tailoring structural and magnetic properties of  $Mn_{3-x}Fe_xGa$  alloys towards multifunctional applications, IUCrJ 5 (2018) 794–800.
- [20] M. Wu, Y. Han, A. Bouhemadou, Z. Cheng, R. Khenata, M. Kuang, X. Wang, T. Yang, H. Yuan, X. Wang, Site preference and tetragonal distortion in palladium-rich Heusler alloys, IUCrJ 6 (2019) 218–225.
- [21] X. Wang, Z. Cheng, G. Liu, X. Dai, R. Khenata, L. Wang, A. Bouhemadou, Rare earth-based quaternary Heusler compounds  $MCoVZ$  ( $M = Lu, Y; Z = Si, Ge$ ) with tunable band characteristics for potential spintronic applications, IUCrJ 4 (2017) 758–768.
- [22] Y. Han, Z. Chen, M. Kuang, Z. Liu, X. Wang, X. Wang, Scandium-based full Heusler compounds: A comprehensive study of competition between  $XA$  and  $L2_1$  atomic ordering, Results Phys. 12 (2019) 435–446.
- [23] F. Dahmane, B. Doumi, Y. Mogulkoc, A. Tadjer, D. Prakash, K.D. Verma, D. Varshney, M.A. Ghebouli, S. Bin Omran, R. Khenata, Investigations of the structural, electronic, magnetic, and half-metallic behavior of  $Co(2)MnZ$  ( $Z = Al, Ge, Si, Ga$ ) full-Heusler compounds, J. Supercond. Nov. Magn. 29 (3) (2016) 809–817.
- [24] X.-P. Wei, Y.-L. Zhang, T. Wang, X.-W. Sun, T. Sun, P. Guo, J.-B. Deng, Stability, electronic and magnetic properties investigations on  $Zr_2YZ$  ( $Y = Co, Cr, V \text{ and } Z = Al, Ga, In, Pb, Sn, Tl$ ) compounds, Materials Research Bulletin Mater. Res. Bull., doi:10.1016/j.materresbull.2016.10.013.
- [25] Q. Gao, H.-H. Xie, L. Li, G. Lei, J.-B. Deng, X.-R. Hu, First-principle study on some new spin-gapless semiconductors: The Zr-based quaternary Heusler alloys, Superlattices Microstruct. 85 (2015) 536–542.
- [26] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, L.Y. Wang, Z. Yu, C. Fang, J.T. Yang, G. Liu, Origin of the half-metallic band-gap in newly designed quaternary Heusler compounds  $ZrVTiZ$  ( $Z = Al, Ga$ ), RSC Adv. 6 (2016) 57041–57047, <https://doi.org/10.1039/C6RA08600D>.
- [27] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [28] J.C. Slater, Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave, Method. Adv. Quantum Chem. 1 (1937) 35.
- [29] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal 168 Properties, Vienna University of Technology, Vienna, 2001.
- [31] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [32] F. Dahmane, Y. Mogulkoc, B. Doumi, A. Tadjer, R. Khenata, S. Bin Omran, D.P. Rai, G. Murtaza, Dinesh Varshney, Structural, electronic and magnetic properties of  $Fe_2$ -based full Heusler alloys: A first principle study, J. Magn. Magn. Mater. 407 (2016) 167–174.
- [33] M.A. Carpenter, C.J. Howard, Fundamental aspects of symmetry and order parameter coupling for martensitic transition sequences in Heusler alloys, Acta Cryst. B 74 (2018) 560–573.
- [34] A. Birsan, V. Kuncser, Theoretical investigations of electronic structure and magnetism in  $Zr_2CoSn$  full-Heusler compound, J. Magn. Magn. Mater. 388 (2015) 1–4.
- [35] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [36] X. Wang, Z. Cheng, R. Khenata, Y. Wu, L. Wang, G. Liu, Lattice constant changes leading to significant changes of the spin-gapless features and physical nature in an inverse Heusler compound  $Zr_2MnGa$ , J. Magn. Magn. Mater. 444 (2017) 313–318.
- [37] A. Birsan, Magnetism in the new full-Heusler compound,  $Zr_2CoAl$ : A first-principles study, Curr. Appl Phys. 14 (2014) 1434–1436.
- [38] X.-P. Wei, W. Sun, Y.-L. Zhang, X.-W. Sun, T. Song, T. Wang, J.-L. Zhang, H. Su, J.-B. Deng, X.-F. Zhu, Investigations on electronic, Fermi surface, Curie temperature and optical properties of  $Zr_2CoAl$ , J. Solid State Chem. 247 (2017) 97–104.
- [39] L. Spina, Y.-Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C.Z. Belin, Compositional and structural variations in the ternary system  $Li - Al - Si$ , Kristallografiâ 218 (2003) 740.



- [40] H. Nowotny, F. Holub, Untersuchungen an metallischen Systemen mit Flußspatphasen, *Monatsh. Chem.* 91 (1960) 877.
- [41] M.J. Alrahamneha, A.A. Mousab, J.M. Khalifeh, *Physica B* 552 (2019) 227–235.
- [42] L. Zhang, Y.C. Gao, Electronic structures, magnetic properties and half-metallicity in the Heusler alloy  $\text{Hf}_2\text{VAl}$ , *Chin. J. Phys.* 55 (2017) 1466–1472.
- [43] X.-H. Kang, J.-M. Zhang, First-principles study of the half-metallic and magnetic properties for new yttrium-based full-Heusler alloys  $\text{Y}_2\text{CrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In}$ ), *Solid State Commun.* 264 (2017) 19–25.
- [44] J.C. Slater, The Ferromagnetism of Nickel. II. Temperature Effects, *Phys. Rev.* 49 (1936) 931.
- [45] L. Pauling, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.* 54 (1938) 899.
- [46] X.T. Wang, Y.T. Cui, X.F. Liu, G.D. Liu, Lattice constant changes leading to significant changes of the spin-gapless features and physical nature in an inverse Heusler compound  $\text{Zr}_2\text{MnGa}$ , *J. Magn. Magn. Mater.* 394 (2015) 50–59.
- [47] C.J. Palmstrøm, C.J. Palmstrøm, Heusler compounds and spintronics, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 62 (2016) 371–397.
- [48] S. Skafrouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds, *Phys. Rev. B* 87 (2) (2013) 024420.
- [49] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 134428.

## ملخص

### دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية لسبائك هوسلير المصنوعة على أساس الزركونيوم

تمت دراسة سبائك هوسلير ( $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ )) ، بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة المرتكزة على الكمون الكامل (FP-LAPW). تظهر النتائج أن البنية من نوع  $Hg_2CuTi$  أكثر استقرارًا طاقيًا مقارنة بالبنية من نوع  $Cu_2MnAl$  لـ  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) عند حجم التوازن.

تم الحصول على كثافات المستويات الإلكترونية (DOS) وهياكل النطاقات من خلال طريقة تقريب التدرج المعمم (GGA) و طريقة التقريب (mBJ).

تظهر هياكل النطاقات الإلكترونية و كثافات المستويات الإلكترونية للمركبات المدروسة المتشكلة في البنية من نوع  $Cu_2MnAl$  سلوكًا معدنيًا في كلا اتجاهي السبين (الأعلى و الأسفل)، بينما تُظهر البنية من نوع  $Hg_2CuTi$  سلوكًا نصف معدني، بإستعمال كلا التقريبيين GGA و mBJ ، مع الحصول على عدد صحيح للعزم المغناطيسي الكلي يساوي  $2\mu_B$

## Résumé

### Etude ab initio des propriétés structurales électroniques et magnétiques des alliages Heusler à base de zirconium

Les matériaux full-Heusler,  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ), sont étudiés par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à base du potentiel total (FP-LAPW). Les résultats montrent que la structure de type  $Hg_2CuTi$  est énergétiquement plus stable que la structure de type  $Cu_2MnAl$  pour  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) au volume d'équilibre. Les densités d'états (DOS) et les structures de bandes sont obtenues par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche de Beck-Johnson modifiée (mBJ). La structure de bande électronique et le (DOS) de  $Zr_2CoZ$  ( $Z = Al, Ga, In$ ) dans la structure de type  $Cu_2MnAl$  montrent un caractère métallique dans les deux configurations de spin up et spin down, tandis que la structure de type  $Hg_2CuTi$  montre un caractère semi-métallique, dans les deux Approximations GGA et mBJ, avec un moment magnétique total entier égal à  $2\mu_B$

## **Abstract**

### **Ab initio study of the electronic and magnetic structural properties of Heusler alloys based on zirconium**

The full-Heusler materials,  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ), are investigated by the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW). The results show that Hg<sub>2</sub>CuTi-type structure is energetically more stable than Cu<sub>2</sub>MnAl-type structure for  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) at the equilibrium volume. The densities of states (DOS) and the band structures are obtained by the generalized-gradient approximation (GGA) and the modified Beck-Johnson (mBJ) approach. The electronic band structure and the (DOS) of  $Zr_2CoZ$  ( $Z=Al, Ga, In$ ) in the Cu<sub>2</sub>MnAl type structure show metallic character in both spin up and spin down configurations, while the Hg<sub>2</sub>CuTi type structure shows half-metallic character, in both GGA and mBJ approximations, with an integer total magnetic moment equal to  $2\mu_B$