

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par* ASFOUR Issam

*Spécialité : PHYSIQUE*

*Option : PHYSIQUE DES MATÉRIAUX*

*Intitulé*

*Étude des propriétés physique des alliages Heusler et  
Half-Heusler*

*Soutenue le 18/06/2018*

*Devant le jury composé de :*

***Président :*** M<sup>r</sup>. Abidri boualem

***Examineurs :*** M<sup>r</sup>. Benkhattou Nour-eddine

M<sup>r</sup>. Benalia Salah-eddine

M<sup>r</sup>. Djoudi Lakhdar

M<sup>r</sup>. Rached Habib

***Directeur de thèse :*** M<sup>r</sup>. Rached Djamel

Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès

Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès

Pr. Université de Tissemsilt

MC(A). Université de Tissemsilt

MC(A). Université Chlef

Pr. UDL de Sidi Bel-Abbès

# **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Matériaux Magnétiques de l'Université Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès sous la direction de Monsieur le professeur Benkhetto Nour-eddine.*

*Tout d'abord je tiens à remercier le bon Dieu tout puissant de m'avoir donné assez de courage, de patience et de persévérance pour accomplir ce modeste travail.*

*Je voudrais témoigner ma reconnaissance à Monsieur Rached Djamel, mon directeur de thèse, Professeur à l'Université Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès, pour m'avoir dirigé et encadré durant mon travail ainsi que pour m'avoir honoré en me proposant ce sujet de thèse. Je le remercie pour sa rigueur scientifique, son exigence, sa disponibilité, ses encouragements, en me faisant partager son expérience et ses connaissances, et aussi pour m'avoir supporté durant ces années. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordé et je veux vous exprimer mes respects et mon affection. Je souhaite que ce travail soit à la hauteur de vos espérances*

*Je tiens à remercier Monsieur Abidri boualem, professeur à l'Université de Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect à Monsieur Benkhetto Nour-eddine Professeur à l'Université de Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès, A Monsieur Benalia Salah-eddine Professeur à l'Université de Tissemsilt, Monsieur Djoudi Lakhdar Maître de Conférences de Classe A à l'université de Tissemsilt et Monsieur Rached Habib Maître de conférences de Classe A à l'Université Hassiba BenBouali Chlef, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

*Je remercie tout spécialement, Mr. HAYN Roland Professeur à Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence Marseille (France) qui m'a accueillie au sein de son laboratoire où j'ai fait mon stage.*

*Mes remerciements vont aussi à Mr. Didier SEBILLEAU Professeur Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes1 (France), qui m'a accueillie aussi au sein de son laboratoire où j'ai fait le deuxième stage, sans oublier madame Soraya ABABOU-GIRARD.*

*J'adresse mes vifs remerciements à mes parents pour leur soutien moral et financier ainsi que pour leurs conseils durant de si longues années.*

*Mes Salutation également à mes chers parents, à ma chère sœur et mes frères, à tous mes collègues et amis.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

*A ma très chère mère Herrada ZAKIA, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.*

*A mon père Asfour ABEDELHAFID qui m'a tout donné, et qui m'a inculqué les valeurs qui m'en ont permis d'en arriver là. Quelle trouve ici l'hommage de mon grand amour et ma profonde gratitude.*

*A la mémoire de mon oncle AZIZ la miséricorde de Dieu sur lui.*

*A la mémoire de mon Grand-père (maternel) Herrada ABBAS la miséricorde de Dieu sur lui.*

*A la mémoire de ma grand-mère (maternel) la miséricorde de Dieu sur elle.*

*A la mémoire de ma défunte grand-mère (paternel) la miséricorde de Dieu sur elle. A mon grand-père (paternel).*

*A mon oncle ADEL Herrada.*

*A ma chère sœur chaima, A mon chère frère chaker et mes frères fouaz et abdeelmoumen.*

*A toutes les personnes qui me sont chères.*

*Issam*

## Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, thermiques et thermodynamiques des alliages Heusler quaternaires  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée basée sur la théorie de la densité implémenté dans le code WIEN2K. Pour le potentiel de corrélation d'échange, nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée (GGA) dans le paramétrage de Perdew Burke-Ernzerhof (PBE 96). Nos résultats fournissent une étude théorique pour les deux alliages Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 < x < 1$ ) dans lequel aucune donnée expérimentale ou théorique n'est actuellement disponible. Dans leur structure d'équilibre  $L2_1$ , toutes les concentrations sont magnétiques et métalliques. Cependant, il existe une variation linéaire du paramètre de maille. Le module de masse, les constantes élastiques et la température de Debye ont été étudiés avec variation de la composition  $x$  de Ge et Sn. Un modèle de solution régulière est utilisé pour étudier la stabilité thermodynamique, qui montre essentiellement une phase de gap de miscibilité en calculant les températures critiques pour nos alliages. De plus, le modèle de Debye quasi-harmonique est appliqué pour déterminer les propriétés thermiques.

**Mots Clés :** alliages d'Heusler, DFT, FP-LAPW, spintronique, thermodynamique, propriétés physico –chimique

## Abstract

We have studied the structural, electronic, elastic, magnetic, thermal and thermodynamic properties of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) with the linearized augmented plane wave method based on density functional theory and implemented in WIEN2K code. For exchange correlation potential, we have used the generalized gradient approximation (GGA) within the Perdew Burke-Ernzerhof (PBE 96) parameterization. Our results provide a theoretical study for two Heusler alloys and  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 < x < 1$ ) in which no experimental or theoretical data are currently available. In their equilibrium  $L2_1$  structure, all concentrations are magnetic and metallic. However, there is linear variation of the lattice parameter. The bulk modulus, the elastic constants and the Debye temperature was studied with variation of composition  $x$  of Ge and Sn. A regular solution model is used to investigate the thermodynamic stability, which are essentially shows a miscibility gap phase by calculating the critical temperatures for our

alloys. In addition, the quasi-harmonic Debye model is applied to determine the thermal properties.

**Key words:** Heusler alloys, FP-LAPW method, Spinotronic, thermodynamic, physico-chemical properties.

## ملخص

درسنا الخصائص البنيوية ، الإلكترونية ، المرنة ، المغناطيسية ، الحرارية و الترموديناميكية لسبائك heusler الرباعية  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  و  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) وذلك باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا و FP-LAPW و المتركزة على نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT نفذت في الرمز Wien2k. لاجل حساب كمون التبادل- الارتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم PBE-GGA. نتائجنا توفر دراسة نظرية لكل من سبائك Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  و  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 < x < 1$ ) لا توجد بيانات تجريبية أو نظرية متاحة. في هيكل التوازن  $L2_1$  جميع التركيزات مغناطيسية و معدنية و مع ذلك هناك اختلاف خطي لوسيط الشبكة ، معامل الانضغاط، الثوابت المرنة و درجة حرارة Debye تمت دراستها باختلاف تركيز  $x$  من Ge و Sn. يستخدم نموذج الحل المنتظم لدراسة الثبات الديناميكي الحراري والتي تظهر بشكل أساسي مرحلة فجوة الامتزاج عن طريق حساب درجات الحرارة الحرجة لسبائكنا بالإضافة إلى ذلك ، يتم تطبيق نموذج Debye شبه التوافقي لتحديد الخصائص الحرارية. **مفاتيح الكلمات :** سبائك heusler ، DFT ، FP-LAPW ، spinotronic ، الديناميك الحرارية ، الخصائص الفيزيائية -الكيميائية

# Table des matières

---

Introduction Générale .....	1
<b>Chapitre I : Propriétés des Matériaux et les alliages heusler</b>	
I.1 Introduction.....	7
I.2 Concepts de magnétisme .....	7
I.2.1 Introduction.....	7
I.2.2 Moment magnétique .....	7
I.2.2.1 Moment magnétique et Moment cinétique .....	8
I.2.2.2 Moment magnétique quantique .....	8
I.2.2.2.1 Moment magnétique orbital .....	8
I.2.2.2.2 Moment magnétique de spin .....	9
I.3 Les matériaux magnétiques .....	9
I.3.1 Matériaux magnétiques durs .....	9
I.3.2 Matériaux magnétiques doux .....	10
I.3.3 Matériaux magnétiques semi-durs .....	11
I.4 Classification des matériaux magnétique .....	11
I.4.1 Les paramagnétiques .....	12
I.4.2 Les ferromagnétiques .....	13
I.4.3 Les antiferromagnétiques .....	14
I.4.4 Les ferrimagnétiques .....	14
I.4.5 Les diamagnétiques .....	15
I.5 Interactions magnétiques .....	16
I.5.1 Interactions d'échange .....	16
I.5.1.1 Généralités .....	16
I.5.1.2 Interactions d'échange direct .....	17
I.5.1.3 Interaction d'échange dans les solides ioniques : Le superéchange .....	17
I.5.1.4 Double échange .....	18
I.5.2 Interaction dipolaire .....	19
I.5.3 Interaction spin-orbite .....	20
I.5.4 Effet Zeeman .....	20
I.6 La spintronique (Electronique de spin) .....	20
I.7 Semiconducteurs magnétiques .....	22

I.7.1 Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique .....	22
I.7.2 Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations ....	23
I.8 Les demi-métaux .....	23
I.9 Généralité sur les alliages Heusler .....	24
I.9.1 Introduction .....	24
I.9.2 Structure cristalline .....	25
I.9.3 Le magnétisme dans alliages Heusler .....	26
I.9.4 Demi-métallicité des alliages Heusler .....	28
I.9.5 Le ferromagnétisme semi-métallique .....	29
I.9.6 Les ferrimagnétiques compensés .....	30
I.9.7 La règle Slater-Pauling .....	30
I.10 Intérêts et applications des alliages Heusler .....	34
I.11 Les Grandeurs mécaniques .....	37
I.11.1 Module de cisaillement.....	38
I.11.2 Module de Young.....	38
I.11.3 Coefficient de poisson .....	38
I.11.4 Paramètre anisotrope .....	39
I.11.5 Vitesse de propagation du son .....	39
Bibliographie du chapitre I .....	40

## **Chapitre II : Formalisme théorique**

II.1 Introduction .....	45
II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger (approche Classique).....	46
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	47
II.2.2 Principe variationnel .....	48
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	49
II.3.1 La densité électronique .....	49
II.3.2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn .....	50
II.3.3 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	52
II.3.4 Les équations de Kohn-Sham .....	52
II.4 Traitement du terme de l'échange et de corrélation.....	57
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) .....	58
II.4.1.1 Modèle de Ceperley et Alder .....	59
II.4.1.2 Modèle de Hedin et Lundqvist.....	59

II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	60
II.5 Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham à une seule particule : .....	60
II.6 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	64
II.7 la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).....	67
II.7.1 Les fonctions de base .....	67
II.7.2 Le rôle de la linéarisation .....	70
II.8 Représentation de la densité de charge et du potentiel .....	71
II.8.1 Introduction .....	71
II.8.2 Construction des étoiles (STARS) .....	71
II.8.3 Le développement de l'harmonique du réseau .....	73
II.9 La solution de l'équation de poisson.....	75
II.10 Le potentiel d'échange et de corrélation .....	78
II.11 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW .....	81
II.11.1 Introduction.....	81
II.11.2 La construction de fonctions radiales.....	81
II.11.3 Les fonctions radiales relativistes .....	82
II.11.4 Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$ .....	84
II.12 Le calcul de la densité de charge de valence .....	85
II.12.1 La densité interstitielle .....	85
II.12.2 La densité sphérique.....	87
II.13 La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement.....	89
II.14 Potentiel total et la densité de charge.....	89
II.15 La structure du programme .....	90
II.15.1 Les mots clés .....	90
II.15.2 La méthode de la solution .....	90
II.15.3 Sommaire de la structure du programme .....	90
II.15.4 Définition des programmes .....	91
II.15.5 Organigramme de la méthode FP-LAPW .....	92
II.16 Approximation du cristal virtuel (VCA) .....	93
II.16.1 Propriétés physiques .....	93
II.16.2 Constante du réseau de l'alliage .....	94
II.16.3 Gaps d'énergie de l'alliage ternaire .....	94
II.16.4 V.C.A Améliorée .....	97
II.16.4.1 Introduction.....	97

II.16.4.2 Potentiel effectif du désordre .....	98
II.16.5 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	100
II.16.5.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	100
II.16.5.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$ .....	100
Bibliographie du chapitre II.....	102

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1 Introduction .....	105
III.2 Détails et techniques .....	107
III.2.1 Test de convergence .....	107
III.3 Propriétés structurales .....	109
III.4 Propriétés élastiques .....	118
III.5 Propriétés électroniques .....	125
III.6 Propriétés magnétiques et la température de curie .....	140
III.6.1 Propriétés magnétiques .....	140
III.6.2 Température de Curie $T_c(K)$ .....	149
III.7 Propriétés thermiques .....	150
III.7.1 Modèle d'Einstein.....	150
III.7.2 Modèle de Debye.....	150
III.7.3 La loi de Dulong et Petit .....	150
III.7.4 Comparaison des deux modèles .....	151
III.7.5 Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye .....	151
III.8 Enthalpies de formation .....	169
III.9 Propriétés thermodynamiques .....	171
Bibliographie du chapitre III.....	175
Conclusion générale .....	177

## Table des Figures

---

<b>Figure I.1</b> : Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur. ....	10
<b>Figure I.2</b> : Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux. ....	11
<b>Figure I.3</b> : Classification des matériaux magnétiques. ....	12
<b>Figure I.4</b> : Paramagnétisme des atomes libres.....	12
<b>Figure I.5</b> : Ferromagnétisme , (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3 >$ ), (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.....	13
<b>Figure I.6</b> : Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$ ; (c) $x \sim 1$ (T).....	14
<b>Figure I.7</b> : Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/x$ , (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée .....	15
<b>Figure I.8</b> : Variations sous champ magnétique de l'aimantation.(a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique.(b) pour une substance diamagnétique.....	16
<b>Figure I.9</b> : La structure cristalline de MnO, les ions $Mn^{2+}$ les plus proches sont reliés par l'ion $O_2^-$ .....	17
<b>Figure I.10</b> : Les configurations antiferromagnétique et ferromagnétique possibles (cas d'un ion avec un seul électron d). ....	18
<b>Figure I.11</b> : Double échange entre le $Mn^{3+}$ et le $Mn^{4+}$ . ....	19
<b>Figure I.12</b> : a.Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b. Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. c. Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire. ....	22
<b>Figure I.13</b> : représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).....	23
<b>Figure I.14</b> : Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage $X_2YZ$ (b) .....	26
<b>Figure I.15</b> : (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé.(b) Les alliages Heusler de $X_2YZ$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique. ....	27

<b>Figure I.16 :</b> Illustrations schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.....	29
<b>Figure I.17 :</b> Calculated total spin moments for all the studied semi Heusler alloys.....	31
<b>Figure I.18 :</b> Moments de spin total calculés pour tous les alliages Full Heusler étudiés.....	32
<b>Figure I.19 :</b> Moments de spin total calculé pour plusieurs composés de Heusler .....	33
<b>Figure I.20 :</b> Schéma d'une MRAM .....	35
<b>Figure II.1 :</b> Passage d'un problème (à M noyaux +N électrons) à un problème à N électrons .....	48
<b>Figure II.2 :</b> Définition de la densité électronique (Représentation schématique) .....	50
<b>Figure II.3 :</b> Premier théorème de Kohn et Hohenberg.....	51
<b>Figure II.4 :</b> Passage d'un problème de N électrons en interaction à un N électrons indépendants.....	54
<b>Figure II.5 :</b> Importance respective des différentes contributions à l'énergie totale .....	56
<b>Figure II.6 :</b> Représentation des effets d'échange et de corrélation.....	57
<b>Figure II.7 :</b> Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT .....	61
<b>Figure II.8 :</b> Cycle self consistent des calculs .....	63
<b>Figure II-9 :</b> La représentation duale des méthodes APW et LAPW.....	65
<b>Figure II 10 :</b> Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).....	69
<b>Figure II.11 :</b> Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions: (a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin. ....	69
<b>Figure II.12 :</b> Construction des étoiles. ....	73
<b>Figure II.13 :</b> La construction des harmoniques du réseau .....	75
<b>Figure II.14 :</b> Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge. ....	78
<b>Figure II.15 :</b> Le potentiel d'échange et de corrélation .....	80
<b>Figure II.16 :</b> L'utilisation de $A^T$ et R pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel et vice versa .....	80
<b>Figure II.17 :</b> Calcul de la densité de charge interstitielle.....	87
<b>Figure II.18 :</b> Détermination de la charge de la sphère .....	88
<b>Figure II.19 :</b> l'organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2K).....	92

<b>Figure III. 1 :</b> Structure Cristalline de Full Heusler $\text{Cr}_2\text{GdZ}$ ( $Z=\text{Si, Ge et Sn}$ ), .....	
(a) La phase $L2_1$ de Type $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ , (b) La phase X de Type $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .....	106
<b>Figure III. 2 :</b> Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.....	108
<b>Figure III. 3 :</b> Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (NM) et magnétiques (M) pour les phases de type $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ et $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ de $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ , $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ et $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	111
<b>Figure III. 4 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , a) $x=0.25$ , b) $x=0.5$ , c) $x=0.75$ .....	113
<b>Figure III. 5 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , a) $x=0.25$ , b) $x=0.5$ , c) $x=0.75$ .....	114
<b>Figure III. 6 :</b> Variation du paramètre de réseau de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration du Germanium.....	115
<b>Figure III. 7 :</b> Variation du paramètre de réseau de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration de l'étain .....	116
<b>Figure III. 8 :</b> Variation du module d'incompressibilité de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration du Germanium.....	116
<b>Figure III. 9 :</b> Variation du module d'incompressibilité de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration de l'étain .....	117
<b>Figure III. 10 :</b> Variation des constantes élastiques en fonction de la concentration du Germanium pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	120
<b>Figure III. 11 :</b> Variation des constantes élastiques en fonction de la concentration de l'étain pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	122
<b>Figure III. 12 :</b> Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Germanium pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	124
<b>Figure III. 13 :</b> Variation de la température de Debye en fonction de la concentration de l'étain pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	124
<b>Figure III. 14 :</b> Densité d'états totale et partielle de l'alliage quaternaire Heusler $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	127
<b>Figure III. 15 :</b> Densité d'états totale et partielle de l'alliage quaternaire Heusler $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	128
<b>Figure III. 16 :</b> Structure de bande calculée de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .....	129
<b>Figure III. 17 :</b> Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ .....	130

<b>Figure III. 18</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	131
<b>Figure III. 19</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	132
<b>Figure III. 20</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdGe}$	133
<b>Figure III. 21</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	134
<b>Figure III. 22</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$	135
<b>Figure III. 23</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	136
<b>Figure III. 24</b> : Structure de bande calculée de l'alliage Heusler $\text{Cr}_2\text{GdSn}$	137
<b>Figure III. 25</b> : Variation de l'énergie de gap de l'alliage heusler $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration du Germanium Ge	139
<b>Figure III. 26</b> : Variation de l'énergie de gap de l'alliage heusler $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration du l'étain Sn	139
<b>Figure III. 27</b> : Moments magnétiques ( $\mu_B$ / unité de formule) pour Cr, Gd, Si, Ge et moment magnétique total pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$	141
<b>Figure III. 28</b> : Moments magnétiques ( $\mu_B$ / unité de formule) pour Cr, Gd, Ge, Sn et moment magnétique total pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	142
<b>Figure III. 29</b> : Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}$	143
<b>Figure III. 30</b> : Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}$	143
<b>Figure III. 31</b> : Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour $\text{Cr}_2\text{GdSn}$	144
<b>Figure III. 32</b> : Le Moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).	145
<b>Figure III. 33</b> : Le Moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).	145
<b>Figure III. 34</b> : Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}$	146
<b>Figure III. 35</b> : Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}$	146

<b>Figure III. 36</b> : Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	147
<b>Figure III. 37</b> : Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ). .....	147
<b>Figure III. 38</b> : Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ). .....	148
<b>Figure III. 39</b> : Moment magnétique total ( $\mu_B$ / unité de formule) pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ..... et $\text{Cr}_2\text{GdSn}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration x .....	148
<b>Figure III. 40</b> : Courbes de la capacité thermique par les modèles d'Einstein et de Debye ..	151
<b>Figure III. 41</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .....	153
<b>Figure III. 42</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .....	153
<b>Figure III. 43</b> : Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	154
<b>Figure III. 44</b> : Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .....	154
<b>Figure III. 45</b> : Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . .....	155
<b>Figure III. 46</b> : Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	155
<b>Figure III. 47</b> : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .....	156
<b>Figure III. 48</b> : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . .....	157
<b>Figure III. 49</b> : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	157
<b>Figure III. 50</b> : Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .....	158
<b>Figure III. 51</b> : Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . .....	159
<b>Figure III. 52</b> : Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour les trois alliages Hesleur $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .....	159

<b>Figure III. 53 :</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température et de la pression pour l'alliage $\text{Cr}_2\text{GdSi}_x$ .....	160
<b>Figure III. 54 :</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température et de la pression pour l'alliage $\text{Cr}_2\text{GdGe}_x$ .....	160
<b>Figure III. 55 :</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température et de la pression pour l'alliage $\text{Cr}_2\text{GdSn}_x$ .....	161
<b>Figure III. 56 :</b> Variation du paramètre de réseau en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	162
<b>Figure III. 57 :</b> Variation du paramètre de réseau en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	163
<b>Figure III. 58 :</b> Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	163
<b>Figure III. 59 :</b> Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	164
<b>Figure III. 60:</b> Variation de la capacité calorifique en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	165
<b>Figure III. 61 :</b> Variation de la capacité calorifique en fonction de la température Pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	165
<b>Figure III. 62 :</b> Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour une pression nulle pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	166
<b>Figure III. 63 :</b> Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour une pression nulle pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	166
<b>Figure III. 64 :</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la concentration pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ à différentes températures et pressions.....	167
<b>Figure III. 65 :</b> Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la concentration pour $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ à différentes températures et pressions.....	167
<b>Figure III. 66 :</b> Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Germanium pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	168
<b>Figure III. 67 :</b> Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Germanium pour $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	168
<b>Figure III. 68 :</b> Variation de l'enthalpie de formation de $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	170
<b>Figure III. 69 :</b> Variation de l'enthalpie de formation de $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	172
<b>Figure III. 70 :</b> Variation du paramètre d'interaction $\Omega$ pour l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ en fonction de la concentration du Germanium Ge.....	172

<b>Figure III. 71 :</b> Variation du paramètre d'interaction $\Omega$ pour l'alliage Heusler quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ en fonction de la concentration de l'Etain Sn.....	172
<b>Figure III. 72 :</b> Diagramme de phase T-x des alliages quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .....	173
<b>Figure III. 73 :</b> Diagramme de phase T-x des alliages quaternaire $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .....	174

# Liste des Tableaux

---

Tableau I.1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler .....	25
Tableau II.2 : Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendants dans un potentiel effectif. ....	50
Tableau III.1 : RMT (u.a) des atomes Cr, Gd et Z des composés Cr <sub>2</sub> GdZ.....	104
Tableau III.2: paramètre de maille (a), module d'incompressibilité (B), la dérivée de module d'incompressibilité (B'), de Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> pour diverses compositions .....	112
Tableau III. 3: paramètre de maille (a), module d'incompressibilité (B), la dérivée de module d'incompressibilité (B'), de Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> pour diverses compositions .....	112
Tableau III.4 : Les Constantes élastiques (C <sub>ij</sub> ), Module de cisaillement (G), Rapport B/G, Module de Young (E), Coefficient de poisson (ν), Paramètre anisotrope (A), densité (ρ), Vitesse Longitudinale de propagation du son (V <sub>l</sub> ), Vitesse Transversale de propagation du son (V <sub>t</sub> ), Vitesse de son moyenne (V <sub>m</sub> ) et la Température de Debye de Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> pour diverses compositions .....	119
Tableau III.5 : Les Constantes élastiques (C <sub>ij</sub> ), Module de cisaillement (G), Rapport B/G, Module de Young (E), Coefficient de poisson (ν), Paramètre anisotrope (A), densité (ρ), Vitesse Longitudinale de propagation du son (V <sub>l</sub> ), Vitesse Transversale de propagation du son (V <sub>t</sub> ), Vitesse de son moyenne (V <sub>m</sub> ) et la Température de Debye de Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> pour diverses compositions .....	119
Tableau III. 6 : Calcul des énergies de gap de Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> .....	138
Tableau III. 7 : Calcul des énergies de gap de Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> .....	138
Tableau III. 8: Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en μ <sub>B</sub> ) de Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	140
Tableau III. 9: Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en μ <sub>B</sub> ) de Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub>	141
Tableau III. 10: Température Curie T <sub>c</sub> calculé (en K) pour Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> et Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub> .....	149
Tableau III. 11: Valeurs de l'enthalpie de formation ΔH <sub>form</sub> .....	169
Tableau III. 12: Valeurs de l'enthalpie de formation ΔH <sub>form</sub> .....	169

# Introduction

A decorative graphic consisting of several thin black lines. A horizontal line is positioned above the word 'Introduction'. A vertical line extends downwards from the horizontal line, crossing it. To the right of this vertical line, there is a horizontal line segment that extends to the right and then turns downwards, forming a corner bracket shape. A thick horizontal line is located at the bottom of the graphic, extending from the left edge of the page to the right edge.

**Introduction Générale :**

La science des matériaux et la physique des solides sont au cœur de beaucoup des grandes révolutions techniques. Elles ont joué un grand rôle dans le développement actuellement en permettant l'avènement de nombreuses applications technologiques. Elles présentent un vaste domaine de recherche très important tel que l'étude des semi-conducteurs et des matériaux magnétiques, ces derniers se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. Un grand nombre de domaines importants dont celui des polymères, des matériaux composites et des semi-conducteurs nous le trouvons dans La science des matériaux, la détermination des relations qui existent entre les structures et les propriétés des matériaux parmi les objectifs la science des matériaux tandis que le génie des matériaux est axé sur la mise au point et la conception des matériaux ayant des structures et des propriétés déjà connues.

La recherche de nouveaux matériaux innovants aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.). Ce qui a motivé l'apparition de la science et du génie des matériaux qui sont devenus une branche aussi importante que la chimie, L'évolution de la physique des particules élémentaires apparaît comme une espèce de compétition spectaculaire entre l'activité technologique, expérimentale et théorique.

Pendant les dernières années l'électronique a connu un développement immense a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Il y a eu beaucoup d'activité de recherche dans une nouvelle discipline appelée l'électronique de spin ou Spintronique, a largement attiré l'attention récemment, le fondement étant la vérité de base qu'un électron a un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et pas uniquement leur charge électrique, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits.

Les dispositifs spintroniques combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être multilatéraux, rapides, et non volatiles. Actuellement les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande

de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi-métallicité », c'est-à-dire, les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques.

Cependant, si ce domaine en pleine expansion a déjà donné des technologies très puissantes, sa véritable intégration dans l'électronique actuelle se heurte à l'absence de matériaux adéquats pour polariser les courants dans les semi-conducteurs utilisés largement industriellement (semi-conducteurs IV-IV et III-V). Aujourd'hui, l'électronique de spin est à la recherche de nouveaux matériaux permettant de répondre à un certain nombre de défis technologiques qui conditionnent la réalisation de nouveaux dispositifs. De nos jours, deux familles de matériaux magnétiques sont utilisées pour l'élaboration d'hétéro-structures hybrides matériau magnétique/semi-conducteurs : les semi-conducteurs magnétiques dilués [ex: (Ga,Mn)As] et les métaux ferromagnétiques (ex: CrSb). Les matériaux demi-métaux et les semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) dans notre étude, basés sur les composés II-VI et leurs alliages ont subi une large application technologique en électronique de spin [1] et dispositifs photovoltaïques [2].

L'histoire de l'une des catégories des nouveaux matériaux magnétiques les plus intéressants remonte à l'année 1903, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique bien qu'aucun de ses éléments constitutifs n'est magnétique. Ce matériau et d'autres de même famille sont maintenant appelés composés Heusler. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. [3] en 1983, de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciales, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie.

Parmi ces matériaux il existe une classe prometteuse dite les alliages Heusler ferromagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type  $\text{Mn}_2\text{YZ}$ , où  $Y = \text{Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn}$ , et  $Z$

représente les éléments du groupe III, IV ou V du tableau périodique [4-7]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques [8].

Les matériaux d'Heusler font l'objet de nombreuses études. Ce type de matériaux attire l'intérêt de chimistes et physiciens du solide à cause de leurs propriétés physiques et magnétiques remarquables fréquemment rencontrés.

Le terme Heusler est attribué à un groupe de composés constitué de demi-Heusler (avec une formule générale XYZ) et Heusler complet ( $X_2YZ$ ) où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III ou V. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique chimique ou atomique.

Ces composés ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement au cours de ces dernières années. La plupart de ces travaux ont été concentrés sur les composés Heusler à base de Cobalt (Co) comme  $Co_2MnZ$  (Z : Si, Ge) [9],  $Co_2CrX$  (Z : Al, Ga) [10],  $Co_2MnSi$  [11] et  $Co_2FeSi$  [12]. Et aussi série d'alliages de type  $Mn_2VZ$  (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, et Sn) [13].

Les propriétés physiques d'un solide sont en principe connues une fois sa structure électronique déterminée et plusieurs méthodes ont été élaborées pour la détermination de cette dernière. Parmi ces méthodes citons la méthode que nous avons utilisée à savoir la méthode des ondes planes augmentées ou FP-LAPW, elle est basée sur la théorie moderne de la fonctionnelle de densité (DFT) et implémentées respectivement dans le code de calcul WIEN2k qui nous a permis d'étudier les propriétés fondamentales de nos alliages.

Habituellement, les propriétés thermodynamiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications industrielles. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance afin d'étendre nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de haute pression et température. Cela est particulièrement vrai depuis l'avènement de la technologie moderne (géophysique, Astrophysique, Accélérateurs de particules, Réacteurs de fission et de fusion, etc), La raison pour laquelle nous devons toujours étendre notre travail pour des avancées et des innovations en science des matériaux pour atteindre des performances supérieures.

L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module d'incompressibilité), électroniques (structure de

bande, densité d'états DOS), mécaniques, magnétiques, thermiques et thermodynamiques (diagramme d'équilibre) des alliages Heusler à base de Chrome  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  et leurs alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  avec ( $0 \leq x \leq 1$ ). En utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Ces alliages ont un intérêt particulier à cause de leur température de Curie relativement élevée.

L'étude de ce type d'alliages quaternaire est très récente, ces composés full Heusler et leurs alliages Ce sont des nouveaux matériaux, nous notons qu'aucun résultats expérimentaux et théoriques sont disponibles dans la littérature.

Comme mentionné plus haut, l'étude a été faite par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette méthode ab-initio a donné des résultats fiables. La rapidité de cette méthode est impressionnante par rapport aux autres méthodes du premier principe.

Pour examiner l'évolution des propriétés physiques de deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration  $x$ , nous sommes amenés à utiliser la technique de la super cellule contenant 16 atomes pour simuler des concentrations entre 0 et 1 avec un pas de 0.25.

Cette thèse comprend quatre chapitres, organisés de la manière suivante :

Dans le premier chapitre nous rappelons certaines notions liées au magnétisme ainsi que les différents types de magnétisme, Nous verrons par la suite quelques notions de base des propriétés magnétiques. Nous présentons des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés et certaines présentations des applications liées aux composés heusler ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR.

Le second chapitre traite d'une manière plus ou moins détaillée de la théorie de la fonctionnelle de densité depuis sa découverte jusqu'à sa contribution à l'étude des propriétés des différents matériaux, évidemment ceci est suivie par un aperçu à propos des méthodes de calcul à base de cette théorie, concernant le choix du terme d'échange et de corrélation dans cette partie, plusieurs approximations ont été introduites : à savoir l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nous présenterons également la méthode linéaire des ondes planes augmentés (FP-LAPW) qui est utilisée dans ce travail avec une petite description du code Wien2K qui est l'implémentation de la méthode de LAPW. Par ailleurs, nous apporterons un soin tout particulier à la description du modèle quasi harmonique de Debye.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des composés  $\text{Cr}_2\text{GdZ}$  ( $M=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ) et leurs alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$ ), une discussion sur les détails de calculs, nous avons étudié les propriétés structurales (énergie de cohésion, pas de réseau, module de rigidité et sa dérivée), électroniques (gap, Densité d'état, et densité d'état), également les propriétés élastiques et la VCA, les propriétés thermiques ( $C_V$  et du module de rigidité en fonction de la température et de la pression) et aussi les propriétés thermodynamique (Diagramme de phase T-x).

Enfin notre travail sera achevé par une conclusion générale.

**Bibliographie:**

- [1] H. Ohno, Science 281 (1998) 951.
- [2] Q. Li, X.Gong, C.Wang,J.Wang, K.Ip,S.Hark, Adv.Mater. 16 (2004) 1436.
- [3] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, (1983) 2024.
- [4] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida and S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn 77 (2008) 74702.
- [5] H. Z. Luo, Z. Y. Zhu, G. D. Liu, S. F. Xu, G.H. Wu, H.Y. Liu, J.P. Qu and Y.X. Li, J. Magn. Mater. 320 (2008) 421.
- [6] S. Wurmehl, H. C. Kandpal, G. H. Fecher and C. Felser, J. Phys. Condens. Matter. 18, (2006) 6171.
- [7] H. Z. Luo, H. W. Zhang, Z. Y. Zhu, L. Ma, S. F. Xu, G. H. Wu, X. X. Zhu, C. B. Jiang and H. B. Xu, J. Appl. Phys. 103 (2008) 083908.
- [8] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today 54 (2001) 39.
- [9] Fujii S, Sugimura S, Ishida S, Asano S. J Phys : Condens Matter 2-8 (1990).583.
- [10] Hongzhi Luo et al. Journal of Magnetism and magnetic Materials 320 (2008) 421–428.
- [11] I. Galanakis, Phys. Rev. B 71 (2005) 012413.
- [12] S. Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser H.JiLin, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 032503.
- [13] K. Ozdogan, I. Galanakis, E. Sasioglu, B. Aktas, J. Phys. Condens. Matter. 18 (2006) 2905.

Chapitre

Propriétés des Matériaux  
et les alliages heusler

**I**

## I.1. Introduction

Ce chapitre est dédié aux rappels de quelques notions de base des propriétés magnétiques de la matière. Les différentes catégories de matériaux magnétiques, définies par rapport à leur réponse au champ magnétique interne leurs propriétés et leurs principaux domaines d'applications sont présentés. En raison de l'importance capitale des substances ferro- et ferrimagnétiques, les propriétés magnétiques macroscopiques de celles-ci sont examinées ensuite de plus près. On évoque très brièvement les contributions magnétiques aux autres propriétés physiques de ces substances. Ensuite Nous décrivons la notion des différentes familles de semi-conducteur magnétiques et une définition pour les demi-métaux, finalement, les principales caractéristiques des alliages Heusler sont détaillées.

## I.2. Concepts de magnétisme

### I.2.1. Introduction :

Les plus anciens objets magnétiques (perles tubulaires) ont été retrouvés dans des tombes sumériennes et égyptiennes au quatrième millénaire avant Jésus-Christ. Les chinois et les grecs de l'antiquité ont été les premiers à constater les propriétés que possèdent certaines pierres à attirer des objets contenant du fer. Ces objets en fer une fois mis en contact avec ces pierres acquéraient à leur tour le pouvoir d'attirer d'autres objets en fer.

Ces pierres appelées « magnétite » sont constituées d'oxyde de fer. Vers le 2ème siècle, les chinois ont exploité la propriété qu'a une aiguille métallique aimantée de s'orienter constamment vers la même direction ; c'est la naissance de la boussole.

Les premiers traités de magnétisme ont été rédigés vers 1600 par l'anglais William Gilbert. C. A. Coulomb a réalisé les premières mesures de forces magnétiques s'exerçant sur deux charges magnétiques, puis Hans Oersted a établi le lien entre l'électricité et le magnétisme en observant que l'aiguille magnétique est déviée par un courant parcourant un fil conducteur situé à proximité de cette aiguille.

W. Thomson a découvert l'effet magnétorésistance qui consiste en la propriété qu'ont certains matériaux de présenter une résistance qui évolue lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique. Enfin S.A. Goudsmit et G. E. Uhlenbeck ont montré en 1925 que l'électron se comporte comme un aimant .

### I.2.2. Moment magnétique :

Le moment magnétique est une grandeur vectorielle qui permet de mesurer l'intensité d'une source magnétique. Cette source peut être une distribution de courant, ou bien un matériau représentant un moment magnétique spontané.

Pour une distribution de courant  $\mathbf{j}$ , on définit le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  par la formule :

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r} \wedge \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}^3 \quad (\text{I.1})$$

Le moment magnétique d'une boucle de courant entourant une surface est

$\boldsymbol{\mu} = i \mathbf{S}$  Où  $\mathbf{S}$  est un vecteur orthogonal à la surface sous tendue par le courant électrique  $i$  et d'amplitude égale à son aire (orienté selon la normale d'Ampères selon le sens d'orientation du courant).

Un moment magnétique est induit s'il est créé par la présence de  $\mathbf{B}$ . D'après la loi de Lenz, un moment magnétique induit s'oppose au champ  $\mathbf{B}$  qui l'a créé.

Certains atomes ou molécules portent des moments magnétiques même si  $\mathbf{B}=0$ , on dit qu'ils portent un moment magnétique permanent. Ce phénomène est à l'origine des propriétés ferromagnétiques de certains matériaux.

### I.2.2.1. Moment magnétique et Moment cinétique :

En mécanique classique on peut montrer le lien entre le moment cinétique orbital  $\mathbf{L}$  et le moment magnétique  $\boldsymbol{\mu}$  d'une configuration possédant des charges en mouvement.

$$\mathbf{L} = m\mathbf{r} \wedge \mathbf{V} \quad (\text{I.2})$$

Le moment magnétique associé au courant électrique  $i$  généré par le déplacement de l'électron est :

$$\boldsymbol{\mu} = i \mathbf{S} = \frac{1}{2} q\mathbf{r} \wedge \mathbf{V} \quad (\text{I.3})$$

En combinant les deux relations précédentes on obtient:

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad \text{ou bien} \quad \boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{L} \quad (\text{I.4})$$

Où  $\gamma$  est appelé rapport gyromagnétique du dipôle considéré.

### I.2.2.2. Moment magnétique quantique :

En mécanique quantique, on considère que les électrons et autres particules élémentaires possèdent leur propre moment magnétique. En effet l'idée fondamentale du moment magnétique d'un système quantique repose sur le fait qu'on associe un moment magnétique à chaque particule chargée et pourvue d'un moment cinétique.

#### I.2.2.2.1. Moment magnétique orbital :

On peut transposer le lien qui existe entre le moment magnétique et le moment cinétique en mécanique classique à la mécanique quantique. Ainsi ; au moment cinétique orbital d'une particule de charge  $q$  et de masse  $m$  est associé un moment magnétique orbital  $\boldsymbol{\mu}_L$ .

$$\boldsymbol{\mu}_L = \frac{q}{2m} \mathbf{L} \quad (\text{I.5})$$

Le facteur  $\frac{q}{2m}$  est appelé rapport gyromagnétique.

### I.2.2.2. Moment magnétique de spin :

De la même manière on définit le moment magnétique de spin  $\mu_s$  par :

$$\mu_s = g \frac{q}{2m} \quad (I.6)$$

où  $g$  est nombre pur, appelé facteur de Landé (1921). Ce nombre varie selon la nature de la particule.

## I.3. Les matériaux magnétiques

Les matériaux magnétiques sont actuellement utilisés dans divers domaines tels que les aimants permanents et l'enregistrement magnétique à haute densité. Ces matériaux sont caractérisés par leurs propriétés dites intrinsèques (dépendent de la composition chimique) et extrinsèques (fonction de la microstructure). Les propriétés magnétiques influencées par les caractéristiques structurales à l'échelle atomique sont celles que l'on nomme propriétés intrinsèques : la température de Curie, l'aimantation à saturation et l'anisotropie magnéto cristalline. Généralement ces propriétés sont liées fortement d'une part à l'environnement et à la distance des premiers proches voisins et d'autre part à l'interaction des électrons entre eux et à leur interaction avec les noyaux et elles sont indépendantes de la quantité de la matière. Pour la grande majorité des applications [1], la température de Curie doit être supérieure à la température ambiante, ce qui implique que les matériaux concernés sont à base des éléments de transition Fe, Co, Ni. La recherche, par ailleurs, d'une forte aimantation tend à privilégier les matériaux à base de Fe ou de Co. Les propriétés magnétiques extrinsèques sont le champ coercitif et l'aimantation rémanente, déduite du cycle d'hystérésis [2]. Le cycle d'hystérésis représente la réponse d'un matériau à un champ appliqué. Il donne les caractéristiques magnétiques intéressantes d'un échantillon. En général d'un point de vue pratique on utilise le cycle d'hystérésis des matériaux magnétiques pour remonter à certaines grandeurs physiques telles que l'aimantation rémanente (MR) et le champ coercitif (HC). A partir de la forme du cycle d'hystérésis et de la valeur de la coercitivité, on distingue trois grandes catégories de matériaux : matériaux doux, durs et semi-durs [3.4].

### I.3.1. Matériaux magnétiques durs :

Les matériaux magnétiques durs sont ferromagnétiques ou ferrimagnétiques à température ambiante, ils nécessitent un très fort champ magnétique extérieur pour arriver jusqu'à saturation. Son aimantation peut être considérée comme rémanente et permanente. Ces matériaux ont un cycle d'hystérésis large (figure I.1), après l'élimination du champ extérieur,

ces matériaux ont une faible perméabilité et sont difficiles à aimanter. L'application des propriétés de ces matériaux est la réalisation d'aimants permanents de très forte puissance. On cite par exemple des alliages AlNiCo et certains alliages à base de terres rares (alliage samarium-cobalt ou néodyme-fer-bore) [4].

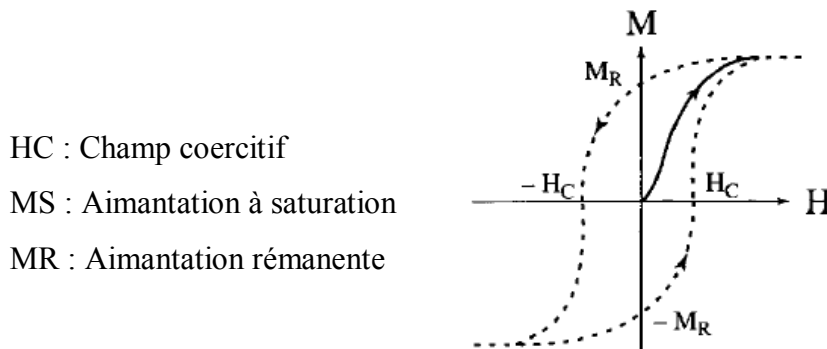


Figure I.1. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique dur.

### I.3.2. Matériaux magnétiques doux :

Les matériaux magnétiques doux sont caractérisés par la capacité d'atteindre leur aimantation jusqu'à saturation facilement avec un champ magnétique extérieur relativement faible. Cette aimantation persiste lorsqu'on cesse d'appliquer ce champ. Il s'agit donc d'une aimantation rémanente forte. Cependant cette aimantation se dissipe facilement sous l'action d'un champ magnétique inverse au coercitif. Ces matériaux sont caractérisés par un cycle d'hystérésis étroit (figure I.2) et ont une perméabilité très grande, ils peuvent être aimantés et désaimantés facilement. On cite par exemple le fer, certain acier de fer et nickel, des ferrites ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) [2.3].

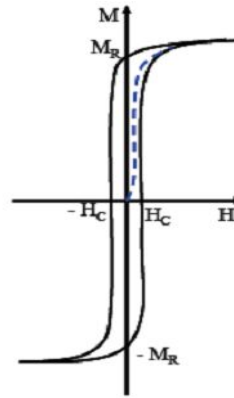


Figure I.2. Cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique doux.

Les matériaux magnétiques doux sont utilisés pour réaliser des électroaimants ou des circuits magnétiques fonctionnant en régime alternatif (machines électriques et transformateurs).

### I.3.3. Matériaux magnétiques semi-durs :

Les matériaux magnétiques semi-durs sont utilisés comme supports pour l'enregistrement magnétique à haute densité. Le principe consiste à utiliser les propriétés magnétiques d'empilements de matériaux pour y inscrire des informations au format numérique (succession de 0 et de 1) comme des variations de l'orientation locale de l'aimantation. Ces matériaux doivent être des composés stables jusqu'à des températures élevées présentant une anisotropie uni-axiale, responsable d'un champ d'anisotropie  $H_A$  de l'ordre de 5T et une aimantation rémanente proche de 0,5 T. Le cycle d'hystérésis de ces matériaux doit être carré, le champ coercitif ne doit pas être trop élevé afin de faciliter l'inscription et la réinscription magnétiques [5]. On cite par exemple des alliages Sm-Fe-Ti et certains composites à base de terres rares (alliage  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}/\text{Cu}$  et CoPt).

### I.4. Classification des matériaux magnétique

L'essentiel du magnétisme des atomes dans la matière provient de leurs couches électroniques incomplètes : moment orbital due au mouvement sur les orbitales des électrons autour du noyau, moment de spin d'origine purement quantique. Ces deux moments, couplés par une interaction d'origine relativiste, le couplage spin-orbite, forment le moment magnétique. Un champ magnétique a tendance à aligner les moments magnétiques selon sa direction [5]. Dans la matière condensé, les moments de spin des différents atomes sont couplés par interactions d'échange d'origine électrostatique, qui résulte du recouvrement des orbitales. A toute température, l'ordre des moments est déterminé par la compétition entre les

interactions d'échange et l'agitation thermique. Cet ordre se manifeste par des configurations de moments variées (figure I.3). Ainsi, en dessous de la température de critique, dites température Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le paramagnétique, le ferromagnétique, l'antiferromagnétique, le ferrimagnétique et diamagnétique.

Nous allons exposer brièvement les caractéristiques de chacune de ces catégories de matériaux :

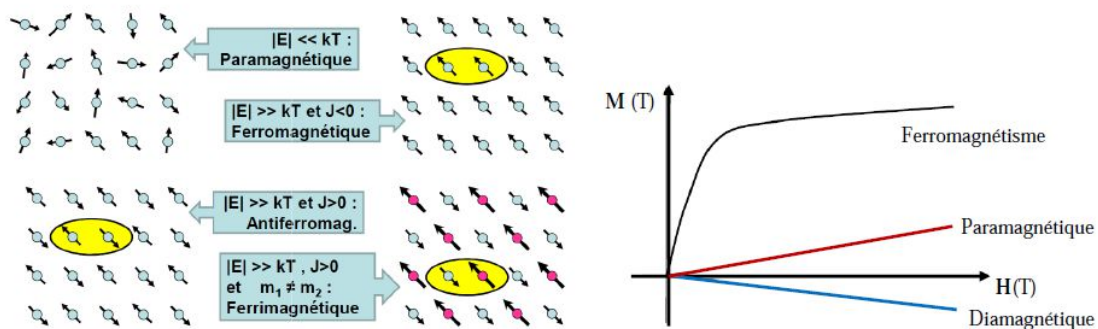


Figure I.3. Classification des matériaux magnétiques.[6]

**I.4.1. Les paramagnétiques :**

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation H appliquée :  $M=xH$  ; ou x est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu. Elle décroît lorsque la température augmente. [6]

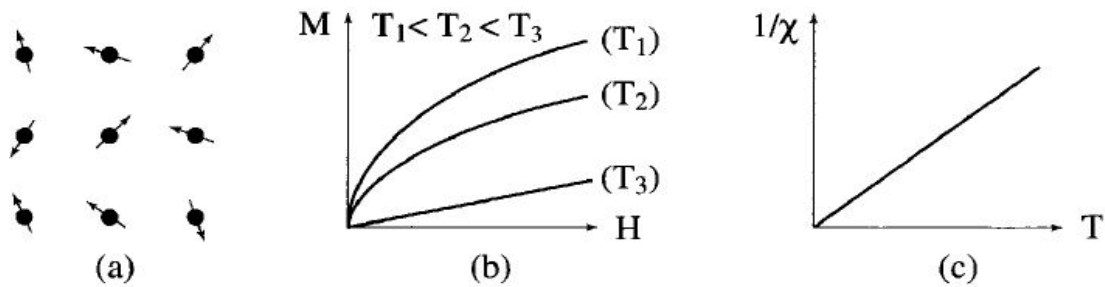


Figure I.4. Paramagnétisme des atomes libres

### I.4.2. Les ferromagnétiques :

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique actif, appelé champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliquée c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à  $T = 0$  K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à une certaine température appelée la température de Curie [6.7].

En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée ( $M_s$ ) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale,  $M_0$  correspondant au parallélisme de tous les moments individuels.

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est très élevée, elle est donnée par la relation :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H}$$

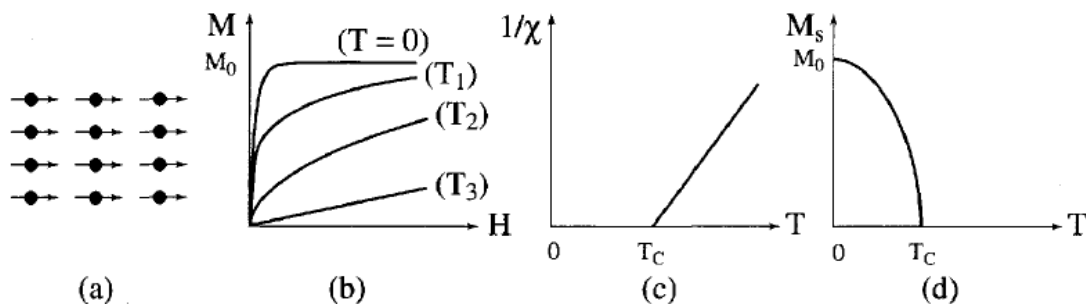


Figure I.5. Ferromagnétisme :

- (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_j < T_c < T_2 < T_3$ ) - (c) Variation thermique de  $1/\chi$  - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

### I.4.3. Les antiferromagnétiques :

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ l'aimantation totale est nulle [8]. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques, appelée la température de Néel  $T_N$ . Au dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique [9].

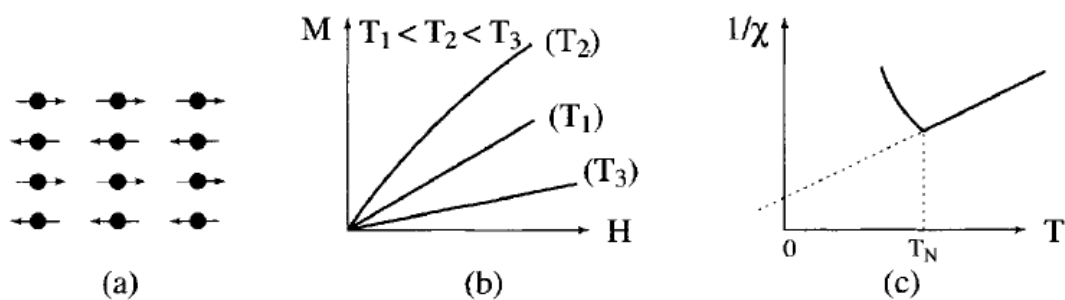


Figure I.6. Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b)  $M(H)$ ; (c)  $x \sim 1(T)$

Nous avons présente ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

### I.4.4. Les ferrimagnétiques :

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux [8.9].

Les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques.

En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent antiparallèlement à l'intérieur du domaine de Weiss. Cependant les moments magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment

magnétique dans chaque domaine. A l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions.

En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température.

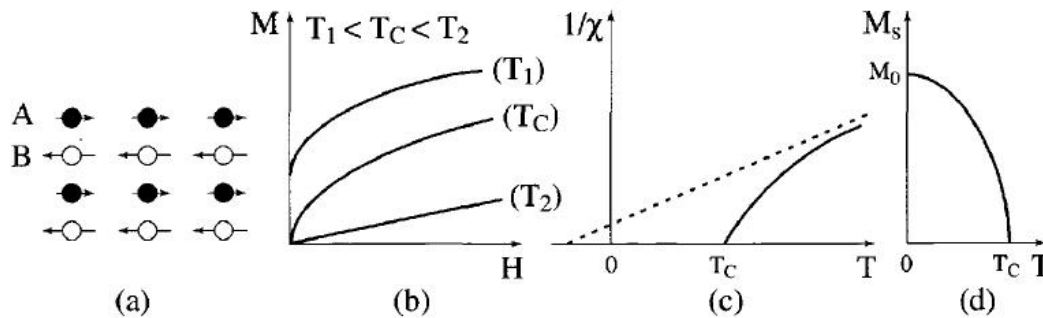


Figure I.7. Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de  $1/\chi$ , (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

#### I.4.5. Les diamagnétiques :

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de  $10^{-5}$  (figure I.8).

Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à  $-1$ . En raison des effets physiques très particuliers qui lui sont associés et de l'importance technologique croissante des matériaux supraconducteurs.

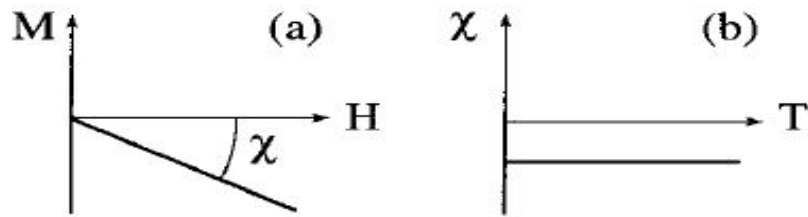


Figure I.8. Variations sous champ magnétique de l'aimantation.(a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique.(b) pour une substance diamagnétique.

## I.5. Interactions magnétiques

### I.5.1. Interactions d'échange :

#### I.5.1.1. Généralités :

Rappelons que l'interaction d'échange est d'origine électrostatique introduite par Heisenberg en 1929 dans le cadre de la mécanique quantique. Dans les composés magnétiques, l'énergie associée à cette interaction est exprimée en fonction des moments magnétiques de deux atomes voisins  $i$  et  $j$  tels que :

$$E_{ij} = -\mu_0 J_{ij} \vec{m}_i \cdot \vec{m}_j \quad (I.7)$$

Les moments magnétiques  $m_i$  et  $m_j$  ont tendance à s'orienter respectivement parallèles ou antiparallèles, selon que le coefficient  $J_{ij}$  est positif ou négatif. Ainsi, en dessous de la température de Curie, il en découle un comportement collectif responsable de différents comportements magnétiques tels que le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. L'énergie d'échange prend compte du fait que lorsque deux spins sont très proches, ils ont tendance à réagir, chaque spin voyant ou subissant l'autre comme un champ extérieur. Ceci a pour effet d'avoir tendance à aligner les spins lorsqu'ils sont voisins. [10]

A haute température, l'agitation thermique finit par l'emporter et l'on observe un comportement paramagnétique. Parmi les interactions que nous venons d'évoquer, deux sont prépondérantes et donc responsables des comportements magnétiques microscopiques de la plupart des matériaux : ce sont l'interaction d'échange et les interactions responsables de l'anisotropie magnéto-cristalline. [11]

Les aspects fondamentaux de ces deux types d'interaction font appel à la mécanique quantique. D'autres interactions sont également présentes mais constituent seulement une faible perturbation des propriétés magnétiques, certaines seront abordées ultérieurement. Bien entendu, il existe aussi l'interaction magnétique dipolaire classique entre moments magnétiques, et qui est responsable du champ créé par la matière à l'intérieur comme à l'extérieur de celle-ci.

Cependant, cette interaction est si faible en comparaison des autres qu'elle ne contribue pas (ou très peu) aux propriétés magnétiques microscopiques de la matière. En revanche, parce que c'est une interaction à longue portée, elle joue un rôle fondamental dans les processus d'aimantation des ferromagnétiques, et dans la plupart des applications techniques.

Nous allons décrire maintenant l'interaction d'échange et ses effets, puisque c'est elle qui est responsable de l'apparition d'un ordre magnétique dans bon nombre de substances.

### I.5.1.2. Interactions d'échange direct :

Lorsque l'interaction se fait entre les électrons des atomes magnétiques voisins, l'interaction est appelée interaction d'échange direct. Souvent cette interaction est extrêmement faible et ne peut pas être un mécanisme important pour contrôler les propriétés magnétiques car il ya un chevauchement insuffisant entre les orbitales magnétiques voisines . Dans les solides l'interaction d'échange est généralement liée à l'existence d'interactions indirectes entre électrons situés sur des atomes voisins. [12]

### I.5.1.3. Interaction d'échange dans les solides ioniques : Le superéchange :

Un certain nombre de solides ioniques, y compris quelques oxydes et fluorures, présentent une phase magnétique. Par exemple, le MnO (figure I.9) et le MnF<sub>2</sub> sont antiferromagnétiques, malgré qu'il n'yait aucun recouvrement entre les électrons du Mn<sup>2+</sup> dans les deux systèmes. [13]

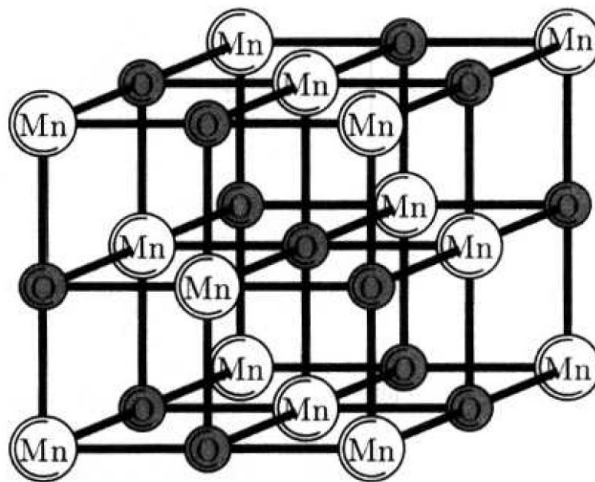


Figure I.9 La structure cristalline de MnO, les ions Mn<sup>2+</sup> les plus proches sont reliés par l'ion O<sup>2-</sup>.

L'interaction d'échange a lieu dans ce cas par l'intermédiaire de l'ion non magnétique O<sup>2-</sup>, le recouvrement entre les fonctions d'onde 3d et 2p étant important. Le mécanisme d'échange dans ce cas est appelé superéchange. Le cas le plus simple est celui où un seul électron d du métal de transition (M) s'hybride avec l'orbitale p. La (figure I.10) montre que la

configuration antiferromagnétique est favorie car tous les états (a, b, c) sont autorisés, tandis que dans la configuration ferromagnétique seul l'état (d) est autorisé, donc l'état antiferromagnétique est alors la configuration d'énergie minimale car le gain d'énergie cinétique, lié à la délocalisation des électrons, est plus grand. Dans ce cas, l'interaction d'échange est donc négative.

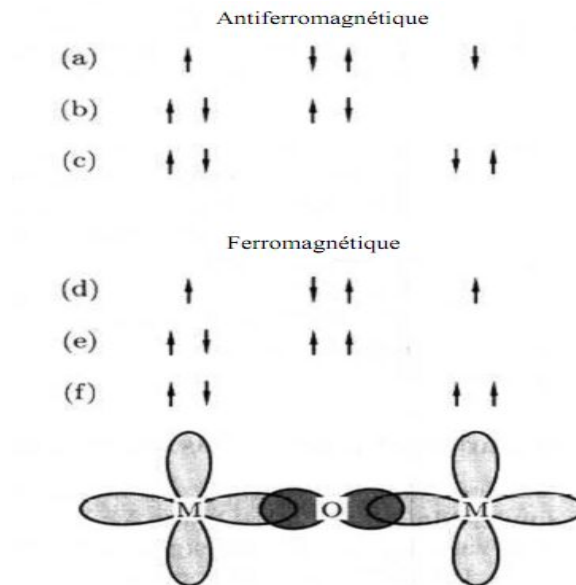
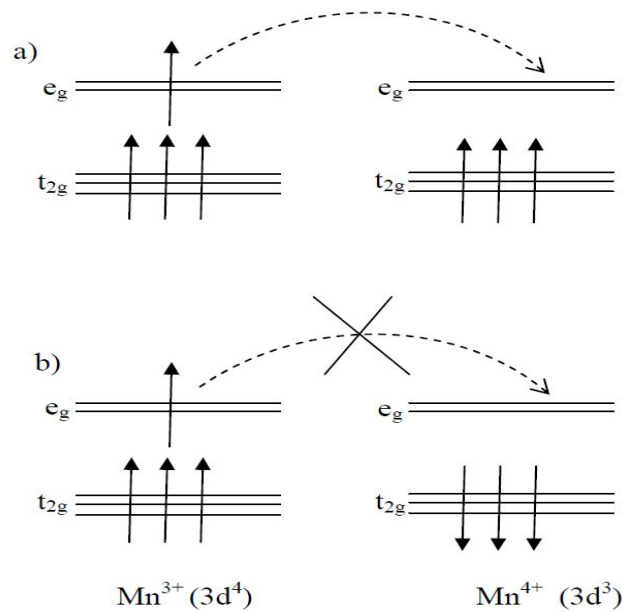


Figure I.10 Les configurations antiferromagnétique et ferromagnétique possibles (cas d'un ion avec un seul électron d).

#### I.5.1.4. Double échange :

Dans certains oxydes, l'ion de transition peut présenter deux états de valence selon le dopage : c'est le cas par exemple des alliages  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ou  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , dans lesquels une fraction  $1-x$  d'ions Mn est dans l'état  $\text{Mn}^{3+}$  avec un spin total  $S = 2$ , les autres ions Mn étant dans la configuration  $\text{Mn}^{4+}$  ( $S = 3/2$ ). Une interaction ferromagnétique entre les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , appelée double échange, se produit comme le montre la (figure I.11). En raison de la règle de Hund, l'électron supplémentaire de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  ne peut se déplacer sur un site voisin  $\text{Mn}^{4+}$  que si les spins sont parallèles (configuration a). Dans la configuration b, l'électron supplémentaire reste localisé sur  $\text{Mn}^{3+}$ . La configuration ferromagnétique (a) est alors stabilisée par le gain d'énergie cinétique de l'électron supplémentaire. [12.13]

Figure I.11 Double échange entre le  $Mn^{3+}$  et le  $Mn^{4+}$ .

### I.5.2. Interaction dipolaire :

Chaque moment magnétique de la substance subit, de la part des autres moments, une interaction dipolaire magnétique. Celle-ci décroît comme l'inverse de la distance entre moments ; l'interaction dipolaire, beaucoup plus faible que l'interaction d'échange entre moments proches voisins, devient prépondérante à grande distance. Pour éviter la formation de pôles, elle tend à renfermer les lignes de flux magnétique au sein de la matière aimantée et s'oppose à l'établissement d'une aimantation macroscopique résultante uniforme.

L'expression de la densité d'énergie de champ démagnétisant est :

$$F_{dip} = -\frac{1}{2} \mu_0 M H_d \quad (I.8)$$

Où  $H_d = -NM$  est le champ démagnétisant de l'échantillon considéré. Comme le terme d'interaction avec le champ extérieur appliqué,

$$F_H = -\mu_0 M H_0 \quad (I.9)$$

$F_{dip}$  exprime que l'énergie d'interaction avec le champ démagnétisant abaisserait l'énergie totale du système si le champ démagnétisant est parallèle à l'aimantation. Comme  $H_d$  est

antiparallèle à  $M$  (ou fait avec  $M$  un angle supérieur à  $90^\circ$ ),  $F_{dip}$  est un terme positif, proportionnel à  $M^2$ , qui élève l'énergie du système.

### I.5.3. Interaction spin-orbite :

Il s'agit d'une interaction entre les moments orbitaux et les moments de spins individuels de la forme :

$$F_H = -\lambda_j I_i S_j \quad (I.10)$$

appelée encore couplage Russel-Saunders. Le couplage des termes tels que  $i \neq j$  est négligeable pour celui qui  $i=j$ . L'origine de ce couplage est la suivante : dans le référentiel d'un électron, le mouvement du noyau crée un champ magnétique qui interagit avec le moment magnétique de spin. En raison des couplages entre les orbites et les spins. Ces couplages individuels peuvent se réduire à l'énergie d'interaction suivante :

$$H_{SO} = -\lambda L S \quad (I.11)$$

Où  $\lambda$  est négatif dans le cas d'une couche moins qu'à moitié pleine et positif dans le cas contraire, si bien que les moments cinétiques orbitaux et de spin, ont tendance à être respectivement, selon le cas, antiparallèles et parallèles. On peut montrer simplement que le coefficient  $\lambda$  est effectivement négatif dans le cas d'un seul électron, et positif pour des couches plus qu'à moitié pleines [14].

### I.5.4. Effet Zeeman :

L'effet Zeeman est un phénomène physique découvert par Pieter Zeeman, physicien néerlandais qui reçut le prix Nobel de physique en 1902. L'effet a pour origine la subdivision. L'effet a pour origine la subdivision des niveaux d'énergie des atomes ou des molécules plongés dans un champ magnétique. Selon les conditions, les raies spectrales se divisent en un nombre impair de composantes et l'effet est dit normal ou bien d'un nombre pair et l'effet est dit anomal.

### I.6. La spintronique (Electronique de spin) :

L'électronique classique, qui a envahi notre quotidien, est basée sur le contrôle de courants de charge, électrons de charge négative et trous de charge positive. On sait que les électrons possèdent également un moment magnétique propre appelé moment de spin ou spin.

La spintronique ou électronique de spin propose d'utiliser non seulement la charge mais aussi le spin de l'électron pour coder l'information. Le spin, qui n'est pas utilisé jusqu'alors dans les applications de la microélectronique classique, donne lieu à des phénomènes physiques nouveaux qui offrent des perspectives intéressantes en matière d'intégrabilité, de vitesse de commutation, de consommation et de non-volatilité de l'information. C'est en ce sens que la spintronique a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique comme alternative à l'électronique classique qui est aujourd'hui confrontée à des obstacles physiques majeurs dus à une réduction accrue de la taille des composants. La magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance ou GMR) découverte par Albert Fert [15] et P. Grunberg [16] (co-Nobel de physique, 2007), et la magnétorésistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le secteur de la microinformatique. Le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur basées sur ce principe ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs dont les capacités ont augmenté de manière immense passant de quelques Gigaoctets au début des années 1990 aux capacités actuelles pouvant atteindre le Téraoctet. D'autres applications ont également vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Access Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes alliant la rapidité, la réinscribilité et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permettraient de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Contrairement aux mémoires DRAM, donc l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile n'a pas besoin d'un rafraichissement constant des données et consommera donc beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, les ordinateurs portables par exemple. Ces deux exemples de dispositifs novateurs montrent une partie du potentiel de la spintronique. D'autres possibilités permettant d'intégrer la spintronique aux technologies semi-conducteurs ont suscité ces dernières années une vive activité de recherche, dont la SpinLED (Spin Light Emitting Diode) et le SpinFET (Spin Field Effect Transistor) [17]. La réalisation de telles structures nécessite de surmonter certains enjeux physiques importants. On doit d'abord réussir à injecter électriquement des porteurs polarisés en spin dans les nanostructures semi-conductrices. C'est actuellement un sujet très

étudié avec des solutions basées sur de nouveaux matériaux comme les semi-conducteurs magnétiques dilués. Ensuite, ces porteurs polarisés doivent conserver leur orientation de spin lors du transport dans le semi-conducteur. Enfin, il faut pouvoir manipuler efficacement ces spins pour pouvoir réaliser les fonctions logiques de base.

### I.7. Semiconducteurs magnétiques

Les semiconducteurs "magnétiques" peuvent être divisés en deux familles distinctes :

#### I.7.1. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique :

Les différentes familles de semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique (Figure I.12.a) sont par exemple les chalcogénures à base de chrome ou d'euprium et les manganites. Les chalcogénures à base de chrome ( $ACr_2X_4$ ,  $A=Zn, Cd$  et  $X=S$  ou  $Se$  par exemple) de structure spinelle ont été étudiés au début des années 50 et plus récemment en couches minces (par exemple le composé ferromagnétique  $CdCr_2Se_4$  [18] ou le  $FeCr_2S_4$  ferrimagnétique [19]). Dans ces composés, il existe une compétition entre l'interaction ferromagnétique entre les ions  $Cr_{3+}$  et le super-échange antiferromagnétique  $Cr-X-X-Cr$  à plus grande distance. Les chalcogénures à base d'euprium ( $EuO, EuS$ ) ont été étudiés dès les années 60. Il existe, pour ces composés, une compétition entre les interactions antiferromagnétiques (cation-anion-cation) et ferromagnétiques (cation-cation). Les manganites peuvent être aussi présentés comme des semiconducteurs magnétiques. L'ordre ferromagnétique de ces composés réside dans la compétition entre l'interaction ferromagnétique de double échange et l'interaction antiferromagnétique de superéchange.

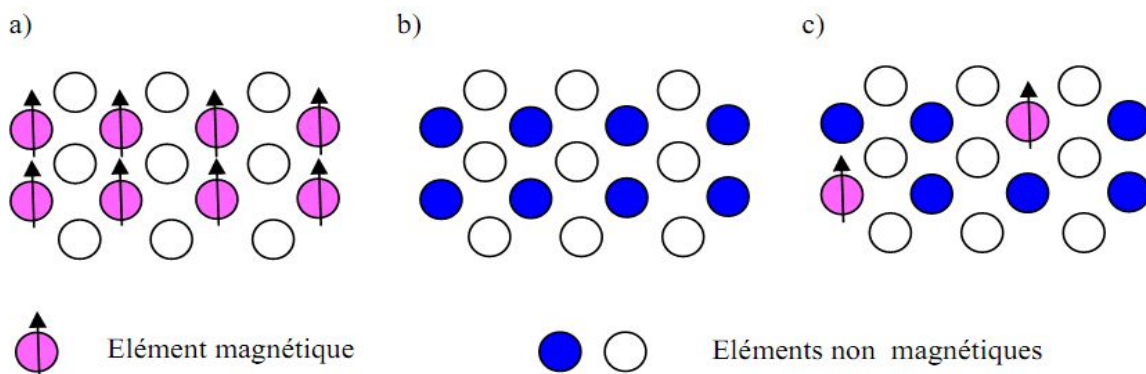


Figure I.12 a. Semiconducteurs où les éléments magnétiques forment un réseau périodique. b. Semiconducteurs traditionnels sans éléments magnétiques. c. Semiconducteurs magnétiques dilués où les éléments magnétiques sont répartis d'une manière aléatoire.

### I.7.2. Semiconducteurs où les éléments magnétiques substituent aléatoirement les cations :

En fonction de la matrice semiconductrice hôte, nous distinguerons plusieurs types des semiconducteurs magnétiques dilués DMS (diluted magnetic semiconductors) (Figure I.12.c). Le type III-V où l'on trouve entre autre le GaMnAs et le InMnAs, le type IV à base de Si ou de Ge dopés au Cr, Mn, Ni ou Fe, le type IV-VI comme le  $Pb_{1-x-y}Sn_xMn_yTe$  et les II-VI, par exemple ZnTMO et CdTMTe (TM = ion de la série des métaux de transition).

De nombreux autres oxydes semiconducteurs sont également beaucoup étudiés tel que le  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  et  $HfO_2$ .

### I.8. Les demi-métaux

De Groot et ses collaborateurs [20] ont découvert le concept de demi-métal ferromagnétique dont la définition est relativement simple. C'est un matériau caractérisé par le fait qu'au niveau de Fermi, il existe une seule population de spin, ainsi la conduction est assurée uniquement par des spins "up" (ou "down"). Alors dans un demi-métal, d'après de Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (Up ou Down) sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement isolant. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque ne contribuent à la conduction que soit des électrons de spin « up » soit des électrons de spin « down » (Figure I.13).

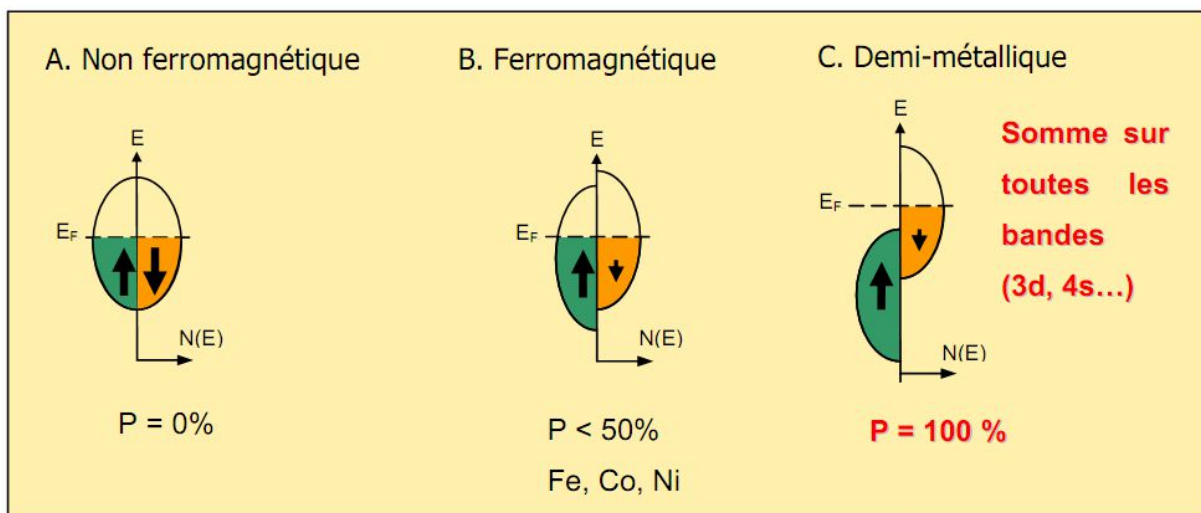


Figure I.13 représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction.

D'une manière plus éclairante, ils décrivent aussi un demi-métal comme un matériau magnétique métallique pour les spins majoritaires et semi-conducteur pour les spins minoritaires. Ils ont découvert cette propriété en faisant des calculs de bande sur les composés de la famille demi-Heusler et notamment sur le NiMnSb, faisant de ce composé le premier demi-métal prédit par un calcul de structure de bande [21]. L'année suivante les mêmes auteurs effectuent des mesures d'ellipsométrie sur des échantillons polycristallins de PtMnSb et NiMnSb dans des conditions d'ultravide [22]. Ils mettent en évidence un gap de conductivité optique pour les spins minoritaires qui est compatible avec la prédiction des calculs de structure de bande obtenue précédemment.

Cette découverte a permis de lancer une activité de recherche pour découvrir de nouveaux matériaux demi-métalliques par calcul de bande ( $\text{CrO}_2$ [23],  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ [24],  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ [25],  $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ [26],  $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$ )[27],  $\text{CuV}_2\text{S}_4$  et  $\text{CuTi}_2\text{S}_4$ [28],  $\text{LaAVRuO}_6$  ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) [29],  $\text{CrAs}$ [30]).

Plusieurs familles cristallographiques sont représentées : demi-Heusler, manganites pérovskite à valence mixte, double pérovskite, composés de structure blende de zinc [31-32]. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques dans la structure zinc blende sont d'un intérêt spécial en raison de leur éventuelle intégration sur les structures semi-conductrices traditionnelles de structure de type zinc blende.

## I.9. Généralité sur les alliages heusler

### I.9.1. Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [33]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  [34]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau de 2.1.

Le tableau périodique ci-dessous indique les valences des éléments et les groupes X, Y, Z utilisés pour la formation des alliages Heusler. Les valences sont indiquées dans des cases colorées (bleu, rouge, vert) correspondant aux groupes X, Y, et Z.

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

**Tableau I.1:** combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [35]

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [36].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [37]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [38].

### I.9.2. Structure cristalline :

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Half-Heuslers (demi-Heuslers). Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La deuxième famille est la famille des Full-Heuslers, les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X<sub>2</sub>YZ. [39,40] (Figure I.14), où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

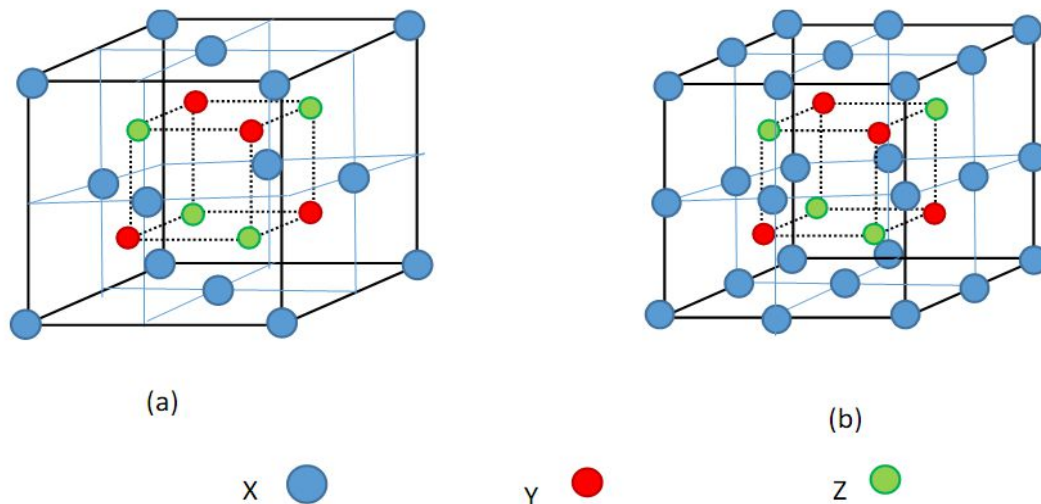


Figure I.14 Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage X<sub>2</sub>YZ (b)

Les alliages de la première famille (Half-Heuslers) cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m, C1<sub>b</sub>) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [41]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Les composés Full-Heusler cristallisent dans la structure cubique L2<sub>1</sub> (Cu<sub>2</sub>MnAl-type) avec le groupe spatial Fm3m (groupe d'espace N° 225). Dans cette structure, les atomes X, Y et Z sont placés respectivement sur les positions Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Ces composés peuvent également être trouvés dans la structure de type Hg<sub>2</sub>CuTi notée (type X) avec le groupe spatial F-43m (groupe d'espace N° 216). Dans cette structure, les deux atomes X occupent des positions non équivalentes par rapport à la structure L2<sub>1</sub>. Cette structure est fréquemment observée lorsque la charge nucléaire de l'élément Y est plus grande que celle de l'élément X de la même période, c'est-à-dire Z (Y) > Z (X) pour deux métaux de transition 3d. Les positions non équivalentes 4a (0, 0, 0) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés respectivement sur les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (1/8, 1/8, 1/8) Wyckoff [42].

### I.9.3. Le magnétisme dans alliages Heusler :

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu<sub>2</sub>MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [43,44]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à

faces centrées [45,46]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [47, 48]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans MnNiSb par de Groot et al. [20] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler et al. [49] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique. Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.15.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferrmagnétiques, ayant une faible température de Néel [50,51]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [52,53]. Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi- métalliques à haute température de Curie.

Dans les composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.15). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.

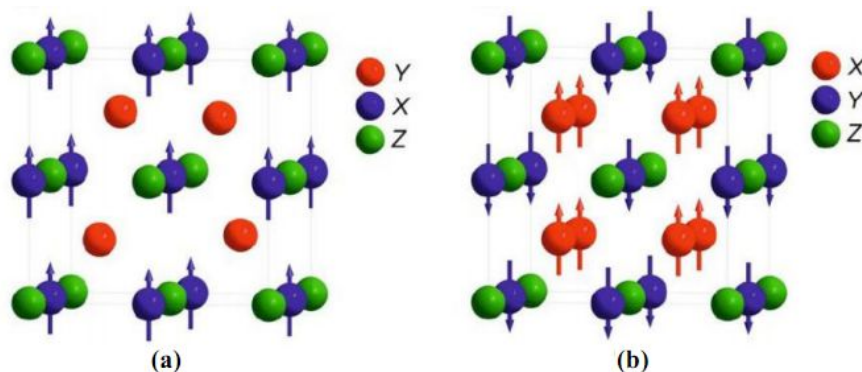


Figure I.15 (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de  $\text{X}_2\text{YZ}$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferrimagnétique.

#### I.9.4. Demi-métallicité des alliages Heusler :

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [54], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler : NiMnSb [54]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique  $N(E_F)$  au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N\downarrow(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [54]:

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

Les matériaux demi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (cf. Figure 1.6).

Depuis l'étude de Groot [20], un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler,  $\text{CrO}_2$  [54] ou le graphène [56] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux demi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de forts effets magnétorésistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

La structure électronique joue un rôle important dans la détermination des propriétés magnétiques et de demi-métallicité des alliages Heusler, par conséquent, les calculs de structure de bande prennent une place importante. Après les premières synthèses des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, les premières indications de demi-métallicité sont rapportées sur les couches de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler [49] et de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida [57]. Le composé  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [58], [59] présente aussi, expérimentalement et théoriquement, un comportement demi-métallique.

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire comme, par exemple, les alliages  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$  [59] et  $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$  [60], [28]. Gercsi et al. [61] ont étudié les alliages à base de cobalt, de forme quaternaire tel que le  $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$  et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al.

### I.9.5. Le ferromagnétisme semi-métallique :

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [20,49]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [62].

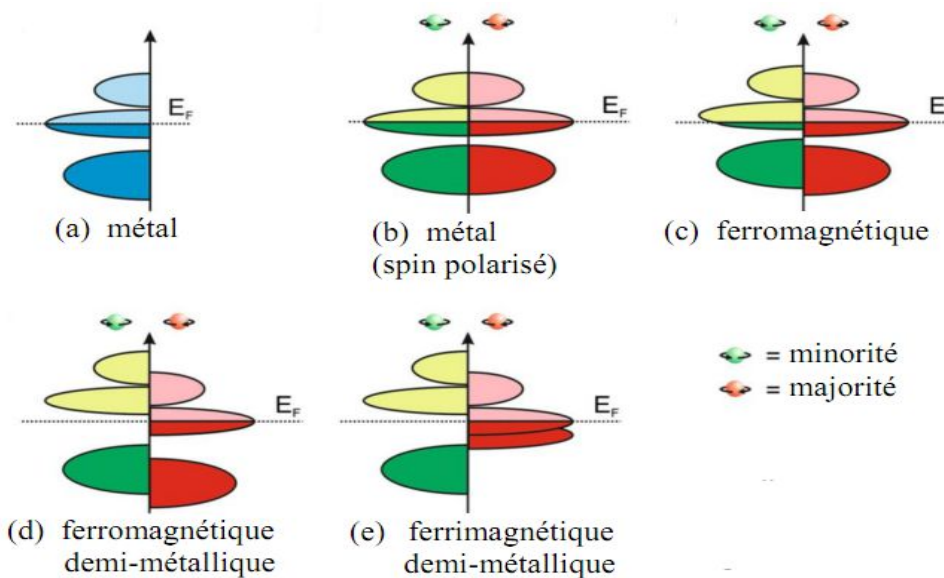


Figure I.16 Illustrations schématisées de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.16 donne une représentation schématisée de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable. (d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la

plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

#### **I.9.6. Les ferrimagnétiques compensés :**

Les matériaux ferrimagnétiques semi-métalliques sont de bons candidats pour l'application dans les appareils magnéto-électroniques. L'avantage d'une interaction ferrimagnétique est la réduction du moment magnétique résultant due à la compensation des moments portés par les différents sous-réseaux.

Ces matériaux offrent des avantages distincts par rapport à leurs homologues ferromagnétiques dus à leur faible moment magnétique. Le ferrimagnétique compensé idéal présenterait un moment magnétique total de valeur zéro, initialement nommé "compensé antiferromagnétique", phénomène observé par Pickett [63]. D'autres applications intéressantes peuvent être envisagées, car ces ferrimagnétiques ne donnent pas lieu à de forts champs parasites et sont moins affectés par les champs magnétiques externes. Un cas idéal pour l'application serait un ferrimagnétique compensé semi-métallique, puisqu'il serait une électrode à polarisation de spin parfaitement stable dans un dispositif à jonction, en particulier pour la commutation magnétique induite par un courant qui utilise l'effet de transfert de spin.

#### **I.9.7. La règle Slater-Pauling :**

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 ( $N_v$ ) par atome [64,65]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $N_v$ ). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_v \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ( $N_v \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp).

Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.17 montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$M = N_v - 2n_{\downarrow}$$

Où  $2n_l$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$M \approx N_v - 6$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $M=N_v-6$  [66, 67]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des 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. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$M_{XYZ} = N_v - 18$$

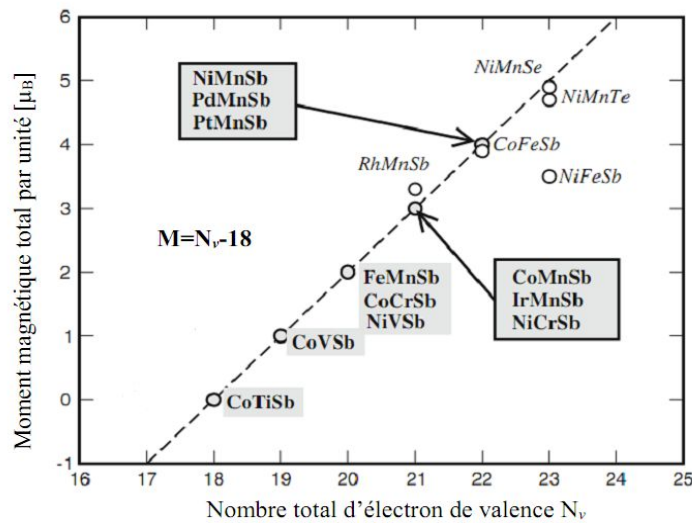


Figure I.17 Calculated total spin moments for all the studied semi Heusler alloys.

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure I.15. Dans cette Figure nous avons rassemblé les moments magnétiques de spin total calculés pour les alliages semi-Heusler que nous avons représentés en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne pointillée représente la règle  $M = N_v - 18$  obéie par ces composés. Le moment total  $M_t$  est une quantité entière, en supposant que les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 et 5 si  $N_v \geq 18$ . La valeur 0 correspond à la phase semi-conductrice et la valeur 5 au moment maximal où les 10 états majoritaires sont remplis.

Tout d'abord, nous avons varié la valence de l'atome de métal de transition de valeur inférieure (c'est-à-dire magnétique). Ainsi, nous substituons V, Cr et Fe à Mn dans les composés NiMnSb et CoMnSb en utilisant les constantes de réseau expérimentales des deux composés de Mn. Pour tous ces composés, nous constatons que le moment magnétique de spin total se calcule précisément avec la charge totale et qu'ils présentent tous la demi-métallicité. Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule:

$$M_{X_2YZ} = N_v - 24$$

Après la discussion ci-dessus, nous étudierons le comportement de Slater-Pauling et dans la Figure I.18 nous avons représenté graphiquement les moments magnétiques de spin total pour tous les composés étudiés en fonction du nombre total d'électrons de valence. La ligne en pointillés représente la règle de demi-métallicité:  $M = N_v - 24$  des alliages Heusler complets. Le plus grand moment possible est de 7  $\mu_B$  et se produit lorsque tous les états d majoritaires sont occupés.

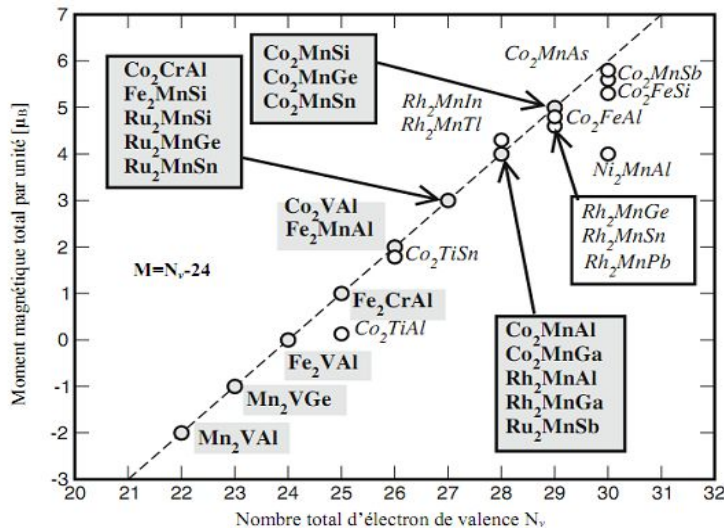


Figure I.18 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages Full Heusler étudiés.

À l'exception des composés Full-Heusler habituels étudiés, il existe aussi les composés inverses plein-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. En conséquence, les composés inverses de Heusler cristallisent dans la structure dite  $XA$  ou  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est  $X-X-Y-Z$  et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [68]. Plusieurs inverseurs Heuslers ont été étudiés en utilisant les premiers principes de calcul de structure électronique dans la littérature [68–72].

Dans tous les cas, la structure  $XA$  est énergiquement préférée à la structure L21 des composés Full Heusler usuels où la séquence des atomes est  $X-Y-X-Z$ . Dans [73], des calculs détaillés

des premiers principes ont été présentés sur l'inverse des composés Full-Heusler ayant la formule chimique  $X_2YZ$  où ( $X = \text{Sc, Ti, V, Cr ou Mn}$ ), ( $Z = \text{Al, Si ou As}$ ) et le  $Y$  variait de  $\text{Ti à Zn}$ . Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme des aimants semi-métalliques. L'apparence de la demi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment magnétique de spin total. On a montré que lorsque  $X$  est  $\text{Sc ou Ti}$ , le moment magnétique de spin total par unité de formule (ou unité de cellule) en  $\mu_B$  suit la règle  $M_t = Z_t - 18$  où  $Z_t$  est le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire. Pour  $X = \text{Cr ou Mn}$ , la variante suivie par  $M$  est  $M = N_v - 24$ , et lorsque  $X = \text{V}$ , la forme de la règle de Slater-Pauling s'est avérée être matérielle. L'occurrence de ces règles peut être expliquée en utilisant des arguments d'hybridation simple des d-orbitales de métal de transition. En fait, lorsque  $X$  est  $\text{Cr ou Mn}$ , la situation est semblable aux composés de Heusler habituels discutés ci-dessus, mais lorsque  $X$  est  $\text{Sc ou Ti}$ , le niveau de Fermi dans la structure de bande de spin minoritaire est situé au-dessous des états de  $t_{2g}$  non liés discutés en Secte. 1.3 menant à l'autre variante de la règle de Slater-Pauling. Dans la Figure I.19 nous présentons pour plusieurs composés de Heusler inverse le moment magnétique de spin total calculé en  $\mu_B$  par unité de formule en fonction du nombre total d'électrons de valence. Enfin, une troisième variante de la règle de Slater-Pauling se produit, comme montré dans [73], lorsque  $X$  est  $\text{Cr ou Mn}$  et  $Y$  est  $\text{Cu ou Zn}$ . Dans ce cas, les états  $\text{Cu ou Zn d}$  sont complètement occupés en énergie en dessous des  $X$  d-états, et les composés semi-métalliques suivent une règle  $M = N_v - 28$ .

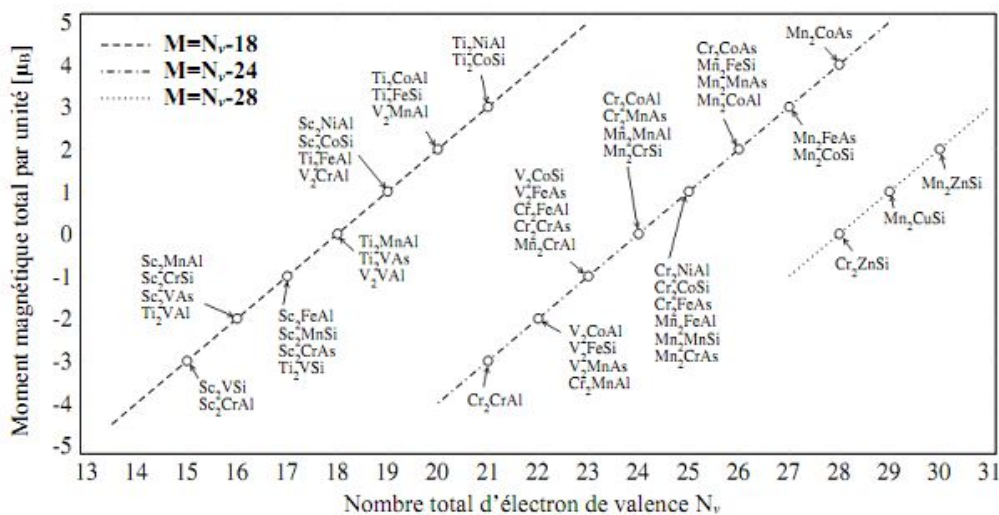


Figure. I.19 Moments de spin total calculé pour plusieurs composés de Heusler [73].

Dans les alliages Heusler, deux sous-réseaux magnétiques permettent le couplage antiferromagnétique des moments magnétiques atomiques, ce qui conduit à des matériaux ferrimagnétiques ou ferromagnétiques voire complètement ferrimagnétiques compensés.

Une combinaison de ce qui précède explique règle Slater-Pauling et la règle Kübler qui permet la prédiction du ferrimagnétisme semi-métallique complètement compensé dans les alliages Heusler avec 24 électrons de valence [74].

### I.10. Intérêts et applications des alliages Heusler

La découverte de la magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par l'équipe de Albert Fert [76] et Peter Grünberg [75] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information. Ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 pour cette découverte exceptionnelle.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [77]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vanes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vanes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante,

ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.21) [78]. Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  [79], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  et une barrière de  $\text{MgO}$  [80]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages

Une autre direction, encore plus spectaculaire est la réalisation des mémoires RAM magnétorésistives (MRAM Figure I.20) contenant deux couches demi-métalliques séparées par une barrière tunnel isolante. L'avantage net par rapport aux mémoires SRAM et DRAM "classiques" est la non-volatilité de ces nouvelles mémoires (les informations restent stockées en mémoire sans aucune alimentation électrique) ce qui se traduit par une très faible consommation d'énergie. Dans ce domaine, Motorola a réalisé (octobre 2003) une première mémoire de 4MB, disponible sur le marché actuellement. Un prototype de mémoire MRAM 16 MB de très grande densité a été réalisé (juin 2004) par IBM-Infineon [81].

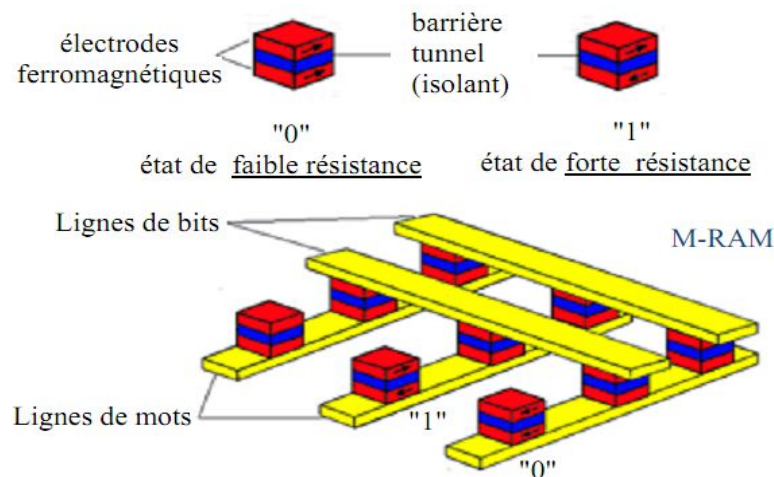


Figure I.20 Schéma d'une MRAM

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-

Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeGa}$ , supérieure à 1100 K [82]. A différence d'autres demi-métaux comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [83], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  est de  $0,6 \times 10^{-4}$ . Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage  $\text{Co}_2\text{FeAl}$ , avec une valeur de  $1 \times 10^{-3}$  [84], et l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  avec une valeur de  $3 \times 10^{-3}$  [85]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique, a beaucoup été étudiée dans l'alliage  $\text{Ni}_2\text{MnGa}$  qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faibles. En 2010, Trudel et al. [86] ont effectué un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co.

### I.11 Les grandeurs mécaniques

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide donné est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique comme le module d'élasticité. Inversement, on peut utiliser les informations concernant les propriétés élastiques pour comprendre le type de liaison atomique.

Pour un cristal cubique isotrope, le module d'incompressibilité s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit:

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

Pour le calcul des coefficients  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1+\varepsilon)^2} - 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.13})$$

On appliquant cette contrainte l'énergie totale subite une variation traduite par la relation suivante :

$$E(\varepsilon) = (C_{11} - C_{12})6V_0\varepsilon^2 + o(\varepsilon^3) \quad (\text{I.14})$$

Où  $V_0$  est le volume de la maille.

Pour le calcul du coefficient  $C_{44}$ , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé, donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.15})$$

Qui transforme l'énergie totale conformément à la relation IV.8.

$$E(\varepsilon) = \frac{V_0}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})\varepsilon^2 + o(\varepsilon^3) \quad (\text{I.16})$$

La détermination des constantes élastiques nous permet d'aborder les propriétés mécaniques de nos matériaux telles que le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson.

### I.10.1 Module de cisaillement

En résistance des matériaux, le module de cisaillement, aussi appelé module de glissement, module de Coulomb ou second coefficient de Lamé, est une grandeur physique propre à chaque matériau et qui intervient dans la caractérisation des déformations causées par des efforts de cisaillement. Ce module est donné en fonction des constantes élastiques sous la forme suivante :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{I.17})$$

### I.10.2 Module de Young

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. C'est le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) qui avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

Dans le cas d'un matériau cristallin, le module de Young exprime la « force de rappel » électrostatique qui tend à maintenir les atomes à distance constante. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{I.18})$$

### I.10.3 Coefficient de poisson :

Le coefficient de Poisson fait partie des constantes élastiques. Il est compris entre -1 et 0,5. Les valeurs expérimentales obtenues dans le cas d'un matériau parfaitement isotrope sont très proches de la valeur théorique (1/4). Pour un matériau quelconque, on obtient en moyenne 0,3. Il existe également des matériaux à coefficient de Poisson négatif : on parle alors parfois de matériaux aux étiques. Le coefficient de poisson est donné sous la forme suivante :

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{I.19})$$

**I.10.4 Paramètre anisotrope :**

Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Par exemple, les liquides ou les solides amorphes sont (statistiquement) isotropes alors que les cristaux, dont la structure est ordonnée et dépend donc de la direction, sont anisotropes. L'isotropie caractérise l'invariance des propriétés physiques d'un milieu en fonction de la direction. Le contraire de l'isotropie est l'anisotropie, qui est la propriété d'être dépendant de la direction. Son expression est donnée sous la forme :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{I.20})$$

**I.10.5 Vitesse de propagation du son :**

Dans un solide, la vitesse des ondes mécaniques est dépendante de la masse volumique  $\rho$  et des constantes d'élasticité. Dans le cas des ondes de compression se propageant sans engendrer de déformation transverse c'est le module de Young  $E$  qui entre en compte. On définit trois vitesses de propagations du son :

$$1) \text{ Vitesse de propagation du son (Longitudinale) : } V_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.21})$$

Avec  $\rho$  : la masse volumique

$$2) \text{ Vitesse de propagation du son (Transversale) : } V_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.22})$$

$$3) \text{ Vitesse de son moyenne : } V_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.23})$$

Après avoir déterminé les différentes grandeurs mécaniques nous pouvons obtenir la température de Debye en premier lieu qui est étroitement liée aux grandeurs physiques elle est donnée par:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.16})$$

Avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro ; et  $M$  la masse molaire

**Bibliographie du chapitre I**

- [1] L. Bessais, S. Sab, and C. Djéga-Mariadassou. *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 054430.
- [2] L. Bessais, Djéga-Mariadassou, A. Nandra, M. D. Appay, and E. Burzo. *Phys. Rev. B* 69 (2004) 64402.
- [3] R. Tetean, E. Burzo, and L. Chioncel. *J. Alloys Compd.* 430 (2007) 19.
- [4] J. Huang, H. Zhong, X. Xia, W. He, J. Zhu, J. Deng, and Y. Zhuang. *J. Alloys Compd.* 471 (2009) 74.
- [5] Y. Yang, G. H. Rao, T. Wang, J. B. Li, J. Luo, G. Y. Liu, X. J. Chen, and J. L. Zhao. *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 766.
- [6] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 305.
- [7] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 313.
- [8] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. *Solid State Comm.* 89 (1994) 799.
- [9] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3670.
- [10] E. Burzo. *J. Magn. Magn. Mater.*, 196 (1999) 901.
- [11] L. Couture et R. Zitoun. *physique statistique* Édition ellipses (1992).
- [12] *Magnétisme 1-Fondement*, Collection Grenoble Sciences ISBN 2.86883.463.9 (2000)
- [13] Mathieu Malfait, Thèse de doctorat, Université catholique de Louvain (2005)
- [14] A. MESSIAH, *Mécanique quantique* (1959) Dunod éditeur, Paris.
- [15] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett* 61 (1988) 2472.
- [16] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn *Phys. Rev. B* 39 (1989) 4828.
- [17] Thomas Chanier, Thèse de doctorat, Université de Provence Aix-Marseille 1 (2008)
- [18] Y. D. Park, A. T. Hanbicki, J. E. Mattson and B. T. Jonker, *Appl. Phys. Lett* 81 (2002) 1471.
- [19] A. Nath, Z. Klencsar, E. Kuzmann, Z. Homonnay, A. Vertes, A. Simopoulos, E. Devlin, G. Kallias, A. P. Ramirez, and R. J. Cava, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 212401.
- [20] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. v. Engen, and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett* 50, (1983) 2024.
- [21] Emmanuel Favre-Nicolin, Thèse de doctorat, Université Grenoble I - Joseph Fourier (2003)
- [22] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow *J. Appl. Phys* 55 (1984) 2151.

- [23] K. Schwarz, J. Phys. F: Met. Phys 16 L211 (1986)
- [24] K. A. Shaw, E. Lochner, D. M. Lind, R. C. DiBari, P. Stoyanov, , & B. Singer, J. Appl. Phys 79 (1996) 5841.
- [25] W.E. Pickett and D. J. Singh. Phys. Rev. B 53 (1996) 1146.
- [26] I. I. Mazin Appl. Phys. Lett 77 (2000) 3000.
- [27] S.F.Cheng, B. Nadgomy, K. Bussmann, E.E. Carpenter, B.N. Das, G. Trotter, M.P. Raphael, & Harris, Ieee transactions, 37(4) (2001) 2176.
- [28] Min Sik Park, S. K. Kwon, and B. I. Min Phys. Rev. B 64 (2001) 100403(R).
- [29] J. H. Park, S. K. Kwon, and B. I. Min Phys. Rev. B 65 (2002) 174401.
- [30] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. Phys. Rev. B 67 (2003) 104417.
- [31] X-H. Xie, Y-Q Xu, and B-G Liu, Phys. Rev. Lett 91 (2003) 037204.
- [32] H. Shoren, F. Ikemoto, K. Yoshida, N. Tanaka, and K. Motizuki, Physica E 10 (2001) 242.
- [33] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. (1983) 2024–2027.
- [34] F. Heusler, “Über magnetische Manganlegierungen,” Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [35] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [36] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [37] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [38] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [39] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, J. Magn. Magn. Mater. 185 (1995) 140.
- [40] E.P. Wohlfarth, K.H.J. Bushow, Ferromagnetic Materials, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [41] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer (1988) 75-184.
- [42] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D. Appl. Phys. 40 (2007) 1507.
- [43] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [44] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [45] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.

- [46] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [47] P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221.
- [48] S. Brooks, J.M Williams, Phys. Stat Sol A 32 (1975) 413.
- [49] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys Rev B 28 (1983) 1745.
- [50] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, Phys Rev B 72 (2005) 094409.
- [51] F. Casper, C. Felser, Z Allgem Anorg Chem 634 (2008) 2418.
- [52] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, J Phys Condens Matter 17 (2005) 4991.
- [53] K. Hartjes, W. Jeitschko, J Alloys Compd 226 (1995) 81.
- [54] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “Magnétorésistance géante et électronique de spin.” Techniques de l’Ingénieur l’expertise technique et scientifique de référence, 10-Nov (2002).
- [55] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, “Half-metallic ferromagnetism: Example of  $\text{CrO}_2$  (Invited),” J. Appl. Phys., vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [56] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Half-metallic graphene nanoribbons,” Nature, vol. 444, no. 7117, pp, Nov. (2006) 347–349.
- [57] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii, and S. Asano, “Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ ),” Phys. B Condens. Matter, vol. 245, no. 1, pp. 1–8, Jan. (1998).
- [58] K. Inomata, S. Okamura, A. Miyazaki, M. Kikuchi, N. Tezuka, M. Wojcik, and E. Jedryka, “Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for  $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  full-Heusler alloys,” J. Phys. Appl. Phys., vol. 39, no. 5, pp. (2006) 816–823.
- [59] Z. Gercsi and K. Hono, “Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected  $\text{Co}_2\text{Fe}$ -based Heusler alloys,” J.Phys. Condens. Matter, vol. 19, no. 32, p. 326216, Aug. (2007).
- [60] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Mühlhng, P. Gütllich, and R. J. Cava, “Large negative magnetoresistance effects in  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ ,” J. Solid State Chem., vol. 176, no. 2, pp. 646–651, Dec. (2003).
- [61] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$ : A first-principles study,” Phys. Rev. B, vol. 69 no. 14, Apr. (2004).
- [62] C.M. Fang, G.A. de Wjjs, R.A. de Groot, J Appl Phys 91 (2002) 8340.

- [63] W.E. Pickett, Phys Rev Lett 77 (1996) 3185.
- [64] J.C. Slater, Phys Rev 49 (1936)537.
- [65] L. Pauling, Phys Rev 54 (1938) 899.
- [66] J. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism. Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [67] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, Phys Rev B 72(2005) 184434.
- [68] K. Özdoğan, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321 (2009) L34.
- [69] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, J. Phys. Condens. Matter 23 (2011) 116005.
- [70] J. Li, H. Chen, Y. Li, Y. Xiao, Z. Li, J. Appl. Phys. 105 (2009) 083717.
- [71] M. Pugaczowa-Michalska, Intermetallics 24 (2012) 128.
- [72] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011) 179. M. Pugaczowa-Michalska, Intermetallics 24 (2012) 128.
- [73] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.
- [74] S.J. Jenkins, D.A. King, Surf. Sci. 501 (2002) L185.
- [75] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, Phys Rev Lett 57 (1986) 2442.
- [76] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, Phys Rev Lett 61 (1988) 2472.
- [77] P. Ball, Nature 404 (2000) 918.
- [78] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, Annu Rev Mater 29 (1999) 381.
- [79] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited  $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{MgO}/\text{CoFe}$  magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters,95 (2009) 182502,
- [80] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Half-metallic electronic structure of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  electrodes in fully epitaxial  $\text{Co}_2\text{MnSi}/\text{MgO}/\text{Co}_2\text{MnSi}$  magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). Journal of Applied Physics, 105 (2009) 07B110.
- [81] Ciprian Bogdan JURCA Thèse de doctorat, université Paris XI et université de Bucarest (2004)
- [82] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. Journal of Physics : Condensed Matter, 12 (2000) 1827.

- [83] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95 (2009) 022509.
- [84] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. Low damping constant for  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  Heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 07D306.
- [85] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Anisotropic intrinsic damping constant of epitaxial  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  heusler alloy films. *Japanese journal of applied physics*, 46 (2007) L205–L208.
- [86] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands. Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43 (2010) 193001.

Chapitre

**II**

Formalisme théorique

## II.1 Introduction :

Afin de mieux comprendre les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des semi-conducteurs, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autres termes, ceci revient à connaître la façon dont sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. D'autre part, pour comprendre le fonctionnement et prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu.

En effet, différentes méthodes de calculs ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Elles sont classées en trois catégories :

- 1) Les méthodes empiriques qui exigent des données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- 2) Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- 3) Les méthodes ab-initio (de premier principe) qui utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

Cependant, il est instructif à cet égard de signaler que les calculs de structures de bandes reposent sur un grand nombre d'hypothèses simplificatrices dont il faut tester la validité par un retour à un réajustement limité pour réaliser l'accord entre l'expérience et la théorie.

Ces approches ont joué un rôle historiquement très important dans le développement de la science des matériaux. Mais malgré le très grand nombre d'études théoriques empiriques ou semi-empiriques consacrées à ce domaine, il n'y a pas encore un véritable consensus sur le choix de certains potentiels et sur l'interprétation de certains spectres.

Par contre, en ce qui concerne les études structurales des atomes, des molécules et des agrégats (géomètres, réactivités), les progrès ont été considérables au cours de ces dernières années et cela dans plusieurs directions. Le traitement des effets relativistes, l'utilisation du pseudo potentiel pour les électrons du cœur ont permis d'étendre à l'ensemble du tableau périodique le domaine des études ab-initio, mais certains composés continuent à poser des problèmes complexes. Les métaux de transition, en raison de l'occupation partielle de la couche d et des contributions très importantes de la corrélation, n'ont pas encore livré tous leurs secrets.

Dans un système à plusieurs particules (corps) où siègent de fortes interactions entre électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent refléter une certaine réalité physique.

Les méthodes qui ont le plus de succès sont les méthodes dites de premiers principes où deux écoles se rencontrent :

- 1) Les méthodes de Hartree-Fock (HF) ou post-Hartree-Fock, communes aux chimistes
- 2) Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle densité (DFT, ou Density Functionnal Theory), plus utilisées par les physiciens.

Ces méthodes ont pour objectif de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètre ajusté à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer la fonction d'onde ( $\psi$ ) et l'énergie d'un système quantique décrit par l'équation de Schrödinger  $H\psi = E\psi$ , où  $H$  est l'opérateur Hamiltonien décrivant l'énergie totale du système.

La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe, nécessite l'introduction de différents niveaux d'approximations. Les approximations communes aux deux méthodes HF et DFT sont l'approximation adiabatique de (Born-Oppenheimer) et l'approximation « orbitalaire ». L'approximation adiabatique permet de séparer le mouvement électronique du mouvement nucléaire. La deuxième approximation, découle du fait qu'on peut toujours ramener un système où les particules sont en interaction à un système où les particules sont indépendantes. Cette approximation se révèle dans la méthode de HF à travers la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spinorbitales monoélectroniques, alors que dans la DFT, c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme une somme des densités associées à chaque particule.

## II.2 Résolution de l'équation de Schrödinger (approche Classique)

L'équation de Schrödinger d'un système donné, comporte trois termes fondamentaux propres au système : L'opérateur Hamiltonien  $H$ , l'énergie  $E$ , et la fonction d'onde  $\psi$ .

L'opérateur  $H$  représente les différentes contributions à l'énergie totale du système. Les formules sont exprimées en unités atomiques (u.a.).

$$H = T_{el} + T_{noy} + V_{el-noy} + V_{el-el} + V_{noy-noy} \quad (\text{II.1})$$

Soit

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{1}{r_{\alpha\beta}} \quad (\text{II.2})$$

L'opérateur Hamiltonien peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle.

La partie cinétique est composée de termes  $T_{el}$  pour les électrons et  $T_{noy}$  pour les noyaux. La

contribution à l'énergie potentielle est attractive entre électrons et noyaux ( $V_{el-noy}$ ), cette interaction est stabilisante, alors que les autres contributions ( $V_{noy-noy}$ ) et  $V_{el-el}$  sont déstabilisantes. La stabilité d'une structure découle de la combinaison de chacun de ces termes. Une modélisation simpliste est donnée sur la figure I.1a, le système étudié est un réseau carré constitué de  $M=9$  noyaux (sphères noire) et de  $N$  électrons (filaments entrelacés)[1]. L'opérateur Hamiltonien dépend de  $(N+M)$  particules en interaction. Une simplification du problème peut être faite en considérant la différence d'inertie entre les électrons et les noyaux.

### II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, on peut donc considérer que les noyaux sont figés. Leur énergie cinétique est de ce fait nulle ( $T_{noy} = 0$ ) et l'énergie de répulsion coulombienne entre noyaux devient une constante ( $V_{noy-noy}$ ) (Voir figure I.1b). Avec cette considération le problème devient celui d'un système à  $N$  électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur,  $V_{ext} \propto V_{noy-noy}$ ). L'hamiltonien aura par conséquent des contributions de type monoélectroniques ( $T_{el}$  et  $V_{noy-el}$ ) et biélectronique ( $V_{el-el}$ ) :

$$H_{el} = T_{el} + V_{noy-el} + V_{el-el} \quad (\text{II.3})$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.4})$$

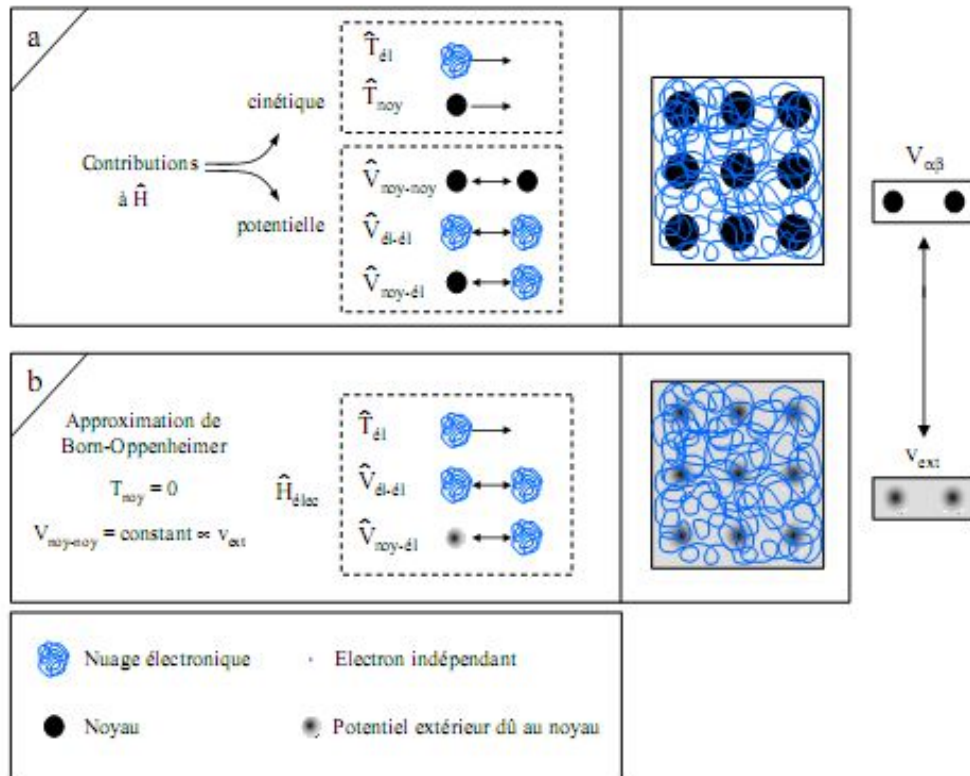


Figure II.1 : Passage d'un problème (à  $M$  noyaux +  $N$  électrons) à un problème à  $N$  électrons

### II.2.2 Principe variationnel :

La résolution de l'équation de Schrödinger pour  $H_{el}$ , consiste à déterminer  $(E_{el})$  et la fonction d'onde  $(\psi_{el})$  propre au système. Or, en pratique, il n'est pas possible d'accéder de manière exacte à ces deux quantités. La fonction d'onde de l'état fondamental  $(\psi_{fond})$  est obtenue en recherchant l'énergie correspondante  $(E_{fond})$  qui obéit à un principe variationnel. Autrement dit, dans le cas où la fonction d'onde  $(\psi_{test})$  n'est pas celle de l'état fondamental, il lui correspondra une énergie  $(E_{test})$  supérieure à celle de l'état fondamental  $(E_{fond})$ . La technique pour accéder à l'énergie de l'état fondamental et à sa fonction d'onde se résume donc à minimiser la fonctionnelle  $E[\psi]$  pour des fonctions d'onde à  $N$  électrons [2].

### II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La physique de la matière condensée a pour objectif de décrire et d'expliquer les propriétés électroniques des systèmes d'électrons en interaction et cela en se basant sur la mécanique quantique. Cependant à cause du nombre important des interactions la résolution de l'équation de Schrödinger devient une tâche très difficile même impossible. Pour cela les techniques et les approximations de calculs ne cessent de se développer depuis la première approximation faite par Dirac (1929) dont le but est de simplifier la résolution de l'équation caractéristique du système à plusieurs particules. Dans cet optique, le développement de la théorie de la densité fonctionnelle [1-2] (DFT) couplé avec l'approximation de la densité locale (LDA) a été mise en évidence pour résoudre ce type de problèmes et pour résoudre ainsi les systèmes à plusieurs atomes par cellule unité.

pour les méthodes DFT l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ). Un des avantages des méthodes DFT, est que la résolution de l'équation ne fait intervenir que l'observable  $\rho$  qui est définie dans l'espace réel  $R^3$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variables, dans lequel est définie la fonction d'onde. Toutefois, cette possibilité de se soustraire au problème à  $N$  corps s'effondre littéralement lorsqu'il faut donner une expression analytique de l'énergie comme fonctionnelle de la densité. La densité électronique est une grandeur essentielle dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il est donc nécessaire de la définir avant d'aborder les fondements de la DFT.

#### II.3.1 La densité électronique :

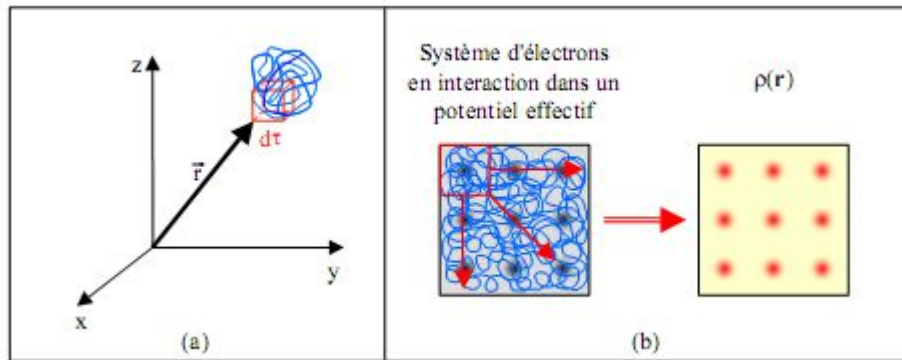
Les électrons peuvent être considérés comme des particules indiscernables et indissociables. En effet un électron ne peut être localisé en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique  $\rho$ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique).

La densité électronique  $\rho(r)$  est une fonction positive qui ne dépend que des coordonnées  $(x,y,z)$  de l'espace. Elle vaut zéro à l'infini, et elle égale à  $N$  lorsqu'elle intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.6})$$

La densité électronique  $\rho(r)$  semble contenir assez d'information pour décrire le système, tandis que la fonction d'onde en contient beaucoup plus dont certaines ne sont pas nécessaires à la compréhension de la nature électronique du système.



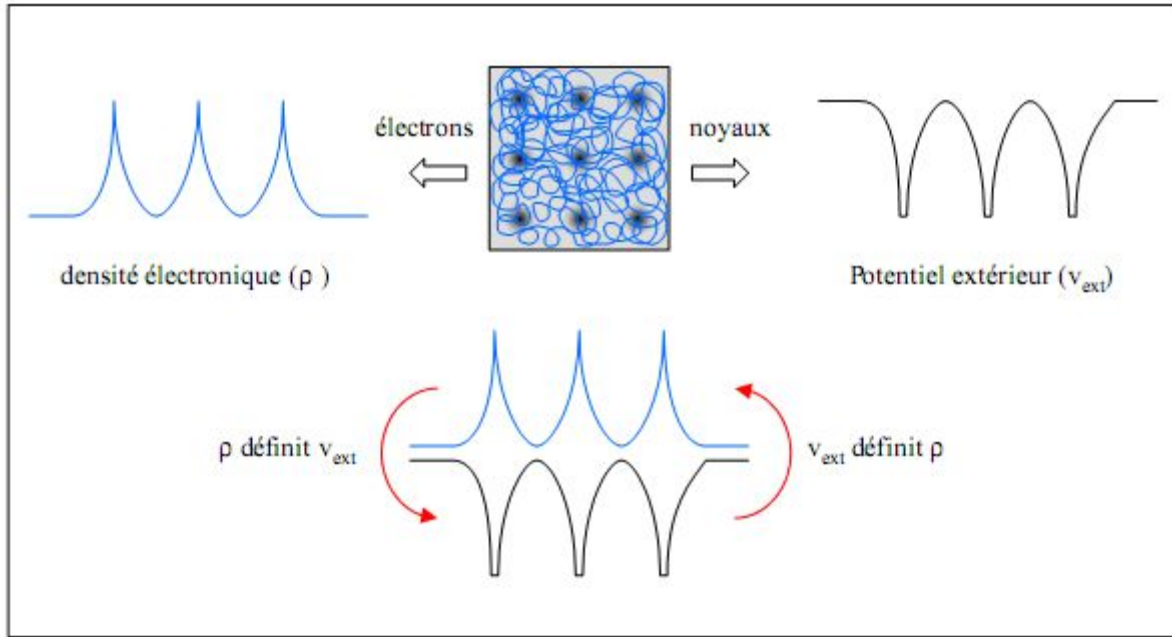
**Figure II.2 :** Définition de la densité électronique (Représentation schématique)

Plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme basé sur la densité électronique (Thomas – Fermi) mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons les propositions d'un formalisme exact, exempt de toute approximation énoncé sous forme de deux théorèmes.

### II.3.2 Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Pour un système électronique décrit par un Hamiltonien électronique  $H_{el}$  l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental sont obtenues par la minimisation de la fonctionnelle  $E[\psi]$ . Pour un système à  $N$  électrons, le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  fixe complètement  $H_{el}$ . La connaissance du potentiel externe et le nombre d'électrons détermine de façon unique l'Hamiltonien, ce qui permettra par la suite d'accéder à l'énergie et la fonction d'onde de l'état fondamental [2, 3,4].

D'un point de vue électronique, on peut voir un système atomique de deux façons : à travers les noyaux via le potentiel extérieur, ou bien à travers son nuage électronique via la densité électronique.



**Figure II.3** Premier théorème de Kohn et Hohenberg

La densité électronique et le potentiel extérieur sont étroitement liés, car ces deux quantités semblent comme le montre la figure I.3, être l'une l'image de l'autre.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn, sert de motivation théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  est déterminé à une constante près, par la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Cette dernière fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de façon unique, la fonction d'onde et toutes les autres propriétés physiques du système. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn utilise comme variables la densité électronique, le nombre d'électrons  $N$  mais aussi les distances inter atomiques  $\vec{R}_\alpha$ .

$$\rho \Rightarrow \{N, Z, R_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{\text{fondamentale}} \Rightarrow E_{\text{fondamentale}} \tag{II.7}$$

L'énergie totale est donc fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ ,  $E = E[\rho(\vec{r})]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, V_{ext}$ ) de celles qui ne sont pas :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}[\rho(\vec{r})] + V_{noy-el}(\rho(\vec{r})) \tag{II.8}$$

$$= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \tag{II.9}$$

Avec :  $F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}[\rho(\vec{r})]$  (II.10)

La fonctionnelle  $F_{HK}$ , dite de Hohenberg-Kohn est indépendante du système, elle regroupe l'énergie cinétique des électrons  $T_{el}$  et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Leurs expressions explicites ne sont pas établies. Mais le terme  $V_{el-el}$  peut être déduit de l'énergie de Hartree :

$$V_{el-el} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{\|\vec{r} - \vec{r}'\|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (\text{II.11})$$

### II.3.3. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le second théorème de Hohenberg et Kohn est établi pour assurer que la densité électronique considérée est bien celle de l'état fondamental. L'énoncé de ce théorème peut être formulé de la façon suivante : L'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test} \geq 0$  et  $\int \rho_{test}(\vec{r}) d^3r = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ . Ce théorème est le principe variationnel exprimé pour une énergie qui est une fonctionnelle de la densité électronique  $E[\rho]$  et non une fonctionnelle de la fonction d'onde,  $E[\psi]$ , [5].

A la lecture des deux théorèmes nous pouvons dire que toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental.

Deuxièmement, l'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique correspondante est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### II.3.4 Les équations de Kohn-Sham :

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent donc un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principale. L'énergie totale d'un système de  $N$  électrons interagissant est donc fonctionnelle de la densité et la recherche de l'énergie de l'état fondamental peut être réalisée de manière itérative en se basant sur une loi variationnelle.

Au cours de ces différents traitements de l'énergie totale du système nous avons donc introduit une nouvelle fonctionnelle, dite universelle du fait qu'elle ne dépend pas du système électronique,  $F_{HK}$ , la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

Comme nous l'avons vu précédemment, cette fonctionnelle regroupe deux termes ( $T_{el}$  et  $V_{el-el}$ ) eux-mêmes fonctionnelles de la densité. Seulement leur expression analytique pour le système de  $N$  électrons interagissant est inconnue.

Kohn et Sham ont envisagé ce problème d'une autre façon [6], de la même manière que l'expression exacte l'énergie de potentielle classique est connue (énergie de Hartree), l'énergie cinétique doit avoir une expression aussi précise que possible. Pour ce faire, ils ont introduit la notion d'un système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système en interaction.

Système réel (interaction)	Système fictif (sans interaction)
Fonction d'onde ( $\psi$ ) à $N$ électrons	$N$ fonctions ( $\phi_i$ ) à un électron
$\rho(\vec{r}) = \int  \psi ^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$	$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N  \phi_i(\vec{r}) ^2$
$T_{el}[\rho(\vec{r})] = ?$	$T_{el}^{ind}[\rho(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i   -\frac{\nabla}{2}   \phi_i \rangle$ $T_{el}^{dep}[\rho(\vec{r})] = ?$
$V_{el-el}[\rho(\vec{r})] = ?$	$V_{el-el}^{cla}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{ \vec{r} - \vec{r}' } d\vec{r} d\vec{r}'$ $V_{el-el}^{ncla}[\rho(\vec{r})] = ?$
$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}[\rho(\vec{r})]$	$F_{HK} = T_{el}^{ind}[\rho(\vec{r})] + V_{el-el}^{cla}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]$
$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V^{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r}$	$E[\rho(\vec{r})] = T_{el}^{ind}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V^{eff}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r}$ $V^{eff}[\rho(r)] = V^{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{ \vec{r} - \vec{r}' } d^3\vec{r}' + V_{xc}[\rho(r)]$

**Tableau II.1.** Comparaison du système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur à un système équivalent d'électrons indépendants dans un potentiel effectif.

La correspondance entre un système d'électrons en interaction et un système où les électrons sont sans interaction a en réalité, plusieurs conséquences [1] :

- 1) Passage d'une description basée sur une fonction d'onde à  $N$  électrons à  $N$  fonctions d'ondes  $\phi_i$

- 2) Détermination de la densité d'états à travers la sommation des  $|\phi_i|^2$  au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$
- 3) Décomposition de l'énergie cinétique  $T_{el}$  et de l'énergie potentielle  $V_{el-el}$  en deux parties classique et non classique. L'énergie cinétique classique  $T_{el}^{ind}$  est celle d'un système d'électrons dépendants, et l'énergie potentielle classique  $V_{el-el}^{cla}$  n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies non classiques a été regroupé dans une fonctionnelle appelée énergie d'échange et de corrélation,  $E_{xc}$ . La fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation contient tout ce qui n'est pas connu d'une manière exacte ;  $E_{xc} = (T_{el} - T_{el}^{ind}) + (V_{el-el} - V_{el-el}^{cla}) = T_{el}^{dep} + V_{el-el}^{ncla}$  (II.12)

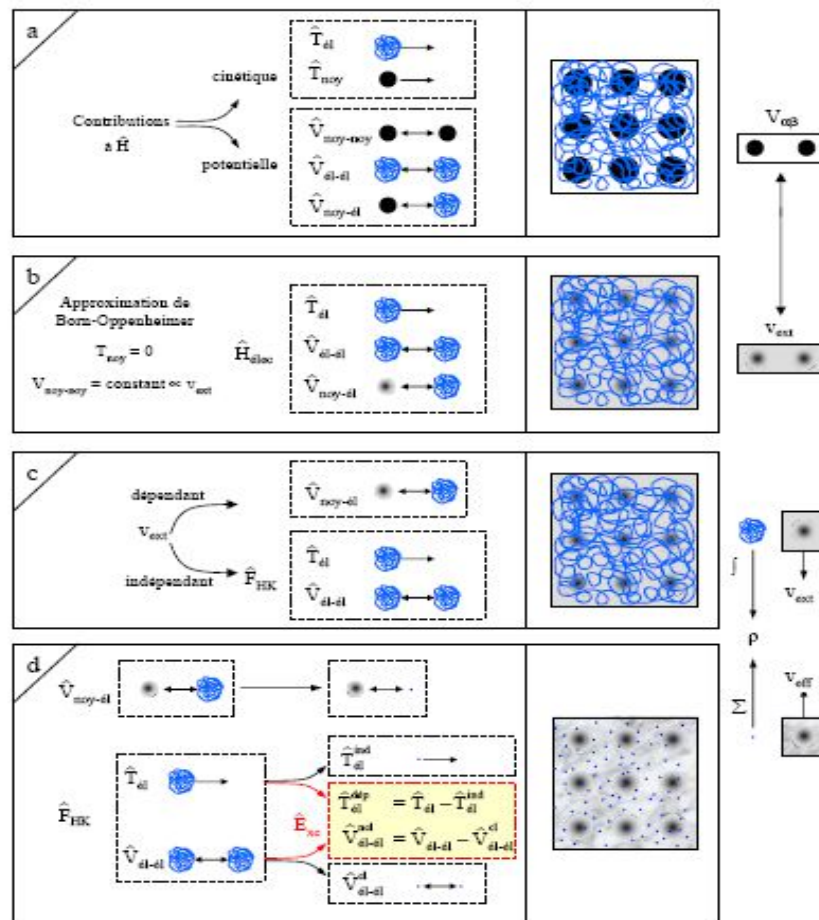


Figure II. 4 : Passage d'un problème de N électrons en interaction à un N électrons indépendants

Ce terme d'échange et corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}$ . Nous passons d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $T_{el}[\rho]$  et  $V_{el-el}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_{el}^{ind}[\rho]$  et  $V_{el-el}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $E_{xc}$  représente ce qui n'est pas connu, c'est-à-dire, l'énergie d'échange et corrélation. Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit,  $E_{xc}$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur une petite contribution à l'énergie totale du système ;

L'énergie totale du système passe alors d'une somme de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel externe ( $V_{ext}$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes ( $T_{el}^{ind}$ ) avec un terme dépendant d'un potentiel effectif ;

Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}$ ), la contribution classique à l'énergie potentiel des particules sans interaction et le potentiel d'échange et corrélation ( $V_{xc}$ ), est défini comme :

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho} \quad (\text{II.13})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger "mono électroniques". Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham [7]:

La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V^{eff}[\rho(\vec{r})] = V^{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.14})$$

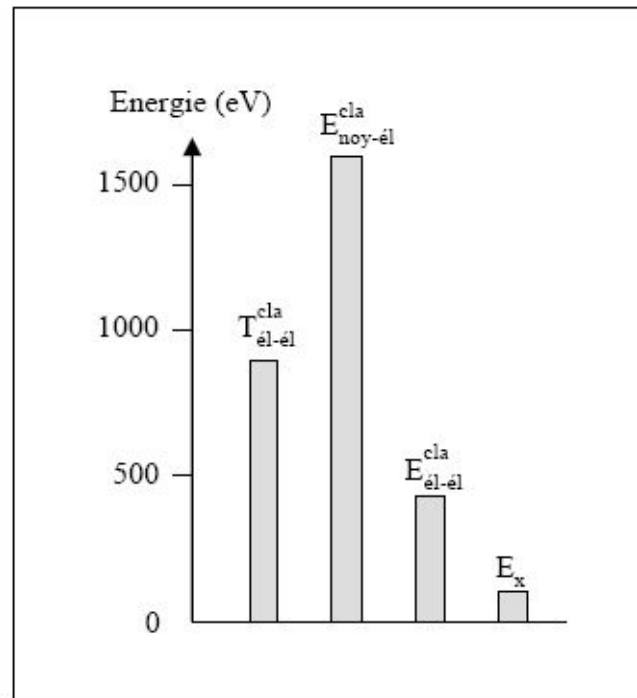
La seconde équation utilise le potentiel ( $V_{eff}$ ) estimé dans les  $N$  équations de Schrödinger afin d'obtenir les  $\phi_i$ .

$$V_{eff} \rightarrow \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{eff}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $N$  fonctions d'onde  $\phi_i$  obtenues.

$$\phi_i(\vec{r}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.16})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto cohérente.



**Figure II.5 :** Importance respective des différentes contributions à l'énergie totale

#### II.4 Traitement du terme de l'échange et de corrélation

A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et de corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système. La partie inconnue dans la fonctionnelle densité  $E[\rho]$  a été réduite à la fonctionnelle universelle de Hartree-Fock  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{XC}[\rho]$ . L'énergie d'échange et de corrélation regroupe donc les termes cinétiques et électrostatiques non-classiques ( $T_{elec}^{dep}$  et  $V_{elec}^{ncla}$ ). Par non-classique, il faut entendre la considération des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique. En effet, les électrons en tant que fermions (spin demi-entier) ont un comportement collectif régi par deux grands principes. D'une part, deux électrons de même état de spin ne peuvent se trouver dans une même région de l'espace : principe d'exclusion de Pauli (les électrons de même spin se repoussent). D'autre part, deux électrons de moment de spin opposés peuvent s'apparier et donc occuper la même région de l'espace. Ces interactions interélectroniques d'ordre purement quantiques, car gouvernées par le spin, doivent être prises en compte dans  $E_{XC}$ . La partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli (exclusion entre deux électrons de même spin), tandis que la corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés (Figure II.6) [8]. Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la figure I.5 l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans  $E_{XC}$  ( $E_C \approx 10\% E_X$ ) [9].

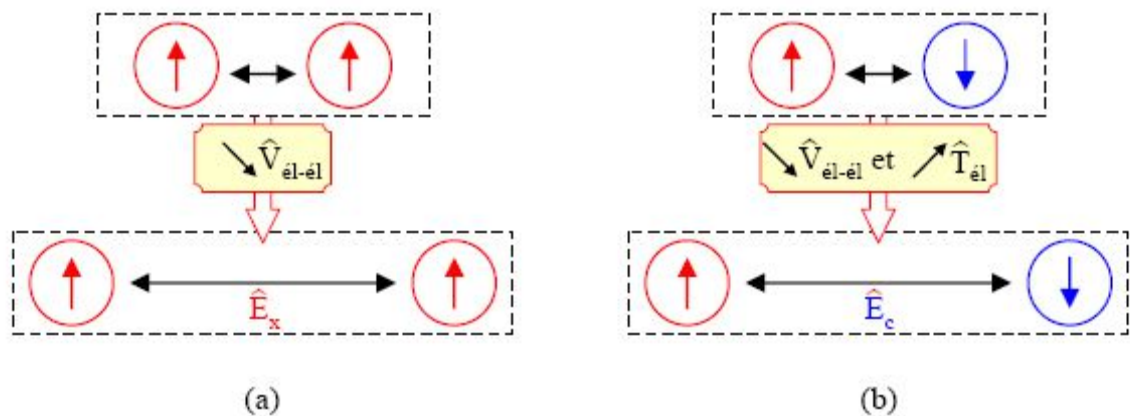


Figure II.6 : Représentation des effets d'échange et de corrélation

### II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale est de considérer le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $\mathbf{r}$ , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $\mathbf{r}$  [10,11]. Ainsi, en un point  $\mathbf{r}$  auquel correspond une densité  $\rho(\mathbf{r})$ , il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité  $\rho(\mathbf{r})$ . L'énergie d'échange et corrélation totale  $E_{XC}$  s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange et corrélation par particules  $\varepsilon_{XC}$  telle que :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.17})$$

Les valeurs  $\varepsilon_{XC}$  ont été paramétrées à partir de calculs Monte-Carlo pour un gaz d'électrons homogène en interaction. L'application d'une telle approximation à un système non-uniforme se traduit par la considération que localement la densité électronique se comporte comme dans le cas uniforme. Une telle approximation n'est justifiée que dans le cas où la densité varie lentement. Cette condition n'est pas satisfaite en pratique, cependant la LDA est étonnamment efficace et donne de très bons résultats, comme le montre le tableau ci-dessous [12].

Quantité	Erreur LDA	Si $F_{HK}$ exact
Longueur de liaison	~ 1%	} Attendu exact
Fréquence de vibration	quelques %	
Constante élastique	quelques %	
Energie de cohésion	~ 15%	
Barrière d'énergie	~ 20%	
Gap	~ 100 %	} Pas attendu exact
Largeur de bande occupée	quelques %	

Le terme d'échange et de corrélation est mis sous la forme de deux contributions :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

Les deux contributions sont déterminées à l'aide de deux modèles. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette

approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

#### II.4.1.1 Modèle de Ceperley et Alder :

$E_x[\rho(\vec{r})]$  N'est autre que la fonctionnelle d'énergie d'échange définie par Dirac :

$$E_x[\rho(\vec{r})] = -C\rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Avec : } C = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.20})$$

l'énergie de corrélation est paramétrées par Perdew et Zunger [13] selon la méthode stochastique appliquée sur l'état fondamental d'un gaz d'électrons [14].

On a :

Pour  $r_s < 1$  :

$$V_c = 0.0311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s (\ln(r_s)) - 0.084 r_s \quad (\text{II.21})$$

Pour  $r_s \geq 1$  :

$$V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.444\sqrt{r_s}}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.334)^2} \quad (\text{II.22})$$

- 1) Le modèle de Ceperley et Alder est basé sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte d'un gaz d'électron libre.
- 2) Le paramétrage de Zunger et Perdew donne des résultats satisfaisants, dans la limite des faibles densités.
- 3) Ce modèle est exploitable dans la considération des spins polarisés.

#### II.4.1.2 Modèle de Hedin et Lundqvist :

Dans ce modèle, Les termes d'échange et de corrélation sont évalués séparément [15].

Le terme d'échange s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_x = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2\rho)^{\frac{1}{3}} = \frac{-3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II.23})$$

Le potentiel d'échange a pour expression :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II.24})$$

Le terme de corrélation est défini comme suit :

$$V_c = -\frac{0.045 e^2}{2} \left[ (1+x^3) \text{Log} \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.25})$$

$$\text{Avec : } x = \frac{r_s}{21}$$

#### II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation de la (LDA), dans sa description locale donne des résultats d'une précision satisfaisante. Cependant, certaines quantités physiques telle que l'énergie de cohésion sont fortement surévaluées, tandis que d'autres, telle que le paramètre de maille et la longueur de liaison sont sous-estimés. Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange et corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité, mais de manière plus générale comme une fonction de la densité  $n$  et de sa variation locale  $|\nabla n|$ . Une première approche (GGA) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman *et al.* [16]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'approximation du gradient généralisé (GGA), vient pour renforcer le caractère local de la vision de la densité, le terme d'échange et de corrélation n'est non seulement une fonction locale de la densité électronique, mais dépend aussi de son gradient [17.18]. La (GGA) donne l'énergie d'échange et de corrélation sous la forme :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) f_{XC} \left[ \rho(\vec{r}), |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})| \right] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.26})$$

#### II.5 Méthode de résolution des équations de Kohn-Sham à une seule particule :

Selon les représentations utilisées pour la densité électronique, le potentiel et les orbitales KS, différentes méthodes basées sur la DFT peuvent être classées. Plusieurs différents choix sont faits, afin de minimiser les temps et les coûts des calculs. Parmi ces méthodes, on peut citer ; la méthode des pseudo potentiels (PP), la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW). D'autres méthodes plus faciles et rapides, telles la méthode des ondes sphériques augmentées (ASW), ou la méthode des orbitales linéaires

muffin-tin (LMTO), qui sont surtout employées pour les systèmes compacts et à très grande symétrie.

La figure 1 montre les différents choix d'implémentations des méthodes citées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle densité à partir de l'équation de Schrödinger.

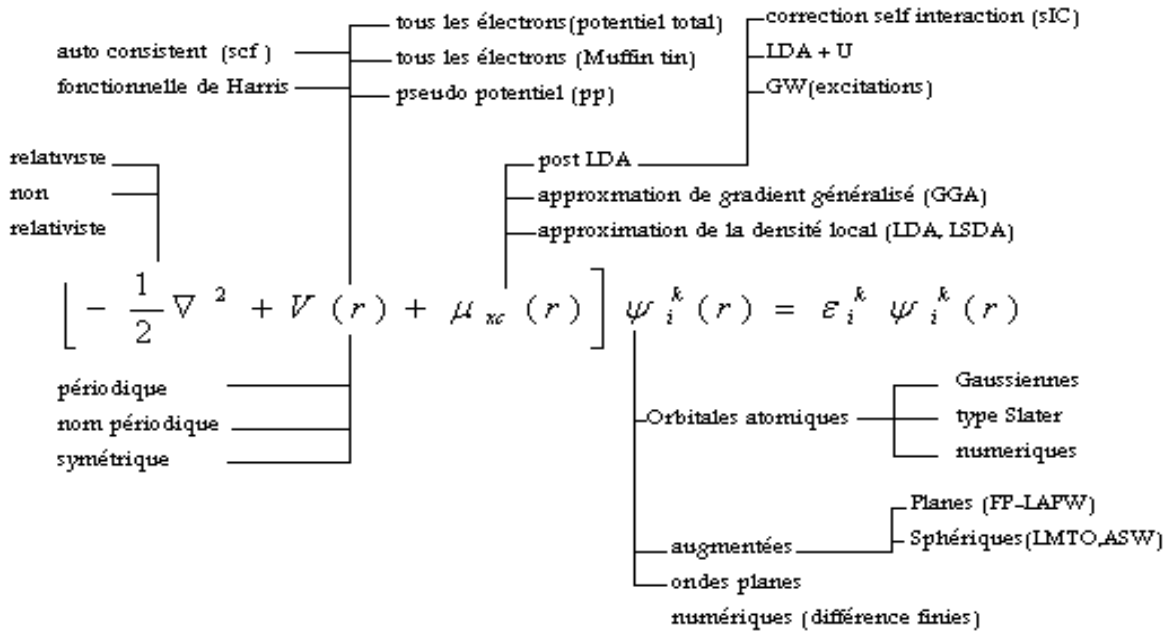


Figure II.7 : Représentation schématique des méthodes de calcul utilisant la DFT

Les choix d'implémentation dépendent du traitement fait pour les termes de l'énergie cinétique, l'énergie d'échange et de corrélation, le potentiel et bien évidemment de la base. Les règles de sélection des implémentations doivent donc tenir compte de la spécificité des quatre grandeurs :

- 1) L'énergie cinétique peut être non relativiste dans le cas des atomes légers, mais pour des atomes lourds, un traitement relativiste est nécessaire pour de bon résultat.
- 2) L'énergie d'échange et de corrélation, dont le choix est relativement indépendant.
- 3) La base dépend de la nature des électrons (de cœur ou de valence), de la périodicité ou de la non périodicité du système. Elle peut être formée d'orbitales localisés, atomiques, ou d'ondes planes.
- 4) Le potentiel est étroitement lié au choix de la base.

La résolution des équations de Kohn et Sham repose sur la construction des orbitales liées qui ont la forme :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.27})$$

Les  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de la base et les  $C_{i\alpha}$  les coefficients du développement en série de  $\varphi_i(r)$ . Ces coefficients sont les seules variables du problème, puisque la densité ne dépend que des orbitales de Kohn et Sham. En utilisant le principe variationnel, les solutions des équations de KS permettent de déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimise bien évidemment l'énergie totale. La fonctionnelle  $T_S[\rho]$  peut être éliminée en réécrivant l'énergie totale en fonctions des valeurs propres de l'énergie d'une seule particule :

$$E(\rho) = E_{ii}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}(\rho) + \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \left( V_{xc}(\vec{r}) + \frac{1}{2} V_H(\vec{r}) \right) \quad (\text{II.28})$$

Où  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres du problème :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

Les calculs de la fonctionnelle densité nécessitent l'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge. La procédure utilisée fonctionne séparément et hiérarchiquement. La connaissance des  $C_{i\alpha}$  permet de résoudre l'équation (II.29) pour une densité électronique donnée. En suite, il faut résoudre le problème aux valeurs propres liant l'hamiltonien  $H$  et  $S$  les matrices de chevauchement, en chaque point irréductible de la zone de Brillouin.

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.30})$$

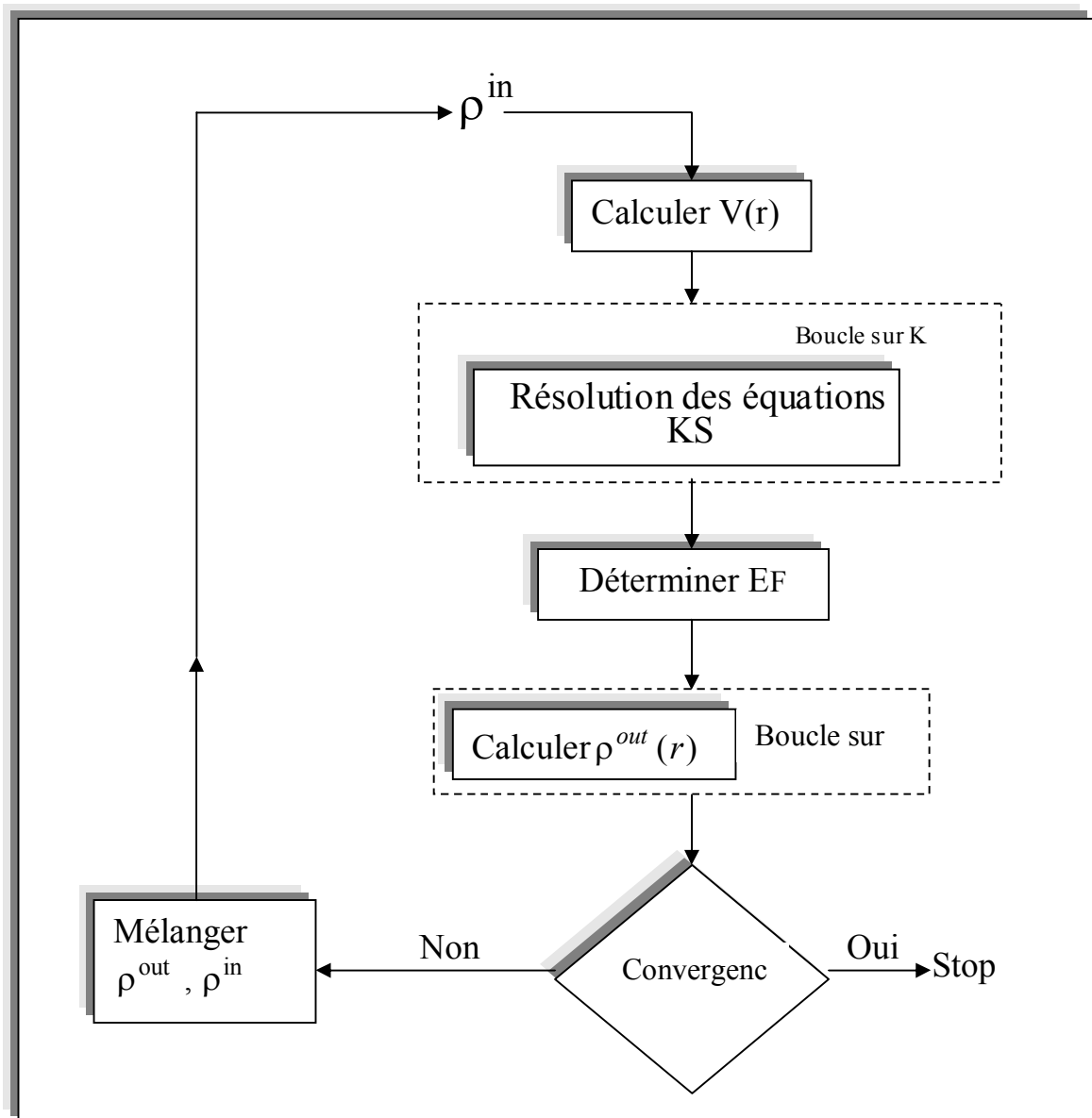


Figure II.8 : Cycle self consistant des calculs

## II.6 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) [19-20] est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater (1937-1964) [21-22]. Donc, avant d'entamer cette nouvelle méthode, on commence tout d'abord par un petit rappel de la méthode APW et ces motivations dans la méthode LAPW.

En 1937, Slater [21] a développé une nouvelle méthode APW dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions [23]:

- la première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé, c'est à dire ils varient fortement, donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) de rayon  $r_s$ , le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- la deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes (figure II-9) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

$\varphi(r)$  est la fonction d'onde

$\Omega$  est le volume de la maille unité.

$Y_{lm}(r)$  sont des harmoniques sphériques.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont des coefficients de développement

$U_l(r)$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par :

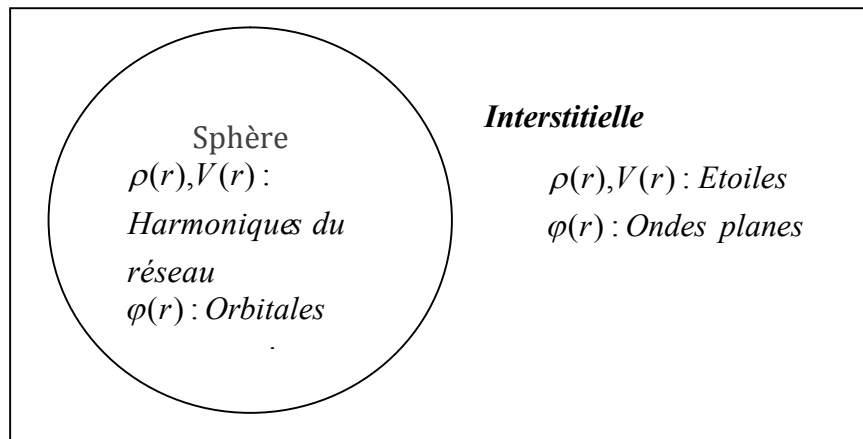
$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-32})$$

$E_l$  est un paramètre et  $V(r)$  est le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-32) sont automatiquement orthogonales à chaque état propre du même hamiltonien qui disparaît sur la limite de la sphère [24] (Anderson 1975). Ceci peut être observé à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II-33})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont les solutions radiales à différentes énergies  $E_1$  et  $E_2$ , respectivement. Le chevauchement est construit en utilisant la relation (II-33) et en intégrant par parties. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes [22-25], il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, donc il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre. Par conséquent, l'approximation du potentiel la plus raisonnable est en effet, l'approximation muffin-tin (MT). En effet, cette approximation est souvent utilisée dans les codes APW [26]. Cette approximation (MT) donne des résultats très satisfaisants surtout pour les structures compactes (fcc et hcp). Pour les structures bcc, cette approximation donne des résultats pas totalement mauvais mais plus ou moins raisonnables [27], alors que, dans le cas où les sites de symétries et les coordinations sont faibles, cette méthode est déconseillée.



**Figure II-9:** La représentation duale des méthodes APW et LAPW.

Le problème de cette méthode se trouve dans l'expression (II-31), qui n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, par conséquent, il est essentiel d'éliminer cette contrainte dans la méthode, en définissant les coefficients  $A_{lm}$  en termes de  $C_G$  à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes.

Le coefficient de chaque composant ( $lm$ ) est lié à la limite de la sphère par :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II-34})$$

où l'origine est pris au centre de la sphère.

R : est le rayon de la sphère.

A partir de l'équation (II-34), les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces deux termes sont des coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice G et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées (*APW's*).

La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés:

1- Dans le cas où  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe plutôt qu'un paramètre variationnel, les APWs sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous mène à résoudre l'équation séculaire (II-23). Mais les *APW's* ne sont pas orthogonales, par conséquent, ceci entraîne un chevauchement non-trivial (S), en plus ce manque de liberté variationnelle dû à la fixation de l'énergie  $E_l$  conduit à un sérieux problème, où les bandes d'énergies ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation.

2- Un autre problème rencontré dans la méthode APW est celui de l'asymptote, dans l'expression (II-34),  $U_l(r)$  apparaît dans le dénominateur, donc il est possible de trouver des valeurs pour les paramètres d'énergie  $E_l$ , pour lesquelles  $U_l(r)$  s'annulent sur les limites de la sphère. En plus, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées au niveau de ces énergies. D'autre part, quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des calculs numériques très compliqués.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, par Bross (1964), et Bross et al (1970), dans lesquelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptées aux ondes planes avec la condition que la valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche qui a une grande ressemblance avec la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une unique diagonalisation. Koelling [28] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales qui sont utilisées ont une valeur nulle sur la limite de la sphère. Ces fonctions, qui sont obtenues à

l'aide de la résolution de l'équation radiale sujette à ces conditions aux limites sont adaptées aux ondes planes pour obtenir la continuité des fonctions de base et leurs dérivées premières.

Andersen [24] en 1975 a étendu le travail de Koelling et Arbramn [29], il proposa une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivés sont continues en les égalisant pour  $E_l$  fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW en donnant ainsi naissance à une méthode de structure de bandes flexible, cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

La puissance et l'exactitude de cette méthode ont été largement démontré à travers des série de calculs de surface adsorbées, et de structures électroniques, par plusieurs auteurs tels que ( Jepsen et al (1978) [30], Krakaver et al (1979) [31], Hamman et al (1979) [32], Wimmer et al (1981) [33], Japsen et al (1984), Mattheiss et al (1986) [34], Blaha et al (1990) [35]. Ils ont prouvé que c'est la méthode la plus adaptée pour les calculs des structures de bandes électroniques.

## II.7 la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

La méthode LAPW [19-20] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (II-10) en :

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode APW.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin-tin figure (II-11) est aussi utilisée ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

### II.7.1 Les fonctions de base

Dans la méthode LAPW les bases à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales  $u_l(r) Y_{lm}(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les  $U_l$  sont définis exactement comme dans la APW avec  $E_l$  fixe (Equation. II-32). La dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie satisfait à l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II-35})$$

En terme de base, la fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) + B_{lm} \dot{U} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-36})$$

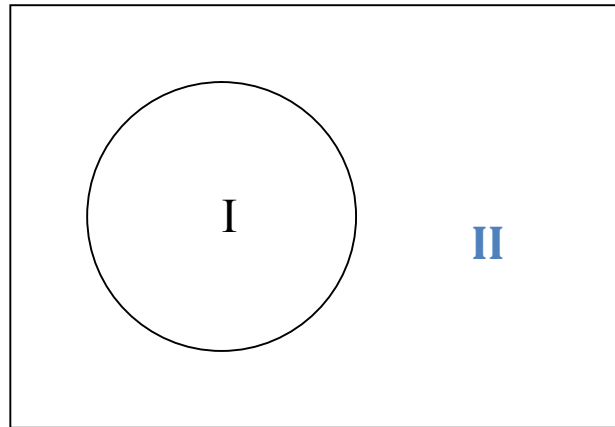
$B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée de fonction par rapport à l'énergie, tel que la  $A_{lm}$  pour les fonctions  $U_l(r)$ . On remarque que dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentées (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW's) dans la méthode APW.

Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  par :

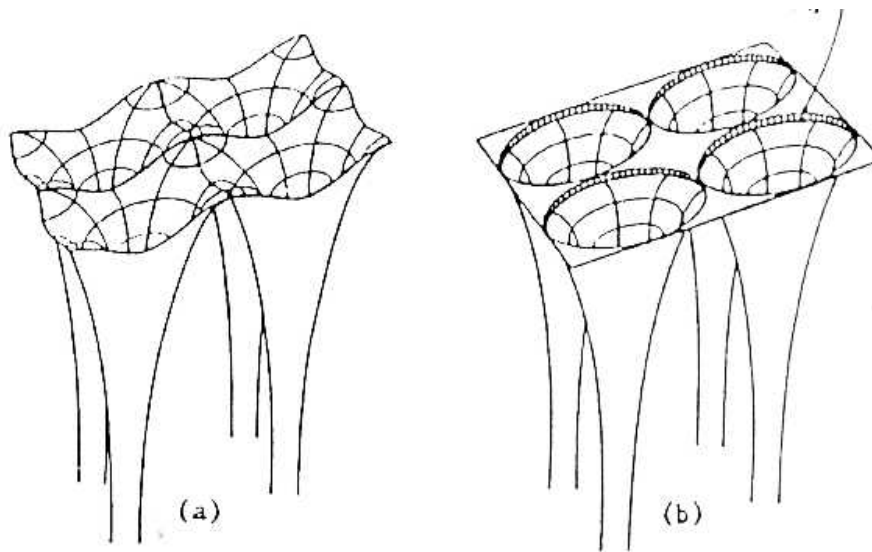
$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-37})$$

$O((\varepsilon - E_l)^2)$  dénote l'erreur quadratique commise.

Dans cette méthode, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction et l'énergie, est de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$ , respectivement. Les ondes planes augmentées linéairement (LAPW) forment une bonne base sous un intervalle d'énergie relativement large. Ainsi que, toutes les bandes de valence peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de  $E_l$ . Dans le cas où ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, où la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre).



**Figure II 10 :** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques (I) et en région interstitielle (II).



**Figure II.11:** Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions:  
(a) potentiel total et (b) potentiel muffin-tin.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

Dans la méthode LAPW, les énergies de bandes aux points  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

Le problème d'asymptote dans LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale qui assure le non découplage des ondes planes et les secteurs locaux, en comparaison avec la méthode APW.

La base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à la base de la méthode APW à l'intérieur de la sphère, parce que les APW's possèdent plus de liberté variationnelle que les APW's ou le paramètre  $E_l$  est pris fixe au lieu d'être variationnel.

### II.7.2 Le rôle de la linéarisation

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies  $E_l$ . La méthode LAPW dérive de la méthode APW, elle se réduit à la méthode APW lorsque  $E_l$  est égale à la valeur de l'énergie  $\varepsilon$ , en plus comme on l'a dit dans le paragraphe précédent, les erreurs commises sur la fonction d'onde sont de l'ordre de  $O(\varepsilon - E_l)^2$  et sont de l'ordre de  $O(\varepsilon - E_l)^4$  sur les bandes d'énergies, ce qui indique que, le meilleur choix du paramètre  $E_l$  doit être au centre de la bande pour assurer de bons résultats. Par ailleurs on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et on sélectionne par la suite le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Cependant, les fonctions d'ondes augmentées  $U_l(r)Y_{lm}$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$  sont orthogonales à chaque état du cœur, et elles sont strictement confinées dans la sphère LAPW. Malheureusement cette condition n'est pas satisfaite, sauf dans le cas où les états du cœur ne possèdent pas le même nombre azimutal  $l$ . Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode LAPW sont sensibles au choix du paramètre  $E_l$ . Le problème très fréquent rencontré dans cette méthode, c'est lorsqu'il y a chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [34], ceci introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes (*the ghost band*).

Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans les sphères. La solution idéale pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, c'est de mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

## II.8 Représentation de la densité de charge et du potentiel

### II.8.1 Introduction

L'efficacité de la méthode LAPW se base surtout sur le choix des représentations des fonctions d'ondes dans les différentes régions. En particulier, le développement des harmoniques sphériques sur grille radiale à l'intérieur de la sphère et des ondes planes à l'extérieur de la sphère. Avec ce choix, la méthode devient très adaptée aux calculs des systèmes à plusieurs électrons (all-électron) (non-pseudopotentiel). Cependant, la variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation rapide de la densité de charge et du potentiel, ce qui donne une meilleure flexibilité de ces derniers.

La solution dans la méthode LAPW consiste à utiliser une représentation duale en ce qui concerne la charge, le potentiel et les fonctions d'ondes. Le développement des ondes planes est utilisé dans la région interstitielle et le développement des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Ceci devra conduire à un nombre limité de paramètres. Notons que la limite des ondes planes pour la densité a besoin d'être deux fois plus petite que celle des fonctions d'ondes. Par conséquent, la symétrie est utilisée pour réduire le nombre de paramètres à stocker. Afin de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonien on a les symétries employées sont :

- (1) à l'intérieur des sphères la densité a la symétrie du site
- (2) la densité interstitielle a la symétrie du groupe d'espace
- (3) la densité est une quantité réelle
- (4) les densités à l'intérieur des atomes, reliées par l'opération de symétrie (atomes équivalents) sont identiques à part celle de la rotation.

Ceci est réalisé en utilisant des développements adaptés à la symétrie, des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

### II.8.2 Construction des étoiles (STARS)

Les étoiles  $\Phi_s$  dans la région interstitielle sont définies par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG \cdot (r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m e^{iR_m G \cdot r} \quad (\text{II-38})$$

$R$  : sont les composantes de rotation des opérations du groupe d'espace  $\{R | t\}$ .

$N_{op}$  : est le nombre des opérations du groupe d'espace.

$m_s$  : est le nombre d'ondes planes indépendantes dans l'étoile, et qui doit être inférieur à  $N_{op}$ .

$\varphi$  : est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

On peut noter par la suite que:

- (1) une onde plane donnée apparaît seulement dans une étoile à cause des propriétés du groupe.
- (2) pour les réseaux de haute symétrie, il y a plus d'étoiles (stars) que d'onde planes.
- (3) tous les composants de l'étoile possèdent le même  $|G|$
- (4) n'importe quelle fonction qui a la symétrie du réseau peut être développée en étoiles.
- (5) les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3 r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II-39})$$

$\Omega$  est le volume de la cellule unité.

Les étoiles sont construites comme le montre la figure (II-12).

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à  $G_{\max}$  et qui vérifie la condition  $|G_i| \leq G_{\max}$  est construite dans l'espace réciproque. Après examiner les  $G_i$ , on les classe dans les listes suivant leur longueur (on note que tous les éléments de l'étoile ont la même longueur). La liste est divisée en sub-listes qui contient des ondes planes de même longueur, et qu'elles ont subdivisées à leur tour en liste des ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les étoiles  $\Phi_s$ .

Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérateurs du groupe d'espace.

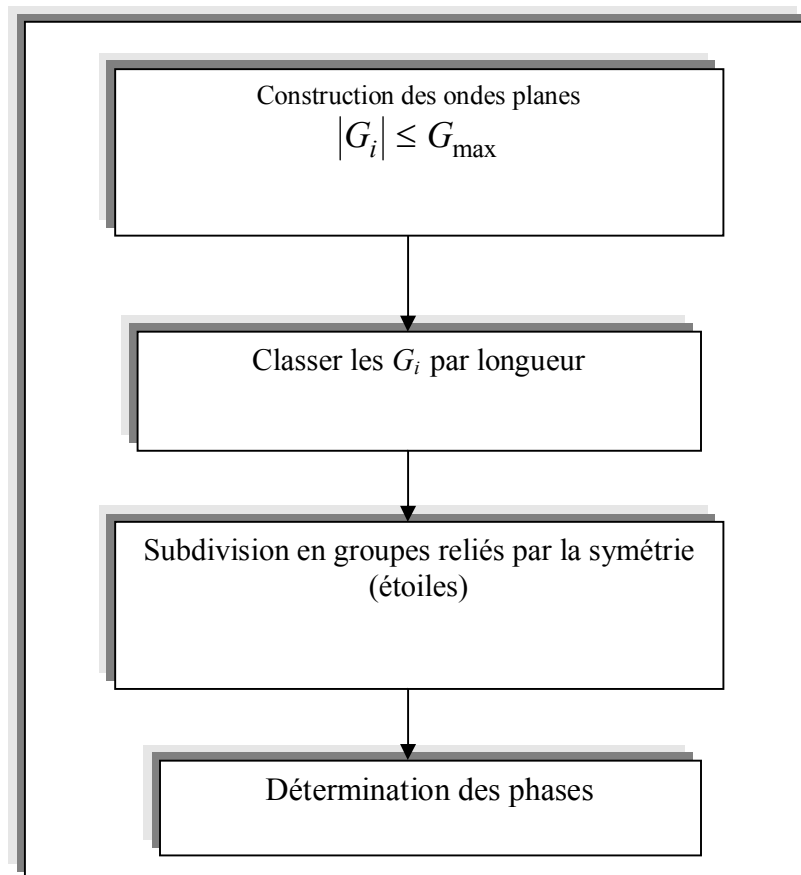
$$\{R | t\} r' = R r + t \quad (\text{II-40})$$

à partir de l'équation (II-9) on a :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRG.t} \quad (\text{II-41})$$

Dans l'équation (II-41), la somme est sur toute les opérations du groupe d'espace qui transforment le représentatif (G) à (RG). Pour les réseaux qui ont une inversion de symétrie, l'origine de la cellule unité peut être choisit sur le site d'inversion, et dans ce cas, les phases sont choisies de telle façon que les étoiles  $\Phi_s$  soient des fonctions réelles et par conséquent, les coefficients de  $\Phi_s$  pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Par contre, dans le cas des réseaux qui ne contiennent pas l'inversion de symétrie, ceci est impossible, car l'étoile  $\Phi_s$  qui contient G ne peut contenir  $-G$ , et par conséquent, les coefficients de l'expansion de

l'étoile sont plus complexes. Ceci complique certaines opérations nécessaires pour construire le potentiel et symétriser la densité de charge.



**Figure II.12:** Construction des étoiles.

### II.8.3 Le développement de l'harmonique du réseau

Comme on a mentionné avant, les harmoniques du réseau  $K_v$  sont les harmoniques sphériques symétrisées utilisés pour les représentations de la sphère, tout comme les étoiles utilisées pour les représentations interstitielles. Cependant, contrairement aux étoiles, les harmoniques du réseau sont référencés au centre de la sphère en question, parce qu'ils sont construits en utilisant la symétrie du site (les opérations qui laissent la position atomique invariante) plutôt que la haute symétrie du groupe d'espace.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m c_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II-42})$$

$R_\alpha$  est la position du centre de l'atome  $\alpha$ . La somme est sur les  $m$  plutôt que sur  $l$  et  $m$ , car les rotations de  $Y_{lm}$  ne se couplent pas à  $l$ .

Pour déterminer les coefficients  $c_{v,m}$ , il faut que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes sous les opérations de rotations correspondantes aux sites de symétrie et en plus il faut qu'elles soient orthonormales. Les  $K_v$  sont construits suivant la procédure présentée sur la figure (II-13), et en utilisant la matrice de rotation suivante:

$$D(R) \equiv (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-43})$$

$\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles d'Euler.

$p$  dénote le déterminant de R qui peut prendre deux valeurs (1 ou -1).

Notons que l'harmonique du réseau  $l = 0$  est toujours présent et possède seulement un coefficient. Ceci est avantageux, car la composante sphérique qu'elle représente peut être calculée séparément, et aussi la densité de charge et le potentiel sont presque sphérique au voisinage du noyau (à l'intérieur de la sphère), et par conséquent, les composantes  $l \neq 0$  peuvent être négligés.

Dans l'expression (II-10),  $D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma)$  sont donnés par:

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II-44})$$

$$\text{Avec } d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} \times \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{2t+m'-m} \quad (\text{II-45})$$

où  $a = 2l+m-m'-2t$  et  $b = 2t+m'-m$

La somme sur  $(t)$  est limité aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Dans le but d'obtenir des harmoniques du réseau, on applique les rotations aux harmoniques sphériques réelles et on somme sur les opérations R de la symétrie du site.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R \left[ D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R) \right] & M \geq 0 \\ \sum_R i \left[ D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R) \right] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II-46})$$

Les  $C^M$  sont les coefficients orthogormalisés de Gramm-Schmidt, et ont une norme nulle. La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau dans une maille radiale discrète  $r_i$ , notons aussi que la même maille radiale est utilisée pour les fonctions d'ondes. Une représentation exacte nécessite à la fois un nombre suffisant d'harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense (possédant un pas très petit), le choix pratique pour cette dernière est la maille logarithmique.

$$r_{j+1} = r_i e^{\delta_x} \quad (\text{II-47})$$

$r_{im} = R_\alpha$  représente le dernier point de la maille, un degré de convergence est typiquement atteint avec  $\delta_x \approx 0.03$ . L'utilisation des mailles logarithmiques est particulièrement pratique pour l'intégration des équations différentielles comme par exemple l'équation radiale de Schrödinger, parce que si

$$r = \exp(x) \text{ cela signifie } dr = r dx.$$

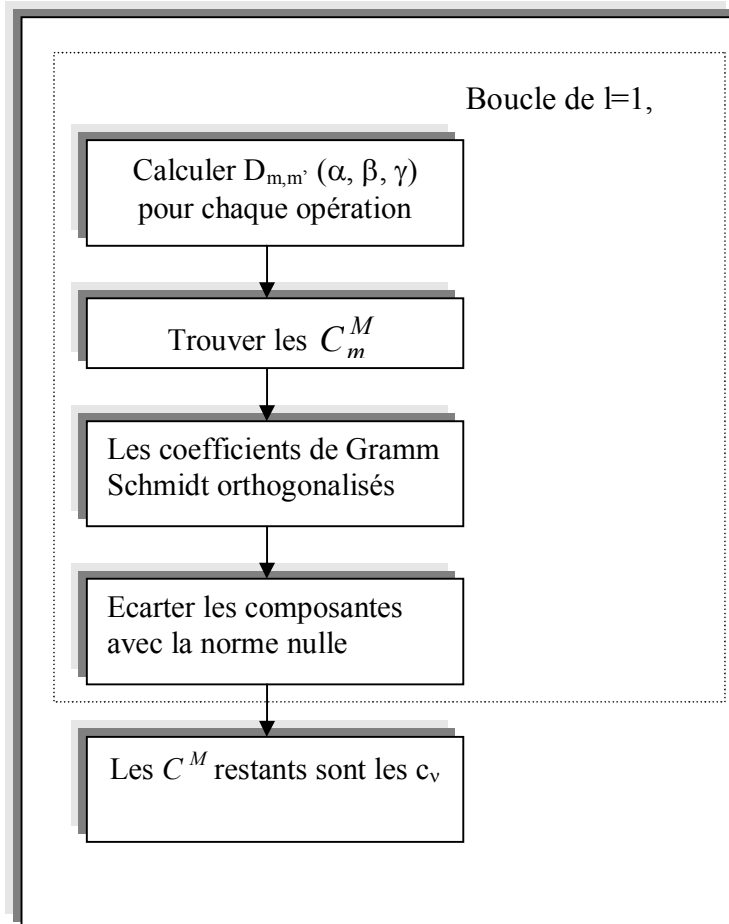


Figure II.13: La construction des harmoniques du réseau

## II.9 La solution de l'équation de poisson

Le potentiel utilisé dans les équations de KS [36] comprend un terme d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  et un terme Coulombien  $V_c(r)$  qui est la somme du potentiel de Hartree

$V_H(r)$  et le potentiel nucléaire.  $V_c(r)$  est déterminé via l'équation de Poisson (en unités atomiques  $e^2 = 1$ ).

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-38})$$

Avec les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être calculée :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-39})$$

La procédure illustrée sur la figure (II-14) est connue sous le nom de la méthode du pseudo-charge. Les multi-pôles de la densité de charge interstitielle sont calculées par l'expression :

$$q_{lm} = \sum_v c_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II-50})$$

$\rho_v(r)$  : l'harmonique du réseau

$r$  est la coordonnée radiale  $|r - r_\alpha|$ ,  $r_\alpha$  est la position de la sphère en question et  $R_\alpha$  est le rayon de la sphère correspondant. Les multi-pôles d'ondes planes  $q^{pw}$  sont calculés à partir de développement de la fonction de Bessel.

$$e^{iG \cdot r} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II-51})$$

L'intégrale exigée est:

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

La pseudo-charge ainsi construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais qui a les mêmes multi-pôles à l'intérieur de chaque sphère tout comme la vraie densité de charge sphérique. Ceci est réalisé par l'ajout des fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont des multi-pôles égaux à la différence entre les multi-pôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originales. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisis avec une forme polynômiale.

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II-53})$$

$r$  est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a (N-1) dérivés continus. En utilisant l'expansion de la fonction de Bessel (II-51), les moments multipolaires  $\tilde{q}_{lm}$  s'écrivent sous la forme :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l + 3/2)\Gamma(N + 1)}{2\Gamma(l + N + \frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l + 1)!!}{(2l + 2N + 3)!!} \quad (\text{II-54})$$

En 1982, Weinert [37] a trouvé que la convergence de la transformée de Fourier dépend de N et présente une table donnant des valeurs optimales. En pratique, on prend  $N \approx 1/2R_\alpha G_{\max}$  ou  $G_{\max}$  est le vecteur d'onde maximum dans la représentation interstitielle. Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle  $V_{pw}$  peut être calculé en utilisant directement l'équation (II-50). Le problème qui se pose, c'est l'intégration l'équation de poisson dans chaque sphère avec une vraie densité de charge. Puisque le potentiel interstitiel est correct sur les surfaces des sphères, les conditions aux limites sont connues et il est convenable d'intégrer dans l'espace réel. La procédure consiste à utiliser l'équation (II-52) pour déterminer  $V_{pw}$  sur les limites de la sphère dans le développement des harmoniques du réseau. Ceci peut être réaliser efficacement parce que les  $K_v$  sont orthonormaux. Ainsi si :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(\hat{r}) \quad (\text{II-55})$$

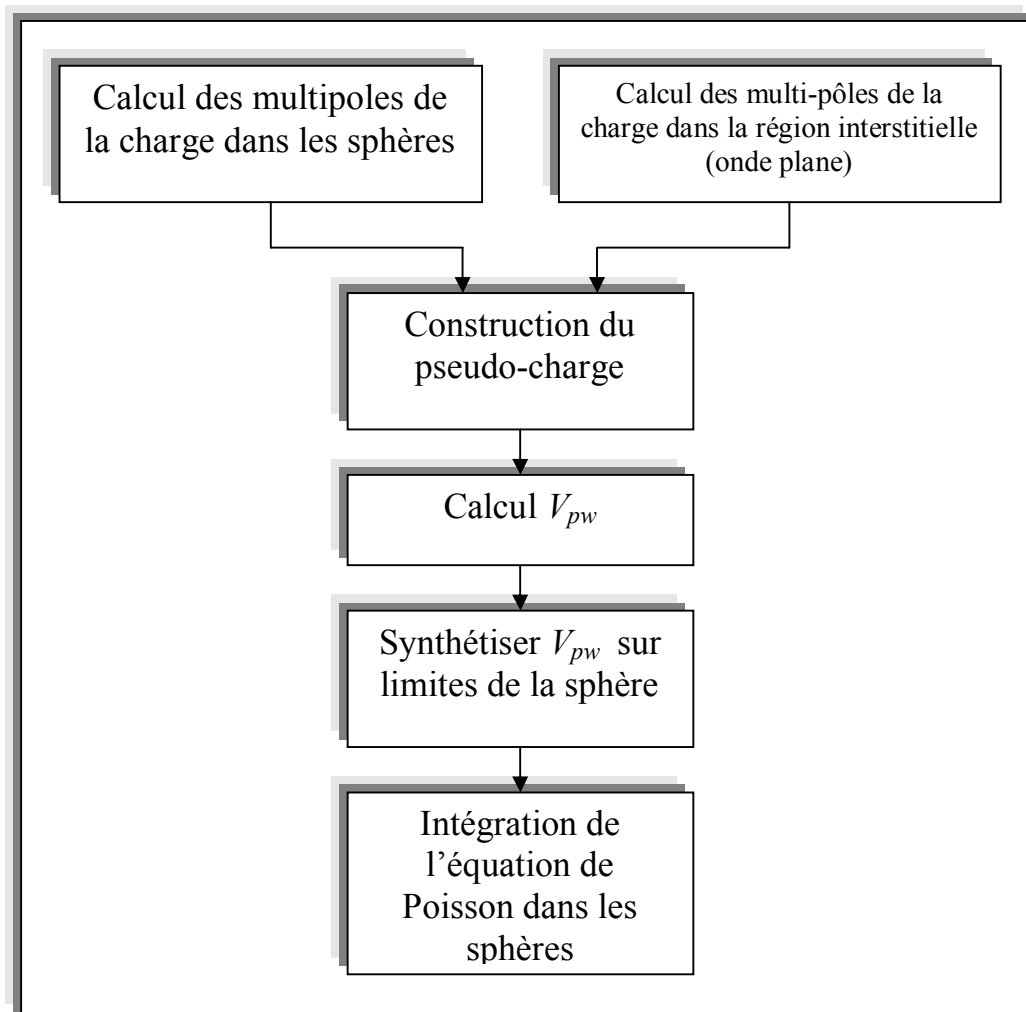
$$\text{alors} \quad V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-56})$$

Où  $l$  correspond à  $K_v$ . En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et il est donné par : (II-57)

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l + 1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} \rho_v(r') \right\} \\ - \frac{4\pi r^l}{(2l + 1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r').$$

Où R est le rayon de la sphère,  $\rho_v(r)$  sont les parties radiales du développement des harmoniques du réseau de la densité de charge, et le potentiel est en unités atomiques.

Pour  $l = 0$  la charge nucléaire est comprise dans  $\rho_0$ . Ceci entraîne à ajouter la contribution nucléaire au potentiel de Coulomb.



**Figure II.14 :** Solution de l'équation de poisson en utilisant la méthode de la pseudo-charge.

### II.10 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation [38-39] peut être résolu en utilisant l'approximation de la densité locale [40-41] (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [33-42]. Ce potentiel qui est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire, est calculé dans l'espace réel où il est diagonale. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, pour calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  et le transformer par la suite dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée dans la figure II. 15).

Dans le cas des matériaux magnétiques, on généralise la procédure de calcul avec l'introduction de spin polarisé, en transformant les deux densités de spin haut (up↑) et de spin bas (down↓) dans l'espace réel, on calcule ensuite les deux composantes de  $V_{xc}(r)$ , et on les transforme par la suite dans la représentation LAPW.

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformé de Fourier rapide [29] (en utilisant la méthode de la transformée de Fourier rapide FFT). Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation étoile (star) de la charge interstitielle en utilisant l'équation (II-39). Le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  est calculé à chaque point de la maille. La FFT est encore utilisée pour transformer  $V_{xc}(r)$  de l'espace réel à la représentation d'onde plane, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Un schéma similaire est utilisé à l'intérieur des sphères, excepté pour les transformations qui sont différentes à cause des différentes représentations de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà sur la grille de l'espace réel, on n'a besoin d'aucune transformations pour ces coordonnées, et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale tabulée. Ainsi, les transformations se font dans la représentation harmonique et la grille de l'espace réel. La transformation direct de  $K_v$  dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (II-43) à chaque point, (les valeurs de  $K_v$  sont calculés sur chaque point de la grille radiale). La transformation inverse pour obtenir la représentation de  $V_{xc}$  en harmoniques du réseau est déterminée comme le montre la figure (II-16).

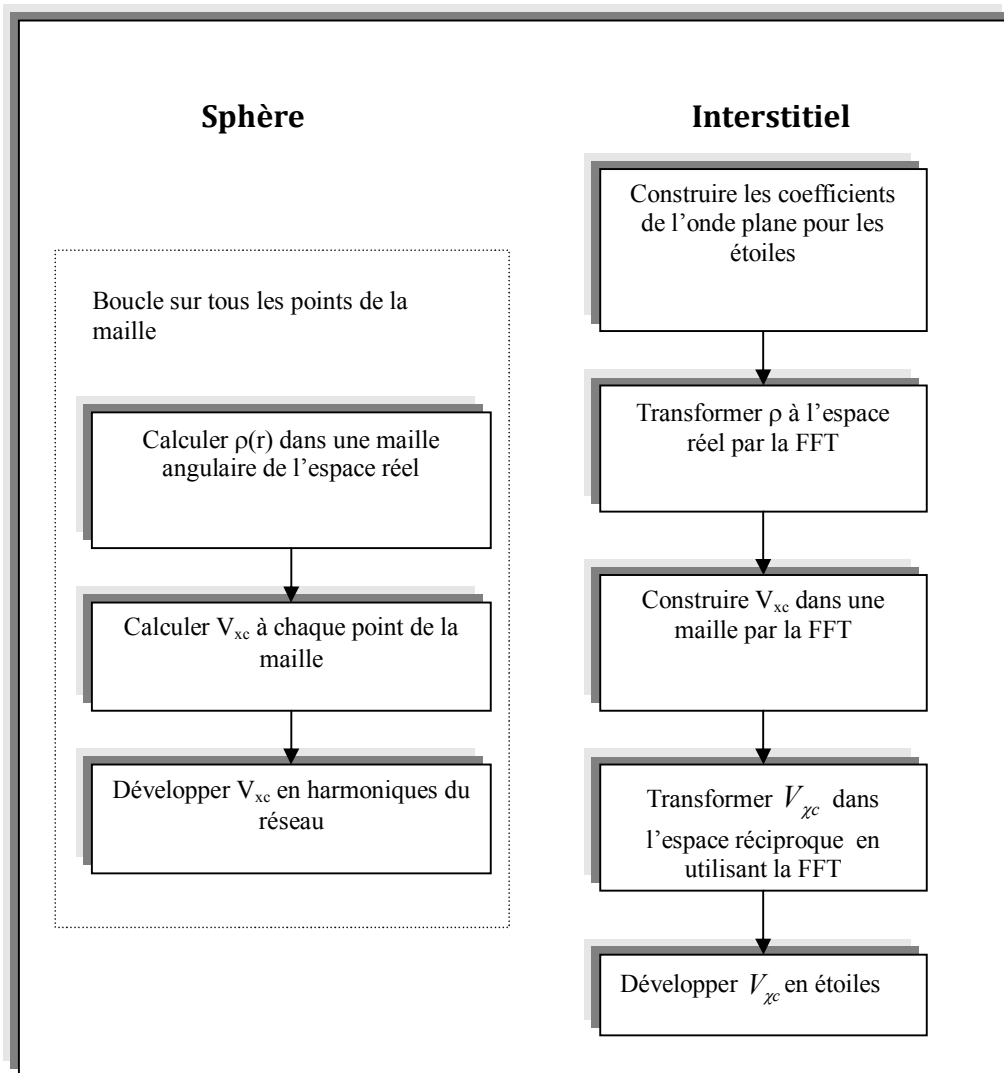


Figure II.15 : Le potentiel d'échange et de corrélation

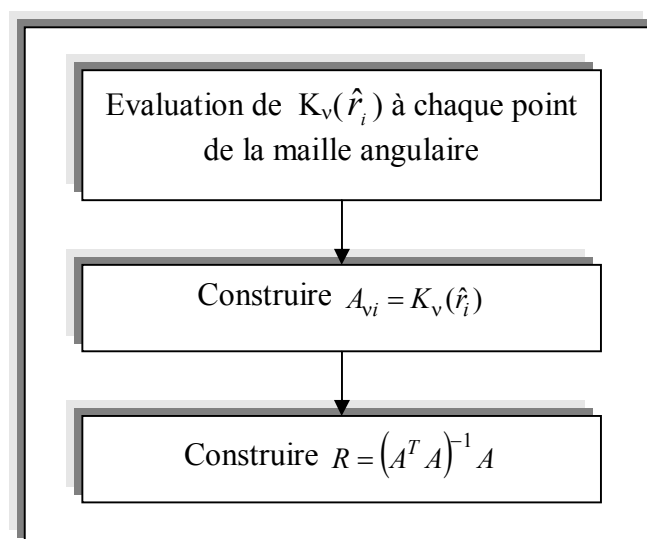


Figure II.16 : L'utilisation de  $A^T$  et  $R$  pour la transformation des harmoniques du réseau vers l'espace réel et vice versa

## II.11 La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

### II.11.1 Introduction

Nous avons montré précédemment que, dans la méthode LAPW les fonctions de base sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères avec des conditions aux limites pour les fonctions  $u_l(r)$  et leurs dérivées premières  $u_l'(r)$  (soient continus à la limite de la sphère), et à l'extérieur des sphères ces fonctions sont des ondes planes. Donc la synthèse des fonctions de base des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) consiste à déterminer :

- (1) les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$
- (2) les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites permettent de déterminer les moments angulaires de coupure  $l_{max}$  pour la représentation des sphères en terme du rayon d'onde plane  $G_{max}$ .

Ceci peut être réalisé en notant que pour un  $l_{max}$  donné il permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœud de  $2 l_{max}$  le long d'un grand cercle autour de la sphère par exemple à une distance de  $2\pi R_\alpha$ , où  $l_{max}/(\pi R_\alpha) \text{noeuds}/a_0$  en unité atomique. D'un autre côté,  $G_{max}$  correspond aux ondes planes avec  $G_{max}/\pi \text{noeuds}/a_0$ , cette égalité, suggère le critère,  $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ , qui marche bien en pratique. Les calculs LAPW convergent généralement pour une valeur de  $R_\alpha G_{max}$  dans l'intervalle 7.5 - 9, ce qui nécessite un  $l_{max} \approx 8$ .

### II.11.2 La construction de fonctions radiales

Dans le cas des fonctions radiales non relativistes, les  $U_{lm}(r)$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger dans un potentiel cristallin sphérique ( $E_l$  est fixe) :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II-58})$$

Où  $V(r)$  est la partie radiale de l'harmonique du réseau ( $l = 0$ ) et la condition au limite qu'on doit vérifiée est  $r U_l(0) = 0$ . La dérivé par rapport à l'énergie en fonction de  $U_l(r)$  s'écrit sous la forme suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II-59})$$

Ces équations différentielles doivent être résolues sur une maille radiale, en utilisant par exemple la méthode standard du prédicteur-correcteur. Cependant puisque l'équation (II-59) est linéaire, la norme de  $U_l(r)$  est indéterminée, et  $\dot{U}_l + cU_l$  est aussi une solution avec  $c$  une constante arbitraire. En effet, il est pratique d'appliquer la normalisation suivante :

$$\int_0^{R_a} [r U_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-60})$$

Et l'orthogonalisation de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  se fait par:

$$\int_0^{R_a} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-61})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}_l$  ( $\|\dot{U}_l\|$ ) fournit une indication sur l'intervalle d'énergie sur laquelle la linéarisation de l'énergie sera une bonne approximation. En particulier, les erreurs de la linéarisation sont acceptables pour la plupart des grandeurs lorsque la condition  $\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1$  est vérifiée, où  $E_l$  est le paramètre d'énergie et  $\varepsilon$  l'énergie des bandes (dans les calculs de l'énergie totale, par exemple, le critère doit être satisfait pour les états occupés) [24].

Plusieurs options sont disponibles :

- (1) la division de l'intervalle de l'énergie en plusieurs fenêtres et traiter séparément chaque fenêtre avec un  $E_l$  approprié aux états
- (2) la relaxation de la linéarisation en utilisant l'extension d'orbitales locales (méthode quadratique)
- (3) La réduction de la taille des sphères, c'est à dire, en réduisant la norme  $U_l(r)$ .

Les deux premières options sont généralement utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode LAPW impose des difficultés pour diminuer la taille des bases utilisées, où la troisième méthode peut être un bon remède.

### II.11.3 Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique devient importante, en d'autres termes, cet effet est important dans les éléments lourds qui possèdent un nombre atomique élevé. Les bandes d'énergie dans les solides sont petites, ce qui signifie

que les effets relativistes peuvent être introduits seulement dans les régions où le potentiel est négatif (au voisinage du noyau le potentiel est fortement négatif), mais ces effets sont généralement négligés dans la région interstitielle. Donc, on peut dire que les modifications sont introduites seulement au niveau des fonctions radiales à l'intérieur des sphères atomiques, et par conséquent sur les composantes de l'hamiltonien correspondant.

Ces modifications sont introduites en utilisant les équations de Dirac au lieu de l'équation de Schrödinger, c'est à dire remplacer les équations (II-59) et (II-60) par l'équation correspondante de Dirac et sa dérivé par rapport à l'énergie, tout en gardant les termes relativistes qui évaluent la contribution des sphères à des éléments de la matrice Hamiltonienne. A ce stade, il est pratique de négliger les effets spin-orbite, et le traitement devient scalaire relativiste, appelé aussi semi-relativiste (*en utilisant les équations de Dirac mais en négligeant le couplage spin-orbite*), Koelling et al (1977) [28-29-43] ont présenté une technique pour résoudre les équations de Dirac dans un potentiel sphérique dans lequel les effets spin-orbites sont initialement négligés, mais peuvent être incorporés par la suite.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_{\kappa} \chi_{\kappa\mu} \\ -if_{\kappa} \sigma_r \chi_{\kappa\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-62})$$

Où  $\kappa$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{\kappa\mu}$  représente les deux composantes spin-orbite, la coordonnée radiale a été supprimée.

Koelling et Harmon [29] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_{\kappa} = \frac{1}{2Mc} g'_{\kappa} \quad (\text{II-63})$$

avec 
$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - V) \quad (\text{II-64})$$

où  $g'_k$  est la dérivée radiale de  $g_k$ ,  $m$  est la masse et  $c$  est la vitesse de la lumière. Au niveau de l'énergie  $E$ , et en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite en fonction des nombres quantiques habituels  $lm$  comme suit :

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( g_l Y_{lm} \chi_s \right) \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma_r L \end{bmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (\text{II-65})$$

Où  $\chi_s$  est la composante spin-orbite non relativiste. En posant  $P_l = rg_l$  et  $Q_l = rc\phi_l$  les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P_l' = 2MQ_l + \frac{1}{r}P_l \quad (\text{II-66})$$

et

$$Q_l' = -\frac{1}{r}Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-67})$$

Ces équations peuvent être résolues numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec les conditions aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{\left[ l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2 \right]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-68})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant le terme  $(-V'/4M^2c^2)(\kappa + 1)P$  au membre droit de l'équation (II-38). La dérivé par rapport à l'énergie est similaire au cas non-relativiste.

$$\dot{P}_l' = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II-69})$$

Et

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[ \frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-70})$$

Les composants  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminés en utilisant les définitions de  $P_l, Q_l$  et  $\phi_l$ .

Les deux composants sont utilisés pour le calcul de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $U^2$  dans l'équation (II-61) est  $g^2 + f^2$ .

#### II.11.4 Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$

Comme mentionné précédemment, les fonctions d'ondes de base de la méthode LAPW sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues jusqu'aux premières dérivées aux limites de la sphère. En vérifiant ces conditions, on peut déterminer les coefficients  $a_{lm}(k + G)$  et  $b_{lm}(k + G)$  des ondes planes. Dans le but de réaliser ceci, il faut utiliser :

- (1) la valeur et le dérivé radial de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (équation (II-52))
- (2) la valeur et la dérivé radiale de  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  à la limite de la sphère.

La continuité des composants  $lm$  à  $l = l_{\max}$  assure que la dérivé angulaire est continu à  $l_{\max-1}$

Dans le cas où il y a deux atomes par cellule unitaire (reliés par la symétrie) par exemple dans le cas de la structure diamant où la cellule unité contient deux atomes équivalents, il est pratique de ne pas utiliser le système des coordonnées globales pour le  $Y_{lm}$ . Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle  $R$  (équation (II-41)) de l'opération du groupe d'espace qui génère les atomes équivalents en question à partir des atomes représentatifs. Puisque la représentation des harmoniques sphériques subit aussi une rotation, ceci simplifie la construction et la symétrisation de la densité de charge et l'opération du composant non-sphérique de l'hamiltonien dans les sphères.

Ainsi on obtient :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r_\alpha} \quad (\text{II-77})$$

$$\times \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_\alpha))$$

qui est réécrite en termes de facteurs de structures  $F_{lm,\alpha}(K+G)$  comme : (II-72)

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha))$$

Où  $r_\alpha$  et  $R_\alpha$  sont la position et le rayon de la sphère, respectivement. Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement contenue dans l'argument de la fonction de Bessel, et donc la dérivé radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient  $j_l'$  à la place de  $j_l$ .

Les fonctions de base pour  $r$  à l'intérieur de la sphère  $\alpha$  sont données par: (II-73)

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \times [a_{lm} U_l(|r-r_\alpha|) + b_{lm} \dot{U}_{lm}(|r-r_\alpha|)]$$

En utilisant les conditions d'adaptation, on peut déterminer  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$ , et le système à résoudre devient linéaire de dimension  $2 \times 2$ .

## II.12 Le calcul de la densité de charge de valence

La densité de charge de valence comprend deux composantes: la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge des sphères représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.

### II.12.1 La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par:

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_s a_s \Phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} & (II-74) \\ &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G', k, j}^* \phi_{G, k, j} e^{i(G-G') \cdot r} \end{aligned}$$

Où  $r$  est limité à l'interstitiel, les  $a_s$  sont les coefficients de l'étoile, les  $C_G$  sont les coefficients des ondes planes correspondantes, les  $\phi_{G, k, j}$  sont les coefficients des vecteurs propres de bande,  $j$  sont les indices des bandes,  $W$  est le poids qui inclue à la fois le poids du point  $k$  et le facteur d'occupation ( le facteur de Fermi ) et la somme sur  $k$  est sur toute la zone de Brillouin. La procédure de calcul des  $a_s$  qui spécifie la densité de charge interstitielle est illustrée dans la figure (II-17).

Les  $a_s$  sont formés à partir de :

$$a_s = \sum_m \varphi_m^* C_G \quad (II-75)$$

Où les  $\varphi_m$  sont les phases (voir équation II-38) et la somme est sur tous les l'étoiles.

Finalement, la double somme sur  $G$  et  $G'$  qui apparaît dans la dernière équation de (II-74) peut être évitée en transférant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel et ceci à travers la FFT.

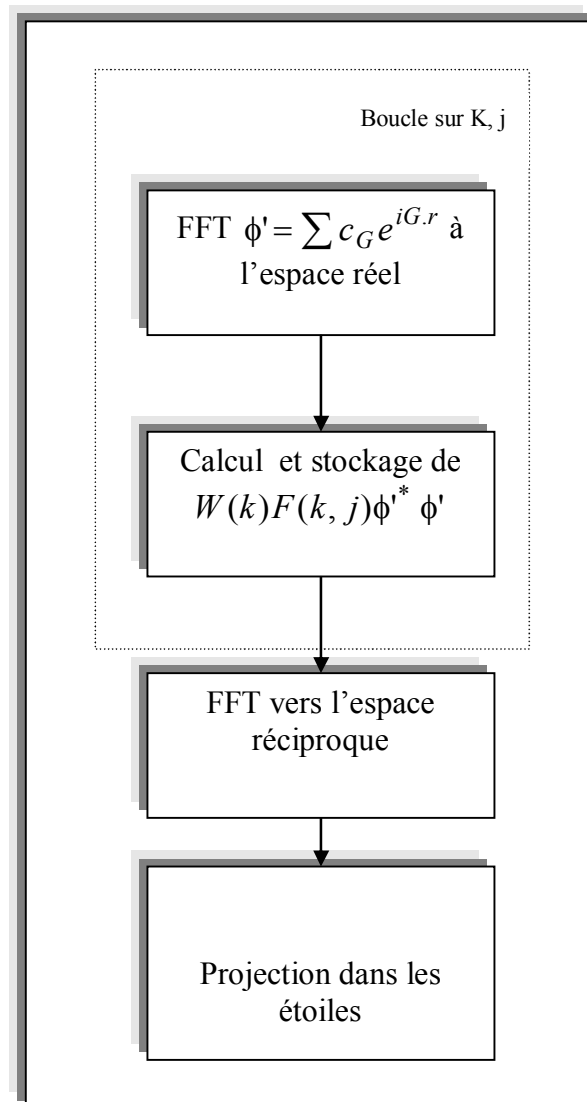


Figure II.17 : Calcul de la densité de charge interstitielle.

### II.12.2 La densité sphérique

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \sum_{\nu} \rho_{\nu}(r) K_{\nu}(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \quad (\text{II-76})$$

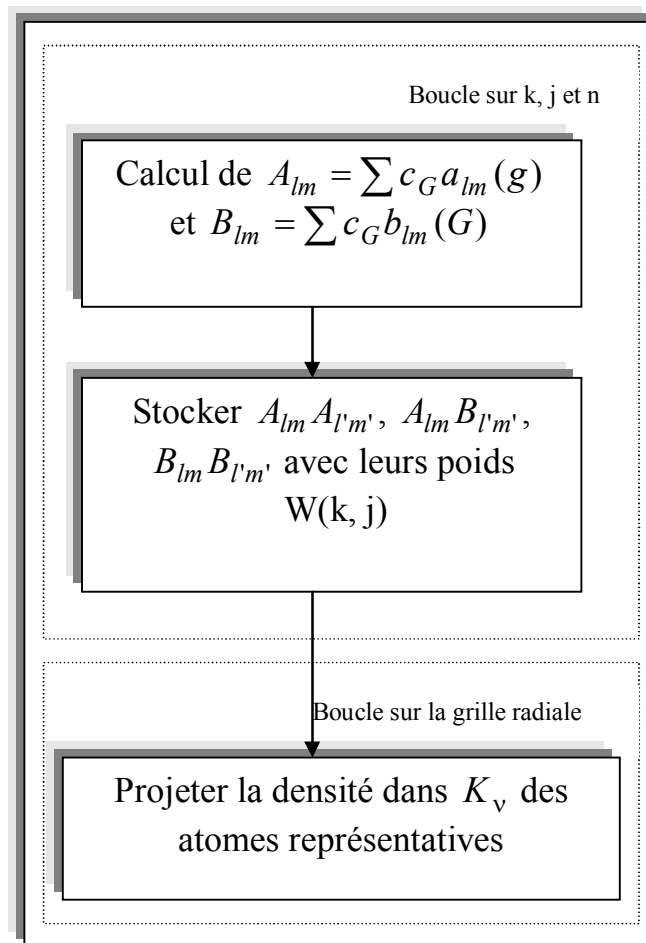
$$\left\{ a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \right. \\ b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + \\ a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + \\ \left. b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \right\} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$$

La densité de charge dans les sphères est déterminée dans les mailles radiales par les coefficients de développement des harmoniques du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin.

La projection  $P_v$  du terme  $Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)$  dans  $K_v$  est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v,m-m'}^* G_{l'l,m'mm-m'} \quad (\text{II-77})$$

Où les  $C_{v,m}$  sont comme dans l'équation (II-50) et l'indice de l'atome est supprimé. Le procédé de calcul est montré sur la figure (II-18).



**Figure II.18:** Détermination de la charge de la sphère

### II.13 La synthèse de l'Hamiltonien et des matrices de chevauchement

Les éléments de matrices de chevauchement  $S_{GG'}$  et l'Hamiltonien  $H_{GG'}$  sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-78}) \quad \text{et} \quad H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-79})$$

La forme de la matrice de chevauchement  $S_{GG'}$  peut être décomposée en deux composantes, interstitielle et sphérique, de même l'Hamiltonien  $H_{GG'}$  est décomposé en deux termes, sphérique (énergie cinétique plus la partie  $l=0$  du potentiel) et non sphérique.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-80})$$

$$\text{Et} \quad H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+k)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-81})$$

$T$  est l'opérateur de l'énergie cinétique, les  $S_{\alpha}(G, G')$  sont les conditions de chevauchement des sphères,  $\alpha$ ,  $H_{\alpha}(G, G')$  sont les contributions sphériques correspondants à l'Hamiltonien,  $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$  sont les contributions du potentiel  $l \neq 0$ , et  $\Theta(r)$  c'est la fonction pas, elle est définie égale à zéro à l'intérieur de la sphère et égale à l'unité dans la région interstitielle.

### II.14 Potentiel total et la densité de charge

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique bien dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Ainsi dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-82})$$

$r$  est pris à l'origine de la cellule unité.

## II.15 La structure du programme

Dans ce travail on a utilisé la méthode LAPW, et exactement le code WIEN2k qui est une implémentation de cette méthode. Ce code est développé par une équipe de l'université d'Autriche sous la direction du professeur P. Blaha, K. Schwarz et P. Sorantin.

### II.15.1 Les mots clés :

Cristal, la méthode des ondes planes augmentées (LAPW), structure de bandes, le gradient du champ électrique, la densité de charge électronique (du spin), l'énergie totale, constantes d'élasticités, optiques.

### II.15.2 La méthode de la solution :

Les orbitales de Kohn et Sham sont développées dans une base d'onde plane linéairement augmentée qui est utilisée dans la construction des équations séculaires généralisées (i.e. inclus même la base de la matrice de chevauchement) à partir d'un potentiel de départ qui est la superposition des potentiels atomiques tronqué au rayon muffin-tin (le rayon des sphères non chevauchées centrées à chaque site nucléaire). La diagonalisation produit les premières valeurs propres à chaque point  $k$  de la zone de Brillouin. Les densités du spin sont construites par la suite. A partir desquelles de nouveaux potentiels sont obtenus par la combinaison des multipôles, Fourier, et des techniques numériques pour résoudre l'équation de Poisson. Donc, une nouvelle matrice séculaire est générée. Ce type est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une certaine condition de convergence. La correction relativiste peut être incluse pour les états du cœur et approximativement pour les états de valence (correction scalaire relativiste).

### II.15.3 Sommaire de la structure du programme :

Dans ce qui suit, on donne un bref sommaire sur la structure du programme *Wien*, Ce code est constitué de plusieurs programmes tel que le *Lstart*, qui est une modification du code *LSDA* utilisé dans la génération du potentiel de départ (potentiel atomique superposé). A partir de ce dernier, un calcul self-consistent est effectué :

- 1- Calculer la densité atomique superposée
- 2- *LAPW0* : Générer le potentiel à partir des densités calculées en 1
- 3- *LAPW1* : Calculer les valeurs et les vecteurs propres.
- 4- *LAPW2* : Calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- 5- *LCORE* : Calculer les états et la densité du cœur.

**6- MIXER** : Mélanger les densités résultante et la densité d'entrée, et vérifier le critère de convergence. Le même cycle est répété chaque fois, jusqu'à ce que les critères de convergence soient satisfaites.

#### II.15.4 Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II.19).

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

**LSTART** : C'est une version modifiée du code LSDA de Desclaux . Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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

**KGEN** : Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brouillon.

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

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPW0** : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel  $V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}$ ,  $V_{\chi_c}$  et  $V_{total} = V_{coul} + V_{\chi_c}$ .

**LAPW1** : Dans ce programme, la matrice  $H$  de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement  $S$  sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

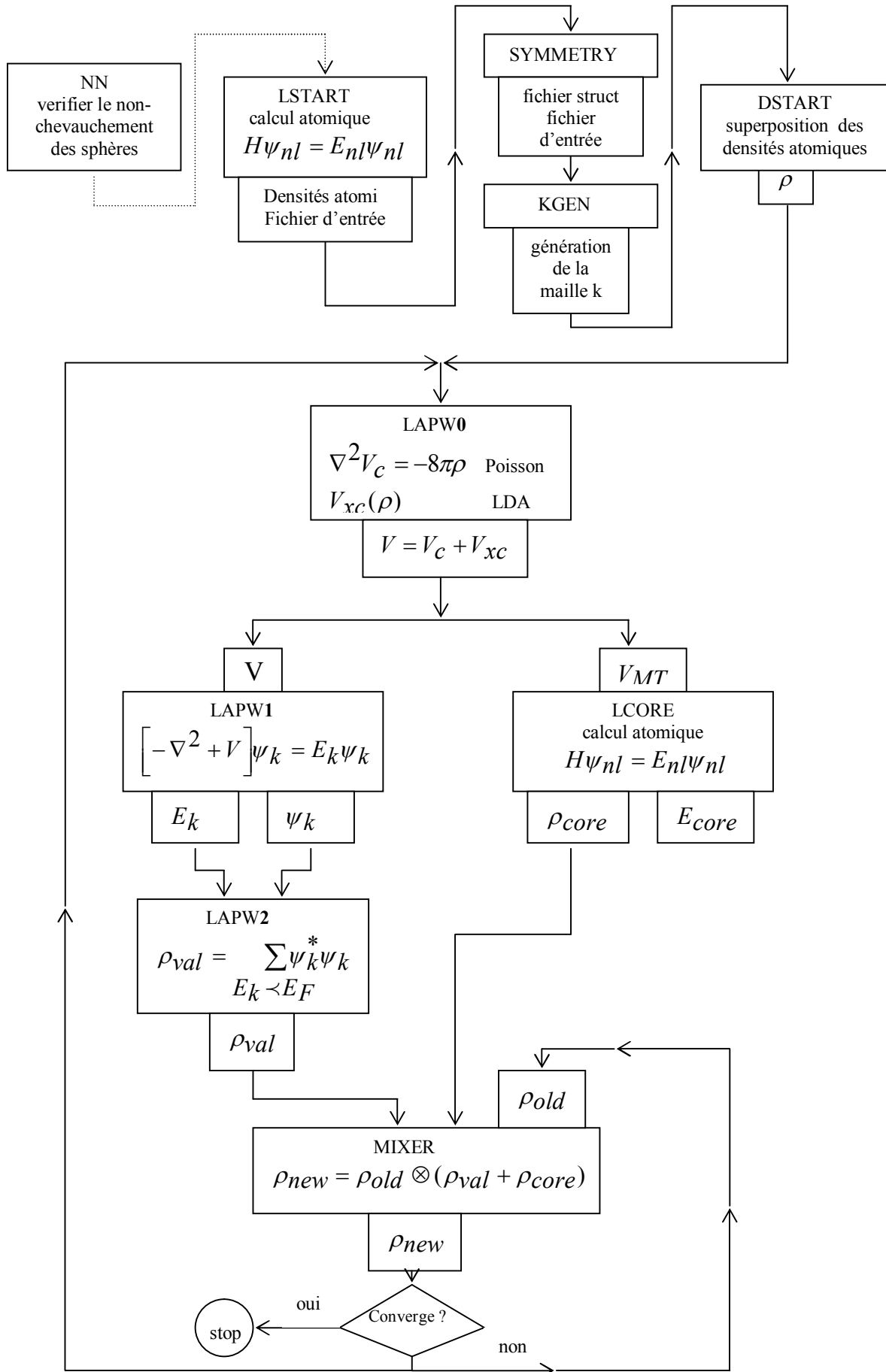
**LAPW2** : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point  $k$  dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

**LCORE** : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

**MIXER** : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

II.15.5 Organigramme de la méthode FP-LAPW

La figure II.19 représente l'organigramme de la méthode FP-LAPW (WIEN 2K)



### II.16 Approximation du cristal virtuel (VCA)

La V.C.A considère que l'alliage est approximativement représenté par un réseau périodique monoatomique (virtuel) avec un potentiel atomique moyen [45]. Le semi-conducteur est supposé macroscopiquement uniforme, cependant, les fluctuations microscopiques de la composition  $A_xB_{1-x}$  sont inévitables et elles viennent du fait que la substitution d'un atome A est plus probable qu'un atome B.

Dans le cas d'un alliage ternaire  $A_x B_{1-x} C^VI$ , même en supposant le cristal parfait, le désordre peut être dû à la différence des potentiels intrinsèques des atomes A et B qui se substituent mutuellement sur les sites correspondant aux atomes du groupe II dans la blende. La différence entre les potentiels intrinsèques des substituants (A et B) se traduit par des distorsions locales et les paramètres du nouveau matériau ainsi obtenus dépendront de l'amplitude de ces distorsions.

Dans l'approximation du cristal virtuel (VCA) [46, 47], on considère que ces distorsions sont suffisamment faibles (théorie de perturbation du premier ordre). Pour préserver la structure de bande du cristal parfait, ce qui permet de définir une nouvelle constante de réseau et un nouveau potentiel cristallin moyen. Ce modèle prévoit une variation linéaire des principaux paramètres dans l'alliage. En particulier, le potentiel cristallin est défini par interpolation linéaire entre ceux des composants constituant le cristal.

$$V(x) = xV_{AC} + (1-x)V_{BC} \quad (\text{II-83})$$

L'hamiltonien considéré dans la VCA est donné par :

$$H(x) = \frac{P^2}{2m} + V(x) \quad (\text{II-84})$$

Pour établir le calcul de la structure de bandes, il est nécessaire de construire le potentiel de l'alliage en fonction de la composition, en tenant compte de l'effet du désordre.

#### II.16.1 Propriétés physiques :

Le cristal ternaire  $A_xB_{1-x}C$  est composé des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction (1-x). Ainsi, la propriété physique F(x) peut être représentée comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC [48].

La valeur moyenne de la propriété physique  $F$  étant :

$$\overline{F(x)} = xF_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (\text{II-85})$$

avec 
$$F(x) = \overline{F(x)} + C_x(1-x) \quad (\text{II-86})$$

Où :

$F$  : étant une propriété physique quelconque.

$x$  : fraction moléculaire (paramètre stœchiométrique).

$C$  : est le paramètre de courbure (bowing).

### II.16.2 Constante du réseau de l'alliage

Il a été montré expérimentalement que la constante du réseau obéit à la loi de Vegard à l'exception de certains alliages où très petites déviations ont été observées [49]. La constante est une moyenne pondérée linéairement en fonction de la composition sur les constantes du réseau des composés binaires (AC et BC) lui formant l'alliage.

Notons  $a(x)$  : La constante du réseau de l'alliage et  $a_{AC}$ ,  $a_{BC}$  les constantes du réseau des composés binaires AC et BC respectivement, la constante du réseau de l'alliage est donnée par :

$$a(x) = \overline{a(x)} = xa_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (\text{II-87})$$

Avec  $a_{AC}$  est le paramètre du réseau du composé binaire AC et  $a_{BC}$  est le paramètre du réseau du composé binaire BC.

### II.16.3 Gaps d'énergie de l'alliage ternaire :

Il existe une grande quantité de données expérimentales sur la structure de bande des alliages semi-conducteurs, mais pratiquement il n'y a que deux approches théoriques expliquant ces données.

Le modèle diélectrique a été utilisé par Van-Vechten et Bergstresser (1970) [50] pour prédire la dépendance de la bande interdite dans les alliages, tandis que Jones et Lettington (1969) [51], et Richardson (1971,1972) [52,53] ont développé un modèle de calcul des structures de bandes pour les alliages en utilisant la méthode du pseudopotentiel.

Un grand intérêt a été accordé aux énergies de la bande interdite des alliages, et très spécialement au gap direct EΓ (E<sub>0</sub>), ceci en raison de l'utilisation de ces alliages dans les dispositifs optoélectroniques.

Contrairement à la tendance de la constante du réseau  $a(x)$  qui est une moyenne pondérée  $a(x)$ , on a constaté que les gaps d'énergies deviennent considérablement de la moyenne des gaps d'énergies de ces constituants.

$$\overline{E_g(x)} = xE_{AC} + (1-x)E_{BC} \quad (\text{II-88})$$

Avec :

$E_{AC}$  est le gap du composé AC

$E_{BC}$  est le gap du composé BC

En effet, plusieurs mesures expérimentales de l'énergie  $Eg(x)$  peuvent être interpolées sous la forme quadratique suivante:

$$E_g(x) = \overline{E_g} + Cx(1-x) \quad (\text{II-89})$$

Où C est le paramètre de courbure optique

Les équations (6) et (7) montrent que  $Eg(x)$  atteint un extremum à la concentration.

$$x_m = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\Delta E}{C} \right) \quad (\text{II-90})$$

Où  $\Delta E = E_{BC} - E_{AC}$

Correspond à une valeur de l'énergie

$$E_g(x_m) = \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} + \frac{\Delta E^2}{4C} - \frac{4}{C} \quad (\text{II-91})$$

Le paramètre de courbure optique C des gaps d'énergie est généralement positif [53-59] sauf quelques exceptions pour quelques alliages où on le trouve négatif [60].

Il est utile de séparer les paramètres de courbures observés  $C_{exp}$  en une sommation d'une contribution intrinsèque notée  $C_I$ , due aux effets périodiques et une seconde contribution extrinsèque  $C_{II}$  due aux effets a périodiques [50], d'où on peut l'écrire sous la forme suivante :

$$C_{exp} = C_I + C_{II} \quad (II-92)$$

La contribution de l'ordre  $CI$  a été décrite largement par les modèles empiriques de la VCA [61], tandis que la contribution  $C$  a été évaluée par la théorie des perturbations du second ordre [62] ou par la différence  $C_{II} = C_{CPA} - C_{VCA}$ , où  $C_{CPA}$  est le paramètre de courbure obtenu par l'approximation du potentiel cohérent incluant l'effet du désordre compositionnel et celui obtenu par le calcul de la VCA ( $C_I - C_{VCA}$ ). Les résultats de calculs de la méthode de deux bandes diélectriques couplées avec la VCA de Van-Vechten et Bergstresser (VCA-D2BM) [50], ont montré que les effets de la VCA ( $C_I$ ) pour les alliages  $ZnSe_xTe_{1-x}$ , et  $ZnS_xTe_{1-x}$  sont faibles.

Van-Vechten et ses collaborateurs [50] ont déterminé les paramètres de courbure de plusieurs alliages ternaires III–V. Ils ont appliqué la formule suivante pour un alliage  $MF_xG_{1-x}$ . Le paramètre de courbure  $C_{II}$  extrinsèque est donné par :

$$C_{II} = \frac{C_{FG}^2}{A} \quad (II - 93)$$

$C_{FG}$  : est la différence d'électronégativité entre les éléments  $F$  et  $G$  et  $A$  est la largeur de bande appropriée (paramètre ajusté à l'expérience).

Avec

$$C_{FG} = b.e^2 Z \left( \frac{1}{R_F} - \frac{1}{R_G} \right) \exp(-K_s.R_s) \quad (II - 94)$$

Où :

$Z$  : est le nombre de valence des ions inter-substitutionnés  $F$  et  $G$ .

$R_F$ , et  $R_G$  sont les rayons covalents des éléments  $F$  et  $G$ .

b.  $\exp(-K_s.R_s)$  est la fonction de Thomas-Fermi modifiée

Suivant Thomson et Woolley [63], le paramètre de courbure pour plusieurs alliages est donné par:

$$C = 0.3 \left( \frac{E_{AC} + E_{BC}}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{II-95})$$

$E_{AC}$  et  $E_{BC}$  sont respectivement les gaps d'énergie des éléments  $AC$  et  $BC$ . Pour le calcul des paramètres de courbure des énergies  $E_{\Gamma X}$  ( $E_g(X)$ ) et  $E_{\Gamma L}$  ( $E_g(L)$ ) on peut utiliser les expressions suivantes [64] :

$$C_{\Gamma X} = \frac{1}{2} (C_0 + C_2) \quad (\text{II-96})$$

$$C_{\Gamma L} = \frac{1}{2} (C_0 + C_1) \quad (\text{II-97})$$

Où  $C_0$ ,  $C_1$ , et  $C_2$  représentent respectivement les paramètres de courbure des gaps d'énergies  $E_0$  ( $E_{\Gamma\Gamma}$ ),  $E_1$  ( $E_{LL}$ ) et  $E_2$  ( $E_{XX}$ ).

Les deux modèles théoriques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux diffèrent l'un de l'autre par leurs conclusions. En effet, les calculs par la méthode du pseudo-potentiel (EPM) sont basés sur son couplage avec l'approximation du cristal virtuel (VCA) et leur succès repose sur la validité de cette dernière, tandis que Van Vechten et Bergstresser ont montré que le paramètre de courbure est dû surtout au désordre chimique (compositionnel) dans les alliages [50].

Expérimentalement, le gap d'énergie peut être obtenu par des expériences d'électroréflexance ou bien par des mesures de photoluminescence.

## II.16.4 V.C.A Améliorée

### II.16.4.1 Introduction

Diverses approches [51-52] ont donné de meilleures valeurs concernant les structures de bandes, cependant la méthode du pseudo-potentiel empirique [EPM] avec l'approximation du cristal virtuel [VCA] offre une combinaison simple, raisonnable et de plus précise pour l'obtention des structures de bandes des alliages.

En même temps, la VCA est connue de rendre les paramètres du bowing du gap principal aussi faibles que ceux des résultats trouvés expérimentalement.

Pour y remédier à ce défaut, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans la VCA. Baldereschi et Maschke (1975) [60] ont traité l'effet du désordre compositionnel comme une perturbation et l'ont calculé jusqu'au second ordre avec l'approximation VCA. Cependant, cette approche de perturbation n'est pas complètement satisfaisante dans l'explication de la bande interdite du bowing [53].

La méthode du pseudo-potential empirique local EPM et inclut l'effet du désordre par l'introduction d'un potentiel effectif du désordre dans l'approximation du cristal virtuel VCA. Puisque cette méthode est non perturbatrice, elle est aussi simple que les calculs originaux des EPM.

#### II.16.4 .2 Potentiel effectif du désordre

Pour minimiser l'erreur produisant le paramètre de courbure, il est nécessaire d'introduire l'effet du désordre dans le potentiel total du cristal [44].

On considère le cristal mixte  $A_xB_{1-x}C$  où on suppose que l'atome C occupe une position propre. Ainsi, dans ce qui suit, on traite le cristal composé de molécules AC de fraction  $x$  et de molécules BC de fraction  $1-x$ .

Le principal Hamiltonien  $H$  considéré par la V.C.A est :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta + V_p(r) \quad (\text{II - 98})$$

Avec :

$$V_p(r) = V_{VC}(r) + V_{dés}(r) \quad (\text{II - 99})$$

Où  $V_p(r)$  est le pseudo-potential du cristal.

$V_{VC}$  est le potentiel périodique virtuel du cristal.

$V_{dés}$  potentiel non périodique, il est dû à l'effet du désordre du cristal.

Pour une distribution particulière des molécules AC et BC,  $V_{dés}$  s'écrit [44] :

$$V_{dés}(r) = (1+x) \sum_{j^A} \Delta(r-R_j) + x \sum_{j^B} \Delta(r-R_j) \quad (\text{II-100})$$

Où :

$$\Delta(r) = V_{VC}(r) + V_{BC}(r) \quad (\text{II-101})$$

$j^A$  indique que la sommation sur  $j$  porte sur tous les sites occupés seulement par la molécule AC de même  $j^B$  indique que la sommation sur  $j$  porte sur tous les sites occupés par la molécule BC seulement.

L'approximation conventionnelle de VCA faite est donnée comme suit [44] :

$$\sum_{j^A} \Delta(r-R_j) = x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad \text{b} \quad (\text{II-102})$$

et

$$\sum_{j^B} \Delta(r-R_j) = (1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (\text{II-103})$$

Ainsi  $V_{dés}(r)$  devient nul, dans ce cas on a négligé l'effet du désordre ce qui donne une mauvaise concordance entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par la V.C.A, c'est pour cela, qu'on applique la V.C.A. Améliorée qui tient compte de ce potentiel du désordre en introduisant d'autres suppositions qui sont [44] :

$$\sum_{j^A} \Delta(r-R_j) = \alpha x \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (\text{II-104})$$

$$\sum_{j^B} \Delta(r-R_j) = \beta(1-x) \sum_j \Delta(r-R_j) \quad (\text{II-105})$$

Où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des fonctions du désordre et dépendent des concentrations  $x$  et de l'énergie potentielle.

### II.16.5 Les alliages quaternaires quadratiques de la forme $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Le système d'alliage quaternaire quadratique de la forme  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  est composé de quatre binaires. AC, AD, BC et BD. Si on utilise un schéma d'interpolation linéaire, le paramètre (Q) du quaternaire peut être obtenu à partir des paramètres des binaires (valeurs B) par :

$$Q(x, y) = (1-x)yB_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} + xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD} \quad (\text{II-106})$$

Et si en plus, les relations relatives aux ternaires (valeurs T) sont disponibles, on écrit alors :

$$Q(x, y) = \frac{(1-x)yB_{BC} + (1-x)(1-y)B_{BD} + xyB_{AC} + x(1-y)B_{AD}}{x(1-x) + y(1-y)} \quad (\text{II-107})$$

#### II.16.5.1 Constante du réseau de l'alliage quaternaire $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

La constante du réseau est estimée à partir de la loi de Vegard [49], c'est à dire que pour un alliage quaternaire du type  $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$  elle est exprimée par :

$$Q(x, y) = x(1-x)a_{BC} + (1-x)y.a_{BD} + x.y.a_{AC} + (1-x).(1-y) a_{AD} \quad (\text{II-108})$$

Où  $a_{AC}$ ,  $a_{AD}$ ,  $a_{BC}$  et  $a_{BD}$  sont les constantes du réseau des composés binaires constituant l'alliage.

#### II.16.5.2 Gaps d'énergie des alliages quaternaires $A_xB_{1-x}C_yD_{1-y}$

Comme dans le cas des alliages ternaires, les gaps d'énergie des alliages quaternaires peuvent être calculés à partir de la moyenne des gaps d'énergie de ces constituants [62, 68, 69].

Akio Sasaki et ses collaborateurs [70] ont proposé un modèle pour calculer les gaps d'énergie des alliages quaternaires en se basant sur la formule proposée par Thomson et Woolley [63] appliquée aux ternaires.

$$E_{ABCD} = E_{ABD}y + E_{ABC}(1-y) - \frac{\alpha_{ABCD}}{\sqrt{(E_{ABD} + E_{ABC})/2}} \quad (\text{II-109})$$

Avec

$$E_{ABD} = E_{AC}x + E_{BC}(1-x) - \frac{\alpha_{ABC}}{\sqrt{(E_{AC} + E_{BC})/2}} \quad (\text{II-110})$$

Et

$$E_{ABD} = E_{AD}x + E_{BD}(1-x) - \frac{\alpha_{ABD}}{\sqrt{(E_{AD} + E_{BD})/2}} \quad (\text{II-111})$$

Aussi

$$\alpha_{ABCD} = \alpha_{ACD}x + \beta_{BCD}(1-x) \quad (\text{II-112})$$

Dans ces formules les  $E_{ijk}$  correspondent à l'énergie de la bande interdite et les  $\alpha_{ijk}$  sont les paramètres d'affaiblissement du gap d'énergie. Les indices AB, ABC et ABCD représentent respectivement les composés binaires, les alliages ternaires et les alliages quaternaires.

**Bibliographie du chapitre II**

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), 123 (1929)714.
- [2] H. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [3] C. Slater, Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [4] J.C. Slater, The Self-Consistent Field for Molecules and Solids, (McGraw-Hill, NewYork, 1974).
- [5] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, (Pergamon, New York, 1978).
- [6] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15 (1977) 5049.
- [7] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16 (1977) 906.
- [8] A. Zunger, A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16 (1977) 2901.
- [9] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28 (1983) 1809.
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [12] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [13] J.P.Perdew and A.Zunger , Phys. Rev. B 23 (1981) 5048.
- [14] D.M.Ceperley and B.J.Alder, Phys. Rev. Lett.45 (1980) 566.
- [15] L.Hedin and B.I.Lundqvist, J.Phys.C4 (1971) 2064.
- [16] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems,” Phys. Rev. Lett. 22 (1969) 807.
- [17] D.J.Sing, Planewaves, Pseudopotentials and LAPW methods, Kluwer Academic Publishers, BostonISBN 0-79239421-7(1994),
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. , Vol. 77, No. 18, (1996)
- [19] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1991) 1993.
- [20] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 7451.
- [21] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50 (1983) 697.
- [22] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7 (1974) 1295.
- [23] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112 (1958) 685.
- [24] V. Heine and M. J. G. Lee. Phys. Rev. Lett 27, 811 (1970).
- [25] T. Starkloff and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16 (1977) 5212.

- [26] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12 (1983) 3060.
- [27] R. Zeller, P. Lang, B. Drittler, and P. H. Dederichs, in application of multiple scattering Theory to Materials Science, W. H. Butler, P. H. Dederichs, A. Gonis, and R. Weaver, MRS Symposia Proceedings No. 253, 357 (Materials Research Society, Pittsburgh, 1992).
- [28] P. Bendt and A. Zunger, Phys. Rev. B26 (1982) 3114.
- [29] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schluter, Phys. Rev. B 26 (1982) 4199.
- [30] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959); Phys. Rev. 112 (1958) 685.
- [31] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5. (1975) 2041.
- [32] G. P. Kerker, J. Phys. C 13 (1980) L189.
- [33] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B41 (1990) 1227.
- [34] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 40 (1989) 3652.
- [35] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 32 (1985) 8412.
- [36] Korryng, J., on the calculation of a Bloch wave in a metal, physica 13 (1947) 392 .
- [37] J. C. Slater Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [38] P. J. Braspenning, R. Zeller, A. Lodder, and P. H. Dederichs, Phys. Rev. B 29 (1984) 703.
- [39] J.C Slater and G.F. Koster; simplified LCAO method for the periodic potential Problem, phys. Rev. 94 (1954) 1498.
- [40] C. Herring and Vogt, , phys. Rev. 101 (1956) 944.
- [41] D.D. Koelling and G.O. Arbman; J. Phys. F5 (1975) 2041.
- [42] J.C. Slater, Advances in quantum chemistry 1 (1964) 355.
- [43] D. R. Hamann, M. Schluter and C. Chiang, Phys. Rev. Lett 43 (1979) 1494.
- [44] S. J. Lee, T. S. Kwon, K. Nahm and C. K. Kim, J. Phys. Condens. Matter. 2 (1990) 3253.
- [45] J. Mycielsky and A. M. Witowski, Phys. Stat. Sol. (b) 134 (1986) 675.
- [46] C. Nordheim, Phys. K9 (1931) 607.
- [47] R. Parmenter, Phys. Rev. 97 (1955) 587.
- [48] J. E. Bernard and A. Zunger, Phys. Rev. B36 (1987) 3199.
- [49] L. Vegard, Z. Phys. 5, 17 (1921).
- [50] J. A. Van Vechten and T. K. Bergstresser, Phys. Rev. B1 (1970) 3351.
- [51] D. Jones and A. H. Lettington, Solid Stat. Commun. 7 (1969) 1319.
- [52] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 4 (1971) L289.
- [53] D. Richardson, J. Phys.: Solid Stat. Phys. 5 (1972) 27.
- [54] N. K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova and F. V. Shudnova, Semiconductor II-VI, IV-V and V-VI compounds, Plenum, New-York (1969).

- [55] N. A. Gorunova, *The chemistry of dimond like semiconductors*, Cambridge (1963).
- [56] A. N. Pikhtin, *Sov. Phys. Semicond.* 11 (1977) 245.
- [57] S. S. Vishnubhatha, B Eyglunet and J. C. Wooly, *Can. J. Phys.* 47 (1968) 1661.
- [58] D. Long, In *semiconductors and semimetals*, edited by R. K. Willardson and A. C. Beer, vol. 1, 143, Academic, New-York (1966).
- [59] O. Madelung, *Phys of III-V compound*, 269, Wiley, New-York (1964).
- [60] A. Baldereschi and K. Maschke, *Solid Stat. Commun.* 16 (1975) 99; A. Zunger and J. E. Jaffe, *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983) 662.
- [61] A. B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5360; *Phys. Rev. Lett.* 40 (1978) 900; M. Bugajski, A. M. Kontkiewicz and H. Mariette, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 7105; H. Ehtenreich and K. C. Hass, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 133; D. Y. Ting and Y. C. Chang, *Phys. Rev B* 30 (1984) 3309.
- [62] R. Hill, *J. Phys. C.: Solid. Stat. Phys.* 7 (1974) 521.
- [63] A. G. Thomson J. C. Wooly, *Can. J. Phys.* 45 (1967) 255.
- [64] S. Adachi, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4869.
- [65] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 3279.
- [66] S. Krishnwllurthy, M. A. Berding, A. Sher and A.B. Chen, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 4254.
- [67] A. Baldereschi, E. Hese, K. Maschke, H. Neumann, K.-R. Schulze and K. Unger: *J. Phys. C : Solid State Phys.* 10 (1977) 4709.
- [68] Y. P. Feng, K. L. Teo, M. F. Li, H. C. Poon, C.K. Ong and J. B. Xia, *J. Appl. Phys.* 74 (1993) 3948.
- [69] V. B. Gera, R. Gupta, and K. P. Jain, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 9657.
- [70] A. Sasaki, M. Nishiuma and Y. Takeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 19 (1980) 1698.

Chapitre

**III**

Résultats et discussions

### III.1 Introduction

Un intérêt tout à fait particulier a depuis longtemps déjà été porté aux alliages d'Heusler qui sont rappelés à la base de nombreuses applications en spintronique.

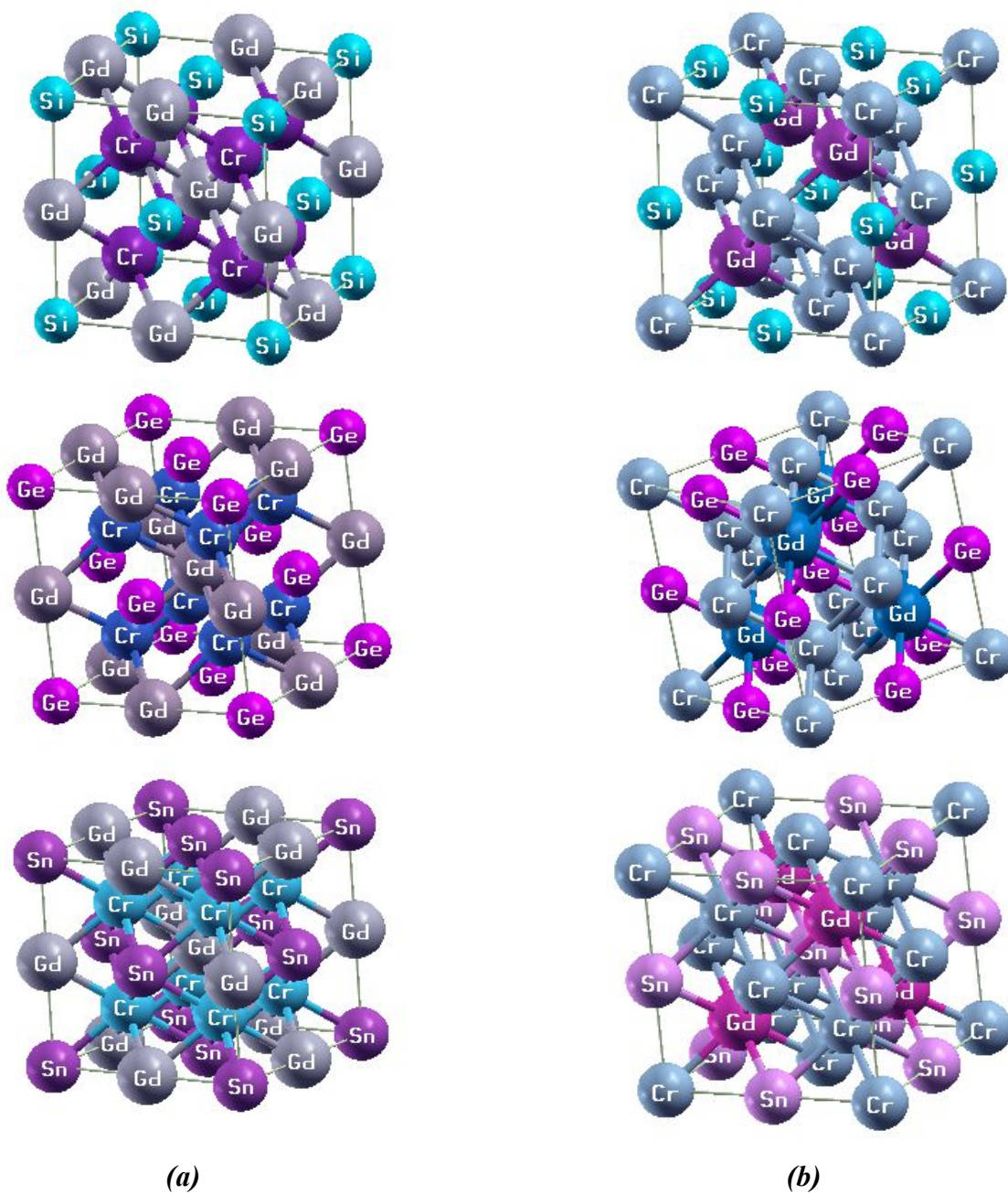
Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type *ab initio* autorisent la prédiction des propriétés physico-chimiques des matériaux solides sous haute pression. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et plus récemment, de prédire de nouveaux effets dans un souci de conception de nouveaux matériaux.

L'analyse de la littérature concernant les alliages d'Heusler montre qu'il existe deux phases cubiques la phase  $L2_1$  de type  $AlCu_2Mn$  et la phase X de type  $CuHg_2Ti$ .

L'objectif de cette thèse est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés thermodynamiques, élastiques, structurales, mécaniques, électroniques, magnétiques de ces composés de type  $X_2YZ$  et leurs alliages  $X_2Y_{1-x}Z_x$  (Les alliages Heusler).

Les trois composés  $Cr_2GdSi$ ,  $Cr_2GdGe$  et  $Cr_2GdSn$  qui peuvent se cristalliser suivant deux phases : la phase  $L2_1$  de type  $AlCu_2Mn$  (phase à base d'Aluminium), est définie par une structure cubique à face centrées avec un groupe d'espace correspond à  $Fm\bar{3}m$ . La deuxième phase X phase de type  $CuHg_2Ti$  (phase à base de mercure), c'est une structure cubique à face centrée et de groupe  $F\bar{4}3m$ . (Figure III. 1).

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord, faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations *ab initio* dans un formalisme DFT + FP-LAPW. En général, il y a deux ajustements à effectuer qui sont : La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff  $E_c$  (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres, et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin (par le nombre de points  $k$ ).



**Figure III. 1.** Structure Cristalline de Full Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdZ}$  ( $Z=\text{Si}$ ,  $\text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ),

*(a)* La phase  $\text{L2}_1$  de Type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ , *(b)* La phase X de Type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ .

La figure III. 1 représente la Structure Cristalline des trois alliages Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  dans les deux phases  $\text{L2}_1$  et X (*(a)* La phase  $\text{L2}_1$  de Type  $\text{AlCu}_2\text{Mn}$ , *(b)* La phase X de Type  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$ ).

## III.2 Détails et techniques :

### III.2.1 Test de convergence :

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode *ab initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew et al. (GGA96) [2].

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques avec un rayon de coupure  $l_{\max}=10$ , et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max}$  est choisi égale à 8.5, où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et  $K_{\max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin.

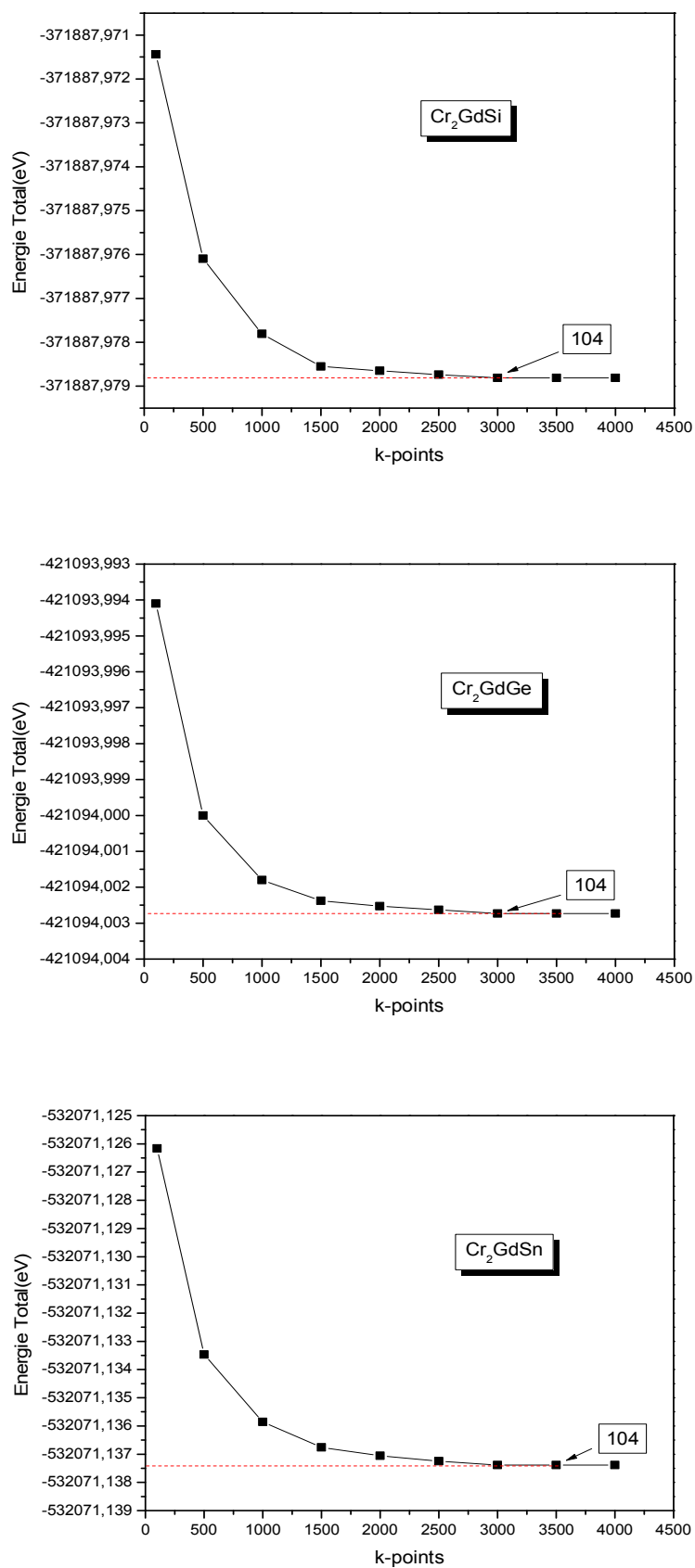
Le tableau (III.1) donne les valeurs des RMT utilisés dans nos calculs. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 104 k-points spéciaux basés sur un maillage de (14 14 14).

A titre d'exemple nous montrons sur la Figure III. 2 la variation de l'énergie totale du système à partir d'un nombre de points spéciaux  $k$  de l'ordre de 3000.

L'étude des effets thermiques a été effectuée dans le modèle quasi-harmonique Debye mis en œuvre dans le programme de Gibbs [3]. Le modèle quasi-harmonique Debye nous permet d'obtenir toutes les grandeurs thermodynamiques à partir des points calculés d'énergie [3-7]. La méthode DFT qui s'est révélée être l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides [8-13].

	<i>Cr</i>	<i>Gd</i>	<i>Z</i>
<i>Cr<sub>2</sub>GdSi</i>	2.1	2.3	1.7
<i>Cr<sub>2</sub>GdGe</i>	2.1	2.3	2.1
<i>Cr<sub>2</sub>GdSn</i>	2.1	2.3	2.22

**Tableau III.1** – RMT (u.a) des atomes Cr, Gd et Z des composés Cr<sub>2</sub>GdZ.



**Figure III. 2.** Test de convergence de calcul de l'énergie totale en fonction du nombre de points spéciaux sélectionnés dans la première zone irréductible de Brillouin.

### III.3 Propriétés structurales :

Cette partie du mémoire est consacrée à l'étude des propriétés structurales de nos composés. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Les propriétés physiques sont liées à l'énergie totale. Par exemple, la constante de réseau d'équilibre d'un cristal est la constante du réseau qui minimise l'énergie totale. Si l'énergie totale est calculée, toute propriété physique liée à l'énergie totale peut être déterminée.

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant un calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FPLAPW, en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par la GGA.

Nous utilisons le code WIEN2k [14] qui fait référence pour le traitement de la méthode FPLAPW.

Le calcul de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du volume de la maille élémentaire a pour but de déterminer les propriétés structurales de ces matériaux. La courbe représentative de son évolution est ajustée à l'aide de l'équation de Murnaghan (1944) [15] qui est donnée par l'expression suivante:

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

Où  $B$  désigne le module d'incompressibilité.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{III.2})$$

$B'$  désigne la dérivée du module d'incompressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{III.3})$$

$V_0$  est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$

$E_0$  Représente l'énergie correspondant au volume  $V_0$ .

Dans cette section, nous présentons les résultats de la structure géométrique des alliages quaternaires de Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ainsi que le paramètre de réseau et le module de masse. Pour obtenir la constante de réseau d'équilibre et déterminer la structure stable de ces alliages, nous réalisons des optimisations structurales sur les alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  pour des

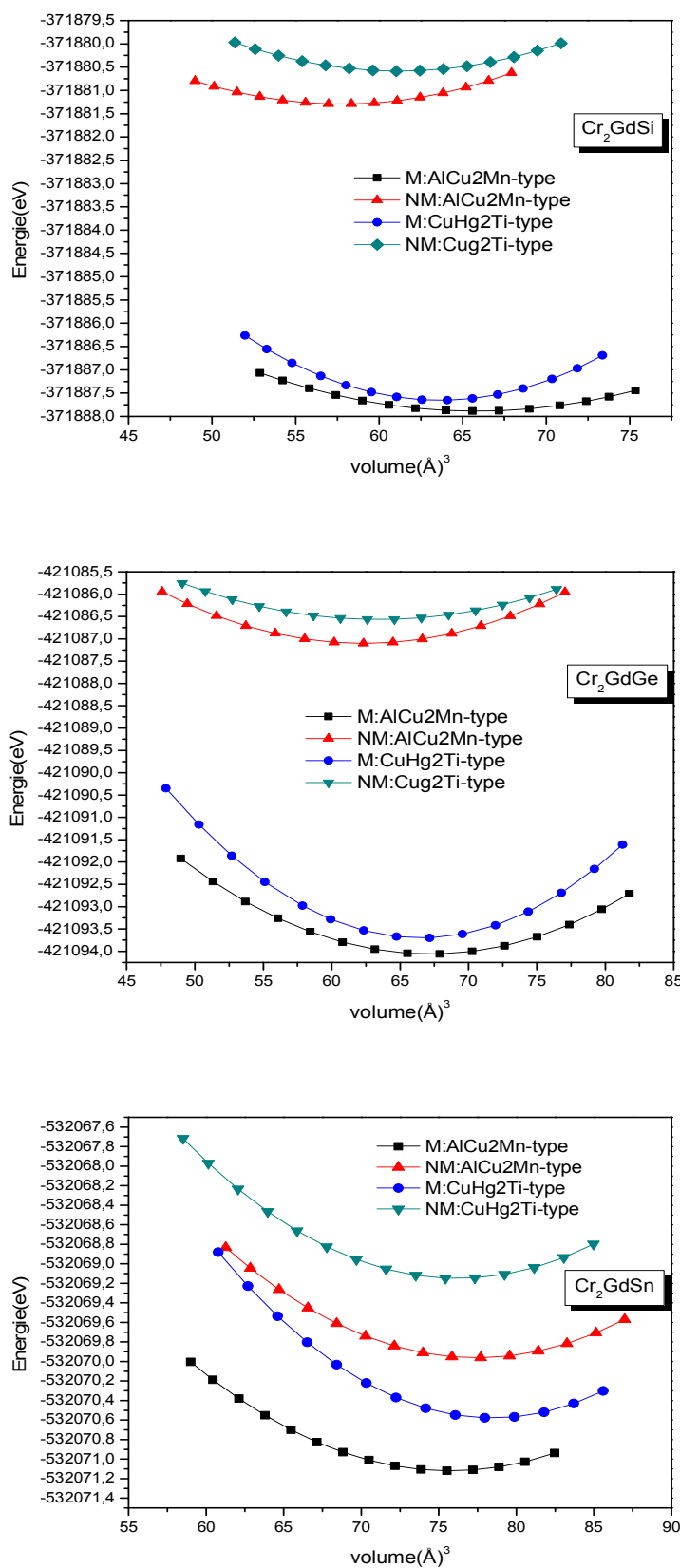
configurations non magnétiques (NM) et magnétiques (M) dans leurs deux structures possibles ( $L2_1$ ) et X-type.

On voit clairement que ces structures sont plus stables dans le modèle ( $L2_1$ ) que dans le type X (voir figure III. 3).

Les énergies totales calculées par rapport au volume sont adaptées à l'équation d'état de Murnaghan empirique [16] pour déterminer les propriétés de l'état fondamental.

Pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  dans la structure ( $L2_1$ ) notre travail donne une constante de réseau de 6.3789 Å.

Pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ , le paramètre de réseau calculé est trouvé à 6.4549 Å et 6.6875 Å respectivement, nous notons qu'aucun résultat concernant la constante de réseau n'est à ce jour disponible dans la littérature. Par conséquent, Nos résultats sont considérés comme purement prédictifs.



**Figure III. 3.** Calcul de l'énergie totale en fonction du volume pour les états non magnétiques (NM) et magnétiques (M) pour les phases de type AlCu2Mn et CuHg2Ti de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .

Dans la figure III.3 nous représentons la variation de l'énergie totale en fonction du volume, à température nulle, dans les états non-magnétique et magnétique des composés pour les phases de type AlCu<sub>2</sub>Mn et CuHg<sub>2</sub>Ti.

Les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée, pour nos matériaux Cr<sub>2</sub>GdSi, Cr<sub>2</sub>GdGe et Cr<sub>2</sub>GdSn sont regroupées dans le tableau (III.2) et le tableau (III.3)

	Cr <sub>2</sub> GdSi	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.50</sub> Ge <sub>0.50</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.25</sub> Ge <sub>0.75</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe
a(Å)	6.3789	6.3969	6.4152	6.4344	6.4549
B (Gpa)	119.7042	117.6782	115.6452	112.7512	109.6782
B'	4.5742	3.9715	4.8937	4.0417	4.6334

**Tableau III. 2:** paramètre de maille (a), module d'incompressibilité (B), la dérivée de module d'incompressibilité (B'), de Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> pour diverses compositions

	Cr <sub>2</sub> GdGe	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSn
a(Å)	6.4549 <sup>a</sup>	6,5035	6,5613	6,6187	6.6875
B (Gpa)	109.6782 <sup>a</sup>	107.0076	104.9526	103.2160	101.7384
B	4.6334 <sup>a</sup>	4.9153	4.9232	4.1097	4.3854

<sup>a</sup> Ref. [20].

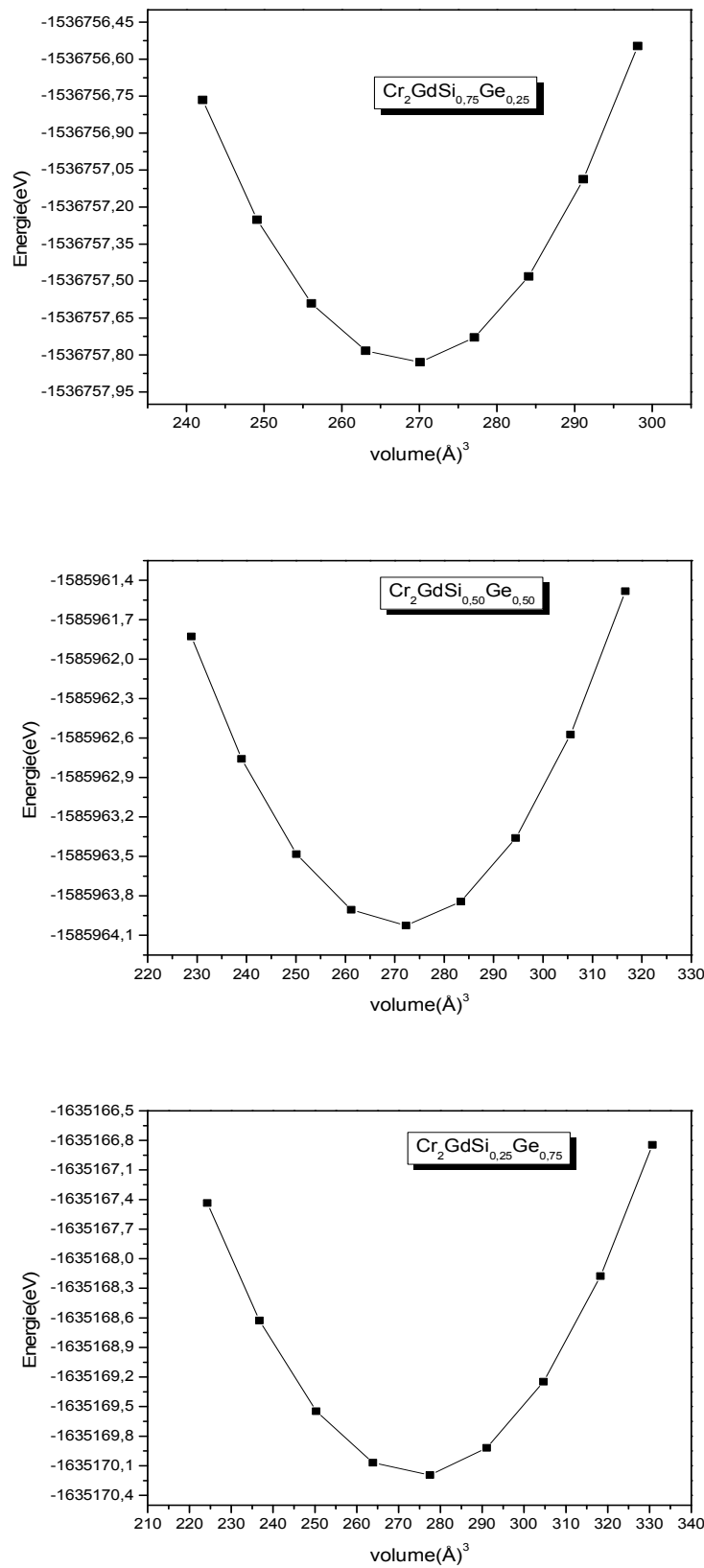
**Tableau III. 3:** paramètre de maille (a), module d'incompressibilité (B), la dérivée de module d'incompressibilité (B'), de Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> pour diverses compositions

La deuxième étape de nos calculs a été d'étudier les propriétés structurales des alliages quaternaires Heusler Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> nous utilisons dans la présente étude la technique de la supercellule contenant 16 atomes pour simuler des concentrations entre 0 et 1 avec un pas de 0.25. Les structures de réseau ont été modélisées à certaines compositions sélectionnées x = 0,25, 0,5 et 0,75.

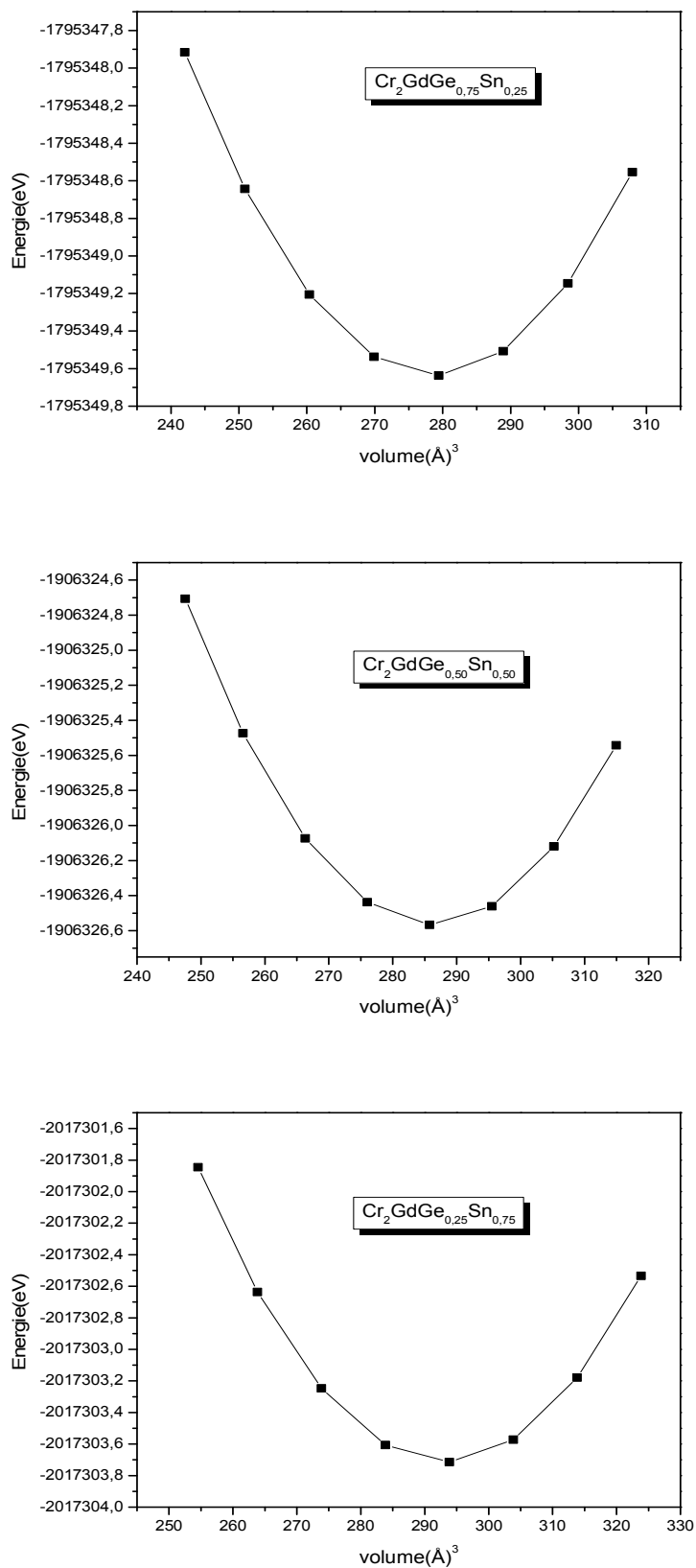
Pour les structures considérées, nous réalisons l'optimisation structurale en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres cellulaires et aussi aux positions atomiques.

En calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec un ajustement nos résultats à l'équation d'état de Murnaghan.

Les figures (III.4) et (III.5) présentent les courbes de variation E(V) pour Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> respectivement.



**Figure III. 4.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , a)  $x=0.25$ , b)  $x=0.5$ , c)  $x=0.75$ .

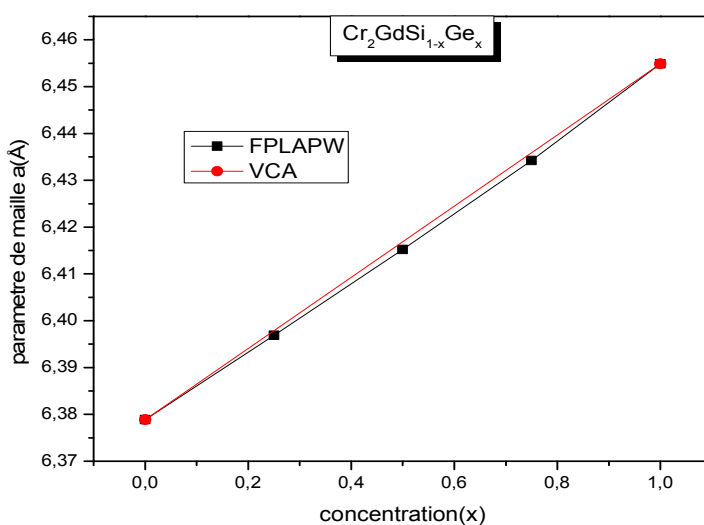


**Figure III. 5.** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'alliage  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , a)  $x=0.25$ , b)  $x=0.5$ , c)  $x=0.75$ .

Nous avons trouvé que nos constantes de réseau calculées à différentes compositions, comme le montre le tableau (III.2) et le tableau (III.3), varient presque linéairement selon la loi de Vegard [17] avec des paramètres marginaux descendants égaux à 0,00697 Å et 0.0457Å pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement. Le module d'incompressibilité diminue en passant de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  à  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et aussi diminue en passant de  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  à  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ , ce qui augmente légèrement en montrant un comportement non linéaire.

La Figure III. 6 montre la variation du paramètre de réseau calculée sur la base de la concentration en germanium de l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

La Figure III. 7 représente la variation du paramètre de maille calculée sur la base de la concentration en étain de l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Un léger écart par rapport à la loi de Vegard est clairement visible pour les alliages avec un paramètre ascendant égal à 0,00697 Å et 0.0457Å pour les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement. Obtenu en ajustant les valeurs calculées par une fonction polynomiale.

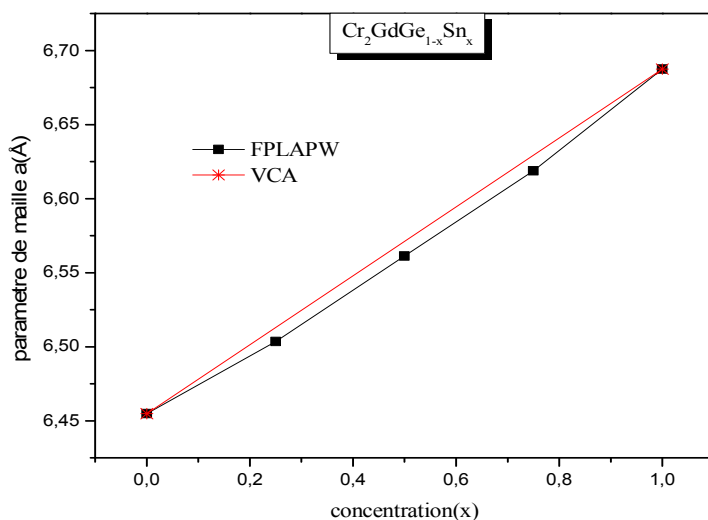


**Figure III. 6.** Variation du paramètre de réseau de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration du Germanium

L'origine physique de ce petit écart pourrait être principalement due à la faible disparité des constantes de réseau de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  et l'autre composé ternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .

L'équation qui représente la variation du paramètre de réseau en fonction de la concentration de germanium est:

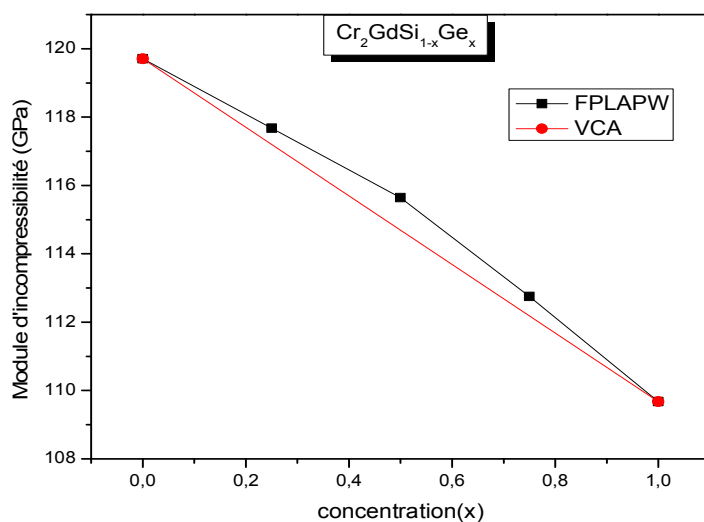
$$A=6.37903+0.06875x+0.00697x^2$$



**Figure III. 7.** Variation du paramètre de réseau de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration du l'étain

L'origine physique de ce petit écart pourrait être principalement due à la faible disparité des constantes de réseau de  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et l'autre composé ternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .

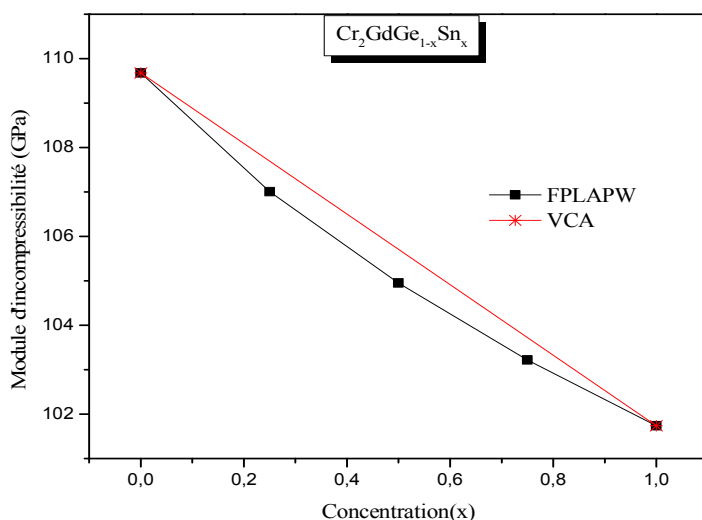
L'équation qui représente la variation de paramètre de maille en fonction de la concentration du l'étain:  $A=6.4548-0.1864x+0.0457x^2$



**Figure III. 8.** Variation du module d'incompressibilité de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration du Germanium

La Figure III. 8 représente la variation du module d'incompressibilité en fonction de la concentration en germanium dans l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Une déviation significative du module d'incompressibilité est observée avec un paramètre de désordre égal à  $-3.3771$  GPa pour les alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Montrent que le module d'incompressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration de Ge ( $0 \leq x \leq 1$ ). L'équation qui représente le module d'incompressibilité de variation en fonction de la concentration de germanium est:

$$B=119.66506-6.61446x-3.37714x^2$$



**Figure III. 9.** Variation du module d'incompressibilité de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration du l'étain

La Figure III.9, représente la variation du module de rigidité en fonction de la concentration du Germanium dans l'alliage  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Sa variation n'est pas linéaire mais parabolique.

L'approximation du cristal virtuel ne tient pas compte du désordre structural, le bowings égale à  $4.6964$  GPa pour l'alliage  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Nos résultats montrent que le module d'incompressibilité diminue avec l'augmentation de la concentration du Sn ( $0 \leq x \leq 1$ ). Ceci suggère que quand  $x$  augmente de  $x = 0$  ( $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ) pour  $x = 1$  ( $\text{Co}_2\text{CrSn}$ ),  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  devient presque plus compressible.

L'équation qui représente la variation de module de rigidité en fonction de la concentration du l'étain:  $B=171.6000-15.8906x+4.6964x^2$

### III.4 Propriétés élastiques :

Les constantes élastiques sont également des paramètres importants pour décrire les propriétés mécaniques de matériaux soumis à des contraintes et donnent des informations importantes concernant la caractéristique de liaison entre des plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurale. Il existe des constantes élastiques indépendantes,  $C_{ij}$ , mais la symétrie du cristal cubique réduit ce nombre à seulement trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

D'autres détails du calcul peuvent être trouvés ailleurs [18]. Les constantes sont évaluées par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé, en utilisant le modèle de Mehl [19], utilisé avec succès pour plusieurs systèmes.

Les constantes élastiques calculées  $C_{ij}$ , module de cisaillement  $G$ , rapport de  $B/G$ , module d'Young  $E$ , coefficient de Poisson ( $\nu$ ), Paramètre anisotrope ( $A$ ), densité ( $\rho$ ), vitesse d'onde élastique longitudinale  $V_l$ , vitesse d'onde élastique transversale  $V_t$ , Vitesse de son moyenne  $V_m$  et la température de Debye ( $\theta_D$ ) des deux alliages quaternaires  $Cr_2GdSi_{1-x}Ge_x$  et  $Cr_2GdGe_{1-x}Sn_x$  pour diverses compositions sont résumées dans le Tableau III.4 et Tableau III.5 respectivement, en utilisant les relations standard suivantes rapportées ailleurs [21-23]. À notre connaissance, nous notons qu'aucun résultat concernant les constantes élastiques n'est à ce jour disponible dans la littérature. Par conséquent, nos résultats sont considérés comme purement prédictifs.

Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles dans les cristaux cubiques à l'équilibre sont exprimées en termes de constantes élastiques comme suit:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} [24].$$

	Cr <sub>2</sub> GdSi	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.75</sub> Ge <sub>0.25</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.50</sub> Ge <sub>0.50</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>0.25</sub> Ge <sub>0.75</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe
C <sub>11</sub> (GPa)	188.5835	183.6950	179.5141	175.3587	171.6587
C <sub>12</sub> (GPa)	85.2854	84.6877	83.7407	81.4974	78.7196
C <sub>44</sub> (GPa)	51.9906	49.4003	47.5876	46.3967	45.5663
G(Gpa)	51.8518	49.4422	47.7072	46.6083	45.9276
B/G	2.3085	2.3801	2.4240	2.4191	2.3880
E(GPa)	135.9290	130.1056	125.82015	122.8915	120.9065
$\nu$	0.3107	0.3157	0.3186	0.3183	0.3162
A	1.0067	0.9978	0.9937	0.9887	0.9805
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.4587	4.5914	4.6788	4.8461	4.9657
V <sub>l</sub> (m/s)	6507.8957	6323.5972	6189.6394	6007.4853	5866.7524
V <sub>t</sub> (m/s)	3410.1682	3281.5244	3193.1700	3101.2368	3041.1987
V <sub>m</sub> (m/s)	3657.4872	3525.5224	3434.07198	3334.8283	3267.9320
$\theta_D$ (K)	326.5333	313.8660	303.9427	295.1588	288.3194

**Tableau III. 4 :** Les Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), Module de cisaillement (G), Rapport B/G, Module de Young (E), Coefficient de poisson ( $\nu$ ), Paramètre anisotrope (A), densité ( $\rho$ ), Vitesse Longitudinale de propagation du son ( $V_l$ ), Vitesse Transversale de propagation du son ( $V_t$ ), Vitesse de son moyenne ( $V_m$ ) et la Température de Debye de Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> pour diverses compositions.

	Cr <sub>2</sub> GdGe	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSn
C <sub>11</sub> (GPa)	171.6587 <sup>a</sup>	167.7807	164.8437	162.3717	160.3710
C <sub>12</sub> (GPa)	78.7196 <sup>a</sup>	76.6210	75.0070	73.6381	72.4220
C <sub>44</sub> (GPa)	45.5663 <sup>a</sup>	44.6724	43.9101	43.2190	42.7547
G(Gpa)	45.9276 <sup>a</sup>	45.0354	44.3134	43.6781	43.4226
B/G	2.3880 <sup>a</sup>	2.3760	2.3684	2.3678	2.3429
E(GPa)	120.9065 <sup>a</sup>	118.4844	116.5384	114.8359	113.6291
$\nu$	0.3162 <sup>a</sup>	0.3154	0.3149	0.3145	0.3138
A	0.9805 <sup>a</sup>	0.9800	0.9775	0.9887	0.9722
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.9657 <sup>a</sup>	5.0227	5.0542	5.0727	5.0815
V <sub>l</sub> (m/s)	5866.7524 <sup>a</sup>	5767.1229	5696.9445	5636.0179	5600.6532
V <sub>t</sub> (m/s)	3041.1987 <sup>a</sup>	2994.3793	2961.0004	2931.4377	2917.1393
V <sub>m</sub> (m/s)	3267.9320 <sup>a</sup>	3216.7233	3180.2947	3148.1490	3132.0252
$\theta_D$ (K)	288.3194 <sup>a</sup>	281.6806	276.0374	270.8776	266.71

<sup>a</sup> Ref. [20].

**Tableau III. 5:** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ), Module de cisaillement (G), Rapport B/G, Module de Young (E), Coefficient de poisson ( $\nu$ ), Paramètre anisotrope (A), densité ( $\rho$ ), Vitesse Longitudinale de propagation du son ( $V_l$ ), Vitesse Transversale de propagation du son ( $V_t$ ), Vitesse de son moyenne ( $V_m$ ) et la Température de Debye de Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> pour diverses compositions.

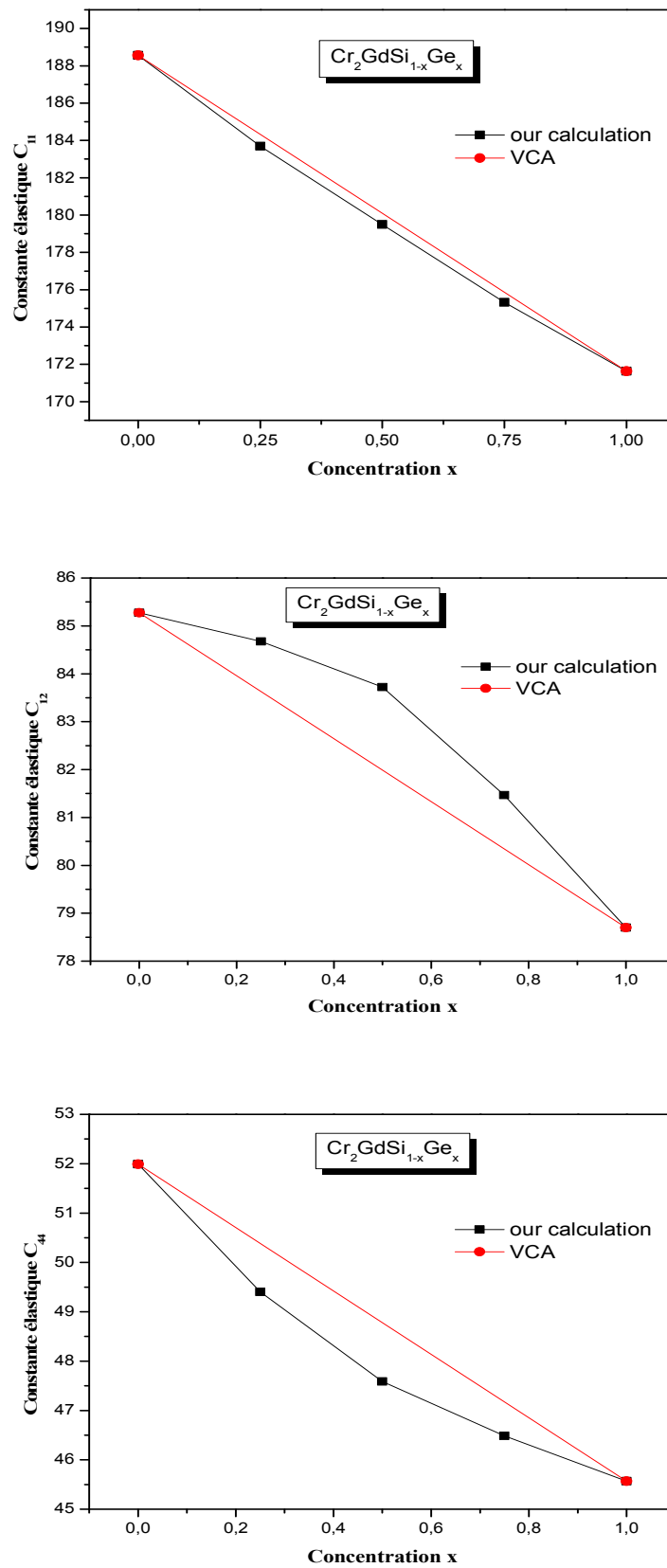


Figure III. 10. Variation des constantes élastiques en fonction de la concentration du Germanium pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

Les constants élastiques calculés satisfont aux critères de stabilité ci-dessus, indiquant que ces composés sont élastiquement stables. La variation des constantes élastiques en fonction de la composition  $x$  est représentée sur la Figure III. 10 et la Figure III. 11 pour les deux alliages quaternaires  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement. On constate que les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  augmentent avec  $x$ , ce qui indique qu'en passant de  $x = 0$  ( $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ) à  $x = 1$  ( $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ), et aussi qu'en passant de  $x = 0$  ( $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ) à  $x = 1$  ( $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ), la structure des alliages devient mécaniquement stable. Les valeurs du désordre pour  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont respectivement 2.7528, 6.4419 et 4.6293 pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Les équations suivantes montrent la valeur du désordre :

$$C_{11}=188.52686-6.61446x+2.7528x^2$$

$$C_{12}=85.23410-0.10226x-6.44194x^2$$

$$C_{44}=51.93741-10.93389x+4.62937x^2$$

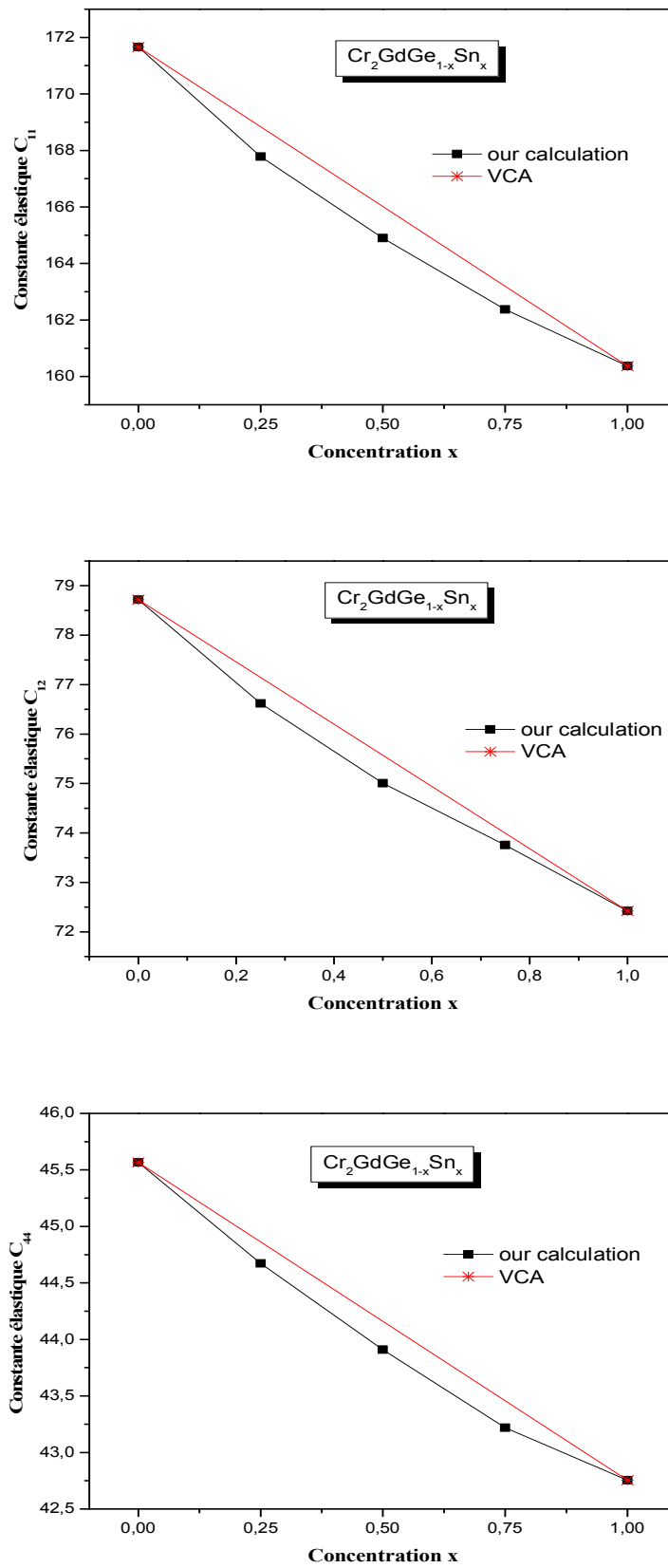


Figure III. 11. Variation des constantes élastiques en fonction de la concentration de l'étain pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

Pour le deuxième alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , les valeurs du désordre pour C11, C12 et C44 sont respectivement : 4.6964, 2.1634 et 1.0633.

Les équations suivantes montrent la valeur du désordre :

$$C_{11}=171.6000-15.8906x+4.6964x^2$$

$$C_{12}=78.6675-8.3478x+2.1634x^2$$

$$C_{44}=45.5727-3.8939x+1.0633x^2$$

Pour prédire le comportement fragile et ductile des matériaux, Pugh [25] a proposé un critère approximatif par le rapport B/G. Le rapport B/G supérieur (inférieur) correspond au comportement ductile (fragile) et la valeur critique qui sépare Fragiles et ductiles est d'environ 1,75. Les données du tableau (III.4) indiquent que le rapport B/G est compris entre 2,30 et 2.388, ce qui suggère que l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  est ductile. Et aussi les données du tableau (III.5) indiquent que le rapport B/G est compris entre 2,388 et 2.342, ce qui nous permet de dire que l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  est ductile.

Le module d'Young  $E$  et le coefficient de poisson  $\nu$  sont importants dans l'application technologique et d'ingénierie [26]. Le module de Young est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau quand la loi de Hooke est valide. Le module d'Young d'un matériau est la propriété habituelle utilisée pour caractériser la rigidité. Plus la valeur de  $E$  est élevée, plus le matériau est rigide. A partir du Tableau (III.4), le module de Young diminue lorsque nous passons de 0 à 1, ainsi, le  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  est plus rigide que  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . Et à partir du Tableau (III.5) on voit que le module de Young diminue lorsque nous passons de 0 à 1, ainsi, le composé  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  est plus rigide que  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .

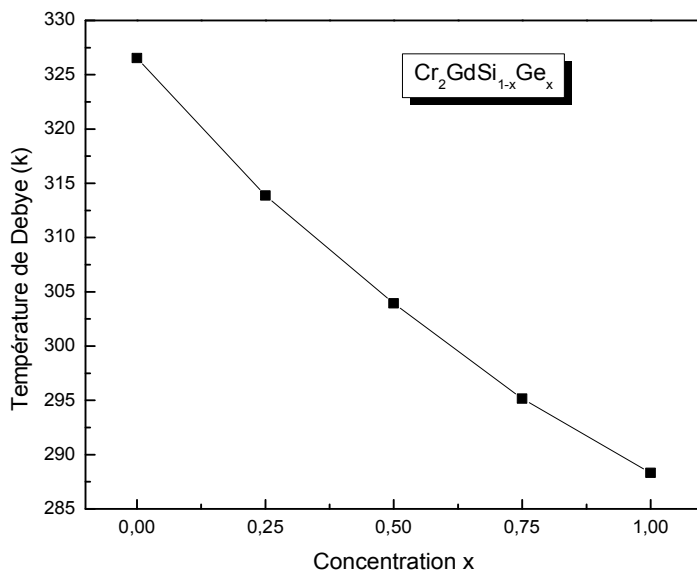
La valeur du coefficient de Poisson est indicative du degré de directionnalité des liaisons covalentes. Nos valeurs obtenues pour le Coefficient de Poisson varient de 0,3107 à 0,3162 dans le tableau 2 et à partir du tableau 3 le Coefficient de Poisson varient de 0,3162 à 0,3138, Ce qui est une indication que les forces interatomiques sont des forces centrales [27]. à partir de nos valeurs calculées du facteur d'anisotropie Zener  $A$ , qui est une mesure du degré d'anisotropie élastique du cristal, nous notons que nos alliages Heusler sont élastiquement isotropes.

La température de Debye est connue pour être un paramètre fondamental important étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques, telles que la chaleur spécifique et la température de fusion.

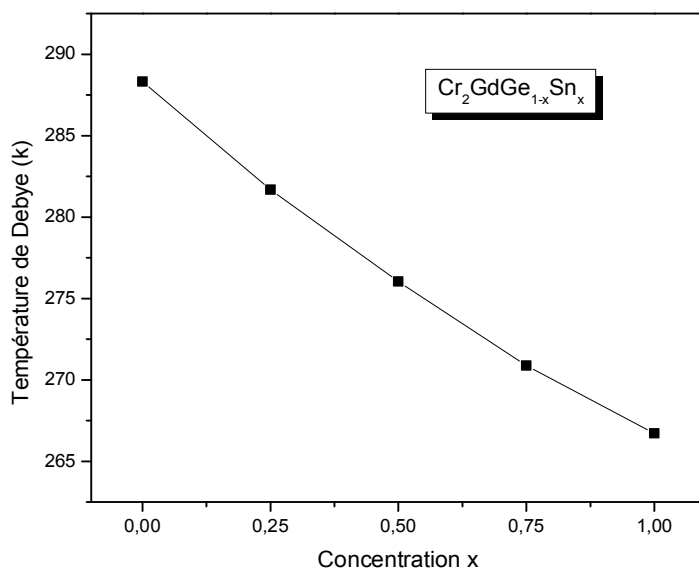
A basse température, les excitations vibratoires découlent uniquement des vibrations acoustiques.

Par conséquent, à des températures basses, la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures de chaleur spécifiques. Les figures III.12 et III.13 montrent la variation de la température de Debye des alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et

$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement avec la concentration de  $x$ . En conséquence, l'augmentation de la concentration  $x$  conduit à une réduction à la fois de la température de Debye et de la vitesse  $V_m$ .



**Figure III. 12.** Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Germanium pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



**Figure III. 13.** Variation de la température de Debye en fonction de la concentration de l'étain pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

### III.5 Propriétés électroniques :

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

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

Dans le paragraphe qui suit, nous nous intéressons davantage aux propriétés électroniques des alliages quaternaires Heusler Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> dans sa phase stable en calculant les densités d'états (TDOS et PDOS).

Pour les spin-up et spin-down des électrons en utilisant les approximations GGA, comme représenté sur la Figure III. 14 et la Figure III. 15. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité des états. Généralement, à proximité du niveau de Fermi, les bandes sont principalement dues aux états orbitaux d et f de Gd (Cr) et aux métaux de transition, Ceci est justifié par le caractère demi-métallique.

Les densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence (un manque) d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère semi-conducteur. Ceci indique un comportement demi-métallique pour les deux alliages dans les deux projections de spin.

De la Figure III. 14 et la Figure III. 15, il est clair qu'il y a trois régions distinctes dans l'état de spin-up et dans l'état de spin-down séparées par des espaces matériels.

La première région située entre -10 eV et -8 eV au-dessous du niveau de Fermi. Cette région est formée entièrement d'états 's' du Si, Ge et Sn au dessus d'elles, des bandes sont formées avec des états 'f' du Gd et 'd' de Cr localisées aux environs de -5 eV à 0 eV

La troisième région 0 eV à 8 eV, les bandes de valence sont dominées par les états 'f' de Gd et orbital 'd' de Cr.

Après les Figures [III. 16, III. 17, III. 18, III. 19, III. 20, III. 21, III. 22, III. 23] et la Figure III. 24. Nous remarquons un chevauchement des bandes de valence et de conduction à l'état de spin-up, tandis que l'existence d'états électroniques au niveau de Fermi nous indique que la nature de cet alliage est métallique, cette présence d'états électroniques est plus évidente, par contre elle est minimale pour le spin down et montre un caractère proche des semi-conducteurs. Ceci indique un comportement demi-métallique pour les deux projections de spin pour les deux alliages quaternaires Heusler Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>

Les figures [III. 16 –III. 24] représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à l'état fondamental.

Notons que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction est situés au même point  $\Gamma$ , ce qui est caractéristique d'un gap direct (écart direct). (Voir les Figures (III. 16 - III. 23) et la Figure III. 24)

On peut dire que les trois composés et leurs alliages sont des semi-conducteurs dans l'état spin-dn. Cela signifie que le système a un caractère demi-métallique.

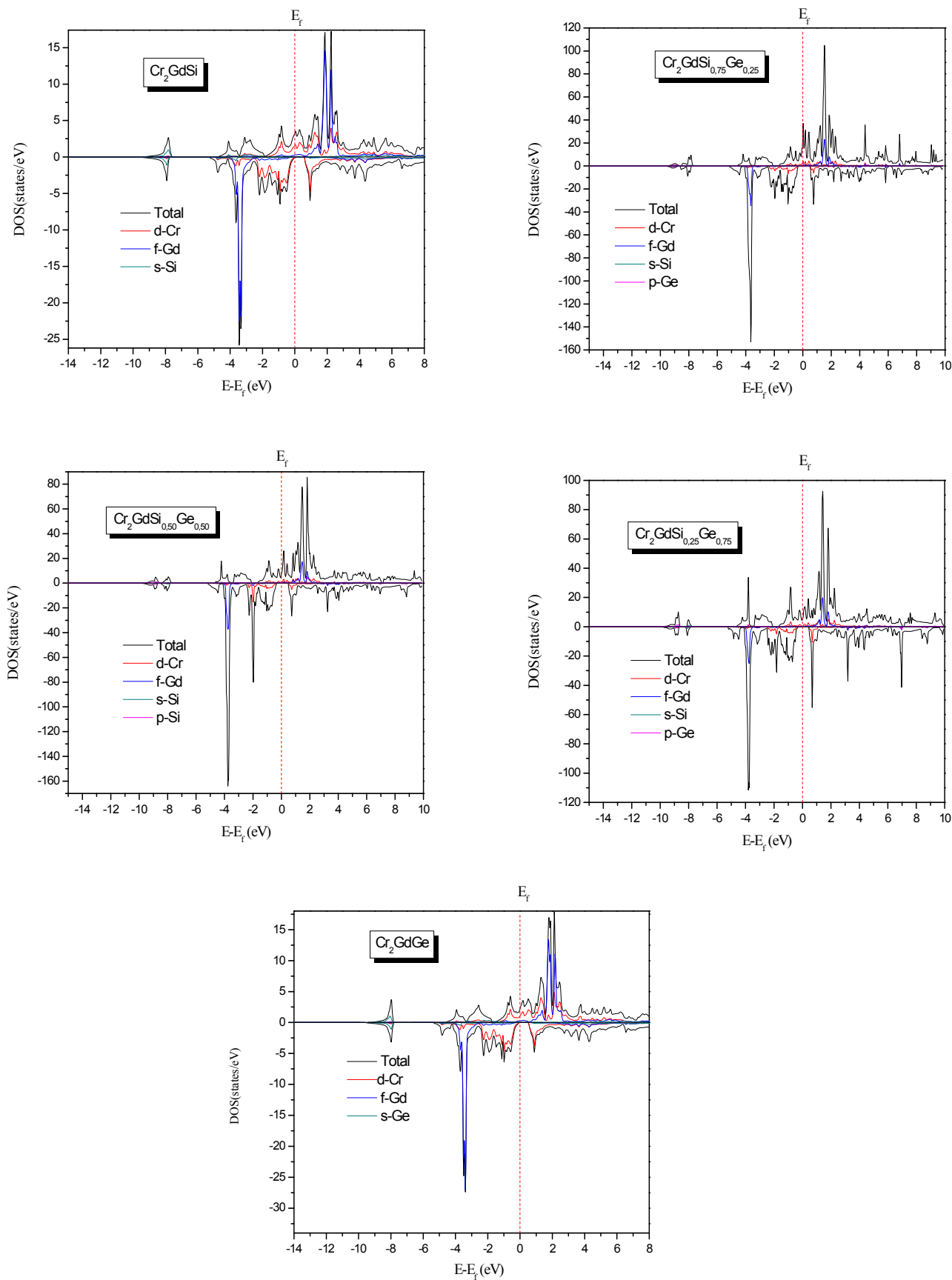


Figure III. 14. Densité d'états totale et partielle de l'alliage quaternaire Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

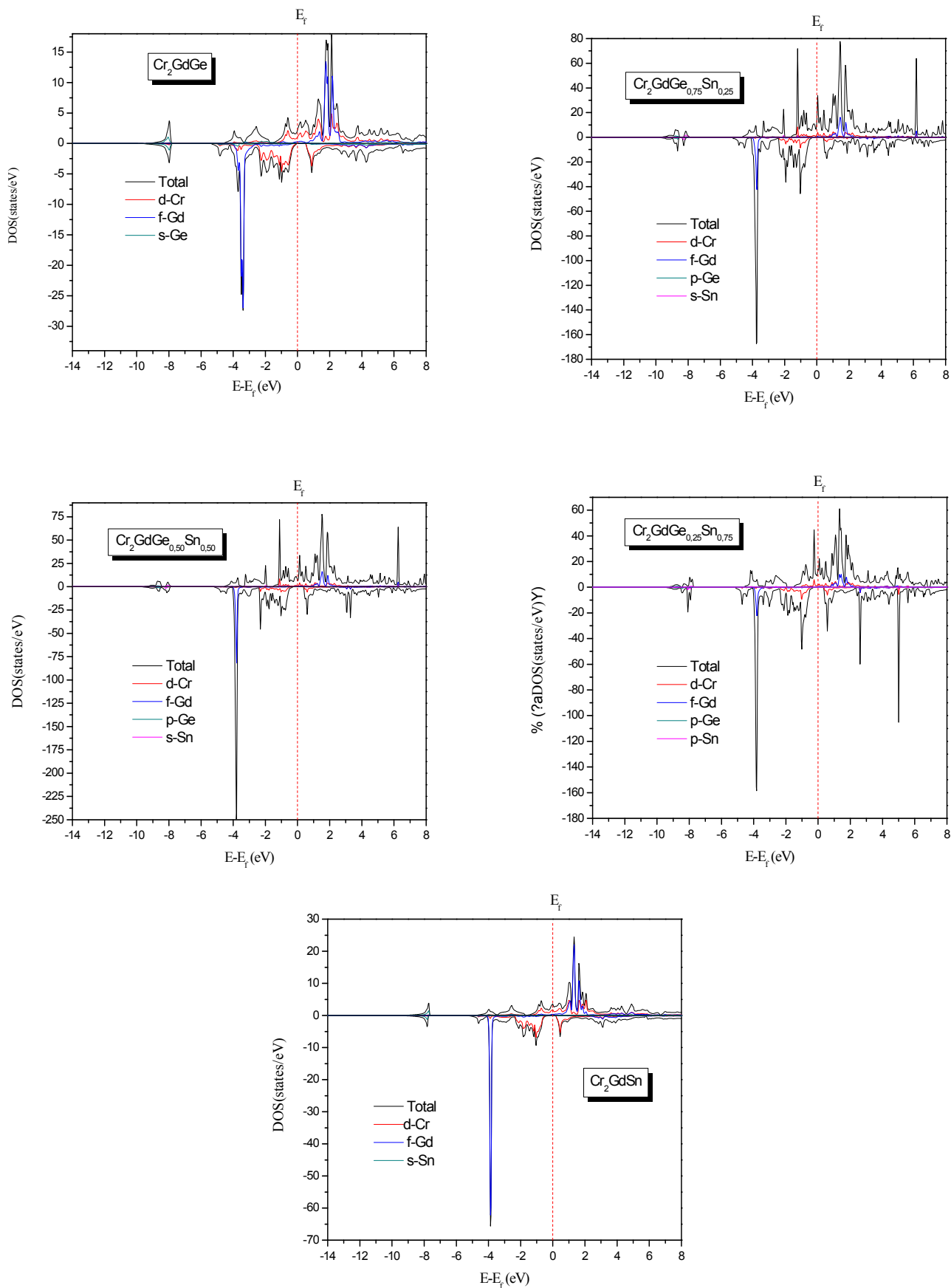
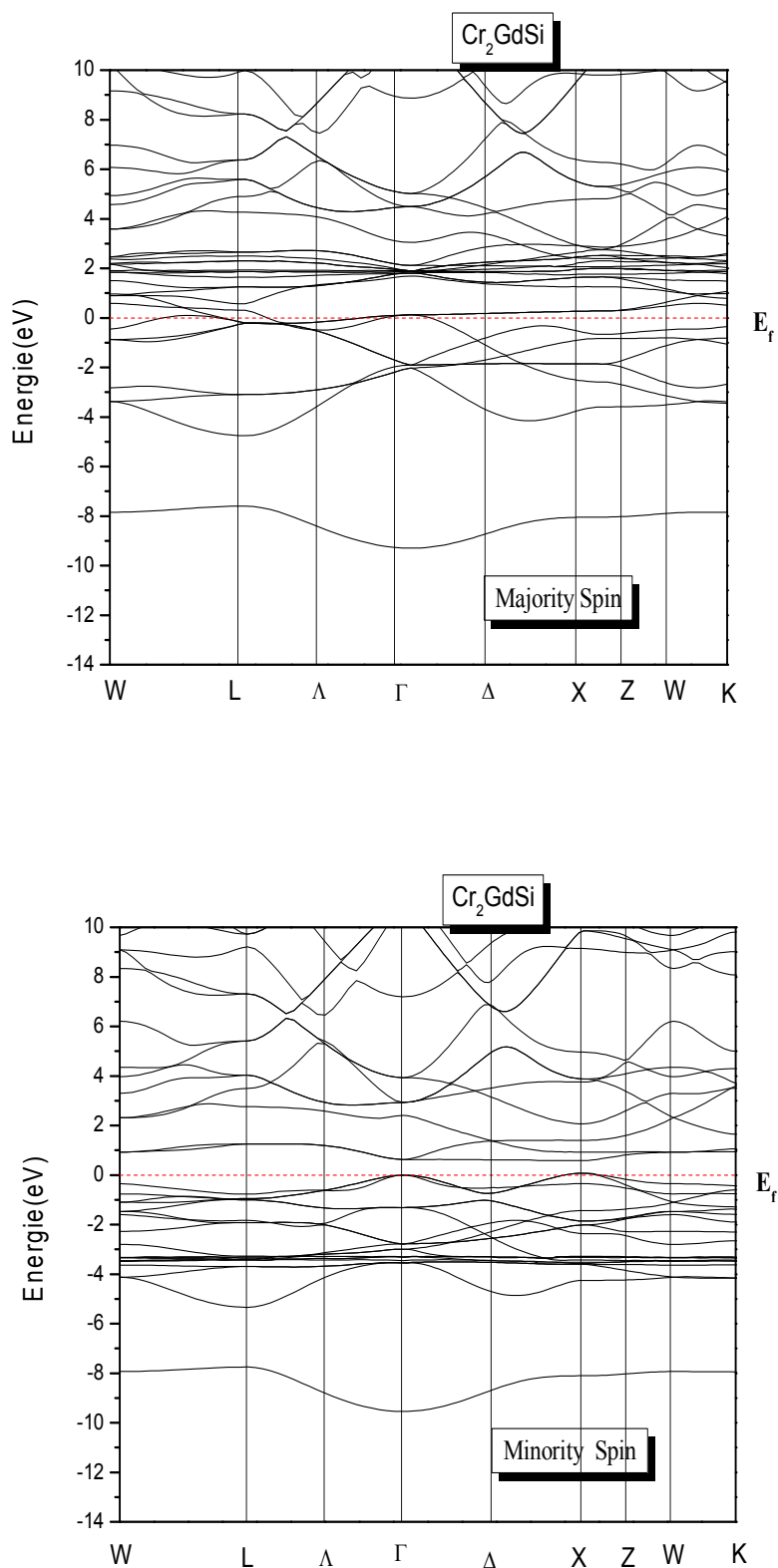


Figure III. 15. Densité d'états totale et partielle de l'alliage quaternaire Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$



**Figure III. 16.** Structure de bande calculée de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$

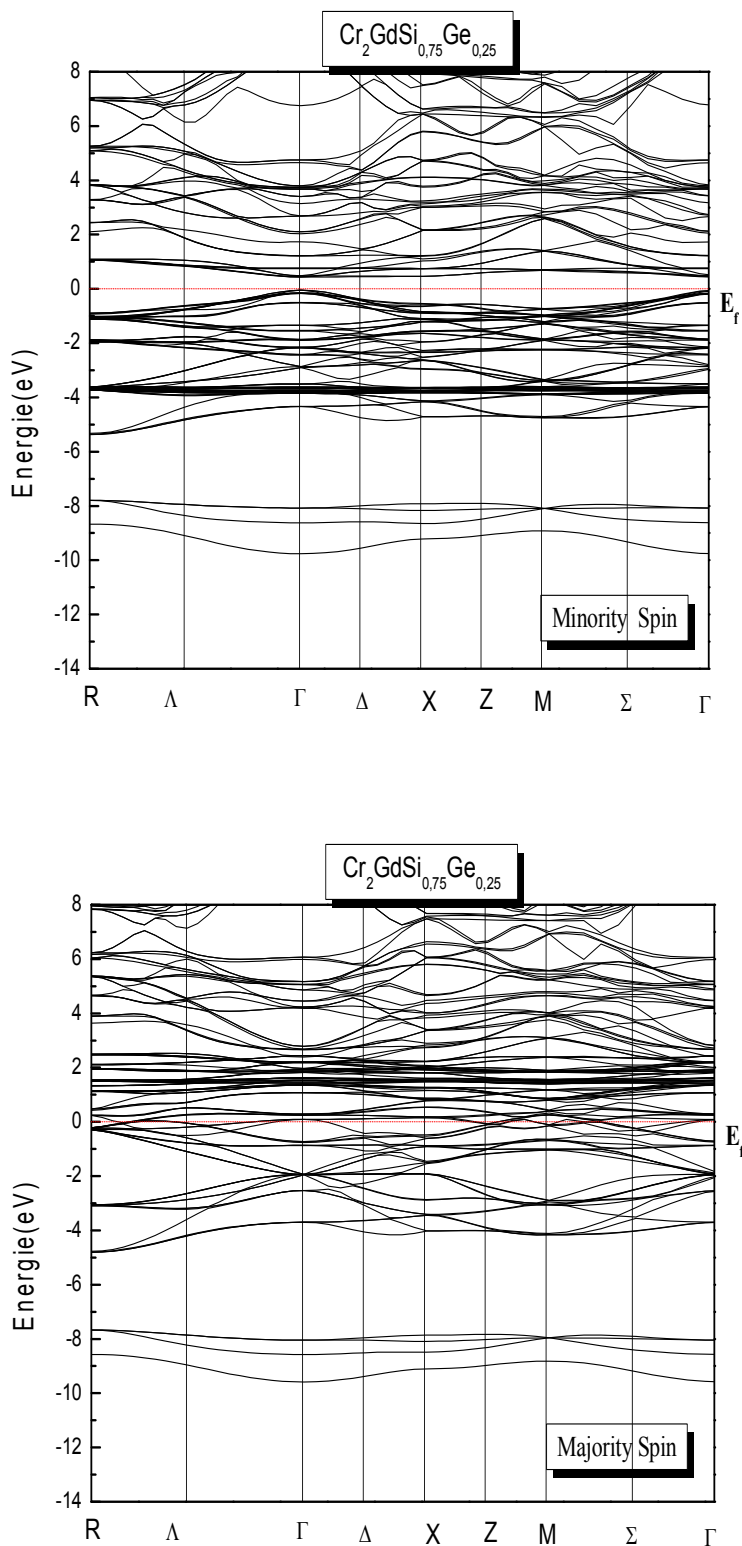
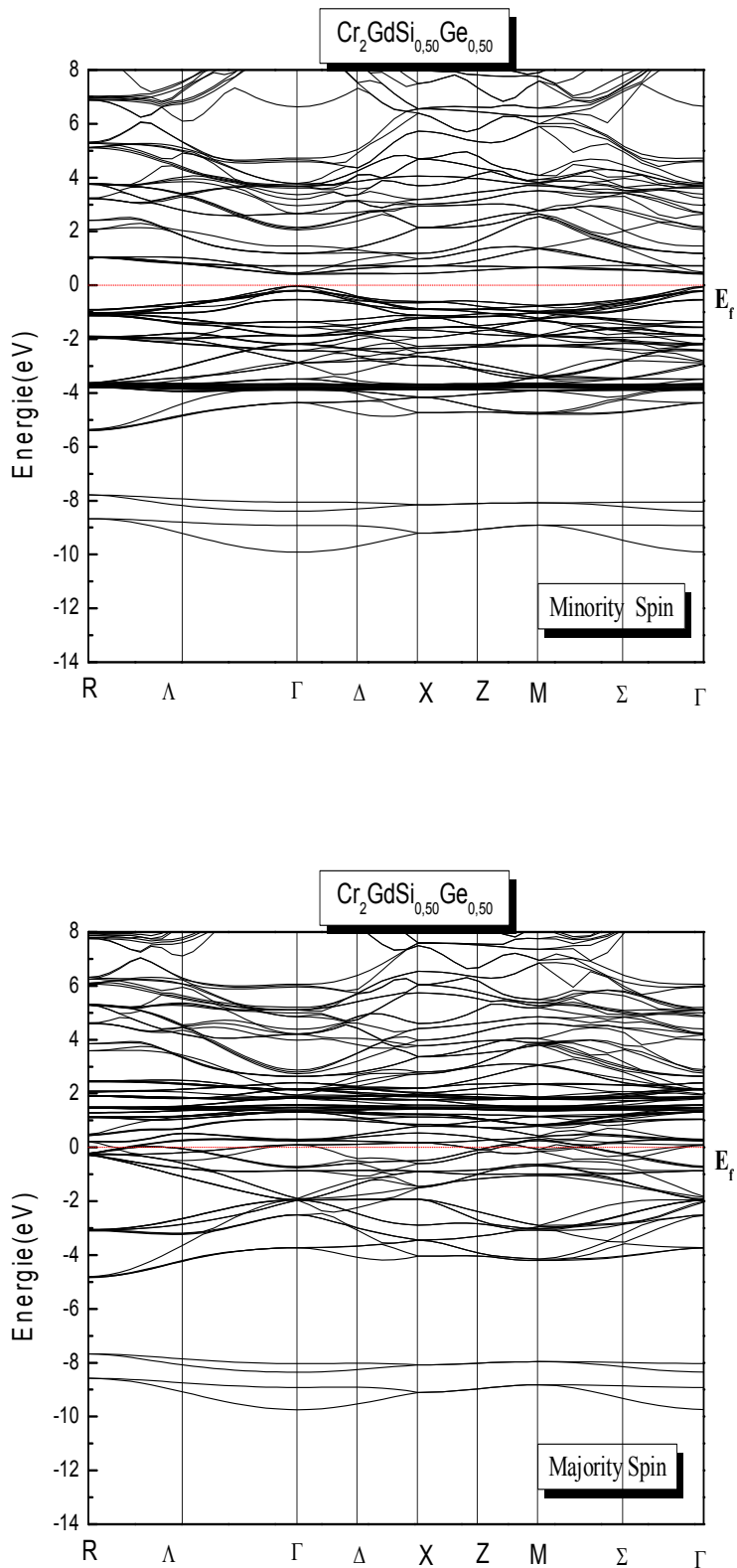
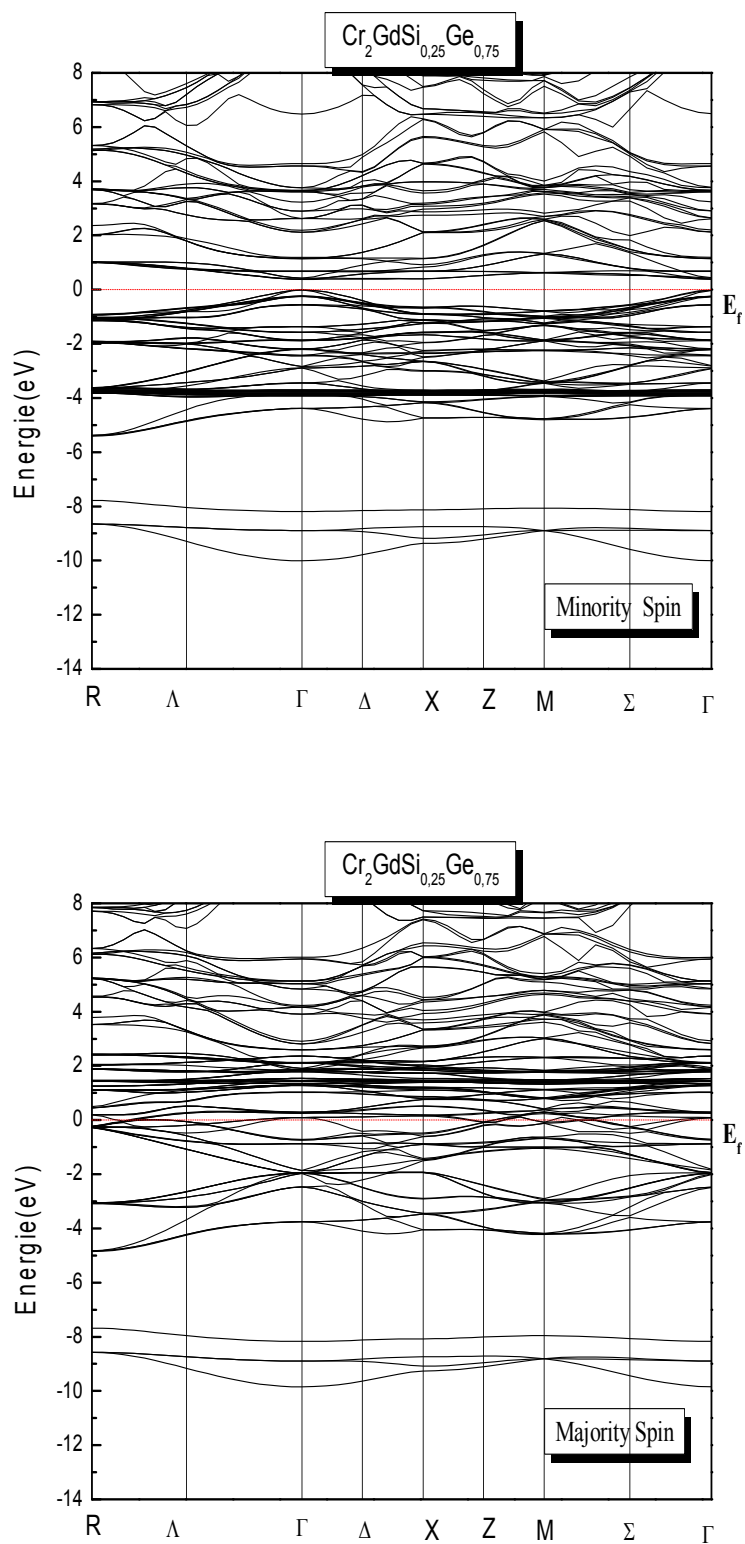


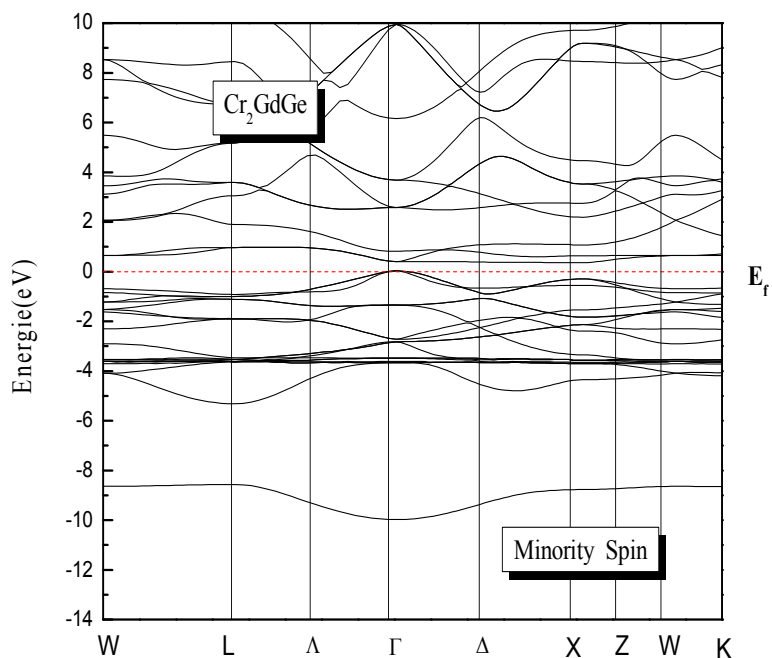
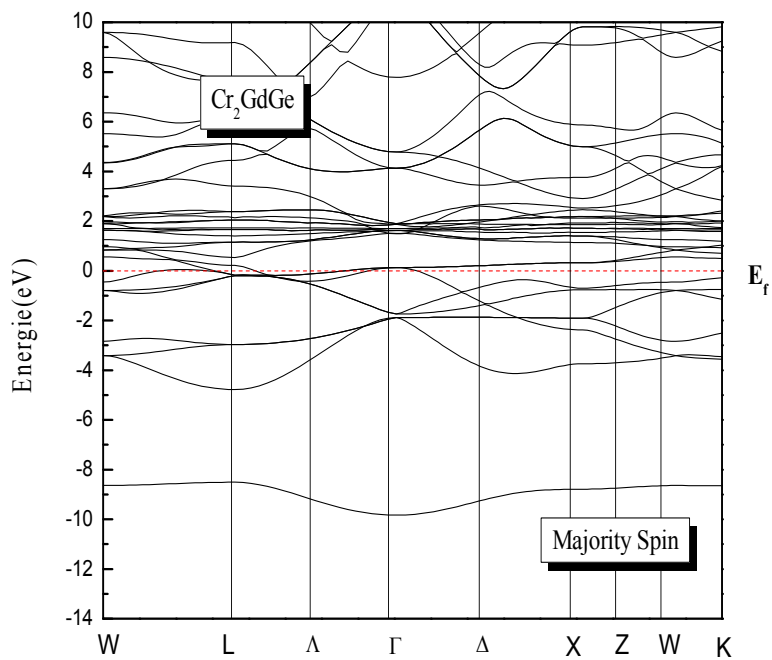
Figure III. 17. Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$



**Figure III. 18.** Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$



**Figure III. 19.** Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$



**Figure III. 20.** Structure de bande calculée de l'alliage Heusler Cr<sub>2</sub>GdGe

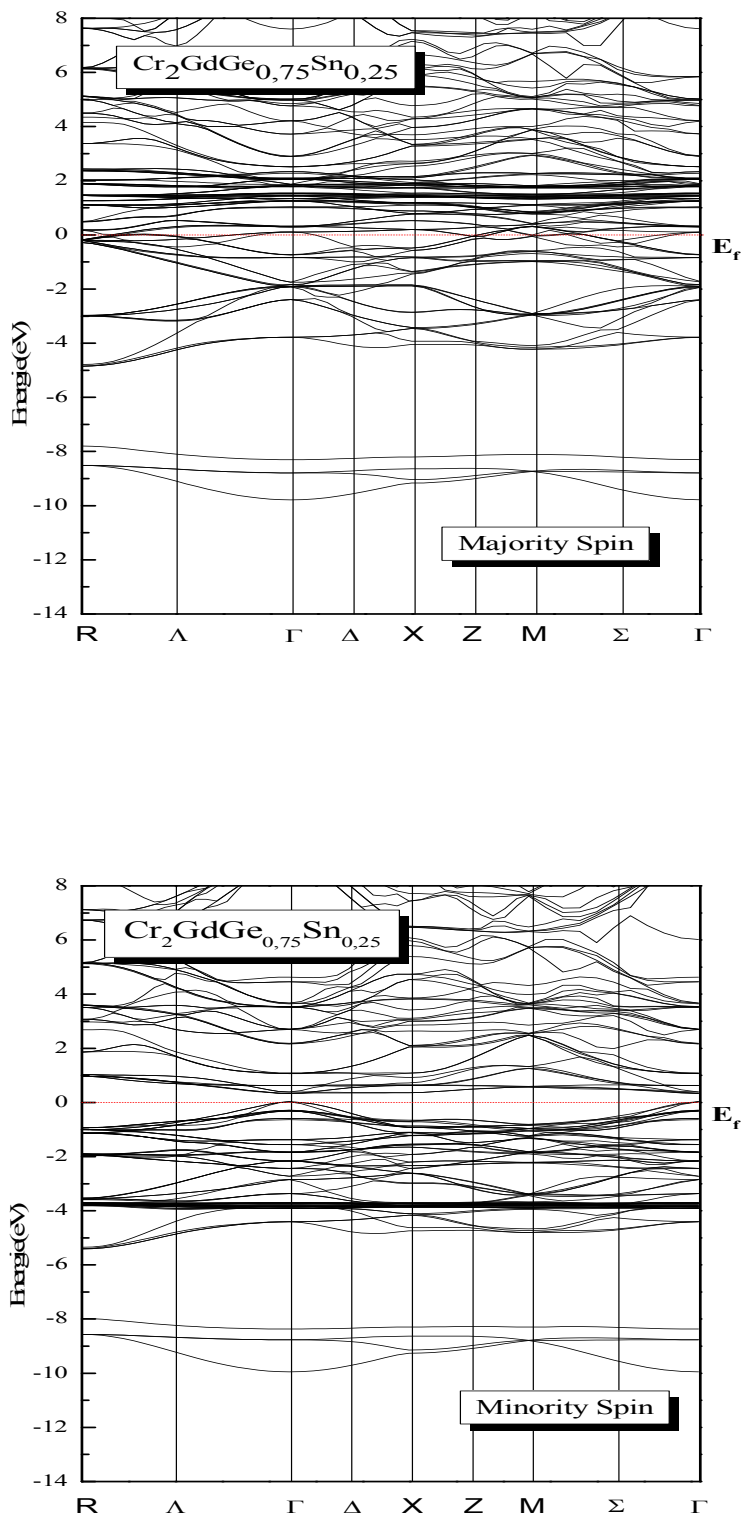


Figure III. 21. Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$

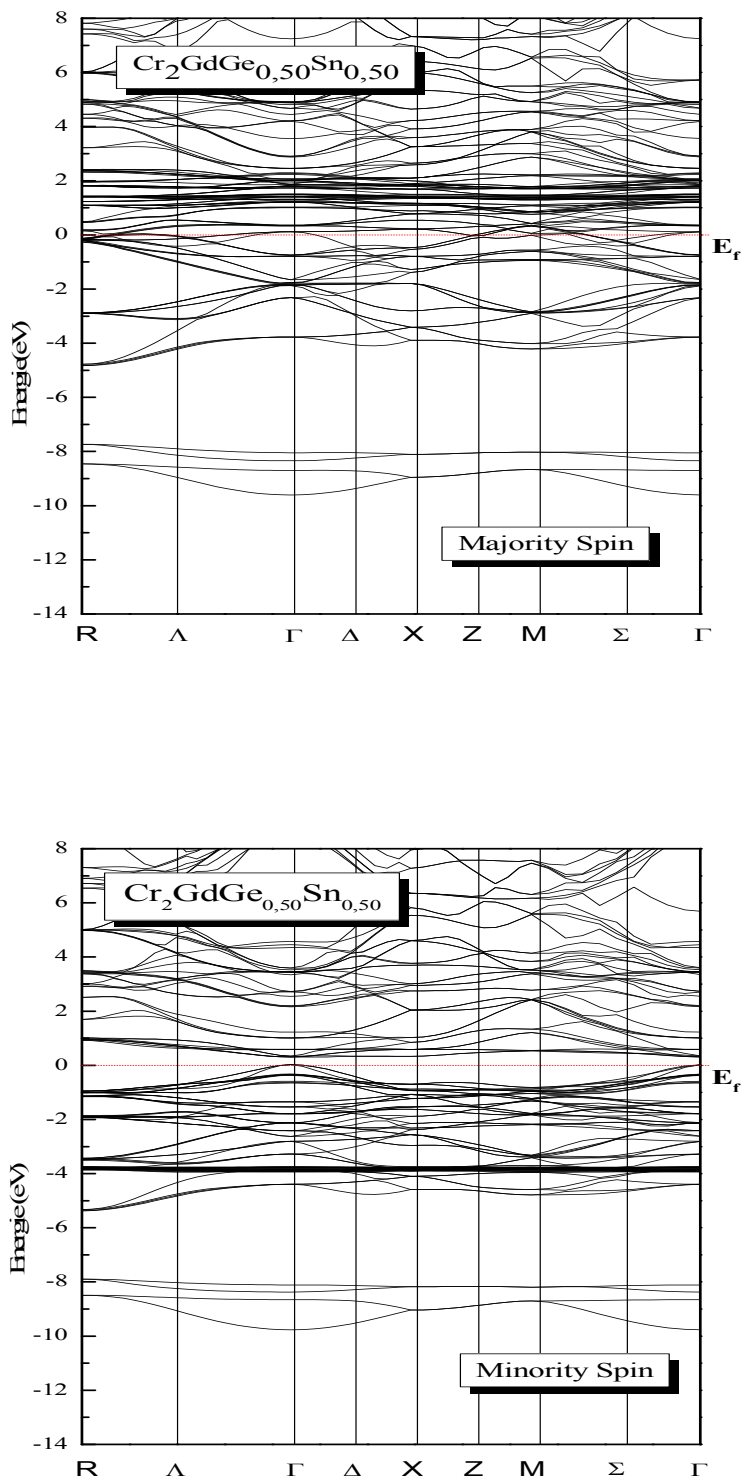


Figure III. 22. Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$

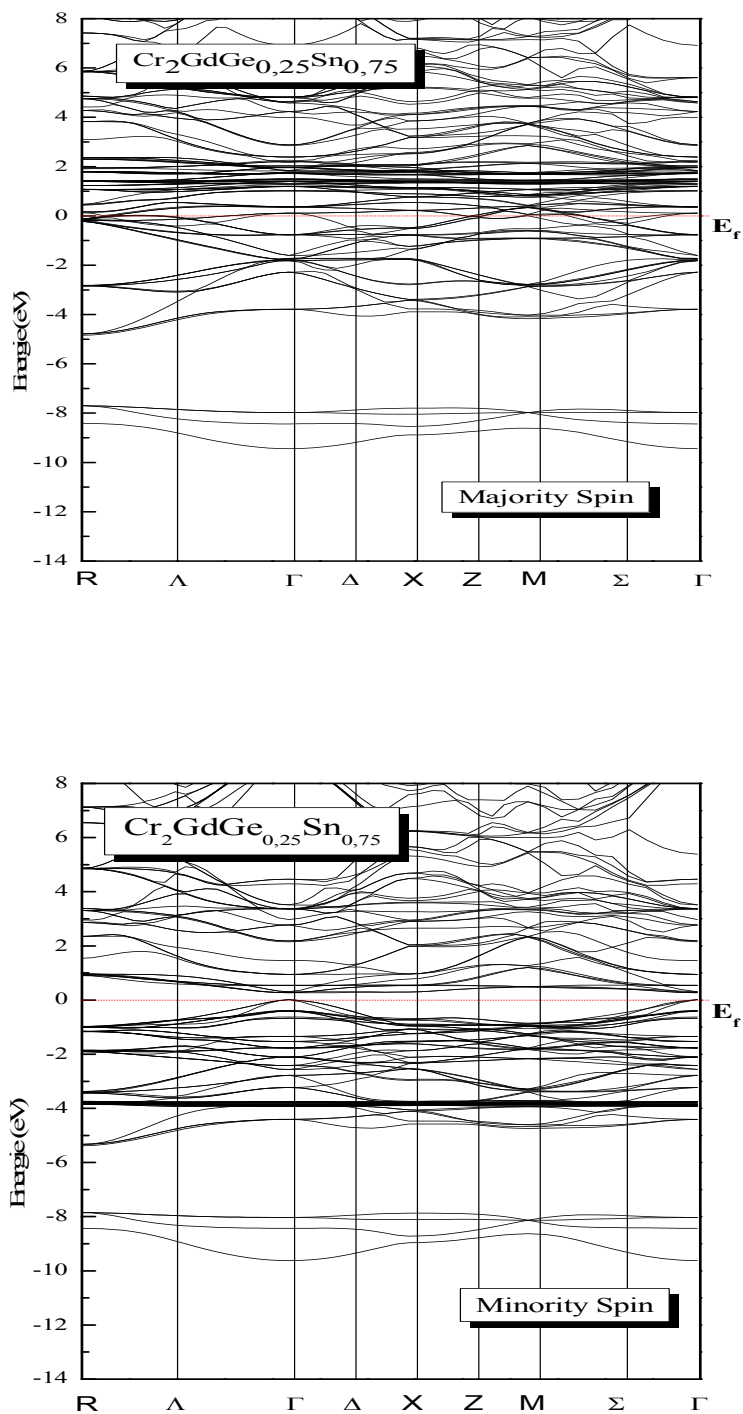
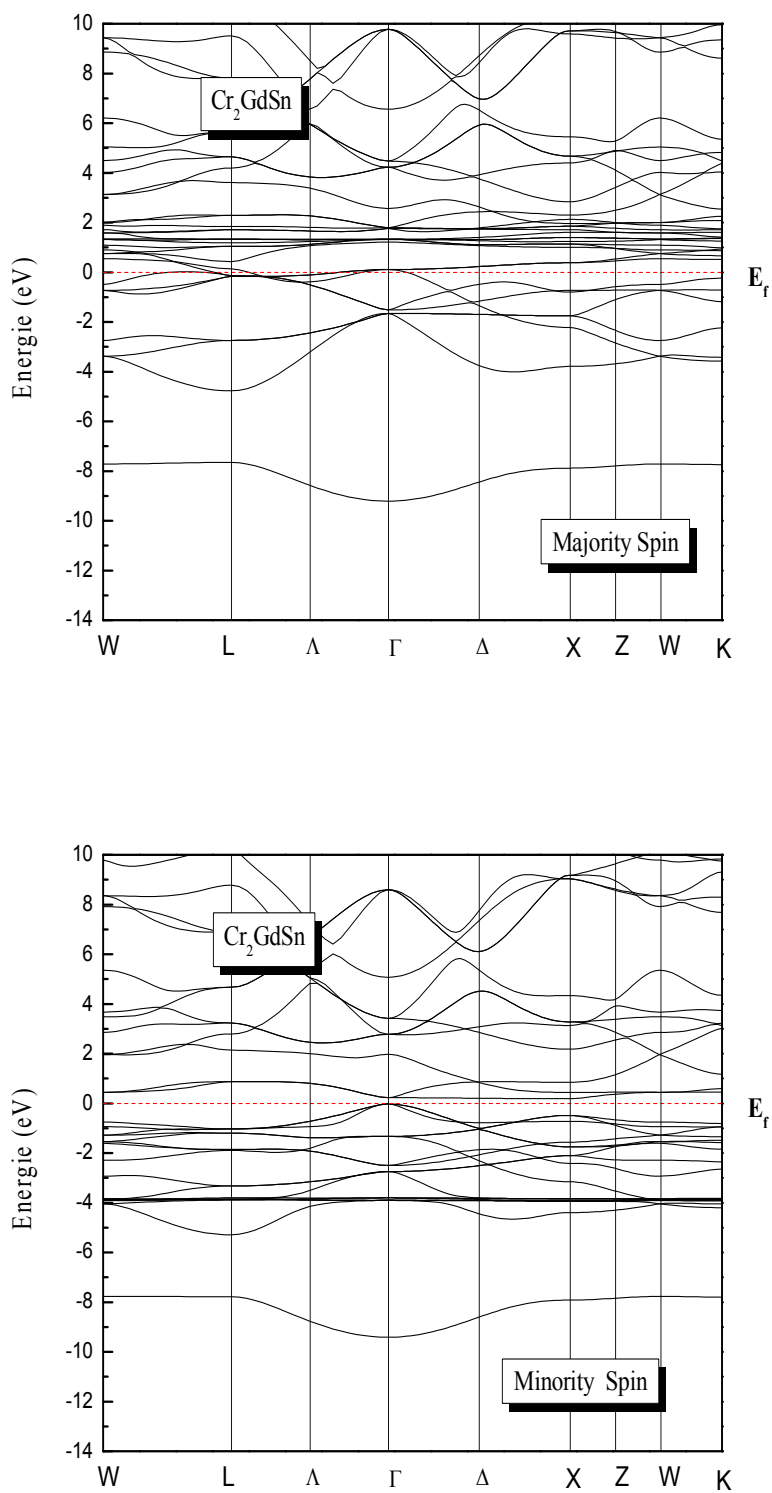


Figure III. 23. Structure de bande calculée de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$



**Figure III. 24.** Structure de bande calculée de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$

Les valeurs de l'énergie de gap sont résumées dans le tableau 6 et le tableau 7.

Composé	$x$	$E_g(\text{eV})$
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$	0.00	0.5363
	0.25	0.4851
	0.50	0.4405
	0.75	0.3947
	1.00	0.3597

**Tableau III. 6 :** Calcul des énergies de gap de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

Composé	$x$	$E_g(\text{eV})$
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	0.00	0.3597 <sup>a</sup>
	0.25	0.3201
	0.50	0.2849
	0.75	0.2498
	1.00	0.2180

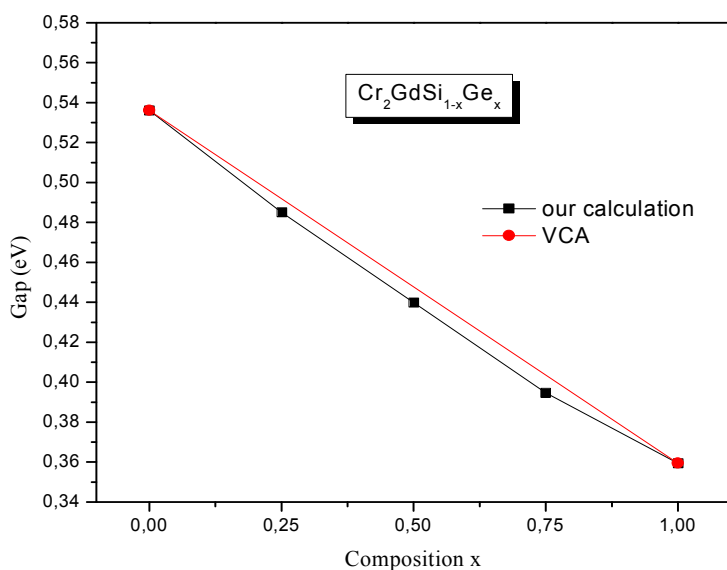
<sup>a</sup> Ref. [20].

**Tableau III. 7 :** Calcul des énergies de gap de  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

Nos résultats montrent que l'énergie de gap diminue avec l'augmentation de la concentration.

Il est bien connu que la GGA, généralement, sous-estime le gap énergétique

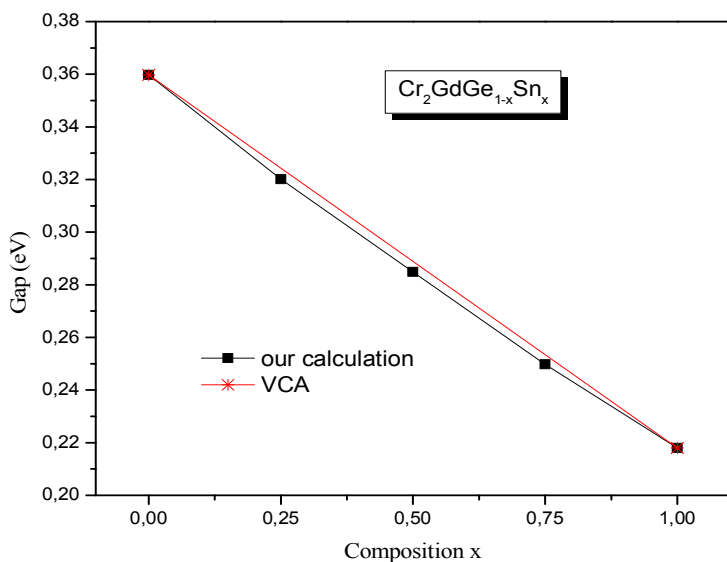
Les figures III. 25 et III. 26 montrent la variation de l'énergie de gap des alliages quaternaire de Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement de l'ordre de 0,03554 et 0.0179.



**Figure III. 25.** Variation de l'énergie de gap de l'alliage heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration du Germanium Ge

L'équation qui représente la variation des intervalles d'énergie de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  avec la concentration de germanium Ge est:

$$E_g = 0.53616 - 0.21294x + 0.03554x^2$$



**Figure III. 26.** Variation de l'énergie de gap de l'alliage heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration du l'étain Sn

L'équation qui représente la variation des intervalles d'énergie de l'alliage Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  avec la concentration de du l'étain Sn est:  $E_g = 0.3549 - 0.1594x + 0.0179x^2$

### III.6 Propriétés magnétiques et la température de curie :

#### III.6.1 Propriétés magnétiques

Le moment magnétique est représenté par le moment magnétique de spin défini par le nombre d'occupation total des orbitales à spin majoritaires diminué du nombre d'occupation total des orbitales à spin minoritaires.

La structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu aux polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%.

La polarisation  $P$  de spin à l'énergie de Fermi  $E_F$  d'un matériau est défini la relation :

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)}$$

Où  $\rho \uparrow (E_F)$  et  $\rho \downarrow (E_F)$  sont les densités d'états de spin à  $E_F$ . Les  $\uparrow$  et  $\downarrow$  désignent la majorité et les états minoritaires, respectivement. Cela peut être interprété à partir des résultats de la polarisation de l'électron à  $E_F$  que la polarisation de spin à 100% a été considérée.

Dans les composés demi-métalliques, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en- $\mu_B$ ). Le moment magnétique commun est égal à la différence entre le nombre d'électrons de spin up et le nombre d'électrons spin down, on retrouve une valeur entière du moment magnétique porté. Les résultats du tableau 8 et 9 montrent que les trois composés montrent que  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  possèdent un moment magnétique total de  $-12.00 \mu_B$ . La valeur du moment magnétique égale à  $-12.0030 (\mu_B)$ ,  $-12.0053 (\mu_B)$ ,  $-12.0041 (\mu_B)$ , pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$  respectivement, et égale à  $-12.0008 (\mu_B)$ ,  $-12.0003 (\mu_B)$ ,  $-12.0011 (\mu_B)$ , pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$  respectivement,

Composés	Moment Magnétique $\mu_B$						$P(\%)$
	$m^{Cr}$	$m^{Gd}$	$m^{Si}$	$m^{Ge}$	Interstitial	$m^{tot}$	
$\text{Cr}_2\text{GdSi}$	-2.1314	-7.0018	0.0557	-	-0.7918	-12.0007	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	-2.1435	-7.0093	0.0556	0.0984	-0.8114	-12.0030	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	-2.1361	-7.0095	0.0575	0.0998	-0.8195	-12.0053	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	-2.1406	-6.9959	0.0598	0.1052	-0.8278	-12.0041	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}$	-2.1418	-6.987		0.1011	-0.8311	-12.0010	100

**Tableau III. 8:** Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en  $\mu_B$ ) de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$

$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	$m^{\text{Cr}}$	$m^{\text{Gd}}$	$m^{\text{Ge}}$	$m^{\text{Sn}}$	$m^{\text{tot}}$	$P(\%)$
$\text{Cr}_2\text{GdGe}$	-2.1418 <sup>a</sup>	-6.9872 <sup>a</sup>	0.1011 <sup>a</sup>	-	-12.0010 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	-2.1603	-6.9576	0.1204	0.0810	-12.0008	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$	-2.1488	-6.9666	0.1187	0.0795	-12.0003	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	-2.1355	-6.9602	0.1223	0.0819	-12.0011	100
$\text{Cr}_2\text{GdSn}$	-2.1363	-6.9712	-	0.0904	-12.0003	100

<sup>a</sup> Ref. [20].

**Tableau III. 9:** Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en  $\mu_B$ ) de  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

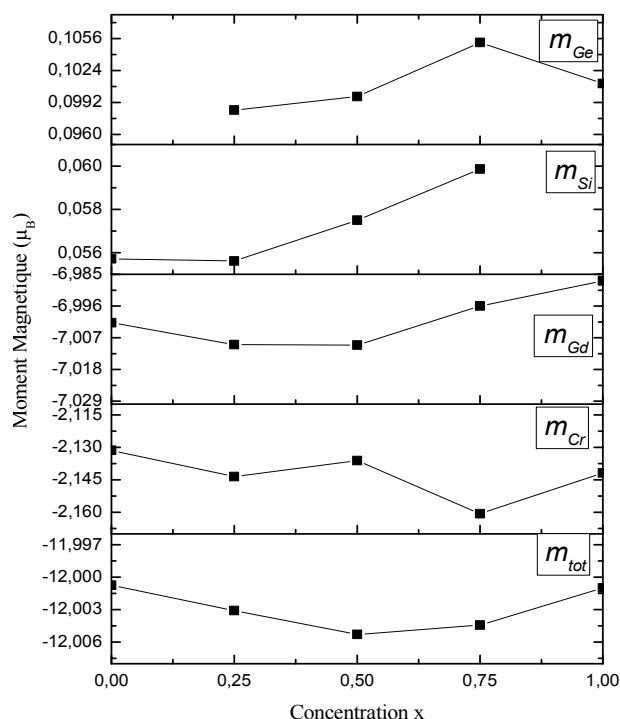
La contribution principale dans le moment magnétique est due à l'atome Gd. A également remarqué une contribution significative due à l'atome Cr.

Les valeurs de moment magnétique sont des nombres entiers

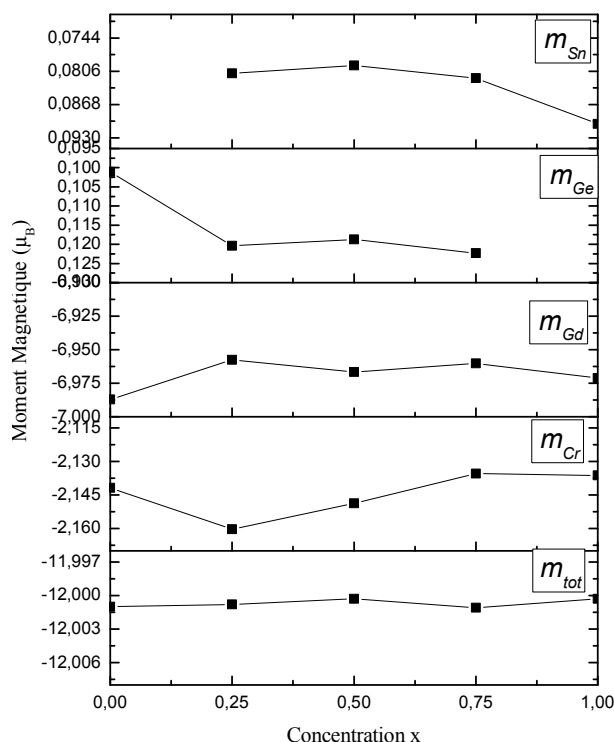
La polarisation de 100% qui est caractéristique d'un demi-métal.

La variation du moment magnétique total et partiel dans une unité de formule avec une valeur x montre une variation non linéaire pour les deux alliages quaternaire heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Les figures (27) et (28) représentent La variation du moment magnétique total et partiel dans une unité de formule avec une valeur x pour les deux alliages.



**Figure III. 27.** Moments magnétiques ( $\mu_B$  / unité de formule) pour Cr, Gd, Si, Ge et moment magnétique total pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



**Figure III. 28.** Moments magnétiques ( $\mu_B$  / unité de formule) pour Cr, Gd, Ge, Sn et moment magnétique total pour  $Cr_2GdGe_{1-x}Sn_x$

Le changement des propriétés magnétiques pour  $Cr_2GdSi$ ,  $Cr_2GdGe$  et  $Cr_2GdSn$  fonctions du paramètre de maille est également montré sur la Figure III. 29, Figure III. 30 et la Figure III. 31. On peut voir qu'un changement modéré dans le paramètre de maille n'affecte pas significativement le moment magnétique total de cet alliage. Cependant moments de spins partiels partiel Cr, Gd, Si, Ge et Sn est très sensible à la distorsion du réseau.

Le comportement de Si et Ge est inversé par rapport au comportement de Cr et Gd et au moment magnétique total pour  $Cr_2GdSi$ ,  $Cr_2GdGe$ , et le comportement de Sn et Gd et est inversé par rapport au comportement de Cr et au moment magnétique total pour  $Cr_2GdSn$ . Malgré le changement du moment magnétique de Si, Ge et Sn est négligeable par rapport aux moments magnétiques des atomes Cr et Gd.

Il est important de souligner que, à notre connaissance, la communauté scientifique ne dispose d'aucune valeur expérimentale ou théorique des moments magnétiques pour ces matériaux.

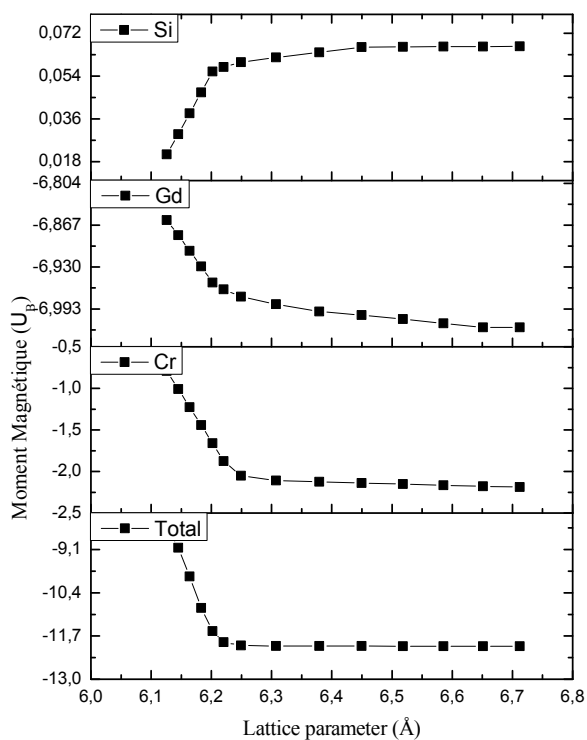


Figure III. 29. Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour Cr<sub>2</sub>GdSi

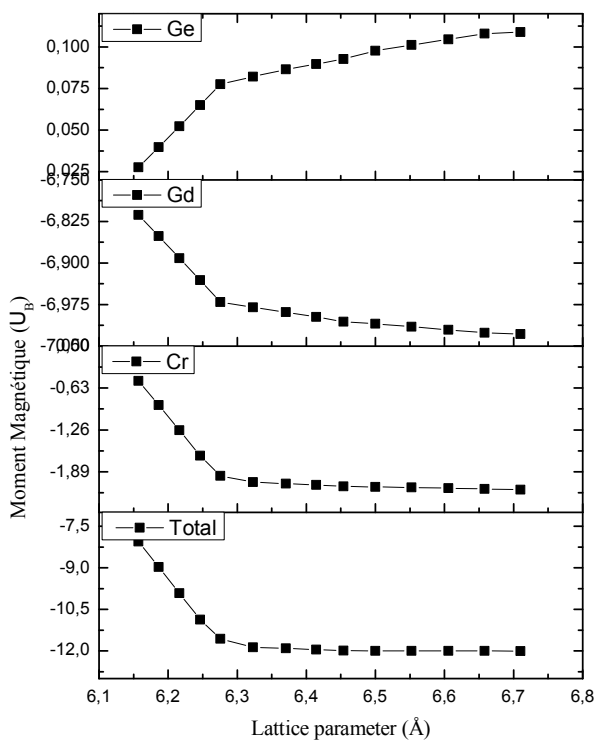
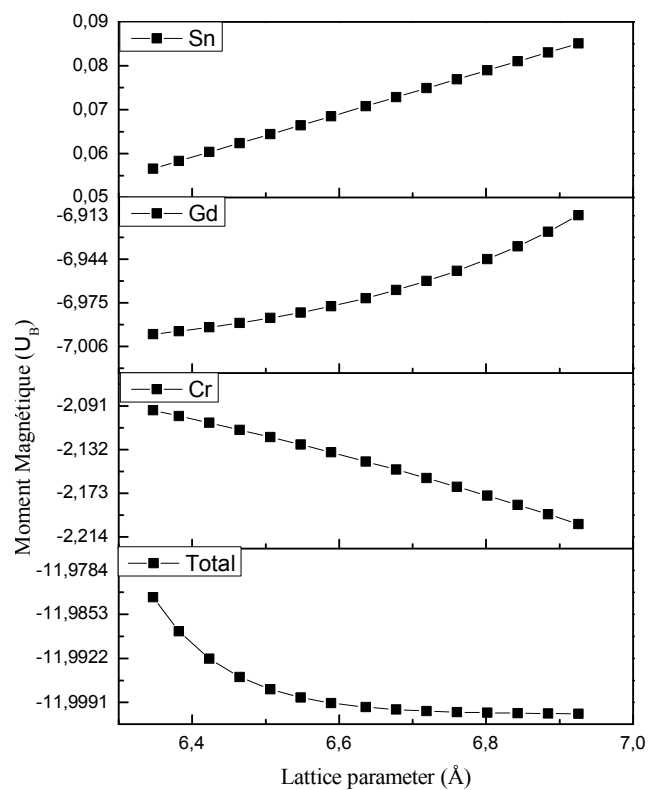
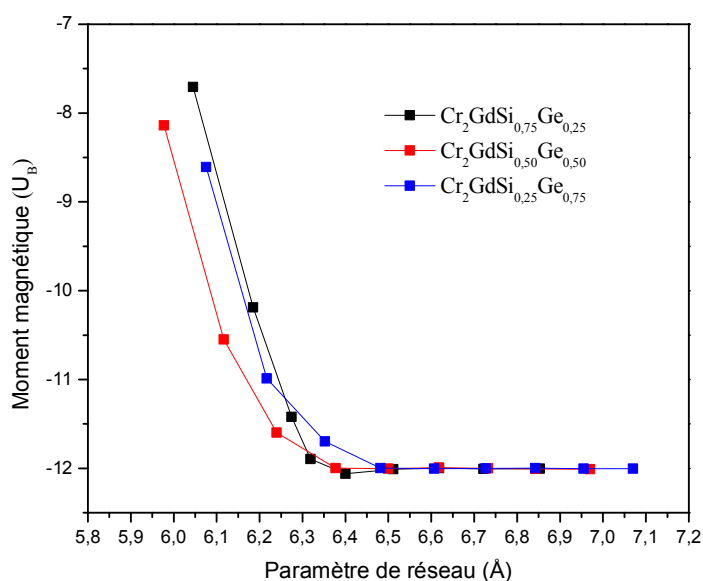


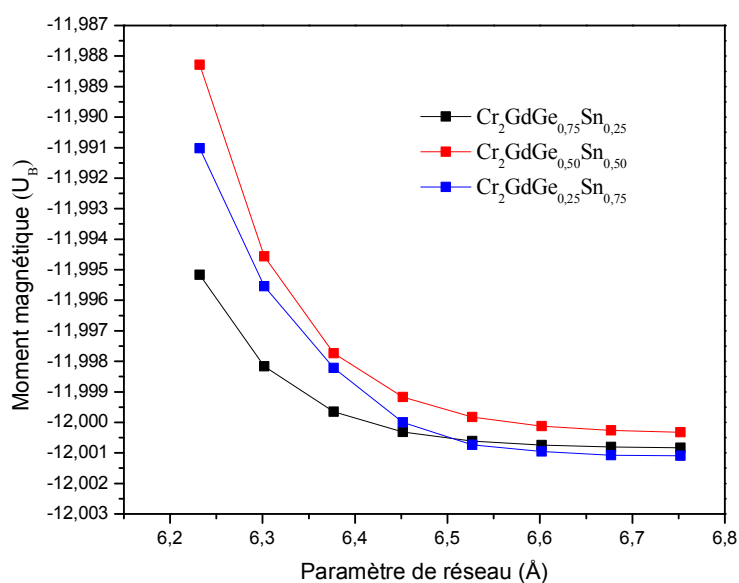
Figure III. 30. Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour Cr<sub>2</sub>GdGe



**Figure III. 31.** Le moment magnétique partiel et total en fonction du paramètre de réseau différent pour Cr<sub>2</sub>GdSn



**Figure III. 32.** Le moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).



**Figure III. 33.** Le moment magnétique total en fonction du paramètre de réseau pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).

La dépendance des moments magnétiques totaux, sur la pression hydrostatique, pour les trois composés  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  et leurs alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  sont représentés sur les Figures III. 34-38.

Dans  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  et leurs alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , le moment magnétique total augmente avec la croissance de pression.

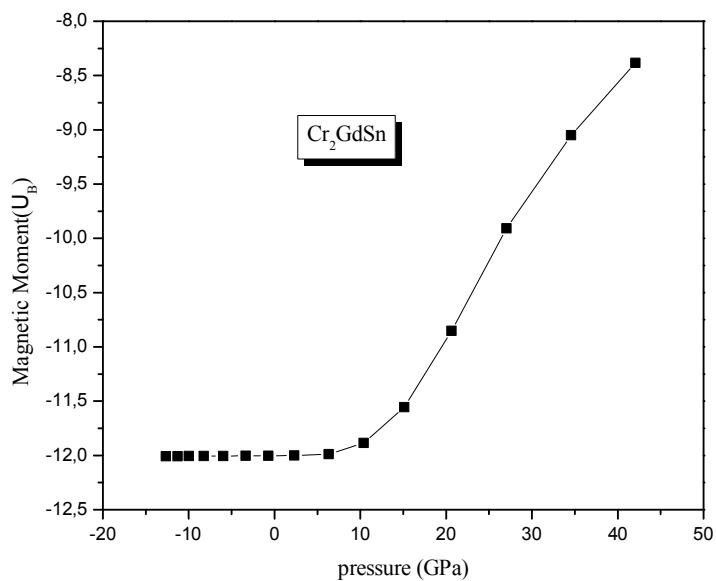


Figure III. 34. Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour Cr<sub>2</sub>GdSi.

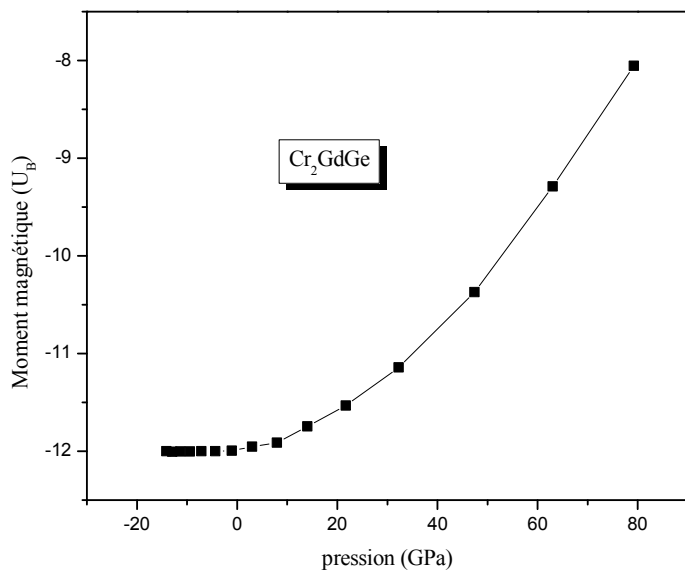


Figure III. 35. Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour Cr<sub>2</sub>GdGe.

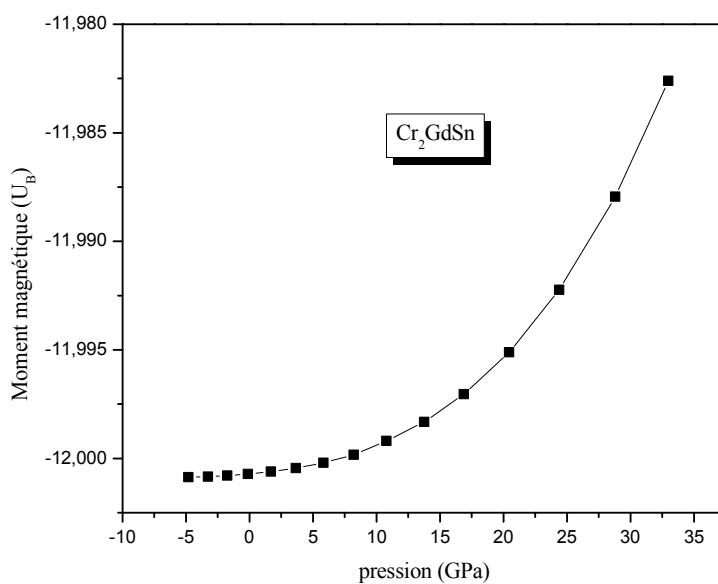


Figure III. 36. Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour Cr<sub>2</sub>GdSn.

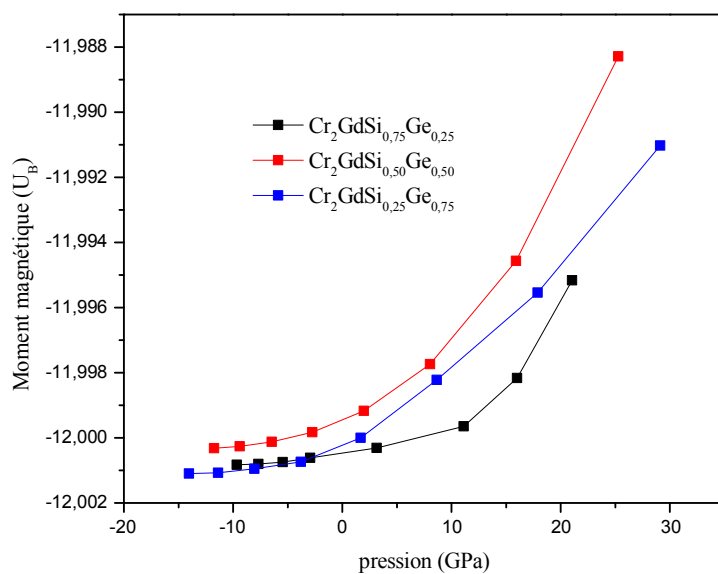
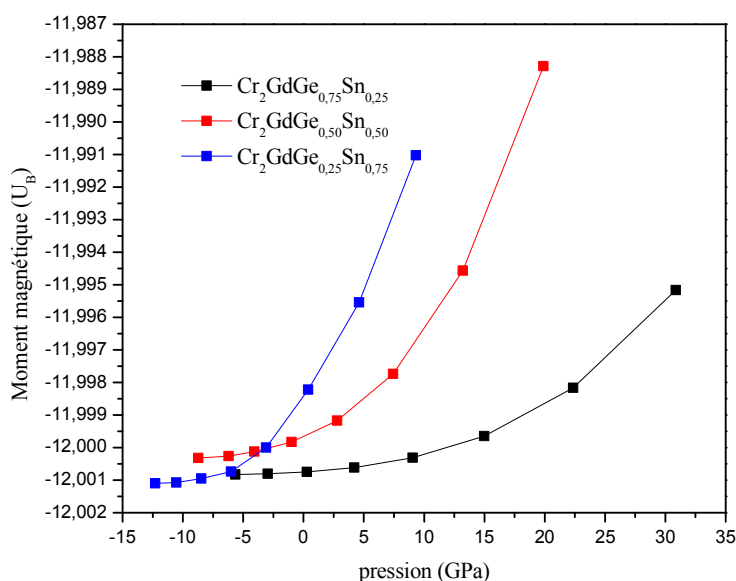
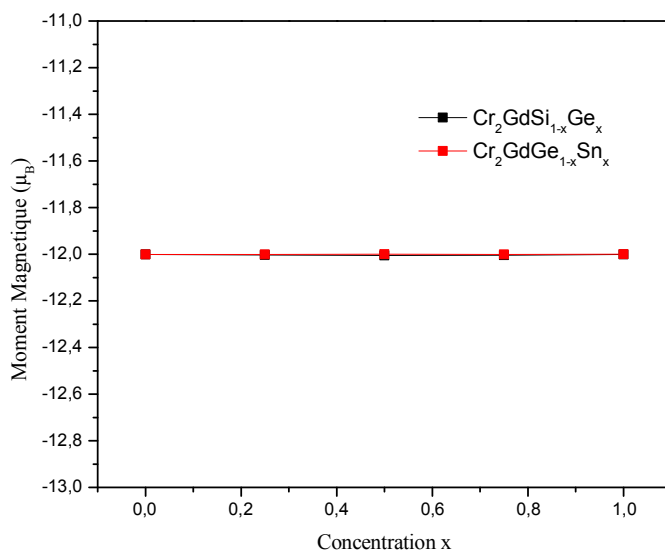


Figure III. 37. Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> (x=0.25, 0.50, 0.75).



**Figure III. 38.** Le Moment magnétique total en fonction de la pression différente pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0.25, 0.50, 0.75$ ).



**Figure III. 39.** Moment magnétique total ( $\mu_B$  / unité de formule) pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration  $x$

Les deux alliages quaternaire heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  possèdent un moment magnétique total de  $-12,00 \mu_B$ . Le moment magnétique total est constant avec la composition croissante  $x$ .

### III.6.2 Température de Curie $T_c$ (K)

La température Curie  $T_c$  a été estimée pour les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en utilisant le modèle rapporté dans Ref [28] selon la relation :  $T_c=23+181M_{\text{tot}}$ , Où  $M_{\text{tot}}$  est le moment magnétique total par unité cellule.

Nos valeurs calculées de  $T_c$  sont présentées dans le tableau 10. Nous concluons que  $T_c$  est d'environ 2195 k pour la composition entière  $x$  pour les deux alliages Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Cependant, nous avons constaté que  $T_c$  reste constante avec  $x$  dans les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Alliages	X	$T_c$ (K)
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$	0.00	2195.1267
	0.25	2195.5430
	0.50	2195.9593
	0.75	2195.7421
	1.00	2195.1810
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	0.00	2195.1810
	0.25	2195.1448
	0.50	2195.0543
	0.75	2195.1991
	1.00	2195.0543

**Tableau III. 10:** Température Curie  $T_c$  calculé (en K) pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

### III.7 Propriétés thermiques :

Les propriétés thermodynamiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications industrielles. En outre, l'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une grande importance afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou température. [Cela est particulièrement vrai depuis l'avènement de la technologie moderne (géophysique, Astrophysique, Accélérateurs de particules, Réacteurs de fission et de fusion, etc)],

#### III.7.1 Modèle d'Einstein

En physique statistique et en physique du solide, le modèle d'Einstein est un modèle permettant de décrire la contribution des vibrations du réseau à la capacité calorifique d'un solide cristallin. Il est basé sur les deux hypothèses que chaque atome de la structure est un oscillateur harmonique quantique 3D, et que les atomes vibrent à la même fréquence, contrairement au modèle de Debye.

Les vibrations du réseau cristallin sont quantifiées, c'est-à-dire que les énergies de chaque mode normal de vibration ne peuvent prendre que des valeurs discrètes. Ce modèle repose donc sur la dualité onde-particule des phonons et sur le fait que les  $3N$  oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence, de manière isotrope.

Le modèle d'Einstein retrouve la loi de Dulong et Petit, pour les hautes températures, Cependant, à basse température, ce modèle ne concorde pas avec les mesures expérimentales contrairement au modèle de Debye, Cette discordance du modèle d'Einstein avec l'expérience provient de l'hypothèse infondée selon laquelle les oscillateurs harmoniques vibrent à la même fréquence  $\omega_E$ .

#### III.7.2 Modèle de Debye

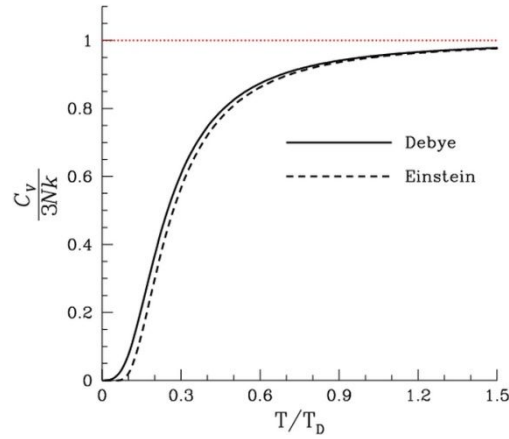
De la même manière en physique statistique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Le modèle de Debye rejoint également la Loi de Dulong et Petit à haute température.

#### III.7.3 La loi de Dulong et Petit

En thermodynamique, la loi de Dulong et Petit stipule qu'à haute température, la capacité thermique molaire d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à  $3R$  (en  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) où  $R$  est la constante des gaz parfaits. Elle est nommée d'après les physiciens français Pierre Louis **Dulong** et Alexis Thérèse **Petit** pour leurs travaux expérimentaux sur la chaleur spécifique, publiés en 1819. Cette loi peut être déduite de la loi d'équipartition de l'énergie.

### III.7.4 Comparaison des deux modèles

Les modèles d'Einstein et de Debye donnent des résultats relativement proches, mais celui de Debye est valable aux basses températures alors que celui d'Einstein ne l'est pas.



**Figure III. 40.** Courbes de la capacité thermique par les modèles d'Einstein et de Debye

Il est à noter que le calcul théorique mentionné ci-dessus présente les propriétés des matériaux à température nulle. Par conséquent, il est nécessaire d'examiner l'effet de la température sur les propriétés de ces composés. Pour compléter notre étude, nous introduisons l'effet des phonons à travers le modèle quasi-harmonique de Debye combiné avec les calculs *ab initio* obtenus précédemment.

### III.7.5 Formalisme du Modèle Quasi-harmonique de Debye

Nous pouvons calculer les quantités thermodynamiques pour les deux alliages quaternaire Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  par le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme de Gibbs [29,30] dans lequel la fonction de Gibbs non-équilibrée  $G^*(V, P, T)$  est écrite comme :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V); T] \quad (\text{III.17})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par maille,  $PV$  correspond à la pression et le volume respectivement,  $\theta(V)$  est la température de Debye, et  $A_{\text{vib}}$  est le terme de vibration, qui peut être donné selon le modèle de Debye [31-32].

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III.18})$$

Où  $n$  est le nombre d'atomes par maille.  $D(\theta/T)$  représente l'intégrale de Debye et pour un solide isotrope,  $\theta$  est exprimé par [30]

$$\theta = \frac{\hbar}{k} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.19})$$

où  $M$  est la masse moléculaire par maille;  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, qui est approchée et donnée par la compressibilité statique [29,30]

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.20})$$

$f(\sigma)$  est donnée par la Référence [31,32]; le coefficient de Poisson  $\sigma$  est pris 0.25 [33].

La fonction hors équilibre de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.21})$$

En résolvant cette dernière équation, nous pouvons obtenir l'équation thermique  $V(P, T)$  à partir de l'équation d'états (EOS). L'entropie  $S$ , la capacité calorifique  $C_V$  et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont donnés par l'expression ci-dessous : [34]

$$C_V = 3nk \left[ 4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.22})$$

$$S = nk \left[ 4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.23})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.24})$$

Où  $\gamma$  représente le facteur de Grüneisen, défini comme

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.25})$$

A travers le modèle quasi-harmonique Debye, on pourrait calculer les quantités thermodynamiques de toutes les températures et pressions des alliages quaternaire Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  à partir des données  $E-V$  calculées à Température = 0 et Pression = 0.

Les propriétés thermiques ont été déterminées dans la plage de température de 0 à 1400 K. L'effet de pression est appliqué dans la plage de 0 à 20 GPa.

La relation entre le paramètre de réseau et la température à différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  est montrée à les Figure III. 41, III. 42, III.43 respectivement. Le paramètre de maille augmente de façon très modérée avec la température et diminue avec la pression. D'autre part, il est noté sur les Figures III. 44, III. 45 et III. 46 que la relation entre le module d'incompressibilité et la pression est pratiquement linéaire.

Le module d'incompressibilité diminue avec la pression et la température.

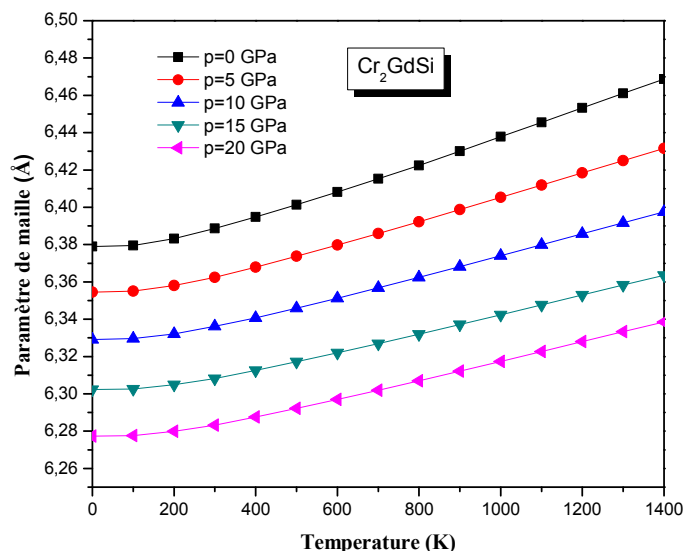


Figure III. 41. Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$

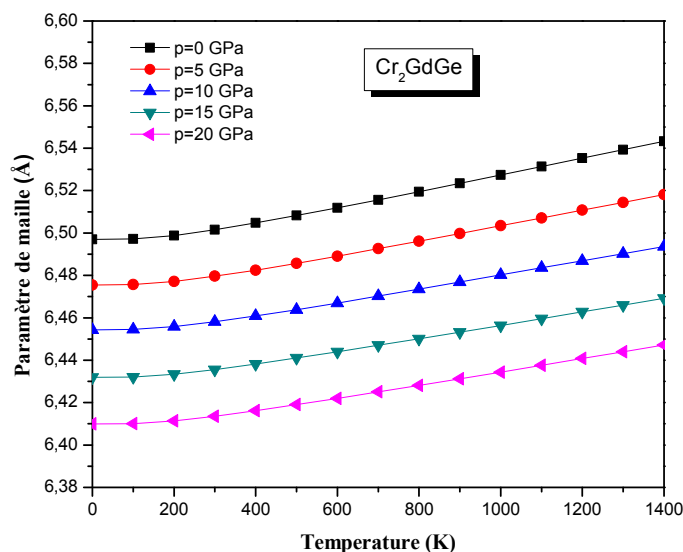


Figure III. 42. Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$

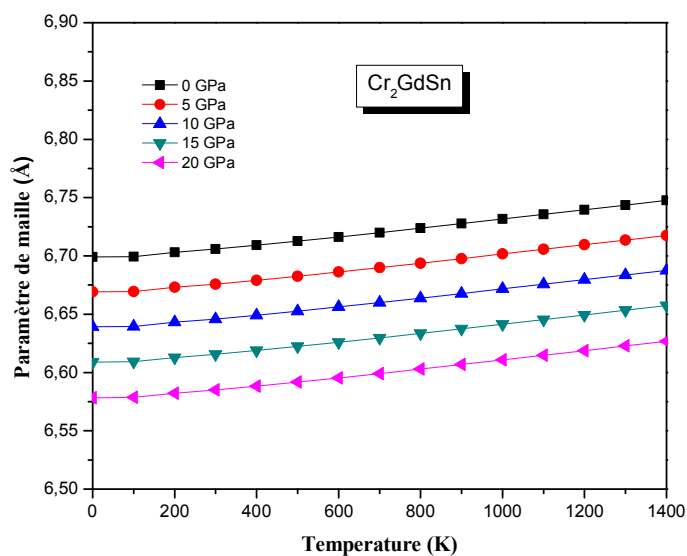


Figure III. 43. Variation du paramètre de maille en fonction de la température pour différentes pressions pour Cr<sub>2</sub>GdSn.

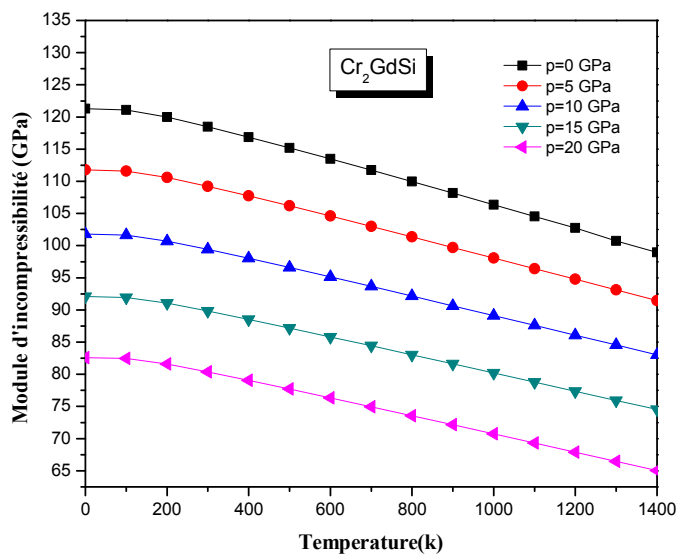


Figure III. 44. Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour Cr<sub>2</sub>GdSi.

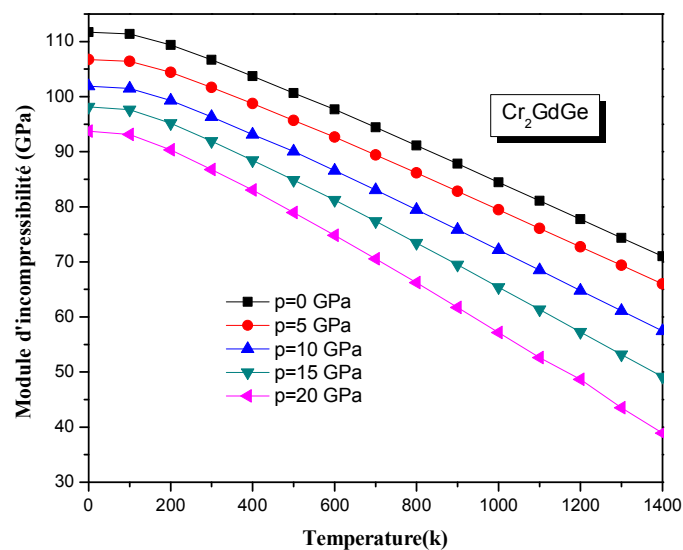


Figure III. 45. Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour Cr<sub>2</sub>GdGe.

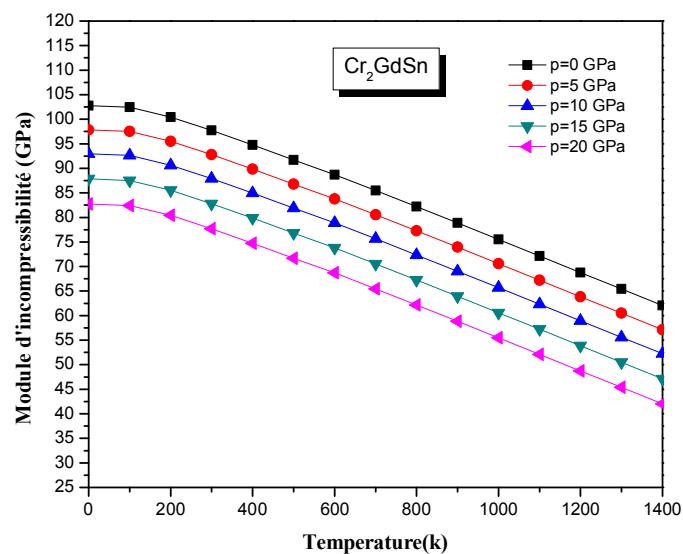
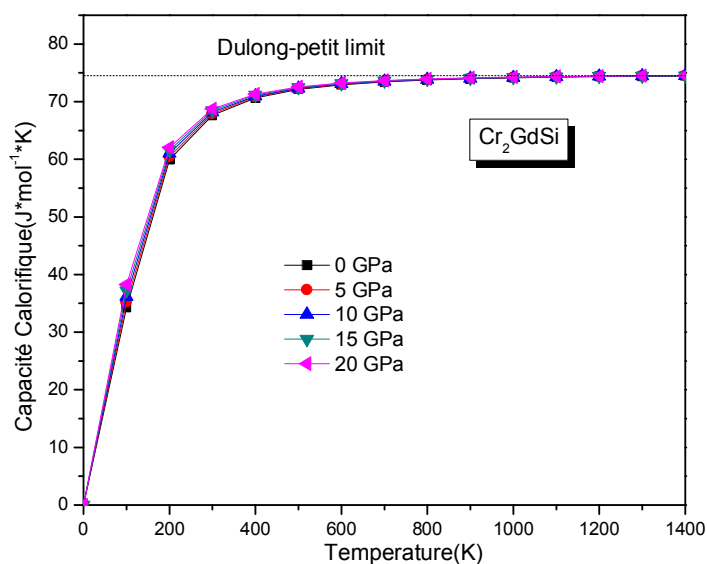


Figure III. 46. Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour différentes pressions pour Cr<sub>2</sub>GdSn.

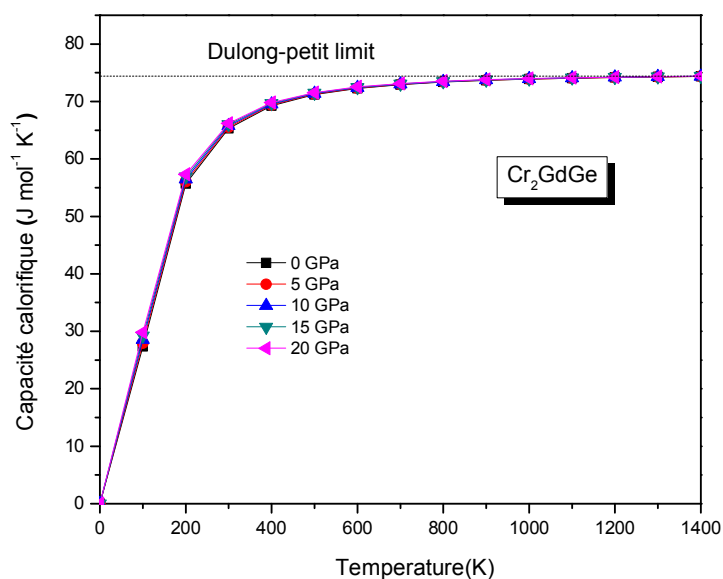
L'étude de la capacité calorifique des cristaux est un sujet ancien de la physique de la matière condensée avec laquelle sont associés des noms illustres. La connaissance de la capacité calorifique d'une substance fournit non seulement un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, mais elle est également obligatoire pour de nombreuses applications. Deux cas limitatifs célèbres sont prédits correctement par la théorie du continuum élastique standard [35].

A haute température, la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  tend à la limite de Dulong et Petit [36]. À des températures suffisamment basses,  $C_v$  est proportionnelle à  $T^3$ . A des températures intermédiaires, la dépendance en température de  $C_v$  est régie par les vibrations des atomes et pendant une longue période ne peut être déterminée qu'à partir d'expériences.

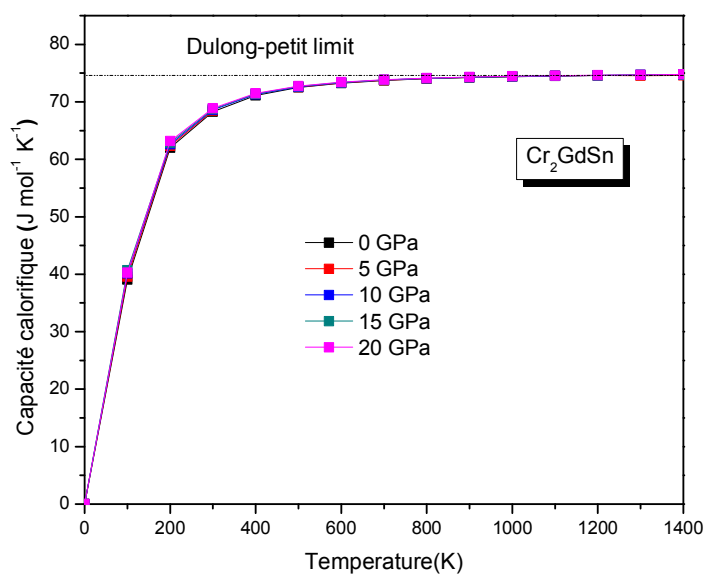
Au départ, la chaleur spécifique était décrite par la mécanique classique c'est-à-dire par le théorème de l'équipartition de l'énergie. Cependant, à basse température, les prédictions de cette approche étaient en désaccord complet avec les résultats expérimentaux. L'utilisation d'un modèle classique comme celui d'Einstein ou de Debye apporte une amélioration considérable à la définition de la chaleur spécifique.



**Figure III. 47.** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour Cr<sub>2</sub>GdSi.



**Figure III. 48.** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .



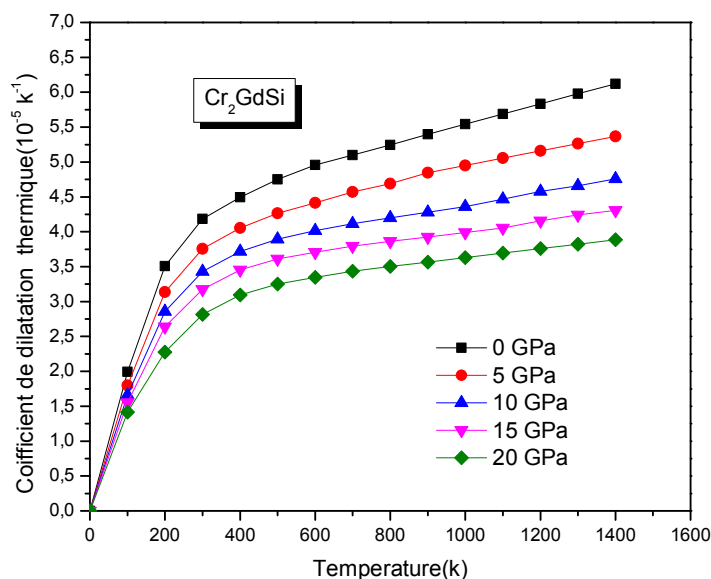
**Figure III. 49.** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .

Les Figures III. 47, III. 48 et III. 49 représentent la variation de la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  en fonction de la température pour différentes pressions. Cette grandeur indique une forte augmentation jusqu'à  $\sim 500$  K, qui est due à l'approximation anharmonique du modèle Debye.

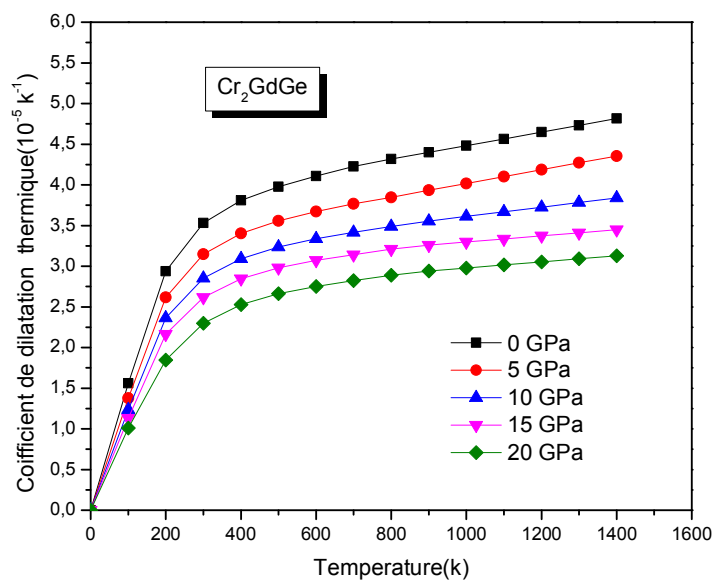
Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale. Cependant, à plus haute température et à des pressions plus élevées, l'effet anharmonique sur  $C_v$  est supprimé, et  $C_v$  tend vers la limite de Dulong-Petit. ( $C_v(T) \cong 74.20 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $74.40 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $74.60 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  respectivement pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  et  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ ).

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  a été prédit (les figures III.50, III.51, III.52). Il croît rapidement en puissance cube de la température puis tend vers une limite.

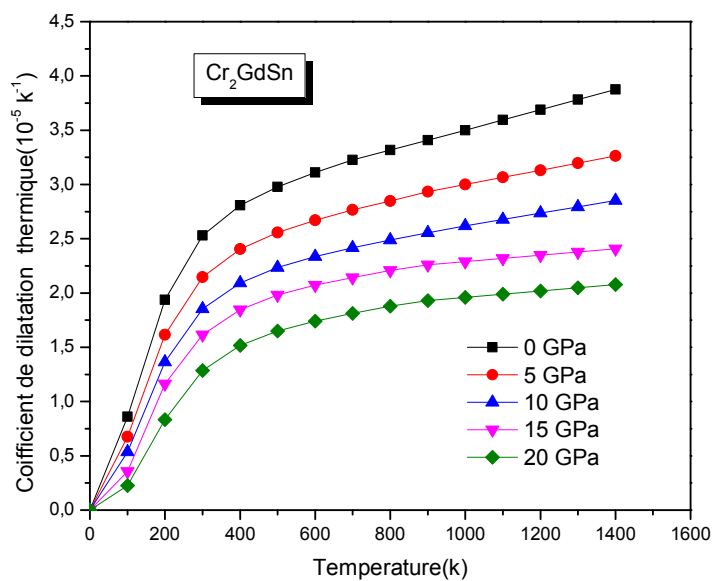
Nous constatons, pour une pression donnée  $\alpha$  augmente avec la température quand  $T \leq 300\text{K}$  (à basse température), particulièrement à pression nulle, et tend progressivement à augmenter linéairement à des températures plus élevées. Quand la pression augmente, la variation de  $\alpha$  avec la température devient plus petite. Pour une température donnée,  $\alpha$  décroît fortement avec l'augmentation de la pression, et elle est très faible à des températures plus élevées et à des pressions plus élevées aussi.



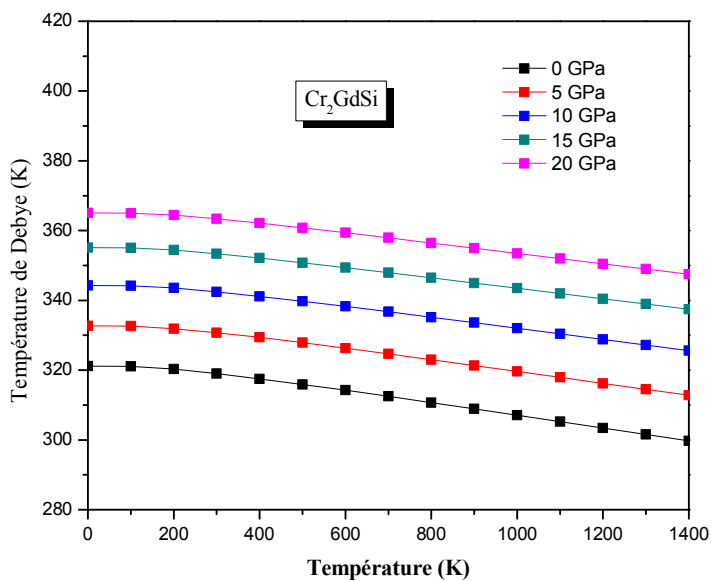
**Figure III. 50.** Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .



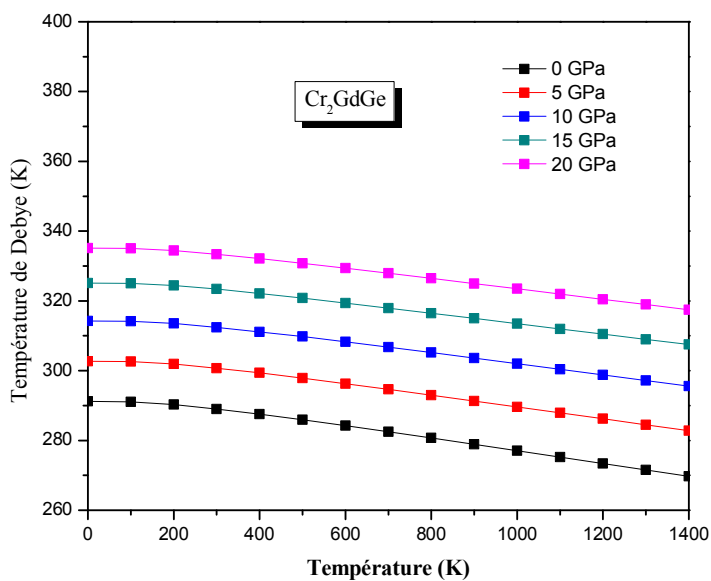
**Figure III. 51.** Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .



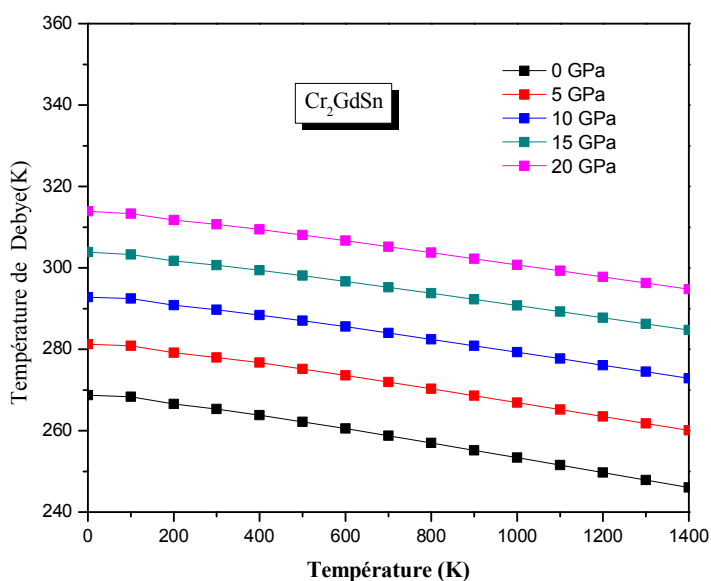
**Figure III. 52.** Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .



**Figure III. 53.** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pression pour l'alliage Cr<sub>2</sub>GdSi.



**Figure III. 54.** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pression pour l'alliage Cr<sub>2</sub>GdGe.



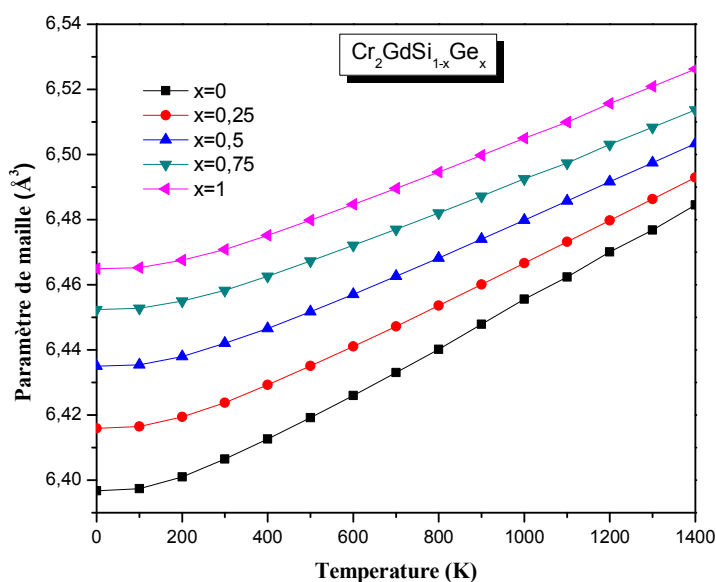
**Figure III. 55.** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour l'alliage  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .

Sur les figures III.51, III.54 et III.55 nous présentons la variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température et de la pression, respectivement. On peut observer que  $\theta_D$  est presque constant de 0 à 100 K et décroît linéairement avec l'augmentation de la température à partir de  $T > 200$  K. On voit que la température de Debye  $\theta_D$  augmente avec la pression et diminue avec la température.

En outre, les effets de la température sur les paramètres de réseau des alliages Heusler quaternaires  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  avec la concentration de Ge et Sn respectivement (0, 0,25, 0,5, 0,75 et 1) sont montrés sur la Figure III. 56 et la Figure III. 57.

Comme prévu, le volume augmente avec l'augmentation de la température et le taux d'augmentation est élevé.

Dans la Figure III. 58 et la Figure III. 59, nous rapportons l'évolution du module massique en fonction de la température à différentes concentrations. Il convient de noter à partir de l'espacement régulier des courbes observées dans cette figure que la relation entre le module d'incompressibilité et la température est quasi linéaire. Le module d'incompressibilité diminue avec la température.



**Figure III. 56.** Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

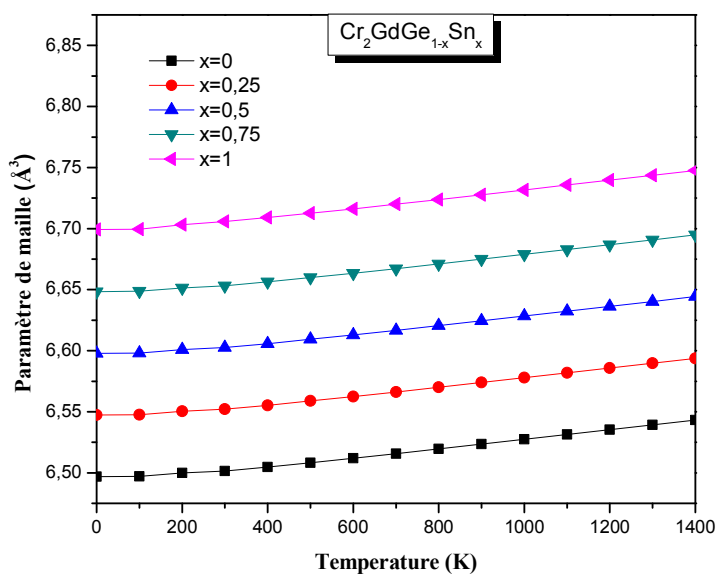


Figure III. 57. Variation du paramètre de réseau en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

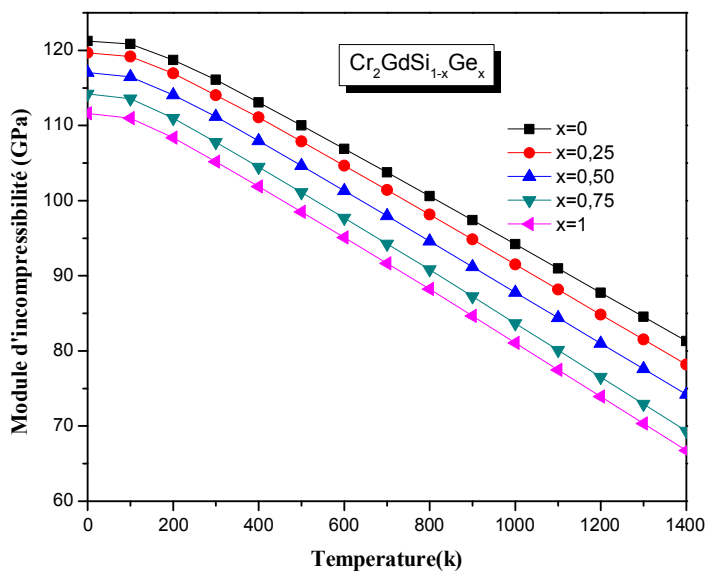
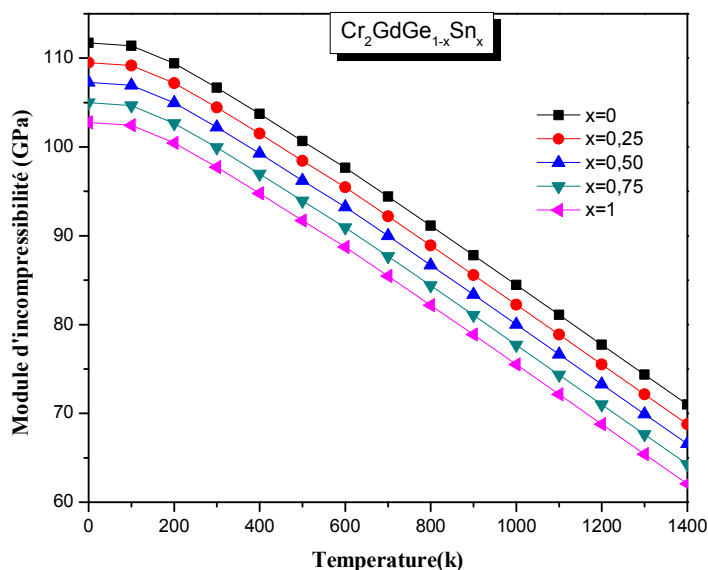


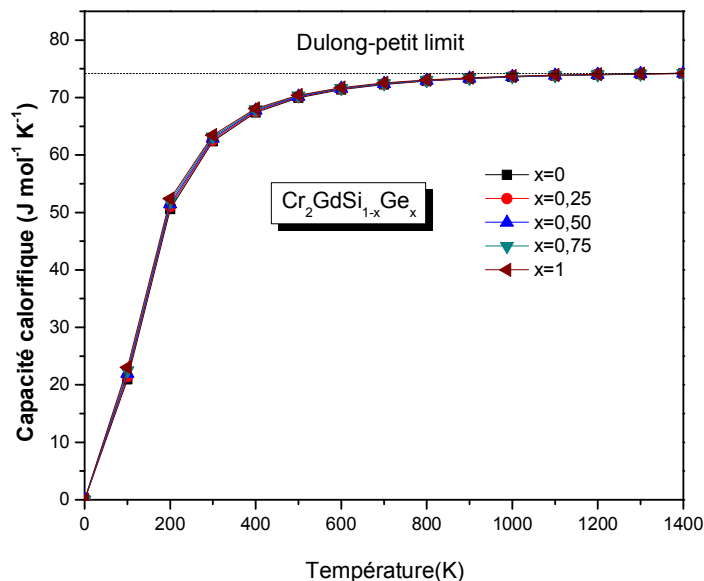
Figure III. 58. Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



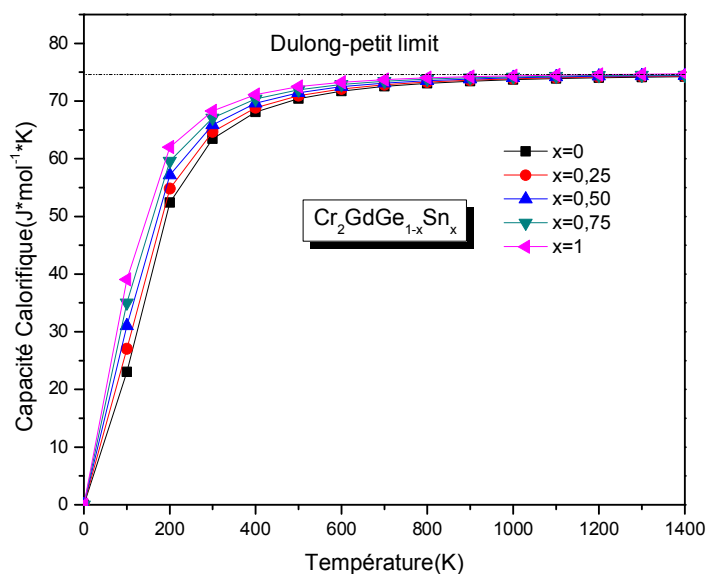
**Figure III. 59.** Variation du module d'incompressibilité en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Les propriétés vibratoires sont liées aux effets thermiques sont la capacité thermique  $C_V$  et la température Debye. Les résultats obtenus pour les alliages concernant la  $C_V$  thermique à différentes températures représentées sur les Figures III. 60, III. 61 montrent un comportement relativement indépendant du  $x$ , tandis que la température de Debye est fortement dépendante de  $x$  comme montré sur la Figure III. 12 et la Figure III. 13.

A des températures élevées, la capacité calorifique à volume constant  $C_V$  thermique se rapproche de la valeur de  $74,40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , et  $74,60 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

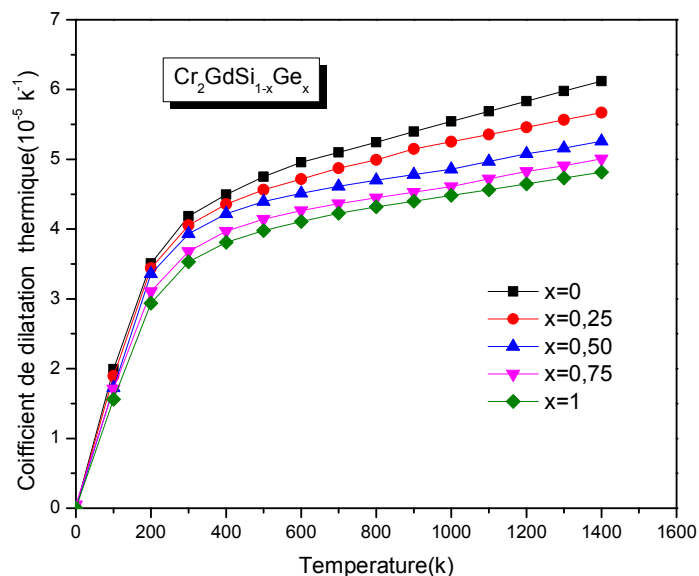


**Figure III. 60.** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

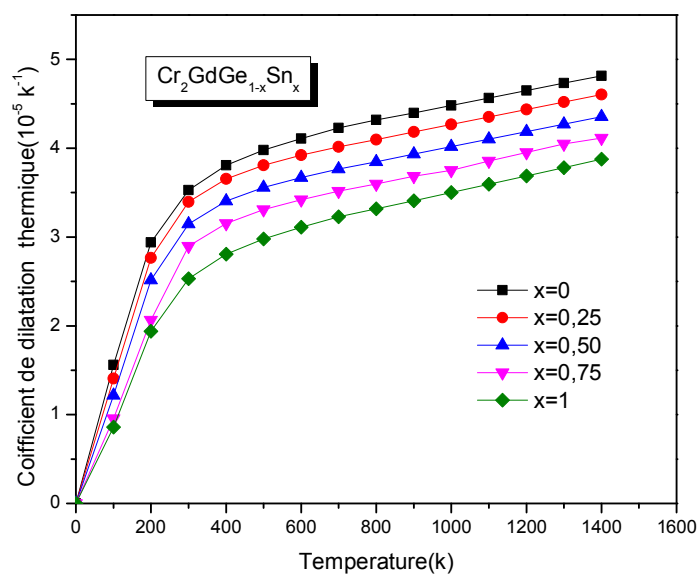


**Figure III. 61.** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

L'évolution du coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) en fonction de la température à la pression ambiante ( $p = 0 \text{ Pa}$ ) est illustrée dans les Figures III. 62 et III. 63 pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement, la croissance de ( $\alpha$ ) est observée clairement dans la région entre 0 et 300 K pour les deux alliages. A partir de 300 K, ( $\alpha$ ) subit une croissance légère presque constante.



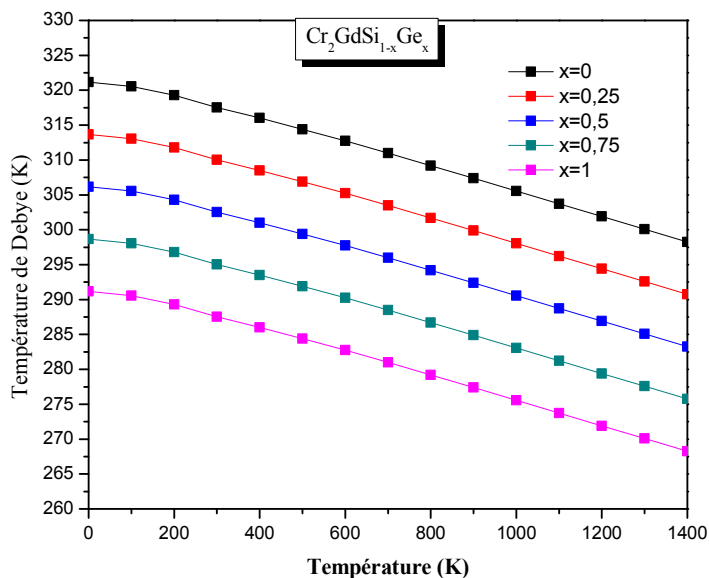
**Figure III. 62.** Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



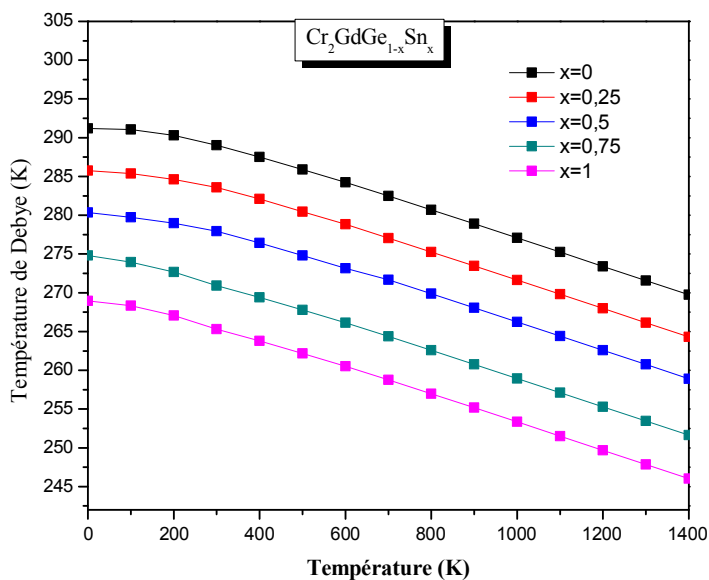
**Figure III. 63.** Variation du coefficient dilatation thermique en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

Sur les figures III 64 et III 65, nous présentons la variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température pour les concentrations utilisées. On peut observer que  $\theta_D$  est presque constant de 0 à 100 K et diminue linéairement avec la température croissante de  $T > 200$  K. la température de Deby  $\theta_D$  diminue linéairement avec l'augmentation de la température,

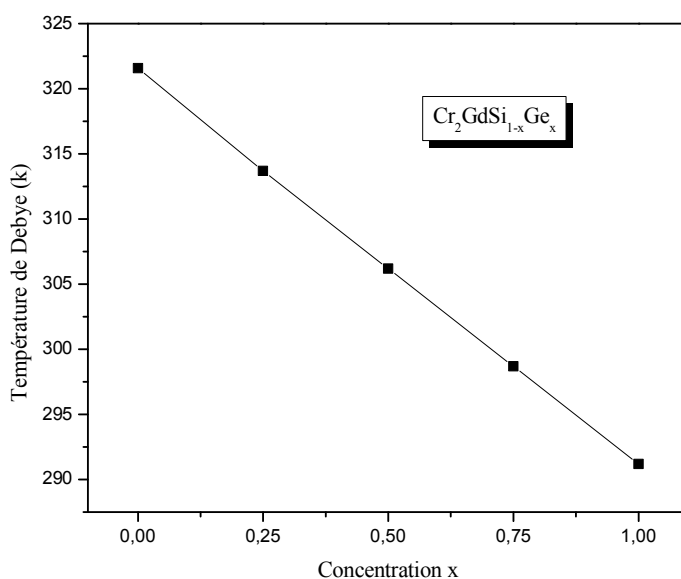
L'augmentation de la concentration  $x$  conduit à une température de diminution de Debye et diminue le module de masse. Ce résultat est en accord avec le fait que la température de Debye est proportionnelle au module de masse.



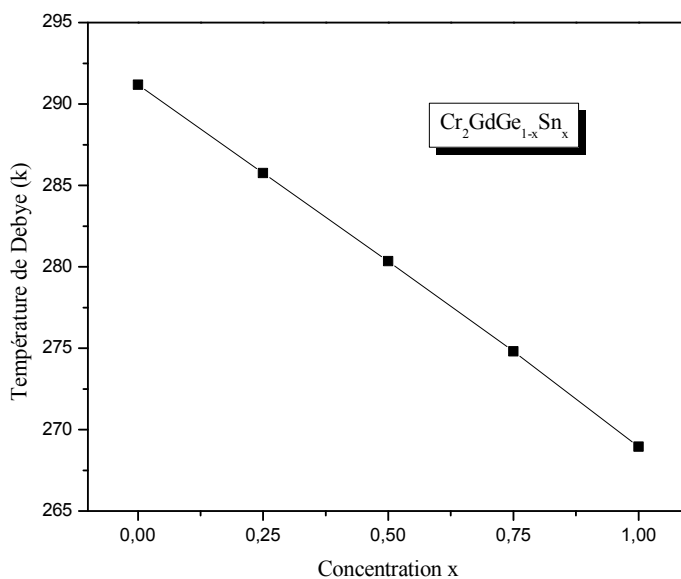
**Figure III. 64.** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .



**Figure III. 65.** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .



**Figure III. 66.** Variation de la température de Debye en fonction de la concentration du Germanium pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



**Figure III. 67.** Variation de la température de Debye en fonction de la concentration de l'étain pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

Les figures III.66 et III.67 montrent la variation de la température de Debye des alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement avec la concentration de  $x$ . En conséquence, la température de Debye

diminue avec l'augmentation de la concentration  $x$ . On remarque que la température de Debye obtenu à partir de ce modèle est la même température qui on a obtenu manuellement

### III.8 Enthalpies de formation :

L'enthalpie de formation d'un cristal  $\Delta H_{form}$  est définie comme la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constitutifs que le cristal dans leurs états standard. Pour déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser ces alliages, l'enthalpie de formation peut être calculée en utilisant la relation suivante:

$$\Delta H_{form} (Cr_2GdZ) = E_{total} (Cr_2GdZ) - [2E_{total}(Cr_2) + E_{total}(Gd) + E_{total}(z)] \quad (III.26)$$

Où  $E_{total} (Cr_2GdZ)$  est l'énergie totale des composés présents dans la phase L2<sub>1</sub>.

$E_{total}(Cr_2)$ ,  $E_{total}(Gd)$  et  $E_{total}(z)$  sont les atomes d'énergie totale calculés dans leurs états standards.

Les valeurs de l'enthalpie de formation pour les alliages étudiés sont présentées au tableau 11 et tableau 12.

On peut voir que l'enthalpie de formation prend des valeurs négatives, car tous les composés étudiés, calculés à partir de l'équation (III.26), signifient l'existence et la stabilité et il est possible de synthétiser expérimentalement ces alliages.

Alliage	X	$\Delta H_{form} (eV)$
Cr <sub>2</sub> GdSi <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	0.00	-23.6523
	0.25	-23.0233
	0.50	-22.5857
	0.75	-21.6065
	1.00	-21.0982

**Tableau III. 11:** Valeurs de l'enthalpie de formation  $\Delta H_{form}$

Alliage	X	$\Delta H_{form} (eV)$
Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub>	0.00	-21.0982
	0.25	-23.2563
	0.50	-25.3622
	0.75	-27.2985
	1.00	-29.2287

**Tableau III. 12:** Valeurs de l'enthalpie de formation  $\Delta H_{form}$

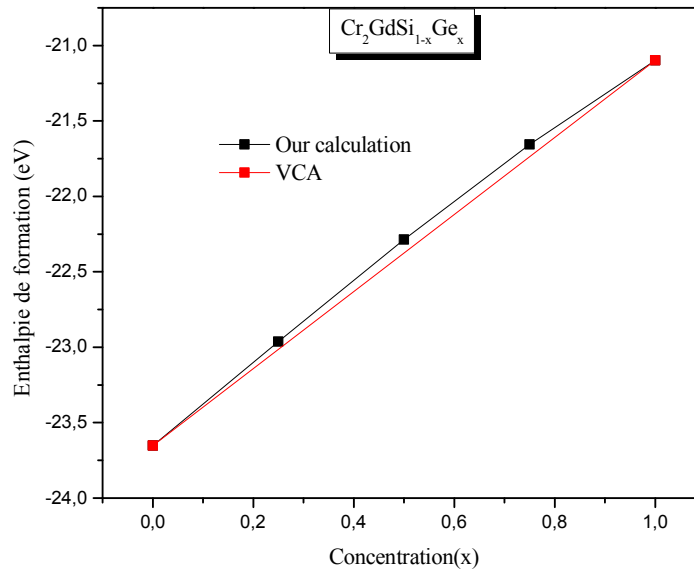
Les Figures III. 68 et Figure III. 69 montres la variation de l'enthalpie de formation des alliages Heusler Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> en fonction de concentration Ge et Sn respectivement.

Le désordre est de l'ordre de -0.354 et 0.7147, les équations qui représente la variation des intervalles Des alliages Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  son respectivement:

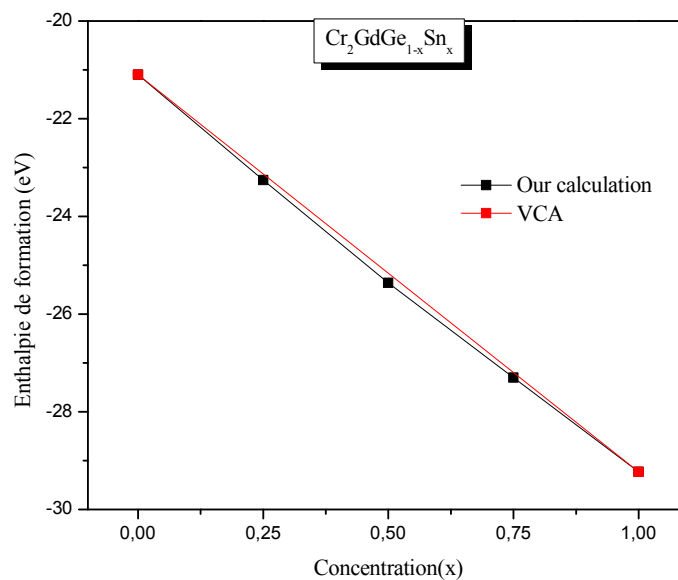
$$\Delta H_{form} = -23.658 + 2.920x - 0.354x^2$$

et

$$\Delta H_{form} = -21.098 - 8.836x + 0.714x^2$$



**Figure III. 68.** Variation de l'enthalpie de formation de  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



**Figure III. 69.** Variation de l'enthalpie de formation de  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

### III.9 Propriétés thermodynamiques

La thermodynamique est la science qui s'intéresse aux rapports qui existent au sein de la matière entre des propriétés très générales telles que l'énergie, la pression ou la température, ainsi qu'à la façon dont évolue l'état de ces systèmes.

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement.

Dans cette partie, notre étude est focalisée sur la détermination de la stabilité thermodynamique des alliages Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . Pour réaliser cette étude, on a calculé l'énergie libre de Gibbs d'un mélange  $\Delta G_m(x, T)$ , qui va nous permettre d'accéder au diagramme de phase  $T-x$  et ainsi obtenir la température critique de stabilité de l'alliage. Les détails de calcul sont donnés dans les références [37-39].

Ainsi l'énergie de Gibbs  $\Delta G_m(x, T)$  pour un alliage est donné par:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (\text{III.27})$$

Où

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) \quad (\text{III.28})$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x)\ln(1-x)] \quad (\text{III.29})$$

$\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  représentent l'enthalpie et l'entropie du mélange, respectivement,  $\Omega$  est le paramètre d'interaction, celui-ci dépend du matériau,  $R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue. L'enthalpie du mélange est obtenue à partir des énergies totales calculées lors de la dernière itération du cycle auto cohérent. Elle est donnée comme suit:

$$\Delta H_m = E_{AB_x C_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (\text{III.30})$$

Où

$E_{AB_x C_{1-x}}$ ,  $E_{AB}$  et  $E_{AC}$  sont respectivement les énergies de l'alliage  $AB_x C_{1-x}$  et les composés  $AB$  et  $AC$ .

On calcule  $\Delta H_m$  pour obtenir le paramètre d'interaction  $\Omega$  en fonction de la concentration en  $x$ .

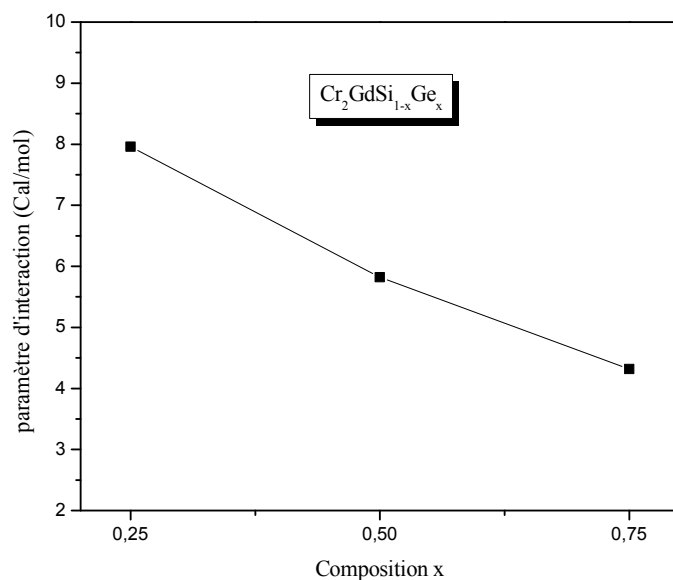
Ce paramètre varie presque linéairement avec la croissance de la concentration  $x$  pour les deux alliages Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  respectivement, Figure III. 70 et Figure III. 71.

En effectuant un ajustement linéaire de la courbe  $\Omega(x)$ , on obtient:

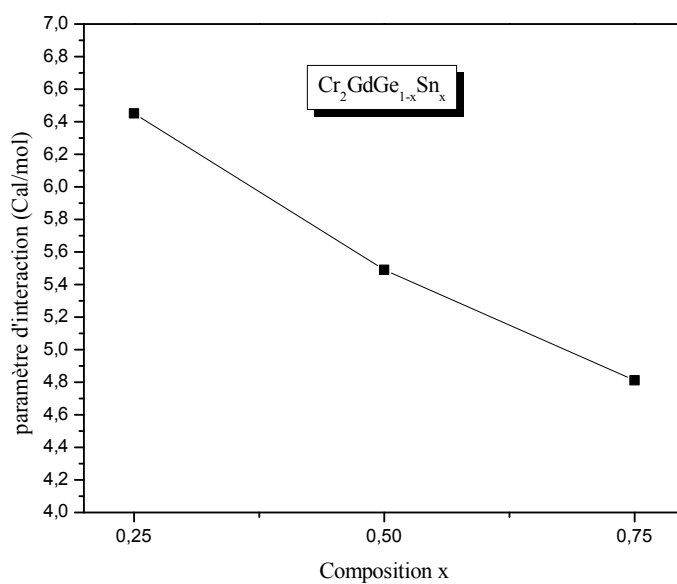
$$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x \rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 9.674 - 7.284x \quad (\text{III.31})$$

$$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x \rightarrow \Omega(\text{kcal mol}^{-1}) = 7.222 - 3.276x \quad (\text{III.32})$$

La valeur moyenne de  $\Omega$  dans l'intervalle des concentrations  $0 \leq x \leq 1$  obtenues à partir de ces équations pour les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  est estimée à  $6,032 \text{ kcal mol}^{-1}$  et  $5.584 \text{ kcal mol}^{-1}$  respectivement.



**Figure III. 70.** Variation du paramètre d'interaction  $\Omega$  pour l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  en fonction de la concentration du Germanium Ge



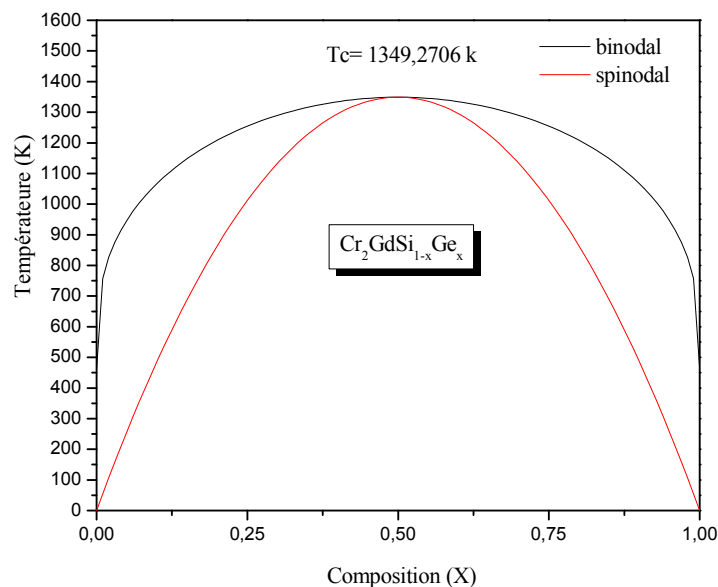
**Figure III. 71.** Variation du paramètre d'interaction  $\Omega$  pour l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la concentration de l'Étain Sn

On peut calculer l'énergie de Gibbs en utilisant les équations (III.31, III.32). En utilisant l'énergie de Gibbs à différentes concentrations, nous obtenons le diagramme de phase T-x,

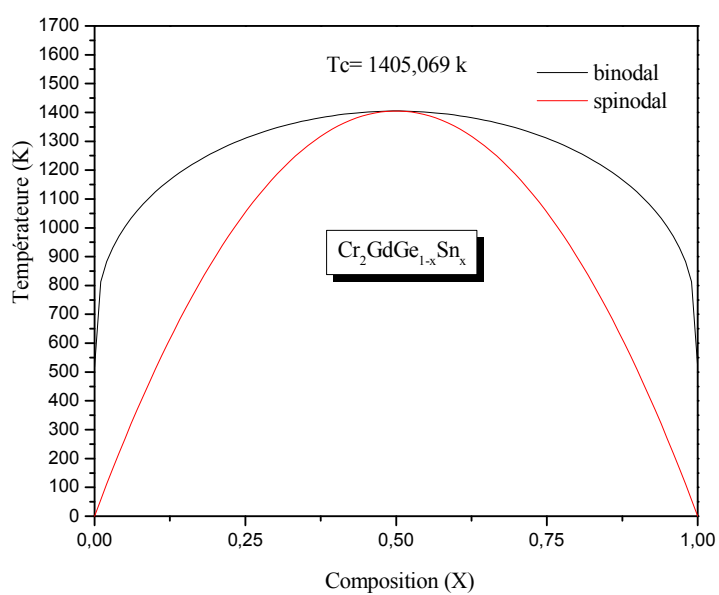
On peut calculer avec précision l'énergie libre du mélange  $\Delta G_m$  en utilisant les équations (III.29-III.30). Puis on calcule  $\Delta G_m$  pour des différentes concentrations afin d'obtenir le diagramme de phase T-x, qui montre les trois régions : stable, métastable et instable de l'alliage.

A une température inférieure à la température critique,  $T_C$  On détermine la courbe binodale pour les températures vérifiant la relation  $\partial(\Delta G_m) / \partial x = 0$ . La courbe spinodale est obtenue pour les températures obéissant à  $\partial^2(\Delta G_m) / \partial x^2 = 0$ .

Le diagramme de phase calculé pour les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  est montré sur la Figure III. 72 et la Figure III. 73 respectivement. Chaque diagramme contient deux courbes binodal et spinodal. La température critique trouvée est 1349,27 K pour  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et 1405.069 K pour  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . La symétrie observée dans le diagramme de phase est due à l'utilisation de valeurs moyennes de  $\Omega(x)$  (on a pris  $x=0.5$ ). Dans le diagramme de phase, la courbe spinodale montre la limite de l'équilibre de solubilité, ou gap de miscibilité. Pour les températures et les compositions qui se trouvent sur cette courbe, on prédit un alliage homogène. La large gamme qui se trouve entre les deux courbes binodal et spinodal indique que l'alliage peut exister en phase métastable. En conclusion, nos résultats montrent que les deux alliages quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  sont stable à la température de 1349,27 K et 1405.069 K respectivement.



**Figure III. 72.** Diagramme de phase T-x de l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$



**Figure III. 73.** Diagramme de phase T-x de l'alliage quaternaire  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

**Bibliographie du chapitre III**

- [1] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Wiley, New York, (1963).
- [2] S. Hull, D.A. Keen, *Phys. Rev B* 59 (1998) 750.
- [3] S.E. Kulkova, S.S. Kulkov, A.V. Subashiev, *Comput. Mater. Sci.* 36 (2006) 249.
- [4] M.A. Blanco, A. Martín Pend as, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [5] M. Fl orez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pend as, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [6] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pend as, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [7] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [8] A.H. Reshak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 10558.
- [9] G.E. Davydyuk, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M. Yu Mozolyuk, O.V. Parasyuk *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 6965.
- [10] A.H. Reshak, Y.M. Kogut, A.O. Fedorchuk, O.V. Zamuruyeva, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Auluck, K.J. Plucinski, Jiri Bila, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 18979.
- [11] H. Ali Reshak, D. Stys, S. Auluck, I.V. Kityk, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 2945.
- [12] Ali H. Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 39565.
- [13] Ali H. . Reshak, *RSC Adv.* 4 (2014) 63137.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399
- [15] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 5390.
- [16] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 5390.
- [17] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [18] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, H. Ali Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580e1586.
- [19] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 2493.
- [20] I.Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, *Journal of Alloys and Compounds* 676 (2016) 440e451
- [21] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, Ali H. Reshak, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3515e3519.
- [22] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, 1928.
- [23] M.H. Elahmara, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, J. Magn, *Magn. Mater* 393 (2015) 165e174.
- [24] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, 1985.

- [25] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [26] F. Peng, D. Chen, X.D. Yang, *Solid State Commun.* 149 (2009) 2135.
- [27] F. Chu, Y. He, D.J. Thome, T.E. Mitchell, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 1295.
- [28] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J. Morais, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184434.
- [29] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [30] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245e255.
- [31] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [32] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [33] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, 2000, p. 39.
- [34] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [35] P. Debye, *Ann. Phys.* 397 (1912) 89.
- [36] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* (1819) 10395.
- [37] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, Wiley, New York, 1961.
- [38] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 40 (1999) 3197.
- [39] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 2475.

**Conclusion**



## Conclusion générale

Dans ce travail, en utilisant la méthode des ondes plane augmentée linéarisée FP-LAPW, nous avons étudié en détail les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  à température ambiante ainsi qu'en fonction de la température. Notre intérêt pour cette étude est la prédiction de matériaux magnétiques pour des applications en spintronique, aussi notre travail est originale vu que ces propriétés ne sont pas disponibles dans la littérature.

Le choix des composés a été justifié par la grande attention accordée à ces alliages Heusler en raison de leur grand champ d'applications. Nos paramètres structurels calculés sont raisonnables; Aussi, les paramètres  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  ont été obtenus à partir de calculs des propriétés élastiques. Les constantes élastiques obtenues confirment la stabilité mécanique de nos composés.

Il est clair que le paramètre anisotrope  $A$  est proche de l'unité pour les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , ce qui nous permet de dire qu'ils sont isotropes. Du point de vue ductilité et fragilité, le rapport  $B/G$  pour les alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile/ fragile ( $\text{fragile} < 1.75 < \text{ductile}$ ) ce qui nous permet de classer les composés comme des matériaux ductiles.

Une variation linéaire de la constante du réseau, des constantes élastiques et de la température de Debye avec  $x$  a été obtenue. Les paramètres de réseau calculés pour les alliages présentent une tendance à la loi de Vegard avec un paramètre marginal d'inclinaison.

Les structures électroniques de bande montrent un caractère demi-métallique. Les valeurs du moment magnétique sont des nombres entiers et les valeurs de 100% de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique. Nous ne remarquons aucune variation du moment magnétique en fonction de la concentration dans les deux alliages, le moment magnétique est stable.

Les calculs magnéto-électroniques révèlent que tous les composés étudiés présentent un comportement HMF.

Le modèle de Debye quasi-harmonique est appliqué avec succès pour déterminer les propriétés thermiques à différentes températures et pressions. Nous constatons que les valeurs de la capacité calorifique  $C_v$  obtenues tendent vers la limite de Dulong-Petit, qui est commune à tous les solides à température élevée. Ce qui traduit que ce modèle est bon à H.T. On remarque aussi que la capacité calorifique ne change pas pour les deux alliages.

La température critique des alliages quaternaires a été explorée sur la base du modèle de la solution régulière. Le diagramme de phase calculé indique que les deux alliages  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  sont stable à la température de 1349,27 K et 1405.069 K respectivement.

Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale ou théorique sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  et  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . A notre connaissance la communauté scientifique ne dispose d'aucune référence expérimentale ou théorique. Nos résultats sont originaux.

Nous pouvons signaler qu'en raison de la semi-métallicité potentielle présentée par nos alliages étudiés, ces composés pourraient être utilisés pour l'application spintronique.



# Investigation of electronic structure, magnetic properties and thermal properties of the new half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloys $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ : An ab-initio study



I. Asfour<sup>a</sup>, H. Rached<sup>a,b,\*</sup>, S. Benalia<sup>a</sup>, D. Rached<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire des matériaux magnétiques, Département de physique, Faculté des Sciences, Université Djillali LIABES, Sidi-Bel-Abbès 22000, Algeria

<sup>b</sup> Département de physique, Faculté des Sciences, Université Hassiba BenBouali Chlef, Chlef 02000, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 October 2015

Received in revised form

28 February 2016

Accepted 11 March 2016

Available online 17 March 2016

### Keywords:

FP-LAPW method

Quaternary Heusler alloys

Half-metallic

Ferromagnetic

## ABSTRACT

We have studied the structural, electronic, elastic, magnetic, thermal and thermodynamic properties of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) with the linearized augmented plane wave method based on density functional theory and implemented in WIEN2K code. For exchange correlation potential, we have used the generalized gradient approximation (GGA) within the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE 96) parameterization. Our results provide a theoretical study for the mixed Heusler  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $0 < x < 1$ ) in which no experimental or theoretical data are currently available. In their equilibrium  $L2_1$  structure, all concentrations are magnetic and metallic. However, there is linear variation of the lattice parameter. The bulk modulus, the elastic constants and the Debye temperature was studied with variation of composition  $x$  of Ge. A regular solution model is used to investigate the thermodynamic stability, which are essentially shows a miscibility gap phase by calculating the critical temperatures for our alloys. In addition, the quasi-harmonic Debye model is applied to determine the thermal properties.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The history of Heusler materials can be traced back to the year 1903, Fritz Heusler, discovered that a type of formula  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  behaves like a ferromagnetic material, although its components are not the magnetic materials in them same [1,2]. Such ternary alloys are determined by the generic formulas  $X_2YZ$  or  $XYZ$  called a Full-Heusler and half-Heusler alloy respectively [3,4]. The Full-Heusler alloys ( $X_2YZ$ ) where X and Y are transition metals, and Z is an element of group III, IV or V, in some cases, Y is replaced by either a rare earth element. The Full-Heusler compounds crystallize in the cubic  $L2_1$  ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type) structure with the space group  $Fm\bar{3}m$ . In this structure, X, Y and Z atoms are placed on the Wyckoff positions  $8c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ),  $4a$  (0, 0, 0) and  $4b$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ), respectively. These

compounds can also be found in the  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ -type structure noted (X-type) with the space group  $F\bar{4}3m$ . In that structure the two X atoms occupy nonequivalent positions in contrast to the  $L2_1$  structure. This structure is frequently observed when the nuclear charge of the Y element is larger than the one of the X element from the same period, that is  $Z(Y) > Z(X)$  for two **3d** transition metals. In this structure, X atoms occupy the nonequivalent  $4a$  (0, 0, 0) and  $4c$  ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ) positions, while Y and Z atoms are located on  $4b$  ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) and  $4d$  ( $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ ) Wyckoff positions, respectively [5].

The magnetic materials with exceptional properties offers a lot of interest to future devices, and to this respect a first-principles study of the electronic structure within density functional theory (DFT) indicate that there is great possibility to achieve half-metallic ferromagnets (HMF) in these alloys, which is supposed to maximize the efficiency of magneto-electronic devices.

Motivated by the full-Heusler compounds specially containing the Cr and Gd elements, our main purpose is to make an investigation by first-principles calculations for the new full-Heusler alloys relying on the structural, mechanical, electronic and magnetic properties, in the objective to propose a new half-metallic ferromagnets (HMF) in these alloys. Our calculation was performed using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-

\* Corresponding author. Laboratoire des matériaux magnétiques, Département de matériaux et développement durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabes, Sidi-Bel-Abbès 22000, Algeria. Tel.: +213 661223197, +213 27428404. Laboratoire des matériaux magnétiques, Département de matériaux et développement durable, Faculté des Sciences Exactes, Université Djillali Liabes, Sidi-Bel-Abbès 22000, Algeria

E-mail address: [habib\\_rached@yahoo.fr](mailto:habib_rached@yahoo.fr) (H. Rached).

LAPW) method as implemented in the Wien2k code, in the framework of the density functional theory (DFT) within the GGA approximation.

## 2. Calculation methodology

This study is performed using density functional theory DFT [6] calculations within the framework of full-potential linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method as implemented in WIEN2K package [7,8]. The generalized-gradient approximation (GGA) is used for the exchange correlation potential [9]. The muffin-tin sphere radii  $R_{MT}$  were chosen as equal to 2.1, 2.3, 1.7 and 2.1 Bohr for the Cr, Gd, Si and Ge atoms respectively. The plane wave cut-off parameter is taken as  $R_{MT}^*K_{max}=8.5$ , the Brillouin zone sampling was performed according to the Monkhorst–Pack scheme and for k-space integration, a (14 14 14) mesh was used resulting in 104 k points of the irreducible part in the Brillouin zone [7]. The study of thermal effects was done within the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs program [8]. The quasi-harmonic Debye model allows us to obtain all thermodynamics quantities from the calculated energy-volume points. Detailed descriptions of this procedure can be found in Refs. [8–12]. The DFT method which has proven to be one of the most accurate methods for the computation of the electronic structure of solids [13–18].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structural properties

The physical properties are related to the total energy. For instance, the equilibrium lattice constant of a crystal is the lattice constant that minimizes the total energy. If the total energy is calculated, any physical property related to the total energy can be determined. In this section, we present the results for the geometrical structure of the quaternary Heusler alloys

$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  as well as the lattice parameter and bulk modulus. To obtain the equilibrium lattice constant and determine the stable structure of these alloys, we perform structural optimizations on  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  alloys for nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) configurations in their two possible structures ( $L_{21}$ ) and X-type. It is clearly seen that these structures are more stable in the ( $L_{21}$ ) than in the X-type (see Fig. 1).

The calculated total energies versus volume are fitted to the empirical Murnaghan's equation of state [19] to determine the ground state properties. For  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  in the ( $L_{21}$ ) structure, our work yields a lattice constant of 6.3789 Å. For  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ , the computed lattice parameter is found to be 6.4549 Å, we note that no result regarding the lattice constant are so far available in the literature. Therefore, our results are considered as purely predictive.

The second step of our calculations was to study the structural properties of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ , we use in the present study the minimal supercells compatible with the percentage of constituents in question. The lattice structures have been modeled at some selected compositions  $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ . For the considered structures, we perform the structural optimization by minimizing the total energy with respect to the cell parameters and also to the atomic positions. Our calculated lattice constants at different compositions, as shown in Table 1 were found to vary almost linearly following Vegard's law [20] with marginal downward bowing parameters equal to 0.00697 Å. The bulk modulus decreases on going from  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  to  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  than increases slightly showing a non-linear behavior. The Fig. 2 shows the variation of the lattice parameter calculated based on the concentration of germanium for the quaternary alloy. A slight deviation from the Vegard's law is clearly visible for the alloy with bowing upwardly parameter equal to 0.00697 Å, obtained by adjusting the values calculated by a polynomial function. The physical origin of this small gap could be mainly due to the low disparity  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  of lattice constants and ternary compound  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . The equation that represents the variation of the lattice parameter depending on the concentration of Germanium is:

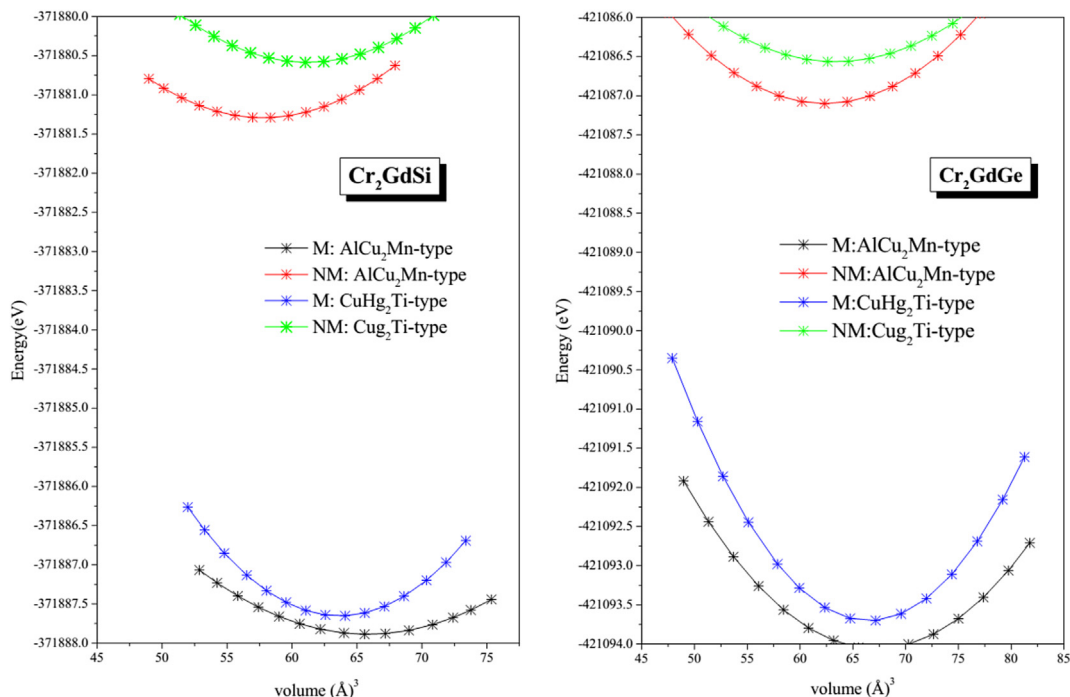
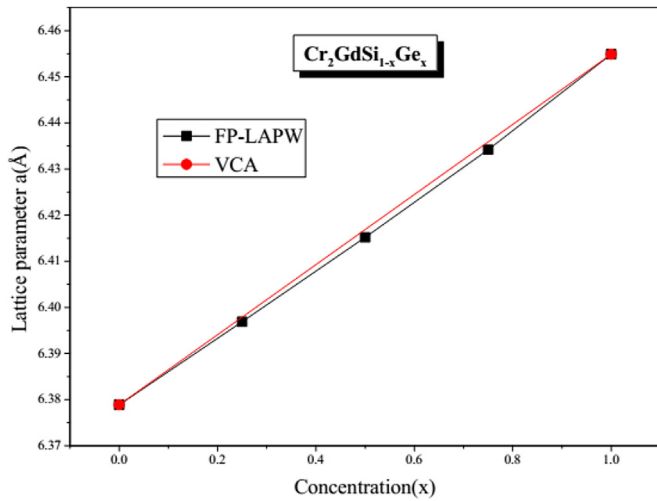


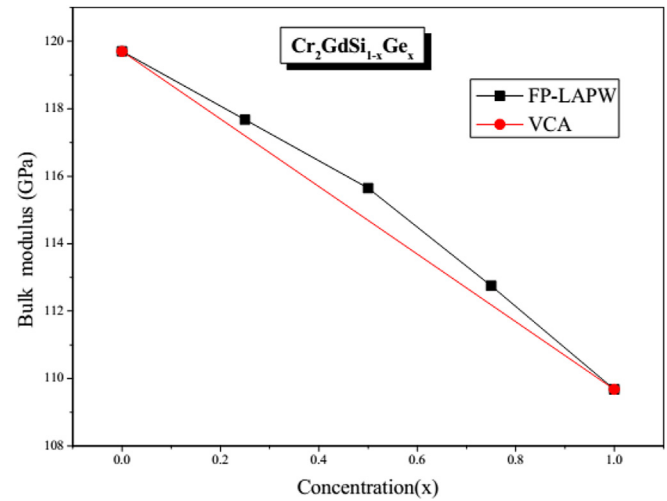
Fig. 1. Calculated total energy versus volume curves for nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) states for AlCu<sub>2</sub>Mn-type and CuHg<sub>2</sub>Ti-type phases of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .

**Table 1**  
Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B), pressure derivative of the bulk modulus (B'), elastic constants ( $C_{ij}$ ), shear modulus (G), ratio of B/G, Young's modulus (E), Poisson's ratio ( $\nu$ ), zener anisotropy factor (A), density ( $\rho$ ), longitudinal elastic wave velocities ( $V_l$ ), transverse elastic wave velocities ( $V_t$ ), average acoustic velocity ( $V_m$ ), and Debye temperature ( $\theta_D$ ) of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  for various compositions.

	$\text{Cr}_2\text{GdSi}$	$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	$\text{Cr}_2\text{GdGe}$
a(Å)	6.3789	6.3969	6.4152	6.4344	6.4549
B (Gpa)	119.7042	117.6782	115.6452	112.7512	109.6782
B'	4.5742	3.9715	4.8937	4.0417	4.6334
$C_{11}$ (GPa)	188.5835	183.6950	179.5141	175.3587	171.6587
$C_{12}$ (GPa)	85.2854	84.6877	83.7407	81.4974	78.7196
$C_{44}$ (GPa)	51.9906	49.4003	47.5876	46.3967	45.5663
G(Gpa)	51.8518	49.4422	47.7072	46.6083	45.9276
B/G	2.3085	2.3801	2.4240	2.4191	2.3880
E(GPa)	135.9290	130.1056	125.82015	122.8915	120.9065
N	0.3107	0.3157	0.3186	0.3183	0.3162
A	1.0067	0.9978	0.9937	0.9887	0.9805
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	4.4587	4.5914	4.6788	4.8461	4.9657
$V_l$ (m/s)	6507.8957	6323.5972	6189.6394	6007.4853	5866.7524
$V_t$ (m/s)	3410.1682	3281.5244	3193.1700	3101.2368	3041.1987
$V_m$ (m/s)	3657.4872	3525.5224	3434.07198	3334.8283	3267.9320
$\theta_D$ (°K)	326.5333	313.8660	303.9427	295.1588	288.3194



**Fig. 2.** Variation of the lattice parameter of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration  $x$ .



**Fig. 3.** Variation of the Bulk modulus of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration  $x$ .

$$A = 6.37903 + 0.06875x + 0.00697x^2$$

**Fig. 3** represents the variation of the bulk modulus as a function of the germanium concentration in the  $\text{Co}_2\text{CrSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys. A significant deviation of the bulk modulus is observed with a disorder parameter equal to 7.933 GPa for  $\text{Co}_2\text{CrSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys, show that the incompressibility modulus decreases with increasing the concentration of Ge ( $0 \leq x \leq 1$ ). The equation that represents the compressibility modulus of variation depending on the concentration of Germanium is:

$$B = 119.66506 - 6.61446x - 3.37714x^2$$

### 3.2. Elastic properties

The elastic constants are also important parameters for describing the mechanical properties of materials that undergo stress, and give important information concerning the binding characteristic between adjacent atomic planes, anisotropic character of binding and structural stability. There are independent

elastic constants,  $C_{ij}$ , but the symmetry of cubic crystal reduces this number to only three independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . Further details of the calculation can be found elsewhere [21].

The calculated elastic constants  $C_{ij}$ , shear modulus  $G$ , ratio of  $B/G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio ( $\nu$ ), Zener anisotropy factor ( $A$ ), density ( $\rho$ ), longitudinal elastic wave velocities  $v_l$ , transverse elastic wave velocities  $v_t$ , average acoustic velocity  $v_m$ , and Debye temperature ( $\theta_D$ ) of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  for various compositions are summarized in **Table 1**, using the following standard relations reported elsewhere [22–24]. To our knowledge, we note that no result regarding the elastic constants are so far available in the literature. Therefore, our results are considered as purely predictive.

The traditional mechanical stability conditions in cubic crystals at equilibrium are expressed in terms of elastic constants as follows:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  and  $C_{12} < B < C_{11}$  [25]. The computed elastic constants satisfy the above stability criteria, indicating that these compounds are elastically stable. The variation of the elastic constants as a function of composition  $x$  is displayed in **Fig. 4**. It is seen that, the elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  increase monotonically with  $x$  indicating that on going from  $x = 0$  ( $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ ) to  $x = 1$  ( $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ) the alloys structure becomes mechanically

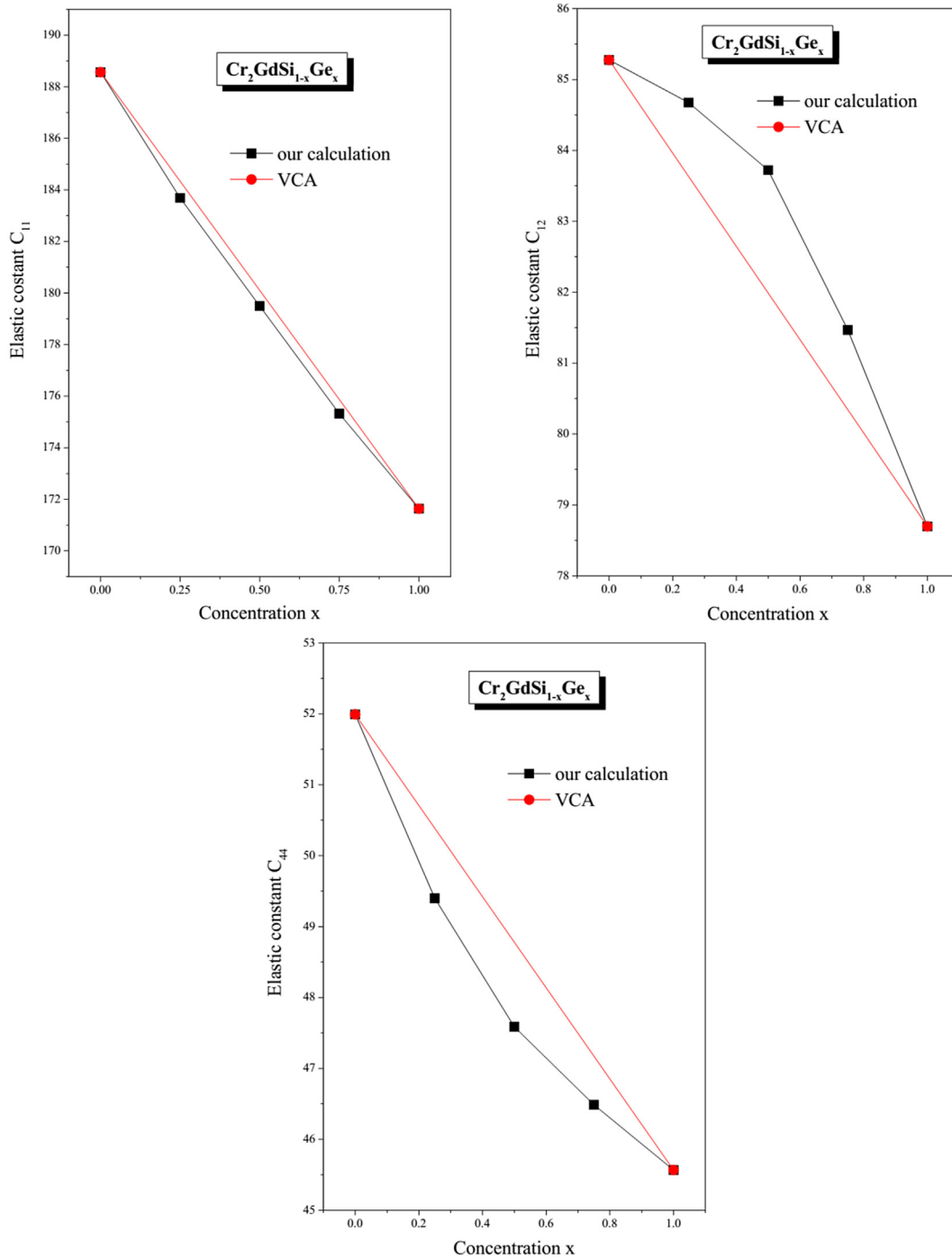


Fig. 4. Variation of the elastics constants of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration  $x$ .

stable. The values of the disorder for  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are respectively 2.7528,  $-6.44194$  and 4.62937. The following equations show the value of the disorder:

$$C_{11} = 188.52686 - 6.61446 x + 2.7528 x^2$$

$$C_{12} = 85.23410 - 0.10226 x - 6.44194 x^2$$

$$C_{44} = 51.93741 - 10.93389 x + 4.62937 x^2$$

In order to predict the brittle and ductile behavior of materials, Pugh [26] proposed an approximate criterion by the ratio of  $B/G$ . Higher (lower)  $B/G$  ratio corresponds to ductile (brittle) behavior, and the critical value that separates brittle and ductile materials is

about 1.75. The data in the Table 1 indicate that the  $B/G$  ratio is between 2.30 and 2.42, suggesting that  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys are ductile.

The Young's modulus  $E$  and Poisson's ratio are important in technological and engineering application [27]. Young's modulus is defined as the ratio of stress and strain when Hooke's law holds. The Young's modulus of a material is the usual property used to characterize stiffness. The higher the value of  $E$ , the stiffer is the material. From Table 1, the Young's modulus decreases when we move from 0 to 1. Thus, the  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  is stiffer than  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ . The value of the Poisson's ratio is indicative of the degree of

directionality of the covalent bonds. Our obtained values for Poisson's ratio vary from 0.3107 to 0.3186, which is an indication that the interatomic forces are central forces [28]. From our calculated values of the Zener anisotropy factor  $A$ , which is a measure of the degree of elastic anisotropy of the crystal, we note that our Heusler alloys are elastically isotropic.

The Debye temperature is known to be an important fundamental parameter closely related to many physical properties, such as specific heat and melting temperature. At low temperatures, the vibrational excitations arise solely from acoustic vibrations. Hence, at low temperatures the Debye temperature calculated from elastic constants is the same as that determined from specific heat measurements. Fig. 5 shows the variation of the Debye temperature of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys with the concentration of Ge. Accordingly, the increase of the concentration  $x$  leads to a reduction in both Debye temperature and velocity  $V_m$ .

### 3.3. Electronic properties

In the following paragraph, we shed more light on the electronic properties of the  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys in its stable phase by calculating the total and atomic site-projected  $l$ -decomposed densities of states (TDOS and PDOS) for the spin-up and spin-down electrons using the GGA approximations, as shown in Fig. 6. Most transport properties are determined on the basis of knowledge of the density of states. Generally, in the vicinity of the Fermi level, the bands are mainly due to orbital states  $d$  and  $f$  of Gd (Cr) and the transition metals; this is justified by the half metallic character. Densities of states confirming the metallic character for the majority of densities presented. A lack of electronic states at the Fermi level of minority spins us closer to the semiconductor and semi-metallic character for both alloys. From Fig. 6, it is clear that there are three distinct regions in the spin-up state and in the spin-down state separated by gaps materials.

The first region located between  $-10$  eV and  $-8$  eV below the Fermi level. This region is formed entirely from states 's' of Si and Ge, above them, bands are formed with states 'f' of Gd and 'd' of Cr localized around  $-5$  eV to  $-2$  eV. The third region  $2$  eV– $8$  eV, the valence bands are dominated by states 'f' of Gd and orbital 'd' of Cr. We notice an overlap valence and conduction bands to the state spin-up, while the existence of electronic states at the Fermi level tells us about the nature of these metal alloys. The presence of

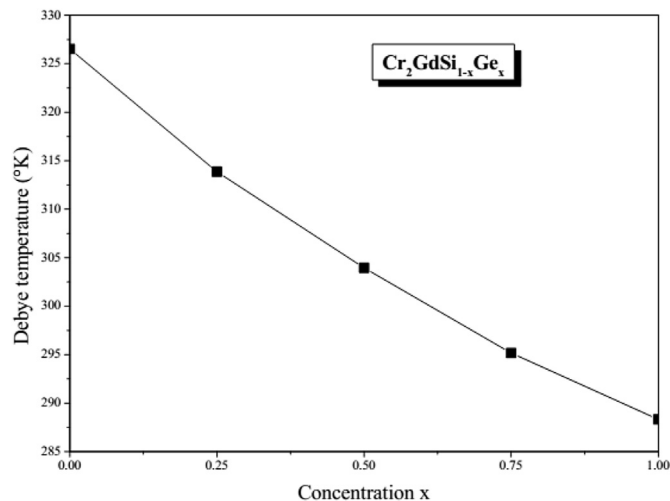


Fig. 5. Variation of the Debye temperature of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration  $x$ .

electronic states is most obvious for the spin up against by it is minimal for the spin down and shows the near character semiconductor. Note that the maximum of the valence band and the minimum of the conduction band are located at the same point  $X$ , so this is characteristic of direct gap. It can be said that the compounds and their alloys are semiconductors in the state spin-dn. This means that the system has a half-metallic character. The values of the gap energy are summarized in Table 2.

Fig. 7 shows the Variation of energy gaps of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Heusler alloys with Ge concentration the disorder is of the order of 0.03554, the equation, which represents variation of energy gaps of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration is:

$$E_g = 0.53616 - 0.21294x + 0.03554 x^2$$

### 3.4. Magnetic properties

The magnetic moment is represented by the spin magnetic moment defined by the number of total occupation of the majority spin orbitals decreased the number of total occupation of the minority spin orbital's. The energy band structure of a semi-metallic material has an asymmetry between the spin states up and spins down with a gap or a pseudo energy gap at the Fermi level. This gives rise to the polarizations of the conduction electrons at the Fermi level that may reach 100%. In half-metal compounds, the spin time per unit of formula is an integer (in  $\mu_B$ ). The common magnetic moment equal to the difference between the number of spin up electrons and the number of electron spin down, there is a whole value of the carried magnetic moment. The results in Table 3 show that both compounds show that  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  have a total magnetic moment of  $-12.00 \mu_B$ . The main contribution in the magnetic moment is due to the Gd atom also noticed a significant contribution due to atom Cr. The polarization of 100% that is characteristic of a half-metal.

The variation of total and partial magnetic moment with in a formula unit with  $x$ -value shows a non-linear variation (Fig. 8). The change of the magnetic properties for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  with change of the lattice parameter is also shown in Fig. 9 and Fig. 10. It can be seen that a moderate change in the lattice parameter does not significantly affect the total magnetic moment in this alloy, however, the value of partial spin Cr, Gd, Si and Ge are very sensitive to lattice distortion. The behavior of Si and Ge is reversed compared to the behavior of Cr and Gd and the total magnetic moment, despite the change of the magnetic moment of Si and Ge negligible compared with magnetic moments of Cr and Gd atoms.

It is important to emphasize that, to our knowledge; the scientific community has no experimental or theoretical value of the magnetic moments in these materials.

### 3.5. Thermal properties

We can calculate the thermodynamic quantities for the Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  through the Debye model quasi-harmonic implemented in the Gibbs program [29,30] in which the non-equilibrium Gibbs function  $G^*(V, P, T)$  is written as

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta(V); T] \quad (1)$$

where  $E(V)$  is the total energy per unit cell,  $PV$  corresponds to the constant hydrostatic pressure condition,  $\theta(V)$  is the Debye temperature and  $A_{\text{vib}}$  is the vibrational term, which can be written using the Debye model of the phonon density of states as

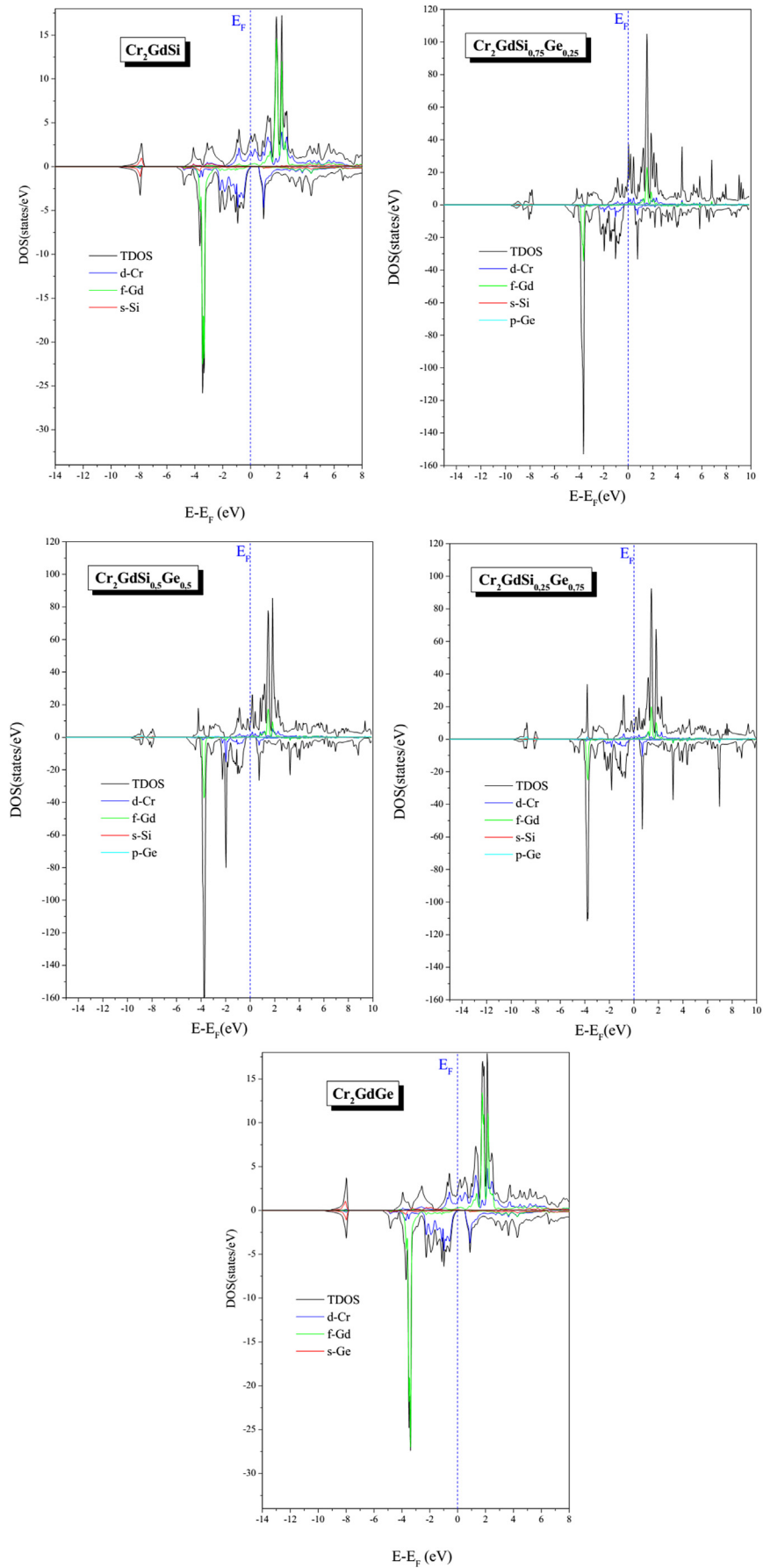
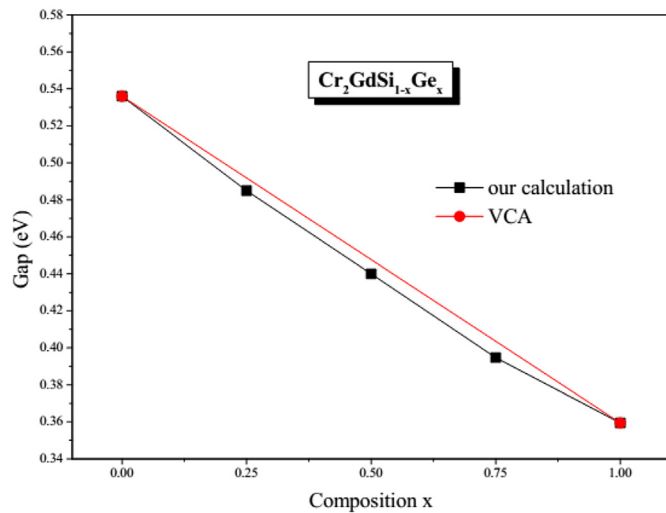


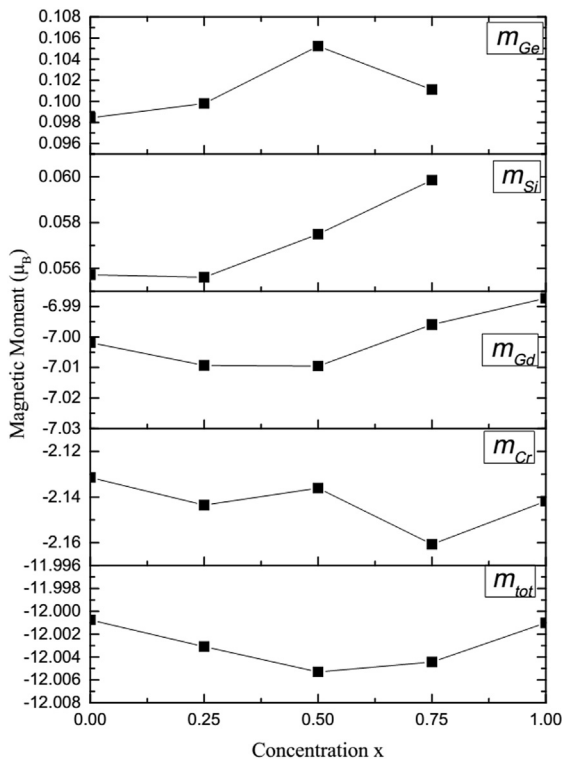
Fig. 6. Total and partial density of states of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

**Table 2**  
Calculated energy gap  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  with concentration  $x$  of Ge.

Compound	$x$	$E_g(\text{eV})$
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$	0.00	0.5363
	0.25	0.4851
	0.50	0.4405
	0.75	0.3947
	1.00	0.3597



**Fig. 7.** Variation of energy gaps of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration  $x$ .



**Fig. 8.** Magnetic moments ( $\mu_B$ /formula unit) for Cr, Gd, Si, Ge and total magnetic moment in  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

**Table 3**  
Calculated total and partial magnetic moments (in  $\mu_B$ )  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ .

Compounds	Magnetic Moment $\mu_B$					
	Cr	Gd	Inters-titial Z	Total	P(%)	
$\text{Cr}_2\text{GdSi}$	-2.1314	-7.0018	0.0557	-0.7918	-12.0007	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$	-2.1435	-7.0093	0.0984	-0.8114	-12.0030	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$	-2.1361	-7.0095	0.0998	-0.8195	-12.0098	100
$\text{Cr}_2\text{GdSi}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}$	-2.1406	-6.9959	0.1052	-0.8278	-12.0041	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}$	-2.1418	-6.9872	0.1011	-0.8311	-12.0010	100

[31,32].

$$A_{vib}(\theta; T) = nkT \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (2)$$

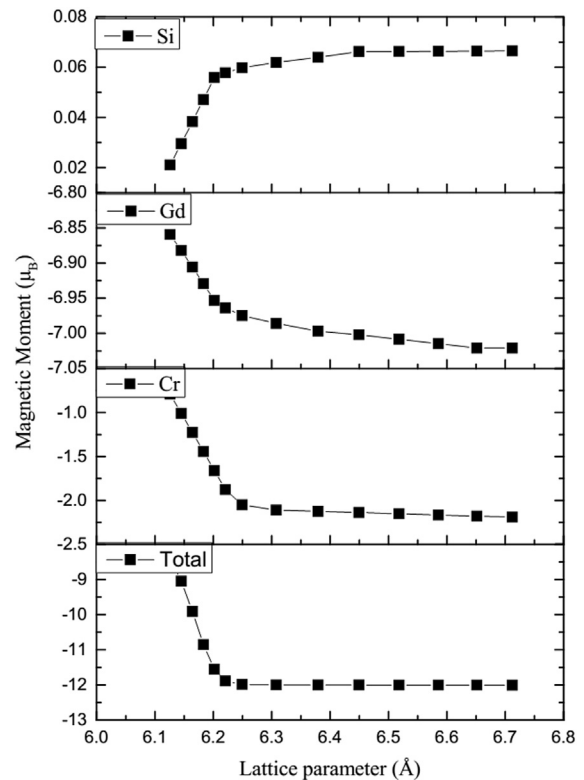
Where  $n$  is the number of atoms per formula unit,  $D(\theta/T)$  represents the Debye integral, and for an isotropic solid,  $\theta$  is expressed as [31].

$$\theta = \frac{\hbar}{k} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (3)$$

$M$  being the molecular mass per unit cell and  $B_s$  is the adiabatic bulk modulus, approximated by the static compressibility [29,30].

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (4)$$

Where  $E$  is the total energy for each volume of the crystal, obtained by the FP-LAPW method in static conditions ( $T = 0 \text{ K}$ ),  $f(\sigma)$  is given by Refs. [31,32], and the Poisson ratio  $\sigma$  is taken as 0.25 [33]. Therefore, the non-equilibrium Gibbs function  $G^*(V; P, T)$  as a function of ( $V; P, T$ ) can be minimized with respect to volume  $V$ :



**Fig. 9.** The partial and total magnetic moment as a function of the different lattice parameter for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$ .

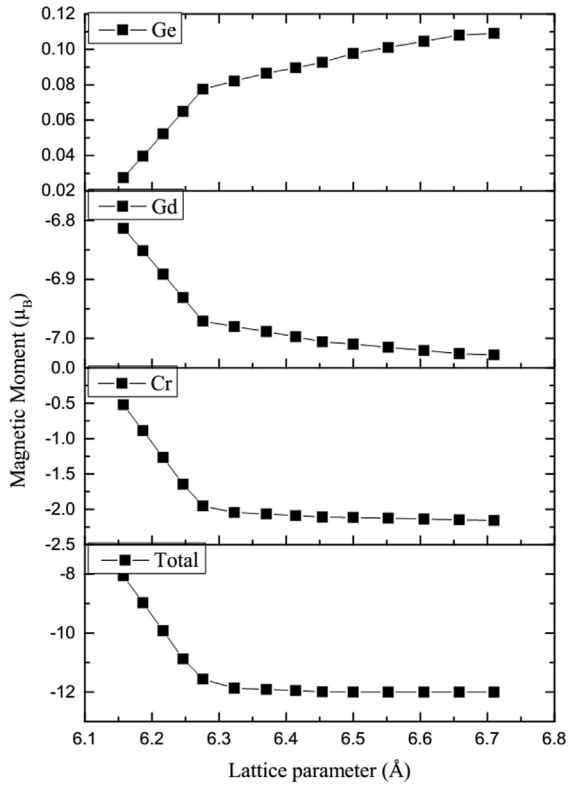


Fig. 10. The partial and total magnetic moment as a function of the different lattice parameter for Cr<sub>2</sub>GdGe.

$$\left[ \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (5)$$

By solving Eq. (5), one can obtain the thermal equation of state (EOS)  $V(P, T)$ . The entropy  $S$ , the heat capacity  $C_V$  and the thermal expansion coefficient  $\alpha$  are given by Ref. [34].

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (6)$$

$$S = nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (7)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (8)$$

Where  $\gamma$  is the Gruneisen parameter, which is defined as

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (9)$$

Through the quasi-harmonic Debye model, one could compute the thermodynamic quantities of any temperatures and pressures of Cr<sub>2</sub>GdSi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub> from the calculated  $E-V$  data at Temperature = 0 and Pressure = 0.

The Thermal properties were determined in the temperature range from 0 to 1400 K. The pressure effect is applied in the range from 0 to 20 GPa. The relationship between the lattice parameter and the temperature at different pressures for Cr<sub>2</sub>GdSi and Cr<sub>2</sub>GdGe is shown in Fig. 11, the lattice parameter increases to a very moderate with temperature. On the other hand, it is noted in Fig. 12 that the relationship between the bulk modulus and the pressure is virtually linear. The bulk modulus increases with pressure and decreases with temperature.

The investigation on the heat capacity of crystals is an old topic of the condensed matter physics with which illustrious names are associated. Knowledge of the heat capacity of a substance not only provides essential insight into its vibrational properties but also mandatory for many applications. Two famous limiting cases are

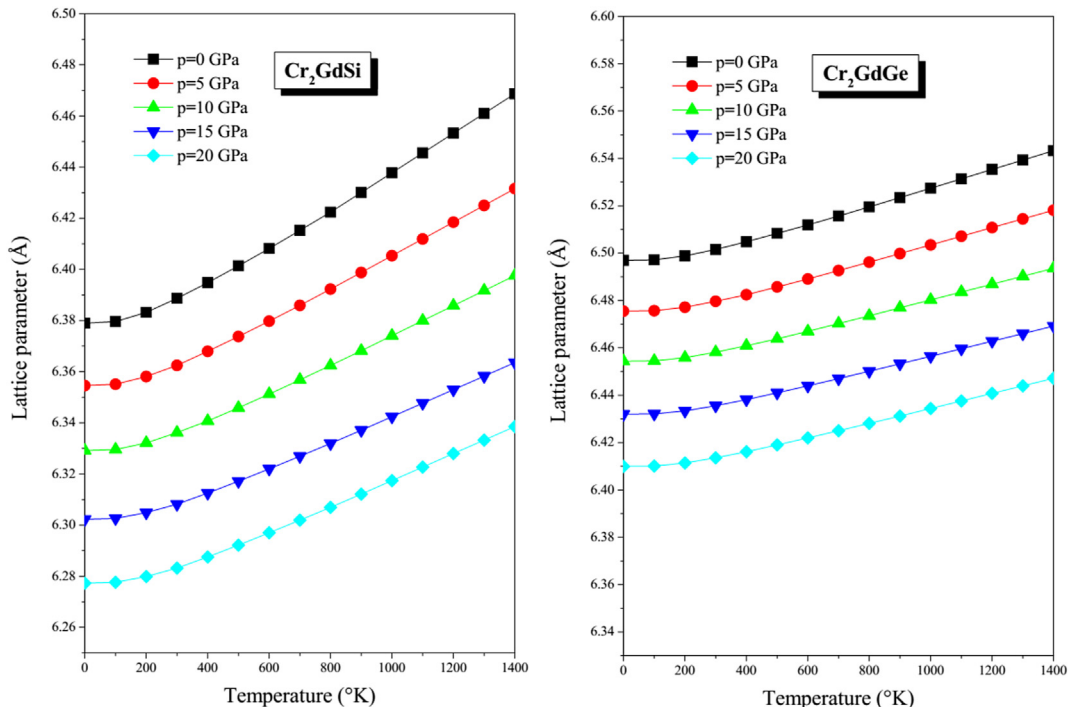


Fig. 11. Variation of the lattice parameter as a function of temperature and pressure for Cr<sub>2</sub>GdSi and Cr<sub>2</sub>GdGe alloy.

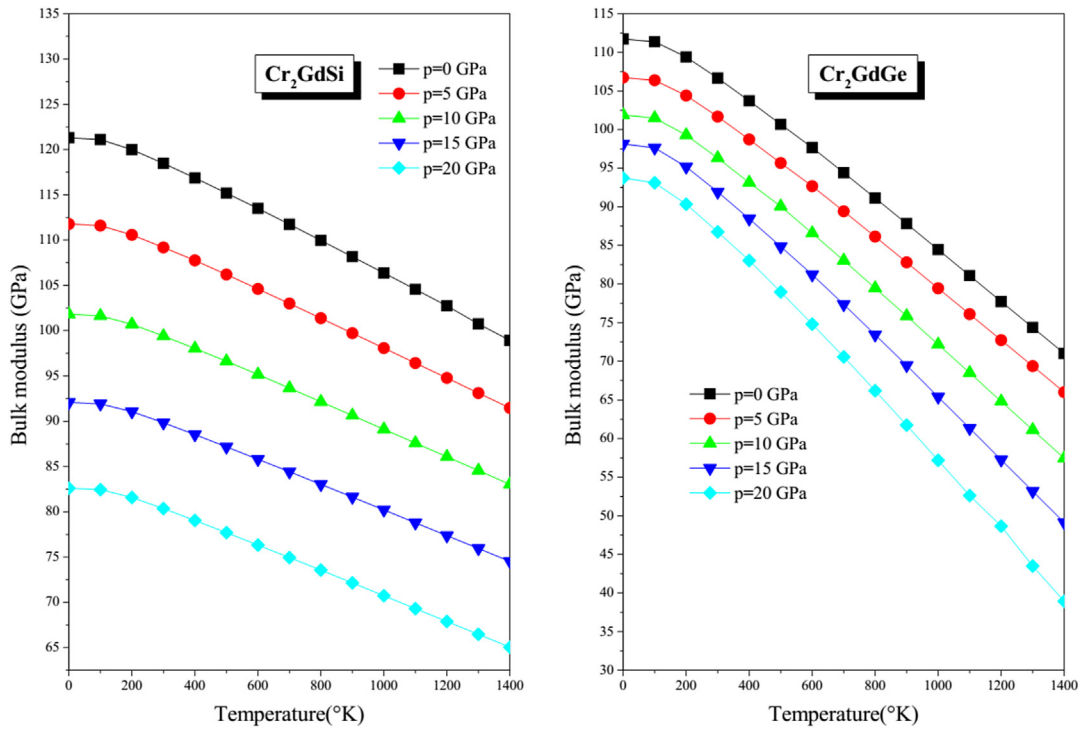


Fig. 12. Variation of the bulk modulus as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  alloys.

correctly predicted by the standard elastic continuum theory [35]. At high temperatures, the constant-volume heat capacity  $C_V$  tends to the Petit and Dulong limit [36]. The Fig. 13 show the variation of the heat capacity  $C_V$  depending on the temperature for different pressures. This quantity indicates a strong increase up to  $\sim 500$  K, which is due to anharmonic approximation Debye model. Values

are purely predictive since we have no experimental data. However, at higher temperatures and at higher pressures, the effect of anharmonic  $C_V$  is deleted, and  $C_V$  tends towards the limit of Dulong-Petit. ( $C_V(T) \cong 74.20\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ – $74.40\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

Further, the temperature effects on the lattice parameters of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  with the Ge concentration

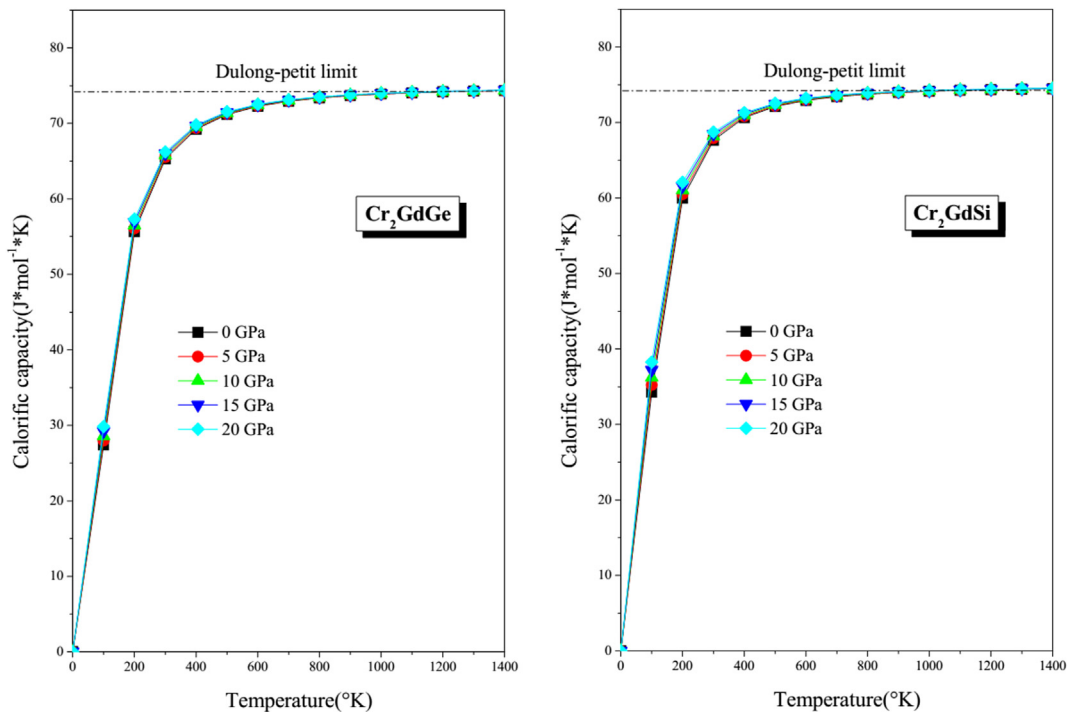


Fig. 13. Variation of the heat capacity as a function of temperature and pressure for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  alloys.

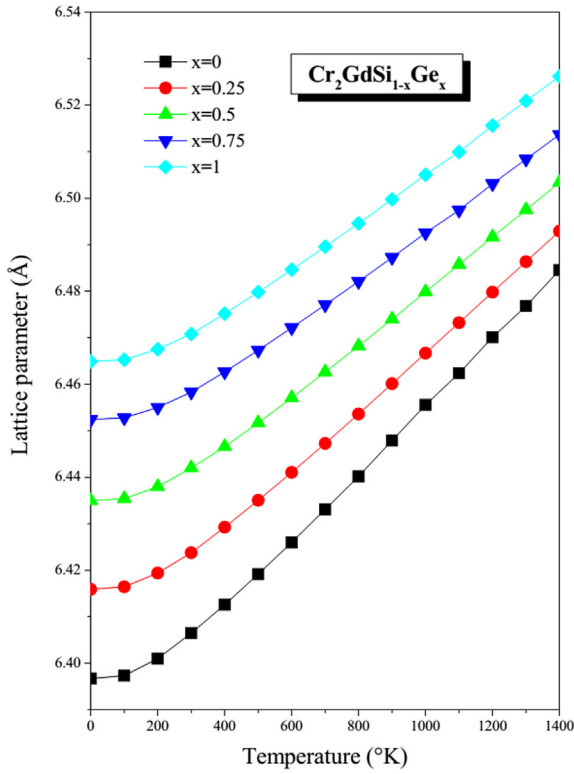


Fig. 14. Variation of the lattice parameter as a function of temperature and Ge fraction for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys.

(0, 0.25, 0.5, 0.75 and 1) are shown in Fig. 14. As expected the volume increases with increasing temperature and the rate of increase is high.

In Fig. 15, we report the evolution of the bulk modulus as a function of Temperature at different concentrations. It is worth noting from the regular spacing of the curves observed in this figure that the relationship between the bulk modulus and the temperature is nearly linear at various concentrations ranging from 0 to 1.

The vibrational properties are related to the thermal effects are the heat capacity  $C_V$  and the Debye temperature. Our results for the alloys concerning the heat capacity  $C_V$  at different temperatures depicted in Fig. 16 show a fairly x-independent behavior, while Debye temperature is strongly x-dependent as displayed in Fig. 5. At high temperatures, the heat capacity  $C_V$  approaches the classical value of  $74.40 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Let us now turn our attention to the phase stability of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  quaternary Heusler alloys for this purpose, we calculate the Gibbs free energy of mixing  $\Delta G_m(x, T)$ , which allows accessing the T–x phase diagram and obtaining the critical temperature  $T_c$ . More details of calculations are given in Refs. [37–39]. The Gibbs free energy of mixing, for an alloy is expressed as

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m, \tag{10}$$

where

$$\Delta H_m = \Omega x(1 - x) \tag{11}$$

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)] \tag{12}$$

$\Delta H_m$  and  $1S_m$  are the enthalpy and the entropy of mixing, respectively;  $\Omega$  is the interaction parameter that depends on the

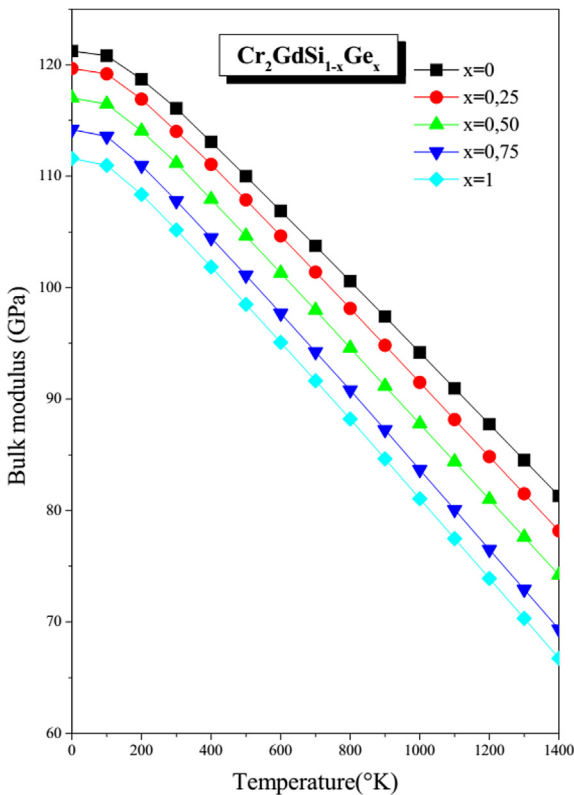


Fig. 15. Variation of the bulk modulus as a function of temperature and Ge fraction for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys.

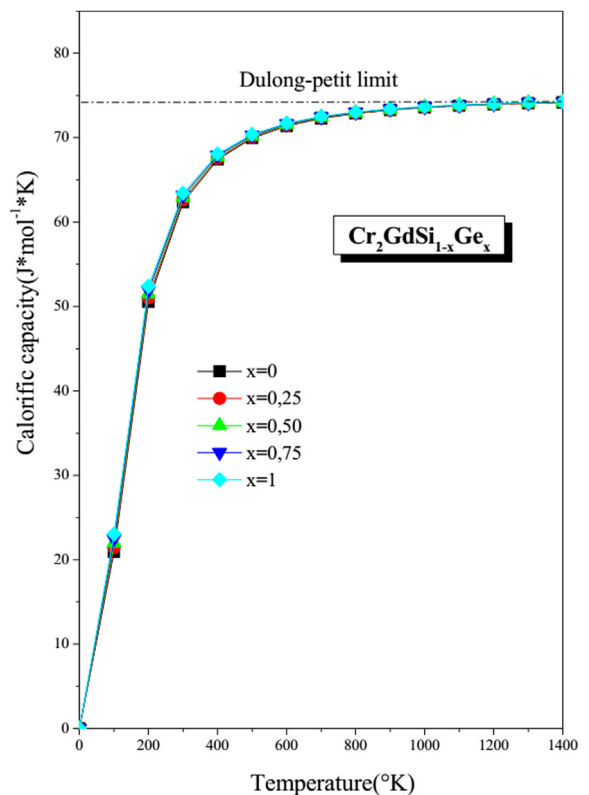


Fig. 16. Variation of the heat capacity as a function of temperature and Ge fraction in  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys.

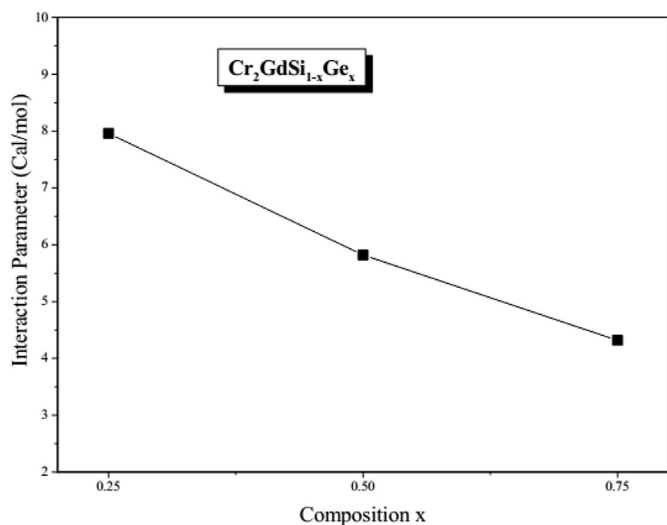


Fig. 17. Variation of the interaction parameter of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  Heusler alloys with Ge concentration.

material,  $R$  is the ideal gas constant and  $T$  is the absolute temperature. The mixing enthalpy of alloys can be obtained as the difference in energy between the alloy and the weighted sum of the constituents:

$$\Delta H_m = E_{AB_x C_{1-x}} - xE_{AB} - (1-x)E_{AC} \quad (13)$$

Where  $E_{AB_x C_{1-x}}$ ,  $E_{AB}$  and  $E_{AC}$  are the energies of  $AB_x C_{1-x}$ ,  $AB$  and  $AC$  materials, respectively. We calculate  $\Delta H_m$  to obtain the interaction parameter  $\Omega$  as a function of the alloy concentration  $x$ . The variation of  $\Omega$  as a function of the composition  $x$  for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  quaternary Heusler alloy has been determined in Fig. 17. The best fit of our data regarding  $\Omega$  is found to be linear, yielding the following expression:  $\Omega$  (kcal mol $^{-1}$ ) =  $9.674 - 7.284x$ . The average value of the  $x$ -dependent  $\Omega$  in the composition range  $0 \leq x \leq 1$  is estimated to be  $6.032$  kcal mol $^{-1}$ . The larger enthalpy of  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloy suggests a large value of  $\Omega$  and hence a higher critical temperature. Next, in order to determine the stable, metastable and unstable mixing regions of the alloy of interest, we have calculated the temperature–composition phase diagram. Our results are displayed in Fig. 18. At a temperature lowers than the

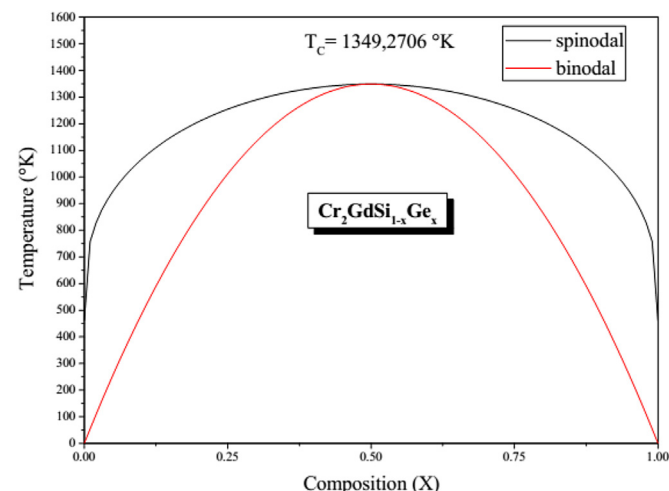


Fig. 18. T–x phase diagram for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys.

critical temperature  $T_c$ , the two bimodal points are determined as those points at which the common tangent line touches the  $\Delta G_m$  curves. Whereas the two spinodal points are determined as those points at which the second derivative of  $\Delta G_m$  is zero:  $\delta^2(\Delta G_m)/\delta x^2 = 0$ . A critical temperature ( $T_c$ ) value of  $1349.27$  K has been evaluated for  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ . The equilibrium solubility limit, i.e. the miscibility gap, is marked by the spinodal curve in the phase diagram. For temperatures and compositions above this curve, a homogeneous alloy is predicted. One can also note the existence of a wide range between spinodal and bimodal curves, thus indicating that  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  may have a metastable phase. Hence, our results indicate that the alloy  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  is stable at high temperature.

#### 4. Conclusion

In this work, using linearized augmented plane wave method FP-LAPW, we studied in detail the structural, elastic, electronic, magnetic, thermodynamic and thermal properties of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) at ambient as well as at elevated temperatures. Our interest in this study was justified by the fact that these properties are not available in the literature. The choice of compounds was warranted by the great deal of attention given to these Heusler alloys because of their large field of applications. Our calculated structural parameters are reasonable; also,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  parameters were obtained from calculations. This quaternary Heusler alloy is mechanically stable according to the elastic stability criteria and shows ductile behavior. A linear variation of the lattice constant, elastic constants and Debye temperature with  $x$  has been obtained. The calculated lattice parameters for the alloys exhibit a tendency to Vegard's law with a marginal bowing parameter. The electronic band structures show a half-metallic character. The quasi-harmonic Debye model is successfully applied to determine the thermal properties at different temperatures and pressures. The results presented in this paper for the thermodynamic and thermal properties are predictions, and the experiments to prove them are welcomed. Finally, the calculated phase diagram indicated that  $\text{Cr}_2\text{GdSi}_{1-x}\text{Ge}_x$  is stable at temperature of  $1349.27$  K.

#### References

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh. DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh. DPG 5 (1903) 219.
- [3] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, J. Magn. Mater. 185 (1995) 140.
- [4] E.P. Wohlfarth, K.H.J. Bushow, Ferromagnetic Materials, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [5] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1507.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [7] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Comput. Phys. Commun. 126 (2000) 294.
- [8] S.E. Kulkova, S.S. Kulkov, A.V. Subashiev, Comput. Mater. Sci. 36 (2006) 249.
- [9] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [10] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [11] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [12] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [13] A.H. Reshak, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 10558.
- [14] G.E. Davydov, O.Y. Khyzhun, A.H. Reshak, H. Kamarudin, G.L. Myronchuk, S.P. Danylchuk, A.O. Fedorchuk, L.V. Piskach, M. Yu Mozolyuk, O.V. Parasyuk, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 6965.
- [15] A.H. Reshak, Y.M. Kogut, A.O. Fedorchuk, O.V. Zamuruyeva, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Auluck, K.J. Plucinski, Jiri Bila, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 18979.
- [16] H. Ali Reshak, D. Stys, S. Auluck, I.V. Kityk, Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011) 2945.
- [17] Ali H. Reshak, RSC Adv. 4 (2014) 39565.
- [18] Ali H. Reshak, RSC Adv. 4 (2014) 63137.
- [19] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 5390.

- [20] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [21] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, H. Ali Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580–1586.
- [22] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, Ali H. Reshak, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 3515–3519.
- [23] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, B.G. Teubner, Leipzig, Berlin, 1928.
- [24] M.H. Elahmara, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *J. Magn. Mater.* 393 (2015) 165–174.
- [25] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, Oxford University Press, 1985.
- [26] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [27] F. Peng, D. Chen, X.D. Yang, *Solid State Commun.* 149 (2009) 2135.
- [28] F. Chu, Y. He, D.J. Thome, T.E. Mitchell, *Scr. Metall. Mater.* 33 (1995) 1295.
- [29] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [30] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 (1996) 245–255.
- [31] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [32] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [33] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press, Oxford, 2000, p. 39.
- [34] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [35] P. Debye, *Ann. Phys.* 397 (1912) 89.
- [36] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* (1819) 10395.
- [37] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, Wiley, New York, 1961.
- [38] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 40 (1999) 3197.
- [39] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 2475.



# Magneto-electronic, mechanical and thermodynamic properties of full-Heusler alloys $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$

I. Asfour<sup>a</sup>, H. Rached<sup>a,b,\*</sup>, D. Rached<sup>a</sup>, M. Caid<sup>a</sup>, M. Labair<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>b</sup> Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Ben Bouali University of Chlef, Algeria

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 5 September 2017

Received in revised form

16 January 2018

Accepted 29 January 2018

Available online 31 January 2018

### Keywords:

Heusler alloys

Magneto-electronic properties

Thermodynamic properties

HM-FM characters

## ABSTRACT

In this work we have used the density functional theory (DFT) to investigate the ground state properties, mechanical and magneto-electronic properties of the quaternary full-Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  in  $L2_1$  structure. The system are treated in ferromagnetic order. The electronic structure report that, our compounds have half-metallic (HM) nature. The mechanical results show that these compounds are mechanically stable. The thermodynamic stability of these compounds are also determined. In addition the temperature and pressure effects on the bulk modulus, heat capacities, Debye temperatures and entropy are computed and discussed in details.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The class of Heusler compounds have a vast variety of properties according to possible combinations of the elements that can form these materials. The properties of many Heusler compounds can be predicted by counting simply the number of valence electrons. They attracted attention as potentials candidates for solar cell applications and thermoelectric applications. These materials exhibit wide variety of magnetic and multifunctional magnetic properties, such as magneto-optical, magneto-caloric and magneto-structural, superconductors, ferromagnets, antiferromagnets, ferromagnetic shape-memory alloys, half-metals, semi-metal and topological insulators to shape memory alloys [1–5].

Wide investigations was stimulated by electronic structure calculations of de Groot et al. [6], who predicted the half-metallicity with ferromagnetic nature (HMF) for the first time in  $\text{NiMnSb}$  Heusler compound.

However, the exploration on more Heusler alloys has never ceased, by contrast, it has expanded through quaternary Heusler alloys studies with structure  $\text{XX}'\text{YZ}$ . Several investigations have recently been conducted by many researchers on quaternary

Heusler alloys. The study reported by Felser's research group [7–11] found the HM ferromagnetism in many quaternary Heusler alloys and they also observed high Curie temperatures (from 326 to 711 K). Özdoğan et al. [12] found that some quaternary Heusler alloys are HM, some them are SGS (spin gapless semi-conductors) and others are magnetic semi-conductors. Berri et al. [13–15] predicted several quaternary Heusler alloys were HM ferromagnets. Gökoğlu [16] predicted a new Heusler alloys with very high spin polarization and others are, early half metal HM ferromagnets. Recently, many others research was done by the first-principles calculations to find half metallicity in new quaternary Heusler alloys [17–43].

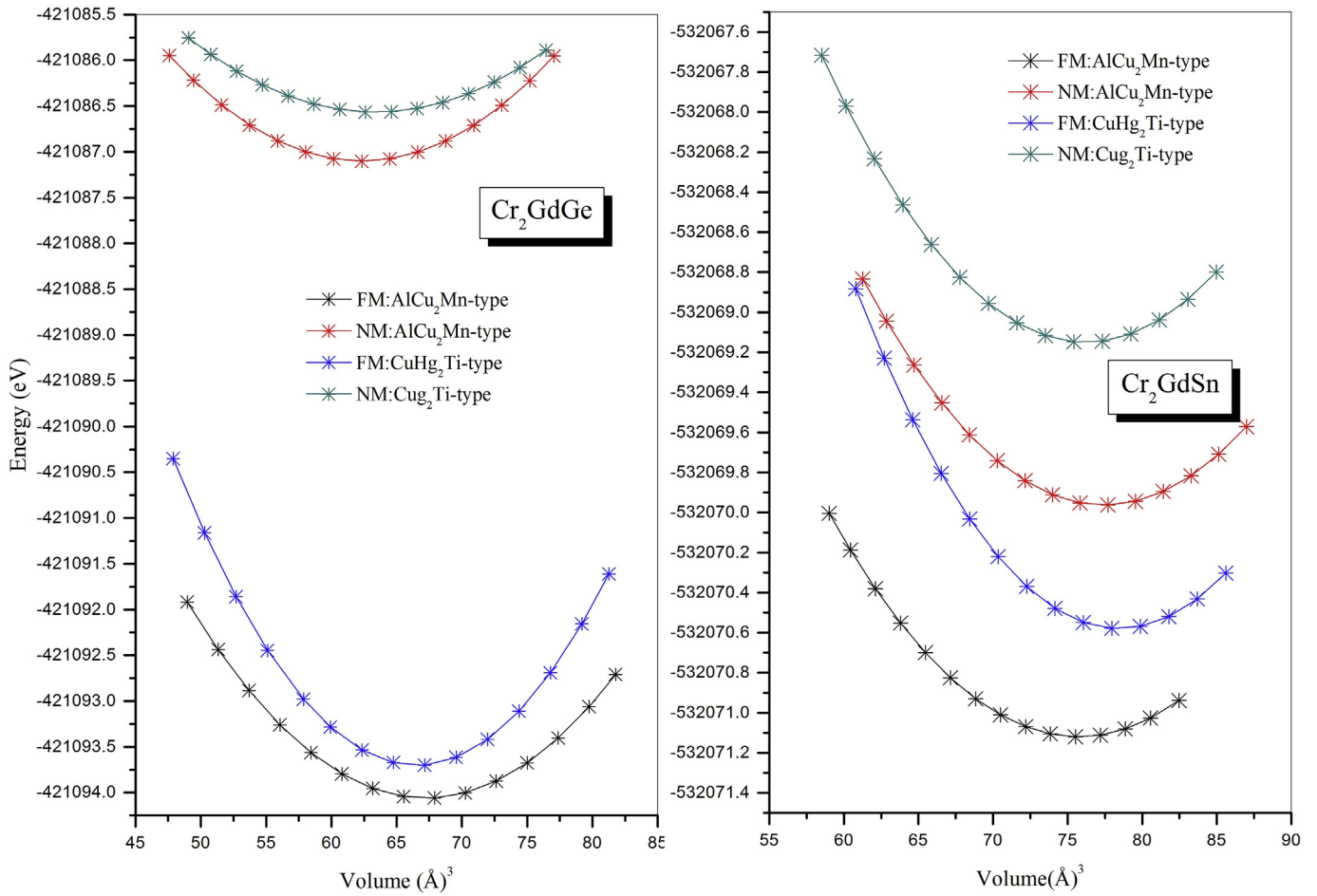
The Heusler alloys are an intermetallic compounds defined by the generic formulas  $\text{X}_2\text{YZ}$  or  $\text{XYZ}$  called a full-Heusler and half-Heusler alloys, respectively [44,45]. The Full-Heusler compounds crystallize in the cubic  $L2_1$  ( $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ -type) structure with the space group  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . The X, Y and Z atoms in this structure are located on the Wyckoff positions (1/4, 1/4, 1/4), (0, 0, 0) and (1/2, 1/2, 1/2), respectively. The cubic  $\text{X}_2\text{YZ}$  compounds can also be found in the  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  type structure with the space group  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ . Contrary to the  $L2_1$  structure the two X atoms occupy nonequivalent positions for this structure. This structure is frequently observed when the nuclear charge of the Y element is larger than the one of the X element from the same period, that is  $Z(\text{Y}) > Z(\text{X})$  for two 3d transition metals. The X atoms are located on Wyckoff positions at 4a (0, 0, 0) and 4c (1/4, 1/4, 1/4) positions, while Y and Z atoms are located

\* Corresponding author. Magnetic Materials Laboratory, Faculty of Exact Sciences, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, Algeria.

E-mail address: [h.rached@univ-chlef.dz](mailto:h.rached@univ-chlef.dz) (H. Rached).

respectively on 4b (1/2, 1/2, 1/2) and 4d (3/4, 3/4, 3/4) positions [7]. As for quaternary Heusler alloy XX'YZ, generally they crystallize in the LiMgPdSn-type crystal structure [7–46]. Every element occupies one of the fcc sublattices. The X atoms are located on the 4a sites whereas the X' atoms occupy the 4b positions. The Y and Z atoms are situated at the 4c and 4d positions, respectively.

Interested by the Cr and Gd based full-Heusler alloys, our study is to make an investigation by first-principle plane-wave calculations for the new full-Heusler alloys Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> relying on the structural, mechanical, electronic, magnetic and thermodynamic properties in the objective to propose a new Heusler alloys with (HMF). Our calculation was achieved using the full-potential linearized



**Fig. 1.** Calculated total energy versus volume curves for nonmagnetic (NM) and ferromagnetic (FM) states for AlCu<sub>2</sub>Mn-type and CuHg<sub>2</sub>Ti-type phases of Cr<sub>2</sub>GdGe and Cr<sub>2</sub>GdSn.

**Table 1**

Calculated lattice constant (a), bulk modulus (B), pressure derivative of the bulk modulus (B'), elastic constants (C<sub>ij</sub>), shear modulus (G), ratio of B/G, Young's modulus (E), Poisson's ratio (ν), anisotropy factor (A), density (ρ), longitudinal elastic wave velocities (V<sub>l</sub>), transverse elastic wave velocities (V<sub>t</sub>), average acoustic velocity (V<sub>m</sub>), and Debye temperature (θ<sub>D</sub>) for Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Heusler alloys with concentration x of Sn.

	Cr <sub>2</sub> GdGe	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub>	Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>0.25</sub> Sn <sub>0.75</sub>	Cr <sub>2</sub> GdSn
a(Å)	6.4549 <sup>a</sup>	6.5035	6.5613	6.6187	6.6875
B (Gpa)	109.6782 <sup>a</sup>	107.0076	104.9526	103.2160	101.7384
B'	4.6334 <sup>a</sup>	4.9153	4.9232	4.1097	4.3854
C <sub>11</sub> (GPa)	171.6587 <sup>a</sup>	167.7807	164.8437	162.3717	160.3710
C <sub>12</sub> (GPa)	78.7196 <sup>a</sup>	76.6210	75.0070	73.6381	72.4220
C <sub>44</sub> (GPa)	45.5663 <sup>a</sup>	44.6724	43.9101	43.2190	42.7547
G(Gpa)	45.9276 <sup>a</sup>	45.0354	44.3134	43.6781	43.4226
B/G	2.3880 <sup>a</sup>	2.3760	2.3684	2.3678	2.3429
E(GPa)	120.9065 <sup>a</sup>	118.4844	116.5384	114.8359	113.6291
ν	0.3162 <sup>a</sup>	0.3154	0.3149	0.3145	0.3138
A	0.9805 <sup>a</sup>	0.9800	0.9775	0.9887	0.9722
ρ(g/cm <sup>3</sup> )	4.9657 <sup>a</sup>	5.0227	5.0542	5.0727	5.0815
V <sub>l</sub> (m/s)	5866.7524 <sup>a</sup>	5767.1229	5696.9445	5636.0179	5600.6532
V <sub>t</sub> (m/s)	3041.1987 <sup>a</sup>	2994.3793	2961.0004	2931.4377	2917.1393
V <sub>m</sub> (m/s)	3267.9320 <sup>a</sup>	3216.7233	3180.2947	3148.1490	3132.0252
θ <sub>D</sub> (K)	288.3194 <sup>a</sup>	281.6806	276.0374	270.8776	266.71

<sup>a</sup> Ref. [27].

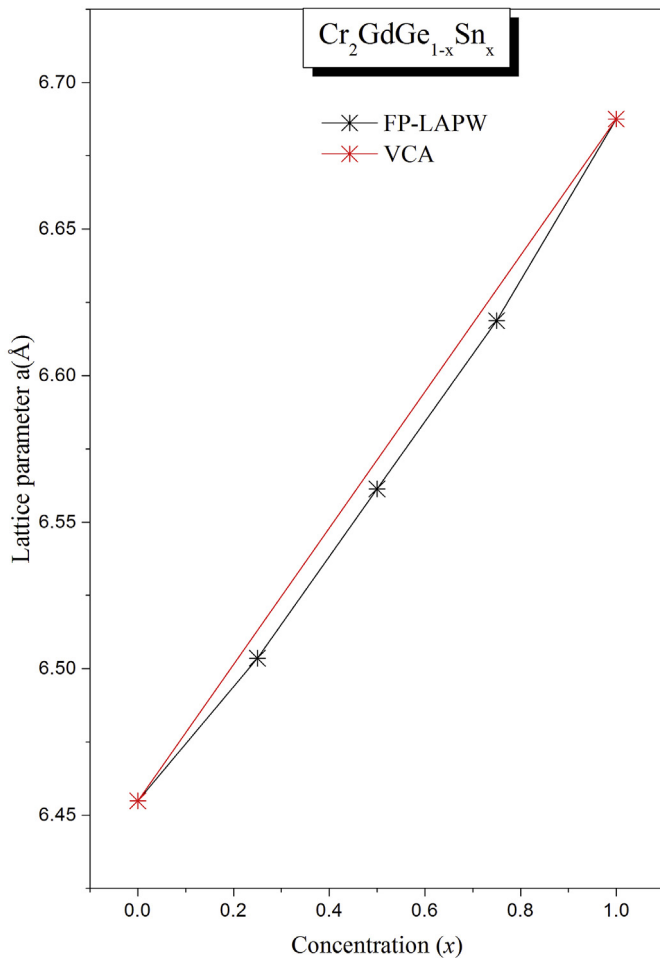


Fig. 2. Variation of the lattice parameter of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn concentration  $x$ .

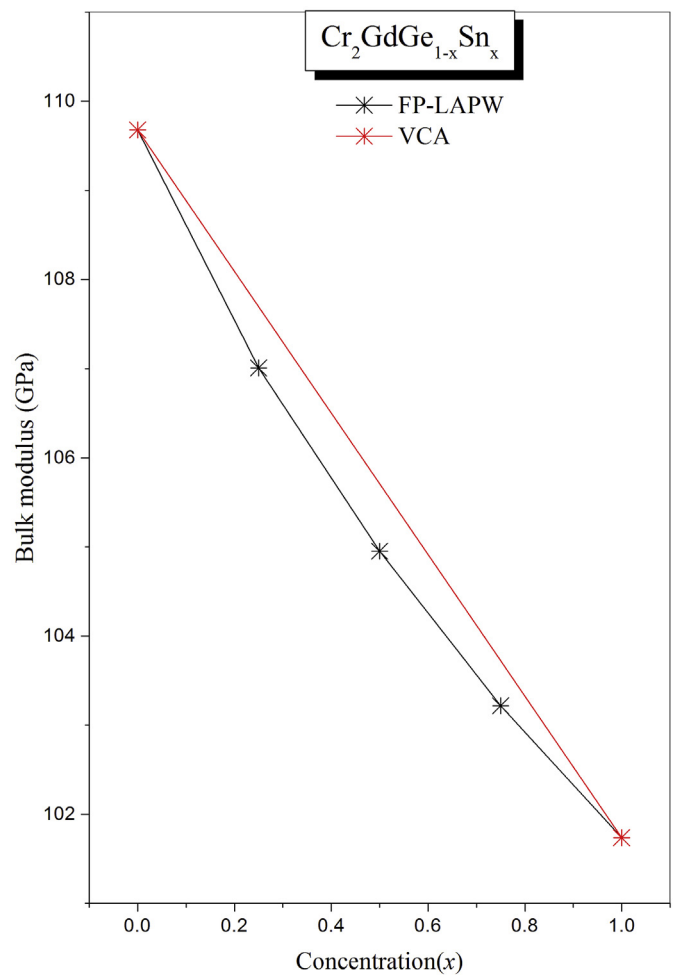


Fig. 3. Variation of the Bulk modulus of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration  $x$ .

augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the Wien2k code.

## 2. Calculation methodology

In the present work, all our calculation was achieved by means of the plane wave method, namely FP-LAPW as implemented in the WIEN2K code [47], within the framework of the most accurate theory for description of the electronic structure of materials, viz. DFT [48–51]. We adopted generalized gradient approximation (GGA) of Perdew et al. [52] for determining the Exchange-correlation (XC) potentials of electrons. The chosen  $R_{\text{MT}}$  (smallest muffin-tin sphere radius) values of Cr, Gd, Ge and Sn are 2.1, 2.3, 2.2 and 2.22 Bohr, respectively. The  $R_{\text{MT}}^*K_{\text{max}}$  parameter is set to 8.5. The Fourier expanded charge density  $G_{\text{max}}$  is set to 14 ( $\text{Ryd}$ )<sup>1/2</sup> for all our calculations. The Monkhorst-Pack method in the first Brillouin zone (IBZ) was performed using  $(14 \times 14 \times 14)$   $k$ -mesh.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Ground state properties

In this section, we present the results from the geometrical structure of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  as well as the lattice parameter and bulk modulus. To obtain the equilibrium lattice constant and determine the stable structure of these alloys,

we have performed the structural optimizations for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  alloys for non-magnetic (NM) and ferromagnetic (FM) configurations in their two possible structures  $L2_1$  and X-type. From Fig. 1, we can deduce that these compounds are more stable in the  $L2_1$  structure. By means of the empirical Murnaghan's equation of state [53], we have fitted the total energy as a function of unit volume to find the corresponding lattice parameters, total energy and bulk modulus. Our results yields a lattice constant of 6.4549 Å and 6.6875 Å for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  compounds, respectively.

To treated the quaternary system for the compositions  $x = 0.25, 0.5$  and  $0.75$ , we have used the supercell model. The Lattice parameters and bulk modulus as a function of composition  $x$  are listed in Table 1. The lattice parameters vary almost linearly following Vegard's law [54] with marginal downward bowing parameters equal to 0.0457 Å. The bulk modulus decreases by going from  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  to  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  than increases slightly showing a nonlinear behavior. Figs. 2 and 3, shows the variation of the calculated lattice parameters and the bulk modulus as a function of the Sn concentration for the quaternary alloy. A slight deviation from the Vegard's law is clearly visible for the alloy with bowing upwardly parameter equal to 0.0457 Å, which was obtained by adjusting the calculated values of a polynomial function. On the other hand, the bulk modulus as function of the Sn concentration are observed with disorder parameter equal to 4.69 GPa such shows that the incompressibility modulus decreases with increasing the concentration of

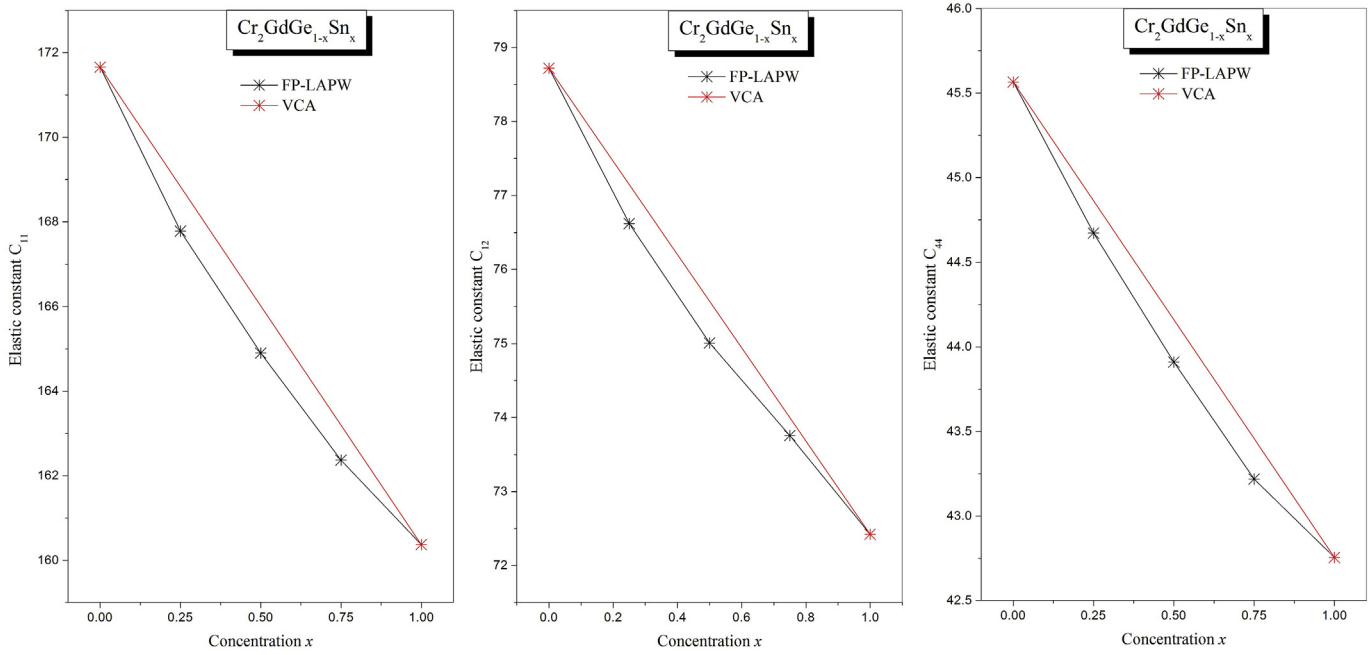


Fig. 4. Variation of the elastics constants of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration x.

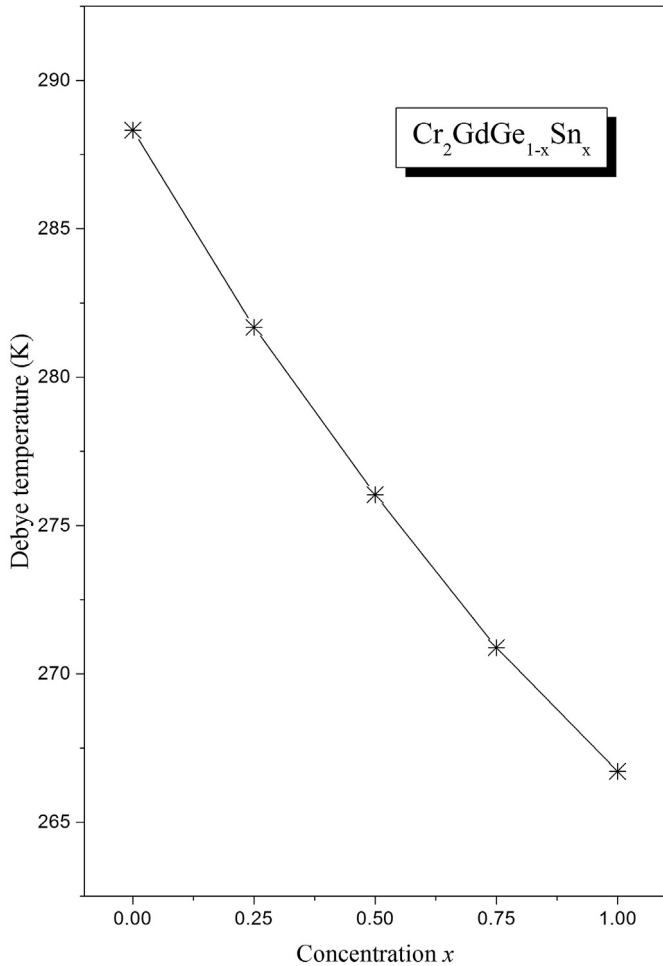


Fig. 5. Variation of the Debye temperature of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration x.

Sn. The equations that represents the variation of the lattice parameters and bulk modulus as function of the Sn concentration are:

$$a_0 = 6.4548 - 0.1864x + 0.0457x^2$$

$$B_0 = 171.6000 - 15.8906x + 4.6964x^2$$

### 3.2. Mechanical properties

The evaluation of elastic properties is essential to understand the types of atomic bonds and gives information on the characteristic between adjacent atomic planes, mechanical stability and anisotropic character of binding. Due to the symmetry of the cubic system of our compounds, the number of elastic constants  $C_{ij}$  is reduced to only three independent constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ . More details of the elastic calculation can be found elsewhere [55].

The estimated elastic constants  $C_{ij}$ , shear modulus  $G$ , ratio of  $B/G$ , Young's modulus  $E$ , Poisson's ratio ( $\nu$ ), anisotropy factor ( $A$ ), density ( $\rho$ ), longitudinal elastic wave velocities  $v_l$ , transverse elastic wave velocities  $v_t$ , average acoustic velocity  $v_m$ , and Debye temperature ( $\theta_D$ ) of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  for various compositions are listed in Table 1, using the standard relations reported elsewhere [56,57]. Unfortunately, as far as we know, there is no result regarding the elastic constants in the literature.

The mechanical stability criteria for cubic crystals at equilibrium are expressed by elastic constants as follows:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  and  $C_{12} < B < C_{11}$  [58]. The elastic constants result satisfies the stability conditions, which indicate that these investigated compounds are elastically stable. Fig. 4 shows the variation of the elastic constants as a function of composition x. It is seen that, the elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  decreases monotonically with x indicating that by going from  $x = 0$  ( $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ) to  $x = 1$  ( $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ ) these alloys are mechanically stable. The values of the disorder for  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  are respectively 4.6964, 2.1634 and -1.6033.

The following equations show the value of the disorder:

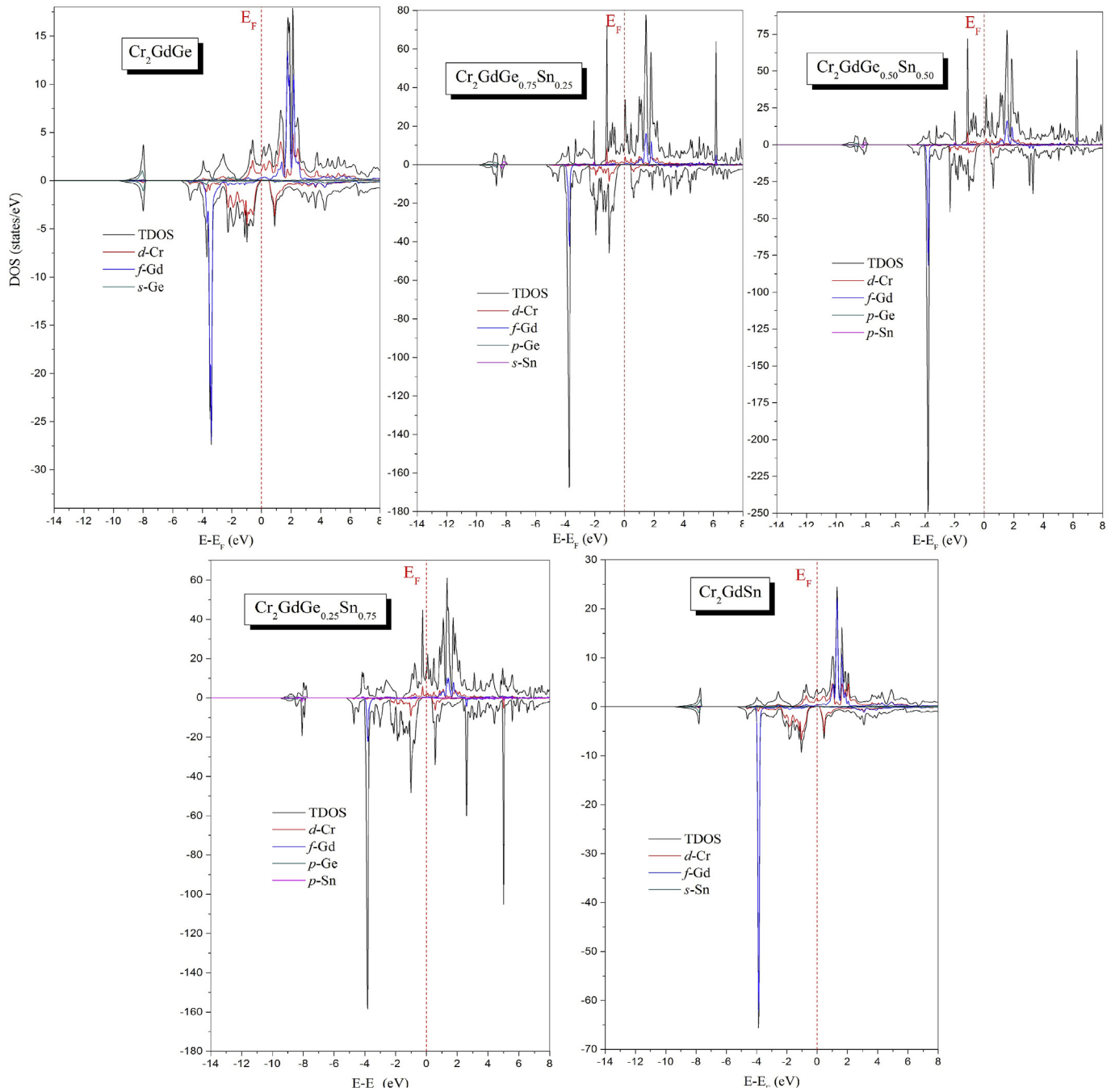


Fig. 6. Total and partial density of states of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

Table 2

Calculated energy gap for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with concentration  $x$  of Sn.

Compound	$x$	$E_g$ (eV)
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	0.00	0.3597 <sup>a</sup>
	0.25	0.3201
	0.50	0.2849
	0.75	0.2498
	1.00	0.2180

<sup>a</sup> Ref. [27].

$$C_{11} = 171.6000 - 15.8906x + 4.6964 \times x^2$$

$$C_{12} = 78.6675 - 8.3478x + 2.1634 \times x^2$$

$$C_{44} = 45.5727 - 3.8939x + 1.0633 \times x^2$$

It is informative to mention that, the Pugh's index of ductility [59], Poisson's ratio ( $\nu$ ) [60] and the Cauchy's pressure [61,62] are the three traditional relationships to check the ductile/brittle nature of materials. Through, the calculated Cauchy's pressure, Pugh's index of ductility and Poisson's ratio ( $\nu$ ), we can classify the present compounds as ductile materials. The estimation of Young's

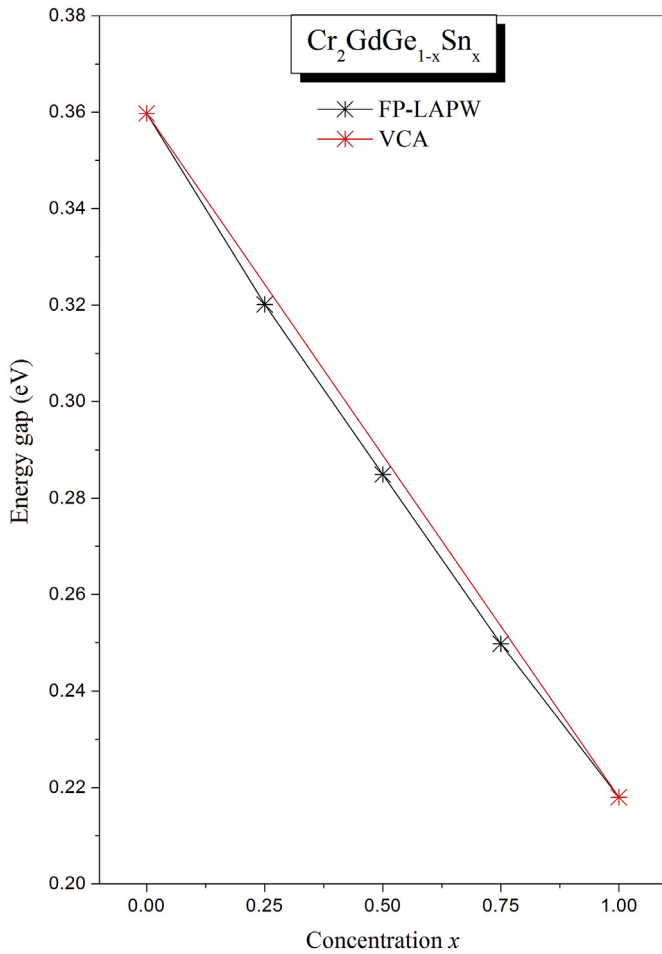


Fig. 7. Variation of energy gaps of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration  $x$ .

modulus  $E$  and Poisson's ratio  $\nu$  are important for technology and engineering application [59]. The Young's modulus is defined as the ratio of stress and strain when Hooke's law holds. We know that, the higher value of the Young's modulus  $E$  provides an information about the stiffness of the given materials. From Table 1, the Young's modulus decreases when we move from concentration 0 to 1. Thus, the  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  is stiffer than  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ . The Poisson's ratio provides an information about the degree of directionality of the covalent bonds. The obtained values of Poisson's ratio vary from 0.3162 to 0.3138, which is an indication that the interatomic forces are central [63]. The anisotropy factor  $A$  is a measure of the degree of elastic anisotropy of the materials. We can note from the calculated values of the anisotropy factor that the investigated alloys are

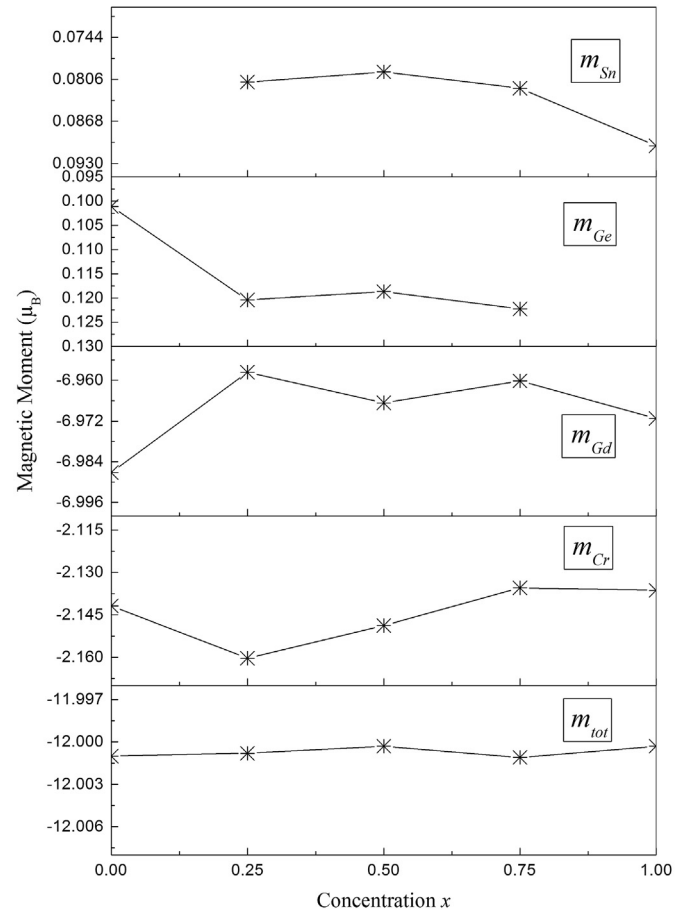


Fig. 8. Magnetic moments ( $\mu_B$ /formula unit) for Cr, Gd, Ge, Sn and total magnetic moment of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration  $x$ .

elastically isotropic.

It is known that the Debye temperature is an important parameter which is related to many other physical properties, such as melting temperature and specific heat. At low temperature the Debye temperature estimated from the elastic constants is the same as that calculated from specific heat measurements [64]. Fig. 5 shows the variation of the Debye temperature of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys with the concentration of Sn, the increase of the concentration  $x$  leads to decrease in both Debye temperature and velocity  $V_m$ .

### 3.3. Electronic properties

In the following section, we have analyzed the electronic

Table 3  
Calculated total and partial magnetic moments (in  $\mu_B$ ) for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with concentration  $x$  of Sn.

$\text{Cr}_2\text{TaGe}_{1-x}\text{Sn}_x$	$m^{\text{Cr}}$	$m^{\text{Gd}}$	$m^{\text{Ge}}$	$m^{\text{Sn}}$	$m^{\text{tot}}$	$P(\%)$
$\text{Cr}_2\text{GdGe}$	-2.1418 <sup>a</sup>	-6.9872 <sup>a</sup>	0.1011 <sup>a</sup>	—	-12.0010 <sup>a</sup>	100 <sup>a</sup>
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}$	-2.1603	-6.9576	0.1204	0.0810	-12.0008	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}$	-2.1488	-6.9666	0.1187	0.0795	-12.0003	100
$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$	-2.1355	-6.9602	0.1223	0.0819	-12.0011	100
$\text{Cr}_2\text{GdSn}$	-2.1363	-6.9712	—	0.0904	-12.0003	100

<sup>a</sup> Ref. [27].

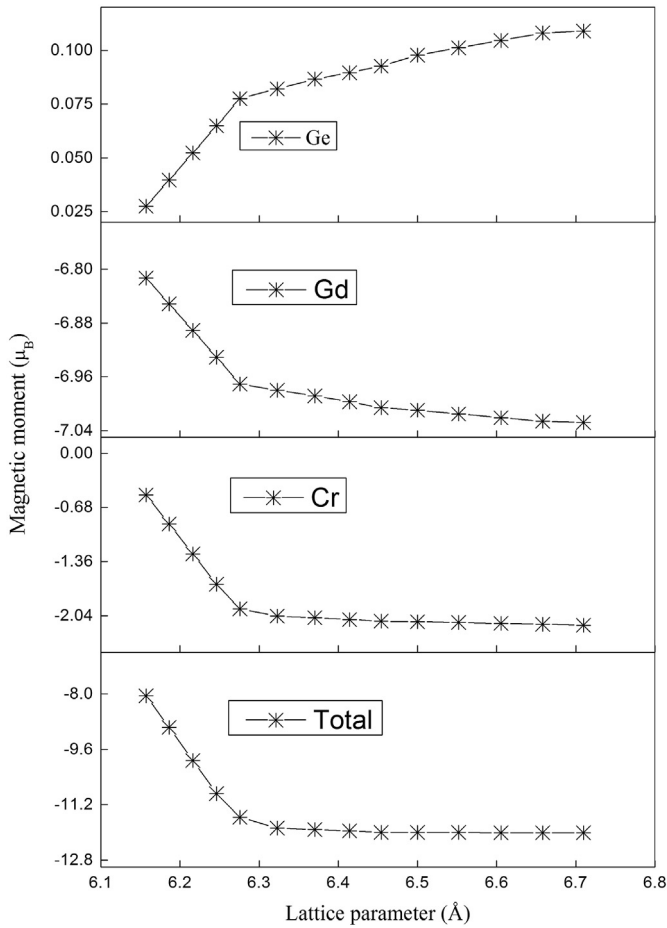


Fig. 9. The partial and total magnetic moment as a function of the different lattice parameter for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .

structure of the  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys in its stable phase by calculating the total and atomic site-projected  $l$ -decomposed densities of states (TDOS and PDOS) for the spins up and down. The calculated TDOS and PDOS for the herein studied alloys are shown in Fig. 6. Most transport properties are determined on the basis of knowledge of the density of states. It is clear that the orbital states  $d$  and  $f$  of Gd (Cr) and the transition metals contribute majorly at the vicinity of the Fermi level. The metallic character is confirmed by the presented majority-spin states. At the minority-spin states, it is seen that there is a lack of electronic states at the Fermi level, which reveal the semiconductor character. This finding indicates that our compounds exhibit a half metallic character. From Fig. 6, it is clear that the PDOS present three distinct regions. The first region located between  $-10$  eV and  $-8$  eV below the Fermi level. This region is formed entirely from states 's' of Ge and Sn, above them, bands are formed with states 'f' of Gd and 'd' of Cr localized around  $-5$  eV to  $-2$  eV. The third region  $2$  eV– $8$  eV, the valence bands are dominated by states 'f' of Gd and orbital 'd' of Cr. The values of the gap energy are summarized in Table 2. Fig. 7 shows the Variation of energy gaps of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys with Sn concentration, the disorder is of the order of  $-0.0179$ , the equation which represents the variation of energy gaps with Sn concentration is:

$$E_g = 0.3594 - 0.1594x - 0.0179 \times x^2$$

### 3.4. Magnetic properties

The magnetic moment of a system is lie's the orbital moment and the spin moment of composing the electrons. The magnetic moment of an atom is the sum of the spin and orbital moments of its electrons. The contribution of the heart in a total time of electrons in the atom is zero because in a saturated layer, for each electron spin moment and given orbital moment, there is a spin moment of electron and opposite orbital moment. Only valence electrons, thus contributing to magnetism. In half-metallic materials, the spin magnetic moment per unit of formula is an integer (in  $\mu_B$ ). The results in Table 3 show that all the present investigated compounds have a total magnetic moment equal to  $-12.00 \mu_B$ . The magnetic moments are originated mainly from the Gd atom, we also observed a significant contribution of atom Cr. The polarization of 100% that is characteristic of a half-metal was observed for all the present alloys. The variation of total and partial magnetic moment as a function of concentration  $x$  shows a nonlinear variation as illustrated in Fig. 8. The change of the magnetic moments for the  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  compounds and the alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  as a function of the lattice parameter is also shown in Figs. 9–11, respectively. It is clear that a moderate change in the lattice parameter does not considerably affect the total magnetic moment in these compounds, however, the value of partial spin Cr, Gd, Ge and Sn are very sensitive to lattice distortion. The behavior of Ge

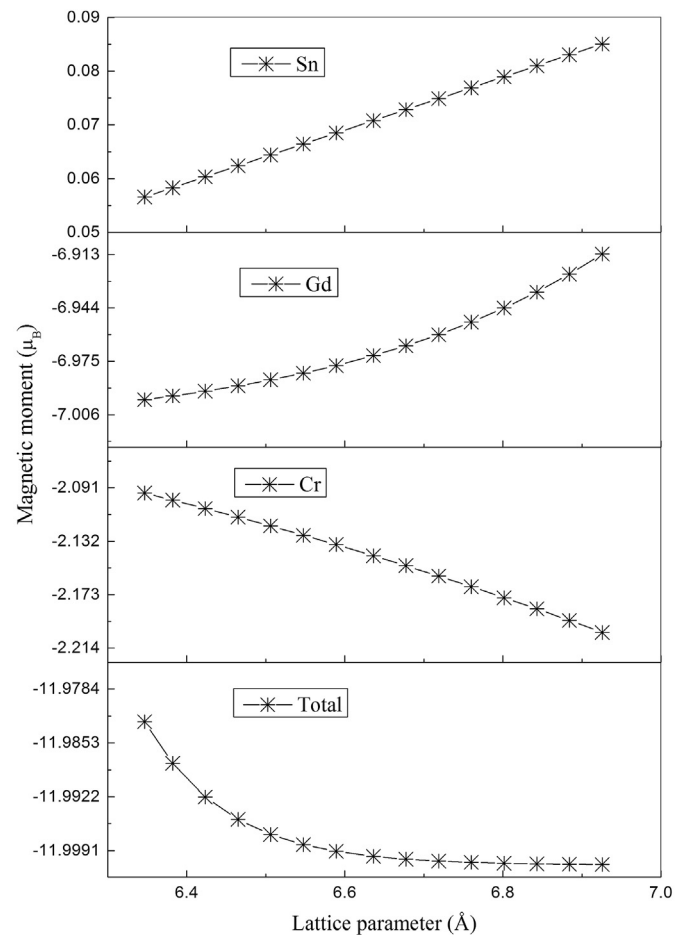
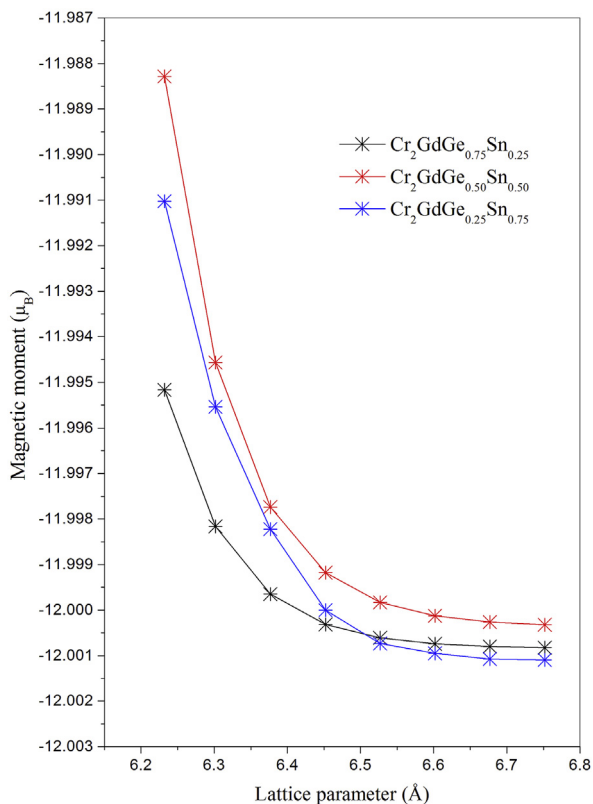


Fig. 10. The partial and total magnetic moment as a function of the different lattice parameter for  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ .



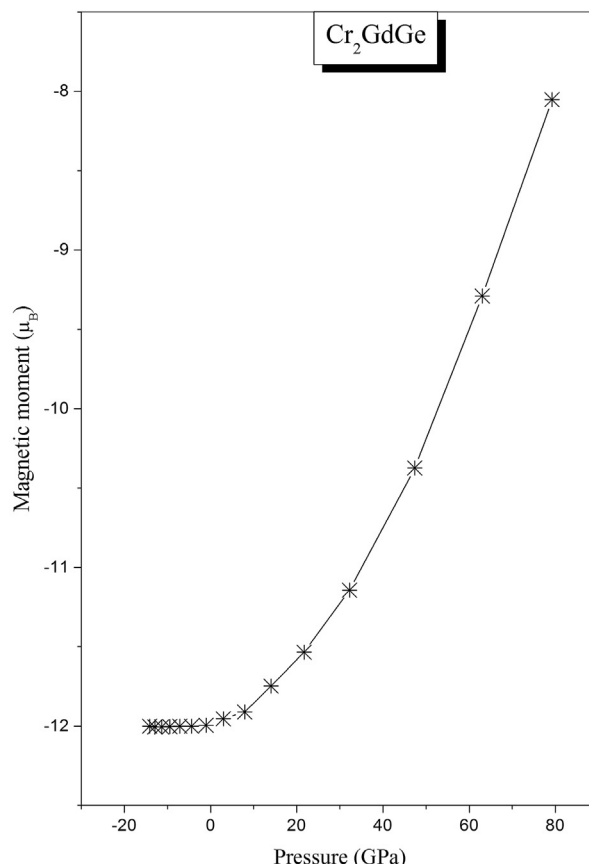
**Fig. 11.** The total magnetic moment as a function of the different lattice parameter of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ).

and Sn is reversed compared to the behavior of Cr and Gd and the total magnetic moment. It is important to emphasize that, to our knowledge; the scientific community has no experimental or theoretical value of the magnetic moments in  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$ . The dependence of the total magnetic moments, on the hydrostatic pressure for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  and their alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  are shown in Figs. 12–14, respectively. For  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ ,  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  and the alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ , it is evident that the total magnetic moment increases with increasing pressure. The total magnetic moment is constant with increasing composition  $x$ .

### 3.5. Thermal properties

The Thermal properties were calculated in the temperature range from 0 to 1400 K. The pressure effect is studied in the range 0–20 GPa. The relationship between the lattice parameter and the temperature at different pressures is shown in Figs. 15 and 19 for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  compounds, respectively. It is clear that the lattice parameter exhibit a very moderate increases with temperature. On the other hand, we can note from Figs. 16 and 20 that the relationship between the bulk modulus and the pressure is virtually linear. The bulk modulus increases with pressure and decreases with temperature. The analysis of the heat capacity is an important study, which not only furnish essential insight into its vibrational properties but is also needed for many applications. Two well-known limiting cases are correctly estimated by the standard elastic continuum theory [65]. The heat capacity at constant volume  $C_V$  tends to the Petit Dulong limit at high temperatures [66]. Figs. 17 and 21 shows the variation of  $C_V$  as a function of the temperature for different pressures. The analysis indicates a strong increase up to ~500 K due to anharmonic effect of these

compounds. However, at higher temperatures and at higher pressures, the effect of anharmonic  $C_V$  is deleted, and  $C_V$  tends towards the limit of Dulong-Petit [67]. The obtained values of the limit of Dulong-Petit are  $C_V(T) \cong 74.40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and  $74.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  compounds, respectively. In Figs. 18 and 22, we present the variation of the Debye temperature  $\theta_D$  as a function of temperature and pressure. We can observe that, the temperature has no significant impact on the  $\theta_D$  variation between 0 and 100 K but above this range  $\theta_D$  decreases linearly with enhancing temperature. From the same analysis, it is evident that the  $\theta_D$  increases with pressure and decreases with temperature. Furthermore, the temperature effects on the lattice parameters of the quaternary Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  with the Sn concentration 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1 are shown in Fig. 23. As expected, the volume increases with increasing temperature with a high rate. In Fig. 24, we report the evolution of the bulk modulus as a function of T at different concentrations. It is worth noting from the regular spacing of the curves observed in this figure that the relationship between the bulk modulus and the temperature is nearly linear at various concentrations ranging from 0 to 1. The vibrational properties are related to the thermal effects by the heat capacity  $C_V$  and the Debye temperature. Our results for the alloys concerning the heat capacity  $C_V$  at different temperatures are depicted in Fig. 25. At high temperatures, the heat capacity  $C_V$  approaches the classical value of  $74.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . The variation of the  $\theta_D$  as a function of temperature and pressure for the alloys as shown in Fig. 26, this variation is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from  $T > 200 \text{ K}$ . By contrast, the increasing of the concentration  $x$  leads to a decreasing of the Debye temperature and bulk modulus.



**Fig. 12.** The total magnetic moment as a function of the different pressure for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$ .

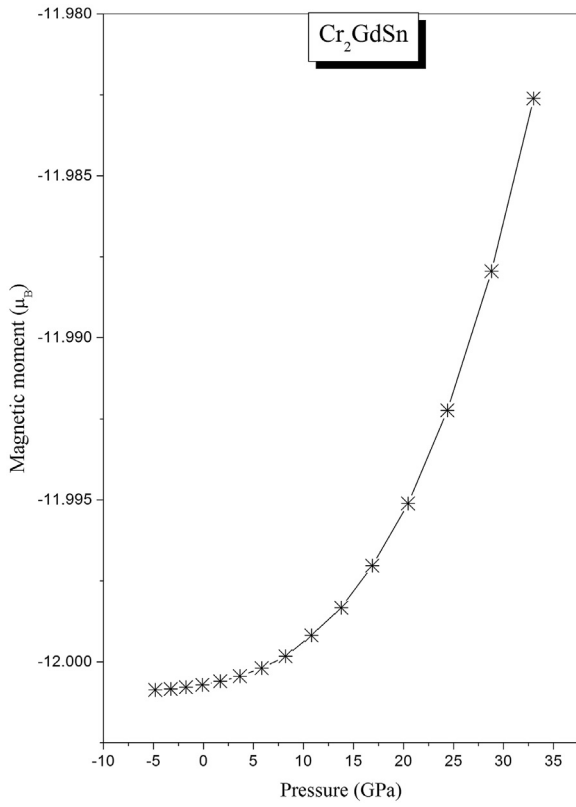


Fig. 13. The total magnetic moment as a function of the different pressure for Cr<sub>2</sub>GdSn.

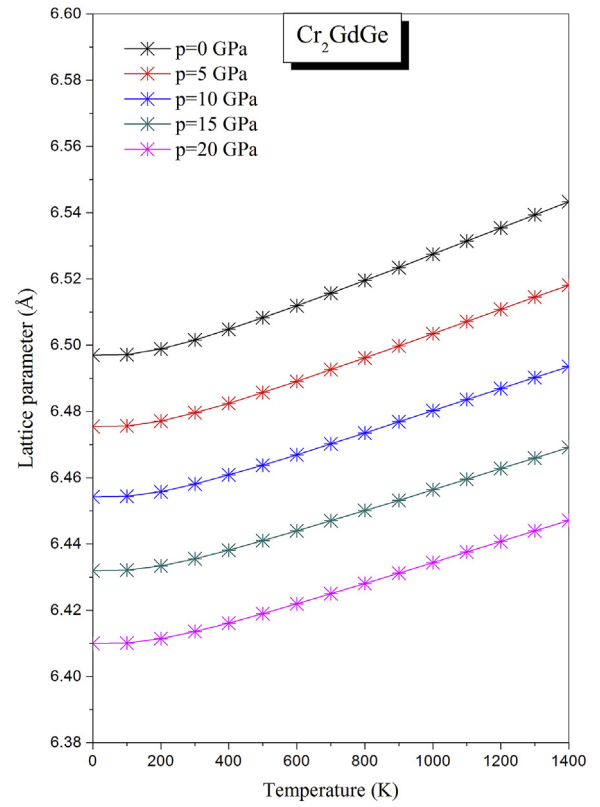


Fig. 15. Variation of the lattice parameter as a function of temperature and pressure in Cr<sub>2</sub>GdGe alloy.

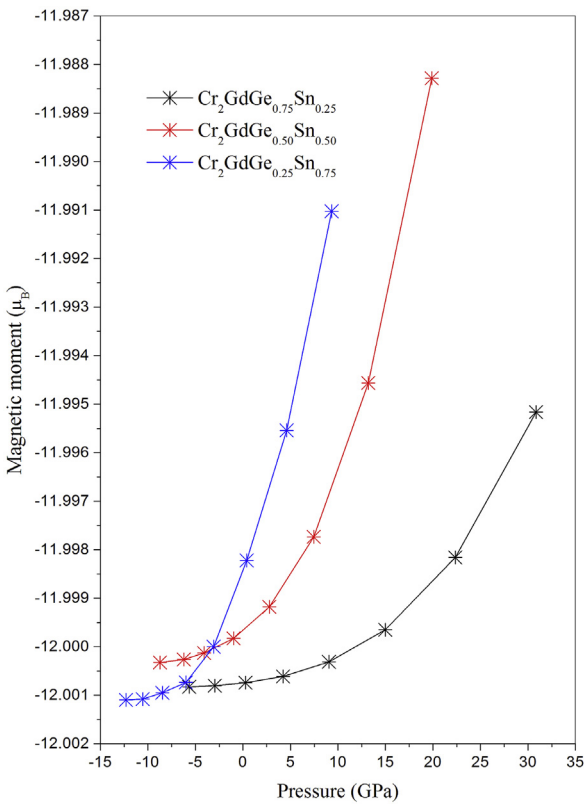


Fig. 14. The total magnetic moment as a function of the different pressure for Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Heusler alloys with Sn Concentration ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ).

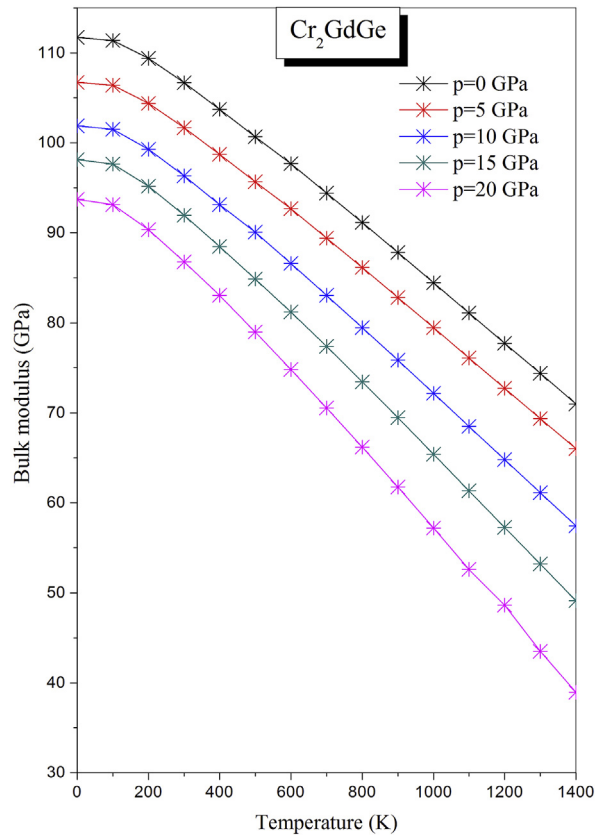


Fig. 16. Variation of the bulk modulus as a function of temperature and pressure in Cr<sub>2</sub>GdGe alloy.

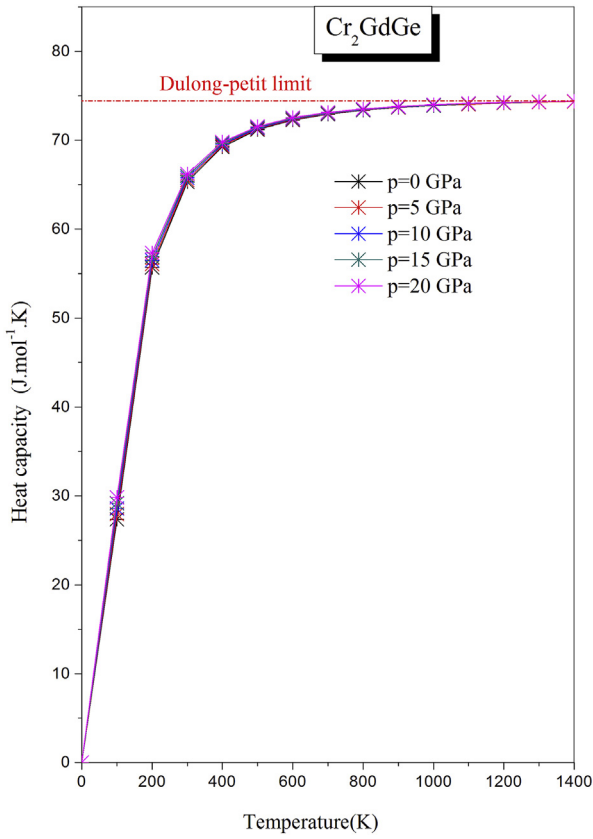


Fig. 17. Variation of the heat capacity as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  alloy.

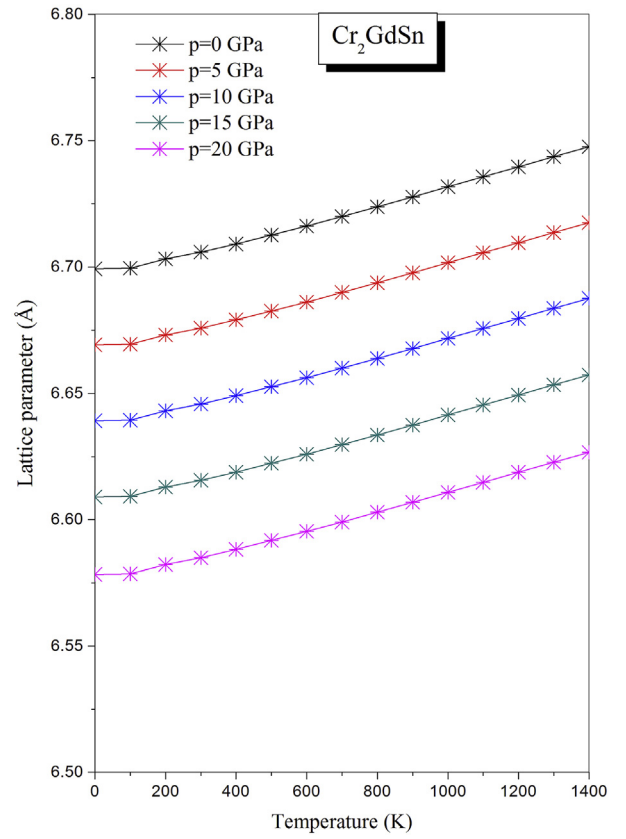


Fig. 19. Variation of the lattice parameter as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  alloy.

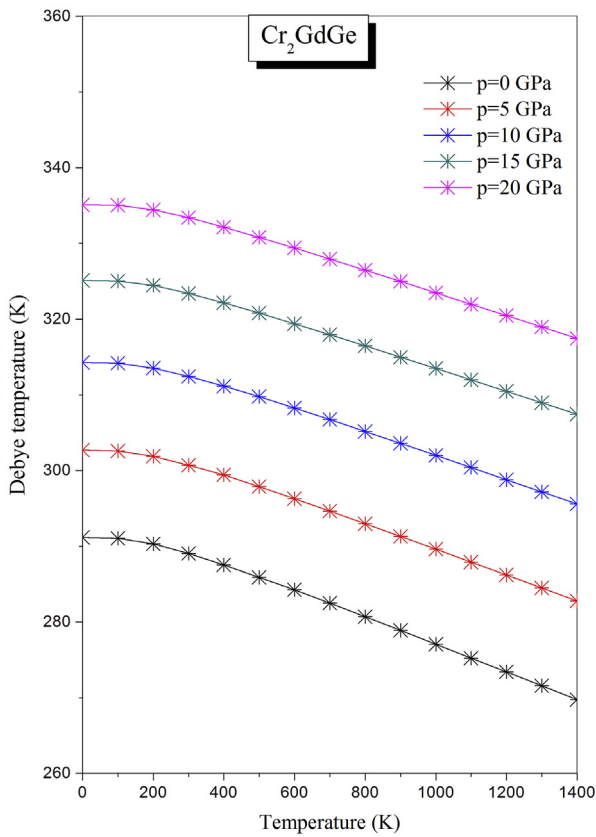


Fig. 18. The Debye temperature  $\theta_D$  as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  alloy.

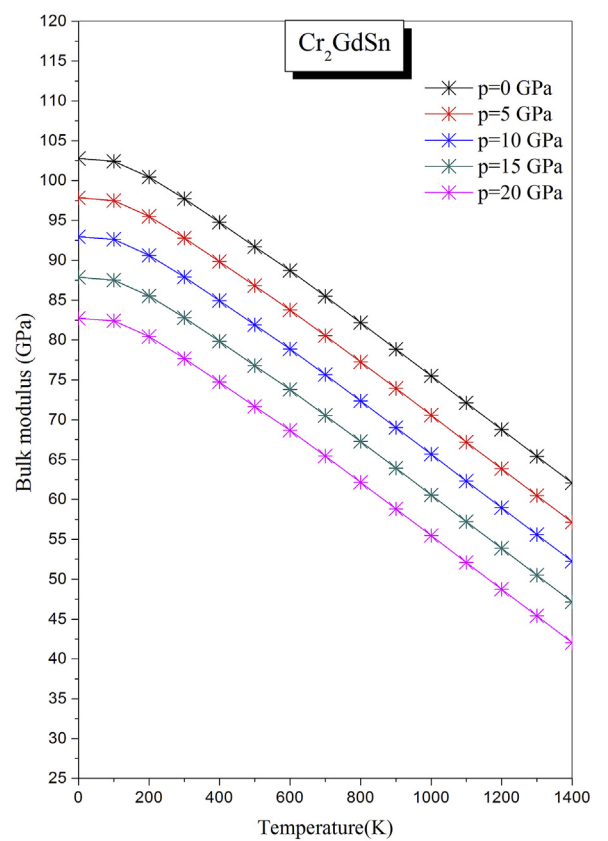


Fig. 20. Variation of the bulk modulus as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  alloy.

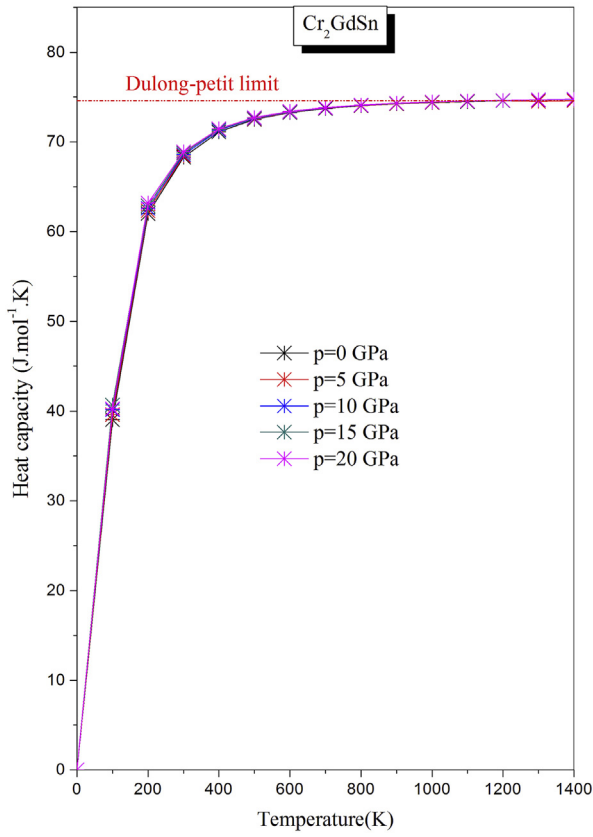


Fig. 21. Variation of the heat capacity as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  alloy.

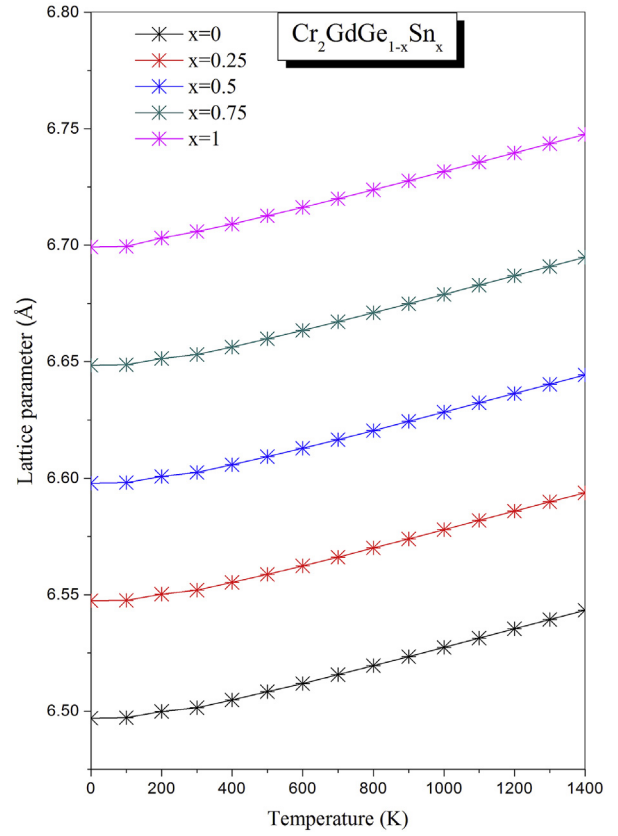


Fig. 23. Variation of the lattice parameter as a function of temperature and Sn fraction in  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys.

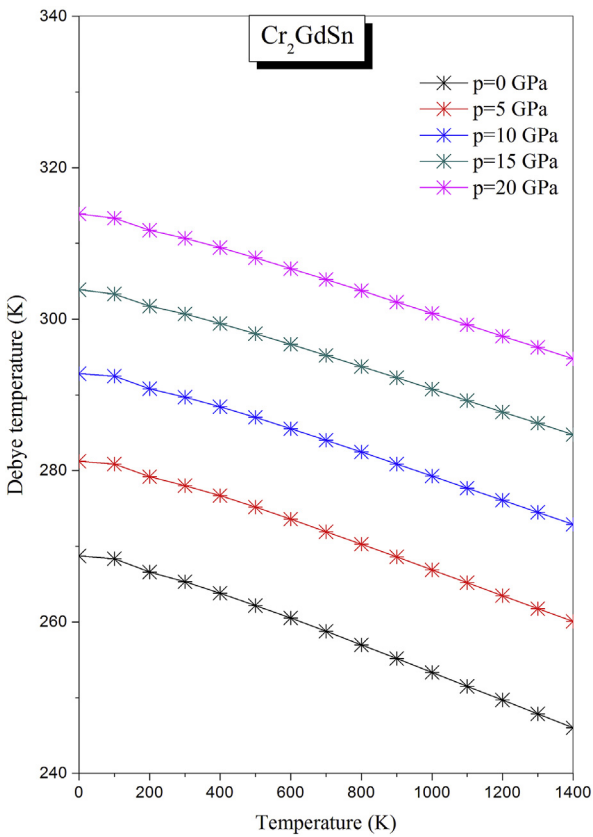


Fig. 22. The Debye temperature  $\theta_D$  as a function of temperature and pressure in  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  alloy.

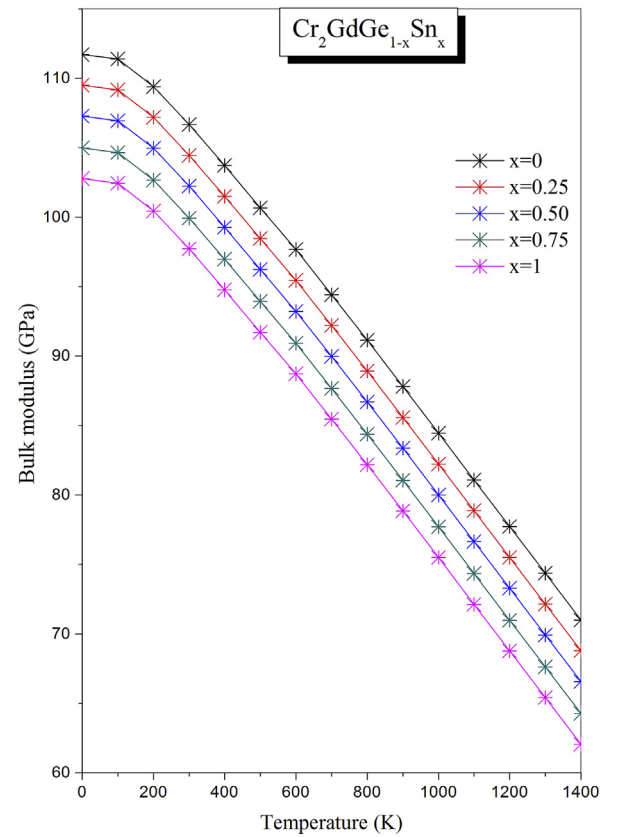


Fig. 24. Variation of the bulk modulus as a function of temperature and Sn fraction in  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys.

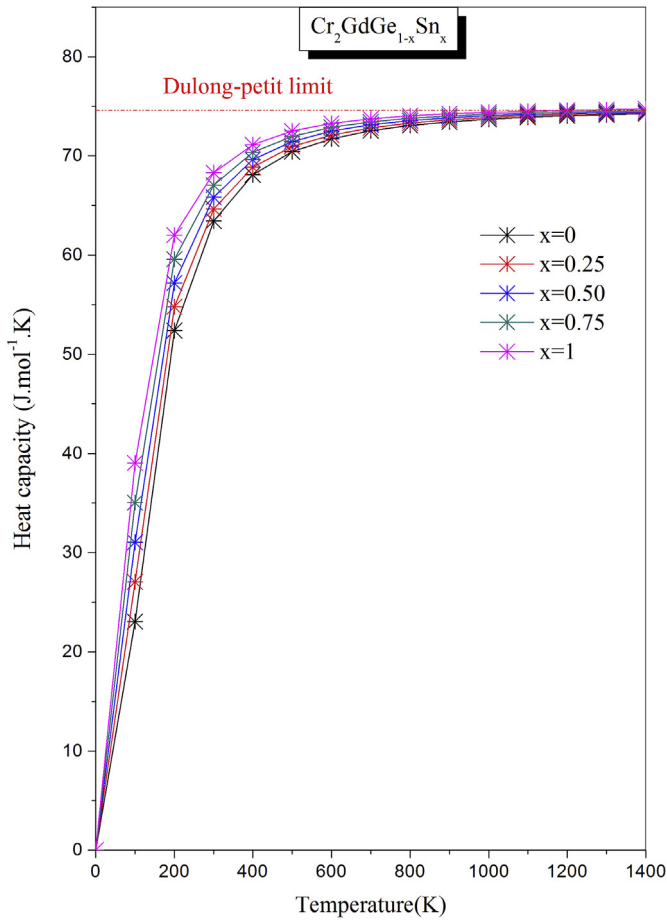


Fig. 25. Variation of the heat capacity as a function of temperature and Sn fraction in Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> alloys.

### 3.6. Enthalpy of formation

The enthalpy of formation of a crystal  $\Delta H_{form}$  is defined as the difference between the energy of the crystal and the sum of energies of the constituent elements that crystal in their standard states. To determine the thermodynamic stability and estimate the possibility of synthesizing these alloys, the formation enthalpy can be calculated using the following relationship:

$$\Delta H_{form}(Cr_2GdZ) = E_{Total}(Cr_2GdZ) - [2E_{Total}(Cr) + E_{Total}(Gd) + E_{Total}(Z)] \quad (1)$$

where  $E_{Total}(Cr_2GdZ)$  is the total energy of the compounds.  $E_{Total}(Cr)$ ,  $E_{Total}(Gd)$  and  $E_{Total}(Z)$  are the calculated total energies of atoms in their standard states. The obtained values of the enthalpy for the investigated alloys are shown in Table 4. We can see that the enthalpy of formation take negative values for all the compounds, this result indicate the existence of the stability of these alloys, of which we can them to synthetize experimentally. Fig. 27 shows the variation of the enthalpy of formation as function of concentration. The order of the disorder is 0.7147.

### 3.7. Thermodynamic properties

Let us now turn our attention to the phase stability of Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> quaternary Heusler alloys. For this purpose, we have calculated

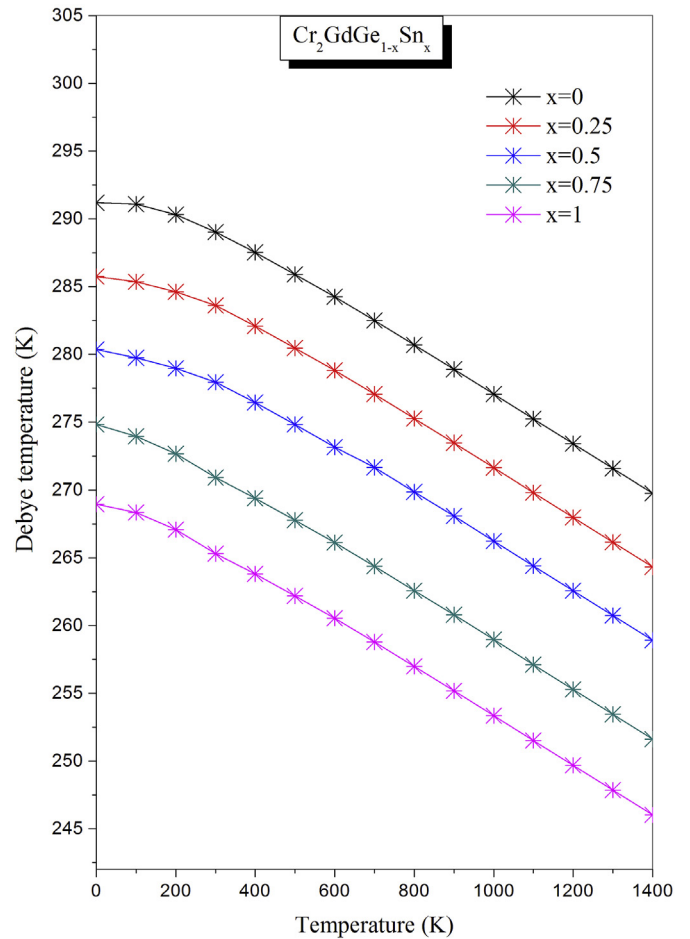


Fig. 26. The Debye temperature  $\theta$  as a function of concentration for Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> alloy at various temperatures and pressures.

the Gibbs free energy of mixing  $\Delta G_m(x, T)$ , which allows accessing the temperature–composition (T-x) phase diagram and estimate the critical temperature  $T_c$ . More details of the calculations are given in Refs. [68–70]. The Gibbs free energy of mixing  $\Delta G_m$  for crystal is defined as:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

where  $\Delta H_m$  and  $\Delta S_m$  are the enthalpy and entropy of mixing, respectively:

$$\Delta H_m = \Omega x(1-x) = E_{Cr_2GdGe_{1-x}Sn_x} - xE_{Cr_2GdSn} - (1-x)E_{Cr_2GdGe} \quad (3)$$

Table 4

The obtained values of enthalpy of formation  $\Delta H_{form}$  for Cr<sub>2</sub>GdGe<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> Heusler alloys with concentration x of Sn.

Compound	x	$\Delta H_{form}$ (eV)
Cr <sub>2</sub> GdGe <sub>1-x</sub> Sn <sub>x</sub>	0.00	-21.0982
	0.25	-23.2563
	0.50	-25.3622
	0.75	-27.2985
	1.00	-29.2287

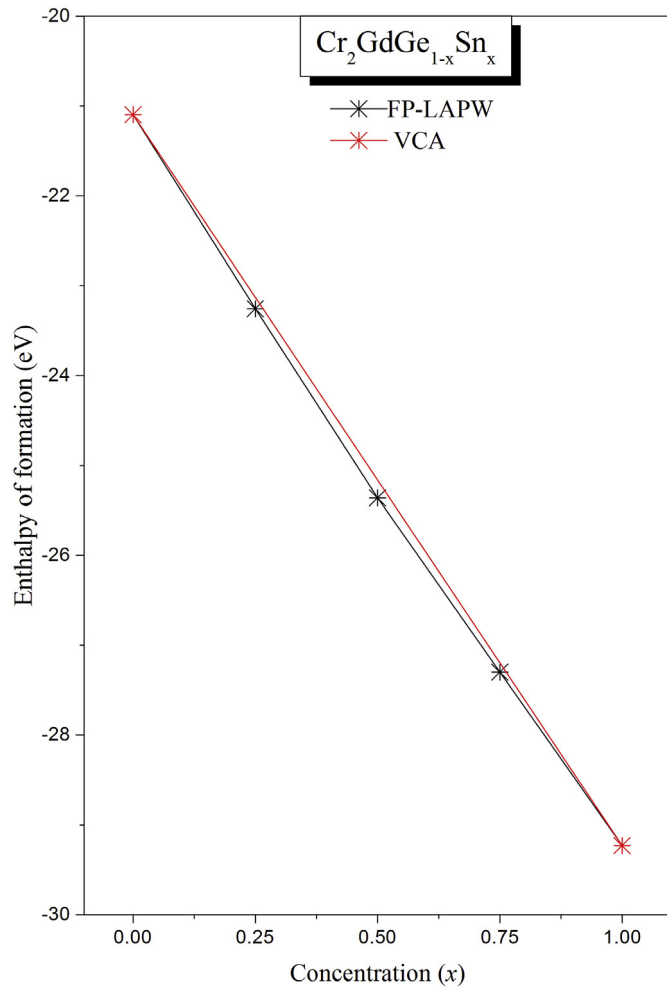


Fig. 27. Variation of the enthalpy of formation of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration  $x$ .

$$\Delta S_m = -R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4)$$

$\Omega$  represent the interaction parameter which rely only on the materials,  $R$  is the gas constant and  $T$  denote the absolute temperature. Through the calculated total energies of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys,  $\text{Cr}_2\text{GdSn}$  and  $\text{Cr}_2\text{GdGe}$  compounds, respectively, we can deduce the  $\Delta H_m$  which is employed to calculate the interaction parameter as a function of the alloy concentration  $x$ . The variation of  $\Omega$  as a function of the composition  $x$  for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  has been determined and illustrated in Fig. 28. The best fit of our data regarding  $\Omega$  is found to be linear, yielding the following expression:

$$\Omega \text{ (kcal mol}^{-1}\text{)} = 7.222 - 3.276x$$

The average value of the  $x$ -dependent  $\Omega$  in the composition range  $0 \leq x \leq 1$  is estimated to be  $5.584 \text{ kcal mol}^{-1}$ . The larger enthalpy of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy suggests a large value of  $\Omega$  and hence a higher critical temperature. Therefore, we can deduce the temperature–composition ( $T$ - $x$ ) phase diagram which exhibit stable, metastable and unstable mixing regions of the alloys. From Fig. 29, we observed a critical temperature  $T_C$  which indicate the thermodynamic stability of alloys equal to  $1405.069 \text{ K}$  for

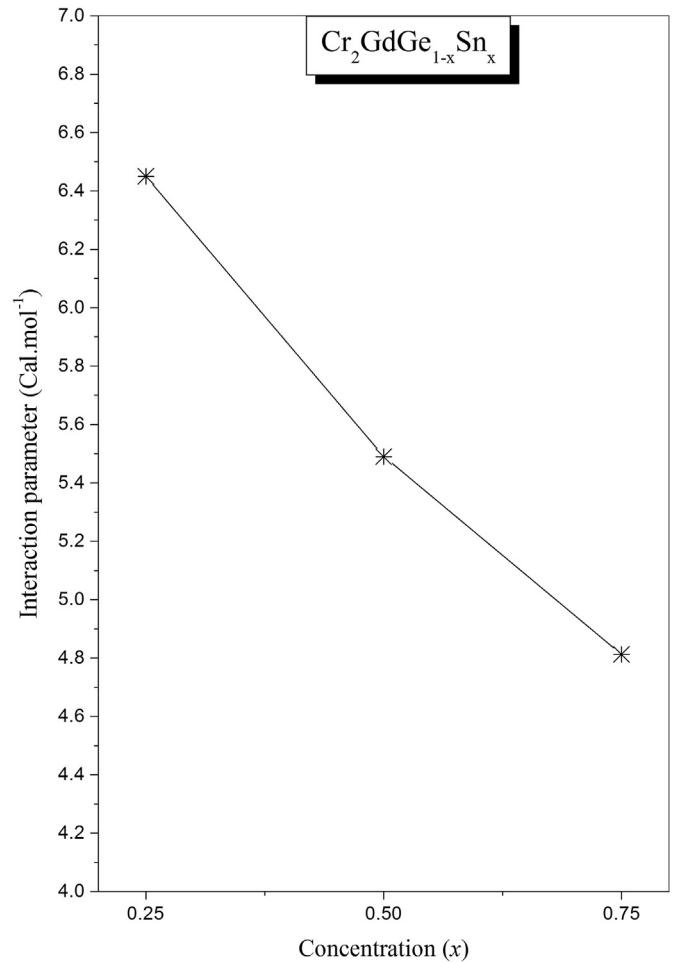


Fig. 28. Variation of the interaction parameter of  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  Heusler alloys with Sn Concentration  $x$ .

$\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$ . At a temperature lowers than the critical temperature  $T_c$ , the two binodal points are determined as those points at which the common tangent line touches the  $\Delta G_m$  curves. Whereas the two spinodal points are determined as those points at which the second derivative of  $\Delta G_m$  is zero:  $\delta^2(\Delta G_m)/\delta x^2 = 0$ . We can report that our investigated alloy may exist as a metastable phase. Finally, we can note that,  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys are stable at higher temperature.

#### 4. Conclusion

The main investigation's goal of this work is to give a report on the structural, mechanical, magneto-electronic and thermodynamic properties of the quaternary full-Heusler alloys  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  for different concentrations  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). The present results was done by means of DFT calculations. The effect of concentration  $x$  on the calculated lattice parameters and bulk modulus, shows a linear dependence for the lattice parameters with marginal downward bowing parameters equal to  $0.0457 \text{ \AA}$ , while a nonlinear behavior is observed for the variation of bulk modulus with disorder parameter equal to  $4.696 \text{ GPa}$ . The estimated elastic constants confirm the mechanical stability of our compounds. The thermodynamic stability was explored on the basis of the regular solution model. Furthermore, the temperature and pressure effects

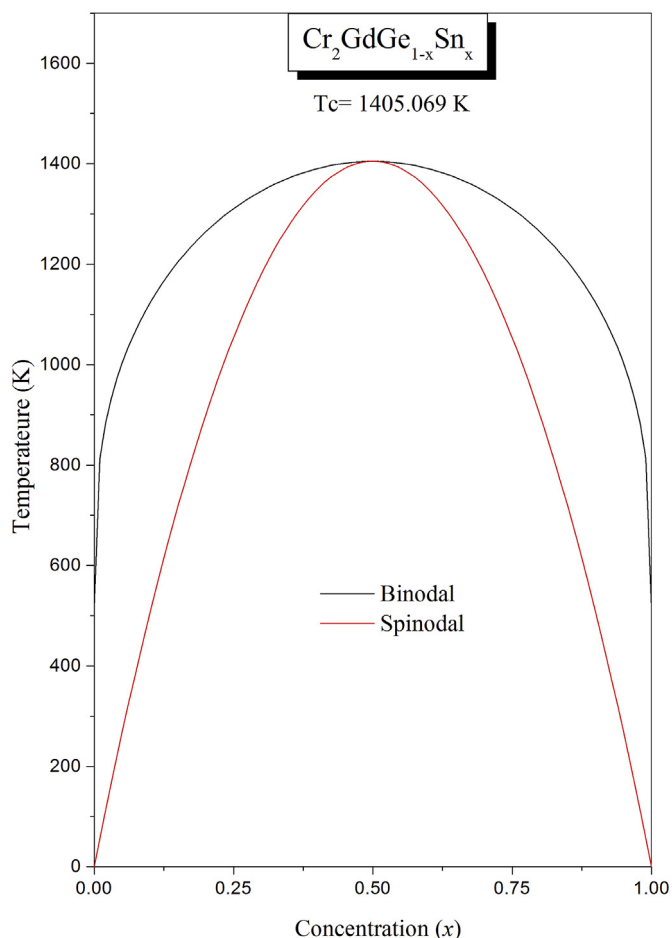


Fig. 29. T–x phase diagram for  $\text{Cr}_2\text{GdGe}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys.

on the bulk modulus, heat capacities and Debye temperatures are also computed and discussed in details. The Magneto-electronic calculations reveal that all the presented compounds exhibit a HMF behavior. Finally, we can report that due to the potential half-metallicity exhibited by our investigated alloys, these compounds could be used for spintronic application.

## References

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 668.
- [2] P.G. Van Engen, K.H.J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *Appl. Phys. Lett.* 42 (1983) 202.
- [3] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat. Mater.* 4 (2005) 450.
- [4] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006) 957.
- [5] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 032503.
- [6] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [7] X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07E901.
- [8] G.Y. Gao, Lei Hu, K.L. Yao, Bo Luo, Na Liu, *J. Alloy. Comp.* 551 (2013) 539.
- [9] P. Klaer, B. Balke, V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, H.J. Elmers, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 144413.
- [10] Vajjheh Alijani, Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher, Jürgen Winterlik, S. Shahab Naghavi, Xeniya Kozina, Gregory Stryganyuk, Claudia Felser, Eiji Ikenaga, Yoshiyuki Yamashita, Shigenori Ueda, Keisuke Kobayashi, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 224416.
- [11] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 (2011) 184428.
- [12] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [13] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, *J. Magn. Magn. Mater.* 354 (2014) 65.
- [14] S. Berri, M. Ibrir, D. Maouche, M. Attallah, *J. Magn. Magn. Mater.* 371 (2014) 106.
- [15] S. Berri, M. Ibrir, D. Maouche, M. Attallah, *Comput. Condens. Matter* 1 (2014) 26–31.
- [16] G. Gökoğlu, *Solid State Sci.* 14 (2012) 1273.
- [17] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, *Solid State Commun.* 142 (2007) 492.
- [18] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, *J. Phys. Appl. Phys.* 40 (2007) 1507.
- [19] G.D. Liu, X.F. Dai, H.Y. Lui, J.L. Chen, Y.X. Li, G. Xiao, G.H. Wu, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 14424.
- [20] K. Özdoğan, I. Galanakis, *J. Magn. Magn. Mater.* 321 (2009) L34.
- [21] V. Sharma, A.K. Solanki, A. Kashyap, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2922.
- [22] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhetto, S. Bin Omran, *J. Magn. Magn. Mater.* 379 (2015) 84–89.
- [23] Yan Hu, Jian-Min Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 192 (2017) 253–259.
- [24] Saleem Yousuf, Dinesh C. Gupta, *Mater. Chem. Phys.* 192 (2017) 33–40.
- [25] Bhargab Deka, Ashis Kundu, Subhradip Ghosh, A. Srinivasan, *Mater. Chem. Phys.* 177 (2016) 564–569.
- [26] Lu Wang, Xingfeng Zhu, *J. Alloy. Comp.* 679 (2016) 74–79.
- [27] M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhetto, S. Bin-Omran, *J. Alloy. Comp.* 647 (2015) 276–286.
- [28] M.H. Elahmara, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *J. Magn. Magn. Mater.* 393 (2015) 165–174.
- [29] Santao Qi, Jiang Shen, Chuan-Hui Zhang, *Mater. Chem. Phys.* 164 (2015) 177–182.
- [30] U. Kanbur, G. Gökoğlu, *J. Magn. Magn. Mater.* 323 (2011) 1156.
- [31] F. Dahmane, S. Benalia, L. Djoudi, A. Tadjer, R. Khenata, B. Doumi, H. Aourag, *J. Supercond. Nov. Magnetism* 28 (2015) 3099–3104.
- [32] M. Liping, S. Yongfan, H. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 369 (2014) 205–210.
- [33] N. Karimian, F. Ahmadian, *Solid State Commun.* 223 (2015) 60–66.
- [34] M. Jabbar, Khalaf Al-zyadi, G.Y. Gao, Kai-Lun Yao, *J. Magn. Magn. Mater.* 378 (2015) 1–6.
- [35] Huan-Huan Xie, Qiang Gao, Lei Li, Gang Lei, Ge-Yong Mao, Xian-Ru Hu, Jian-Bo Deng, *Comput. Mater. Sci.* 103 (2015) 52–55.
- [36] K. Benkaddour, A. Chahed, A. Amar, H. Rozale, A. Lakdja, O. Benhelal, A. Sayede, *J. Alloy. Comp.* 687 (2016) 211–220.
- [37] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, Ke-Wei Xu, *Solid State Commun.* 231–232 (2016) 64–67.
- [38] Qiang Gao, Lei Li, Gang Lei, Jian-Bo Deng, Xian-Ru Hu, *J. Magn. Magn. Mater.* 379 (2015) 288–293.
- [39] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Lyakutti, *J. Magn. Magn. Mater.* 441 (2017) 21–38.
- [40] S.K. Bose, J. Kudrnovsky, Y. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* 444 (2017) 338–343.
- [41] Tahir Mohiuddin Bhat, Dinesh C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* 449 (2018) 493–499.
- [42] Xiude Yang, Xiaolin Wu, Bo Wu, Yu Feng, Ping Li, Haishen Huang, *Mater. Sci. Eng. B* 209 (2016) 45–50.
- [43] Mukhtiyar Singh, Hardev S. Saini, Jyoti Thakur, Ali H. Reshak, Manish K. Kashyap, *J. Alloy. Comp.* 580 (2013) 201–204.
- [44] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.* 185 (1995) 140.
- [45] E.P. Wohlfarth, K.H.J. Bushow, in: *Ferromagnetic Materials: a Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances (Handbook on Ferromagnetic Materials)*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [46] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, *Europhys. Lett.* 102 (1) (2013) 17007.
- [47] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, TU Wien: Technische Universität, Wien, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [48] H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.* 193 (2017) 453–469.
- [49] H. Benmhidi, H. Rached, D. Rached, M. Benkabou, *J. Electron. Mater.* 46 (4) (2017) 2205–2210.
- [50] A. Bentouaf, R. Mabsout, H. Rached, S. Amari, A.H. Reshak, B. Aïssa, *J. Alloy. Comp.* 689 (2016) 885–893.
- [51] I. Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, *J. Alloy. Comp.* 676 (2016) 440–451.
- [52] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [53] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 30 (1944) 5390.
- [54] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 (1921) 17.
- [55] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, H. Ali Reshak, M. Rabah, *Phys. Status Solidi B* 246 (7) (2009) 1580–1586.
- [56] H. Rached, D. Rached, M. Rabah, R. Khenata, Ali H. Reshak, *Phys. B: Condens. Matter* 405 (2010) 3515–3519.
- [57] W. Voigt, in: B.G. Teubner (Ed.), *Lehrbuch der kristallphysik*, 1910. Leipzig, Berlin.
- [58] J.F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, 1957, ISBN 978-0-19-851165-6.
- [59] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1954) 823.
- [60] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, in: I.N. Frantsevich (Ed.), *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, Naukova Dumka, Kiev, 1982.
- [61] D.G. Pettifor, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 345.
- [62] M. Rajagopalan, S. Praveen Kumar, R. Anuthama, *Phys. B Condens. Matter* 405 (2010) 1817.
- [63] F. Peng, D. Chen, X.D. Yang, *Solid State Commun.* 149 (2009) 2135.

- [64] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y.O. Ciftci, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3720–3726.
- [65] P. Debye, *Ann. Phys.* 397 (1912) 89.
- [66] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chem. Phys.* 10 (1819) 395.
- [67] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 368 (1996) 245–255.
- [68] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, John Wiley and Sons, New York, 1961, ISBN 0471838543.
- [69] L.G. Ferreira, S.H. Wei, J.E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 40 (1999) 3197.
- [70] L.K. Teles, J. Furthmuller, L.M.R. Scolfaro, J.R. Leite, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 2475.