



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès

Faculté des Sciences exactes

Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

KHELFAOUI FRIHA

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Spécialité: Sciences physiques

Option: Physique

THÈME

**Étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques,
magnétiques et thermodynamiques des composés Full-Heusler
 X_2CeAl ($X = Ag, Cu$ et Au)**

Soutenu le: 06 /12 /2018 devant le jury:

Pr	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA	Président
Pr	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA	Encadreur
Pr	ARBOUCHE OMAR	U. Dr Moulay Tahar –Saida	Examinateur
Dr	AMARA KADDA	U. Dr Moulay Tahar –Saida	Examinateur
Dr	BOUDIA KELTOUMA	C. U. Tissemsilet	Examinatrice
Dr	BOUFADI FATIMA ZOHRA	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinatrice

2018-2019

Dédicace

Je dédie ce travail à la mémoire de mon père et Je le dédie aussi :

- ❖ A toute ma famille :
 - Ma mère qui m'a tout donné.
 - Mes frères : Khelifa, Bouziane, Ibnsina, Zeggai, Abdel Kader, et leurs enfants
 - Mes soeurs : Houria, Massouda et leurs enfants.
 - Mes belles soeurs : Sabah, Zahira, Nacira, Aynouna, Fatima.
 - Mes beaux frères : Mohamed, Mokhtar.
- ❖ A tous mes enseignants du primaire à l'université.
- ❖ A toutes mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.

Remerciements

Par la grâce d'«Allah» le tout puissant, ce travail a pu sortir à la lumière.

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire «physico-chimie des matériaux avancés», à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Belabés sous la direction de Monsieur le professeur **AMERI Mohammed**.

Un grand remerciement à Monsieur **AMERI Mohammed**, professeur et directeur de laboratoire «physico-chimie des matériaux avancés», à l'université des sciences Djillali Liabés de Sidi Belabés, pour avoir proposé ce sujet, dirigé mon travail et mis à ma disposition ses connaissances scientifiques et son temps précieux ainsi que l'intérêt et l'attention qu'il a apportés à cette thèse.

Je remercie également Monsieur **AMARA Kadda**, maître de conférences A à l'université Dr Tahar Moulay –Saida, pour sa générosité, sa patience et son aide pour la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur **BOUHAFS Bachir**, professeur à l'université Djillali Liabés de Sidi Belabés, d'avoir accepté de présider le jury d'examen. Je remercie également **ARBOUCHE Omar**, professeur A à l'université de Saida, **AMARA Kadda** maîtres de conférence A à l'université de Saida, **BOUDIA Keltouma** maître de conférence A au centre universitaire de Tissemsilt, et **BOUFADI Fatima Zohra** maître de conférence à l'université Djillali Liabés de Sidi Belabés, d'avoir bien voulu examiner mon travail.

Je réintègre mes remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenue et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire : Marbouh, Bentayeb, Keltouma, Yamina, Aicha, Oum djillali, Nawel, Karima, et Fatiha.

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

Table des matières

Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Introduction générale	1
Références.....	4
Cadre théorique	
Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité	
I.1. Introduction.....	6
I.2. Structure électronique d'un solide.....	8
I.3. Hamiltonien général de l'équation de Schrödinger d'un solide	9
I.4. Approximations pour l'équation de Schrödinger.....	10
I.4.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	10
I.4.2. Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock.....	12
I.4.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
I.4.3.1. Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn.....	16
I.4.3.2. Equations de Kohn-Sham	17
I.4.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	20
I.4.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA).....	21
I.4.3.3.b. Fonctionnelles GGA.....	22
I.4.3.3.c. Fonctionnelles hybrides	23
I.4.3.3.d. Approximation DFT+U.....	24
I.4.3.4. Correction de couplage spin-orbit.....	25
I.4.3.4.a. Origine de terme de couplage spin-orbit.....	25
I.4.3.4.b. Origine intuitif de terme de couplage spin-orbite d'un atome.....	27
I.4.3.4.c. Effets sur les orbitales atomiques.....	28
I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	30
I.5.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS.....	30
I.5.2. Théorème de Bloch et base des ondes planes.....	31
I.5.3. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin.....	33
I.5.4. Méthode du pseudo potentiel	34

Références.....	36
Chapitre II : Méthode FP-LAPW et code Wien2k	
II.1 Introduction.....	40
II.2. Méthode des ondes planes	42
II.3. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	44
II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	47
II.4.1. Introduction.....	47
II.4.2. Principe de la méthode LAPW	47
II.4.2.1. Rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	48
II.4.2.2. Développement en orbitales locales.....	49
II.4.3. Méthode LAPW+LO.....	49
II.4.4. Méthode APW+lo.....	50
II.4.5. Principe de la méthode FP-LAPW.....	51
II.4.6. Construction des fonctions radiales.....	52
II.4.7. Fonctions radiales non relativistes.....	53
II.4.8. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	54
II.4.9. Détermination des potentiels.....	55
II.5. Code Wien2k	55
II.5.1. Initialisation.....	56
II.5.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	57
II.5.3. Détermination des propriétés.....	57
Références.....	59
Chapitre III : Généralités sur les composés Heusler	
III.1. Introduction.....	61
III.2. Composés Half-Heusler	63
III.2.1. Origine du gap des alliages Half-Heusler.....	65
III.2.2. Rôle des éléments sp	66
III.2.3. Performance de la règle de Sater-Pauling	66
III.3. Composés Full-Heusler.....	66
III.3.1. Origine du gap des alliages Full-Heusler.....	68

III.3.2. Performance de la règle de Slater-Pauling des alliages Full Heusler.....	70
III.4. Composés Full Heusler inverse.....	70
III.5. Composés Full-Heusler à base terres rares CeX_2In ($X=Ag, Cu, \text{ et } Au$).....	71
Références.....	74
Chapitre IIV : Résultats & discussions	
IV.1. Introduction	82
IV.2. Détail de calcul.....	82
IV.3. Résultats et discussions	84
IV.3.1. Propriétés structurales	84
IV.3.2. Energie de formation	89
IV.3.3. Propriétés élastiques	90
IV.3.3.1. Introduction.....	90
IV.3.3.2. Stabilité mécanique	93
IV.3.3.3. Effet de la pression sur les modules d'élasticités.....	95
IV.3.3.4. Température de Debye Θ_D et vitesses d'ondes élastiques.....	97
IV.3.4. Propriétés thermodynamiques.....	100
IV.3.4.1. Introduction	101
IV.3.4.2. Influence de la température et de la pression sur le Volume normalisé.....	102
IV.3.4.3. Influence de la température et de la pression sur le module de compressibilité...	103
IV.3.4.4. Influence de la température et de la pression sur les capacités calorifiques.....	105
IV.3.4.5. Influence de la température et de la pression sur le module de la dilatation thermique.....	106
IV.3.4.6. Influence de la température et de la pression sur la température de Debye.....	110
IV.3.4.7. Influence de la température et de la pression sur l'énergie libre de Helmholtz....	112
IV.3.4.8. Influence de la température et de la pression sur l'entropie S	114
IV.3.4.9. Influence de la température et de la pression sur l'énergie interne U	116
IV.3.5. Propriétés électroniques	118
IV.3.5.1. Introduction.....	118
IV.3.5.2. Structure de bandes.....	118
IV.3.5.3. Densité d'états électronique.....	121

IV.3.6. Propriétés magnétiques.....	124
IV.3.7. Température de Curie	127
Références.....	129
Conclusion générale	132

Liste des tableaux

I.1 Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation.....	20
IV.1 Propriétés structurales de l'alliage Ag_2CeAl (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural E_{min}).....	87
IV.2 Propriétés structurales de l'alliage Cu_2CeAl (paramètre de réseau d'équilibre a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural).....	87
IV.3 Propriétés structurales de l'alliage Au_2CeAl (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural).....	87
IV.4 Energies de formation (E_{form}).....	90
IV.5 Paramètres d'élasticité.....	92
IV.6 Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), B module de compressibilité (in GPa), modules de Young et cisaillement E , G (in GPa), ν coefficient de Poisson, paramètre anisotrope A , et le rapport B/G pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl	95
IV.7 Calcul des dérivés des constantes élastiques et des modules de compressibilité, Young et cisaillement par rapport à la pression pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl	97
IV.8 Vitesses moyennes, longitudinales, et transversales de propagation du son (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), les températures de Debye (θ_D , en K), et les températures de fusion pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl	98
IV.9 Moments magnétiques totaux et partielles en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl	125

Liste des figures

I.1 Indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » (Nombre d'enregistrements, récupérés à partir des bases de données par INSPEC de la recherche pour les mots clés "densité", "fonctionnel" et "theory"), comparé avec une recherche similaire pour mot-clé « Hartree » et « Fock »	7
I.2 Nombre de publications où l'expression "density/functional/theory" apparaît dans le titre ou le résumé (tiré du ISI Web de La science juillet 2014)	8
I.3 (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel	17
I.4 Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} respectivement. A l'intérieur de r_c , Le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudos fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies	35
II.1 Potentiel « Muffin-Tin » (MT)	45
II.2 Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle(II)	47
II.3 Organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)	58
III.1 Représentation schématique des différentes structures des composés Half et Full-Heusler. Dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'interpénétration des sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc)	63
III.2 Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type $NaCl$ avec une structure de type ZnS	64
III.3 Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire dans les alliages Half-Heusler et dans les composés semiconducteurs: Les niveaux d'énergie inférieurs des hybrides liants sont séparés des niveaux d'énergie des hybrides anti-liants par un gap, autant que le les états liants sont occupés. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons $d1$, $d2$ et $d3$ pour désigner respectivement les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , et $d4$, $d5$ pour les orbitales d_{r^2} , $d_{x^2-y^2}$	65
III.4 Répartition des éléments formants les alliages Heusler dans le tableau périodique	67

III.5 Illustration schématique du gap dans la bande minoritaire dans les alliages Full-Heusler. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons $d1$, $d2$ et $d3$ pour désigner respectivement les orbitales d_{xy} , d_{yz} et d_{xz} , et $d4$, $d5$ pour les orbitales d_{r^2} , $d_{x^2-y^2}$69

III.6 Structures magnétiques AFM des alliages Heusler à base terre rares : (a) type I, (b) type II.....73

IV.1 Mailles conventionnelles : (a, c, e) la structure Full-Heusler ordinaire (type Cu_2MnAl) et (b, d, f) la structure Full-Heusler Inverse (type Hg_2CuTi) des composé Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement.85

IV.2 Energie totale calculée pour l’alliage Ag_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$88

IV.3 Energie totale calculée pour l’alliage Cu_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$88

IV.4 Energie totale calculée pour l’alliage Au_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$89

IV.5 Schématisation des trois types de contraintes mécaniques dont les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les directions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement.....91

IV.6 Constantes élastiques $C11$, $C12$, $C44$, modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Ag_2CeAl96

IV.7 Constantes élastiques $C11$, $C12$, $C44$, modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Cu_2CeAl96

IV.8 Constantes élastiques $C11$, $C12$, $C44$, modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Au_2CeAl97

IV.9 Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour le Ag_2CeAl99

V.10 Vitesses longitudinale v_b , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Cu_2CeAl99

IV.11 Vitesses longitudinale v_b , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Au_2CeAl100

IV.12 Volume relative V/V_0 en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé Au_2CeAl (V_0 est le volume d'équilibre).102

IV.13 Volume relative V/V_0 en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé Cu_2CeAl (V_0 est le volume d'équilibre)103

IV.14 Volume relative V/V_0 en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé Au_2CeAl (V_0 est le volume d'équilibre)103

IV.15 Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl104

IV.16 Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl104

IV.17 Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl105

IV.18 Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl107

IV.19 Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl107

IV.20 Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl108

IV.21 Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl109

IV.22 Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl109

IV.23 Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl110

IV.24 Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl 111

IV.25 Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl	111
IV.26 Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl	112
IV.27: Energie libre de Helmohtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl	113
IV.28 Energie libre de Helmohtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl	113
I.29 Energie libre de Helmohtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl	114
IV.30 Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl	115
IV.31 Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl	115
IV.32 Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl	116
IV.33 Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl	117
IV.34 Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl	117
IV.35 Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl	118
IV.36 Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	120
IV.37 Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Cu_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	120
IV.38 Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	121
IV.39 Densités d'état totale et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	123
IV.40 Densités d'état totale et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Cu_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	123
IV.41 Densités d'état totale et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....	124

IV.42 Distribution de la densité de spin des composés (a) Ag_2CeAl , (b) Cu_2CeAl , et (c) Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre.....126

INTRODUCTION
GÉNÉRALE

Introduction générale

Les progrès technologiques et industriels dépendent beaucoup de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue la méthode la plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci indique les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle soit très coûteuse, ou qu'elle fait défaut et parfois difficilement envisageable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées principalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance que presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable, en se basant sur la mécanique quantique. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Pour décrire un matériau, Il faut savoir ses propriétés (électroniques, structurales, magnétique, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et les ions qui le constituent.

Depuis la découverte des composés de Heusler en 1903 [1], ils suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour spintronique [2-4], optoélectronique[5], supraconductivité[6], mémoire de forme[7] et applications thermoélectriques[8]. Les composés de Heusler sont des composés intermétalliques constitués généralement de deux métaux de transition (X ou X' , Y) et d'un élément du groupe principal (Z). Ils peuvent être divisés en trois groupes: Composés de formule chimique $XX'YZ$ ayant quatre sous-réseaux fcc ;Heusler Quaternaire, Full Heusler ayant la formule X_2YZ , et composés Half Heusler, avec la formule XYZ , constitués de trois sous-réseaux fcc.

Les deux dernières décennies, Aimants demi-métalliques ont attiré, beaucoup d'intérêt en raison de leurs applications possibles dans la spintronique et la magnéto-électronique [9, 10] L'addition du degré de liberté –spin- aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement de données, diminution de la consommation d'énergie électrique et les densités d'intégration accrues [11-13].

Dans les matériaux demi-métalliques, les deux bandes de spin ont un comportement totalement différent. La bande de spin majoritaire montre le comportement typique métallique, et le groupe minoritaire de spin qui présente un comportement semi-conducteur avec un gap au niveau de Fermi. L'existence de l'écart conduit à 100% spin-polarisation au niveau de Fermi et donc un spin totalement polarisé devrait être possible dans ces composés en maximisant l'efficacité des dispositifs magnétoélectriques [14, 15]. Bowen et al. ont observé un tel courant dans les tricouches composées de demi-métallique $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ comme des électrodes et SrO_3 comme une barrière.

Les composés Heusler [16] incorporent un grand nombre d'éléments magnétiques présentant divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'héli-magnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement lourd-fermionique [17-24]. Les alliages Heusler à base terres rares présentent une diversité de phénomènes intéressants, tels que la supraconductivité, la valence mixte et les transitions de phase magnétique. Ce type des alliages tels que :

RAg_2In [25], RAu_2In [26], RCu_2In [27] ainsi que RPd_2Sn [28] et RNi_2Sn [29] a été étudié expérimentalement. L'objectif de notre étude est d'investiguer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques, et magnétiques des composés Full Heusler à base terre rares Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

Parmi les méthodes ab-initio, la méthode FP-LAPW [30] (Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave) est l'une des méthodes les plus utilisées dans le calcul de l'énergie totale des matériaux. Contrairement aux autres méthodes empiriques et semi-empirique qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres d'entrée, la méthode FP-LAPW n'utilise que les données intrinsèques des matériaux comme la charge électrique ou la masse des atomes constituant la cellule élémentaire.

Le travail que nous présentons dans cette thèse est réalisé à l'aide des programmes implémentés dans le code Wien2k. Mais il faut mentionner que pour tenir compte de manière un peu plus précise, nous avons ajouté la correction de couplage spin-orbit, à l'approximation GGA [4] (Generalized Gradient Approximation).

Notre manuscrit est organisé comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons les principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Dans le second chapitre, nous voyons de manière assez détaillée la méthode FP-LAPW.
- Dans le troisième chapitre, nous avons fait une bibliographie succincte sur généralités sur les composés Heusler, nous avons présenté quelques études sur les composés Heusler à base terre rare.
- Dans le quatrième chapitre, nous définissons les composés Heusler, introduisons dans le code de calcul Wien2k [9] et résumons nos résultats. Ensuite, nous présenterons les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques des alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl .

Nous finirons par une conclusion générale.

Références

- [1] O. Heusler, Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan - Aluminium - Kupferlegierungen, *Annalen der Physik* 411(2) (1934) 155-201.
- [2] R. De Groot, RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983), *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [3] C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, H. Dürr, H. Elmers, G. Fecher, S. Wurmehl, T. Block, Investigation of a novel material for magnetoelectronics: $\text{Co}_2\text{Cr}_0.6\text{Fe}_0.4\text{Al}$, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(41) (2003) 7019.
- [4] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid - state chemistry*, *Angewandte Chemie International Edition* 46(5) (2007) 668-699.
- [5] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, *Physical Review B* 81(7) (2010) 075208.
- [6] J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Electronic and structural properties of palladium-based Heusler superconductors, *Solid state communications* 145(9-10) (2008) 475-478.
- [7] C.G. Blum, S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn_2NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements, *Applied Physics Letters* 98(25) (2011) 252501.
- [8] S. Ouardi, G.H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, S. Lowitzer, D. Ködderitzsch, H. Ebert, E. Ikenaga, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 085108.
- [9] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, *Spintronics: Fundamentals and applications*, *Reviews of modern physics* 76(2) (2004) 323.
- [10] A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspectives for spintronic devices, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47(19) (2014) 193001.
- [11] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*, *Science* 294(5546) (2001) 1488-1495.
- [12] G.A. Prinz, *Magnetoelectronics*, *Science* 282(5394) (1998) 1660-1663.
- [13] G.A. Prinz, *Magnetoelectronics applications*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200(1-3) (1999) 57-68.
- [14] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Technology and materials issues in semiconductor-based magnetoelectronics, *Semiconductor Science and Technology* 17(4) (2002) 342.
- [15] J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, G. Borghs, Hybrid epitaxial structures for spintronics, *Thin Solid Films* 412(1-2) (2002) 3-13.
- [16] F. Heusler, F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219 (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.

- [17] P. Webster, K. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements, Part 2 (1988) 75-184.
- [18] K. Ziebeck, K. Neumann, Magnetic properties of metals, Landolt-Börnstein, New Series, Group III 32 (2001) 64-414.
- [19] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, Properties on request in semi-Heusler phases, Journal of Alloys and Compounds 262 (1997) 101-107.
- [20] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, M. Kouacou, Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration, Journal of Physics: Condensed Matter 10(5) (1998) 1013.
- [21] J. Toboła, J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds, Journal of Alloys and Compounds 296(1-2) (2000) 243-252.
- [22] J. Toboła, S. Kaprzyk, P. Pecher, Theoretical search for magnetic half - Heusler semiconductors, physica status solidi (b) 236(2) (2003) 531-535.
- [23] M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of full Heusler alloys by first - principles computational methods, Journal of computational chemistry 30(8) (2009) 1290-1299.
- [24] M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first - principles computational methods, Journal of computational chemistry 31(3) (2010) 612-619.
- [25] R. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A. Murani, Magnetic and electrical properties of Heusler alloys with rare earths: RInAg₂, Journal of the Less Common Metals 97 (1984) 151-161.
- [26] M. Besnus, J. Kappler, P. Lehmann, A. Meyer, Low temperature heat capacity, magnetization, resistivity of CeRu₂Si₂, with Y or La substitution, Solid state communications 55(9) (1985) 779-782.
- [27] I. Felner, Magnetic and structural characteristics of the RInCu₂ compounds in the Heusler L2₁ structure, Solid state communications 56(4) (1985) 315-317.
- [28] S. Malik, A. Umarji, G. Shenoy, Magnetic and Mössbauer studies on rare-earth-containing Heusler alloys Pd₂RSn (R= Tb–Yb), Physical Review B 31(11) (1985) 6971.
- [29] R. Skolozdra, L. Komarovskaya, Crystal structure and magnetic susceptibility of LuNi₂Sn, YbNi₂Sn and LuNi₄Sn, Ukrainskij Fizicheskij Zhurnal 28(7) (1983) 1093-1095.
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Computer Physics Communications 59(2) (1990) 399-415.

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique, en principe, de manière exacte. Actuellement, en raison de son application possible à des systèmes quantiques de tailles très variées allant de quelques atomes à plusieurs centaines, DFT est l'une des méthodes les plus utilisées, et aussi la plus prometteuse approche, pour les calculs "*ab initio*" de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces [1].

Dans sa formulation originale, la théorie de la fonctionnelle de la densité fournit les propriétés de l'état fondamental d'un système, dont la densité électronique joue un rôle primordial. Le principe de la DFT consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps (ou, à la rigueur, bicorps si l'on considère le spin) avec le paramètre « densité électronique ρ » en tant qu'une quantité de base pour les calculs des structures électroniques dans le matériau au lieu de la fonction d'onde multi-électronique utilisée dans la théorie de Hartree-Fock.

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

La théorie DFT a été souvent dévisagée à être inclus dans divers programmes, mais le développement récent des fonctionnelles d'échange et de corrélation d'une part, et les progrès considérables des outils et méthodes informatiques d'autre part, ont rendu la théorie de la fonctionnelle de la densité et les méthodes, qui en découlent, plus performante et incontournable pour l'étude des propriétés physiques des matériaux.

D'un point de vue chronologique, les premiers qui ont exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas (1927)[3], E. Fermi (1927)[4] et P. A. Dirac (1930) [5], en se basant dans leurs théories, sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn (1964) [6] et Kohn-Sham (1965) [7] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT. Et en particulier avec l'apparition de la fonctionnelle B3LYP dans les années 1990, l'application généralisée de formalisme de DFT en chimie et en science des matériaux est devenue une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante[8]. Les figures suivantes (**Figure I.1** et **Figure I.2**) montrent l'indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » et le nombre de publications, respectivement, où l'expression «Density/Functional/Theory» apparaît dans le titre ou le résumé.

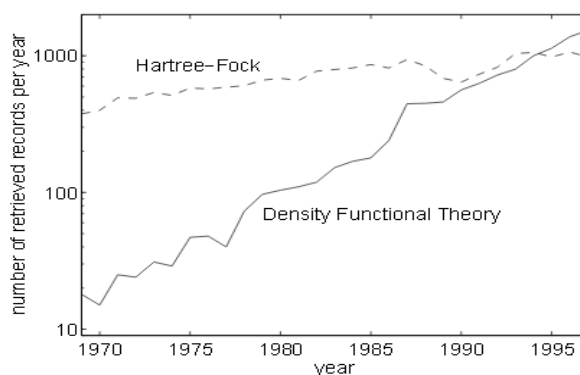


Figure I.1: Indicateur de l'utilisation croissante de la « DFT » (Nombre d'enregistrements, récupérés à partir des bases de données par INSPEC de la recherche pour les mots clés "Density", "Fonctionnel" et "Theory"), comparé avec une recherche similaire pour mot-clé « Hartree » et « Fock »[1].

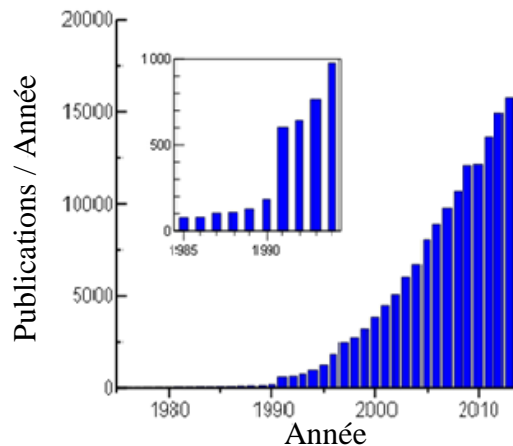


Figure I.2 : Nombre de publications où l'expression "density/functional/theory" apparaît dans le titre ou le résumé (tiré du ISI Web de La science juillet 2014)[9].

I.2. Structure électronique d'un solide

L'étude des propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques et thermiques...) des solides, à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons, représente le sujet traditionnel de la physique du solide. Un solide quelconque peut être considéré comme une collection d'un grand nombre M de noyaux atomiques et N électrons de masse m_e . Dans une telle image, chaque électron a son propre orbitale ou fonction d'onde. Généralement, les orbitales de différents électrons dans les molécules se chevauchent fortement. En outre, la plupart des orbitales de valences ont largement répartis sur l'espace, en capsuler de nombreux noyaux moléculaires. Les noyaux d'autre part, sont massifs, de sorte que leurs fonctions d'onde sont fortement localisées et à peine se chevauchent une fois de plus, ils se comportent comme des particules beaucoup plus classiques, cependant, les électrons ont un extrême caractère quantique[10]. Les électrons interagissent les uns avec les autres par la force de répulsion de Coulomb et avec les noyaux fixes par la force d'attraction de Coulomb. La description de la structure électronique d'un solide est donc un problème de la mécanique quantique. L'étude d'un tel problème dit à plusieurs corps (*many-body problem*) est une tâche souvent trop compliquée. La DFT permet de séparer ce problème en N problèmes (équation à un seul corps), ce qui rend le problème soluble comme nous le verrons dans ce qui suit.

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

Les propriétés physiques d'un système solide, décrit par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. D'un point de vue microscopique, l'équation fondamentale à résoudre, pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i , est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925[11], appelée l'équation de Schrödinger, et qui s'écrit:

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

où H représente l'opérateur Hamiltonien du système, et $\psi(\vec{r}, \vec{R}, t)$ est la fonction d'onde des coordonnées nucléaires $\vec{R} = (\vec{R}_l; l = 1, \dots, M)$ et des coordonnées électroniques $\vec{r} = (\vec{r}_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$, aussi appelée l'état quantique du système. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, l'équation de Schrödinger peut se ramener à un problème aux valeurs propres de ce Hamiltonien :

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

où E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur Hamiltonien H , associé à un système à M noyaux de charge $Z_l e$ et de N électrons, se compose d'une somme de cinq termes : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction Coulombien ; noyau-noyau V_{n-n} , électron-électron V_{e-e} , et électron-noyau V_{n-e} . L'Hamiltonien s'écrit alors :

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

tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2; \quad T_n = -\sum_l \frac{\hbar^2}{2M_l} \nabla_l^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r'_{il}}, \quad V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad \text{et } V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{l \neq j} \frac{Z_l Z_j e^2}{R_{lj}} \quad (\text{I-4})$$

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

$r'_{il} = |\vec{r}_i - \vec{R}_l|$, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, et $R_{lj} = |\vec{R}_l - \vec{R}_j|$ où \vec{r} et \vec{R} sont les positions des électrons et des noyaux, respectivement.

Vu le nombre élevé de degrés de liberté ($3M+3N$) et d'interactions mises en jeu dans ce type de problèmes, leur traitement exact s'est révélé une tâche impossible à réaliser. L'une des solutions recommandée est le recours à des approximations convenables et réductrices. Dans la suite du chapitre, nous suivront le cheminement des différentes approches emmenant à la formulation et à la mise en œuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.4. Approximations pour l'équation de Schrödinger

En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger (I-2) avec l'Hamiltonien (I-3) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et par la suite prédire toutes les propriétés du système : structurales, thermodynamiques, et les propriétés de transport électrique ou thermique, etc. Néanmoins, La solution complète d'un tel problème, connu sous le nom de « problème à N corps », avec un tel Hamiltonien s'annonce une tâche difficile et de toute évidence inaccessible compte tenu de la mémoire limitée des outils informatiques : un solide contient un nombre de noyaux de l'ordre de 10^{23} avec un nombre correspondant d'électrons dans un cm^3 . A cause des interactions coulombiennes, l'Hamiltonien n'est pas séparable et il faut donc résoudre une équation à un multiple de 10^{23} variables, ce qui est strictement impossible[12]. L'introduction d'approximations est nécessaire. Cependant, il est possible de reformuler le problème (I-2) en employant des approximations basées sur des considérations physiques.

I.4.1. Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un solide, les noyaux sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons[12]. De ce fait, la dynamique des noyaux est très lente comparée à celle des électrons, et donc à l'échelle de temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes et leurs énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer[2], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). Dans ce cas, le potentiel d'interaction noyau-noyau V_{n-n} donne une contribution constante qu'on peut aussi négliger son effet sur les fonctions d'onde électroniques. L'expression de la fonction

d'onde globale du système ψ est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit $\psi = \psi_e \cdot \psi_N$. L'application de cette approximation ramène le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) à des problèmes mono-électroniques, à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externes, de celui des électrons. Dans le cadre de cette approximation, les électrons sont traités de façon adiabatique. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'action de l'opérateur cinétique des noyaux sur la fonction d'onde électronique. En conséquence, L'équation (I-3) se réécrit sous la forme plus réduite :

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

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales des électrons i , séparément, le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j (couplés). Le problème aux valeurs propres de l'Hamiltonien H_e (I-5) est :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I-6})$$

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

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (\text{I-7})$$

La résolution du problème nucléaire est possible, une fois l'équation électroniques est résolue. Le problème posé par l'équation (I-6) semble allégé, mais les interactions coulombiennes entre électrons rendent l'Hamiltonien H_e inséparable. En raison de cette difficulté, des approximations supplémentaires sont requises pour réaliser de façon effective la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels. Les deux premières tentatives ont été faites par Douglas Hartree [13] et Vladimir Fock [14].

I.4.2. Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock

Dans un premier temps, en 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon Hartree, les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne : un électron donné n'est plus soumis à un potentiel dépendant des positions instantanées de tous les autres électrons, mais uniquement à un potentiel correspondant à la distribution moyennes de ces électrons. Cette approximation se justifie bien dans des cas où l'énergie cinétique des électrons est supérieure à l'énergie potentielle moyenne[15]. Dans l'approximation de Born Oppenheimer, en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions orbitales mono-électroniques appelée produit de *Hartree* (Hartree Product (HP)) qui s'écrit :

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

L'Hamiltonien (I.5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques d'Hamiltonien mono-électronique H_i et qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad (\text{I-9})$$

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

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

Avec :

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

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron, il doit tenir en compte de l'interaction électron-noyau V_{n-e} et du potentiel moyen $V_H(r)$ produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. Pour d'écrire ce dernier, on considère que l'électron dans la position r se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r)$, provenant de l'ensemble des électrons voisins formant une distribution de charge négative $\rho(r')$, le potentiel résultant est exprimé par la relation :

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

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

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

Un grand caractère de l'approximation de Hartree est d'avoir proposé une solution auto-cohérente (self consistent field). Pour résoudre l'équation mono-électronique (I-10)[16], malheureusement, cette solution ne correspond pas tout à fait à la réalité, car la fonction (2.8) ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli : les électrons sont des fermions et leurs fonctions d'onde doivent être antisymétriques pour tout échange de positions de deux électrons. En 1930, Vladimir Fock corrige ce défaut, en introduisant le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde (I-8) dans la méthode de Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en remplaçant la fonction d'onde total par le déterminant de Slater[17] :

$$\psi_e(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_1(\vec{r}_2\sigma_2) \cdots & \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) & \psi_N(\vec{r}_2\sigma_2) \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-14})$$

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

$$\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\psi_e(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (\text{I-15})$$

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

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

Avec :

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

L'équation de (HF) (I-16) permet d'introduire des effets de nature quantique (terme V_{HF}) appelé terme d'échange ou chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (I-10) et celle déterminée à partir de (I-16) est l'énergie d'échange[18].

Les équations de Hartree-Fock sont solubles dans le cas dynamique, mais comme elles négligent une interaction quantique importante, l'énergie de corrélations qui résulte de l'interaction entre paires d'électrons de spins opposés (qui correspondent à environ 20-30 % de l'énergie de liaison dans les systèmes moléculaires), elles ne permettent pas une description physique très précise (même si elles donnent généralement un bon premier ordre) et sont relativement coûteuses numériquement (en raison de la non-localité du potentiel de Fock)[19].

Un traitement de Slater[20] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme suivante:

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

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

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

I.4.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode de

Hartree-Fock. Dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité, toute propriété, pour un système à plusieurs particules en interaction, est considérée comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

La densité d'électrons $\rho(\vec{r})$, qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume $d\vec{r}$, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X[21]. $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

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

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

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

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas[3] et Fermi [4]. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en formulant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En 1951, J. C. Slater [20] a appliqué la même idée de base dans le développement de la méthode de Hartree-Fock-Slater, initialement vue comme une méthode approximative de la théorie de Hartree-Fock, qui est considérée actuellement comme le prédécesseur de la théorie de la DFT [8].

La DFT est développée par Hohenberg-Kohn [6] en se basant sur l'idée de d'exprimer le potentiel externe des noyaux V_{ext} (et à travers lui l'énergie totale du système) comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ qui déterminée à partir des équations aux valeurs propres de Kohn-Sham [7].

I.4.3.1. Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn

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

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (\text{I-21.a})$$

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

La forme de l'hamiltonien (2.21) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et l'interaction électron-électron V_{e-e} , respectivement, et le terme du potentiel V_{ext} contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire. Le théorème de Hohenberg et Kohn affirme qu'il y a bijection entre la densité de charge ρ d'un système polyélectronique à l'état fondamental et le potentiel V_{ext} , ce que l'on note $\rho \leftrightarrow V_{ext}$. L'énoncé de Hohenberg et Kohn (HK) se repose sur deux théorèmes :

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

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

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

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

qui s'écrit encore :

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

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

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

Cette fonctionnelle est fondamentale pour la DFT. Si l'on connaît $F[\rho]$ nous aurions résolu l'équation de Schrödinger exactement. Et, comme $F[\rho]$ est une fonctionnelle universelle complètement indépendante du système, elle s'applique aussi bien à l'atome d'hydrogène comme pour des molécules géantes telles que, par exemple, l'ADN[21].

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

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

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

I.4.3.2. Théorème de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS)[7] ont proposé de remplacer le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (voir **Figure I.3**). L'intérêt de ce choix vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange–corrélation

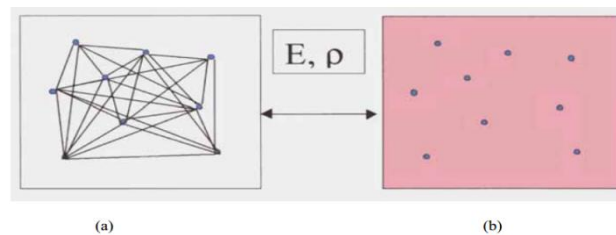


Figure I.3 : (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel[22].

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

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

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

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

Quant à l'expression du potentiel $V_{e-e}[\rho]$:

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

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

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

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

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

Où on définit le terme d'échange et de corrélation :

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

Le terme E_{XC} d'échange-corrélation, représente la correction à l'énergie cinétique résultante de la nature de l'interaction des électrons, et de toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion électron-électron. Le plus grand défi de la DFT est la description de ce terme. La fonctionnelle de la densité définis par l'équation (2.24) s'écrit comme :

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

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

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

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (I.33) pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham. A l'exception de T_s qui est une fonctionnelle des orbitales, et tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle [23]:

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

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

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

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

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

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

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

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

La seule ambiguïté dans l'approche de Kohn-Sham est le terme d'échange-corrélation E_{XC} . Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être calculé à l'exception de ce terme. Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{XC} que l'on ne connaît pas dans le cas général.

I.4.3.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation

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

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

Tableau I.1 : Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation[22].

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

I.4.3.3.a. Approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [6, 7, 22, 24] est l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Cette approximation, s'inspire du modèle du gaz uniforme d'électrons (correspondant assez bien aux électrons de la bande de conduction d'un métal), et qui permet de connaître les expressions exactes ou avec une excellente approximation des termes d'échange et de corrélation respectivement. La LDA stipule que la densité électronique peut être considérée comme étant localement constante. Ainsi, en un point r auquel

correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité. On peut dès lors exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la manière suivante :

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

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

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (\text{I-40})$$

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

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

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

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

En revanche, l'énergie de corrélation qui est plus complexe à évaluer, est généralement paramétrée à partir des calculs Monte-Carlo quantiques[25, 26]. Parmi les fonctionnelles LDA, les plus utilisées à l'heure actuelle sont celles proposées par Vosko, Wilk et Nusair [27] et Perdew et Wang [28].

L'approximation LDA, généralement, sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10% et surestime l'énergie de corrélation d'une valeur proche de 100%. Par conséquence, elle surestime les énergies de liaison et prédit des longueurs de liaison plus courte que celle donnée par l'expérience dans les molécules[22, 29, 30]. En plus, cette méthode conventionnelle, basée sur le gaz homogène d'électron peut pas corrélérer deux zones de l'espace éloignées car leur recouvrement est quasi nul et donc leur corrélation électronique l'est aussi. D'un point de vue général, les fréquences de vibration sont par contre en bon accord avec l'expérience (l'écart étant généralement inférieur à 5%). En raison de ces ennuis, Il devient alors indispensable d'introduire des corrections prenant en compte les variations locales de la densité.

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange- corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. L'ensemble de fonctionnelle de cette génération est regroupés sous le nom « approximations du gradient généralisé **GGA**« Generalized Gradient Approximation».

I.4.3.3.b. Fonctionnelles de l'approximation du gradient généralisé GGA

Dans cette approche, des améliorations introduites sur la LDA considèrent le gaz d'électrons sous sa forme réelle, *i.e.* non uniforme et non local. L'énergie d'échange-corrélation tient en compte des variations locales de la densité $\rho(r)$, à travers son gradient $\vec{\nabla}\rho(r)$. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [31, 32]:

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

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

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

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

L'utilisation d'une fonctionnelle de type GGA permet d'améliorer les énergies totales et d'allonger et assouplir les liaisons et fournissent une meilleure description des volumes à l'équilibre, des modules d'élasticités et des propriétés magnétiques comparativement à la LDA[29, 30, 33-36]. Par contre, la GGA n'arrive pas à traiter correctement les systèmes caractérisés par des interactions de Van der Waals, en raison de son caractère local.

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [33], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [37, 38], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [39] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA

qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense[40]. Dans ce travail, on a systématiquement choisis de travailler avec la GGA PBE.

Plus récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à plus longue distance. Ces nouvelles fonctionnelles, dites méta-GGA, incluent non seulement le gradient de la densité, mais aussi les dérivées secondes de la densité [41]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin[42].

Les interactions faibles ne sont pas traitées de façon satisfaisante avec les fonctionnelles de densité de courant dû au comportement asymptotique mal de potentiel d'échange-corrélation, mais cette lacune peut être surmontée dans une certaine mesure par l'inclusion du fonctionnelle-spécifique, corrections empirique de dispersion, Grimme[43, 44].

I.4.3.3.c. Fonctionnelles hybrides

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

Concernant le choix de la méthode de calcul, les différences entre les fonctionnels de densité sont généralement de petite taille pour les paramètres structuraux. Les fonctionnelles GGA fournissent de bonnes géométries et sont parfois même mieux que les fonctionnelle hybride, qui ont également tendance à être plus couteuse [45, 46]. Mais, malgré la bonne performance globale du fonctionnelle GGA, il est encore probable que pour certains systèmes, une haute précision ne peut être

réalisé qu'avec les fonctionnelles hybrides [46]. Aujourd'hui parmi les fonctionnels hybrides les plus utilisées on cite : B3LYP, B3P86 et B3PW91.

I.4.3.3.d. Approximation DFT+U

Les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent bien pour un grand nombre de composés. Mais, pour certains cristaux, les interactions entre les électrons sont si importantes qu'ils ne peuvent pas être représentés par ces fonctionnelles seules. En général, ces matériaux fortement corrélés contiennent des métaux de terres rares ou des métaux de transition possédant des niveaux d ou f partiellement remplis (couches ouvertes) et ainsi des électrons localisés. La LDA(GGA) a tendance à délocaliser les électrons sur le cristal, et chaque électron ressent une moyenne du potentiel de Coulomb. Pour les matériaux fortement corrélés, la grande répulsion coulombienne entre électrons localisés pourrait ne pas être bien représentée par de telles fonctionnelles. Dans certains solides de ce type, expérimentalement connus comme isolants et où les électrons en question sont très localisés sur l'ion, il a été observé que les approximations LDA ou GGA conduisent au contraire à l'obtention d'une structure électronique typique d'un métal, c'est-à-dire où les électrons en question sont délocalisés et susceptibles de sauter librement d'un ion à l'autre (phénomène responsable de la conduction électrique dans les métaux). Ce problème est expliqué par une sous-estimation de la répulsion coulombienne exercée par les électrons de la couche ouverte d'un ion sur les électrons des ions voisins qui sont candidats pour venir compléter cette couche. Une façon de corriger ce problème et donner une meilleure description des corrélations électroniques est d'ajouter une énergie de répulsion coulombienne U (telle que définie par HUBBARD [47]) appliquée spécifiquement aux états trop délocalisés. Cette approche introduit et développé par Anisimov et al.[48] est connue sous le nom LDA+ U (en fait DFT + U).

I.4.3.4. Correction de couplage spin-orbit

Dans cette partie, nous dérivons d'abord la correction spin-orbite de l'équation de Dirac, puis nous présentons l'influence de ce terme au niveau atomique en introduisant la notion de «multiplets de structure fine». L'attention est particulièrement

portée sur le cas des orbitales atomiques en symétrie cubique en raison de son importance dans le cas de nos composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl . Tous ces concepts fondamentaux sur l'interaction spin-orbite peuvent être trouvés dans n'importe quel livre de référence, mais nous le recommandons particulièrement [49-52].

I.4.3.4.a. Origine de terme de couplage spin-orbit

L'interaction "spin-orbite" est une correction de l'équation de Schrödinger-Pauli dans la limite où les effets relativistes sont supposés faibles. Elle introduit un couplage entre le spin s et le mouvement (ou plus précisément le moment orbital l dans l'atome) de l'électron.

- **Limite non-relativiste de Hamiltonien de Dirac**

L'Hamiltonien de Dirac fournit une description des particules de spin 1/2 élémentaires, telles que les électrons, qui est cohérente avec les principes de la mécanique quantique et de la théorie de la relativité restreinte. Un électron dans un potentiel externe $V(r)$ est donc décrit par l'équation suivante:

$$H_{Dirac} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad \text{avec} \quad H_{Dirac} = c \cdot \vec{\alpha} \cdot \vec{p} + \beta m_0 c^2 + V(r) \quad (I-45)$$

où α, β sont les matrices 4×4 :

$$\alpha = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \beta = \begin{pmatrix} \mathbf{Id} & 0 \\ 0 & -\mathbf{Id} \end{pmatrix} \quad (I-46)$$

et σ_x, σ_y et σ_z sont les matrices de Pauli. Les solutions stationnaires de (I-45) sont des fonctions à 4 composantes qui peuvent être écrites en fonction de deux spineurs Φ et χ comme suit :

$$\psi = e^{-iEt} \begin{pmatrix} \Phi \\ \chi \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{cases} c [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}] \chi = [E - V(r) - m_0 c^2] \Phi \\ c [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}] \Phi = [E - V(r) + m_0 c^2] \chi \end{cases} \quad (I-47)$$

Pour les électrons, ayant d'énergies positives (solutions de l'équation (I-45)), Φ décrit « la grande composante » de la fonction et χ est « la petite composante ».

Le "terme de couplage spin-orbite" apparaît quand on développe le Hamiltonien (I-45) dans la "limite non relativiste" jusqu'à l'ordre $(v/c)^2$. En déplaçant la référence des

énergies à l'énergie de l'électron au repos m_0c^2 ($E = \varepsilon + m_0c^2$), le système d'équations (I-47) détermine l'ordre de l'amplitude de χ qui est (v/c) fois plus petit que celui de Φ . En conséquence, le problème initial à quatre composantes peut être réduit dans la limite non-relativiste à l'équation suivante, dont seule la grande composante Φ apparaît :

$$\frac{1}{2m_0} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}] \left[1 + \frac{\varepsilon - V(r)}{2m_0c^2} \right]^{-1} [\vec{\sigma} \cdot \vec{p}] \Phi + V(r)\Phi = \varepsilon\Phi \quad (\text{I-48})$$

Le développement de dénominateur de premier terme donne:

$$\left[1 + \frac{\varepsilon - V(r)}{2m_0c^2} \right]^{-1} = 1 - \frac{\varepsilon - V(r)}{2m_0c^2} + O\left(\frac{1}{m_0^2c^4}\right) \quad (\text{I-49})$$

En utilisant ensuite les identités d'opérateur suivantes:

$$\vec{p}V(r) = V(r)\vec{p} - i\hbar\vec{\nabla}V(r)$$

$$[\vec{\sigma} \cdot \vec{\nabla}V(r)][\vec{\sigma} \cdot \vec{p}] = \vec{\nabla}V(r)\vec{p} + i\vec{\sigma}[\vec{\nabla}V(r) \times \vec{p}] \quad (\text{I-50})$$

L'équation différentielle (I-48) devient:

$$\begin{aligned} & \left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V(r)}{2m_0c^2} \right) \frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(r) \right] \Phi - \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2} [\vec{\nabla}V(r) \cdot \vec{\nabla}\Phi] + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} [\vec{\nabla}V(r) \times \vec{p}] \Phi = \varepsilon\Phi \\ & \left[\frac{\vec{p}^2}{2m_0} + V(r) \right] \Phi - \frac{\vec{p}^4}{8m_0^3c^2} \Phi - \frac{\hbar^2}{4m_0^2c^2} [\vec{\nabla}V(r) \cdot \vec{\nabla}\Phi] + \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} [\vec{\nabla}V(r) \times \vec{p}] \Phi = \varepsilon\Phi \end{aligned} \quad (\text{I-51})$$

Le premier et le second terme donnent l'équation de Schrödinger non relativiste habituelle. Le troisième et le quatrième terme sont les corrections de masse et de Darwin, respectivement. Enfin, le dernier terme correspond au couplage spin-orbite sous sa forme la plus générale:

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2} \vec{\sigma} [\vec{\nabla}V(r) \times \vec{p}] \quad (\text{I-52})$$

Si le potentiel a la symétrie sphérique (comme, par exemple, pour un noyau atomique simple), on obtient en effet l'expression:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m_0^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{l} \cdot \vec{s}) \quad \text{avec} \quad s = \frac{1}{2} \hbar \vec{\sigma} \quad \text{et} \quad \vec{l} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (\text{I-53})$$

I.4.3.4.b. Origine intuitif de terme de couplage spin-orbite d'un atome

Le terme d'interaction spin-orbite H_{SO} peut également être provenu dans le cadre de l'électrodynamique classique si l'on considère un atome simple. Comme il existe un moment magnétique de l'électron, lié au spin électronique s , ce moment $\vec{\mu} = -2\mu_0\vec{s}/\hbar$, avec $\mu_0 = e\hbar/2m_0$ le magnéton de Bohr, conduit à une interaction supplémentaire $-\vec{\mu}\cdot\vec{B}$ entre l'électron et le noyau.

Dans cette expression, \vec{B} est le champ magnétique associé à l'électron se déplaçant dans le champ électrique E induit par le noyau. Puisque $\vec{B} = -(\vec{v} \times \vec{E})/c^2$ dans l'électromagnétisme classique, l'énergie supplémentaire de l'électron dans le champ peut être réécrite comme suit:

$$-\vec{\mu}\cdot\vec{B} = +\frac{e}{m_0}\vec{s}\cdot\vec{B} = +\frac{e}{m_0^2c^2}\vec{s}\cdot(\vec{E} \times \vec{p}) \quad (\text{I-54})$$

Ce terme dans l'Hamiltonien est essentiellement le terme H_{SO} de spin-orbite, à l'exception d'un facteur 2. Ce facteur (le facteur de précession de Thomas) est absent parce que la transformation complète de Lorentz n'a pas été appliquée. En effet, en modifiant le référentiel, une transformation temporelle se produit également et par conséquent, la fréquence de précession du spin électronique dans le champ magnétique est modifiée par facteur 1/2.

Puisque le champ électrique induit par le noyau a une symétrie sphérique, on peut écrire:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\left(-\frac{1}{e}V(r)\right) = \frac{1}{e}\frac{\partial V}{\partial r}\vec{r}/r \quad (\text{I-55})$$

où $V(r)$ est le potentiel du noyau atomique. En conséquence, le terme d'énergie précédent (I-54) devient:

$$+\left(\frac{1}{2}\right)\frac{e}{m_0^2c^2}\vec{s}\cdot(\vec{E} \times \vec{p}) = \frac{e}{2m_0^2c^2}\vec{s}\cdot\left(\frac{1}{e}\frac{\partial V}{\partial r}\frac{\vec{r}}{r} \times \vec{p}\right) = \frac{1}{2m_0^2c^2}\frac{1}{r}\frac{\partial V}{\partial r}(\vec{l}\cdot\vec{s}) \quad (\text{I-56})$$

qui est exactement le terme de couplage spin-orbite (I-53).

I.4.3.4.c. Effets sur les orbitales atomiques

Selon l'expression (I-53), l'interaction spin-orbite dépend de la valeur du moment angulaire l de l'électron (le spin a la même valeur $s = 1/2$ pour tous les électrons) et de l'angle entre le moment angulaire l et le spin s . En d'autres termes, l'interaction spin-orbite dépend de la valeur du moment angulaire total $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m_0^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\mathbf{j}^2 - \mathbf{l}^2 - \mathbf{s}^2) \quad (\text{I-57})$$

- Séparation d'un niveau d'énergie atomique pour un ion hydrogénoïde:

En raison du couplage spin-orbite, l'énergie d'un électron dans les états $j = l + 1/2$ et $j = l - 1/2$ est maintenant différente. Pour évaluer cette séparation d'énergie, on peut calculer la valeur moyenne de la perturbation H_{SO} dans l'état atomique (n, l) pour un ion hydrogénoïde:

$$\langle H_{SO} \rangle_{n,l} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\hbar^2}{2m_0^2 c^2} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad \text{puisque } V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{I-58})$$

Par conséquent, la correction de l'énergie due au couplage spin-orbite est:

$$(\Delta E_{SO})_{n,l} = \zeta_{SO} \frac{1}{2} \left[j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (\text{I-59})$$

$$\text{Avec } \zeta_{SO} = \frac{e\hbar^2}{8\pi\epsilon_0 m_0 c^2 a_0^3} \frac{1}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \frac{Z^4}{n^3} \text{ eV} = \frac{a^2}{l(l+1)(l+\frac{1}{2})} \frac{Z^4}{n^3} \text{ Ry} \quad (\text{I-60})$$

Pour obtenir cette expression, nous avons utilisé la formule suivante:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int \frac{1}{r^3} R_{nl}^2(r) r^2 dr = \frac{1}{n^3 (l+1)(l+\frac{1}{2})} \frac{Z^3}{a_0^3} \quad (\text{I-61})$$

En conséquence, les corrections de spin-orbite dépendent linéairement de Z^4 , où Z est le numéro atomique. Les éléments lourds subiront donc des corrections spin-orbite plus importantes que les légers.

- Multiplets de la structure fine d'un atome multiélectronique

Sans interaction spin-orbite, la configuration multi-électronique d'un atome est complètement décrite par son moment angulaire total L et son spin total S , qui forment le terme spectral LS du système. Les états $(2L + 1)(2S + 1)$, qui se différencient par la

valeur de la composante z des moments orbitaux et de spin M_L et M_S , ont tous la même énergie. L'interaction spin-orbite conduit à une séparation du terme spectral $L.S$ standard en un nombre de composantes correspondant à des valeurs différentes du moment angulaire total J de l'atome. Cette séparation est appelée "fine" ou "séparation multiple".

La séparation d'un multiplet obéit à une règle appelée "règle d'intervalle de Landé". Selon cette règle, la séparation des niveaux J et $J-1$ est proportionnelle à J :

$$\Delta E_{J,J-1} = \chi(LS) \cdot \chi(LS) J \quad (\text{I-62})$$

La constante de la séparation multiple $\chi(LS)$ est différente pour les différents termes spectraux et peut être de signe :

- Quand $\chi(LS) > 0$, la composante multiple avec la plus petite valeur possible de $J = |L - S|$ a la plus basse énergie. Un tel multiplet est appelé « normal ».
- Quand $\chi(LS) < 0$, la composante multiple avec la plus grande valeur possible de $J = L + S$ a la plus basse énergie. Un tel multiplet est appelé « inverse ».

Il a été établi empiriquement qu'une configuration contenant n électrons équivalents:

- correspond aux multiplets normaux, quand $n < 2l + 1$ (quand les sous-niveaux sont moins qu'à moitié remplis).
- correspond aux multiplets inverses, quand $n > 2l + 1$ (quand les sous-niveaux sont plus qu'à moitié remplis).
- n'a pas une séparation triplet.

Chaque terme spectral, à l'exception des termes singlet et termes de S, a une structure fine. En général, cependant, la distance entre les composants de cette structure est considérablement inférieure à la distance entre les différents termes spectraux. Ce regroupement de niveaux est caractéristique de l'approximation appelée «approximation de couplage de Russel-Saunders». Comme c'est le cas le plus courant, l'expression "couplage LS " ou "couplage normal" est aussi utilisée.

L'analyse des données expérimentales a montré que l'application de l'approximation du couplage LS est réellement limitée. Il est donc intéressant de

considérer un autre cas limitatif: lorsque l'interaction spin-orbite dépasse considérablement l'interaction électrostatique. Ce cas est appelé "couplage jj ". Si le couplage spin-orbite est grand, on ne peut parler que du moment angulaire total d'un électron j , car seul ce moment angulaire est conservé. Le couplage jj est rarement trouvé sous forme pure dans les spectres atomiques. Cependant, la structure des spectres des éléments lourds se rapproche très étroitement de la structure caractéristique du couplage jj . D'une manière générale, en passant de la lumière aux éléments lourds, on observe une transition plus ou moins continue du couplage LS vers le jj [53].

I.5. Résolution des équations de Kohn-Sham

I.5.1. Différentes méthodes pour la résolution des équations de KS

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (I.36) plusieurs méthodes sont proposées. Le choix d'une implémentation consiste à définir le traitement du potentiel d'interaction électron-noyaux (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation (E_{xc}) et le choix de la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'ondes. Nous présentons une description simplifiée des principaux choix d'implémentation disponible décrit par Brahmi [23] :

$$\left[\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2}_{(a)} + \underbrace{V_{Ne}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r})}_{(b)} + \underbrace{V_{xc}(\vec{r})}_{(c)} \right] \varphi_i(\vec{r}) = \underbrace{\varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})}_d \quad (I-63)$$

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

- (a) L'**énergie cinétique** qui peut être traitée de façon non-relativiste dans le cas des éléments légers. Concernant les systèmes comportant des éléments lourds, une formulation relativiste de l'énergie cinétique est introduite pour améliorer les calculs.
- (b) **Potentiel d'interaction électron-noyau** V_{N-e} . Il existe deux grandes classes de potentiels :

- ✓ Les pseudo-potentiels
- ✓ Les potentiels de tous les électrons : Full Potential

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

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

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

I.5.2. Théorème de Bloch et base des ondes planes

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

Un cristal est un arrangement d'atomes ou de molécules invariant par des opérations de translation dans trois directions de l'espace constituant un trièdre ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$). En terme géométrique et à partir d'un point donné du cristal, ces trois vecteurs se répètent dans l'espace pour définir le réseau cristallin. La symétrie de translation caractérisant le réseau cristallin entraîne que le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ agissant sur les électrons du système est périodique :

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (\text{I-64})$$

Où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau directe correspondant à une combinaison linéaire des trois vecteurs du réseau. On basant sur cette propriété d'invariance par symétrie de translation, Felix Bloch démontra un important théorème qui établit que pour un Hamiltonien périodique, toute fonction propre $\psi(\vec{r})$ peut être mise sous la forme d'une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ modulée en amplitude par une fonction $u(\vec{r})$ ayant la symétrie de périodicité du réseau [54, 55] :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (\text{I-65})$$

Où \vec{k} est vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et n correspond à l'indice de bande. La base d'onde plane est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde planes. La fonction périodique $u_{\vec{k}}^n(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque[22] :

$$u_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{-1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \quad (\text{I-66})$$

Où \vec{G} et V désignent le vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation, respectivement. En combinant les équations (I.65) et (I.66) on obtient la fonction d'onde mono-particule écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = V^{1/2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (\text{I-67})$$

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

Pour décrire une fonction d'onde mono-particule, la base d'ondes planes utilisée devrait être infinie. Le nombre d'ondes planes peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs \vec{K} et \vec{G} . Les coefficients de Fourier $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ diminuent avec l'augmentation de $|\vec{k} + \vec{G}|$. D'un point de vue physique, les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ prennent des valeurs négligeables pour des $|\vec{G}| \rightarrow \infty$, de sorte que l'expansion peut être tronquée à un nombre fini de termes, c.-à-d., limité à toutes les ondes considéré possédant une énergie cinétique inférieure à une certaine énergie de coupure (cutoff) qui est l'énergie associée au vecteur de coupure \vec{G}_{cut} au-delà duquel les $C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}}$ sont considérés nulles [56] :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{I-68})$$

I.5.3. Intégration et échantillonnage de la zone de Brillouin

En DFT, toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système, que ce soient les états de Kohn-Sham ou les propriétés intégrés comme l'énergie totale par exemple,

sont conditionnés par le calcul de la densité électronique $\rho(r)$. Dans la base continue des ondes planes à température nulle, la densité $\rho(r)$ s'écrit :

$$\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_i \int_{ZB} dk \rho_{k,i}(r) \quad (I-69)$$

Avec

$$\rho_{k,i}(r) = |\phi_{k,i}(r)|^2 \quad (I-70)$$

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

$$\frac{1}{V} \int_{ZB} dk \rightarrow \frac{1}{N_k} \sum_k \quad (I-71)$$

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

$$\rho(r) = \frac{1}{N_k} \sum_k^{ZB} n_{k,i}(r) = \frac{1}{N_{ireed}} \sum_k^{ZBI} \omega_k \rho_{k,i}(r) \quad (I-72)$$

Un autre moyen particulièrement efficace pour réduire le coût numérique du calcul de la densité consiste à utiliser une grille de points de l'espace réciproque judicieusement choisie. La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack [57]. Cette méthode permet d'obtenir une grille uniforme de points k , déterminé par une formule valable quel que soit le cristal.

$$k_{n_1, n_2, n_3} = \sum_{i=1}^3 \frac{2n_i - 2 + \delta_i}{2N_i} G_i \quad (I-73)$$

Où $\delta_i = (0,1)$, $n_i = 1, 2, \dots, N_i$ et où G_i est un vecteur primitif du réseau réciproque. Pratiquement, pour une intégration précise, il faut échantillonner la ZB le plus finement possible. Ceci nécessite un ensemble discret de vecteur k pertinent (maillage très dense), ce qui allonge énormément le temps de calcul. Dans le cas des isolants ou des semiconducteurs, on obtient de bons résultats de l'énergie totale avec un petit nombre de points- k , par contre, le cas d'un métal nécessite un nombre très important pour décrire avec précision la surface de Fermi [56]. Il faudra donc trouver un arrangement

entre le temps de calcul et le nombre de points- \mathbf{k} qui donne des valeurs d'énergie convergées. Généralement, la taille de la grille de Monkhorst-Pack et la vitesse de convergence dépendent des propriétés physiques modélisées ainsi que de système étudié.

I.5.4. Méthode pseudo potentiel :

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

La théorie du pseudo potentiel a été mise au point par Herring en 1940 [58], qui a montré que le cœur d'un atome n'a aucun effet sur les électrons de valence. Il déduit ensuite que l'énergie totale de l'électron dans le cœur était presque nulle d'une part et, d'autre part, la taille du cœur avait peu d'influence sur l'énergie des électrons de valence.

La méthode du pseudo-potentiel est une approximation qui permet de remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. L'approche du pseudo-potentiel est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Dans la plupart des systèmes, les électrons de cœur sont souvent très liés aux noyaux. A partir de ces observations, le cœur électronique peut être considéré comme immobile : c'est l'approximation dite du cœur gelé (*frozen core approximation*) [59]. C'est cette approximation qui est à la base des pseudo potentiels qui représentent le potentiel effectif ressenti par les électrons de valence.

Un pseudo potentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs

des propriétés des électrons de valence pour d'autres dispositifs tels que les molécules et la description des électrons de cœur restent inchangée quel que soit le système étudié. Pratiquement, les pseudo potentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudo potentiel V_{pseudo} et les pseudo-fonctions d'onde de valence ψ_{pseudo} doivent être identiques au vrai potentiel V et les vraies fonctions d'onde de valence ψ (voir **figure I.4**). Le schéma qui sert à générer un pseudo potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo potentiels. Trois grandes familles de pseudo-potentiels ont ainsi été créées : les pseudo-potentiels standards dits « à norme conservée », les pseudo-potentiels de Vanderbilt appelés ultra-doux (*ultra-soft*) [60] et les pseudo-potentiels projetés PAW (*Projector Augmented Waves*) [61] qui ne conservent pas la norme.

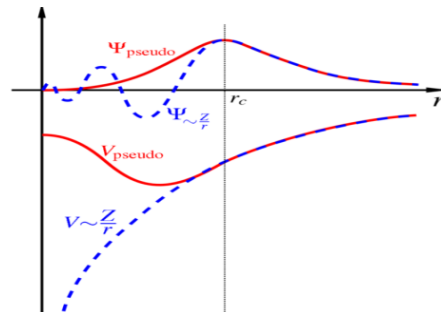


Figure I.4 : Illustration schématique du potentiel réel en Z/r et du pseudo potentiel V_{pseudo} , ainsi que de leurs fonctions d'onde associées, ψ et ψ_{pseudo} , respectivement. A l'intérieur de r_c , Le pseudo potentiel est différent de Z/r et les pseudos fonctions d'ondes n'oscillent pas. En dessous de r_c , le potentiel et les fonctions d'ondes de valence sont adoucies.

Références

- [1] N. Argaman, G. Makov, Density functional theory: An introduction, *American Journal of Physics* 68(1) (2000) 69-79.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der physik* 389(20) (1927) 457-484.
- [3] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1927, pp. 542-548.
- [4] E. Fermi, Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome, *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6(602-607) (1927) 32.
- [5] P.A. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge Univ Press, 1930, pp. 376-385.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Physical Review* 136(3B) (1964) B864-B871.
- [7] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review* 140(4A) (1965) A1133-A1138.
- [8] S.F. Sousa, P.A. Fernandes, M.J. Ramos, General performance of density functionals, *The Journal of Physical Chemistry A* 111(42) (2007) 10439-10452.
- [9] R.O. Jones, Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future, *Reviews of Modern Physics* 87(3) (2015) 897.
- [10] R. Baer, *Electron Density Functional Theory*, (2009).
- [11] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik* 385(13) (1926) 437-490.
- [12] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solide*, Editions Ecole Polytechnique 1 (2007).
- [13] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
- [14] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* 61(1-2) (1930) 126-148.
- [15] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides: Recueil d'exercices et de problèmes. II*, Editions Ecole Polytechnique 2007.
- [16] A.F. Al Alam, *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2009.
- [17] J.C. Slater, Note on Hartree's method, *Physical Review* 35(2) (1930) 210.
- [18] A. Sassi, *Calcul ab initio des propriétés...* Annaba, 2009.
- [19] J. Messud, *Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps avec correction d'auto-interaction*, Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2009.
- [20] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical Review* 81(3) (1951) 385.
- [21] J.C. Cuevas, *Introduction to Density Functional Theory*, Universität Karlsruhe, Germany (2010).

- [22] C. Frayret, Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [23] B.-E.N. BRAHMI, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMCEN (2013).
- [24] R.M. Dreizler, J. da Providencia, Density functional methods in physics, Springer Science & Business Media 2013.
- [25] L. KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO₃, 2015.
- [26] D.M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letters 45(7) (1980) 566.
- [27] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, Canadian Journal of physics 58(8) (1980) 1200-1211.
- [28] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Physical Review B 23(10) (1981) 5048.
- [29] S. Kurth, J.P. Perdew, P. Blaha, Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs, International Journal of Quantum Chemistry 75(4-5) (1999) 889-909.
- [30] C. Adamo, M. Ernzerhof, G.E. Scuseria, The meta-GGA functional: Thermochemistry with a kinetic energy density dependent exchange-correlation functional, The Journal of Chemical Physics 112(6) (2000) 2643-2649.
- [31] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, Reviews of Modern Physics 71(5) (1999) 1253.
- [32] N. Lebga, Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés BV, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x, le β-SiC, 2014.
- [33] J.P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D. Singh, C. Fiolhais, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Physical Review B 46(11) (1992) 6671.
- [34] B. Hammer, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, Role of nonlocal exchange correlation in activated adsorption, Physical Review Letters 70(25) (1993) 3971.
- [35] B. Hammer, M. Scheffler, Local chemical reactivity of a metal alloy surface, Physical Review Letters 74(17) (1995) 3487.
- [36] C. Morgan, P. Kratzer, M. Scheffler, Arsenic dimer dynamics during MBE growth: theoretical evidence for a novel chemisorption state of As₂ molecules on GaAs surfaces, Physical Review Letters 82(24) (1999) 4886.
- [37] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Physical Review Letters 77(18) (1996) 3865-3868.
- [38] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply, Physical Review Letters 80(4) (1998) 891.
- [39] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, Physical Review B 59(11) (1999) 7413.

- [40] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Physical Review Letters* 100(13) (2008) 136406.
- [41] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation, *Physical Review Letters* 82(12) (1999) 2544.
- [42] H. ZENASNI, ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER, 2014.
- [43] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *The Journal of Chemical Physics* 124(3) (2006) 034108.
- [44] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* 27(15) (2006) 1787-1799.
- [45] F. Neese, A critical evaluation of DFT, including time-dependent DFT, applied to bioinorganic chemistry, *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* 11(6) (2006) 702-711.
- [46] M. Orio, D.A. Pantazis, F. Neese, Density functional theory, *Photosynthesis research* 102(2-3) (2009) 443-453.
- [47] J. Hubbard, Electron correlations in narrow energy bands, *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, 1963, pp. 238-257.
- [48] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Physical Review B* 44(3) (1991) 943.
- [49] I.I. Sobelman, *Atomic spectra and radiative transitions*, Springer Science & Business Media 2012.
- [50] I. Souza, N. Marzari, D. Vanderbilt, Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands, *Physical Review B* 65(3) (2001) 035109.
- [51] M. Subramanian, M. Crawford, R. Harlow, T. Ami, J. Fernandez-Baca, Z. Wang, D. Johnston, Sr₂RhO₄ and Sr₂IrO₄: Structural and magnetic studies of 4d and 5d transition metal analogs of La₂CuO₄, *Physica C: Superconductivity* 235 (1994) 743-744.
- [52] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals* (Academic, New York, 1970), Google Scholar (1969) 106.
- [53] C. Martins, *Couplage Spin-Orbite et Interaction de Coulomb dans l'Iridate de Strontium Sr₂ IrO₄*, Ecole Polytechnique, 2011.
- [54] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley 2005.
- [55] F. Bloch, Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern, *Zeitschrift für physik* 52(7-8) (1929) 555-600.
- [56] H. Khelifa, *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNca₃*, Setif, 2013.
- [57] H. Hellmann, *Einführung in die quantenchemie: Texte imprimé*, F. Deuticke 1937.
- [58] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Physical Review* 57(12) (1940) 1169.
- [59] M. Dolg, Effective core potentials, *Modern methods and algorithms of quantum chemistry* 1 (2000) 479-508.

- [60] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical Review B* 41(11) (1990) 7892-7895.
- [61] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Physical Review B* 50(24) (1994) 17953.

CHAPITRE II

Méthode FP-LAPW et code Wien2k

II.1. Introduction:

Le calcul des propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux peut être effectué avec une variété de méthodes, du classique aux approches de la mécanique quantique, qui ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces techniques sont basées sur des méthodes de calcul qui appartiennent à trois catégories:

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

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

- a. Le traitement des effets d'échange et de corrélation: la méthode de *Hartree-Fock* est basée sur une description de la fonction d'onde avec un déterminant de *Slater*, et traite l'échange exactement mais ne tient pas les effets de corrélation. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche alternative dans laquelle les effets d'échange et de corrélation sont traités par un schéma combiné et approximatif.

- b. Essentiellement, toutes les méthodes utilisent un schéma de combinaison linéaires d'orbitales atomiques mais avec une base différente. Quelques unes utilisent des orbitales Gaussiennes ou des orbitales de Slater (GTOs ou STOs), d'autres utilisent des ondes planes. La forme explicite des fonctions d'onde dépend des bases choisies, elles peuvent être des pseudo-fonctions ou des fonctions d'onde tout électrons.
- c. La forme du potentiel: les schémas qui n'utilisent aucune approximation dans la forme du potentiel sont appelés les schémas à potentiel total;
- d. les effets relativistes: si le solide contient des éléments lourds, les effets relativistes ne peuvent être négligés. Des schémas scalaires sont souvent utilisés pour décrire l'expansion des différentes orbitales mais omit le couplement spin-orbite qui peut être inclus. Pour les éléments très lourds, il est nécessaire de résoudre les équations de *Dirac*, qui contiennent tout ces termes.

Ces méthodes nous permettent de faire un calcul de structure de bandes d'énergie, d'où la détermination des propriétés électroniques d'un matériau donné, à partir de la largeur du gap et la position du niveau de fermi.

L'amélioration la plus importante qui a été faite dans les approches du premier principe, a été le récent développement de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total "FP-LAPW". Cette méthode qui est utilisée dans notre étude, est l'une des plus exactes en ce qui concerne le calcul de la structure électronique des solides, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Afin de décrire la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW, nous allons remonter à ses origines en décrivant la méthode LAPW après avoir revu celle d'APW. Parmi les méthodes basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), on peut citer:

II. 2.Méthode des ondes planes:

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

$$H\varphi_m = \epsilon_m \varphi_m \quad (\text{II-1})$$

Deux difficultés majeures doivent être surmontées: les fonctions d'onde φ_m , et les énergies ϵ_m , deux problèmes doivent être résolus pour un grand nombre d'électrons et pour une base infinie. Les deux problèmes peuvent être surmontés en développant les calculs sur des systèmes périodiques comme dans le cas des cristaux parfaits. On peut alors exprimer la fonction d'onde du système grâce au théorème de Bloch qui stipule que dans tout matériau périodique, toute fonction propre de l'Hamiltonien peut s'écrire sous forme du produit d'une fonction ayant la périodicité du réseau et d'une onde plane [1]:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

On peut citer d'autres avantages des ondes planes:

- Il n'y'a pas de problème de superposition de base, puisque les ondes planes décrivent de façon uniforme l'espace;
- Elles permettent l'usage massif des transformées de Fourier rapides (*Fast Fourier Transformation*), ce qui leur confèrent une grande efficacité d'utilisation, puisque ce type d'opération est implanté sur la plupart des machines avec un haut degré d'optimisation. .
- La convergence des calculs sur les propriétés physiques obtenues peut être contrôlées, tout simplement, en augmentant le nombre d'onde plane.
- Puisque l'onde plane ne dépend pas de la position atomique, les forces F_i agissent sur les atomes peuvent être facilement calculées par le théorème de Hellmann-Feynman [4] , $F_i = - \left\langle \phi \left| \frac{\partial H}{\partial R_i} \right| \phi \right\rangle$.

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

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

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

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

En 1937, Slater expose la méthode APW (**A**ugmented **P**lane **W**ave) dans son article [5]. Selon cette approximation, au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques MT de rayon R_α . [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$], et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$]. En conséquence, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes [6] selon la région considérée:

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

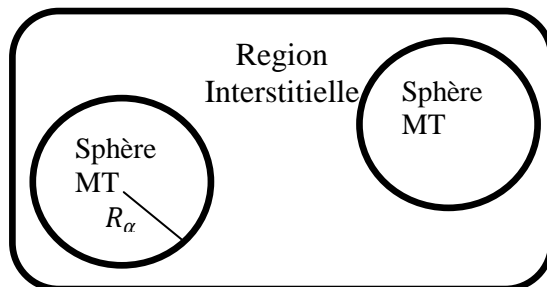


Figure II.1. Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

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

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

Où, R_α représente le rayon de la sphère MT, Ω : Le volume de la cellule de base du réseau. C_G et A_{lm} : les coefficients du développement en Harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de la partie radiale de l'équation de Schrödinger, qui s'écrit sous la forme:

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

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

Les fonctions radiales de tous les états du cœur, déterminés par (II.6), sont orthogonales, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [7] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-7})$$

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

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.6) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de *Schrödinger* lorsque le potentiel est constant. Pour assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}(\vec{r})$ à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

Ainsi, après quelques calculs algébriques, ces coefficients sont ainsi exprimés par la relation suivante :

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

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

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II-8). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par *Koelling* [8] et par *Andersen* [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{K})$ à l'intérieur des sphères

par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

II.4. Méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (FP-LAPW)

II.4.1 Introduction

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

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

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

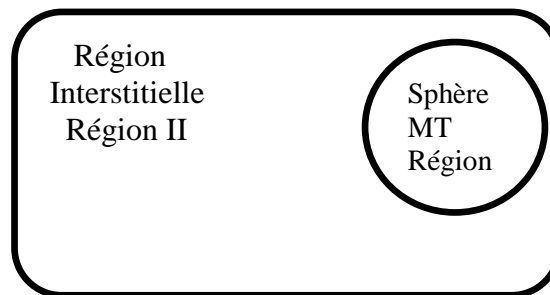


Figure II.2- Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et région interstitielle (II)

II.4.2 Principe de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW):

Plusieurs modifications ont été proposées par *Bross* et al (1970), dans les quelles les fonctions radiales multiples sont choisies pour avoir la même dérivée logarithmique. Ces derniers sont adaptés aux ondes planes avec la condition que la

valeur de la fonction d'onde et sa dérivée doivent être continues. Cette approche, qui a de fortes similarités à la méthode (LAPW), permet la détermination de toutes les bandes d'énergie avec une diagonalisation unique.

Koelling [8] a proposé une alternative dans laquelle deux fonctions radiales sont utilisées et 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 premières dérivées. Anderson en 1975 [7] a étendu le travail fait par *Koelling* et *Arbman* [9], en proposant une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continues par adaptation de la fonction radiale, et sa dérivée avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode (APW) en fournissant ainsi une méthode de structures de bandes flexible et exacte. C'est ce qu'on appelle la méthode (LAPW).

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

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

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

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

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

II.4.2.2. Développement en orbitales locales:

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [14]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [15, 16] et les métaux de transition [17, 18]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.4.3. Méthode LAPW+LO

Dans notre cas le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes des bandes avec une seule fenêtre d'énergie. *Singh* [19] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO:

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

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

II.4.4. Méthode APW+lo:

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

Récemment, une approche alternative est proposée par *Sjösted et al* [20] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens, APW+lo combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

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

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

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

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [21].

II.4.5. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [22] les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_l(r)$ et leur dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition:

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

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

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

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

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

$O((E - E_l)^2)$ Représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode FP-LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent la précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré

cet ordre d'erreur, les fonctions LAPWs forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

Takeda [23] a proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_{li} de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode FP-LAPW standard pour $N=2$ et E_{i1} proche de E_{i2} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. *Singh* [24] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cutoff des ondes planes.

II.4.6. Construction des fonctions radiales:

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

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

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du Cutoff du moment angulaire l_{max} et pour la représentation du cutoff G_{max} des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon R_α . une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que $R_\alpha G_{max} = l_{max}$, ce qui est réalisé en pratique

puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour $R_\alpha G_{max}$ compris entre 7 et 9.

II.4.7. Fonctions radiales non relativistes:

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

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

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

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

Ayant été appliquée. La dérivée par rapport à l'énergie E_l est:

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

Les solutions radiales doivent être normalisées dans la sphère MT.

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

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

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II-19})$$

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

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

La fonction \dot{U}_l est normalisée,

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

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

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

Avec

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

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

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

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

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

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

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

Les deux premières options sont les plus utilisées et seront exposées par la suite. La dernière n'est pas disponible dans tous les programmes et elle n'a été appliquée, à notre connaissance, que par *Goedecker* [25].

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

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

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

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

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

$$\psi(k_n) = \sum [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II-27})$$

Dans cette équation, Ω est le volume de la cellule, k le vecteur d'onde, K_n un vecteur du réseau réciproque. A l'opposé du formalisme de la méthode APW standard,

dans laquelle l'énergie E_l suivant la valeur du moment angulaire. La condition aux limites à la surface de la sphère Muffin-Tin permet d'utiliser un développement en ondes planes de *Rayleigh*.

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

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

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

$$a_l(k_n) = \dot{U}_{lj_l}(n) - \ddot{U}'_{lj_l}(n) \quad (\text{II-30})$$

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

$$b_l(k_n) = U'_{lj_l}(n) - U_{lj_l}(n) \quad (\text{II-32})$$

II.4.9. Détermination des potentiels:

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

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

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

La méthode de résolution dite de la «pseudo-charge» due à Hamann [22] et Weinert [26], est basée sur deux observations:

1. -La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
2. Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multipole de la charge à l'intérieur de la sphère.

II.5. Code Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha*, *Schwarz* et leurs collaborateurs [27]. Ce code a

permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [28], les minéraux [29], les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [32].

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

II.5.1 Initialisation :

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

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

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

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

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

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

II.5.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

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

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

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

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

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

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

II.5.3 Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

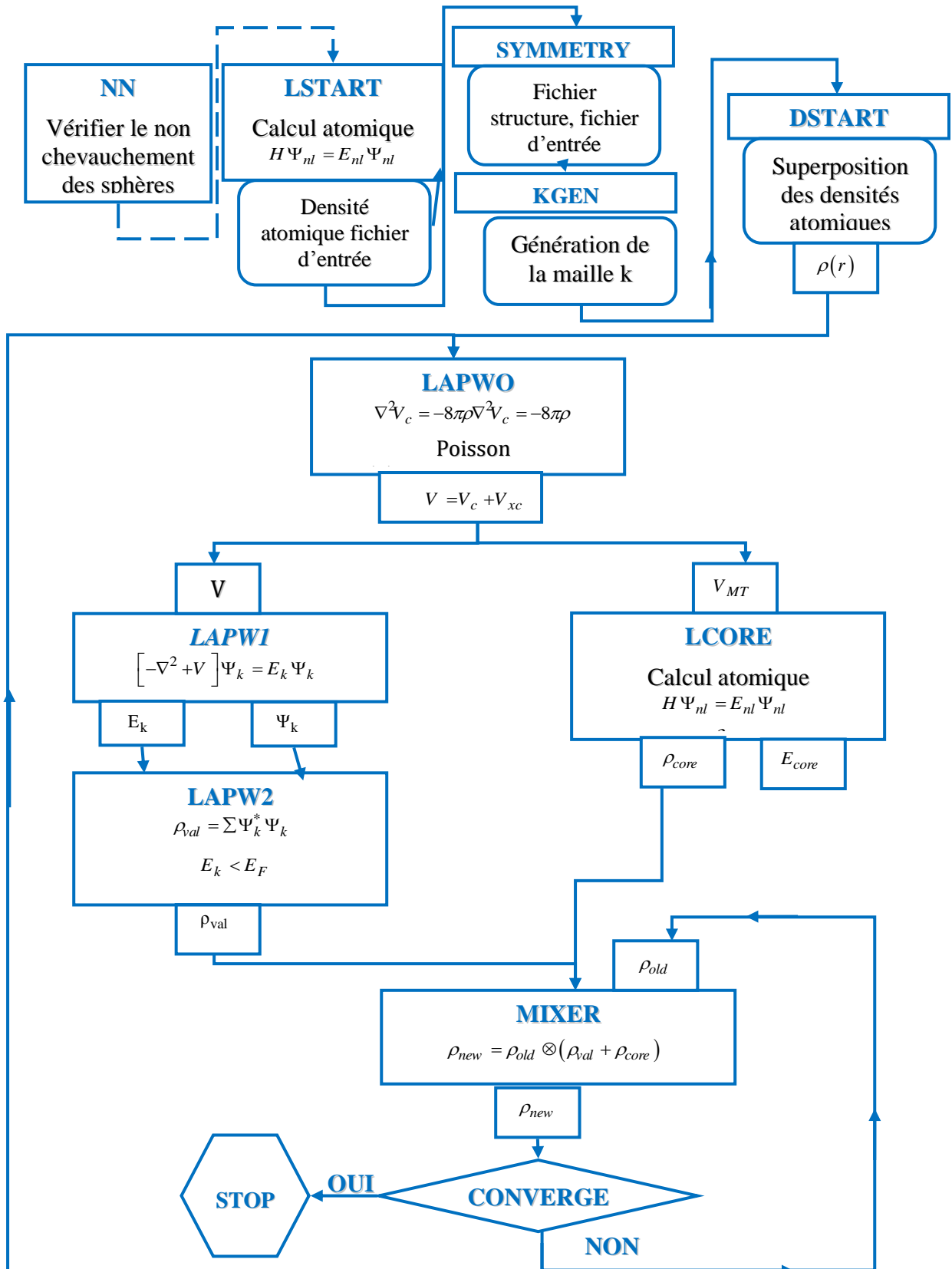


Figure II.3 : Organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références

- [1] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid state physics (holt, rinehart and winston, new york, 1976), Google Scholar 403 (2005).
- [2] D. Chadi, DJ Chadi and ML Cohen, Phys. Rev. B 8, 5747 (1973), Phys. Rev. B 8 (1973) 5747.
- [3] A. MacDonald, Comment on special points for Brillouin-zone integrations, Physical Review B 18(10) (1978) 5897.
- [4] R. Feynman, RP Feynman, Phys. Rev. 56, 340 (1939), Phys. Rev. 56 (1939) 340.
- [5] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, Physical review 51(10) (1937) 846.
- [6] T. Loucks, Augmented plane wave method, Benjamin, New York, 1967.
- [7] O.K. Andersen, OK Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975), Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [8] D.D. Koelling, Symmetrized relativistic augmented-plane-wave method: Gray tin and the warped muffin-tin potential, Physical review 188(3) (1969) 1049.
- [9] D. Koelling, G. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, Journal of Physics F: Metal Physics 5(11) (1975) 2041.
- [10] D. Hamann, DR Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979), Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Computer Physics Communications 59(2) (1990) 399-415.
- [12] L. Mattheiss, D. Hamann, Linear augmented-plane-wave calculation of the structural properties of bulk Cr, Mo, and W, Physical Review B 33(2) (1986) 823.
- [13] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, Physical Review B 24(2) (1981) 864.
- [14] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, Physical Review B 12(8) (1975) 3060.
- [15] D. Singh, Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd, Physical Review B 44(14) (1991) 7451.
- [16] S. Goedecker, K. Maschke, Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials, Physical Review B 42(14) (1990) 8858.
- [17] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, Physical Review B 43(2) (1991) 1441.
- [18] D. Singh, K. Schwarz, P. Blaha, Electric-field gradients in YBa₂Cu₃O₇: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions, Physical Review B 46(9) (1992) 5849.
- [19] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, Physical Review B 43(8) (1991) 6388.
- [20] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid state communications 114(1) (2000) 15-20.

- [21] G.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, *Physical Review B* 64(19) (2001) 195134.
- [22] D. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Physical Review Letters* 42(10) (1979) 662.
- [23] T. Takeda, Linear methods for fully relativistic energy-band calculations, *Journal of Physics F: Metal Physics* 9(5) (1979) 815.
- [24] D.J. Singh, Introduction to the LAPW Method, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Springer 1994, pp. 35-43.
- [25] S. Goedecker, Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods, *Physical Review B* 47(15) (1993) 9881.
- [26] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *Journal of Mathematical Physics* 22(11) (1981) 2433-2439.
- [27] P. Blaha, Improved and updated Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey, *Comput. Phys. Commun* 59 (1990) 339.
- [28] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, *Physical Review B* 42(4) (1990) 2051.
- [29] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *American Mineralogist* 81(5-6) (1996) 545-549.
- [30] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Frustrated H-induced instability of Mo (110), *Physical Review Letters* 74(8) (1995) 1387.
- [31] X.-G. Wang, W. Weiss, S.K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, The hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(0001) surface: Evidence for domains of distinct chemistry, *Physical Review Letters* 81(5) (1998) 1038.
- [32] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Determination of the nuclear quadrupole moment of ^{57}Fe , *Physical Review Letters* 75(19) (1995) 3545.
- [33] P. Blaha, WIEN97, Vienna University of Technology, Version UNIX mise à jour et améliorée du code original WIEN, publié et déposé par Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey SB, *Comput. Phys. Commun* 59 (1997) 399.
- [34] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+ Local Orbital Program for Calculating Crystal Properties, WIEN2K 9 (2017).

CHAPITRE III

Généralités sur les composés Heusler

III.1. Introduction

Les aimants demi-métalliques ont attiré beaucoup d'attention au cours des deux dernières décennies en raison de leurs applications possibles en spintronique et en magnéto-électronique [1, 2]. L'ajout du degré de liberté de spin aux dispositifs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs présente plusieurs avantages tels que la non-volatilité, l'augmentation de la vitesse de traitement des données, la diminution de la consommation électrique et l'augmentation des densités d'intégration [3-5]. Dans les matériaux demi-métalliques, les deux bandes de spin présentent un comportement complètement différent. La bande de spin majoritaire montre le comportement métallique, et la bande de spin minoritaire présente un comportement semi-conducteur avec un écart au niveau de Fermi. L'existence de l'écart conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi et donc un courant entièrement polarisé en spin devrait être réalisable dans ces composés maximisant l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques [6, 7]. Bowen et al. ont observé un tel courant dans des tri-couches constitués de demi-métal $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ comme électrodes et d'une barrière de SrO_3 [8].

Les composés de Heusler [9] incorporent un grand nombre d'éléments magnétiques présentant divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'héli-magnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement lourd-fermionique [10-17]. Les premiers composés Heusler étudiés sont cristallisés dans la structure $L2_1$, constituée de 4 sous-réseaux de type fcc (voir **Figure III.1**). Ensuite, il a été découvert qu'il est possible de laisser l'un des quatre sous-réseaux inoccupé (structure $C1_b$). Ces derniers composés sont souvent appelés Half-Heusler ou simplement Heusler, tandis que les composés $L2_1$ sont connus sous le nom de composés Full-Heusler.

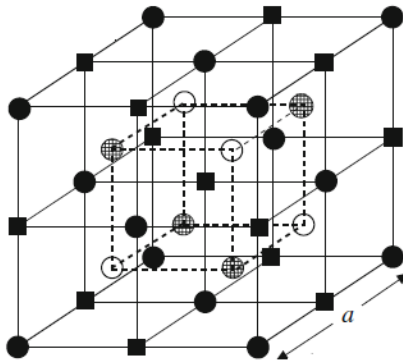
Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage $NiMnSb$ [18, 19], l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts considérables à la fois théorique et

expérimental [20]. En 1983, de Groot et ses collaborateurs [19] ont montré en utilisant des calculs de structure électronique des premiers principes que ce composé est en réalité demi-métallique, c'est-à-dire que la bande minoritaire est semi-conductrice avec un écart au niveau de Fermi E_F .

D'autres matériaux semi-métalliques connus à l'exception des alliages Half et full-Heusler [21-24] sont des oxydes (par exemple CrO_2 et Fe_3O_4) [25], des thymanites (par exemple $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$) [25], les doubles pérovskites (par ex. Sr_2FeReO_6) [26], les pyrites (p.ex. CoS_2) [27], les chalcogénures de métaux de transition (eg $CrSe$) et les pnictides (eg $CrAs$) dans les structures de zinc-blende ou de wurtzite [28-51], les chalcogénures d'euporium (par exemple EuN) [52], les semi-conducteurs magnétiques dilués (par exemple les impuretés Mn dans Si ou $GaAs$) [53, 54] et les ferromagnétiques comme $CaAs$ [55].

Bien que les couches minces de CrO_2 et $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ aient été vérifiées pour présenter une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi à basse température [25, 56], les alliages Heusler restent attrayants pour des applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin [57], spinfilters [58], jonctions tunnel [59], ou dispositifs GMR [60, 61] en raison de leur température de Curie relativement élevée par rapport à ces composés [10].

Dans ce chapitre, nous présentons une étude des propriétés électroniques et magnétiques de base des alliages demi-métalliques Heusler. En analysant les résultats ab-initio, en utilisant la théorie de groupe et des modèles simples, nous expliquons l'origine de gap dans les alliages Half- et full-Heusler, ce qui est fondamental pour comprendre leurs propriétés électroniques et magnétiques. Pour les deux familles de composés, le moment magnétique total de spin varie avec le nombre d'électrons de valence, ouvrant ainsi la voie à de nouveaux alliages Heusler demi-métalliques avec les propriétés magnétiques souhaitées comme les quaternaires ferromagnétiques demi-métalliques, les antiferromagnétiques demi-métalliques, les aimants magnétiques. semi-conducteurs, y compris les semiconducteurs spin-gapless.



	●	○	■	⊗
Half-Heusler ($C1_b$) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler ($L2_1$) : X_2YZ	X	Y	X	Z
Quaternary Heusler : $(XX')YZ$	X	Y	X'	Z
Inverse Heusler (XA) : X_2YZ	X	X	Y	Z

Figure III.1 Représentation schématique des différentes structures des composés semi et full-Heusler. Dans tous les cas, la structure est caractérisée par l'interpénétration des sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc).

III.2. Composés Half-Heusler

En principe, les composés Half-Heusler forment une famille des composés ternaires semi-conducteurs classiques à couche électronique totalement remplie qui cristallisent dans une structure zinc blende (ZnS -type), tel que le composé $GaAs$. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les lacunes octaédriques dans la structure de type ZnS . Ce fait mène automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type $NaCl$ caractérisé par une interaction de liaison ionique. La relation entre ces différents réseaux cristallins est représentée sur la **figure III.2**. En plus des composés à 8 électrons de valence, qui sont généralement appelés « phases de Nowotny-Juza » [62-64], il y'a des semi-conducteurs in-conventionnels à 18 électrons. Ces matériaux contiennent des éléments de transition avec couche d presque totalement remplie qui est ajoutée au nombre d'électrons de valence ce qui donne, à nouveau, une configuration électronique avec couche de valence totalement remplie et des propriétés de semi-conducteur.

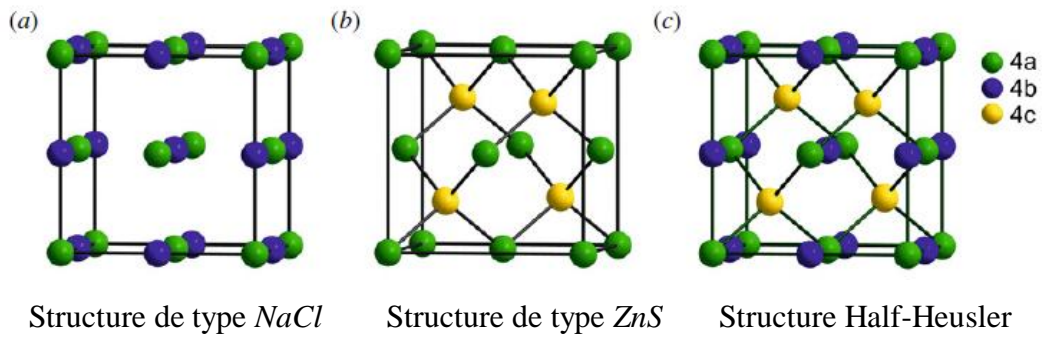


Figure III.2 Matériaux Half-Heusler obtenus en combinant une structure de type *NaCl* avec une structure de type *ZnS*.

Pour comprendre les propriétés de ces matériaux, l'attribution correcte des positions atomiques dans la structure cristalline est nécessaire. Dans cette partie, nous nous intéressons particulièrement à ce sujet exigeant. Généralement, les phases Half-Heusler cristallisent dans une structure non centro-symétrique correspondant au groupe spatial $F\bar{4}3m$ (n°216). Dans cette structure, les atomes des positions Wyckoff $4a(0,0,0)$ et $4b(1/2,1/2,1/2)$ forment le sous-réseau ionique de type *NaCl*, tandis que les atomes sur les positions $4a$ et $4c(1/4,1/4,1/4)$ construisent le sous-réseau covalent de type *ZnS*. *MgCuSb* est un exemple de l'arrangement atomique «normal» que l'on peut trouver dans la plupart des composés Half-Heusler. L'élément le plus électro-négatif *Sb* et l'élément le plus électro-positif *Mg* forment le sous-réseau de type *NaCl*, et le sous-réseau de type *ZnS* est construit par l'élément avec l'électro-négativité intermédiaire et l'élément *Sb* le plus électro-négatif.

Par conséquent, les éléments les plus électro-négatifs et les plus électro-positifs se corré-ent avec l'atome ayant l'électro-négativité intermédiaire formant une structure cubique idéale idéal. Tandis que le composé Half-Heusler prototype *MgAgAs* cristallise avec un arrangement atomique différent [65]. Dans ce composé, l'élément le plus électro-positif *Mg* et l'atome avec l'électro-négativité intermédiaire *Ag* construisent la sous-structure du type *NaCl*, tandis que *Ag* et l'élément le plus électro-négatif *As* forment le sous-réseau covalent *ZnS*. Le plus stable arrangement atomique dépend à la fois de la différence de taille entre les atomes et de l'interaction interatomique [66]. En général, on peut affirmer que la structure de type *ZnS* est formée par les deux atomes

les plus électronégatifs: cependant, il faut faire très attention à la détermination des atomes de la structure $NaCl$, car il existe deux possibilités différentes.

III.2.1. Origine du gap des alliages Half-Heusler

L'inspection de la densité d'états des composés ferromagnétiques Half-Heusler XYZ montre que DOS proche du gap est dominé par les états d : dans la bande de valence par une hybridation liante avec une grande incorporation de l'atome X, et dans la bande de conduction par une hybridation anti-liante avec une grande incorporation de l'atome Y (voir **Figure III.3**). Alors, Le gap provient de forte hybridation des orbitales d des métaux de transition à forte et faible valence. Par conséquent, l'origine du gap est quelque peu similaire à celui des composés semi-conducteurs comme $GaAs$ qui est imposée par l'hybridation des états sp inférieurs en As avec les états énergétiquement plus élevés $Ga-sp$. Il est à noter que, dans la structure $C1_b$, les sous-réseaux des atomes X et Y forment une structure Zinc-blende qui est importante dans la formation du gap. La seule différence, par rapport à $GaAs$, est que les orbitales $5d$, c'est-à-dire $3t_{2g}$ et $2e_g$, sont impliquées dans l'hybridation, au lieu de 4 orbitales sp^3 dans les composés semi-conducteurs. Le gap demi-métallique des composés de structure $C1_b$ est normalement une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi, avec le maximum de la bande de valence au point Γ and et le minimum de la bande de conduction au point X.

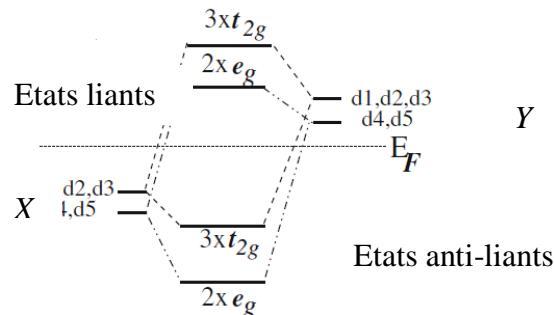


Figure III.3 : Illustration schématisée de l'origine du gap dans la bande minoritaire dans les alliages Half-Heusler et dans les composés semiconducteurs: Les niveaux d'énergie inférieurs des hybrides liants sont séparés des niveaux d'énergie des hybrides anti-liants par un gap, autant que les états liants sont occupés. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons $d1$, $d2$ et $d3$ pour désigner respectivement les orbitales d_{xy} , d_{yx} et d_{zx} , et $d4$, $d5$ pour les orbitales d_{r2} , d_{x2-y2}

III.2.2 Rôle des éléments sp

Si les éléments sp ne sont pas responsables de l'existence de gap, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heusler et la stabilité structurelle de la structure CI_b . L'atome de sp est très important pour la stabilité structurelle des alliages Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques $NiMn$ et $PtMn$ à structure zinc-blende existent réellement, car les alliages métalliques préfèrent des structures fortement coordonnées comme fcc, bcc, hcp etc. Les éléments sp sont donc décisifs pour la stabilité des composés CI_b . Un éclaircissement détaillé des liaisons dans ces composés a été récemment publiée par Nanda et Dasgupta[67].

III.2.3 Performance de la règle de Sater-Pauling

Le moment magnétique de spin total en μ_B est juste la différence entre le nombre d'états occupés par les électrons de spin-up et les états occupés par ceux de spin-down. Cependant, le moment total des alliages Heusler demi-métalliques de structure CI_b suit la règle simple: $M_t = Z_t - 18$, où Z_t est le nombre total d'électrons de valence. En bref, le nombre total d'électrons Z_t est donné par la somme du nombre d'électrons de spin-up et de spin-down, tandis que le moment total M_t est donné par la différence :

$$Z_t = N \uparrow + N \downarrow, \quad M_t = N \uparrow - N \downarrow \Rightarrow M_t = Z_t - 2N \downarrow \quad (\text{III-1})$$

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

$$M_t = Z_t - 18 \quad (\text{III-2})$$

III.3. Composés Full-Heusler

Les « Full-Heusler » ont la formule X_2YZ . Ils font partie d'une grande famille de part la multitude de compositions différentes possibles (**Figure III.4**).

Nombre atomique

Élément

Electronégativité

Full Heusler (X_2YZ)

Half Heusler (XYZ)

1 H 2.20																	2 He
3 Li 0.98	4 Be 1.57											5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne
11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.61	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar
19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 3.00
37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.60	42 Mo 2.16	43 Tc 1.90	44 Ru 2.20	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.10	53 I 2.66	54 Xe 2.60
55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57-71 LANTHANOÏDES	72 Hf 1.30	73 Ta 1.50	74 W 1.70	75 Re 1.90	76 Os 2.20	77 Ir 2.20	78 Pt 2.20	79 Au 2.40	80 Hg 1.90	81 Tl 1.80	82 Pb 1.80	83 Bi 1.90	84 Po 2.00	85 At 2.20	86 Rn
87 Fr 0.70	88 Ra 0.90	89-103 ACTINOÏDES															
LANTHANOÏDES																	
57 La 1.10	58 Ce 1.12	59 Pr 1.13	60 Nd 1.14	61 Pm 1.13	62 Sm 1.17	63 Eu 1.20	64 Gd 1.20	65 Tb 1.10	66 Dy 1.22	67 Ho 1.23	68 Er 1.24	69 Tm 1.25	70 Yb 1.10	71 Lu 1.27			
ACTINOÏDES																	
89 Ac 1.10	90 Th 1.30	91 Pa 1.50	92 U 1.70	93 Np 1.30	94 Pu 1.28	95 Am 1.13	96 Cm 1.28	97 Bk 1.30	98 Cf 1.30	99 Es 1.30	100 Fm 1.30	101 Md 1.30	102 No 1.30	103 Lr 1.30			

Figure III.4 : Répartition des éléments formant les alliages Heusler dans le tableau périodique

Les Heusler cristallisent dans une maille cubique. Les trois différents éléments chimiques X , Y , et Z s'arrangent sur un réseau cubique comportant 4 sites cristallographiques différents. L'atome X se trouve sur les sites c que l'on peut différencier en deux autres sites $c1$ et $c2$ qui s'alternent périodiquement (le site $c2$ est présent uniquement pour les Full-Heusler, il est vacant pour les Half-Heusler), l'atome Y sur les sites b et l'atome Z sur les sites a de la structure $L2_1$ (Figure III.5) qui correspond à la structure plus ordonnée (pour Half-Heusler, on parle de structure cristallographique CI_b). Il s'agit de quatre réseaux cubiques faces centrées interpénétrés occupés chacun par un élément chimique. Elle peut être également vue comme une maille cubique centrée, dont le paramètre de maille est deux fois plus petit que la maille globale, formée par des atomes X et en son centre, on y trouve, une fois sur deux, l'élément Y ou Z (Figure III.5).

Les alliages full Heusler ont été les premiers composés synthétisés [68-70]. Dans un article pionnier, Kübler et al ont étudié les mécanismes stabilisant le

ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme de ces composés [71]. Les groupes de recherche japonais ont été les premiers qui prédisent l'existence de la demi-métallicité des composés full-Heusler en utilisant les calculs ab-initio de la structure électronique: Ishida et ses collaborateurs ont étudié les composés Co_2MnZ , où Z représente Si et Ge [72-74], et Fujii et ses collaborateurs ont étudié les composés Fe_2MnZ [75]. Mais Brown et al [76], en utilisant des mesures de diffraction de neutrons polarisées, ont montré qu'il existe une petite densité d'états dans la voie de spin minoritaire au niveau de Fermi au lieu d'un gap absolu qui est en accord avec les calculs ab-initio de Kübler et al pour les composés Co_2MnAl et Co_2MnSn [71].

Les composés Full-Heusler sont devenus très populaires pour des applications potentielles et plusieurs groupes ont réussi à développer les couches minces Co_2MnGe et Co_2MnSi [77-85]. Geiersbach et ses collaborateurs ont développé des couches minces (110) de Co_2MnSi , Co_2MnGe et Co_2MnSn en utilisant une graine métallique sur un substrat MgO (001) [86, 87] et ont étudié les propriétés de transport de multicouches de ces composés avec des métaux normaux[88].

Mais comme Picozzi et al. et Galanakis et al. ont montré que les interfaces de telles structures ne sont pas demi-métalliques [89-93]. Bien que la structure cubique et le ferromagnétisme de ces composés soient particulièrement stables [89-91], il a été démontré que les défauts et les lacunes peuvent conduire à la perte du caractère demi-métallique [92-101], bien qu'un faible degré de désordre puisse conduire à ferrimagnétisme demi-métallique au lieu du ferromagnétisme [102, 103]. Enfin, Kämmerer et ses collaborateurs ont réussi à construire des jonctions tunnel magnétiques à base de Co_2MnSi [104, 105]. Des expériences similaires ont été entamées par Inomata et ses collaborateurs en utilisant l'alliage $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$ comme électrode magnétique [106, 107].

III.3.1. Origine de gap du gap des alliages Full-Heusler

Comme dans les alliages Half-Heusler, les quatre bandes sp sont situées très loin au dessous du niveau de Fermi et ne sont pas donc pertinentes pour le gap, le gap dépend seulement de l'hybridation des 15 d de l'atome Y et des deux atomes de X . Notons que les atomes X forment un réseau cubique simple et que les atomes Y (et les

atomes Z) occupent les sites d'une structure fcc et ont 8 atomes X comme les plus proches voisins. Bien que la distance entre les atomes X soit une distance de second voisin, l'hybridation entre ces atomes (X) est qualitativement très importante. Par conséquent, nous commençons par l'hybridation entre ces atomes X qui est schématisée sur la **Figure III.5**. Les orbitales $5d$ sont divisés en deux états dégénérés $d_{r^2}, d_{x^2-y^2}$ et le triplet d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} . Ces orbitales peuvent seulement combiner avec ceux de l'autre atome X formant des hybridation liantes notées e_g (où t_{2g}) et des orbitales anti-liantes notées e_u (où t_{1u}). Puis, on considère l'hybridation de ces orbitales $X-X$ avec les orbitales d de Y . Comme nous le montrons dans la partie droite de la **figure III.5**, les orbitales e_g dégénérées s'hybrident avec les d_{r^2} et $d_{x^2-y^2}$ du Y qui se transforment également avec la même représentation. Ils créent un état lié dégénéré deux fois e_g qui est très faible énergétiquement, et un état anti-liant inoccupé au dessus de niveau de Fermi. Les orbitales $3 \times t_{2g}$ de $X-X$ se combinent avec $d_{xy,yz,xz}$ de l'atome Y et créent 6 nouvelles orbitales, dont 3 sont liantes et occupées et les 3 autres sont anti-liantes ayant une énergie plus élevée. Enfin, les orbitales $2 \times e_u$ et $3 \times t_{1u}$ de $X-X$ ne peuvent se combiner avec aucune des orbitales d de Y car aucune de ces orbitales ne se transforme avec les représentations u et elles sont aussi orthogonales aux états e_u et t_{1u} de $X-X$. Concernant les atomes Y , leurs états sont donc anti-liants les états t_{1u} sont au dessous de niveau de Fermi et sont occupés tandis que les états e_u sont juste au dessus de niveau de Fermi. Ainsi, au total, 8 d-bandes minoritaires sont remplies et 7 sont vides.

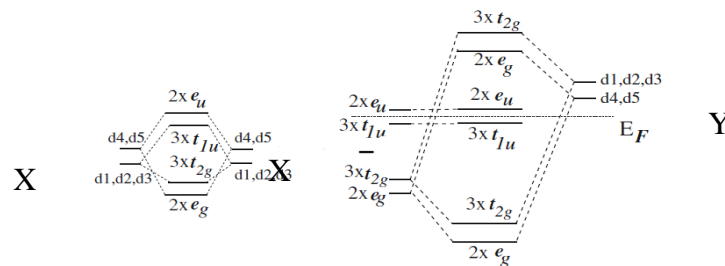


Figure III.5 Illustration schématique du gap dans la bande minoritaire dans les alliages Full-Heusler. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons $d1, d2$ et $d3$ pour désigner respectivement les orbitales d_{xy}, d_{yz} et d_{xz} , et $d4, d5$ pour les orbitales $d_{r^2}, d_{x^2-y^2}$

Par conséquent, les 5 bandes liantes *Co-Mn* sont occupées et toutes les 5 bandes anti-liantes *Co-Mn* sont vides, et le niveau de Fermi se situe entre les 5 bandes *Co* non-liantes, de sorte que les trois bandes t_{1u} sont occupées et les deux bandes e_u sont vides. Le moment magnétique maximal des alliages Full Heusler est donc de $7 \mu_B$ par maille élémentaire, ce qui est obtenu si tous les états majoritaires d sont occupés.

III.3.2 Performance de la règle de Slater-Pauling des alliages Full Heusler :

Comme nous l'avons déjà mentionné, le moment maximal d'un alliage Full Heusler est de sept μ_B et devrait se produire lorsque tous les états 15 d sont occupés qui est semblable à un alliage Half-Heusler dont le moment maximal est de $5 \mu_B$. Cependant cette limite est difficile à atteindre, en raison de l'hybridation des états d avec des états sp vides des atomes de métaux de transition (voir **Figure III.5**). L'intensité d est transférée aux états situés au-dessus de E_F , qui sont très difficiles à occuper. Bien que dans le cas des alliages Half-Heusler, on puisse identifier des systèmes avec un moment de près de $5 \mu_B$, l'hybridation est beaucoup plus forte dans les alliages Full Heusler, de sorte qu'un moment total de $7 \mu_B$ semble impossible.

III.4 Composés Full Heusler inverse

À l'exception des composés Full Heusler étudiés dans Sect. III.3, il existe aussi les composés nommés ; Full-Heusler inverses. Ces derniers composés ont aussi la formule stœchiométrique X_2YZ , mais, leur valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que celle de Y . En conséquence, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite XA où X_a , où la séquence des atomes est $XXYZ$ et le prototype est Hg_2TiCu [108]. Plusieurs alliages Heusler inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de premiers principes de structure la électronique dans la littérature [108-118]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement favorable comparant à la structure $L2_1$ des composés Full-Heusler ordinaires où la séquence des atomes est $X-Y-X-Z$. les alliages Full Heusler inverses sont intéressants d'un point de vue application, car ils combinent un développement consistant sur les semi-conducteurs à grandes températures de Curie qui peuvent dépasser $1000 K$ comme dans le cas de Cr_2CoGa [119].

Dans [121], des calculs immenses de premiers principes ont été présentés sur les composés Full Heusler inverses ayant la formule stœchiométrique X_2YZ ($X=Sc, Ti, V, Cr, \text{ ou } Mn$), ($Z=Al, Si, \text{ ou } As$) et Y varie de Ti à Zn . Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants demi-métalliques.

L'apparition de la demi-métallicité est associée dans tous les cas au comportement Slater-Pauling du moment spin-magnétique total. On a montré que lorsque X est Sc ou Ti , le moment magnétique de spin total par unité de formule (ou cellule unitaire) en μ_B suit la règle $M_t = Z_t - 18$ où Z_t est le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unitaire. Si $X=Cr$ ou Mn , le moment magnétique total de spin suit la règle $M_t = Z_t - 24$, et si $X=V$, la forme de la règle de Slater-Pauling était spécifique. L'occurrence de ces règles peut être expliquée par l'interprétation d'hybridation des orbitales d des métaux de transition. En fait, lorsque X est Cr ou Mn , la situation est similaire aux composés Full Heusler ordinaires discutés ci-dessus, mais lorsque X est Sc ou Ti , le niveau de Fermi dans la structure de bande de spin minoritaire est situé en dessous des états t_{1u} non liés (Sect. III.3) conduisant à la règle Slater-Pauling $M_t = Z_t - 18$.

Enfin, une troisième variante de la règle de Slater-Pauling se produit, comme montré dans [120], lorsque X est Cr ou Mn et Y est Cu ou Zn . Dans ce cas, les états d de Cu ou Zn sont complètement occupés étant en énergie au dessous des états d de X , et les composés demi-métalliques suivent une règle $M_t = Z_t - 28$.

III.5. Composés Full-Heusler à base terres rares CeX_2In ($X=Ag, Cu, \text{ et } Au$):

Les alliages Heusler à base terres rares présentent un certain nombre de phénomènes intéressants et divers tels que la supraconductivité, la valence mixte et les transitions de phase magnétique. Les phases de Heusler se produisent avec des terres rares dans les systèmes suivants: RAg_2In [121], RAu_2In [122], RCu_2In [123] ainsi que dans certains RPd_2Sn [124]et RNi_2Sn [125].

En 1985, Felner [123] a investigué le comportement magnétique des composés RCu_2In ($R=La, Lu$) dans l'intervalle de température 2-300 K. Les composés RCu_2In

($R = Sm, Gd, Tb$ ou Dy) sont antiferromagnétiques à basse température. $LaCu_2In$ est paramagnétique et $LuCu_2In$ est diamagnétique.

Takayanagi et al [126] ont montré que le composé $CeCu_2In$ est un matériau à fermions lourds avec le coefficient de chaleur spécifique $\gamma = 1.41 J \cdot mol^{-1} K^{-2}$. En utilisant la résonance magnétique nucléaire de ^{63}Cu , Nakamura et al [127] ont montré que ce composé a deux températures de transitions antiferromagnétiques ($T_1 = 1.6 K$, $T_2 = 1.1 K$).

Les composés s'arrangent antiferromagnétiquement à basses températures. Cependant, il n'y a aucun type d'ordre antiferromagnétique a été observé dans les composés avec $R = Pr, Ho, Er$, ou Tm , au dessus $2 K$ [121]. Les mesures par diffraction de neutrons ont indiqué que $CeAg_2In$ est un antiferromagnétique avec un arrangement de moment magnétique de Ce du premier type (voir **Figure III.6 a**). A $T = 4.2 K$, Le moment se trouve égale à $0.97 (\mu_B)$ qui est le résultat d'une petite division CEF ($\Delta = 18 K$). Le diagramme de diffraction des neutrons de $NdAg_2 In$ à $T = 1.8 K$ montre quatre lignes supplémentaires qui ne peuvent pas être indexées de manière simple [128]. Le composé $PrAg_2In$ reste paramagnétique de type Van Vleck jusqu'à $1.5 K$. Dans ce cas, l'état fondamental est le doublet orbital non magnétique Γ_3 [128].

$CeAg_2In$ est un système de Kondo dans lequel Ce est trivalent et qui s'arrange antiferromagnétiquement à $T_N = 2.7 K$. Le composé $CeCu_2In$ a deux températures de Néel à $T_{N1} = 1.6 K$ et $T_{N2} = 1.1 K$ [126]. Dans le système $CeAg_{2-x}Cu_xIn$, la température de Néel augmente d'abord de $2.7 K$ pour $x = 0$ à $5.5 K$ pour $x = 1.5$. Elle chute ensuite en dessous de $1,5 K$ avec x croissant. $CeCu_2 In$ montre la naissance des fluctuations de valence et une grande résistivité de type Kondo [129].

Les composés $RAu_2 In$, avec $R = Gd, Tb, Dy$ ou Ho , sont antiferromagnétiques à basse température. À l'exception de $GdAu_2In$, les moments magnétiques mesurés à $T = 1,5 K$ et dans le domaine de température jusqu'à $15 K$ sont réduits par rapport aux valeurs d'ion libre gJ . Cette réduction se manifeste principalement aux deux extrémités de la série [130, 131]. La dépendance en température de la susceptibilité magnétique de

$CeAu_2In$ montre une anomalie à $T = 1,2K$ ce qui peut suggérer que cela marque la température de Néel [132].

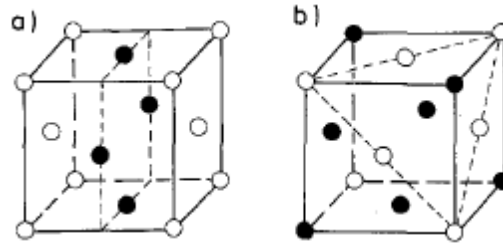


Figure III.6 : Structures magnétiques AFM des alliages Heusler à base terre rares : (a) type I, (b) type II.

Dans cette thèse, on s'intéresse aux composés Full Heusler à base Ce qui sont X_2CeAl ($X = Ag, Cu, et Au$), dont l'investigation de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques, et magnétiques, dans le cadre de la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2K, est présentée.

Références

- [1] I. Žutić, J. Fabian, S.D. Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Reviews of modern physics* 76(2) (2004) 323.
- [2] A. Hirohata, K. Takanashi, Future perspectives for spintronic devices, *Journal of Physics D: Applied Physics* 47(19) (2014) 193001.
- [3] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future, *Science* 294(5546) (2001) 1488-1495.
- [4] G.A. Prinz, Magneto-electronics, *Science* 282(5394) (1998) 1660-1663.
- [5] G.A. Prinz, Magneto-electronics applications, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200(1-3) (1999) 57-68.
- [6] J. De Boeck, W. Van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, G. Borghs, Technology and materials issues in semiconductor-based magneto-electronics, *Semiconductor Science and Technology* 17(4) (2002) 342.
- [7] J. De Boeck, W. Van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, G. Borghs, Hybrid epitaxial structures for spintronics, *Thin Solid Films* 412(1-2) (2002) 3-13.
- [8] M. Bowen, A. Barthélémy, M. Bibes, E. Jacquet, J. Contour, A. Fert, D. Wortmann, S. Blügel, Half-metallicity proven using fully spin-polarized tunnelling, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17(41) (2005) L407.
- [9] F. Heusler, F. Heusler, *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5, 219 (1903), *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903) 219.
- [10] P. Webster, K. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements, Part 2 (1988) 75-184.
- [11] K. Ziebeck, K. Neumann, Magnetic properties of metals, *Landolt-Börnstein, New Series, Group III* 32 (2001) 64-414.
- [12] J. Pierre, R. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. Kouacou, I. Karla, R. Currat, E. Lelievre-Berna, Properties on request in semi-Heusler phases, *Journal of Alloys and Compounds* 262 (1997) 101-107.
- [13] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, M. Kouacou, Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-Heusler phases as a function of valence electron concentration, *Journal of Physics: Condensed Matter* 10(5) (1998) 1013.
- [14] J. Toboła, J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds, *Journal of Alloys and Compounds* 296(1-2) (2000) 243-252.
- [15] J. Toboła, S. Kaprzyk, P. Pecher, Theoretical search for magnetic half - Heusler semiconductors, *physica status solidi (b)* 236(2) (2003) 531-535.
- [16] M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of full Heusler alloys by first - principles computational methods, *Journal of computational chemistry* 30(8) (2009) 1290-1299.
- [17] M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first - principles computational methods, *Journal of computational chemistry* 31(3) (2010) 612-619.
- [18] K. Watanabe, K. Watanabe, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 17, 220 (1976), *Trans. Jpn. Inst. Met.* 17 (1976) 220.

- [19] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters* 50(25) (1983) 2024.
- [20] H. Tuzcuoglu, Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl , Université Paris-Nord-Paris XIII, 2014.
- [21] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Physical Review B* 66(13) (2002) 134428.
- [22] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Physical Review B* 66(17) (2002) 174429.
- [23] M. Zhang, X. Dai, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, Z. Liu, J. Chen, J. Wang, G. Wu, Search for new half-metallic ferromagnets in semi-Heusler alloys NiCrM ($M = \text{P, As, Sb, S, Se}$ and Te), *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(46) (2003) 7891.
- [24] M. Zhang, Z.-H. Liu, H.-N. Hu, G.-D. Liu, Y.-T. Cui, G.-H. Wu, E. Brück, F.R. de Boer, Y.-X. Li, Half-metallic ferromagnetism in hypothetical semi-Heusler alloys NiV_2M ($M = \text{P, As, Sb, S, Se, and Te}$), *Journal of Applied Physics* 95(11) (2004) 7219-7221.
- [25] R. Soulen, J. Byers, M. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S. Cheng, P.R. Broussard, C. Tanaka, J. Nowak, J. Moodera, Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact, *Science* 282(5386) (1998) 85-88.
- [26] H. Kato, T. Okuda, Y. Okimoto, Y. Tomioka, K. Oikawa, T. Kamiyama, Y. Tokura, Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 ($A = \text{Sr, Ca}$; $M = \text{Mg, Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$), *Physical Review B* 69(18) (2004) 184412.
- [27] T. Shishidou, A. Freeman, R. Asahi, Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS_2 , *Physical Review B* 64(18) (2001) 180401.
- [28] I. Galanakis, Surface half-metallicity of CrAs in the zinc-blende structure, *Physical Review B* 66(1) (2002) 012406.
- [29] I. Galanakis, P. Mavropoulos, Zinc-blende compounds of transition elements with $\text{N, P, As, Sb, S, Se, and Te}$ as half-metallic systems, *Physical Review B* 67(10) (2003) 104417.
- [30] P. Mavropoulos, I. Galanakis, P. Dederichs, Multilayers of zinc-blende half-metals with semiconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(24) (2004) 4261.
- [31] S. Sanvito, N.A. Hill, Ground state of half-metallic zinc-blende MnAs , *Physical Review B* 62(23) (2000) 15553.
- [32] A. Continenza, S. Picozzi, W. Geng, A. Freeman, Coordination and chemical effects on the structural, electronic, and magnetic properties in Mn pnictides, *Physical Review B* 64(8) (2001) 085204.
- [33] B.-G. Liu, Robust half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrSb , *Physical Review B* 67(17) (2003) 172411.
- [34] B. Sanyal, L. Bergqvist, O. Eriksson, Ferromagnetic materials in the zinc-blende structure, *Physical Review B* 68(5) (2003) 054417.
- [35] W.-H. Xie, B.-G. Liu, D. Pettifor, Half-metallic ferromagnetism in transition metal pnictides and chalcogenides with wurtzite structure, *Physical Review B* 68(13) (2003) 134407.
- [36] W.-H. Xie, Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, D. Pettifor, Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides, *Physical Review Letters* 91(3) (2003) 037204.

- [37] Y.-Q. Xu, B.-G. Liu, D. Pettifor, Half-metallic ferromagnetism of MnBi in the zinc-blende structure, *Physical Review B* 66(18) (2002) 184435.
- [38] M. Zhang, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, Z. Liu, J. Wang, G. Wu, X. Zhang, L. Yan, H. Liu, Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CrBi and the stability of the half-metallicity of zinc-blende CrM (M= P, As, Sb, Bi), *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(29) (2003) 5017.
- [39] C. Fong, M. Qian, J. Pask, L. Yang, S. Dag, Electronic and magnetic properties of zinc blende half-metal superlattices, *Applied Physics Letters* 84(2) (2004) 239-241.
- [40] J. Pask, L. Yang, C. Fong, W. Pickett, S. Dag, Six low-strain zinc-blende half metals: An ab initio investigation, *Physical Review B* 67(22) (2003) 224420.
- [41] J.-C. Zheng, J.W. Davenport, Ferromagnetism and stability of half-metallic MnSb and MnBi in the strained zinc-blende structure: Predictions from full potential and pseudopotential calculations, *Physical Review B* 69(14) (2004) 144415.
- [42] H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, Material design of half-metallic zinc-blende CrAs and the synthesis by molecular-beam epitaxy, *Japanese Journal of Applied Physics* 39(11B) (2000) L1118.
- [43] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, Epitaxial growth of new half-metallic ferromagnet “zinc-blende CrAs” and the substrate temperature dependence, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 239(1-3) (2002) 269-271.
- [44] M. Mizuguchi, H. Akinaga, T. Manago, K. Ono, M. Oshima, M. Shirai, M. Yuri, H. Lin, H. Hsieh, C. Chen, Epitaxial growth of zinc-blende CrAs/GaAs multilayer, *Journal of Applied Physics* 91(10) (2002) 7917-7919.
- [45] M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, J. Okabayashi, H. Akinaga, T. Manago, M. Shirai, Thickness Dependence of Photoemission Spectra in Zinc-Blende CrAs, *Surface Review and Letters* 9(01) (2002) 331-334.
- [46] K. Nagao, M. Shirai, Y. Miura, Ab initio calculations of zinc-blende CrAs/GaAs superlattices, *Journal of Applied Physics* 95(11) (2004) 6518-6520.
- [47] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, H. Akinaga, Fabrication, magnetic properties, and electronic structures of nanoscale zinc-blende MnAs dots, *Journal of Applied Physics* 91(10) (2002) 8088-8092.
- [48] M. Shirai, Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal-doped GaAs, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 10(1-3) (2001) 143-147.
- [49] M. Shirai, Possible half-metallic ferromagnetism in zinc blende CrSb and CrAs, *Journal of Applied Physics* 93(10) (2003) 6844-6846.
- [50] J. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, H. Ohno, Room-temperature ferromagnetism in zincblende CrSb grown by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters* 79(17) (2001) 2776-2778.
- [51] J. Zhao, F. Matsukura, K. Takamura, D. Chiba, Y. Ohno, K. Ohtani, H. Ohno, Zincblende CrSb/GaAs multilayer structures with room-temperature ferromagnetism, *Materials Science in Semiconductor Processing* 6(5-6) (2003) 507-509.
- [52] M. Horne, P. Strange, W. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, H. Winter, The electronic structure of europium chalcogenides and pnictides, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(28) (2004) 5061.

- [53] A. Stroppa, S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors, *Physical Review B* 68(15) (2003) 155203.
- [54] H. Akai, Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In, Mn) As, *Physical Review Letters* 81(14) (1998) 3002.
- [55] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, N. Suzuki, New half-metallic materials with an alkaline earth element, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(48) (2004) S5639.
- [56] J.-H. Park, E. Vescovo, H.-J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan, Direct evidence for a half-metallic ferromagnet, *Nature* 392(6678) (1998) 794.
- [57] S. Datta, B. Das, Electronic analog of the electro - optic modulator, *Applied Physics Letters* 56(7) (1990) 665-667.
- [58] K. Kilian, R. Victora, Electronic structure of Ni₂MnIn for use in spin injection, *Journal of Applied Physics* 87(9) (2000) 7064-7066.
- [59] C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, Spin-polarized tunneling in a half-metallic ferromagnet, *Journal of Applied Physics* 86(11) (1999) 6239-6242.
- [60] J. Caballero, Y. Park, J. Childress, J. Bass, W.-C. Chiang, A. Reilly, W. Pratt Jr, F. Petroff, Magnetoresistance of NiMnSb-based multilayers and spin valves, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 16(3) (1998) 1801-1805.
- [61] C. Hordequin, J. Nozieres, J. Pierre, Half metallic NiMnSb-based spin-valve structures, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 183(1-2) (1998) 225-231.
- [62] R. Juza, F. Hund, Die Kristallstrukturen LiMgN, LiZnN, Li₃AlN₂ und Li₃GaN₂, *Naturwissenschaften* 33(4) (1946) 121-122.
- [63] R. Juza, F. Hund, Die ternären Nitride LiMgN und LiZnN. 16. Mitteilung über Metallamide und Metallnitride, *Zeitschrift für anorganische Chemie* 257(1 - 3) (1948) 1-12.
- [64] H. Nowotny, Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Cu (Ag)-As (Sb, Bi)-Mg, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391-394.
- [65] L. Calvert, P. Villars, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International: Materials Park, OH, USA (1991).
- [66] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in solid state chemistry* 39(1) (2011) 1-50.
- [67] B. Nanda, I. Dasgupta, Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15(43) (2003) 7307.
- [68] P. Webster, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32(6) (1971) 1221-1231.
- [69] K. Ziebeck, P. Webster, A neutron diffraction and magnetization study of Heusler alloys containing Co and Zr, Hf, V or Nb, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 35(1) (1974) 1-7.
- [70] J.C. Suits, New magnetic compounds with Heusler and Heusler-related structures, *Physical Review B* 14(9) (1976) 4131.
- [71] J. Kübler, A. William, C. Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Physical Review B* 28(4) (1983) 1745.
- [72] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, Band theory of Co₂MnSn, Co₂TiSn and Co₂TiAl, *Journal of Physics F: Metal Physics* 12(6) (1982) 1111.

- [73] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, Search for half-metallic compounds in Co_2MnZ ($Z = \text{IIIb, IVb, Vb}$ element), *Journal of the Physical Society of Japan* 64(6) (1995) 2152-2157.
- [74] S. Fujii, S. Sugimura, S. Asano, Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn}$), *Journal of Physics: Condensed Matter* 2(43) (1990) 8583.
- [75] S. Fujii, S. Ishida, S. Asano, A half-metallic band structure and Fe_2MnZ ($Z = \text{Al, Si, P}$), *Journal of the Physical Society of Japan* 64(1) (1995) 185-191.
- [76] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, K. Ziebeck, The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12(8) (2000) 1827.
- [77] F. Yang, C. Shang, C. Chien, T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, V. Nikitenko, V. Gornakov, A. Shapiro, R. Shull, Multistep magnetic switching in single-crystal (001) Co_2MnGe films, *Physical Review B* 65(17) (2002) 174410.
- [78] T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, Epitaxial growth and magnetic properties of single-crystal Co_2MnGe Heusler alloy films on GaAs (001), *Applied Physics Letters* 76(22) (2000) 3280-3282.
- [79] T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, Magnetic properties of single crystal Co_2MnGe Heusler alloy films, *Journal of Applied Physics* 87(9) (2000) 5463-5465.
- [80] T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, Magnetotransport properties of single crystal $\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{NM}/\text{Co}_2\text{MnGe}$ trilayers epitaxially grown on GaAs (001), *Journal of Applied Physics* 89(11) (2001) 7522-7524.
- [81] M. Raphael, B. Ravel, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, V. Harris, Magnetic, structural, and transport properties of thin film and single crystal Co_2MnSi , *Applied Physics Letters* 79(26) (2001) 4396-4398.
- [82] M. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. Willard, S. Cheng, B. Das, R. Stroud, K. Bussmann, J. Claassen, V. Harris, Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co_2MnSi , *Physical Review B* 66(10) (2002) 104429.
- [83] B. Ravel, M. Raphael, V. Harris, Q. Huang, EXAFS and neutron diffraction study of the Heusler alloy Co_2MnSi , *Physical Review B* 65(18) (2002) 184431.
- [84] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Chen, C. Chien, M. Zhang, J. Chen, Z. Liu, G. Wu, X. Zhang, Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb , *Physical Review B* 68(10) (2003) 104430.
- [85] Y. Chen, D. Basiaga, J. O'Brien, D. Heiman, Anomalous magnetic properties and Hall effect in ferromagnetic Co_2MnAl epilayers, *Applied Physics Letters* 84(21) (2004) 4301-4303.
- [86] U. Geiersbach, A. Bergmann, K. Westerholt, Structural, magnetic and magnetotransport properties of thin films of the Heusler alloys Cu_2MnAl , Co_2MnSi , Co_2MnGe and Co_2MnSn , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 240(1-3) (2002) 546-549.
- [87] U. Geiersbach, A. Bergmann, K. Westerholt, Preparation and structural properties of thin films and multilayers of the Heusler compounds Cu_2MnAl , Co_2MnSn , Co_2MnSi and Co_2MnGe , *Thin Solid Films* 425(1-2) (2003) 225-232.
- [88] K. Westerholt, U. Geiersbach, A. Bergmann, Exchange bias in $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Au}]_n$, $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cr}]_n$ and $[\text{Co}_2\text{MnGe}/\text{Cu}_2\text{MnAl}]_n$ multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257(2-3) (2003) 239-253.

- [89] S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, Spin injection at Heusler/semiconductor interfaces: First-principles determination of potential discontinuity and half-metallicity, *Journal of Applied Physics* 94(7) (2003) 4723-4725.
- [90] S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, First principles study of electronic and magnetic properties of Co₂MnGe/GaAs interfaces, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64(9-10) (2003) 1697-1701.
- [91] I. Galanakis, Towards half-metallic interfaces: Co₂CrAl/InP contacts, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(45) (2004) 8007.
- [92] I. Galanakis, Effect of surfaces and interfaces on the electronic, magnetic and gap-related properties of the half-metal Co₂MnSn, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* 7(2) (2010) 474-478.
- [93] I. Galanakis, High spin-polarization in ultrathin Co₂MnSi/CoPd multilayers, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 377 (2015) 291-294.
- [94] E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, P. Bruno, I. Galanakis, Exchange interactions and temperature dependence of magnetization in half-metallic Heusler alloys, *Physical Review B* 72(18) (2005) 184415.
- [95] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, Stability of ferromagnetism against doping in half-metallic alloys, *Journal of Applied Physics* 109(11) (2011) 113912.
- [96] K. Özdoğan, I. Galanakis, Effect of order on the half-metallic gap in Heusler compounds, AIP, 2011.
- [97] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktaş, E. Şaşıoğlu, Effect of doping and disorder on the half metallicity of full Heusler alloys, *Applied Physics Letters* 89(4) (2006) 042502.
- [98] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, I. Galanakis, Doping and disorder in the Co₂MnAl and Co₂MnGa half-metallic Heusler alloys, *Physical Review B* 74(17) (2006) 172412.
- [99] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Vacancy - induced minority - spin states in half - metallic Heusler alloys, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 1(5) (2007) 184-186.
- [100] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, Effect of disorder on the magnetic properties of cubic Mn₂Ru_xGa compounds: A first-principles study, *Journal of Applied Physics* 116(3) (2014) 033903.
- [101] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, K. Özdoğan, Voids-driven breakdown of the local-symmetry and Slater-Pauling rule in half-metallic Heusler compounds, *Physical Review B* 90(6) (2014) 064408.
- [102] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Defect - induced ferrimagnetism in the half - metallic Co₂CrAl and Co₂CrSi compounds, *physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters* 1(3) (2007) 95-97.
- [103] K. Özdog, I. Galanakis, E. Şaşıog, B. Aktaş, Defects-driven appearance of half-metallic ferrimagnetism in Co-Mn-based Heusler alloys, *Solid state communications* 142(9) (2007) 492-497.
- [104] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Co₂MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters* 85(1) (2004) 79-81.

- [105] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Scholl, Interface structure and magnetism of magnetic tunnel junctions with a Co₂MnSi electrode, *Physical Review B* 70(2) (2004) 024426.
- [106] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure, *Japanese Journal of Applied Physics* 42(4B) (2003) L419.
- [107] K. Inomata, N. Tezuka, S. Okamura, H. Kurebayashi, A. Hirohata, Magnetoresistance in tunnel junctions using Co₂(Cr, Fe)Al full Heusler alloys, *Journal of Applied Physics* 95(11) (2004) 7234-7236.
- [108] K. Özdog, I. Galanakis, First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321(15) (2009) L34-L36.
- [109] G. Liu, X. Dai, H. Liu, J. Chen, Y. Li, G. Xiao, G. Wu, Mn₂Co_z (z= al, ga, in, si, ge, sn, sb) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties, *Physical Review B* 77(1) (2008) 014424.
- [110] M. Meinert, J.-M. Schmalhorst, G. Reiss, Exchange interactions and Curie temperatures of Mn₂CoZ compounds, *Journal of Physics: Condensed Matter* 23(11) (2011) 116005.
- [111] H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy Mn₂YAl, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41(5) (2008) 055010.
- [112] J. Li, H. Chen, Y. Li, Y. Xiao, Z. Li, A theoretical design of half-metallic compounds by a long range of doping Mn for Heusler-type Cr₃Al, *Journal of Applied Physics* 105(8) (2009) 083717.
- [113] B. Xu, B. Xu, M. Zhang, and H. Yan, *Phys. Status Solidi B* 248, 2870 (2011), *Phys. Status Solidi B* 248 (2011) 2870.
- [114] M. Pugaczowa-Michalska, Theoretical prediction of ferrimagnetism in Mn₂FeB, Mn₂CoB and Mn₂NiB, *Intermetallics* 24 (2012) 128-134.
- [115] N. Kervan, S. Kervan, Half-metallic properties of Ti₂FeSi full-Heusler compound, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72(11) (2011) 1358-1361.
- [116] S. Kervan, N. Kervan, Spintronic properties of the Ti₂CoB Heusler compound by density functional theory, *Solid state communications* 151(17) (2011) 1162-1164.
- [117] N. Kervan, S. Kervan, A first-principle study of half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoGa Heusler compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324(4) (2012) 645-648.
- [118] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, Half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoAl Heusler compound, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323(23) (2011) 2945-2948.
- [119] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, High TC half-metallic fully-compensated ferrimagnetic Heusler compounds, *Applied Physics Letters* 99(5) (2011) 052509.
- [120] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Generalized Slater-Pauling rule for the inverse Heusler compounds, *Physical Review B* 87(2) (2013) 024420.
- [121] R. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A. Murani, Magnetic and electrical properties of Heusler alloys with rare earths: RInAg₂, *Journal of the Less Common Metals* 97 (1984) 151-161.

- [122] M. Besnus, J. Kappler, P. Lehmann, A. Meyer, Low temperature heat capacity, magnetization, resistivity of CeRu₂Si₂, with Y or La substitution, Solid state communications 55(9) (1985) 779-782.
- [123] I. Felner, Magnetic and structural characteristics of the RInCu₂ compounds in the Heusler L2₁ structure, Solid state communications 56(4) (1985) 315-317.
- [124] S. Malik, A. Umarji, G. Shenoy, Magnetic and Mössbauer studies on rare-earth-containing Heusler alloys Pd₂RSn (R= Tb–Yb), Physical Review B 31(11) (1985) 6971.
- [125] R. Skolozdra, L. Komarovskaya, Crystal structure and magnetic susceptibility of LuNi₂Sn, YbNi₂Sn and LuNi₄Sn, Ukrainskij Fizicheskij Zhurnal 28(7) (1983) 1093-1095.
- [126] S. Takagi, T. Kimura, N. Sato, T. Satoh, T. Kasuya, Evidence for Magnetic Ordering in the Heavy-Electron Compound CeCu₂In, Journal of the Physical Society of Japan 57(5) (1988) 1562-1565.
- [127] H. Nakamura, Y. Kitaoka, K. Asayama, Y. Ōnuki, T. Komatsubara, Observation of two phase transitions in the Heusler heavy fermion system CeInCu₂, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 76 (1988) 467-468.
- [128] R. Galera, J. Pierre, J. Pannetier, Magnetic structures of CeMg₃, NdMg₃ and CeInAg₂, Journal of Physics F: Metal Physics 12(5) (1982) 993.
- [129] R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, R. Galera, M. Besnus, J. Kappler, A. Murani, Kondo lattice and heavy fermions in Heusler phases: CeInAg_{2-x}Cu_x, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 67(2) (1987) 185-191.
- [130] M. Besnus, J. Kappler, A. Meyer, J. Sereni, E. Siaud, R. Lahiouel, J. Pierre, Crystallographic and magnetic properties of REInAu₂ intermetallics, Physica B+ C 130(1-3) (1985) 240-242.
- [131] M. Besnus, J. Kappler, M. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, G. Nieva, J. Sereni, Structural and magnetic properties of the ternary rare earth (RE) compound series REInAu₂ (RE 瀧 La to Lu, Y), Journal of the Less Common Metals 120(1) (1986) 101-112.
- [132] H. Pleger, E. Brück, E. Braun, F. Oster, A. Freimuth, B. Politt, B. Roden, D. Wohlleben, SPECIFIC HEAT, MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND TRANSPORT PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE CeInAu AND CeInAu₂, Anomalous Rare Earths and Actinides, Elsevier 1987, pp. 107-110.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV .1 Introduction :

Notre étude a pour objectif de déterminer la phase la plus stable des alliages Full-Heusler Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl et pour cela, nous avons effectué des calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, et thermodynamique de ces composés, en utilisant le code WIEN2k[1]. L'algorithme de code WIEN2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [2, 3], qui est une application directe de la méthode FP-LAPW [4]. Nos calculs ont été basés sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) paramétrée par Perdew, Burk et Ernzerhof[5]. Cette dernière calcule la solution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham[6], qui décrit l'électron de valence dans un potentiel créé par un réseau périodique. Afin d'améliorer les résultats et puisque les composés étudiés incluent l'atome lourd Ce , on ajoute la correction de couplage spin-orbit.

La première partie de ce chapitre consiste à déterminer la structure et la phase magnétique la plus stable, une étude de la stabilité structurale et magnétique a été faite en se basant sur la procédure de l'ajustement sur l'équation d'état de Birch-Murnaghan[7]. La deuxième partie comprend l'étude des propriétés élastiques, et la troisième l'étude thermodynamique. Enfin, dans la quatrième partie, on étudie les propriétés électroniques et magnétiques de ces composés : X_2CeAl ($X= Ag, Cu, et Al$).

IV.2 Détail de calcul :

L'exactitude des calculs auto-cohérents dépend normalement de la résolution de l'ensemble de base ψ_k , et de l'échantillonnage des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin. Donc, il est impératif de tester la convergence des paramètres numériques de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K [1]. Dans cette méthode, il existe deux paramètres essentiels qui doivent être raffinés afin de décrire parfaitement les systèmes étudiés. Le premier paramètre est le produit de rayon muffin tin moyen Rmt et le vecteur $Kmax$ ($Rmt \times Kmax$, noté $RKmax$). Ce produit représente la plus

grande valeur de module de vecteur d'onde \vec{k}_n dans le développement des ondes planes, décrivant la région interstitielle.

$$\varphi_I^{\vec{k}_n} = \sum_{K_n}^{K_{max}} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{K_n} e^{\vec{K}_n \cdot \vec{r}} \quad (IV-1)$$

Où $\vec{K}_n = \vec{G}_n + \vec{k}$, et \vec{G}_n sont des vecteurs du réseau réciproque et \vec{k} est un vecteur d'onde défini dans la première zone de Brillouin. Les solutions des équations de Kohn-Sham sont développées dans cet ensemble combiné de la base à la FP-LAPW selon la méthode variationnelle linéaire. Le choix particulier des rayons muffin-tin R_{mt} est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite possible afin d'assurer une convergence rapide. En effet, des petites valeurs de ces rayons impliquent une région interstitielle plus grande et comme cette région est traitée par des ondes planes, le temps de calcul sera plus important. Ces valeurs dépendent de la particularité de l'étude ainsi que de la nature atomique et la structure du système étudié. Le deuxième paramètre est le nombre de points spéciaux \vec{k} utilisés pour l'intégration dans la zone de Brillouin.

Cette intégration consiste en l'évaluation de la somme sur les états occupés en utilisant les opérations de symétrie pour réduire le nombre des intégrales nécessaires au calcul des quantités physiques qui nous intéressent (densité électronique, énergie totale,...). Les équations de Kohn-Sham sont résolues dans l'espace réciproque en prélevant des points spéciaux \vec{k} discrets dans la zone de Brillouin. Le choix des points \vec{k} doit être désigné soigneusement pour obtenir une bonne représentation de la fonction d'onde.

Dans cette étude, Les valeurs des R_{MT} sont égales à 2.5 unité atomique ($a.u$) pour Ag , Cu , Au , Ce , et 2.45 ($a.u$) pour Al . Le choix de la grille des points spéciaux \vec{k} dans la zone de Brillouin irréductible est $14 \times 14 \times 14$, le $RK_{max}=8.0$, le $l_{max} = 10$ ainsi que le $G_{max}=14$. Les convergences imposées dans le cycle auto-cohérent sont $10^{-5} Ry$, $10^{-4} e$ pour l'énergie, et la charge, respectivement.

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1. Propriétés structurales :

Les alliages Heusler, avec la formule stœchiométrique X_2YZ , cristallisent dans deux types de structures : type Cu_2MnAl , et type Hg_2CuTi (voir **Figure IV.1**). Pour déterminer la structure ainsi que la phase magnétique les plus stables des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , nous avons effectué des optimisations structurales de chaque type de structure, pour deux phases magnétiques : la phase non magnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM), ainsi que la phase antiferromagnétique (AFM) pour la structure de type Cu_2MnAl . Pour la structure prototype Hg_2CuTi , les positions Wyckoff correspondants sont $4a(0, 0, 0)$, $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, et $4d(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour les atomes $Hg1$, $Hg2$, Cu , et Ti , respectivement. Tandis que la structure de type Cu_2MnAl a les positions Wyckoff : $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $4a(0, 0, 0)$, et $4b(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ qui correspondent aux atomes Cu , Mn , et Al , respectivement. L'optimisation structural s'effectue en minimisant l'énergie totale E en fonction de volume V . le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à l'obtention de la convergence imposée.

Le module de compressibilité à l'équilibre est évalué en ajustant la courbe de variation de l'énergie en fonction de volume sur l'équation de Birtch-Murnaghan [7] donnée par :

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

où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B_0 et \hat{B}_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée, respectivement.

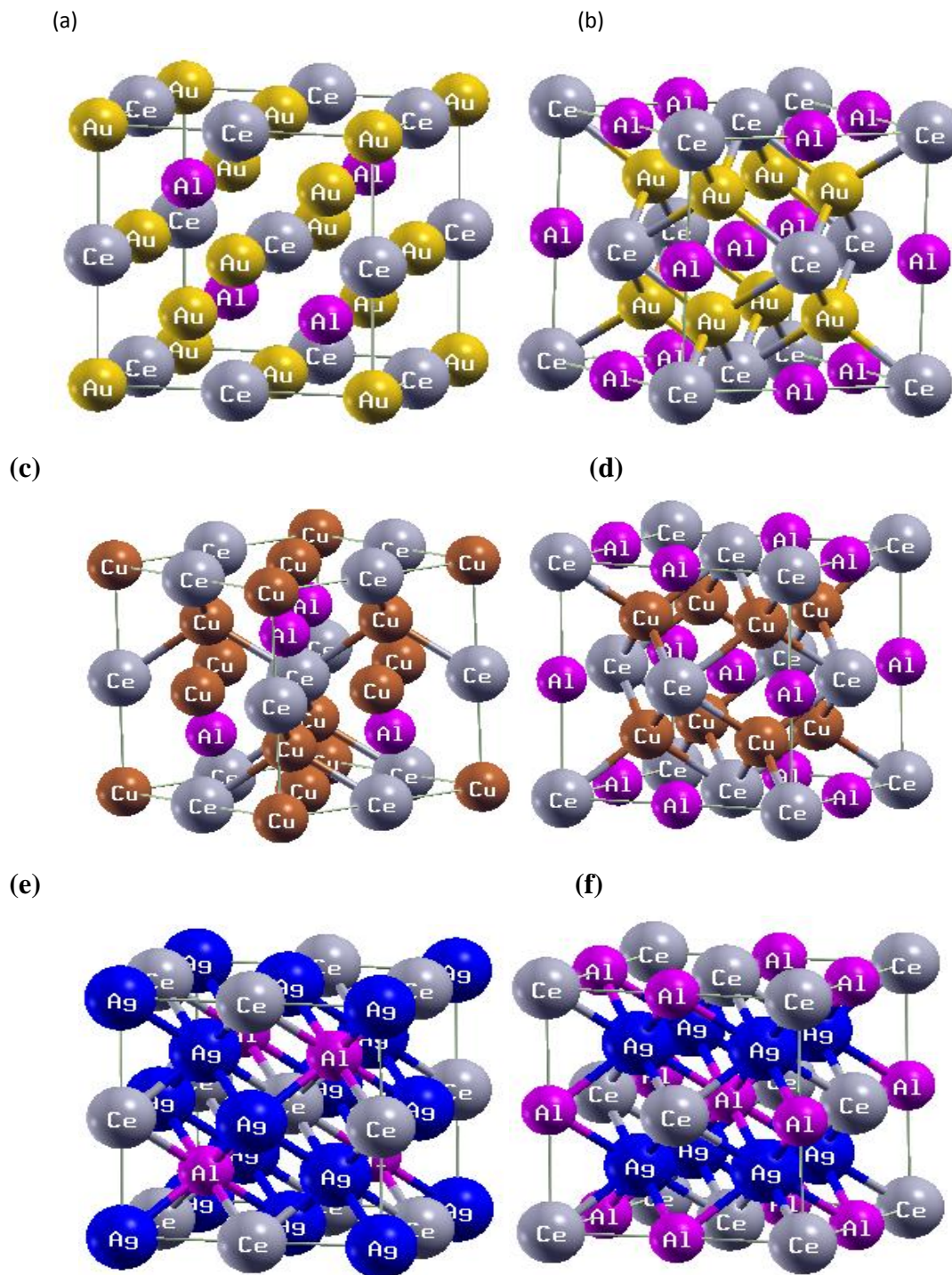


Figure IV.1: Mailles conventionnelles : (a, c, e) la structure Full-Heusler ordinaire (type Cu_2MnAl) et (b, d, f) la structure Full-Heusler Inverse (type Hg_2CuTi) des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement.

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$, et le module de compressibilité B_0 et sa dérivée sont déterminés par :

$$B_0 = V \left(\frac{d^2E}{dV^2} \right)_{V=V_0} \quad (\text{IV-3})$$

Et
$$\dot{B}_0 = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{IV-4})$$

Les **figures IV.2, IV.3, et IV.4** montrent les énergies totales pour les deux types de configuration dans leurs phases magnétiques (ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétique) en fonction du volume pour X_2CeAl ($X=Ag, Cu, \text{ et } Al$). Les **tableaux IV.1-3** affichent les valeurs obtenues des propriétés structurales des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. Nos calculs avec GGA montrent que la structure de type Cu_2MnAl dans sa phase ferromagnétique est la plus stable énergétiquement, pour tous les alliages étudiés. Nous remarquons que : $a_0(Cu_2CeAl) < a_0(Au_2CeAl) < a_0(Ag_2CeAl)$. Cette relation a le même ordre des rayons covalentes des atomes $Cu, Ag, \text{ et } Au$ ($R(Cu) < R(Ag) < R(Au)$). Alors, on peut prédire la nature covalente de ces composés. Il est important aussi de noter que l'inclusion de la correction de couplage spin-orbit n'influe pas largement les propriétés structurales (a_0, B_0) parce que les constantes de réseau d'équilibre a_0 et les modules de compressibilité B_0 prédits sont très proches de ceux calculés, sans correction spin-orbit, pour tous les alliages étudiés (voir **Tableau IV.1**).

Pour les trois composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , et dans le but de calculer leurs températures de Curie, on a effectué l'optimisation, dans la phase antiferromagnétique de leur structure de type Cu_2MnAl , avec l'ordre de type (a). Les paramètres structurales obtenues sont incluses aussi dans les **tableaux IV.1, IV.2, e IV3**.

Tableau IV.1 : Propriétés structurales de l'alliage Ag_2CeAl (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural E_{min}).

	$a_0(A^\circ)$	$B(GPa)$	B'	E_{min}
Cu ₂ MnAl-type				
GGA FM	6.9976	76.7196	4.4842	-39485.6775
NM	6.9832	79.1480	4.6334	-39485.6695
PBeSol FM	6.8728	90.1919	4.9111	-39467.9892
NM	6.8678	91.8530	4.8727	-39467.9878
Hg ₂ CuTi-type				
PBeSol FM	6.8469	82.1035	4.9173	-39467.9658
GGA FM	6.9874	68.0171	4.5801	-39485.6504
GG+SO A(AFM)	6.9907	74.6595	4.8025	-39485.80360
GGA(SOC)	6.9909	76.6264	4.7025	-39485.804297

Tableau IV.2 : Propriétés structurales de l'alliage Cu_2CeAl (paramètre de réseau d'équilibre a_0 , module de compressibilité B_0 , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural)

	$a_0(A^\circ)$	$B(GPa)$	B'	E_{min}
Cu ₂ MnAl-type				
GGA FM	6.597	91.2126	4.7980	-24836.5902
NM	6.594	91.8864	4.8151	-24836.5899
Hg ₂ CuTi-type				
GGA FM	6.612	77.3035	4.9437	-24836.5288
NM	6.608	79.7440	4.7399	-24836.5287
GG+SO A(AFM)	6.595	90.1060	5.0793	-24836.63533
GGA(SOC)	6.597	90.5760	4.8584	-24836.635568

Tableau IV.3 : Propriétés structurales de l'alliage Au_2CeAl (paramètre de réseau a_0 , module de compressibilité B , dérivée B' , et l'énergie de l'état fondamental structural).

	$a_0(A^\circ)$	$B(GPa)$	B'	E_{min}
Cu ₂ MnAl-type				
GGA FM	6.9748	93.6679	4.9998	-94408.2707
NM	6.9676	96.7000	4.9958	-94408.2698
Hg ₂ CuTi-type				
GGA FM	6.9242	87.4223	5.0864	-94408.2238
NM	6.9134	91.0153	5.1387	-94408.2221
GGA+SO (AFM)	6.9567	94.0177	5.4875	-94409.395183
GGA(SOC)	6.9572	95.2123	5.2728	-94409.395274

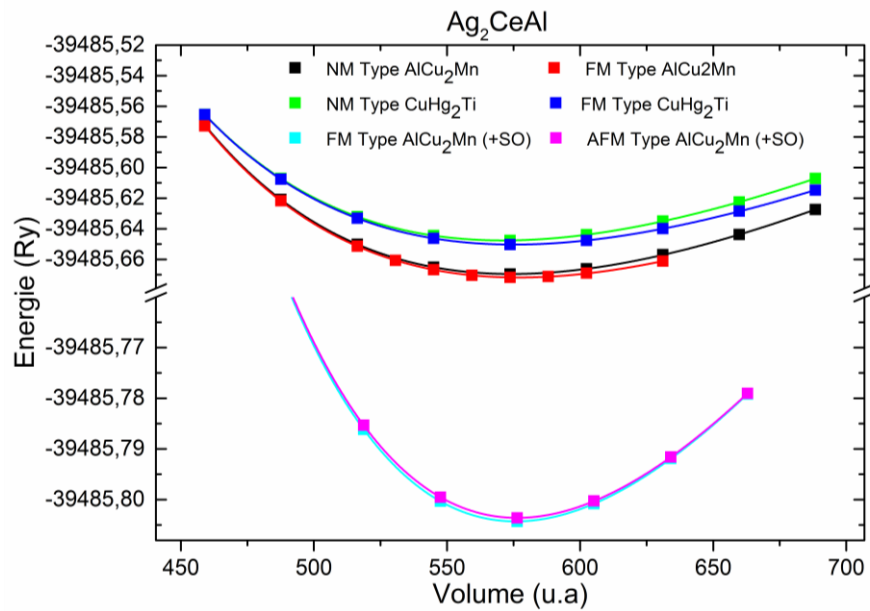


Figure IV.2: Energies totale calculée pour l’alliage Ag_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$.

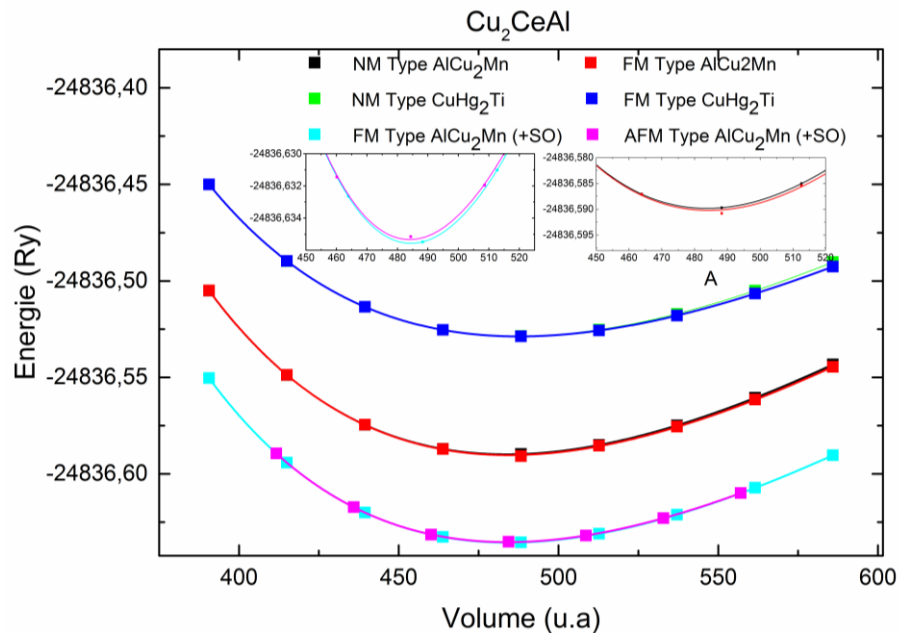


Figure IV.3: Energie totale calculée pour l’alliage Cu_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$.

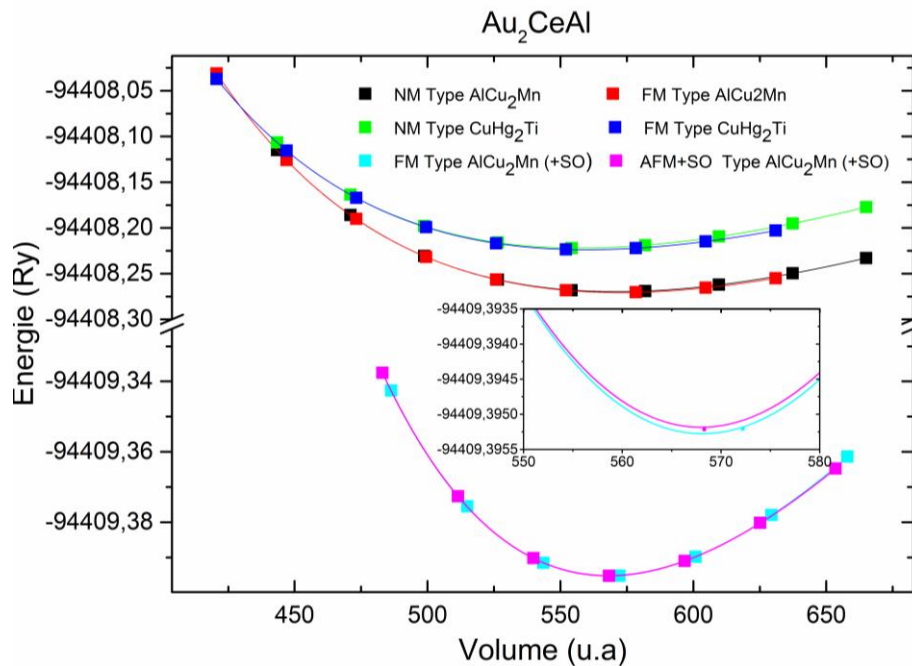


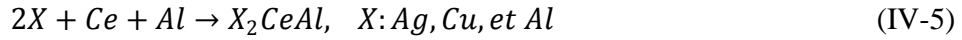
Figure IV.4: Energies totale calculée pour l’alliage Au_2CeAl en fonction de volume de la maille élémentaire dans les deux phases magnétiques FM et NM de deux structures $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$, en utilisant GGA. En ajoutant la correction SO pour les phases FM et AFM de la structure $AlCu_2Mn$.

IV.3.2 Energie de formation :

L’énergie de formation (ou L’enthalpie de formation) est la grandeur thermodynamique, la plus importante, utilisée pour identifier et classer les matériaux de stockage de l’hydrogène, car elle permet de déterminer la chaleur de la réaction d’hydruration globale, qui permet, à son tour, de prédire la température de désorption d’un système donné. Le calcul de cette grandeur nous permet d’évaluer la stabilité de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus faible sera considéré plus stable, car il exige beaucoup plus d’énergie pour se former (absorption d’hydrogène) et aussi pour casser la liaison avec l’hydrogène (désorption d’hydrogène).

Après les calculs des paramètres de maille et l’obtention des énergies totales des systèmes étudiés ainsi que les énergies des éléments constitutives, nous avons calculé

les énergies de formation des systèmes proposés suivant l'équation de la réaction considérée pour la création du système.



Donc pour cette réaction, l'énergie de formation sera donnée par l'équation suivante :

$$E_f(X_2CeAl) = E_{tot}(X_2CeAl) - 2E_{tot}(X) - E_{tot}(Ce) - E_{tot}(Al) \quad (IV-6)$$

où $E_{total}(X_2CeAl)$ est l'énergie totale des composés présents dans la phase $L2_1$, et $E_{total}(X=Ag, Cu, et Al)$, $E_{total}(Ti)$ et $E_{total}(Z)$ sont les énergies totales calculées (par atome à $T= 0 K$) des atomes dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [1], tout en respectant les conditions de convergence que nous avons limités à l'ordre de 10^{-5} Ry.

Les valeurs des énergies de formations pour les composés étudiés sont représentées dans le **tableau IV.4**. Nous pouvons constater que les énergies de formation prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, calculées à partir de l'équation (IV-6), signifient l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

Tableau IV.4: Les valeurs des énergies de formation (E_{form})

Composé	Energie de formation (Ry)
Ag_2CeAl	-0.08
Cu_2CeAl	-0.12
Au_2CeAl	-0.16

IV.3.3 Propriétés élastiques :

IV.3.3.1 Introduction

Pour plusieurs matériaux, les propriétés mécaniques déterminent leurs applications potentielles. Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses, en termes de changements relatifs en dimension ou en forme, sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport

contrainte/déformation est appelé « module d'élasticité ». Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales, une fois les contraintes s'annulent. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression (voir **figure IV.5-a**); lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir **figure IV.5-b**). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres (voir **figure IV.5-c**).

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme les modules élastiques C_{ij} . Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons, et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

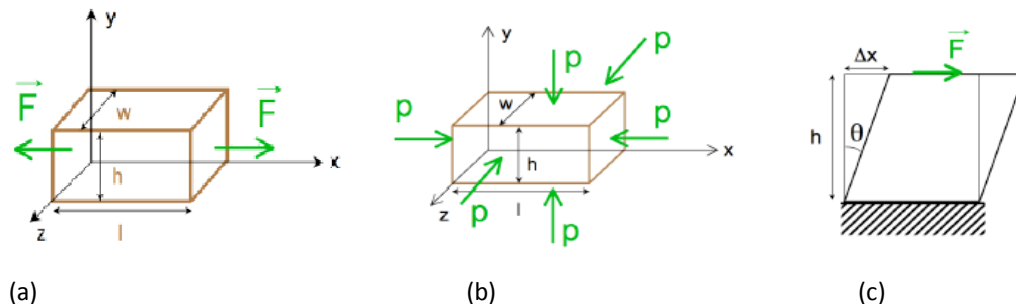


Figure IV.5: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques dont les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les directions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un

système perturbé [8]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl[9, 10]. Un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes [11], ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

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 :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale. Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-8})$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{4}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^2) \quad (\text{IV-9})$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte). Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV-10})$$

En combinant les équations, on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (IV.9). A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le **tableau IV.5** regroupe certaines d'entres elles.

Tableau IV.5 : Paramètres d'élasticité.

Constantes	Expression
Paramètre anisotrope	$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$
Coefficient de poisson	$\nu = (3B - E)/6B$
Module de Young	$E = 9BG/(3B + G)$
Module cisaillement	$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$

IV.3.3.2 Stabilité mécanique :

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , module d'Young E , le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G sont résumées dans le **tableau IV.6**.

Dans nos calculs, on ne considère que de faibles déformations du réseau afin de rester dans le domaine élastique du cristal. Pour étudier la stabilité des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl dans leur structure stable énergétiquement, on a calculé les constantes élastiques du réseau à l'équilibre et on a comparé les résultats obtenus avec les critères de stabilité à l'aide des relations [12, 13] suivantes :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, B > 0 \quad (IV-11)$$

Nous avons constaté que, dans la phase ferromagnétique de la structure de type $AlCu_2Mn$, ces critères sont remplis, ce qui indique que dans cette phase, nos composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl sont élastiquement stable.

A partir des constantes élastiques, obtenues énumérées dans le **tableau IV.6**, nos matériaux obéissent à ces conditions de stabilité, y compris le fait que, C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées respectent également les conditions de stabilité d'une structure cubique, ce qui signifie que: $C_{12} < B < C_{11}$. Sur le **tableau IV.6**, nous pouvons voir que les valeurs de B (module de compressibilité), calculées à partir des constantes élastiques, ont presque les mêmes valeurs que celles obtenues à partir des points de lissage E (V) en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Afin de vérifier la cohérence de la relaxation effectuée pour l'obtention des constantes élastiques, nous pouvons comparer les modules d'élasticité isostatique ("bulk modulus" en anglais) donnés par l'expression (IV.10) avec ceux calculés via les C_{ij} . Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques des alliages ferromagnétiques Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

Les valeurs calculées de A , qui figurent sur le **tableau IV.6** sont supérieures à 1 indiquent que les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl ferromagnétiques présentent un comportement anisotropique. On peut voir que la valeur de facteur d'anisotropie de composé Ag_2CeAl (3.10) s'écarte largement de l'unité ; ce qui signifie que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique. La valeur 1.63 de ce facteur pour l'alliage

Cu_2CeAl prédit que ce composé a faible anisotropie comparant à celles de Ag_2CeAl et Au_2CeAl (2.06). Le module de cisaillement (G) pour Cu_2CeAl , a la valeur la plus grande: en effet on trouve (50.30 GPa) Pour Cu_2CeAl , (31.819 GPa) pour Ag_2CeAl , et (30,08 GPa) pour Au_2CeAl . Les valeurs de module de cisaillement diminuent allant de Cu vers Au c'est-à-dire avec l'augmentation du nombre atomique des atomes Cu , Ag , et Au . Les valeurs de G sont répertoriées dans le **tableau IV.6**. Le module de Young E est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans notre calcul la valeur du module de Young pour le composé Cu_2CeAl (127.37) est plus élevé que celle de Ag_2CeAl (83.82) et vers la fin celle de Au_2CeAl (81.662). Nous concluons que Cu_2CeAl est le matériau le plus rigide parmi nos composés. Les valeurs du module de Young sont mentionnées sur le **tableau IV.6**.

Pour les forces centrales dans les solides, la limite inférieure et la limite supérieure du coefficient de Poisson ν sont données 0,25 et 0,5 [14]. Les valeurs obtenues pour nos composés varient entre 0,26 et 0,36 à 0 GPa, pour Ag_2CeAl (0,32), Cu_2CeAl (0,26), et Au_2CeAl (0,36), nous avons conclu que les forces interatomiques dans ces composés sont des forces non centrales. Le coefficient de Poisson du Au_2CeAl est supérieur à celui de Ag_2CeAl et Cu_2CeAl , ce qui indique que, dans les solides, la liaison Au_2CeAl est plus directive dans la nature. Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0.25, ce qui suggère une plus forte contribution ionique intra-atomique de liaison pour le composé Cu_2CeAl . Selon la formule empirique de Pugh [15], qui stipule que la valeur critique du rapport B/G séparant le comportement ductile et fragile des matériaux est inférieur à 1,75, c'est à dire, si $B/G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau à un comportement fragile, nos composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl sont classés comme matériaux ductiles.

Tableau IV.6: Constants élastiques, C_{11} , C_{12} , C_{44} (in *GPa*), B module de compressibilité (in *GPa*), modules de Young et cisaillement E , G (in *GPa*), ν coefficient de Poisson, paramètre anisotrope A , et le rapport B/G pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl .

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
Ag_2CeAl	97.92	65.67	50.03	76.42	31.819	83.82	0.32	3.10	2.40
Cu_2CeAl	140.9	65.72	61.13	90.78	50.30	127.37	0.26	1.63	1.80
Au_2CeAl	121.38	82.36	40.22	95.37	30.083	81.662	0.36	2.06	3.17

IV.3.3.3 Effet de la pression sur les modules d'élasticités

Les modules d'élasticités des alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl sont déterminés en fonction de la pression, à partir des relations contrainte-déformation.

En outre, nous sommes passionnés pour étudier la dépendance des propriétés élastiques de pression. Dans les **figures IV.6, IV.7, IV.8**, nous présentons la dépendance de la pression des constantes élastiques ainsi que les modules de compressibilité B , Yung E , et cisaillement, pour les trois alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl . Il est clair que les constantes élastiques, C_{11} , C_{12} et, C_{44} , augmentent avec l'augmentation de la pression, la croissance est de façon linéaire. La linéarité des coefficients de pression des constantes élastiques est déterminée par l'ajustement linéaire.

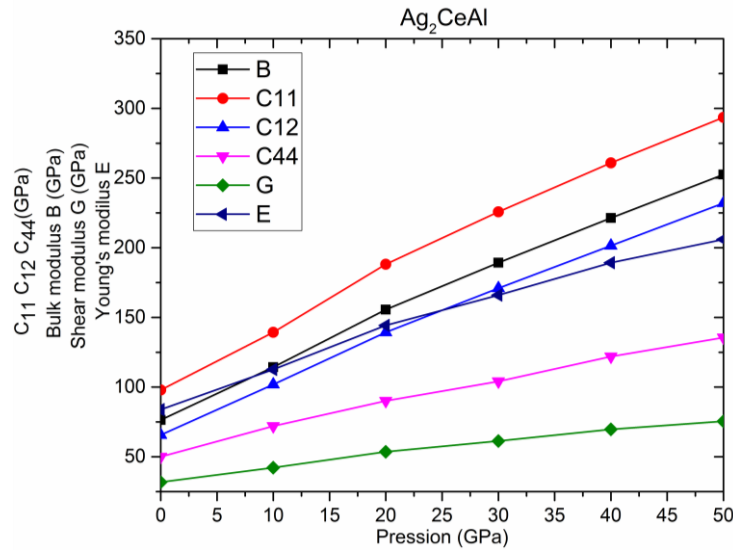


Figure IV.6: Constantes élastiques $C11$, $C12$, $C44$, modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Ag_2CeAl

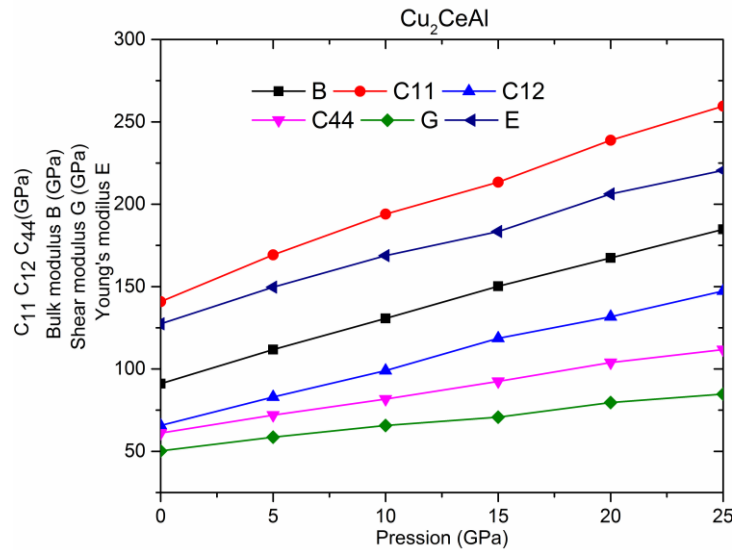


Figure IV.7: Constantes élastiques $C11$, $C12$, $C44$, modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Cu_2CeAl .

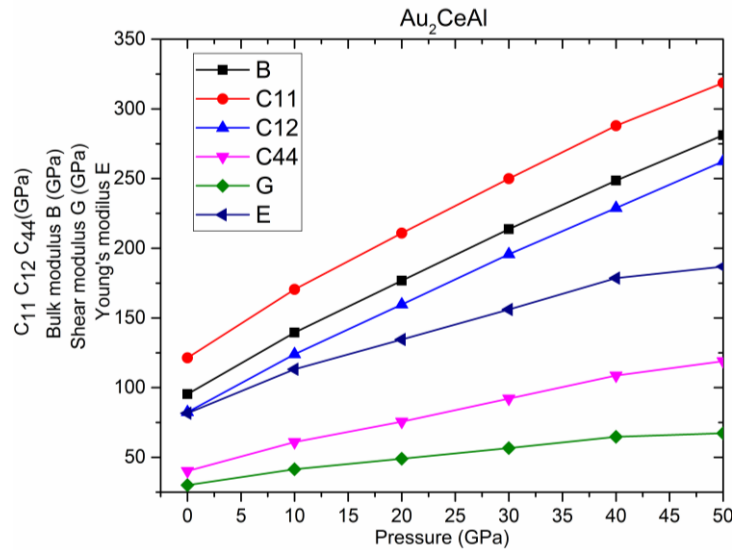


Figure IV.8: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , modules de compressibilité' B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Au_2CeAl .

Les linéarités des coefficients de pression calculées sont énumérées dans le **tableau IV.7**. Nous notons que la variation de C_{11} est plus remarquable et sensible par rapport à C_{44} qui marque une pente très faible, pour tous les composés étudiés.

Tableau IV.7 : Calcul des dérivés des constantes élastiques et des modules de compressibilité, Yung et de cisaillement par rapport à la pression pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$	$\frac{\partial E}{\partial P}$	$\frac{\partial G}{\partial P}$
Ag_2CeAl	3.64	3.11	1.59	3.28	2.25	0.80
Cu_2CeAl	4.48	3.27	2.22	3.67	3.74	1.39
Au_2CeAl	3.85	3.46	1.66	3.59	1.75	0.79

IV.3.3.4 Température de Debye Θ_D et vitesses d'ondes élastiques

Après le calcul des modules de compressibilité B , et de cisaillement G , on peut obtenir les vitesses de propagation de son longitudinale, transversale, et moyenne, à partir de l'équation de Navier[16, 17]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV-12})$$

Où ρ la densité de composé. Et par la suite, la température de *Debye* θ_D , qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. A basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température, la température de *Debye* calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de *Debye* θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse moyenne de propagation du son v_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante[18]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV-13})$$

Avec $\hbar = h/2\pi$ est la constante de Plank, k_B est la constante de Boltzmann, N_A le nombre d'Avogadro, et M la masse molaire.

En outre, on a déduit la température de fusion, en utilisant l'expression pour les métaux cubiques [19] :

$$T_m = 553 + 5.91C_{11} \quad (\text{IV-14})$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués dans le **tableau IV.8**. Il est à noter qu'il n'y a pas des données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos résultats. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

Tableau IV.8: Vitesses moyennes, longitudinales, et transversales de propagation du son (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), les températures de Debye (θ_D , en K), et les températures de fusion pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl .

	v_l	v_t	v_m	θ_D	$T_m \pm 300K$
<i>Ag₂CeAl</i>	3996.02	2067.66	2314.63	248.39	1131.6936
<i>Cu₂CeAl</i>	4815.83	2718.52	3023.86	343.87	1385.7195
<i>Au₂CeAl</i>	3499.43	1649.02	1855.84	200.1	1270.3392

Les résultats des trois vitesses : vitesse d'onde élastique longitudinale v_l , la vitesse d'onde élastique transversale v_t et la vitesse d'onde moyenne v_m des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl sont illustrés dans les **figures IV.9, IV.10, et IV.11**. Il est clair que, avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales v_l augmentent jusqu'à 40 *GPa*, puis deviennent un peu lentes pour les deux composés Ag_2CeAl et Au_2CeAl , tandis que pour le composé Cu_2CeAl , Les vitesses des ondes longitudinale, transversale, et moyenne changent lentement après la pression $P=20$ *GPa*.

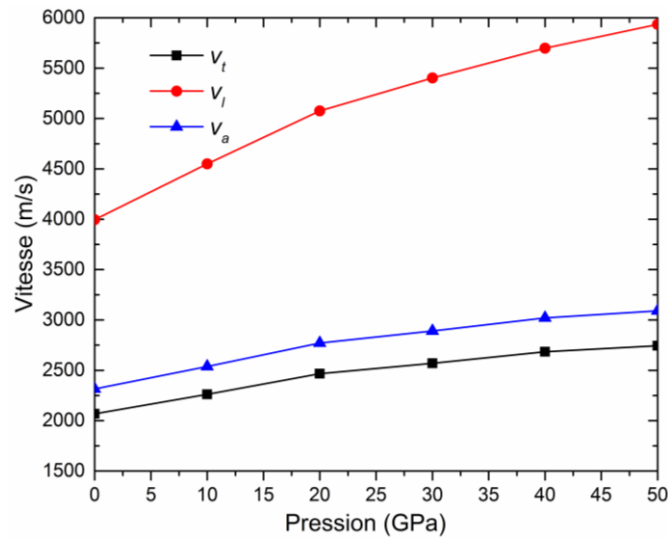


Figure IV.9: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Ag_2CeAl

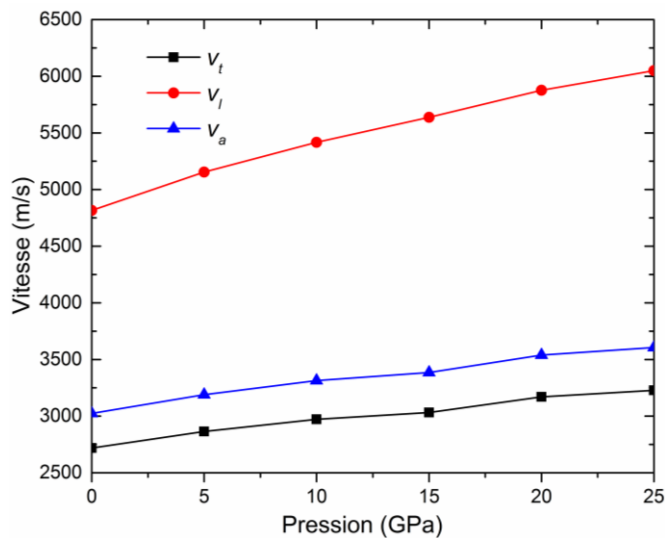


Figure IV.10: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Cu_2CeAl .

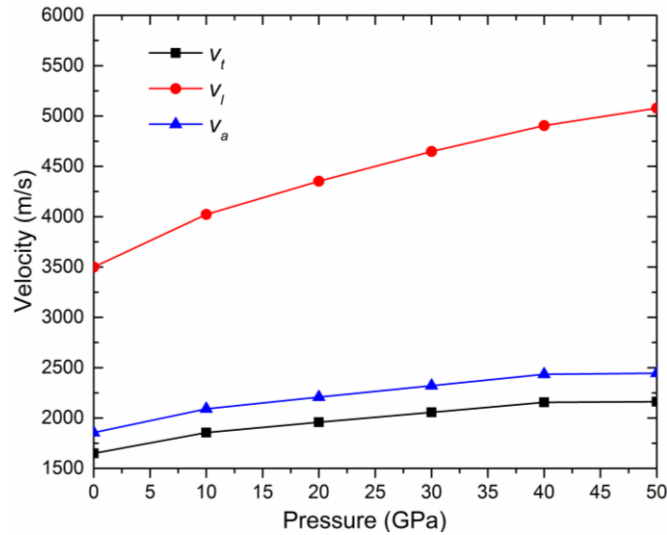


Figure IV.11: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Au_2CeAl .

IV.3.4 Propriétés thermodynamiques:

IV.3.4.1 Introduction :

La thermodynamique correspond à une branche de la physique qui étudie le comportement thermique des corps, plus exactement les mouvements de chaleur. De façon plus générale, la thermodynamique s'intéresse à l'étude de l'énergie (en particulier l'énergie interne) et de ses transformations. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la température sur des grandeurs liées aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin, notamment, la chaleur spécifique, la dilatation thermique, le module de compressibilité et la température de Debye des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl dans la phase la plus stable, qui est la structure de type $Cu_2MnAl-FM$, ceci grâce à l'utilisation de l'approximation quasi-harmonique (QHA)[20]. Cette méthode a fait preuve de bons résultats associés à des calculs utilisant des méthodes numériques basées sur la DFT et comparés avec des résultats expérimentaux, notamment à haute pression[21].

Dans le modèle de Debye quasi-harmonique, la fonction de Gibbs d'un système hors équilibre s'écrit:

$$G^*(V, T, p) = E(V) + pV + A_{vib}(\theta(V), T) \quad (IV-15)$$

où $E(V)$ est l'énergie totale par maille élémentaire des matériaux X_2CeAl ($X=Ag, Cu, et Au$), $\theta(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} l'énergie vibrationnelle libre d'Helmoltz [16, 22] qui peut s'écrire:

$$A_{vib}(\theta(V), T) = nK_B T \left[\frac{3\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{IV-16})$$

où $D(\theta/T)$ représente l'intégrale de *Debye*, K_B est la constante de *Boltzmann* et n est le nombre d'atomes par maille élémentaire. Pour un solide isotropique, la température de *Debye* θ_D est donnée par l'expression [23]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2})^{1/3} f(\nu) \sqrt{B_s/M} \quad (\text{IV-17})$$

où M est la masse molaire, ν le coefficient de *Poisson*, l'expression de $f(\nu)$ est donnée dans les références [24-27]:

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21+\nu}{31-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{11+\nu}{31-\nu} \right)^{3/2} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{IV-18})$$

et B_s le module de compressibilité adiabatique approchée par la compressibilité statique qu'il est donné par la relation [16]:

$$B_s \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{IV-19})$$

Par conséquent, la fonction de Gibbs d'un système hors équilibre $G^*(V, T, p)$, comme fonction de (V, P, T) , peut être réduit par rapport au volume V comme:

$$\left(\frac{\partial G^*(V, T, p)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{IV-20})$$

On peut obtenir, à partir de cette dernière équation, le module de compression isotherme [16]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\delta^2 G^*(V, P, T)}{\delta V^2} \right)_{P, T} \quad (\text{IV-21})$$

Les grandeurs thermodynamiques ; le volume relatif V/V_0 , les capacités thermiques c_p, c_v , la dilatation thermique α , l'entropie S , et l'énergie interne ont été calculées par les relations suivantes [26]:

$$C_V = 3nK_B \left[4D(\theta_D/T) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV-22})$$

$$C_p = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (\text{IV-23})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (\text{IV-24})$$

$$S_V = n K_B [4 D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T})] \quad (\text{IV-25})$$

$$U = nK_B T \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3D(\theta_D/T) \right] \quad (\text{IV-26})$$

où γ est le paramètre de Grüneisen, défini comme suit:

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV-27})$$

Les propriétés thermiques sont déterminées dans le domaine de température de 0 à 900 K pour les deux composés Ag_2CeAl et Au_2CeAl , où le modèle quasi-harmonique de Debye reste entièrement valide et l'étude de l'effet de la pression dans l'intervalle de 0 à 50 GPa sur ces grandeurs a été effectuée, tandis que l'étude, pour l'alliage Cu_2CeAl , a été établie dans l'intervalle de température [0 K - 900 K] aux pressions : 0, 5, 10, 15, 20, et 25 GPa. Le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le programme *Gibbs* [16], est appliqué avec succès pour prédire les propriétés thermiques.

IV.3.4.2 Influence de la température et de la pression sur le Volume normalisé:

Le volume normalisé en fonction de la température aux différentes pressions est représenté sur les **figures. IV.12, IV.13 et IV.14** pour les composés Full Heusler Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl , respectivement. On peut voir que Le volume de la maille primitive diminue avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 100 K. De l'autre côté, avec l'augmentation de pression P , le volume normalisé V/V_0 diminue à une température donnée. L'effet de l'augmentation de la température sur le paramètre de maille est le même que l'augmentation de la pression.

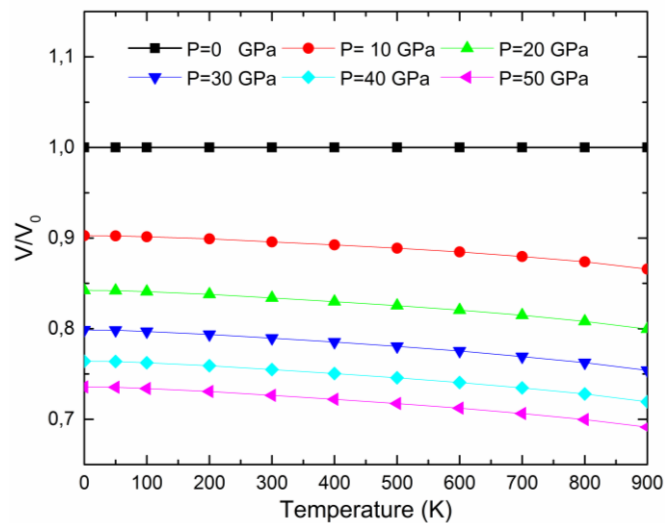


Figure IV.12: Volume relatif V/V_0 en fonction de la température pour le composé Ag_2CeAl . (V_0 est le volume d'équilibre).

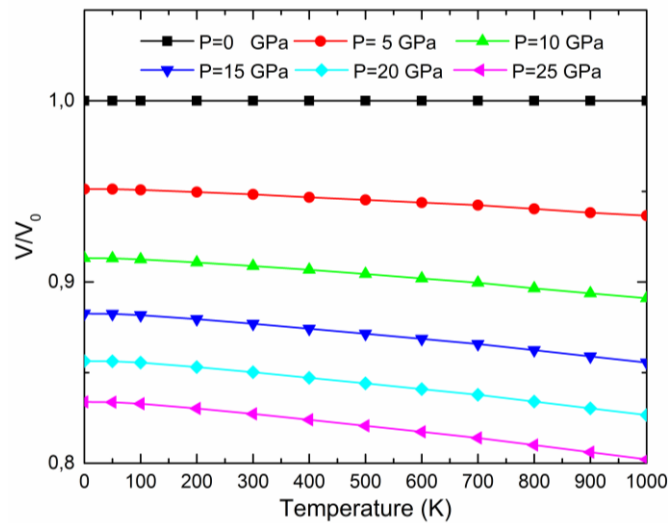


Figure IV.13: Volume relative V/V_0 en fonction de la température pour le composé Cu_2CeAl . (V_0 est le volume d'équilibre).

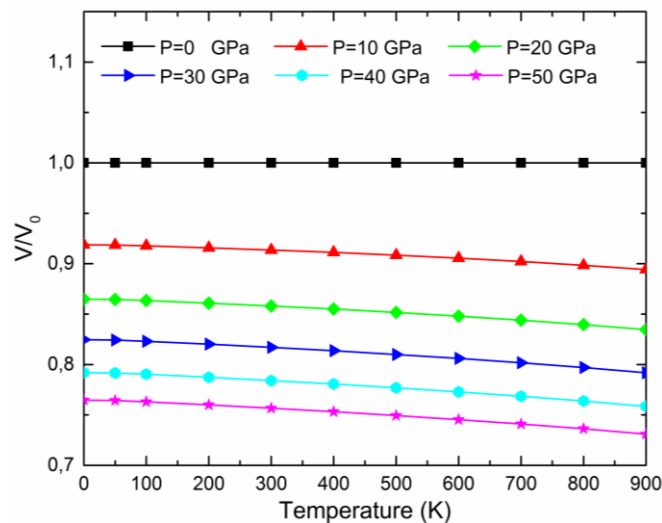


Figure IV.14: Volume relative V/V_0 en fonction de la température aux différentes pressions pour le composé Au_2CeAl . (V_0 est le volume d'équilibre).

IV.3.4.3 Influence de la température et de la pression sur le module de compressibilité:

La variation de module de compressibilité B en fonction de la température pour les alliages étudiés X_2CeAl ($X= Ag, Cu, et Al$) est représentée sur les **figures IV.15, IV.16, et IV.17**. Pour ces matériaux, On voit bien que pour des températures inférieures à 100 K, la valeur du module de compressibilité B reste à peu près constante en raison de la faible variation du volume de la maille élémentaire. A des températures supérieures à 100 K et

allantes jusqu'à 900 K pour Ag_2CeAl et Au_2CeAl , et à 1000 K pour le composé Cu_2CeAl , on voit que B décroît linéairement avec l'augmentation de la température. À la température zéro et la pression zéro, la valeur du module de compressibilité B se trouve égale à 76.42 GPa pour Ag_2CeAl , 90.78 GPa pour Cu_2CeAl , et 95.37 GPa pour Au_2CeAl . On peut remarquer aussi qu'à une température déterminée, le module de compressibilité augmente avec la pression, pour tous les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

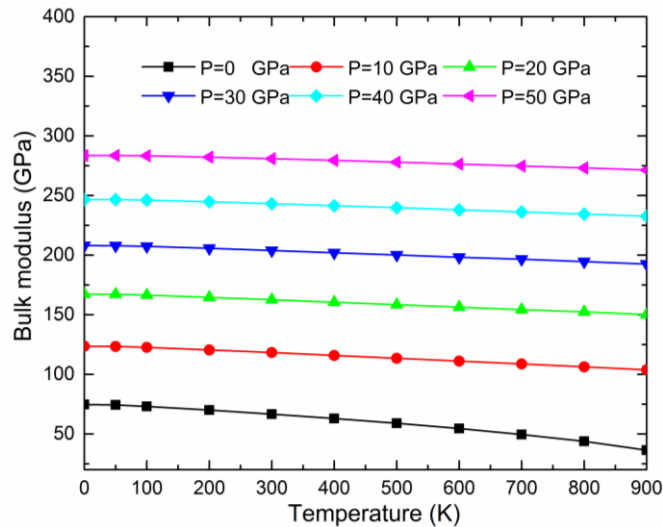


Figure IV.15: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl

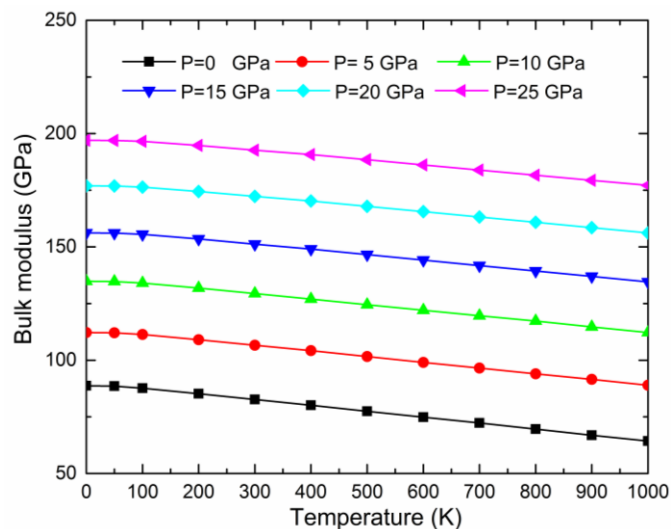


Figure IV.16: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl

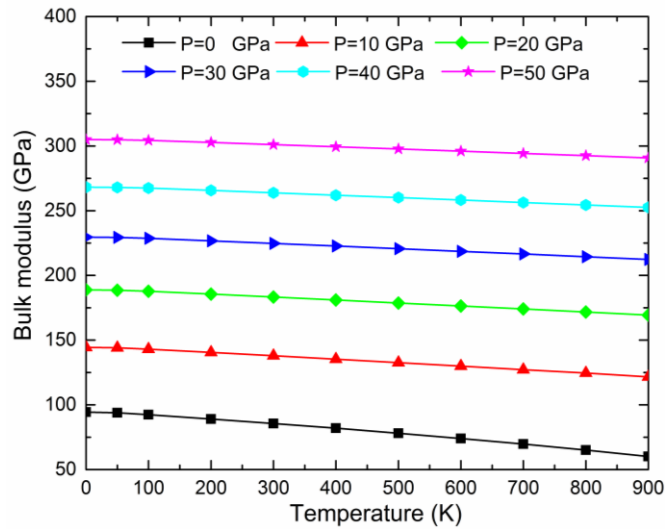


Figure IV.17: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl

IV.3.4.4 Influence de la température et de la pression sur les capacités calorifiques:

La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K). C'est une grandeur extensive : plus la quantité de matière est importante plus la capacité thermique est grande. Toutes choses étant égales par ailleurs, plus la capacité thermique d'un corps est grande, plus grande sera la quantité d'énergie échangée au cours d'une transformation s'accompagnant d'une variation de la température de ce corps. On peut définir deux grandeurs macroscopiques : les capacités calorifiques isobare C_p (à pression constante) et isochore C_v (à volume constant).

La différence entre la chaleur spécifique à pression constante et la chaleur spécifique à volume constant est liée au travail qui doit être fourni pour dilater le corps en présence d'une pression externe. On sait aussi que :

$$H = U + PV \quad (IV-28)$$

où U est l'énergie interne et H l'enthalpie.

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad (\text{IV-29})$$

Soit :

$$C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT} \quad (\text{IV-30})$$

En phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines vu que la variation du produit PV avec la température est négligeable. La loi de Kopp ou loi de Kopp-Neumann a pour énoncé : « La capacité calorifique d'un composé chimique à l'état solide est la somme des capacités calorifiques des éléments qui le composent ». Alors, la capacité calorifique des composés formés de quatre atomes (nos composés étudiés ; X_2CeAl) devrait être égale quatre fois celle observée pour les composés monoatomiques, soit ($3R * 4 = 3 * 8,314 * 4 J.mol^{-1}$) $100 J.mol^{-1}$.

Dans le cas des solides, la loi de Dulong et Petit à hautes températures est applicable et permet notamment de prouver qu'à basse température, C_v varie en T^3 du fait de la contribution des phonons. La contribution des électrons qui est proportionnelle à la température est ajoutée pour les métaux [28].

La variation de la capacité calorifique à volume constant aux pressions 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa , pour les composés Ag_2CeAl , et Au_2CeAl , et aux pressions 0, 5, 10, 15, 20, et 25 GPa pour le composé Cu_2CeAl , est représentée dans les **figures : IV.16, IV.17 et IV.18**. On observe bien que lorsque $T < 300 K$, la capacité calorifique C_v varie en T^3 [29], en fonction de la température, et à plus haute température ($T > 300 K$), C_v tend vers la limite Petit et Dulong. On note que cette limite est $99,52 J K^{-1} mol^{-1}$ pour Ag_2CeAl , $99,35 J K^{-1} mol^{-1}$ pour Cu_2CeAl , et $99,59 J K^{-1} mol^{-1}$ pour Au_2CeAl .

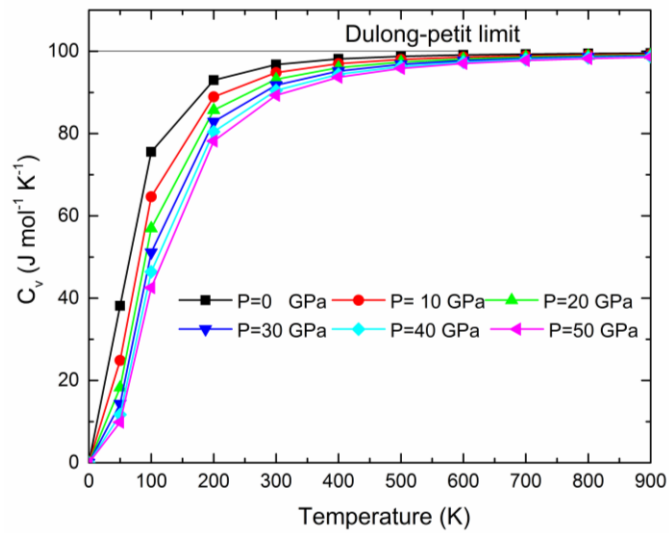


Figure IV.18: Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl .

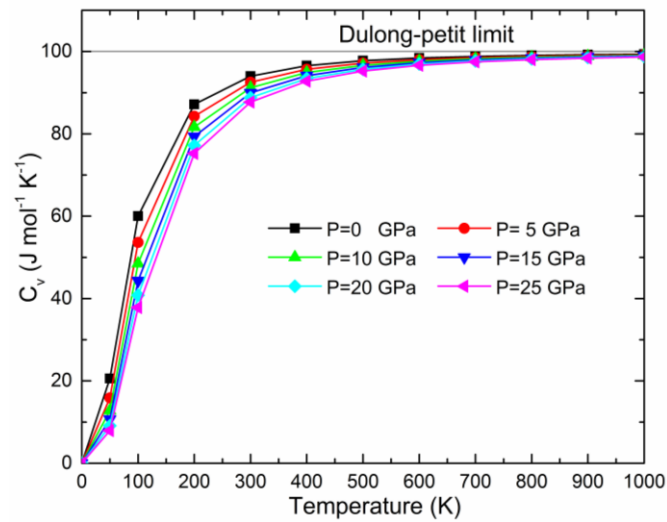


Figure IV.19: Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl .

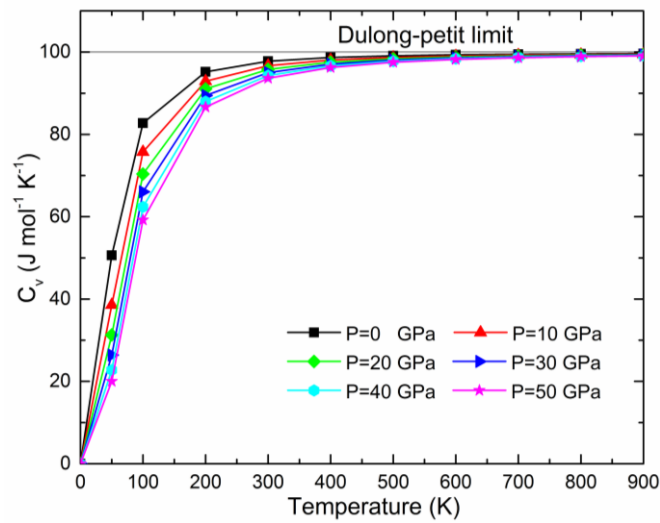


Figure IV.20: Capacité thermique isochore C_v en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl .

IV.3.4.5 Influence de la température et de la pression sur le module de la dilatation thermique:

Les figures IV.21, IV.22, et IV.23 montrent la variation de module de la dilatation thermique en fonction de la température à des pressions déterminées pour les alliages étudiés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. On observe bien que le coefficient de dilatation thermique, pour tous les composés, varie exponentiellement à basse température jusqu'à $T=300\text{K}$, tandis qu'elle augmente linéairement, au dessus de cette température. A température fixe, le module de dilatation diminue avec la pression. A la pression zéro et 300 K, le coefficient de la dilatation thermique est $7.36 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour Ag_2CeAl , $5.98 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour Cu_2CeAl , et $5.83 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$ pour Au_2CeAl .

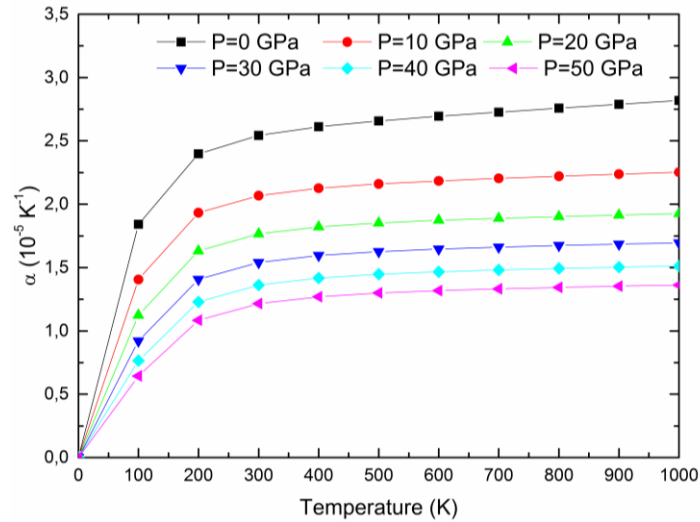


Figure IV.21: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl .

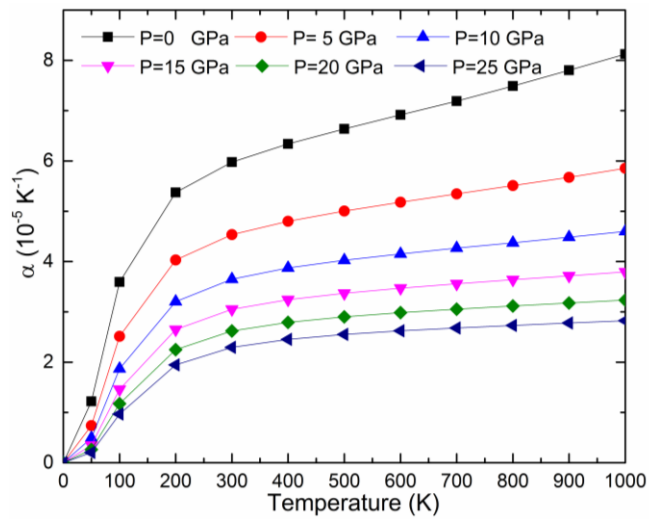


Figure IV.22: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl .

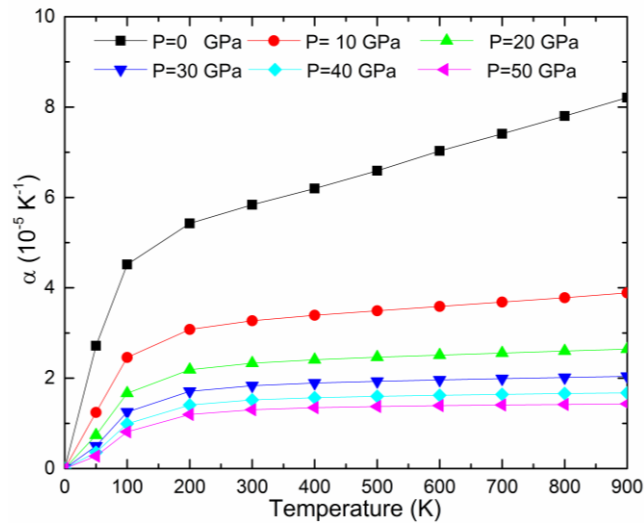


Figure IV.23: Module de la dilatation thermique α en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl .

IV.3.4.6 Influence de la température et de la pression sur la température de Debye:

Sur les **figures IV.24, IV.25, et IV.26**, on présente l'effet de la température sur la température de Debye aux pressions 0, 10, 20, 30, 40, et 50 *GPa* pour les deux composés Ag_2CeAl et Au_2CeAl , et aux 0, 5, 10, 15, 20, 25 *GPa* pour Cu_2CeAl . Ces figures montrent que la température de Debye reste constante de 0 à 50 K, et décroît linéairement avec la température, pour $T > 50$ K. La valeur calculée de la température de Debye, à pression nulle et à température zéro, se trouve égale à 244.41, 338.31, et 198.80 K pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. Ces résultats sont proches de ceux obtenus à partir des constantes élastiques (voir **tableau IV.7**). Le calcul, à $T=0$ K et $P=0$ *GPa*, montre que la température de Debye diminue avec la masse d'élément chimique X des composés X_2CeAl ($X=Au \rightarrow Ag \rightarrow Cu$).

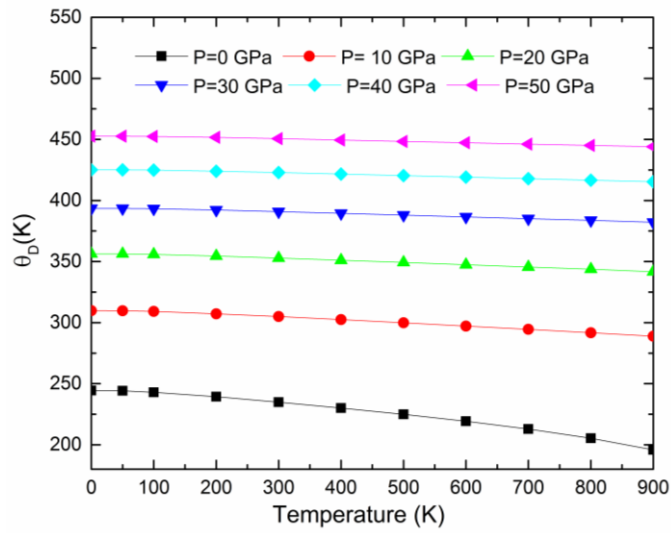


Figure IV.24: Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl

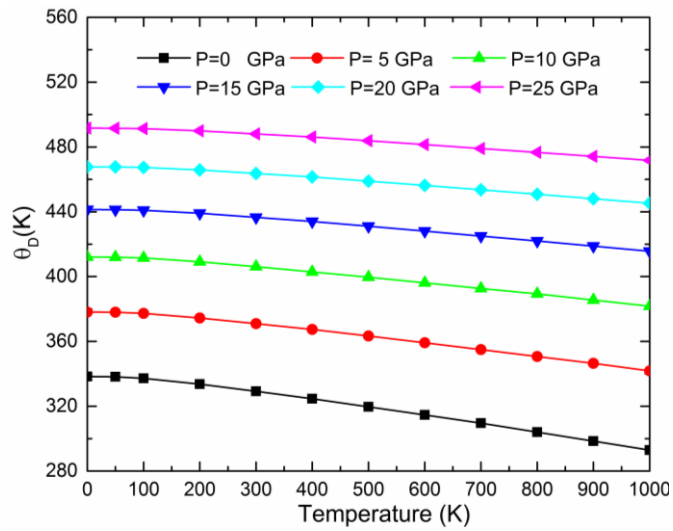


Figure IV.25: Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl

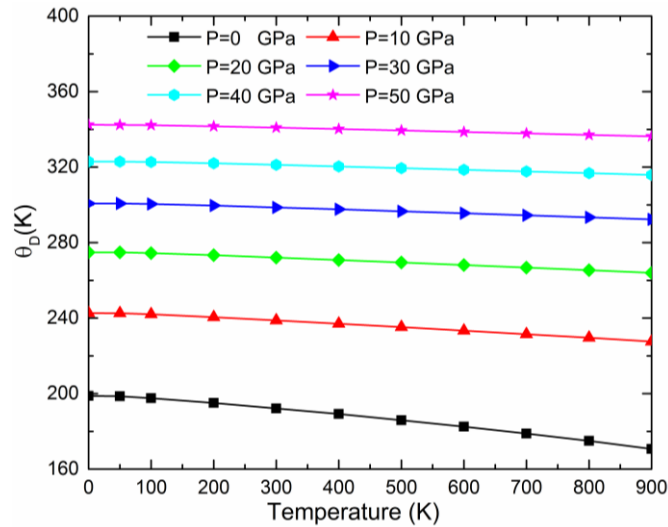


Figure IV.26: Température de Debye θ_D en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl

IV.3.4.7 Influence de la température et de la pression sur l'énergie libre de Helmholtz:

L'énergie libre A (appelée aussi énergie de Helmholtz) est, en thermodynamique, une fonction d'état extensive, dont la variation permet d'obtenir le travail utile susceptible d'être fourni par un système thermodynamique fermé, à température constante, au cours d'une transformation réversible. La variation de l'énergie libre de Helmholtz A en fonction de la température aux différentes pressions, pour les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , est représentée sur les **figures IV.27, IV.28, et IV.29**. L'énergie libre A diminue progressivement avec l'augmentation de la température à une pression donnée, tandis qu'elle diminue avec la pression à une température fixe.

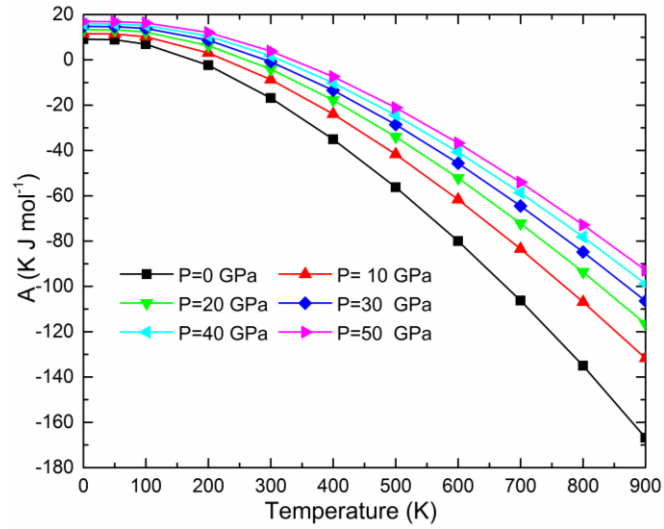


Figure IV.27: Energie libre de Helmholtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl

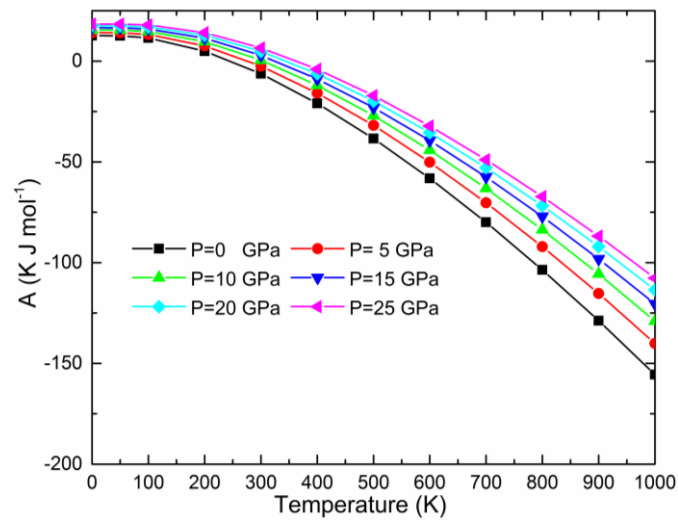


Figure IV.28: Energie libre de Helmholtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl

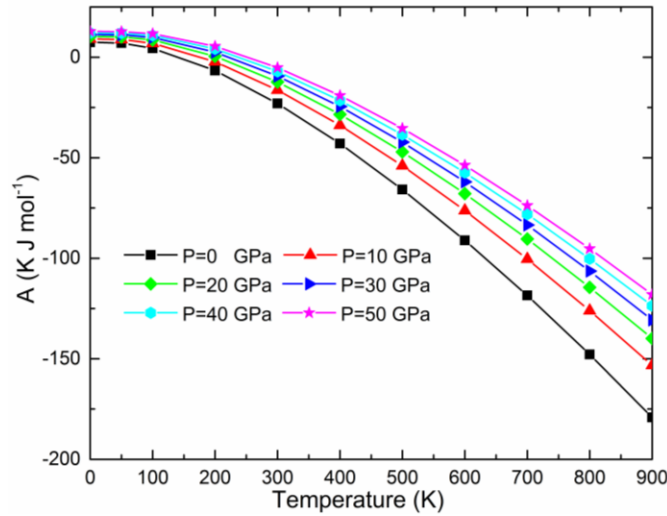


Figure IV.29: Energie libre de Helmholtz A en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl .

IV.3.4.8 Influence de la température et de la pression sur l'entropie S :

Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état notée S , appelée entropie, grandeur extensive additive exprimée en $J.K^{-1}$, vérifiant, pour une transformation élémentaire réversible :

$$S = \frac{Q_{rév}}{T} \quad (IV-31)$$

A l'échelle microscopique, l'entropie mesure le degré de désordre d'un système : plus l'entropie est élevée, plus le désordre est important. Pour le solide, la différentielle de l'entropie est donnée par [30]:

$$dS = mC_p \frac{dT}{T} \quad (IV-32)$$

Avec C_p est la capacité thermique à pression constante. Dans l'approximation quasi harmonique l'entropie est donnée par [31, 32] :

$$S = rk_B \int_0^\infty g(\omega) \left\{ \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) - 1 \right] - \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \right\} d\omega \quad (IV-33)$$

Les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl sont illustrées respectivement sur les **figures IV.30, IV.31, et IV.32**. Pour les trois composés étudiés, l'entropie augmente plus rapidement avec l'augmentation de la température, donc elle obéit aux deuxième, et troisième

principes de la thermodynamique. En outre, Elle diminue avec l'augmentation de la pression, à une température déterminée.

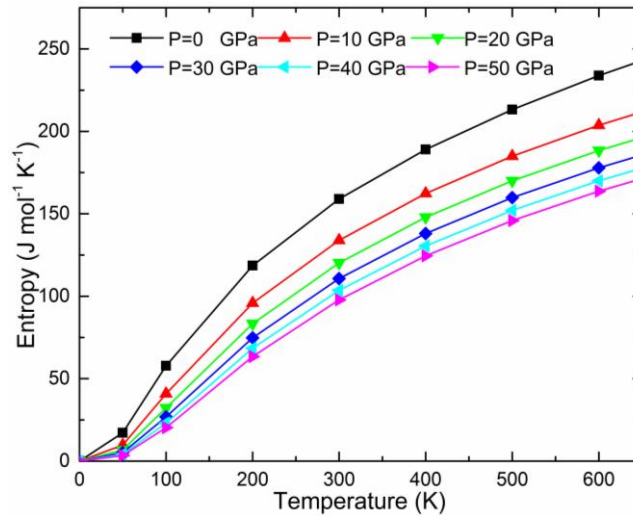


Figure IV.30: Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl .

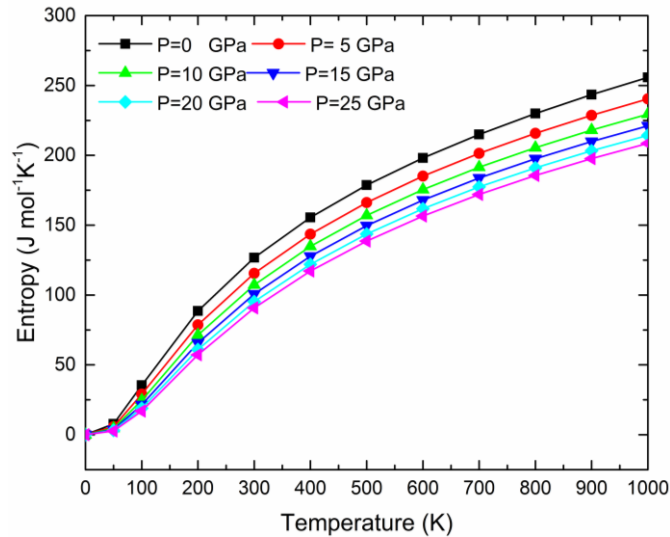


Figure IV.31: Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl .

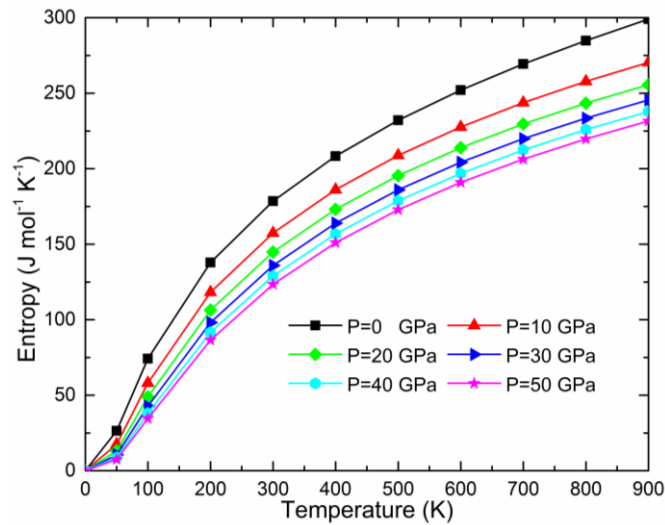


Figure IV.32: Entropie (S) en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl

IV.3.4.9 Influence de la température et de la pression sur l'énergie interne U :

L'énergie interne d'un corps est constituée de : L'énergie cinétique des atomes, l'énergie potentielle des divers constituants, les énergies des liaisons internes aux atomes et noyaux et aussi l'énergie quantique d'agitation des particules atomiques. L'énergie interne dans un solide est due à la vibration des atomes autour de leur position d'équilibre. Quand l'onde acoustique se propage dans un solide, on peut lui associer une quasi-particule appelée phonon de type boson. L'étude des propagations des ondes acoustiques montre que l'énergie d'un phonon est limitée par une valeur maximale ϵ_m . Dans l'approximation quasi-harmonique l'énergie interne est donnée par [31-32] :

$$U = \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g(\omega) (\hbar\omega) \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) d\omega \quad (\text{IV-34})$$

Où r est le nombre de degrés de liberté dans la cellule unitaire, \hbar est la constante de Planck réduite, k_B est la constante de Boltzmann, et $g(\omega)$ est la densité d'états des phonons.

Les variations de l'énergie interne en fonction de la température, pour les alliages étudiés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , sont illustrées respectivement sur les figures IV.33, IV.34, et IV.35. Nous remarquons qu'au dessus de la température

ambiante $T=300\text{ K}$, la variation de l'énergie interne est linéaire et croissante, et elle presque ne varie pas avec la pression à une température fixe supérieure à 300 K , tandis qu'elle augmente avec la pression pour $T < 300\text{ K}$. On a trouvé que les valeurs calculées de l'énergie interne à la température de 0 K sont respectivement de l'ordre de 9.14 , 12.66 , et 7.44 K.J.mol^{-1} , pour les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

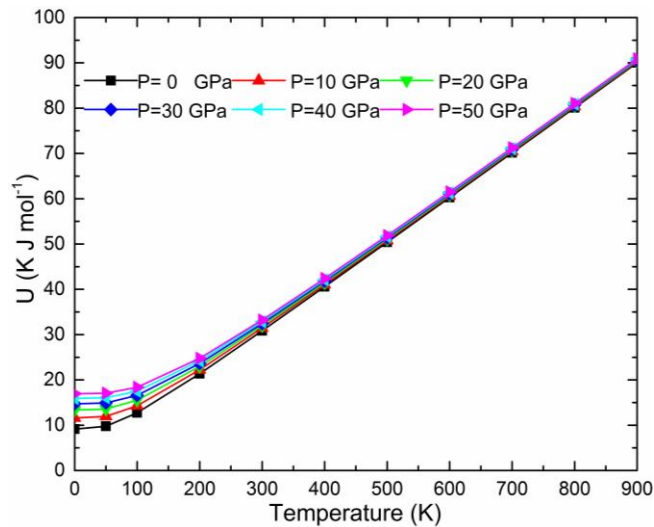


Figure IV.33: Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Ag_2CeAl

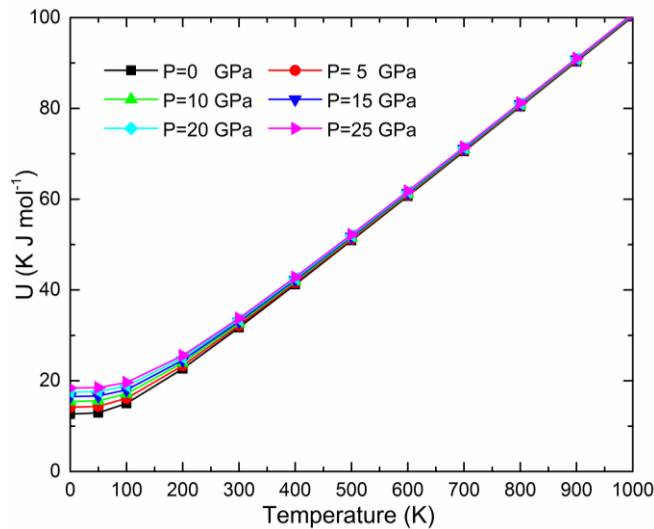


Figure IV.34: Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Cu_2CeAl

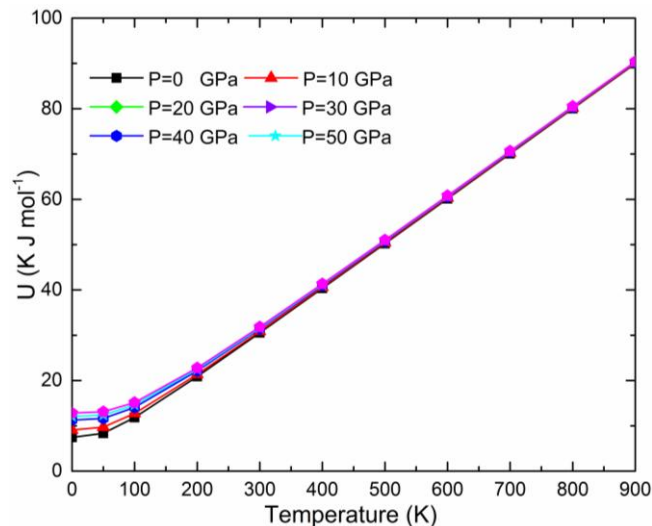


Figure IV.35: Energie interne U en fonction de la température aux différentes pressions pour Au_2CeAl

IV.3.5 Propriétés électroniques :

Nous avons calculé les structures de bandes et les densités totales et partielles électroniques de nos composés ; Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , à leurs états structuraux fondamentaux pour les spins majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant l'approximation gradient généralisé (GGA-PBE) et en incluant la correction de couplage spin-orbit.

IV.3.5.1 Structures de bandes:

Les structures de bande des spins majoritaires et minoritaires, pour les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , sont représentées sur les **figures IV.36, IV.37, IV.38** et le niveau de Fermi (E_f) est indiqué par une ligne horizontale rouge. Pour comprendre les propriétés électroniques des alliages étudiés, les structures de bandes électroniques sont calculées le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, représentées sur ces **figures (IV.34-35-36)**.

Dans les voies de spins majoritaires et minoritaires, Nous remarquons qu'il y a un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence, ce qui signifie que ces composés ont un caractère métallique avec l'approximation GGA (PBE), incluant la

correction SOC (couplage spin-orbit). Ce qui résulte l'absence des gaps dans les deux voies (spin-up, et spin-down). On constate que pour chaque composé, il y'a une similitude dans les structures de bandes, dans les deux états de spin (up et down). En effet, au bas des bandes de valence, il y'a des hybridations des orbitales *Ag-d*, *Cu-d*, et *Au-d* avec l'orbitale *Al-p*, dans les intervalles d'énergie $[-5.5 \text{ eV}, -4 \text{ eV}]$, $[-4.5 \text{ eV}, -2 \text{ eV}]$, et $[-6 \text{ eV}, -3 \text{ eV}]$ pour les alliages *Ag₂CeAl*, *Cu₂CeAl*, et *Au₂CeAl*, respectivement. On remarque qu'il y'a des hybridations des *Ag-d*, *Cu-d*, et *Au-d* avec *Al-s* aux niveaux d'énergie -6.2 eV , -5 eV , -6.5 eV pour *Ag₂CeAl*, *Cu₂CeAl*, et *Au₂CeAl*, respectivement.

Les bandes autour de niveau de Fermi, entre -0.5 et 1.5 eV , sont originaires des orbitales *Ce-f* et *Al-p*. En outre, des contributions maximales des états *Ce-f* de spins majoritaires et minoritaires sont aux niveaux d'énergie $(0.17 \text{ eV}, 0.74 \text{ eV})$, $(0.32 \text{ eV}, 0.7 \text{ eV})$, $(0.28 \text{ eV}, 0.71 \text{ eV})$ pour *Ag₂CeAl*, *Cu₂CeAl*, et *Au₂CeAl*, respectivement. Dans les bandes de conduction, les orbitales *Ce-d* hybrident avec *Al-s*, et *Al-p* dans l'intervalle d'énergie $[2 \text{ eV}, 5 \text{ eV}]$, pour les deux alliages *Ag₂CeAl*, et *Au₂CeAl*, et dans le domaine $[2 \text{ eV}, 6 \text{ eV}]$, pour le composé *Cu₂CeAl*. En l'absence de résultats expérimentaux nous considérons que les résultats obtenus pour *Ag₂CeAl*, *Cu₂CeAl*, et *Au₂CeAl* sont prédictifs et qu'ils vont contribuer dans les futures recherches sur ces matériaux.

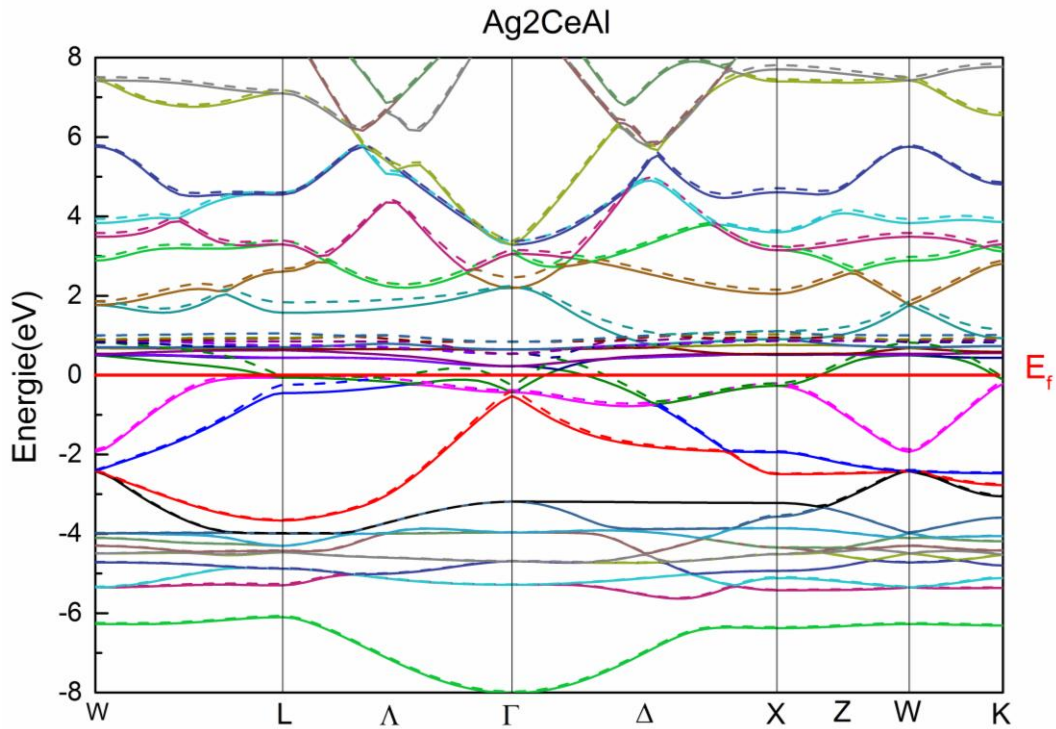


Figure IV.36: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

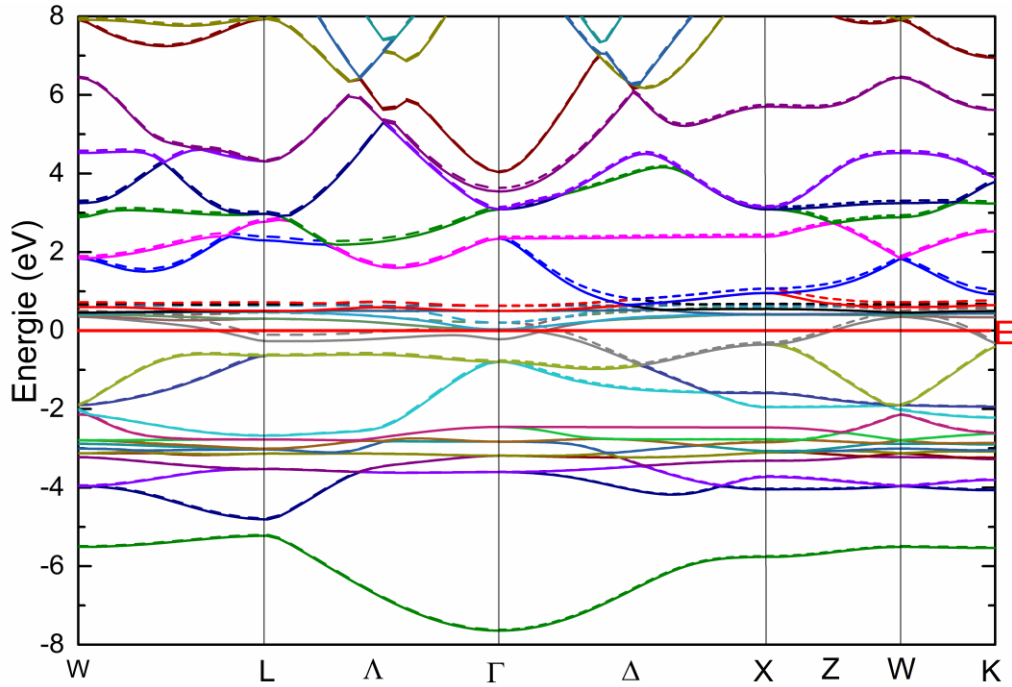


Figure IV.37: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Cu_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

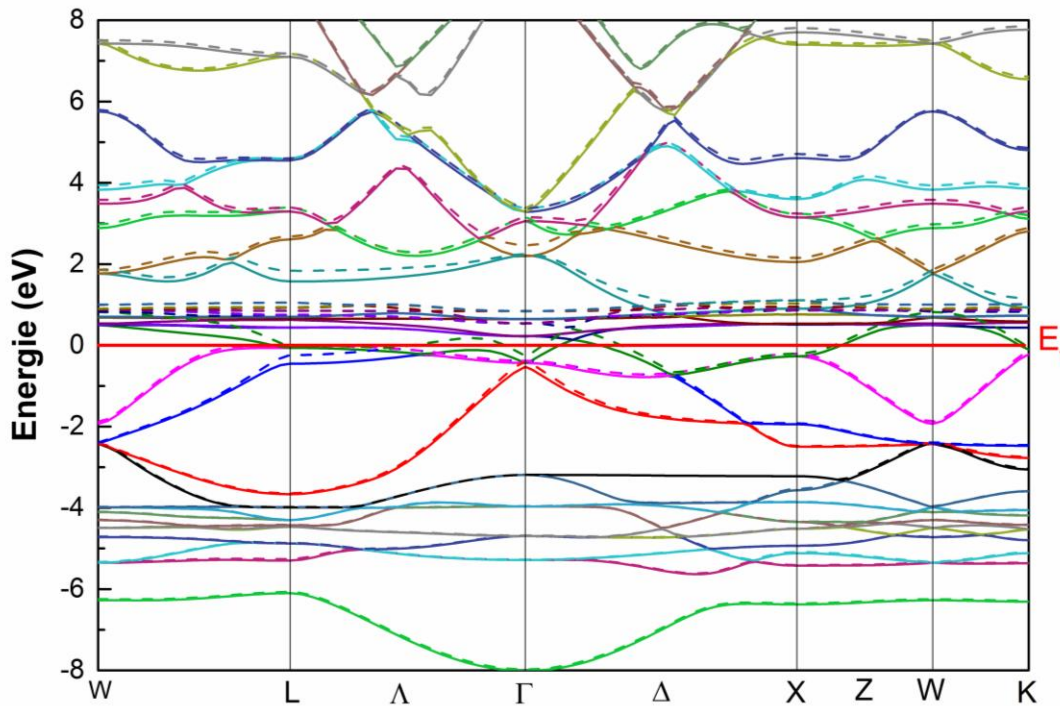


Figure IV.38: Structure de bande électronique des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.5.2 Densités d'états :

La densité d'état comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'état totale permet, par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon donné, à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s , p , d ou f . On obtient ainsi les densités d'état partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Les projections de la densité d'état totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'état partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative [33].

Les densités d'états totales et partielles des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , obtenues en utilisant l'approximation gradient généralisée (GGA), incluant la correction de couplage spin-orbit, sont illustrées sur les **figures IV.39, IV.40, et IV.41**. Les résultats montrent que le niveau de Fermi est occupé par les états f de l'atome Ce et les états p de Al dans les deux spins majoritaires, et minoritaires. Autour

de ce niveau, La contribution des états $Ce-f$, pour tous les composés étudiés, se comporte différemment, dans les deux directions de spin. Alors, l'atome Ce est l'origine de caractère ferromagnétique de ces composés. Pour les spins majoritaires et minoritaires, et dans les régions s'étalant de $-6.5 eV$ à $-4 eV$, de -6.5 à $-2 eV$, et de -6.5 à $-3 eV$, les densités sont dues essentiellement à des hybridations des orbitales d des atomes Ag , Cu , et Au avec $Al-s/p$ pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement.

On voit que les pics à -6.3 , -5.5 , $-6.5 eV$ sont relatifs aux bandes $Al-s$ et $X-d$ ($X=Ag, Cu, et Au$) pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl , respectivement. Cela contribue aux états hybrides, ce qui indique un caractère covalent de leur interaction. Le caractère magnétique provient principalement de l'électron f de l'atome de Ce (**Figure 39-40-41**). Il ressort de ces résultats que les composé Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl ne sont pas demi-métalliques en raison de l'inexistence d'un gap isolant dans l'un des deux canaux de spin (up ou down). On voit que les contributions principales au caractère magnétique dans le DOS résultant, autour du niveau de Fermi, du composé obtenu par la méthode GGA sont dues à l'élément terre rare Ce . Nous constatons qu'entre $-1eV$ et $1.5 eV$, les électrons f de l'atome Ce contribuent différemment dans les structures de bandes de spin majoritaires et minoritaires. Ce résultat indique que l'atome Ce est l'origine de magnétisme de ce composé.

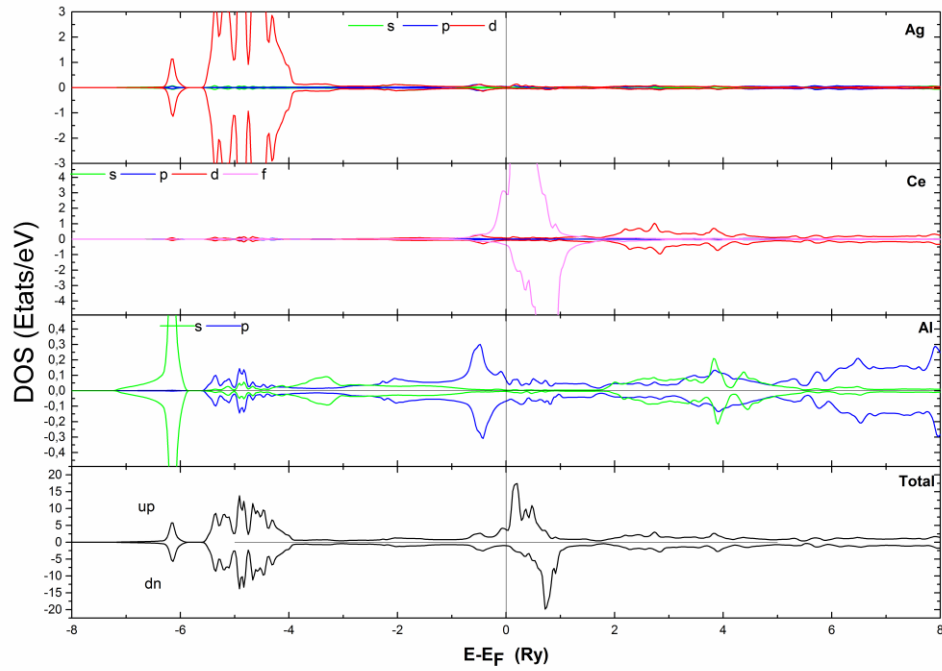


Figure IV.39: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Ag_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

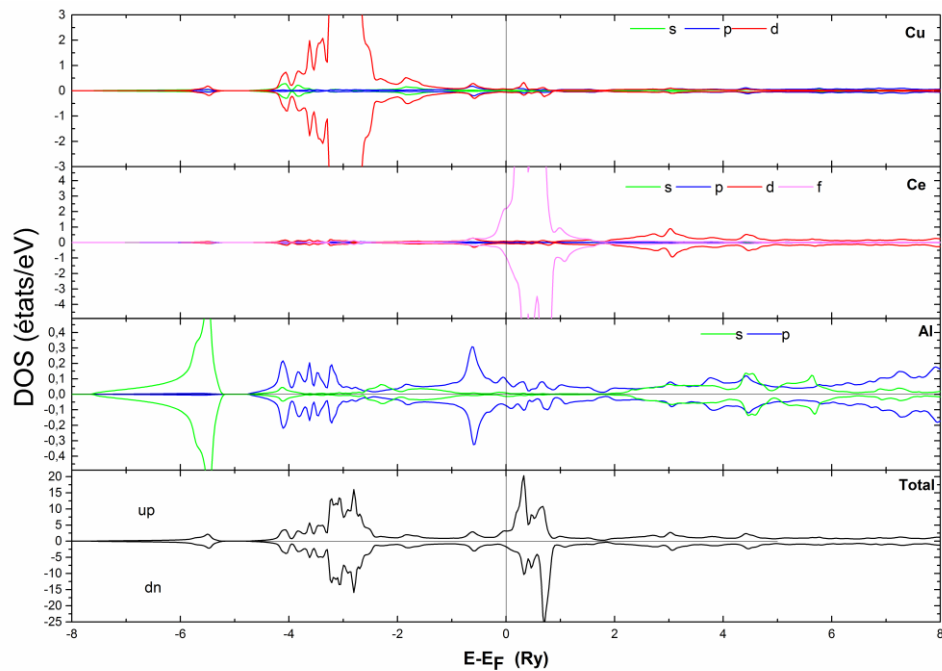


Figure IV.40: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Cu_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

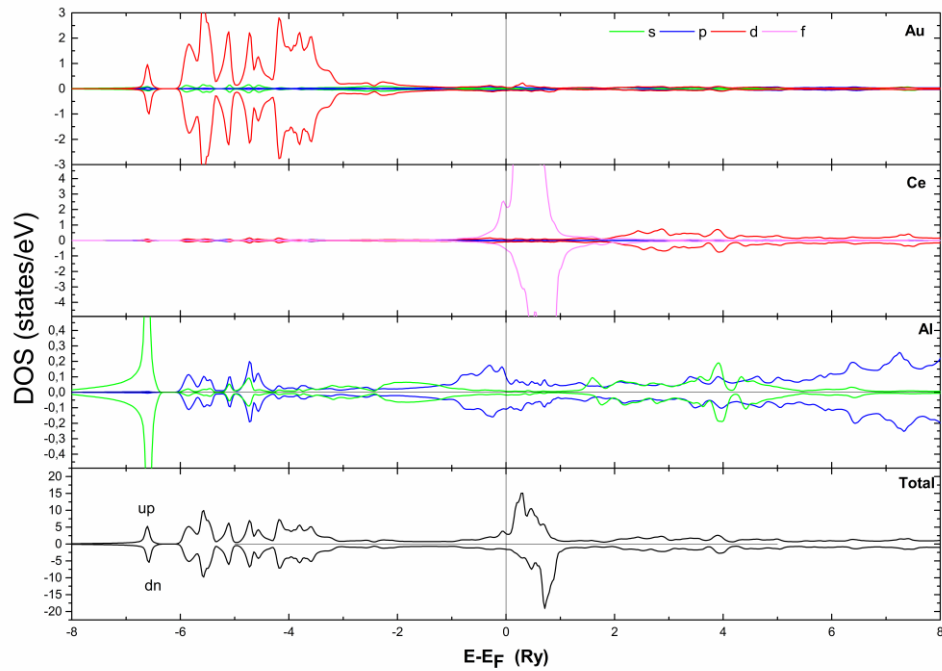


Figure IV.41: Densités d'état totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires de l'alliage Full-Heusler Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.6 Propriétés magnétiques :

Les moments magnétiques totaux et partiels calculés en utilisant GGA avec correction de couplage spin-orbite sont résumés dans le **tableau IV.9**. Nous remarquons que les moments magnétiques totaux de spin ne sont pas des valeurs entières. Ainsi, les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl ne sont pas des matériaux HM et n'obéissent pas à la règle de Slater [34]: $M_{tot} = Z_T - 24$ où M_{tot} représente le moment magnétique total (en μ_B) par unité de formule et Z_T représente le nombre total des électrons de valence. De plus, à partir de ses densités d'états up et dn, on calcule les valeurs de la polarisation de spin des composé Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

$$P = \frac{\rho(\uparrow) - \rho(\downarrow)}{\rho(\uparrow) + \rho(\downarrow)} \quad (IV-35)$$

On constate qu'elles sont égales à 57.8%, 29.5%, 27.5 % pour les composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. Ce qui signifie que nos composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl ont un potentiel technologique pour la spintronique.

Tableau IV.9 : Moments magnétiques totaux et partielles en μ_B et la polarisation de spin pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl .

Composé	M_X	M_{Ce}	M_{Al}	M_{int}	M_{tot}	$\rho(\uparrow)$	$\rho(\downarrow)$	$P(\%)$
Ag_2CeAl	0.00341	0.51345	0.00618	0.05538	0.58035	3.96	1.06	57.8
Cu_2CeAl	0.00568	0.28154	0.00776	0.03848	0.33913	3.01	1.64	29.5
Au_2CeAl	0.00139	0.47253	0.01519	0.07571	0.56621	3.86	2.21	27.2

Afin d'étudier les propriétés magnétiques des alliages Heusler Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl , nous présentons les distributions de la densité de spin (densité de charge spin-up moins densité de charge spin-down) de la maille conventionnelle à quatre unités dans la **figure. IV.42**. A partir de cette figure, on peut remarquer que les moments de spin sont localisés autour des atomes Ce, pour tous les composés. De plus, les iso-surfaces bleues avec une densité de spin positive de $0,065 / \text{Å}^3$ indiquent que les atomes Ce sont couplés ferromagnétiquement avec Ag, Cu, et Au pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl , respectivement. L'atome Ce a un spin significatif comparant aux atomes de Ag/Cu/Au et Al. En détail, pour tous les composés, les coins, arrondis des bosses pour les atomes Ce, sont proéminents. Cependant, le moment magnétique de l'atome de Ce est plus grand que celui de l'atome de Ag/Cu/Au et Al.

Pour tous les composés, il n'y a pas de spin accumulé autour des atomes Ag/Cu/Au et Al, démontrant que la contribution aux moments magnétiques totaux de ces atomes est négligeable. Ces résultats sont cohérents avec les moments magnétiques totaux et atomiques calculés des alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl (voir **tableau IV.9**).

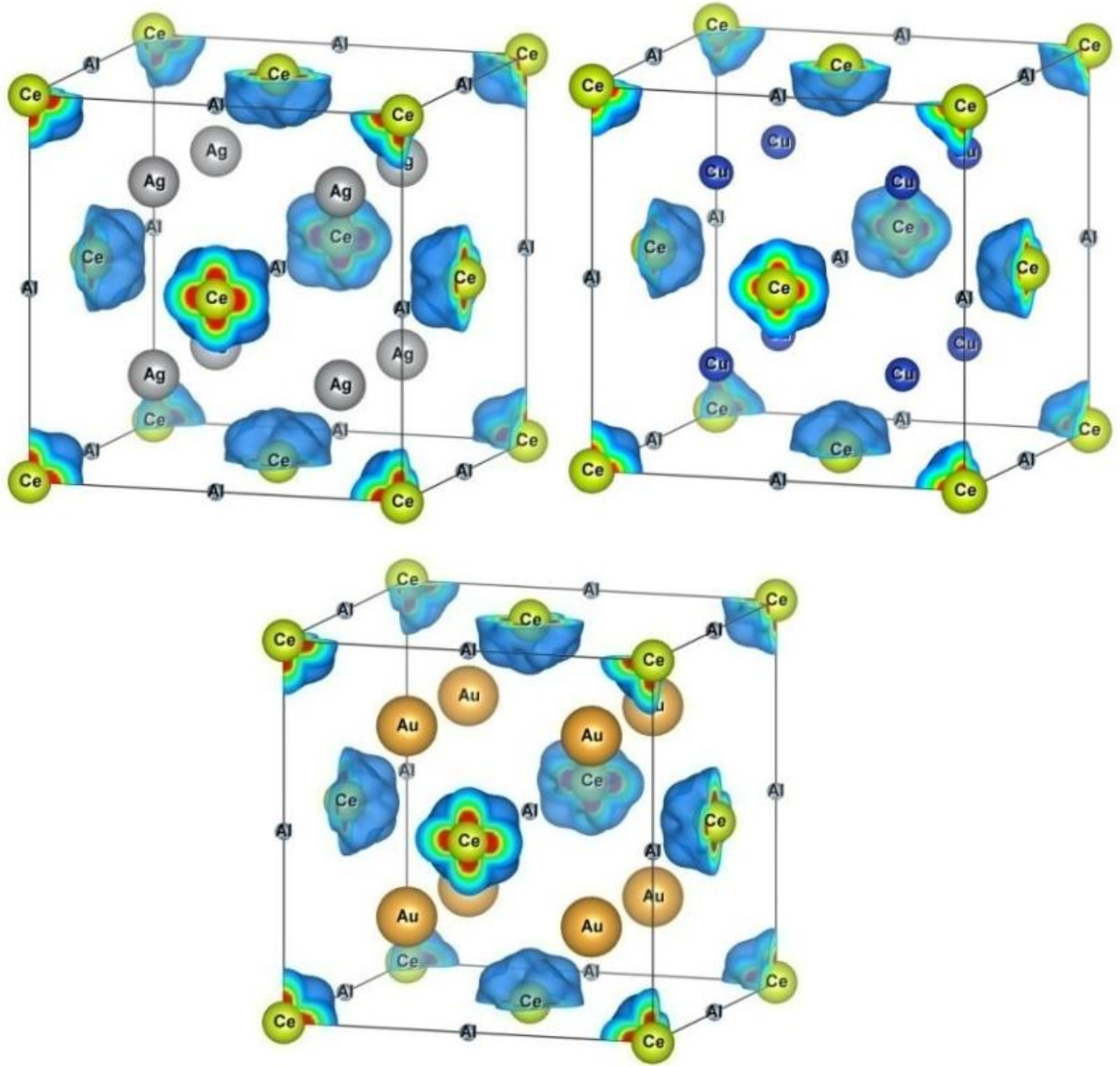


Figure IV.42: Distribution de la densité de spin des composés Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl avec le paramètre de maille d'équilibre

IV.3.7 Température de Curie :

Au dessous de la température de Curie T_c , pour les matériaux ferromagnétiques, les atomes sont alignés et parallèles, provoquant un magnétisme spontané. Au dessus de la température de Curie, les atomes perdent leurs moments magnétiques ordonnés. Par conséquent, le matériau subit une transition de phase[34]. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la température de Curie:

- 1- Simulation de Monte-Carlo
- 2- Approximation du champ moyen MFA,
- 3- Approximation des phases aléatoires RPA[35].
- 4- Approximation des phases aléatoires renormalisées RRPA [36, 37]

Nous avons estimé approximativement T_C par la différence énergétique, pour tous les alliages étudiés:

$$T_C = \frac{2\Delta E}{3k_B} \quad (IV-36)$$

où ΔE est la différence d'énergie totale entre la phase ferromagnétique et la phase métastable la plus proche avec un moment magnétique total nul [42]; $\Delta E = |E_{FM} - E_{AFM/PM}|$, et k_B est la constante de Boltzmann. Nous pouvons remarquer que les températures de Curie obtenues sont 73.3, 24.2 et 9.5 K pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl et Au_2CeAl , respectivement, sont toutes comparable à celles mesurés des composés Ag_2CeIn , Cu_2CeIn , et Au_2CeIn [38].

Pour les phases métastables des alliages étudiés, on a prouvé que la phase antiferromagnétique, avec son ordre illustré dans la **figure III.6 a**, est la plus proche énergétiquement de l'état magnétique fondamental (ferromagnétique). Les mesures par diffraction de neutrons ont indiqué que CeX_2In ($X=Ag$, Cu , et Au) sont des métaux antiferromagnétiques avec un arrangement de moment magnétique de Ce du premier type (voir **figure III.6 a**) à basses températures [38].

Dans cette étude, les calculs montrent le comportement magnétique des alliages étudiés X_2CeAl ($X=Ag, Cu, Au$) dans leurs états structuraux fondamentaux. Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl ont les températures de transitions antiferromagnétiques ; 73.3, 24.2, et 9.5 K, respectivement.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn, Universitat Wien, Austria (2001).
- [2] J.P. Perdew, M. Levy, Physical content of the exact Kohn-Sham orbital energies: band gaps and derivative discontinuities, *Physical Review Letters* 51(20) (1983) 1884.
- [3] L. Sham, M. Schlüter, Density-functional theory of the energy gap, *Physical Review Letters* 51(20) (1983) 1888.
- [4] D. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Physical Review Letters* 42(10) (1979) 662.
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters* 77(18) (1996) 3865.
- [6] W. Kohn, Density-functional theory for excited states in a quasi-local-density approximation, *Physical Review A* 34(2) (1986) 737.
- [7] F. Birch, Finite strain isotherm and velocities for single - crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 83(B3) (1978) 1257-1268.
- [8] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn., translated by Y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp (1986) 124-129.
- [9] M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds, *Physical Review B* 47(5) (1993) 2493.
- [10] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, J.F. Bell, Elastic constants and their Measurement, *Journal of Applied Mechanics* 42 (1975) 747.
- [11] S. Saib, N. Bouarissa, High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations, *Solid-state electronics* 50(5) (2006) 763-768.
- [12] M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*, Clarendon press 1954.
- [13] J. Wang, S. Yip, S. Phillpot, D. Wolf, Crystal instabilities at finite strain, *Physical Review Letters* 71(25) (1993) 4182.
- [14] C. Jenkins, S.K. Khanna, *Mechanics of materials: a modern integration of mechanics and materials in structural design*, Academic Press 2005.
- [15] S. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 45(367) (1954) 823-843.
- [16] M. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications* 158(1) (2004) 57-72.
- [17] I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Elastic properties of mono- and polycrystalline hexagonal AlB₂-like diborides of s, p and d metals from first-principles calculations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(41) (2008) 415218.
- [18] J.P. Watt, L. Peselnick, Clarification of the Hashin - Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries, *Journal of Applied Physics* 51(3) (1980) 1525-1531.
- [19] M. Fine, L. Brown, H. Marcus, Elastic constants versus melting temperature in metals, *Scripta metallurgica* 18(9) (1984) 951-956.

- [20] E.I. Isaev, S.I. Simak, I. Abrikosov, R. Ahuja, Y.K. Vekilov, M. Katsnelson, A. Lichtenstein, B. Johansson, Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: A first-principles study, *Journal of Applied Physics* 101(12) (2007) 123519.
- [21] T. Tsuchiya, J. Tsuchiya, K. Umemoto, R.M. Wentzcovitch, Phase transition in MgSiO₃ perovskite in the earth's lower mantle, *Earth and Planetary Science Letters* 224(3-4) (2004) 241-248.
- [22] M. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J. Recio, R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 368 (1996) 245-255.
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller, J. Hafner, Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite, *EPL (Europhysics Letters)* 32(9) (1995) 729.
- [24] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, I. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic press New York 1963.
- [25] E. Francisco, J. Recio, M. Blanco, A.M. Pendás, A. Costales, Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF₂, *The Journal of Physical Chemistry A* 102(9) (1998) 1595-1601.
- [26] E. Francisco, M. Blanco, G. Sanjurjo, Atomistic simulation of Sr F₂ polymorphs, *Physical Review B* 63(9) (2001) 094107.
- [27] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Cambridge University Press 2000.
- [28] F. BELKHARROUBI, Contribution à l'étude des propriétés structurales, magnétiques, élastiques, thermodynamiques et électroniques des alliages à base de terre rare HoX (X= N, O, S et Se) par la méthode du potentiel total des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), 2016.
- [29] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A* 65(5) (1952) 349.
- [30] N. Pottier, *Physique statistique hors d'équilibre-Processus irréversibles linéaires*, EDP Sciences 2012.
- [31] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y. Ciftci, A first-principles study on the structural, elastic, vibrational, and thermodynamical properties of BaX (X= S, Se, and Te), *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(2) (2009) 371-378.
- [32] H. Wang, Y. Zhan, M. Pang, The structure, elastic, electronic properties and Debye temperature of M₂AlC (M= V, Nb and Ta) under pressure from first-principles, *Computational Materials Science* 54 (2012) 16-22.
- [33] T. OUAHRANI, CALCUL DES PROPRIÉTÉS STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSÉS CHALCOPYRITES PAR LA MÉTHODE FP-(L) APW, Citeseer, 2011.
- [34] N. Cusack, *The electrical and magnetic properties of solids: an introductory textbook*, Longmans 1958.
- [35] M. Pajda, J. Kudrnovský, I. Turek, V. Drchal, P. Bruno, Ab initio calculations of exchange interactions, spin-wave stiffness constants, and Curie temperatures of Fe, Co, and Ni, *Physical Review B* 64(17) (2001) 174402.

- [36] P. Bruno, Exchange interaction parameters and adiabatic spin-wave spectra of ferromagnets: A “renormalized magnetic force theorem”, *Physical Review Letters* 90(8) (2003) 087205.
- [37] V. Antropov, The exchange coupling and spin waves in metallic magnets: removal of the long-wave approximation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 262(2) (2003) L192-L197.
- [38] R. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A. Murani, Magnetic and electrical properties of Heusler alloys with rare earths: $RInAg_2$, *Journal of the Less Common Metals* 97 (1984) 151-161.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'étude théorique des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques des alliages ternaires : Full Heusler Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K. Les effets d'échanges et de corrélation sont traités en premier lieu dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). On a ajouté la correction de couplage spin-orbit (GGA+SO) dans cette étude, en raison d'existence d'élément terre rare lourd Ce dans tous les composés étudiés.

Ce type de matériaux est beaucoup plus pris que d'autres classes d'alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques. Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins, menant à une petite valeur du moment magnétique total, ce qui offrir des avantages supplémentaires.

Les principaux résultats obtenus sont :

- Les propriétés structurales : elles sont étudiées pour déterminer les paramètres structuraux de l'équilibre, dans les deux types de structures : type Hg_2CuTi et type Cu_2MnAl , pour les phases magnétiques : ferromagnétique, et paramagnétique. Les résultats montrent que la phase ferromagnétique de la configuration Cu_2MnAl est la plus stable pour tous les alliages étudiés. Pour confirmer nos résultats, nous avons calculé les énergies de formation de chaque composé. Nos calculs permettent de confirmer la possibilité de synthèse de ces matériaux expérimentalement.
- Les propriétés élastiques: Nous avons effectué une étude des propriétés élastiques, en calculant les constantes élastiques C_{ij} , le module de cisaillement G , le module d'Young E , le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A . les constantes élastiques obtenues obéissent aux conditions de stabilité mécanique, les valeur calculées de A indiquent que le composé Ag_2CeAl a une forte anisotropie comparant aux Cu_2CeAl et Au_2CeAl . L'analyse de la rigidité de nos matériaux

montre que Cu_2CeAl est plus rigide que Ag_2CeAl et Au_2CeAl . Nous concluons aussi que tous les alliages étudiés sont des matériaux ductiles, à partir de la valeur de rapport B/G de chaque composé. On a étudié aussi l'effet de la pression sur les modules d'élasticité dont nous avons prouvé que Ag_2CeAl et Au_2CeAl maintiennent leur stabilité mécanique pour pression allant de 0 à 50 GPa ainsi que Cu_2CeAl pour $P=0$ à 25 GPa .

- Les propriétés thermodynamiques: l'approximation quasi-harmonique, implémentée dans le programme Gibbs, est utilisée pour prédire ces propriétés telles que le volume normalisé, le module de compressibilité, les chaleurs spécifiques, le module de dilatation thermique, la température de Debye, énergie de Helmotz, l'entropie, et l'énergie interne. A partir de nos , nous constatons que le volume normalisé V/V_0 diminue avec l'augmentation de la température. La capacité thermique obtenue pour les trois composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 300K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de *Dulong-Petit* de ($4 \times 25 = 100 J/mol K$); pour les hautes températures. On montre également que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. On remarque aussi que la température de *Debye* θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente, les valeurs obtenues pour la température de *Debye* à température nulle et pression nulle lors du calcul thermodynamique sont en bon accord avec celles retrouvées en utilisant les constantes élastiques, pour les trois composés dans les mêmes conditions. Elle diminue aussi avec l'augmentation de la masse de X ($X=Cu, Ag, Au$). La variation de l'entropie S obéit aux deuxième, et troisième principes de la thermodynamique, pour les trois composés. Au dessus de la température ambiante $T=300 K$, la variation de l'énergie interne est linéaire et croissante avec la température, et elle presque ne varie pas avec la pression, à une température fixe supérieure à 300 K .

- Les propriétés électroniques: pour déterminer ces propriétés, nous avons calculé les structures de bande, les densités d'états partielles et totales. L'application de l'approximation (GGA+SO) montre que nos trois composés sont des métaux ferromagnétiques. Les structures de bandes dans les deux voies de spins (up et down), à l'état d'équilibre, indiquent le caractère métallique, représenté par le chevauchement des bandes au niveau de Fermi. En outre, Elles montrent l'écartement des bandes f de l'atome Ce au dessus de niveau de Fermi ($0.7 eV$) pour tous les alliages étudiés. Ce qui implique que l'atome Ce est principalement l'origine de comportement métallique et ferromagnétique de ces matériaux. Les densités d'états totales et partielles montrent que le niveau de Fermi est occupé par les états f de l'atome Ce et les états p de l'atome Al dans les deux spins majoritaires, et minoritaires. Les densités dans la bande de valence au dessous de niveau de Fermi sont dues essentiellement à des hybridations des orbitales d des atomes Ag , Cu , et Au avec $Al-s/p$ pour les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement.
- Les propriétés magnétiques: les moments magnétiques totaux de spin ne sont pas des valeurs entières. Alors, les alliages Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl ne sont pas des matériaux HM et n'obéissent pas à la règle Heusler [34] : $M_{tot} = Z_T - 24$ où M_{tot} représente le moment magnétique total (en μ_B) par unité de formule et Z_T représente le nombre total des électrons de valence. De plus, les polarisations de spin des composés sont 57.8%, 29.5%, 27.5 % pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. Les températures de Curie calculées en utilisant la théorie de champ moyen MFT sont 73.3, 24.2, et 9.5 K pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl , respectivement. Ces valeurs signifient que ces composés ont une transition de phase vers la phase antiferromagnétique à basses températures.

En l'absence de résultats expérimentaux, nous considérons que les résultats obtenus pour Ag_2CeAl , Cu_2CeAl , et Au_2CeAl sont prédictifs et qu'ils vont contribuer dans les futures recherches sur ces matériaux.

PUBLICATION



Structural, Elastic, Thermodynamic, Electronic, and Magnetic Investigations of Full-Heusler Compound Ag_2CeAl : FP-LAPW Method

Friha Khelfaoui^{1,2} · Mohammed Ameri^{1,3} · Djillali Bensaid^{1,4} · Ibrahim Ameri³ · Yarub Al-Douri³

Received: 5 December 2017 / Accepted: 11 December 2017
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2018

Abstract

Structural, elastic, thermodynamic, electronic, and magnetic properties of the full-Heusler compound Ag_2CeAl were determined using generalized gradient approximation with exchange-correlation functional GGA (PBEsol) with spin-orbit coupling (SOC) correction. The elastic modulus and their pressure dependence are calculated. From the elastic parameter behavior, it is inferred that this compound is elastically stable and ductile in nature. Through the quasi-harmonic Debye model, in which the phononic effect is considered the effect of pressure P (0 to 50) and temperature T (0 to 1000) on the lattice constant, the elastic parameters, bulk modulus B , heat capacity and thermal expansion α , internal energy U , entropy S , Debye temperature θ_D , Helmholtz free energy A , and Gibbs free energy G are investigated. The thermodynamic properties show that the compound Ag_2CeAl is a heavy fermion material. The density of state (DOS), magnetic momentum, and band structure are computed, to investigate the magnetic and metallic characteristics. The calculated polarization of the compound is 77.34%. The obtained results are the first predictions of the physical properties for the rare-earth-based (Ce) full-Heusler Ag_2CeAl .

Keywords Full-Heusler alloys · Magnetic properties · First-principles calculations · Spin-polarized electronic bands

1 Introduction

The atomic positions result from the electronegativity. Heusler phases have the general composition X_2YZ ; they crystallize in Cu_2MnAl structure (Fm3m space group). X and Y are mostly transition metal elements; sometimes, Y can also be a rare earth element and Z is a non-magnetic

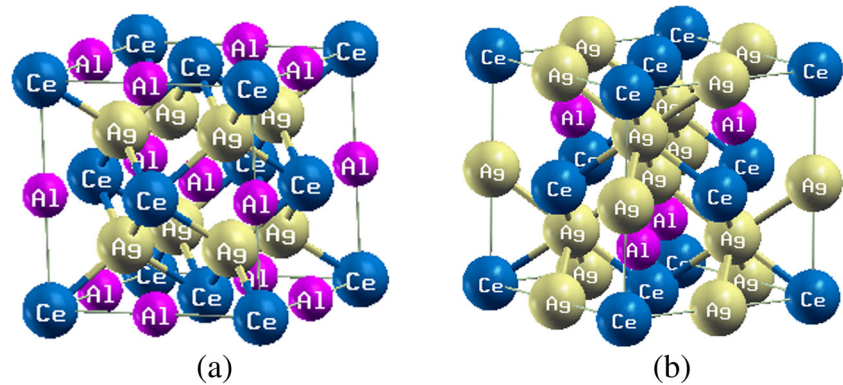
metal or a non-metal. This cubic structure is characterized by four interpenetrating face-centered cubic lattices. X has the higher electronegativity (due to its property as a heavier and smaller element) and occupies the 8c positions [1/4, 1/4, 1/4]. Y is the lighter element, and Z occupies the 4b [1/2, 1/2, 1/2] or 4a positions [0, 0, 0] (see Fig. 1). Both positions are not distinguishable by crystallography and have the same symmetry elements.

There are not many works that are interested in studying rare earth-based Heusler compounds. In addition, rarely is there a study on the Ce-based full-Heusler materials. However, we have performed our study using first-principle calculations for the compound Ag_2CeAl , with generalized-gradient approximation (GGA) using PBEsol functional. There were no available studies in the literature performed for Ce-based full-Heusler alloys. These are the first predictions for such compounds. The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method has been utilized and implemented in the WIEN2k code [1]. It is an accurate method of simulation and calculating the ground-state properties of crystalline materials [2]. Investigation of the half-metallic character of the full-Heusler

✉ Mohammed Ameri
lttsameri@yahoo.fr
<http://www.univ-sba.dz/lpcma>

¹ Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, 22000, Sidi Bel Abbès, Algeria
² Faculty of Sciences, Department of Physics, Dr. Tahar Moulay University of Saida, 20000 Saida, Algeria
³ Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000, Sidi Bel Abbès, Algeria
⁴ Institute of Science and Technology, University BELHADJ Bouchaib, BP 284, 46000, Ain-Temouchent, Algeria

Fig. 1 Crystal structures of Ag_2CeAl ; **a** Cu_2MnAl -type structure and **b** Hg_2CuTi -type structure



compounds remains an active field, due to its interesting spintronic applications [3]. Since, we do not have either experimental or theoretical results for the compound Ag_2CeAl , we first calculate the formation energy, to confirm its thermodynamical stability. Hence, we study the structural, elastic, thermodynamic, electronic, and magnetic properties of this compound. This paper is organised as follows: Section 2 presents the calculation method; the results and discussion are elaborated in Section 3. Finally, conclusions are summarised in Section 4.

2 Method of Calculation

The study of the structural, elastic, electronic, and magnetic properties is carried out using ab initio full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) and implemented in the Wien2k computer code [1]. In this method, the space is divided into interstitial regions (IR) and non-overlapping (MT) spheres centered on the atomic sites. In the IR regions, the Fourier series represent the basic functions. Inside MT spheres, the basic set is treated as a linear combination of radial functions times spherical harmonics. In order to achieve a satisfactory degree of convergence on energy eigenvalues, the wave functions in the interstitial regions were expanded in plane waves with an energy cutoff equal to -6.0 Ry. The values of the muffin-tin sphere radius (MTS) are taken to be 2.5, 2.5, and 2.45 a.u. for Ag, Ce, and Al, respectively. The valence wave functions inside spheres are expanded up to $l_{\text{max}} = 10$. The exchange-correlation (XC) effects are treated within generalized-gradient approximation (GGA) (PBEsol) [4, 5]. The K integrations over the Brillouin zone (BZ) are performed up to (6,6,6) grid that yielding 3000 k-points in the irreducible Brillouin zone (IBZ) is applied.

For the thermodynamic properties of the Ag_2CeAl compound, the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [6] and the calculated results, obtained of structural properties by GGA (PBEsol) with spin-orbit coupling correction, are used.

3 Results and Discussion

3.1 Structural Properties

The full-Heusler compounds X_2YZ have two prototypes. Both crystallize in the cubic structure. The first, in the Cu_2MnAl (L21) structure, X atoms occupy A (0, 0, 0) and B (0.5, 0.5, 0.5) sites, Y atoms occupy C (0.25, 0.25, 0.25) sites, and Z atoms occupy D (0.75, 0.75, 0.75) sites. In the second, the Hg_2CuTi -type full-Heusler alloy, X atoms occupy A (0, 0, 0) and B (0.25, 0.25, 0.5) sites, Y atoms occupy C (0.5, 0.5, 0.5) sites, and Z atoms occupy D (0.75, 0.75, 0.75) sites [7–11]. In order to prove this rule and determine the stable structure and equilibrium structural parameters of the Ag_2CeAl compound, this alloy is optimized for both Cu_2MnAl - and Hg_2CuTi -type structures, and the total energy-volume curves are shown in Fig. 2. One can see from Fig. 2 that the Cu_2MnAl -type structure is energetically more stable than the Hg_2CuTi -type structure at equilibrium volume. The

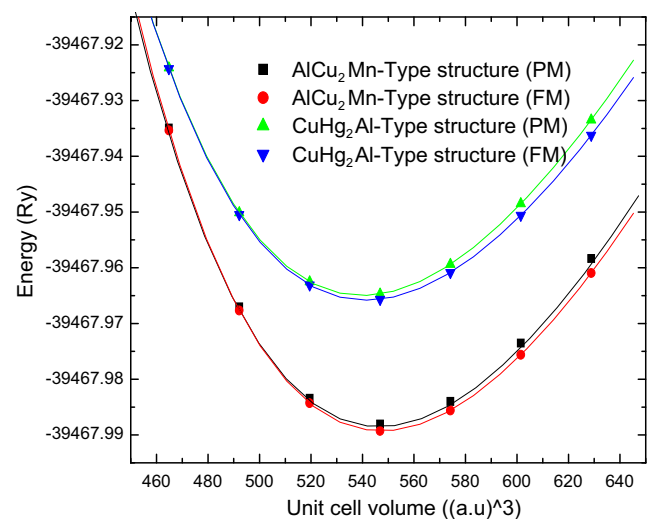


Fig. 2 Calculated total energy of the Ag_2CeAl compound as a function of the unit cell volume in both AlCu_2Mn - and CuHg_2Ti -type structures for the FM and PM states

Table 1 The calculated values of the lattice parameter (Å), bulk modulus (GPa), and its pressure derivative for Ag₂CeAl

		a_0 (Å°)	B (GPa)	B'	E_{\min}
Cu ₂ MnAl-type					
Pbesol	FM	6.8728	90.1919	4.9111	−39,467.9892
	PM	6.8678	91.8530	4.8727	−39,467.9878
GGA	FM	6.9976	76.7196	4.4842	−39,485.6775
	PM	6.9832	79.1480	4.6334	−39,485.6695
Hg ₂ CuTi-type					
Pbesol	FM	6.8469	82.1035	4.9173	−39,467.9658
	GGA	6.9874	68.0171	4.5801	−39,485.6504
PBesol (SOC)		6.8747	89.4603	4.6518	−39,468.1200
	GGA (SOC)	6.9909	76.6264	4.7025	−39,485.8013

calculated ground-state parameters (a_0 , B_0 , and B') are quoted in Table 1. Within SOC in GGA, the lattice constant increases and bulk modulus (B) decreases. To the best of our knowledge, there were no comparable studies done on the Ag₂CeAl compound. However, our results await experimental confirmation. The formation energy indicates the stability of the alloy with respect to decomposition into its bulk constituents. The formation energy is calculated using the formula

$$E_{\text{formation}}^{\text{Ag}_2\text{CeAl}} = E_{\text{total}}^{\text{Ag}_2\text{CeAl}} - (2E_{\text{Bulk}}^{\text{Ag}} + E_{\text{Bulk}}^{\text{Ce}} + E_{\text{Bulk}}^{\text{Al}}) \quad (1)$$

where $E_{\text{Bulk}}^{\text{Ag}}$, $E_{\text{Bulk}}^{\text{Ce}}$, and $E_{\text{Bulk}}^{\text{Al}}$ correspond to the total energy per atom for Ag, Ce, and Al atoms, respectively, calculated by the same approximation used for $E_{\text{total}}^{\text{Ag}_2\text{CeAl}}$. We found that the calculated formation energy is −0.08 Ry, which indicates that the Ag₂CeAl alloy is thermodynamically stable due to its negative formation energy.

For the studied compound Ag₂CeAl, we predicted that the AlCu₂Mn type is more favorable than the CuHg₂Ti structure because the Ce atom is less electronegative than Ag as Ce has fewer valence electrons than Ag atoms.

Based on Birch-Murnaghan’s equation of states [12], volume optimization has been performed to obtain the ground-state lattice parameters. The volume versus energy plot is shown in Fig. 2. Our calculated lattice constants are 6.8728 and 6.8469 Å, for both prototype structures using GGA (PBesol) with SOC.

3.2 Elastic Properties

The elastic properties afford various kinds of important information, on the stability, ductility, brittleness, and capability of material deformation under applied external forces. Due to the cubic symmetry of the full-Heusler compound, Ag₂CeAl has only three different symmetry elements; C_{11} , C_{12} , and C_{44} which represent three coupled equalities: $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, and $C_{44} = C_{55} = C_{66}$. The elastic constants C_{ij} are obtained

by calculating the total energy as a function of volume conserving strains using the Mehl method [13], which have been performed with successful results in different works on some full-Heusler compounds [14–18]. By imposing the conservation of volume of the sample under pressure effect, the first equation involves the elastic modulus ($C_{11} - C_{12}$) which is related to the bulk modulus B by the following:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (2)$$

The second one necessitates applying volume-conserving orthorhombic strain tensor:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+\delta^2} - 1 \end{bmatrix} \quad (3)$$

The application of this strain influences the total energy. Hence, it is expressed as:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 6(C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^4) \quad (4)$$

To identify C_{44} , we used a monoclinic strain-conserving volume defined as

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (5)$$

which gives us the following expression of the total energy:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (1/2)C_{44}V\delta^2 + O(\delta^5) \quad (6)$$

The correspondent energy then resulted from applied stress to orthorhombic and monoclinic of the studied compound Ag₂CeAl. Combining (2) and (4), one can easily find the two elastic constants C_{11} and C_{12} , while the third elastic constant C_{44} is deduced by (6). From these elastic constants, we calculate the anisotropy parameter A value which is much greater than 1. This result is characterized by profound anisotropy. Other important mechanical quantities such as shear modulus G , Young’s modulus E , and Poisson’s ratio ν are often measured and calculated for polycrystalline materials to investigate their hardness. They

Table 2 Elastic constants (in GPa), bulk modulus, C_{11} , C_{12} , C_{44} , shear modulus G , Young’s modulus E , anisotropic parameter A , B/G ratios, and Poisson’s ratio ν for Ag_2CeAl

P	B	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	A	B/G	ν
0	90.463	118.581	75.123	55.989	42.285	109.75424	2.57669	2.13936	0.29779
10	135.533	167.65	114.723	89.899	64.5248	167.06258	3.39709	2.10048	0.29456
20	183.388	221.213	154.446	124.112	87.8206	227.19545	3.71776	2.08821	0.29352
30	227.82	284.785	184.313	146.001	107.695	279.10545	2.9063	2.11542	0.29581
40	270.409	322.489	224.434	168.183	120.5208	314.79461	3.43038	2.24367	0.30598
50	317.07	379.34	260.818	177.727	130.3406	343.8987	2.99906	2.43263	0.31923

are deduced from the computed elastic constants C_{ij} , using the following [13, 19, 20]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{7}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \tag{8}$$

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

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{10}$$

where B is the bulk modulus expressed by (2). From our calculations, we find that the mechanical stability restrictions [21, 22] $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$, and $C_{12} < B < C_{11}$ are satisfied for the studied full-Heusler compound Ag_2CeAl , and, therefore, it is elastically stable. The calculated elastic constants C_{ij} , bulk modulus B , shear modulus G , Young’s modulus E , Poisson’s ratio ν , the anisotropic parameter A , and B/G ratios of Ag_2CeAl , at different pressures using GGA-PBEsol approximation with SOC correction, are presented in Table 2. The variations of C_{11} , C_{12} , and C_{44} and bulk modulus B , shear modulus G , and Young’s modulus E , as a function of the pressure, are presented in Fig. 3. Our results show that all elastic constants depend almost linearly on the pressure with different slopes; C_{11} has the larger slope value, compared to other elastic constants C_{12} and C_{44} which are less sensitive to the change of pressure. In Table 2, the bulk modulus B value calculated expressed by (2) at $P = 0$ GPa is given. We notice that the calculated value, from elastic constants, is nearly the same as obtained from fitted Murnaghan’s equation of state. The typical Poisson’s ratio values between 0.39 and 0.40 for various pressures (see Table 2) suggest a high ionic contribution in intra-atomic bonding for this compound. Therefore, these results indicate that this compound is ionic. Young’s modulus is defined as the slope of the stress-strain curve, and it gives information about the stiffness. The calculated Young’s moduli were higher than 90 GPa; thus, this material will show a large stiffness. The elastic anisotropy ratio A ,

given by (7), is one of the most important properties of crystalline solids. This property is strongly correlated with the possibility of introducing micro cracks in materials. Hence, it has an important involvement in engineering science [23]. Essentially, all known crystals are elastically anisotropic. For isotropic crystals, A equals 1.0 while any value smaller or larger than 1.0 indicates anisotropy. In our case, the anisotropic “ A ” values vary from 2.57669 to 3.39709 at various pressures. These results indicate a profound anisotropy of Ag_2CeAl .

According to the empirical formula of Pugh [24], the critical value 1.75 for B/G separates ductile and brittle materials; if $B/G > 1.75$, the material behaves in a ductile manner; otherwise, the material behaves in a brittle manner. In our case, the ratio B/G values varied from 2.08821 to 2.43263 at various pressures, indicating the slight ductility of this compound. The positive values of Cauchy pressure defined as $C_{12} - C_{44}$, confirm the ductile nature of the full-Heusler compound Ag_2CeAl .

The Debye temperature θ_D is one of the most important parameters that determine the thermal characteristics of materials. It is used to separate the high- and low-temperature regions in solids. One of the standard methods

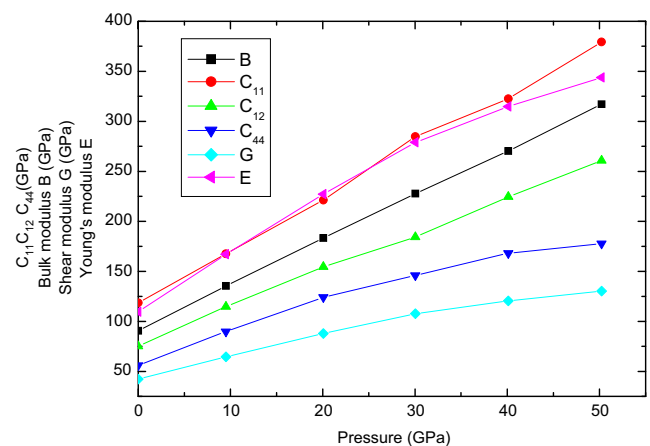


Fig. 3 Elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} (in GPa); bulk modulus (in GPa); Young and shear moduli E and G (in GPa), Poisson’s ratio ν , and the anisotropic parameter A versus pressure for Ag_2CeAl

to calculate the Debye temperature θ_D is from elastic constants data using the following [25]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_0} \right]^{1/3} v_m \quad (11)$$

where h is Planck’s constant, K_B is the Boltzmann constant, and V_0 and n are the volume and number of atoms of the unit cell, which equal 548.1433 (a.u.)³ and 4 , respectively, for Ag_2CeAl . The average sound velocity v_m in the polycrystalline material is given by [26]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (12)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse sound velocity in anisotropic material, which can be obtained using the shear modulus G and the bulk modulus B from Navier’s equations [27]:

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (14)$$

The calculated sound velocities and Debye temperature as well as the density at different pressures using GGA (PBEsol) approximation with SOC correction are shown in Fig. 4. The results indicate that the values of v_m , v_l , and v_t increase as the pressure increases. From these results, we found that Debye temperature equals 260 K at 0 GPa. To the best of our knowledge, there are no experimental and theoretical data available in the literature for comparison, so we consider the present results as a prediction study for the first time, which still awaits an experimental confirmation. Figure 4 shows the variation of longitudinal, transverse, and medium speeds as functions of pressure. It is clear that the

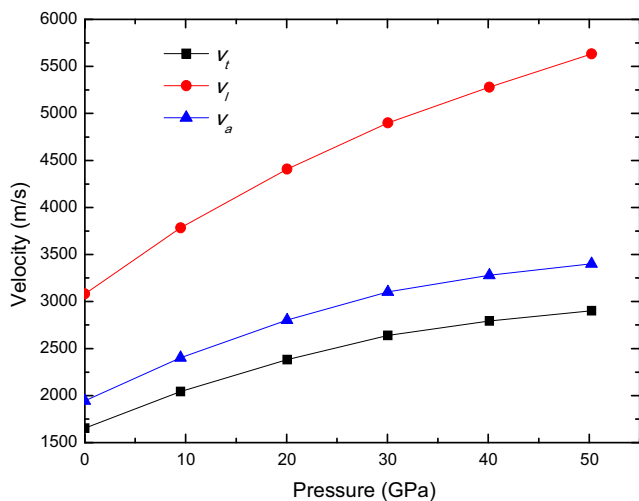


Fig. 4 Pressure dependence of the longitudinal, transverse, and average sound velocity (v_l , v_t , and v_a , respectively, in m/s) for Ag_2CeAl

longitudinal speed increases almost linearly with increasing pressure in a very steep slope of about 50.23 in front of the small slope for the average and transverse velocities that are 28.93 and 24.77 , respectively.

3.3 Thermodynamic Properties

The quasi-harmonic Debye model [6, 28–30] is used to obtain the thermodynamic properties of Ag_2CeAl in which the non-equilibrium Gibbs function $G(V, P, T)$ is expressed as

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (15)$$

where $E(V)$ is the total energy per unit cell for Ag_2CeAl , PV is the constant hydrostatic pressure condition, and the A_{vib} is vibrational Helmholtz free energy that can be written as [28, 30]

$$A_{vib}(\theta_D, T) = n K_B T \left[9\theta_D/T 8T + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D(\theta_D/T) \right] \quad (16)$$

where n is the number of atoms per formula unit and $D(\theta_D/T)$ is the Debye integral. For an isotropic solid [6]

$$\theta_D = \hbar/K_B \left(6\pi^2 n V^{1/2} \right)^{1/3} f(\sigma) (B_S/M)^{1/2} \quad (17)$$

where M is the molecular mass per unit cell and B_S is the adiabatic bulk modulus, which is approximately given by static compressibility [6]:

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (18)$$

where σ is the Poisson ratio. The non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$, as a function of (V, P, T) can be minimized with respect to volume V as

$$\left[\frac{\delta G^*(V, P, T)}{\delta V} \right]_{P,T} = 0 \quad (19)$$

can be obtained by solving (19). The isothermal bulk modulus B_T is given by [6]:

$$B_T(P, T) = V \left(\frac{\delta^2 G^*(V, P, T)}{\delta V^2} \right)_{P,T} \quad (20)$$

The thermodynamic quantities, heat capacities C_V at stable volume, C_P at stable pressure, entropy S , and internal energies have been calculated by applying the following relations [24]:

$$C_V = 3n K_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (21)$$

$$C_P = C_V (1 + \alpha \gamma T) \quad (22)$$

$$S_V = n K_B \left[4 D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) \right] \quad (23)$$

$$U = n K_B T \left[\frac{3\theta_D}{8T} + 3D(\theta_D/T) \right] \tag{24}$$

where α is the thermal expansion coefficient and γ is the Grüneisen parameters which are given by [31, 32]:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \tag{25}$$

$$\gamma = \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \tag{26}$$

and $f(\sigma)$ is given by [6]

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{21 + \sigma}{31 - 2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\frac{11 + \sigma}{31 - \sigma} \right)^{3/2} \right] \right\}^{1/3} \tag{27}$$

First, we calculate the melting temperature from the elastic constants. We used the expression for cubic metals [33] $T_m = 553 + 5.91C_{11}$. We found that it equals 1253.8 K at 0 GPa. Hence, the thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 1000 K using GGA (PBEsol) approximation with SOC correction. The pressure effect is studied in the 0–50 GPa range for Ag_2CeAl . The dependence of the primitive cell volume on the temperature using GGA (PBEsol) with SOC is shown in Fig. 5. The ratio V/V_0 decreases almost linearly with increasing temperature. For a given temperature, the primitive cell volume decreases as pressure increases. Figure 6 shows the bulk modulus variation versus temperature at given pressures (0, 10, 20, 30, 40, 50 GPa). One can notice that bulk modulus, a property of a material which defines its resistance to volume change when compressed, is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from $T > 100$ K. The compressibility increases with temperature at a given pressure and decreases with pressure at a given temperature. These results are due to the fact that the effect of increased pressure is the same as the temperature increasing. At 300 K and zero pressure, the bulk modulus is 84.4 GPa. The variation of heat capacities C_V versus temperature at 0, 10, 20, 30, 40, and 50 GPa pressures is shown in Fig. 7. It is shown with increasing temperature C_V values increase rapidly at a lower temperature, then increase slowly in the high temperature and tends to the Petit and Dulong limit [6], which is common to all solids at high temperature. When $T < 700$ K, the heat capacity C_V is depending on both temperature and pressure effects. When the temperature is constant, C_V decreases with applied pressures. The variation of heat capacity C_P with pressure and temperature in the range 0–50 GPa and 0–1000 K is shown in Fig. 8. With increasing temperature, variation of C_P values at lower temperature is similar to that of C_V . However, in the high-temperature range, the change tendency of

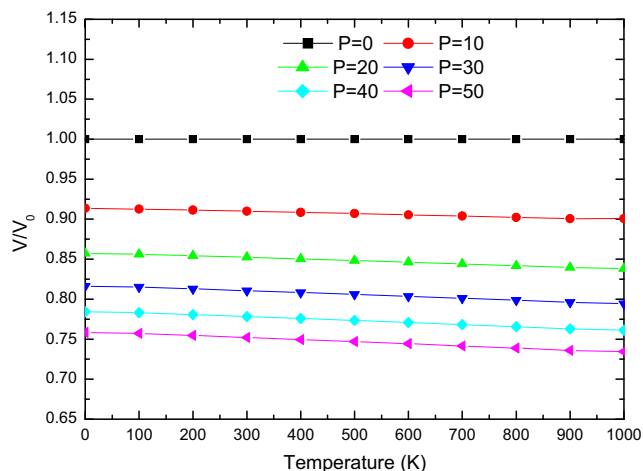


Fig. 5 Pressure and temperature dependence of the relative volume V/V_0 for Ag_2CeAl (V_0 is the equilibrium volume)

C_P exhibits apparently different features under different pressures. C_P values decrease with increasing pressures and do not converge to a constant value. The C_P increases at higher temperature. Figures 7 and 8 show a sharp increasing of heat capacities with temperature in the (0, 300 K) range. This indicates that our studied compound Ag_2CeAl is a heavy fermion material. This result is caused by the Ce atom. Figure 9 shows the variation of volume expansion coefficient α as a function of temperature, and pressure using GGA (PBEsol) with SOC coupling. It is shown that at a given pressure, α increases sharply with the increasing of temperature up to 200 K. Above this temperature, α gradually approaches a linear increasing with temperature and the propensity of increment becomes very moderate, which means that the temperature dependence of α is very small at high temperature. For a given temperature, α

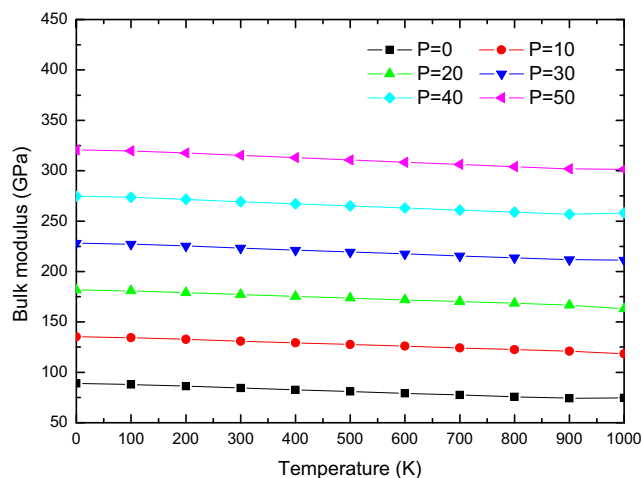


Fig. 6 The variation of the bulk modulus as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

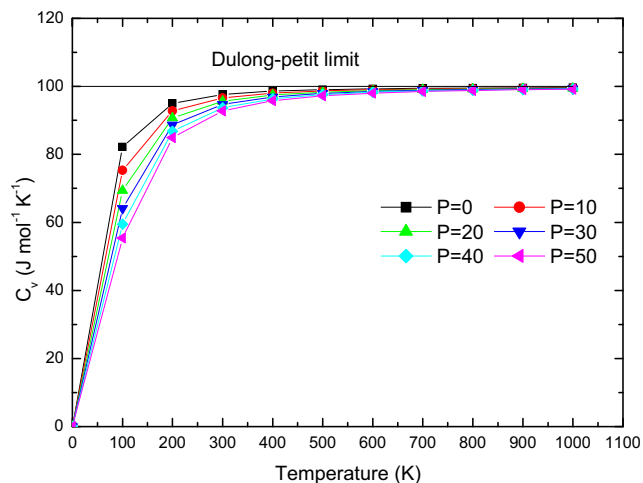


Fig. 7 The variation of the heat capacity C_v with temperature at different pressures for Ag_2CeAl

decreases dramatically, with the increasing of pressure. And the propensity of the increment becomes moderate, which means that the temperature dependence of α is very small at high temperature. At 300 K and zero pressure, the volume expansion coefficient α value is $2.54279 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$.

Figure 10 displays the dependence of Debye temperature θ_D on temperature and pressure. It can be seen that θ_D is nearly constant from 0 to 200 K and decreases linearly with the increasing of temperature above this temperature value ($T > 200 \text{ K}$). It is also shown, obviously, that when the temperature is constant, the Debye temperature increases with applied pressure. Our calculated θ_D at zero pressure and 300 K temperature equals 196.75 K. This might be an indication that the quasi-harmonic Debye model is a very reasonable alternative to account for the thermal effect with no expensive task in terms of computational time. The pressure dependence of Helmholtz

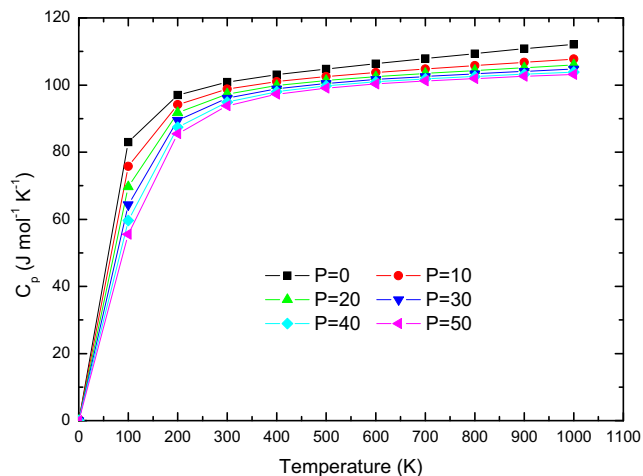


Fig. 8 The heat capacity at constant pressure C_p with the temperature at different pressures for Ag_2CeAl

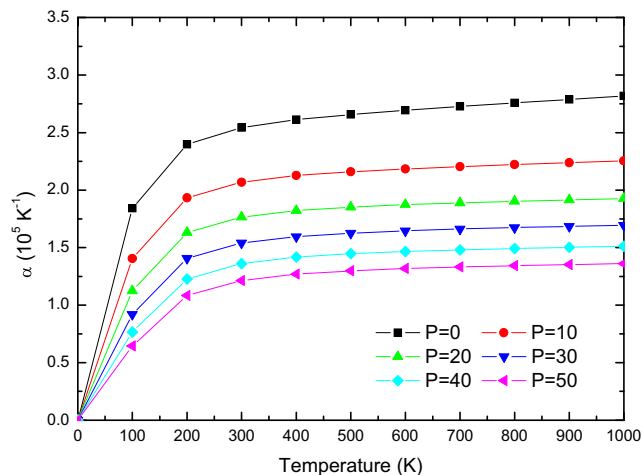


Fig. 9 The thermal expansion coefficient α as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

free energy (A) for Ag_2CeAl under different temperatures is illustrated in Fig. 11; the free energy (A) decreases gradually with the increasing of temperature at a given pressure and decreases with pressure at a given temperature. Figure 12 displays the dependence of Gibbs free energy G on temperature and pressure. It can be seen that Gibbs free energy G is nearly constant from 0 to 100 K and decreases linearly with increasing temperature from $T > 100 \text{ K}$. It is also demonstrated that when the temperature is constant, the Gibbs free energy G increases almost linearly with applied pressure. The pressure dependence of entropy for Ag_2CeAl under different temperatures is depicted in Fig. 13. The entropies decrease with pressure and increase with temperature. Obviously, the entropy is more sensitive to the temperature than the pressure. The calculated internal energy for Ag_2CeAl as a function of pressure for different temperatures is shown in Fig. 14.

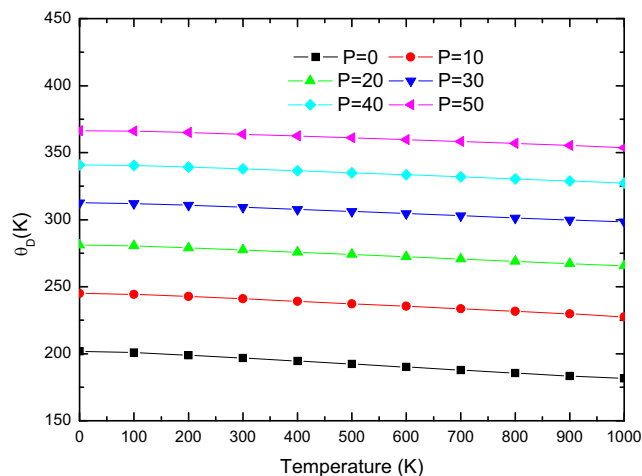


Fig. 10 The variation of the Debye temperature as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

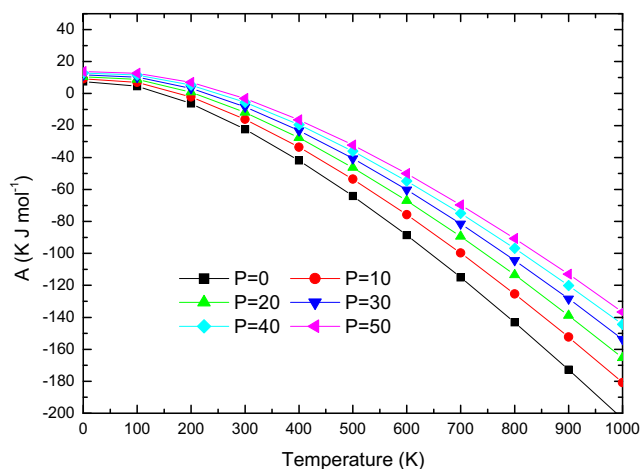


Fig. 11 Variation of enthalpy as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

It can be seen that the total internal energy increases with pressure and temperature. It is more sensitive to the temperature than the pressure. Unfortunately, there are no available data related to these properties in the literature for Ag_2CeAl up to now. Therefore, our calculated values can be considered as a prediction of these properties. Future experimental works will provide a comparison with our calculated results.

3.4 Electronic and Magnetic Properties

The calculated band structure and density of states of the full-Heusler Ag_2CeAl were calculated and plotted in Fig. 15; the Fermi level (E_f) is indicated by a horizontal dotted line (Fig. 15b). The band structure for Ag_2CeAl is shown in Fig. 15b. The band structure of Ag_2CeAl appears

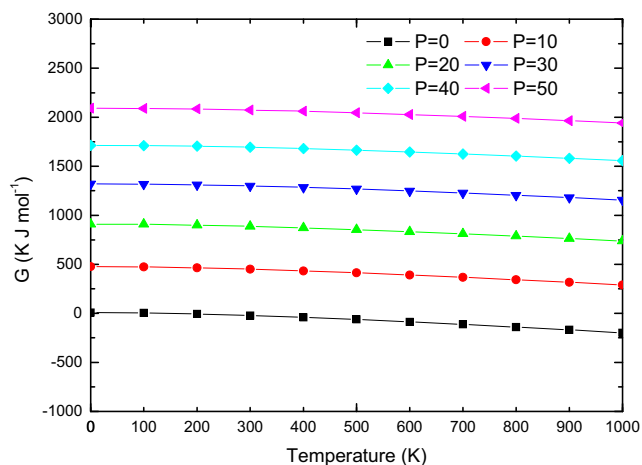


Fig. 12 Gibbs energy calculated as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

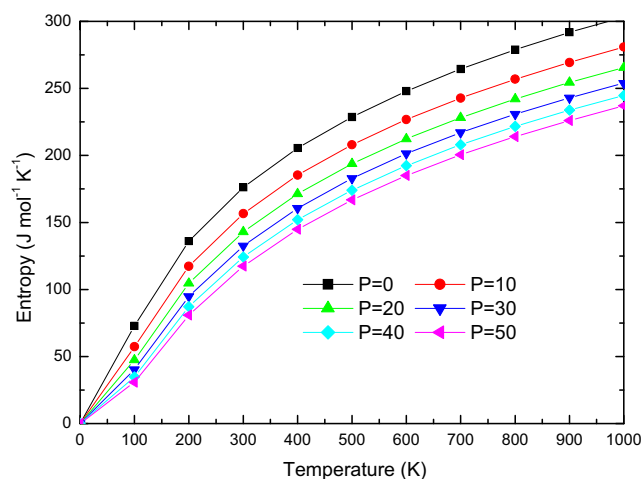


Fig. 13 The variation of the entropy (S) as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

around the Fermi level at Γ point and is mainly formed by valence 4f-electron states of the Ce atom with a very small contribution of 3d states for both spin channels (Fig. 15a). A main contribution of Ce-4f states is in the energy ranges $(-0.5, 1.0)$ and $(-0.2, 1.5)$ for the spin-up and spin-down channels respectively (Fig. 15a). Hence, the spin-up polarization equals 54.42% and is mainly due to DOS difference between up and down channels of 4f electron of the Ce atom at the Fermi level. To understand the electronic properties of Ag_2CeAl , the calculated electronic band structure along the direction of the vertices of symmetry in the Brillouin zone is shown in Fig. 15b; we notice that there is an overlap between the conduction and valence bands, which means that this compound has a metallic character with GGA (PBEsol) approximation and SOC correction.

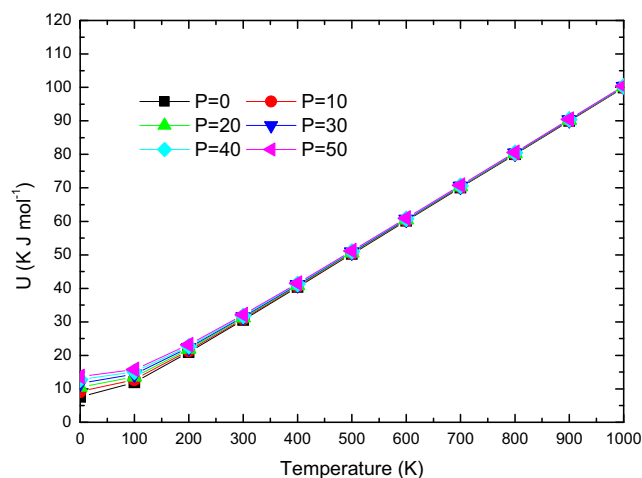


Fig. 14 Variation of the internal energy as a function of temperature at different pressures for Ag_2CeAl

It is seen that the peak at -6.39 eV is relative to Al-s and Ag-d bands. This contributes to the hybridized states, which indicates a covalent character of their interaction. The magnetic character is originated mainly of f electron

of Ce atom (Fig. 15a). It is clear from these results that the compound Ag_2CeAl is not half metallic because of the inexistence of an insulating gap in one of the two spin channels (up or down). It is seen that the main contributions

Fig. 15 **a** Spin-polarized total and partial densities of states (DOS) of Ag_2CeAl at equilibrium lattice constants using GGA (PBEsol) with SOC correction. The Fermi level is set at zero energy. **b** Spin-polarized band structure along the principal high-symmetry directions in the Brillouin zone of Ag_2CeAl at its predicted equilibrium lattice constant

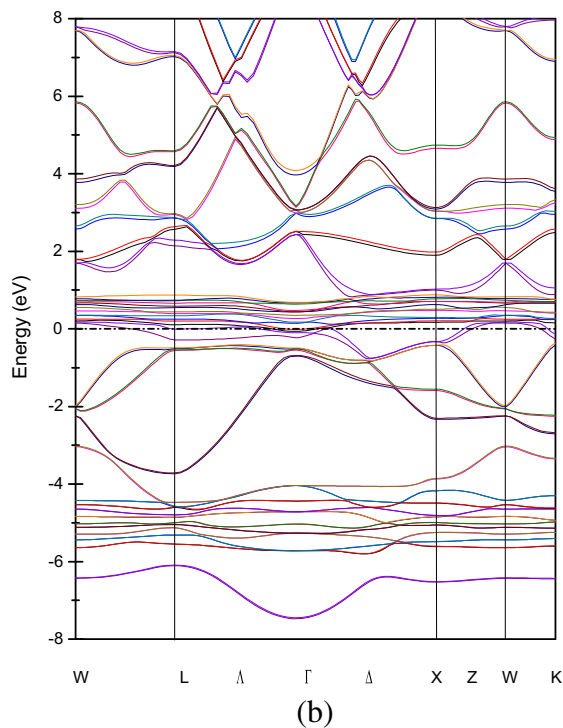
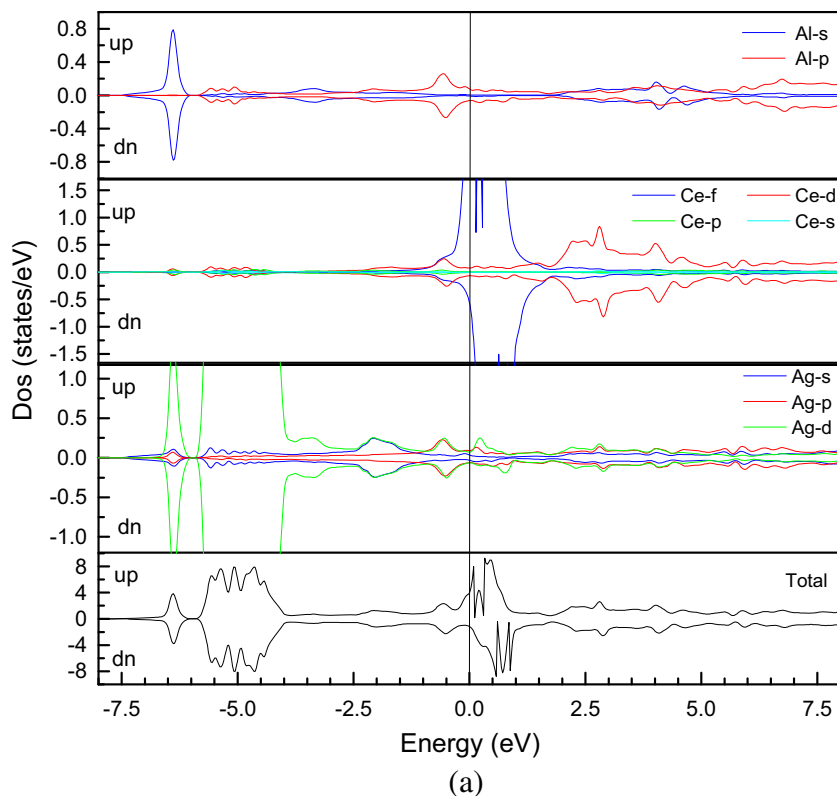


Table 3 The calculated magnetic moments in the unit of μ_B , the Ag atom moment (M_{Ag}), Ce atom moment (M_{Ce}), Al atom moment (M_{Al}), interstitial moment (M_{int}), and the unit cell total magnetic moment (M_{tot}) for Ag_2CeAl

M_{Ag}	0.00341
M_{Ce}	0.51345
M_{Al}	0.00618
M_{int}	0.05538
M_{tot}	0.58035

to the magnetic character in the resulting DOS, around the Fermi level, of the compound obtained by GGA (PBesol) method are due to the rare earth element Ce. The calculated total and partial magnetic momentums using GGA (PBEsol) with spin-orbit coupling correction are summarized in Table 3. We notice that the total spin magnetic momentum is not an integer value. Hence, the compound Ag_2CeAl is not HM material and does not obey the rule for half metallic full Heusler [34]: $M_{tot} = Z_T - 24$ where M_{tot} stands for the total magnetic moment (in μ_B) per formula unit and Z_T represents the total number of valence electrons. In addition, from its up and dn densities of states, we calculate the spin polarization of the compound Ag_2CeAl . It is found that it equals 77.34% which means that our compound Ag_2CeAl has a technological potential for spintronics.

4 Conclusion

In this study, the structural, elastic, thermodynamic, electronic, and magnetic of the full-Heusler compound Ag_2CeAl have been investigated using FM-LAPW within GGA with SOC correction, framework based on density functional theory (DFT). We predicted that this compound is more stable into the Cu_2MnAl structure. We have calculated the total energy as a function of the lattice constant for both spin-polarized and non-spin-polarized cases to find the stable magnetic configuration and the optimized lattice constant. Through the quasi-harmonic Debye model, the lattice constant, bulk modulus, thermal expansion parameter, heat capacity, and Debye temperature as a function of 0, 10, 20, 30, 40, and 50 GPa pressures have been calculated successfully. This model shows that the Ce-based full-Heusler Ag_2CeAl is a heavy Fermi compound. From the study of the electronic properties, we predicted that the compound has metallic and magnetic characters. It is proven, obviously, that it is a non-half-metallic compound because of the inexistence of a gap in one of the two spin channels (up or down). This result is in good agreement with the calculated total spin magnetic of the compound.

References

1. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN2K, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna (2001)
2. Wong, K.M., Alay-e-Abbas, S.M., Fang, Y., Shaukat, A., Lei, Y.: J. Appl. Phys. **114**, 034901 (2013)
3. Zutic, I., Fabian, J., Sarma, S.D.: Rev. Mod. Phys. **76**, 323–410 (2004)
4. Perdew, J.P., Wang, Y.: Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992)
5. Perdew, J.P., Burke, S., Ernzerhof, M.: Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
6. Blanco, M.A., Francisco, E.: Comput. Phys. Commun. **158**, 57 (2004)
7. Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B **66**, 134428 (2002)
8. Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B **66**, 174429 (2002)
9. Galanakis, I.: J. Phys. Condens. Matter **16**, 3089 (2004)
10. Zhang, M., Dai, X., Hu, H., Liu, G., Cui, Y., Liu, Z., Chen, J., Wang, J., Wu, G.: J. Phys. Condens. Matter **15**, 7891 (2003)
11. Zhang, M., Liu, Z., Hu, H., Liu, G., Cui, Y., Wu, G., Brück, E., de Boer, F.R., Li, Y.: J. Appl. Phys. **95**, 7219 (2004)
12. Birch, F.: Phys. Rev. **71**, 809–24 (1947)
13. Mehl, M.J., Klein, B.K., Papaconstantopoulos, D.A.: Intermetallic Compounds: Principle and Practice. In: Westbrook, J.H., Fleischer, R.L. (eds.) Principles, vol. I. Wiley (1995)
14. Jong, J.-Y., et al.: J. Alloys Compd. **693**, 462e467 (2017)
15. Lantiri, T., Bentata, S., Bouadjemi, B.: J. Magn. Magn. Mater. **419**, 74–83 (2016)
16. Akriche, A., Bouafia, H.: J. Magn. Magn. Mater. **422**, 13–19 (2017)
17. Abada, A., Amara, K.: J. Magn. Magn. Mater. **388**, 59–67 (2015)
18. Hu, W., Zou, L.: J. Alloys Compd. **612**, 356–360 (2014)
19. Voigt, W.: Lehrbuch Der Kristallphysik. Taubner, Leipzig (1928)
20. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: Elastic Constants and Their Measurements. McGraw-hill, New York (1973)
21. Born, M.: Proc. Cambridge Philos. Soc. **36**, 160 (1940)
22. Born, M., Huang, k.: Oxford university press (1956)
23. Tvergaard, V., Hutchinson, J.W.: J. Am. Ceram., Soc. **71**, 157.3 (1988)
24. Pugh, S.F.: Philos. Mag. **45**, 823 (1954)
25. Wachter, P., Filzmoser, M., Rebiant, J.: Physica B **293**, 199 (2001)
26. Voigt, W.: Semiconductors and Semimetals. Lehrbuch der Kristall-physik. Leipzig, Taubner (1929)
27. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: Elastic Constants and Their Measurements. Mc Graw-Hill, New York (1973)
28. Peng, F., Fu, H.Z., Cheng, X.L.: Physica B **400**, 83 (2007)
29. Peng, F., Fu, H.Z., Yang, X.D.: Solid State Commun. **145**, 91 (2008)
30. Peng, F., Fu, H.Z., Yang, X.D.: Physica B **403**, 2851 (2008)
31. Ameri, M., Abdelmounaim, B., Sebane, M., Khenata, R., Varshney, D., Bouhafs, B., Ameri, I.: Mol. Simul. **40**(15), 1236–1243 (2013)
32. Ameri, M., Slamani, A., Abidri, B., Ameri, I., al-douri, Y., Bouhafs, B., Varshney, D., Adjadj, A., Louahala, N.: Mater. Sci. Semicond. Process. **27**, 379 (2014)
33. Fine, M.E., Brown, L.D., Marcus, H.L.: Scr. Metall. **18**, 951 (1984)
34. Galanakis, I., Mavropoulos, P.H., Dederichs, P.H.: J. Phys. D. Appl. Phys. **39**, 765 (2006)

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques, et thermodynamiques des matériaux Heusler. Pour ce faire, on a visé les composés ternaires X_2CeAl avec $X=Ag, Cu, \text{ and } Au$. En effet, on a utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). On note que ces composés ont l'élément terre rare lourd Ce qui nous emmène à ajouter la correction de couplage spin-orbit dans cette approximation (GGA+SOC). Les paramètres de maille des composés étudiés à l'état fondamental sont les premières prédictions. L'analyse des résultats des bandes d'énergie et des densités d'états des composés ternaires X_2CeAl montre que ces matériaux sont des métaux ferromagnétiques et que l'élément Ce est principalement l'origine de magnétisme de ces matériaux.

Mots clés: Ferromagnétisme, propriétés magnétiques, Heusler à base terre rare, couplage spin-orbi.

Abstract

The aims of this work is to studied the structural, elastic, electronic, magnetic, elastic and thermodynamic properties of the Full Heusler compounds X_2CeAl with $X=Ag, Cu, \text{ and } Au$. In effect, we used The density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Their inclusion of the heavy and rare earth element Ce leads us to add the spin-orbit coupling correction (GGA+SOC). The calculated lattice parameters corresponding to the ground state are the first predictions. There are no available experimental and theoretical results to compare with. Analysis of the results of the energy bands and density of states of the ternary compounds X_2CeAl shows that these materials are the ferromagnetic metals and Ce atom is the origin of their ferromagnetism.

Keywords: Ferromagnetism, Full-Heusler, magnetic properties, spin-orbit coupling.

ملخص

الهدف من هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص البنيوية، الميكانيكية، الإلكترونية، المغناطيسية و الديناميك الحرارية لمركبات هوسلر. لأجل هذا الغرض استهدفنا المواد المركبة الثلاثية ذات الصيغة الكيميائية " X_2CeAl " حيث $X=Ag, Cu, Au$ في هذا الإطار استعملنا نظرية الدالية للكثافة "DFT" باستعمال التقريب التدرجي المعمم "GGA-PBE". وبما أن هذه المواد تحوي العنصر الثقيل Ce فعليه أضفنا تصحيح ترابط العزمين المداري و المغزلي فاستعملنا التقريب المدلل ب: GGA+SOC. حيث أن نتائجنا الخاصة بثابت الخلية تعتبر كتوقع أولي لعدم وجود نتائج نظرية أو تجريبية لهذه المركبات. تحليلنا للنتائج المتحصل عليها فيما يخص الحزم الطاقوية للمواد المركبة " X_2CeAl " وكذا كثافة الحالة بينت لنا بأن هذه المواد عبارة عن معادن مغناطيسية و أن مصدر المغناطيسية الحديدية هو العنصر Ce .

الكلمات المفتاحية: المغناطيسية الحديدية. هوسلر. الخصائص المغناطيسية. ترابط العزمين المداري و المغزلي.