

N°d'ordre :

**Université de Saida- Dr. Moulay Tahar  
Faculté des Sciences**

## **Thèse**

Présentée pour obtenir le diplôme de

## **Doctorat en Sciences**

**Filière : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

Par :

**HAMADA Halima**

Thème :

**Etudes théorique des propriétés structurales, élastiques et magnéto-électronique des nouveaux composés quaternaires heusler CoCrScZ (Z= Al, Ga et In)**



Thèse soutenue le 07 /07/2022 devant le jury composé de :

<b>N°</b>	<b>Nom et prénom</b>	<b>Grade</b>	<b>Etablissement</b>	<b>Qualité</b>
01	BENHALIMA Nadia	MCA	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	AMARA Kadda	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	EL KEURTI Mohammed	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
04	BERBER Mohammed	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
05	MEBREK Moued	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur
06	BOUZOUIRA Nour Edine	MCA	Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh	Examineur

*dédicace*

**je didie ce travail à :**

**mes très chers parents**

**mes soeurs :Samira ,Souad ,Khadidja**

**mes frères :Abderrazake ,Bendida ,Djilali ,Ahmed Amine**

**A tous mes enseignants du primaire à l'université.**

**A toues mes amies, mes collègues et à tous ceux qui m'aiment.**

## *Remerciements*

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques (LEPC), à l'Université de Saïda sous la direction de Monsieur le professeur **EL KEURTI Mohammed**

Au terme de ce travail, je tiens à remercier très vivement tous ceux qui m'ont permis de le mener à bien. tout d'abord, je tiens plus particulièrement à exprimer toute ma profonde gratitude à Monsieur **AMARA Kadda** Professeur à l'université Dr Tahar Moulay Saïda qui m'a énormément appris et guidé avec beaucoup de compétence et de gentillesse

Je remercie madame **BENHALIMA Nadia**, maître de conférences A à l'université Dr Tahar Moulay de Saïda, d'avoir accepté de présider le jury d'examen.

Je remercie également Messieurs **EL KEURTI Mohammed**, professeur A à l'université de Saïda, **BERBER Mohammed** maitres de conférence A à Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, **MEBREK Moued** maitre de conférence A au Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, et **BOUZOUIRA Nour Edine** maitre de conférence A à Centre Universitaire Nour Bachir El Bayadh, d'avoir bien voulu examiner mon travail

mes remerciements s'adressent également à **Boudia Keltouma**, **Khelfaoui fariha**, **Saadaoui Fatiha**

Je remercie l'ensemble des membres du Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques de Saïda pour la bonne ambiance et l'aide qu'ils m'ont apportées.

# Table des figures

1.1	(a) Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M, (b) Variation Thermique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.	16
1.2	Paramagnétisme des atomes libres . . . . .	17
1.3	La température décompensation $T_{comp}$ . . . . .	19
1.4	:Arrangement des moments magnétiques : (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme. . . . .	19
1.5	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique(A),d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi- métallique (C). . . . .	22
1.6	Tableau périodique des éléments. Les éléments X etX' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [12]. . . .	24
1.7	structure de demi-Heusler (Half-Heusler) . . . . .	25
1.8	La structure Heusler $L_{21}$ (Full-Heusler). . . . .	27
1.9	La structure Heusler quaternaire. . . . .	28
2.1	(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel. . . . .	41
3.1	Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle . . . . .	52
3.2	Organisation des programmes dans Wien2k [15]. . . . .	62

4.1	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScAl pour les phases FiM, NM et AFM . . . . .	69
4.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScGa pour les phases FiM, NM et AFM . . . . .	69
4.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScIn pour les phases FiM, NM et AFM . . . . .	70
4.4	Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScAl . . . . .	79
4.5	Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScGa . . . . .	80
4.6	Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScIn . . . . .	80
4.7	Illustration schématique de l'hybridation entre les orbitales Co-d, Cr-d and Sc-d (panneau de gauche). Niveaux d'énergie dans les canaux de spin-up et de spin-down pour CrCoScZ avec ses 21 électrons de valence (panneau de droite). . . . .	82
4.8	Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScAl . . . . .	83
4.9	Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScGa . . . . .	83
4.10	Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScIn . . . . .	84
4.11	structure magnetique pour CoCrScZ (Z= Al, Ga et In) : Les vecteurs bleu Correspondant moment magnetique Cr et Les vecteurs rouge Correspondant moment magnetique Co. . . . .	85
4.12	densité de Spin CoCrScZ (Z= Al, Ga et In) avec isosurface de $0.1A^{\circ 3}$ : Les couleurs jaune et bleu représentent les valeurs positives et négatives . . . . .	85
4.13	moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScAl	88
4.14	moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScGa	89
4.15	moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScIn	89

# Liste des tableaux

1.1	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type $C_{1b}$ .	26
2.1	Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange- corrélation	44
4.1	Les positions des atomes dans trois arrangements atomiques pour les alliages $CoCrScZ$ ( $Z= Al, Ga$ et $In$ )	67
4.2	Les paramètres de maille d'équilibre $a_0$ ( $\text{Å}$ ), le module de compression $B$ (Gpa), la dérivée du module de compression $B'$ pour les systèmes $CoCrScZ$ ( $Z= Al, Ga$ et $In$ ) pour arrangement de type (III)	71
4.3	l'énergie totale en (Ry)et énergie de formation (en eV) pour of $CoCrScZ(=Al,Ga$ et $In)$ .	72
4.4	Constantes elastiques calculees ( $C_{ij}$ , en GPa) et parametres elastiques pour $CoCrScZ(Z=Al,Ga$ et $In)$ : modules de compressibilites ( GPa), modules de cisaillement ( en GPa), , les modules de Young ( $E$ , en GPa), le coefficient de poisson	76
4.5	vitesse longitudinale $v_l$ , vitesse transversale $v_t$ , , vitesse moyenne $v_m$ et température de fusion $T_M$ et température de Debye ( $\Theta_D$ ) calculée pour $CoCrScZ$ ( $Z= Al, Ga$ et $In$ ).	78
4.6	le gape clculé , VBM ,CBM,HM gap en (eV) pour $CoCrScZ(Z=Al,Ga$ et $In)$	79
4.7	les valeurs calculees du moment magnetique total et les moments magnetiques partiels en (en $\mu B$ ) pour les alliages Heusler quaternaires $CoCrScZ$ ( $Z= Al, Ga$ et $In$ )	87



# Table des matières

<b>dédicace</b>	<b>i</b>
<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 – Généralités sur le Magnétisme et matériaux Heusler</b>	<b>15</b>
1.1 introduction . . . . .	16
1.2 Classification des matériaux magnétiques . . . . .	16
1.2.1 Le diamagnétisme . . . . .	16
1.2.2 Le paramagnétisme . . . . .	17
1.2.3 Le ferromagnétisme . . . . .	17
1.2.4 Antiferromagnétisme . . . . .	18
1.2.5 Le ferrimagnétisme . . . . .	18
1.3 la spintronique . . . . .	19
1.4 Domaine d’application de la spintronique . . . . .	20
1.5 Les matériaux demi-métalliques . . . . .	21
1.5.1 Définition d’un demi-métal . . . . .	21
1.5.2 Classification des demi-métaux . . . . .	22
1.6 Les alliages d’Heusler . . . . .	23
1.6.1 Introduction : . . . . .	23
1.6.2 Les alliages demi-Heusler : . . . . .	25
1.6.3 Les alliages Heusler : . . . . .	26



1.7	Bibliographie . . . . .	29
<b>CHAPITRE 2 – la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité</b>		<b>33</b>
2.1	introduction . . . . .	34
2.2	L'équation de Schrödinger . . . . .	34
2.3	l'approximation de Born-Oppenheimer . . . . .	35
2.4	L'approximation de Hartree . . . . .	36
2.5	L'approche de Hartree-Fock . . . . .	37
2.6	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	38
2.6.1	Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn . . . . .	39
2.6.2	Théorème de Kohn-Sham . . . . .	41
2.7	Fonctionnelle d'échange et corrélation . . . . .	44
2.7.1	L'approximation de la densité locale (LDA) . . . . .	45
2.7.2	l'approximation du gradient généralisé GGA . . . . .	46
2.8	Bibliographie . . . . .	48
<b>CHAPITRE 3 – Méthode FP-LAPW et code Wien2k</b>		<b>51</b>
3.1	Introduction . . . . .	52
3.2	La méthode des ondes planes augmentées . . . . .	52
3.3	Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) . . . . .	54
3.3.1	Les fonctions de base . . . . .	54
3.3.2	Les propriétés des fonctions de base . . . . .	55
3.3.3	Les énergies de linéarisation ( $E_l$ ) . . . . .	56
3.3.4	Développement en orbitales locales . . . . .	56
3.3.5	Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW . . . . .	57
3.3.6	Avantages de la méthode LAPW . . . . .	57
3.4	La méthode LAPW+LO . . . . .	57
3.5	La méthode APW+LO . . . . .	58
3.6	La méthode FP-LAPW . . . . .	59
3.7	Le code Wien2k . . . . .	60

---

3.8	Ecoulement des programmes du code Wien2k . . . . .	60
3.9	Bibliographie . . . . .	63
<b>CHAPITRE 4 – résultats et discussion</b>		<b>65</b>
4.1	introduction . . . . .	66
4.2	Méthode de calcul . . . . .	66
4.3	propriétés structurales . . . . .	67
4.4	Energie de formation . . . . .	72
4.5	Elasticité et stabilité mécanique : . . . . .	73
4.6	propriétés électroniques . . . . .	78
4.6.1	Structure de bandes : . . . . .	78
4.6.2	La densité d'états (DOS) . . . . .	82
4.7	propriétés magnétiques . . . . .	86
4.7.1	Le moment magnétique . . . . .	86
4.8	Stabilité de la demi-métallicité par rapport aux paramètres de réseau . . . .	87
4.9	Bibliographie . . . . .	90
<b>Conclusion générale</b>		<b>93</b>
<b>résumé</b>		<b>94</b>
<b>abstract</b>		<b>95</b>



# INTRODUCTION

Des recherches récentes sur les futures dispositifs électroniques, telles que la combinaison de matériaux magnétiques et semi-conducteurs appelés spintronique, a été initialement proposé par De Groot et ses collaborateurs en 1983. [1]. De nombreux scientifiques ont concentré leurs efforts sur l'étude et la fabrication d'alliages demi-métalliques Heusler. La première structure des alliages Heusler étudiés était de la forme  $X_2YZ$ , cristallisant dans la structure  $L_{21}$ , où en générale X est un atome de métal de transition de valence élevée ou un atome de métal noble, Y est un atome de métal de transition à faible valence et Z est un élément sp [2,3].

De tels composés Heusler ont suscité une grande attention en raison de l'opportunité d'étudier dans la même famille d'alliages une série de phénomènes magnétiques différents et nouveaux, comme le magnétisme itinérant et localisé, antiferromagnétisme, paramagnétisme de Pauli, comportement des fermions lourds[2,3] ou demi-métalliques avec une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi [4]. Umetsu et al. ont expérimentalement et théoriquement, étudié le moment magnétique de saturation et la température de Curie du demi-métal  $Co_2CrGa$  [5].

Sa demi-métallicité a été démontrée, en utilisant des calculs de premiers principes, et prédit comme un candidat potentiel pour les applications spintroniques par Zheng et al[6]. Saha et al. ont préparé le ferromagnétique demi-métallique  $Co_2CrAl$ , en utilisant un procédé de fusion à l'arc et ils ont étudié ses propriétés électroniques et magnétiques, dans l'intervalle de température de 5 à 300 K [7].

Il existe un deuxième type d'alliages Heusler qui ont la forme de XYZ, cristallisant dans la structure  $C_{1b}$ , et ils sont appelés alliages demi-Heusler (half-heusler) dans la littérature, tandis que les composés  $L_{21}$  sont apparentés à des alliages entièrement Heusler (full-heusler). L'intérêt pour ces types d'alliages intermétalliques a été relancé après la prédiction [1], en utilisant les calculs de premiers principes, de la demi-métallicité dans le composé demi-Heusler NiMnSb. Missoum et al. ont montré la nature demi-métallique de CoCrX (X = Al et Ga)[8], au moyen de la méthode du plein potentiel avec la base mixte (APW+lo).

Alors que le maintien de la demi-métallicités parfaites dans des large gamme des constantes de réseau a été étudié par Huang et al, pour les composés demi-Heusler CoCrZ (Z= S, Se et Te) [9].

Le troisième type d'alliages Heusler est la classe des composés quaternaires qui ont la forme  $XX'YZ$ , X, X' et Z sont des métaux de transition, et Y est un élément du groupe principal).  $XX'YZ$  cristallise dans la structure cristalline de type LiMgPdSb. La structure a une symétrie  $F\bar{4}3m$  avec les positions de Wyckoff X : 4a(0,0,0), X' : 4d (1/2,1/2,1/2), Y : 4c(1/4,1/4,1/4), Z : 4b(3/4,3/4,3/4).

Récemment, des chercheurs ont découvert qu'il existe des composés Heusler quaternaires qui présentent un comportement demi-métallique [10]. Le maintien de la demi-métallicité de CoCrScX (X=Al et Ga), sous contrainte hydrostatique, a été étudié par Berri[11], en utilisant la méthode FP-LAPW.

Dans cette thèse, nous utiliserons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12, 13], pour étudier le comportement demi-métallique des l'alliages CoCrScZ (Z= Al, Ga et In) en utilisant l'approximation de gradient généralisé GGA [14].

Les méthodes ab initio permettent en principe de donner une estimation de quantités physiques mesurables, comparables à l'expérience, en prenant en compte l'ensemble des variables du système en termes de fonctions d'onde électronique et positions des noyaux atomiques. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles permettent le calcul le plus exact possible de l'énergie d'un système constitué de plusieurs atomes à partir de la structure électronique de chaque élément constitutif en résolvant l'équation

de Schrödinger. Étant donné que la résolution de cette équation est très complexe on a donc recours à des approximations. Parmi les méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons.

Notre objectif est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des composés Heusler  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) Cette thèse est développée en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des rappels concernant les différents types de comportement des matériaux vis-à-vis du champ magnétique interne : diamagnétique, paramagnétique, antiferromagnétique, ferromagnétique ainsi que des généralités sur les alliages Heusler. Le second chapitre décrit une présentation détaillée de l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation dans différentes approximations telles que la GGA. Le troisième chapitre expose la méthode FP-LAPW et le code Wien2k [15]. Le quatrième chapitre résume nos résultats et leurs interprétations et nous terminons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

## Bibliographie

- [1] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials : half-metallic ferromagnets, *Physical Review Letters*, 50 (1983) 2024.
- [2] P. Webster, K. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements, Part, 2 (1988) 75-184.
- [3] K. Ziebeck, K. Neumann, Magnetic properties of metals, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, 32 (2001) 64-414.
- [4] G. Si, I.I. GaSb, MnSi.
- [5] R. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida, A. Sakuma, Magnetic properties and band structures of half-metal-type  $\text{Co}_2\text{CrGa}$  Heusler alloy, *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 2011-2013.
- [6] A. Zheng, H. Huang, G. Gao, K. Yao, Surface half-metallicity in the Heusler alloy  $\text{Cr}_2\text{CoGa}$  with low magnetic moment, *Journal of materials science*, 53 (2018) 8364-8371.
- [7] S. Saha, J. Panda, T. Nath, Structural and magnetization behavior of highly spin polarized  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  full Heusler alloy, in : AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics, 2014, pp. 1395-1396.
- [8] A. Missoum, T. Seddik, G. Murtaza, R. Khenata, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, A. Abdiche, H. Meradji, H. Baltache, Ab initio study of the structural and optoelectronic properties of the half-Heusler  $\text{CoCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga}$ ), *Canadian Journal of Physics*, 92 (2014) 1105-1112.
- [9] H.-M. Huang, C.-K. Zhang, Z.-D. He, J. Zhang, J.-T. Yang, S.-J. Luo, Electronic and mechanical properties of half-metallic half-Heusler compounds  $\text{CoCrZ}$  ( $Z = \text{S, Se, and Te}$ ), *Chinese Physics B*, 27 (2018) 017103.
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications, *Physical Review B*, 83 (2011) 184428.

- 
- [11] S. Berri, Computational Study of Structural, Electronic, Elastic, Half-Metallic and Thermoelectric Properties of CoCrScZ (Z= Al, Si, Ge, and Ga) Quaternary Heusler Alloys, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2020) 1-10.
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Density functional theory (DFT), *Phys. Rev.*, 136 (1964) B864.
- [13] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140 (1965) A1133.
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 77 (1996) 3865
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, (2001).





**GÉNÉRALITÉS SUR LE  
MAGNÉTISME ET MATÉRIAUX  
HEUSLER**

## 1.1 introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons rappeler les notions importantes sur la physique de la spintronique pour mettre l'accent sur l'intérêt et la motivation du sujet. Tout d'abord, nous allons aborder brièvement les différentes formes de magnétisme (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme et ferrimagnétisme)

## 1.2 Classification des matériaux magnétiques

Les propriétés magnétiques d'un corps sont dictées par le moment magnétique individuel de l'atome constituant le matériaux et par l'orientation et le comportement de tous ces moments à l'intérieur de la matière. En se basant sur ces deux critères, on classe les matériaux souvent dans les catégories suivantes.

### 1.2.1 Le diamagnétisme

Lorsqu'on applique un champ magnétique  $H$ , les électrons dans la matière vont avoir un mouvement supplémentaire (mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique) autre que le mouvement naturel qu'ils ont dans la matière. Ce mouvement va créer un moment magnétique  $m_{in}$  induit par le champ :  $m_{in}$  est opposé au champ  $H$ , ce phénomène est appelé diamagnétisme. La susceptibilité, qui peut être vue comme le "degré de réponse" du matériau au champ magnétique appliqué, est indépendante du champ, de la température, est négative et elle est de l'ordre de  $10^{-6}$  (figure 1.1). Toutes substances contiennent des électrons, le diamagnétisme est donc une propriété de toute matière.

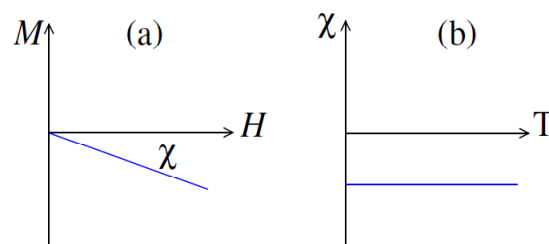


FIG. 1.1 – (a) Variations sous champ magnétique  $H$  de l'aimantation  $M$ , (b) Variation Thermique de la susceptibilité magnétique en fonction de la température.

## 1.2.2 Le paramagnétisme

Dans un matériaux paramagnétique ,les atomes possèdent un moment magnétique permanent  $m_i$ , ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation  $M$  est nulle en absence de champ appliqué  $H$  figure (1.2, (a)). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés .lorsque on applique un champ magnétique extérieur  $H$ , les moments individuels  $m_i$  de chaque atome s'orientent suivant  $H$  et on aura une aimantation  $M$  non nulle dirigée suivant le champ appliqué  $H$ . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive Figure(1.2,(b))mais faible de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  à la température ambiante .Dans le cas idéal ,l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température(c'est la loi de Curie)Figure (1.2, (c).)

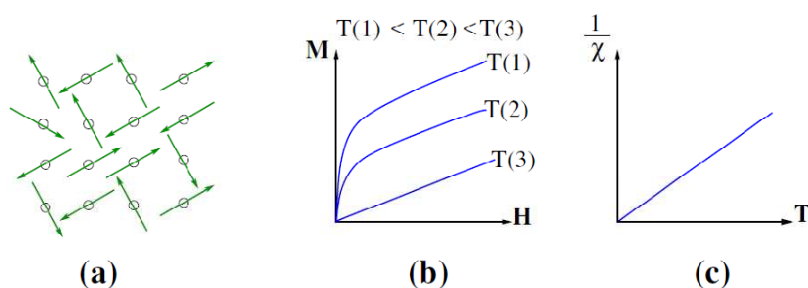


FIG. 1.2 – Paramagnétisme des atomes libres

## 1.2.3 Le ferromagnétisme

Les atomes dans un matériaux ferromagnétique possèdent un moment magnétique comme dans le cas de paramagnétisme mais contrairement au paramagnétisme par ce que ces moments magnétiques sont alignés parallèlement même en l'absence d'un champ magnétique extérieur figure (1.4(a)). Cette alignement parallèle des moments donne une aimantation  $M$  dit aimantation spontanée figure( 1.1(a)). Cette aimantation spontanée n'existe que si  $T$  est inférieure à certaine température  $T_C$  , appelée température de Curie .Si  $T > T_C$ , l'agitation thermique devient plus importante que l'énergie responsable de l'alignement des moments. L'alignement spontanée disparaît et le matériau devient paramagnétique avec une susceptibilité donnée par la loi de Curie-Weiss.

$$\chi_m = \frac{C}{T - T_C} \quad (1.1)$$

où  $C$  est une constante parfois appelée constante de Curie et  $T_C$  est la température de Curie

### 1.2.4 Antiferromagnétisme

Les moments magnétiques voisins dans un corps antiferromagnétique sont antiparallèles figure( 1.4, (b)). D'autre part, les moments ont les mêmes modules et sont antiparallèles, donc le moment totale  $M_t$  et l'aimantation sont nuls. La force d'échange responsable de l'alignement antiparallèle des moments d'un matériau antiferromagnétique est de même nature que celle responsable de l'alignement parallèle des moments d'un matériaux ferromagnétique. Pour un matériau antiferrmagnétique la température de Néel est la température au-dessus de

laquelle l'agitation devient comparable à la force d'échange et détruit donc l'arrangement des dipôles. Le corps devient paramagnétique. La température de  $T_N$  est équivalente à la température de Curie  $T_C$  d'un matériau ferromagnétique.

### 1.2.5 Le ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un cas particulier de l'antiferromagnétise. Le matériau ferrimagnétique est un corps dont les moments magnétiques sont alignés antiparallèlement figure 1.4, (c), mais le module des moments ne sont pas égaux de sorte qu'il en résulte une aimantation spontanée pour une température  $T$  inférieure à une température critique  $T_{FN}$ . Cette température  $T_{FN}$  est par fois appelée température de Curie par analogie avec le ferromagnétisme car dans les deux cas on a une aimantation spontanée. On peut aussi l'appeler température de Néel par analogie avec l'antiferromagnétisme car dans ces deux cas les moments sont antiparallèles. En dessous de la température  $T_{FN}$ , les propriétés macroscopiques d'un matériau ferrimagnétique peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un matériau ferromagnétique.

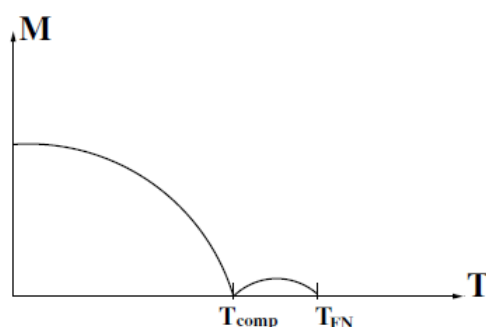


FIG. 1.3 – La température décompensation  $T_{comp}$

Dans les matériaux ferrimagnétiques on rencontre une propriété assez intéressante dans la région  $T < T_{FN}$ . Dans cette région, l'aimantation spontanée peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la figure 1.3, avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température appelée température décompensation  $T_{comp}$  qui est inférieure à  $T_{FN}$  [1]. Cette propriété importante des matériaux ferrimagnétiques est utilisée dans l'enregistrement magnéto-optique.

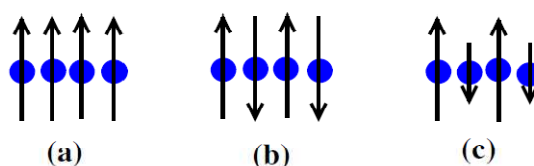


FIG. 1.4 – Arrangement des moments magnétiques : (a) Ferromagnétisme, (b) Antiferromagnétisme, (c) Ferrimagnétisme.

## 1.3 la spintronique

Actuellement, la spintronique est devenue incontournable dans le domaine des stockage de l'information. Bien que l'objectif de ce travail se focalise principalement à la recherche des matériaux demi-métalliques magnétiques pour les applications technologiques. Cette section est réservée à la présentation de la spintronique en raison de l'importance de ce domaine dans le développement de nouveaux matériaux magnétiques. La spintronique ou l'électronique de spin est née en 1988, année de la découverte de la Magnéto résistance Géante par les équipes d'Albert Fert en France [2] et de Peter Grunberg en Allemagne [2].

Découverte qui leur a valu le prix Nobel en 2007. Ce domaine de la physique exploite non seulement la charge mais aussi le degré de liberté de spin de l'électron pour stocker et coder l'information. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 70 [3, 4]. De manière générale, les phénomènes de la spintronique n'apparaissent que pour les longueurs d'échelle caractéristiques par exemple l'épaisseur des couches doit être inférieure au parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'une des premières applications technologiques a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Dans les matériaux non magnétiques, le nombre de bandes occupées de spin majoritaires et de spin minoritaires est le même.

Alors que, dans les matériaux ferromagnétiques comme le fer Fe, le Cobalt Co le nickel Ni et leurs alliages, les bandes d des électrons de spin up et des spin down, sont dissymétriques c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spin up et pour les spin down sont différentes. Cette différence donne lieu à l'apparition d'un moment magnétique macroscopique non nul. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spin up et des spin down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée (le courant est polarisé en spin). Cet effet est à la base des phénomènes de Magnéto-Résistance Géante (GMR) et de Magnéto-Résistance Tunnel (TMR).

## 1.4 Domaine d'application de la spintronique

En peut citer parmi les applications de la spintronique les plus utilisées industriellement et en se limitant aux applications principales :

- Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.

-Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.

-MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, vu le volume colossal du marché que représentent les mémoires.

-Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique de spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne [5].

## 1.5 Les matériaux demi-métalliques

### 1.5.1 Définition d'un demi-métal

Une hybridation d'un semiconducteur ou isolant avec un métal est à l'origine du terme demi-métal. La première apparition de ce terme date du début des années 1980 par De Groot afin de caractériser la structure de bande des alliages Heusler [6]. Un demi-métal selon De Groot, est un matériau dans lequel une seule direction de spin existe pour les électrons de conduction, la deuxième direction de spin ayant un gap au niveau de Fermi. Autrement dit, les matériaux demi-métalliques ont une polarisation en spin de 100% puisque seuls les électrons d'une direction de spin contribuent à la conduction i.e. des électrons de spin majoritaire ou des électrons de spin minoritaires. Généralement, on trouve les demi-métaux dans les oxydes conducteurs ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [7],  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  [8]) ou dans des alliages lacunaires (alliages demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$  [9]),

où seule la bande d est présente au niveau de Fermi. Dans ce qui suit, nous verrons que cette définition ainsi que le schéma C de la figure (1.5) sont incomplets car ils ne correspondent qu'à un type particulier de demi-métal. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou Ni sont bien polarisées en spin à 100% mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées. Des électrons up ou down sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela



qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. De plus, les métaux demi-métalliques ne doivent pas être confondus avec les semi-métaux comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

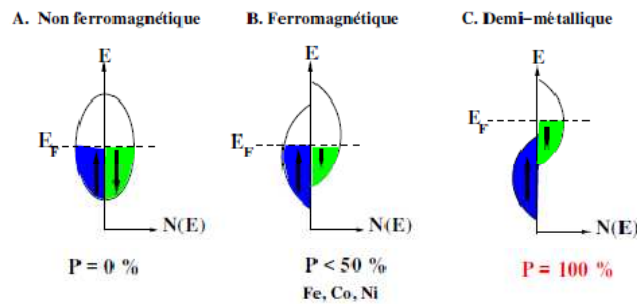


FIG. 1.5 – Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un métal non ferromagnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

## 1.5.2 Classification des demi-métaux

Dans cette section, nous allons présenter la classification des demi-métaux proposée par Coey et Venkatesan. Selon Coey, on distingue cinq types de demi-métaux, et pour chaque type, une famille A correspondant à une conduction par les électrons up et une famille B correspondant à une conduction par les électrons de spin down.

### Demi-métaux Type-I

Dans ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Le Type-I A n'a que des électrons up au niveau de Fermi, comme  $\text{CrO}_2$  et  $\text{NiMnSb}$ , et le Type-I B, des électrons down, comme  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ .

### Demi-métaux Type-II

Dans ce cas et contrairement au Type-I, les électrons sont localisés et la conduction se fait par saut (hopping) d'un site à l'autre avec le même spin. La magnétite est de Type-II B.

### Demi-métaux Type-III

Les électrons up au niveau de Fermi sont localisés et les down délocalisé sou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière significative à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons up et down.  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  est de Type-III A car ce sont les électrons up qui contribuent à la conduction

#### **Demi-métaux Type-IV**

Il concerne les demi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin down et les trous de spin majoritaires.  $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  est de Type I-V B, il s'agit pour l'instant du seul demi-métal ferromagnétique connu. Un demi métal, comme le bismuth ou le graphite, est généralement non magnétique et possède un nombre faible et égal d'électrons et de trous du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction.

#### **Demi-métaux Type-V**

Il concerne les semi-conducteurs magnétiques, comme  $(\text{GaMn})\text{As}$ , pour lesquelles les bandes de valence pour les deux orientations de spins ont été décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui crée par exemple des trous de spin down.  $\text{EuO}$  et  $\text{GaN} : \text{Mn}$  sont de Type-VA et  $\text{SnO}_2\text{Fe}$  de Type-VB. Un semi-conducteur magnétique peut être un demi-métal si l'une de ces trois conditions est réunie : les bandes de valence pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin.

## **1.6 Les alliages d'Heusler**

### **1.6.1 Introduction :**

Tout a commencé en 1903 avec l'historique découverte de Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  s'est manifesté comme un matériau ferromagnétique,

bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [10, 11]. C'est la naissance d'une nouvelle classe des matériaux des plus passionnants. Cette classe de matériaux comprend actuellement une grande collection avec plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler. Une première classe est constituée avec des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stoechiométrie de type 1 : 1 : 1 (connus sous le nom demi-Heusler "Half-Heusler"), et une autre classe de type 2 : 1 : 1 (connus sous le nom "Full-Heusler"). La figure I.6 montre différentes combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

**Composés Heusler  $XX'YZ$**

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

FIG. 1.6 – Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [12].

Une grande classe de composés magnétiques de type  $X_2YZ$  montre une diversité de comportement et de propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [12], magnéto-caloriques [13] et magnéto-structurales [14]. Selon l'orientation du spin, les alliages d'Heusler demi-métalliques ferromagnétiques HMF peuvent se classer en matériaux métalliques pour une telle orientation, et semi-conducteurs pour l'orientation opposée, avec une polarisation de spin à 100 pour les électrons de conduction. En plus ils présentent une température de Curie élevée [15] ce qui les rend meilleurs candidats aux applications technologiques du domaine spintronique.

Parmi ces applications, on cite l'application de la magnétorésistance tunnel (TMR)[16] dans les jonctions magnétiques tunnel (MTJs) .

### 1.6.2 Les alliages demi-Heusler :

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages demi-Heusler qui peuvent être considérés comme étant des composés formés de deux parties distinctes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est pris comme l'équivalent anionique [17]. D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles. En début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terres rares. Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégative, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique, le LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn sont des exemples [18-19]. La famille de ce type se compose selon une stoechiométrie de 1 : 1 : 1 dont la formule est XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-symétrique connue sous la structure  $C_{1b}$ , cette dernière, est l'équivalent d'un sous réseau ZnS avec les positions 4a et 4c, dont les sites octaédrique 4b sont occupés [20]. L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y, Z [20], ce cas de figure caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4) Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type

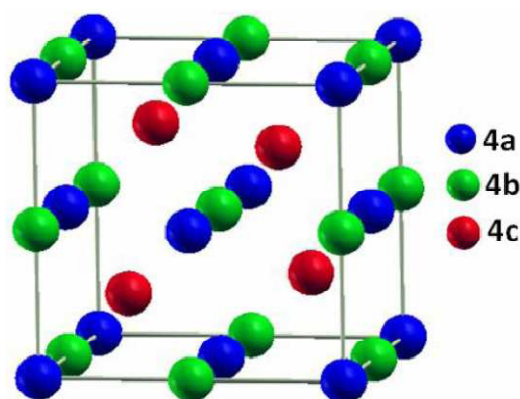


FIG. 1.7 – structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

de structure ( $C_{1b}$ ) peuvent être associés, le Tableau présente ces différentes possibilités.

**TAB. 1.1** – Différents type d’occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C_{1b}$ .

<i>Les atomes</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
1 <sup>er</sup> arrangement	4a	4b	4c
2 <sup>me</sup> arrangement	4b	4c	4b
3 <sup>me</sup> arrangement	4c	4a	4a

Les arrangements atomiques cités précédemment, dépendent de deux facteurs, l’un est la différence de taille entre les atomes, alors que l’autre est de type des interactions interatomiques. Souvent, la structure  $C_{1b}$  est détaillée par le prototype MgAgAs, mais la plupart des alliages demi-Heusler n’ont pas de coïncidence avec ce prototype, la majorité des alliages demi-Heusler contiennent deux éléments de transition, qui sont souvent cités dans la littérature par le type MgAgAs [21]. Il faut préciser que ce matériau MgAgAs cristallise en effet avec un ordre atomique autre que la plupart des autres composés demi-Heusler, le ce fait, une situation exceptionnelle se présente dans le prototype lui-même dont MgCuSb est l’exemple [21,22].

### 1.6.3 Les alliages Heusler :

$X_2YZ$  est la formule générale des alliages Heusler. Souvent les métaux de transition sont X et Y, où l’élément de group III, IV, V dans le tableau périodique représente Z. Rarement, l’élément Y est remplacé par l’élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [23]. L’emplacement de l’atome double X, se situe toujours en début de la formule, par contre l’atome Z des groupes III, IV, V, est placé à la fin de celle-ci par exemple  $Co_2MnSi$  [24]. Parfois, il existe des exceptions où l’ordre de classement est relatif à l’échelle de l’électronégativité par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [25].

Selon le groupe d’espace  $F\bar{4}3m$  (groupe d’espace N 225) les alliages Heusler de type  $X_2YZ$  se cristallisent avec  $Cu_2MnAl$  noté souvent  $L_{21}$  [10, 11, 26, 27] , la position  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) est occupée par les atomes X, quant aux position 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2,$

1/2) sont occupées par les atomes Y et Z, la structure  $L_{21}$ , se constitue de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, dont deux parmi eux sont occupés par l'atome X. Dans ce cas,

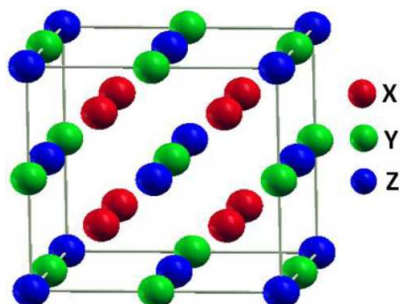


FIG. 1.8 – La structure Heusler  $L_{21}$  (Full-Heusler).

la structure de type NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques, quant à la structure ZnS, celle-ci est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X. En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule  $Fm\bar{3}m$ , la structure  $L_{21}$ , illustrée dans la figure (1.8) peut être considérée comme une superstructure CsCl, parfois, il existe des exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaires d'une structure CsCl forme un composé Heusler [28].

Il existe une autre famille pour les alliages d'Heusler, connus sous le nom de composés Heusler quaternaires, d'où sont issus quatre atomes chimiques différents avec deux éléments différents X et X' également, l'emplacement de ces derniers est respectivement dans les positions 4a et 4d. Pour l'élément Y, celui-ci est placé sur les positions 4b, quant à l'élément Z, lui est placé sur les positions 4c, le prototype LiMgPdSn est présenté par cette structure qui cristallise dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leurs arrangements atomiques, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Différents types de désordre atomique peuvent être observés pour la structure des alliages d'Heusler, ces types de désordres sont illustrés avec les différents mélanges des positions Wyckoff, les différentes phases possibles sont citées ci-dessous :

- La première phase :  $C_1$  groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , où des atomes de même nature occupent les positions 4a et 4b.

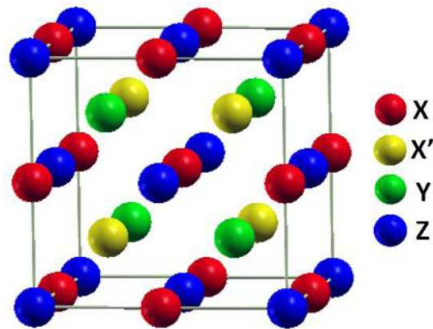


FIG. 1.9 – La structure Heusler quaternaire.

- La deuxième phase : L<sub>21</sub> groupe d'espace Fm-3m obtenue par un mélange entre les positions 4c et 4d.
- La troisième phase : B<sub>2</sub> groupe d'espace Pm-3m obtenue par un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b.
- La quatrième phase : B<sub>32a</sub> groupe d'espace Fd-3m obtenue par un mélange entre les positions 4a, 4c d'une part, et 4b, 4d d'autre part.
- La cinquième phase : W groupe d'espace Im-3m, où les atomes sont de même nature chimique occupent toutes les positions de Wyckoff (4a, 4b, 4c et 4d).

## 1.7 Bibliographie

[1] : Abdelhamid LAYADI. "Introduction aumagnétisme". Office des Publications Universitaires :4-2012, 1.02.4520 : 1–293,2012.

[2] :G. Binasch,P.Grünberg,F.Saurenbach,andW.Zinn. "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange". *Physical Review B*, 39(7) : 4828–4830, March 1989.

[3] : M. Julliere. "Tunneling between ferromagnetic films". *Physics Letters A*, 54 : pp. 225–226, 1975

[4] :M. JohnsonandR.H.Silsbee. "Interfacial charge-spin coupling :Injectionanddetec- tion ofspin magnetizationin metals". *Physical Review Letters*, (54) : 1790–1793, October 1985.

[5] : A. I.Liechtenstein,M.I.Katsnelson,V.P.Antropov,andV.A.Gubanov. "Exchange interactions and spin-waves tiffnessin ferromagnetic metals". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 67(1) : 65–74, November 1987.

[6] : R. A.deGroot,F.M.Mueller,P.G.vanEngen,andK.H.J.Buschow. "New Class of Materials :Half-Metallic Ferromagnets". *Physical Review Letters*, 50(25) : 2024–2027, June 1983.

[7] :G. HuandY.Suzuki. "Negative Spin Polarization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Magnetite/Manganite-Based Junctions". *Physical Review Letters*, 89 : 276601, December 2002.

[8] : J. Soulen Jr.,J.M.Byers,M.S.Osofsky,B.Nadgorny,T.Ambrose,S.F.Cheng,P.R.Broussard. C.T.Tanaka,J.Nowak,J.S.Moodera,A.Barry,andJ.M.D.Coey. "Measuring the spin polarization of a metal with a super conducting point contact". *Science*, vol.282 no.5386 : 85–88, October 1998.

[9] : A. GuptaandJ.Z.Sun. "Spin-polarized transport and magneto resistance in magnetic oxides". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 200(1) : 24–43, October 1999.

[10] :F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.

[11] :F. Heusler, *Verh DPG* 5 (1903) 219.



- [12] :P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, Appl Phys Lett 42 (1983) 202.
- [13] :T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, Nat Mat 4 (2005) 450.
- [14] :R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, Nature 439 (2006) 957.
- [15] :S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [16] :W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [17] :H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [18] :H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976) 1540.
- [19] :P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006) 560.
- [20] :P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin : Springer ; 19 (1988) 75-184.
- [21] :P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals ; vol 1-3 (1991) 3258.
- [22] :H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [23] :L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003) 104330.
- [24] :Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [25] :M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.

[26] :O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.

[27] :A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.

[28] :W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, *arXiv* : vol 1 (2011) 3855.



**LA THÉORIE DE LA  
FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ**

## 2.1 introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs de premier principe à l'échelle atomique des propriétés physiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1, 2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3]. La théorie DFT a été développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps

## 2.2 L'équation de Schrödinger

L'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons est l'équation établie par Erwin Schrödinger (1887-1961) en 1925 [4], appelée depuis, équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi = \left[ -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^M \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \langle j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi \quad (2.1)$$

$$H\psi = E\psi \quad (2.2)$$

où  $H$  est l'hamiltonien du système (électrons+noyaux) et  $\psi$  la fonction d'onde. Les deux premiers termes de l'hamiltonien sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des  $N$  électrons (indexés  $i$ ) et des  $M$  noyaux atomiques (indexés  $I$ ). Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction : électron-noyau, électron-électron et noyau-noyau.

## 2.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'équation de Schrödinger est trop complexe pour pouvoir être résolue analytiquement. Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) ont proposé une approximation pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger [5]. Dans un solide, les noyaux sont en général  $10^4$  à  $10^5$  fois plus lourds que les électrons [6]. 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 leur énergie cinétique est dans un premier temps négligeable. Avec cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [7], 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 est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons  $\psi_e$  et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux  $\psi_N$ , soit :  $\psi = \psi_e \psi_N$ . 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 externe, 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 couples ( $i \neq j$ ) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'action de l'opérateur cinétique des noyaux sur la fonction d'onde électronique. En conséquence :

$$H_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{r_{il}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

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  $H_e$  (2.3) est :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.4)$$

La solution de l'équation de Schrödinger (2.4) 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 :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (2.5)$$

La résolution du problème nucléaire est possible, une fois l'équation électronique est résolue. Le problème posé par l'équation (2.4) semble allégé, mais les interactions coulombiennes entre électrons rendent l'Hamiltonien 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 [8] et Vladimir Fock [9].

## 2.4 L'approximation de Hartree

On considère un système à plusieurs particules. L'hamiltonien du système s'écrit sous la forme suivante :

$$H = \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \quad (2.6)$$

où  $H_i$  est l'hamiltonien de la  $i$ -ème particule et  $V_{ij}$  est le potentiel d'interaction entre les  $i$ -ème et  $j$ -ème particules. En général,  $H_i$  et  $V_{ij}$  s'écrivent comme suit :

$$H_i = \frac{P_i^2}{2m} + V_i(r_i) \quad (2.7)$$

$$V_{ij} = V_{\text{int}}(|r_i - r_j|) \quad (2.8)$$

$V_i$  étant le potentiel à une particule. Dans l'approximation de Hartree, on suppose que les états propres de l'hamiltonien total peuvent être écrits comme un produit d'états de

particules simples [10] :

$$\psi(r) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_n(r_n) \quad (2.9)$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimé. ;
- le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte. Cette seconde conséquence est plus grave que la première.

Dans ce cas, la valeur moyenne de l'hamiltonien total est comme suit :

$$\int dr_1^3 dr_2^3 \dots \psi_1^*(r_1) \psi_2^*(r_2) \dots \sum H_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \quad (2.10)$$

Nous remarquons que les sommes des valeurs moyennes de  $H_i$  et  $V_{ij}$  sont réduites à celles d'une et de deux particules respectivement.

## 2.5 L'approche de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.11)$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\psi_i(r)$  doit, pour minimiser l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être, elle-même, solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.12)$$



Le potentiel  $W(r)$  est issu directement de l'hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal et il possède la périodicité du réseau de Bravais. Le potentiel  $U_i(r)$ , appelé potentiel moyen auto-cohérent, représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons ( $i \neq j$ ), chacun étant dans son état  $\psi_j$  :

$$U_i(r) = \int \int \int \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} dr'^3 \quad (2.13)$$

$$\rho_i(r') = \sum_{i \neq j} |\psi_i(r')|^2 \quad (2.14)$$

Pour chaque densité électronique au point  $r'$ , il existe  $N$  équations de la forme (2.12), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U_i(r)$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

## 2.6 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  $\rho_0(\vec{r})$  fondamental. La densité d'électrons  $\rho(\vec{r})$ , qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des  $N$  électrons dans le volume  $dr$ , est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X[11].  $\rho(\vec{r})$  est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin ?? de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces  $r$  :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.15)$$

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

$$\rho(|\vec{r}| \rightarrow \infty) = 0, \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.16)$$

L'idée d'utiliser la densité électronique a pour origine les débuts de la mécanique quantique avec les travaux de Thomas et Fermi .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 [12] 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 . La DFT est développée par Hohenberg-Kohn [13] 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  $\rho$  qui déterminée à partir des équations aux valeurs propres de Kohn-Sham [14].

### 2.6.1 Théorème de la densité de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn[13] 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  $V_{ext}(r)$  décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (2.17)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (2.18)$$

La forme de l'hamiltonien (2.15) 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  $\rho$  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 est  $\rho(\vec{r})$  développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.19)$$

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 comme une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte propre à cet état fondamental. L'énergie  $E = \langle \psi[\rho] | \psi[\rho] \rangle$ , en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \langle \psi[\rho] | \hat{T}_e + V_{e-e} | \psi[\rho] \rangle + \langle \psi[\rho] | V_{ext} | \psi[\rho] \rangle \quad (2.20)$$

qui s'écrit encore :

$$E = E[\rho] = \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (2.21)$$

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 :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.22)$$

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.

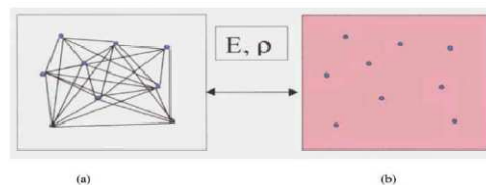
**Le deuxième théorème** montre que la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho]$  est minimum quand la densité d'électrons  $\psi(\vec{r})$  correspond à la densité électronique de l'état fondamental  $\psi_0$ .

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

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.

## 2.6.2 Théorème de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS)[14] 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 2.1). 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.



**FIG. 2.1** – (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle ; (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

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 dénommer classique et non classique.

$$T_e[\rho] = T_S[\rho] + (T_e[\rho] - T_S[\rho]) \quad (2.24)$$

$T_S[\rho(r)]$  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  $T_S$  de en fonction de  $\rho(r)$ , en revanche, on sait la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_S[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[ -\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad (2.25)$$

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

$$V_{e-e}[\rho(r)] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho]) \quad (2.26)$$

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

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr^3 dr'^3 \quad (2.27)$$

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

$$F_H = T_S[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.28)$$

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

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_S[\rho(r)]) \quad (2.29)$$

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 (2.21) s'écrit comme :

$$E_{KS}[\rho] = T_S[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r)dr^3 \quad (2.30)$$

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 :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.31)$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale EKS par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (2.30) 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 :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[ \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad (2.32)$$

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

$$H_{KS} \psi_i(r) = E \psi_i(r) \quad (2.33)$$

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

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \quad (2.34)$$

Le potentiel effectif  $V(r)$  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

$V_{XC}$  :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.35)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (2.36)$$

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 calculés 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.

## 2.7 Fonctionnelle d'échange et 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 2.1

**TAB. 2.1** – Hiérarchie des principales familles de fonctionnelles d'échange-corrélation

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	$\rho(\vec{r})$

### 2.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [13, 14] 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  $\rho(\vec{r})$ , 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  $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad (2.37)$$

Le terme d'énergie d'échange corrélation par particule  $\varepsilon_{XC}$ , peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange  $\varepsilon_X$  et de l'énergie de corrélation  $\varepsilon_C$  :

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (2.38)$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [17] :

$$\varepsilon_X^{LDA} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.39)$$

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 :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) d^3r \quad (2.40)$$

L'approximation LDA, généralement, sous-estime l'énergie d'échange d'environ 10% et surestime l'énergie de corrélation d'une valeur proche de 100 %. Par conséquent, elle surestime les énergies de liaison et prédit des longueurs de liaison plus courte que celle donnée par l'expérience dans les molécules [15, 22, 23]. 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 fonctionnelles de cette génération est regroupés sous le nom " approximations du gradient généralisé GGA " Generalized Gradient Approximation".

## 2.7.2 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 [24, 25] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] dr^3 \quad (2.41)$$

Ou encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] dr^3 \quad (2.42)$$

Dans l'équation précédente  $\varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|]$ , 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.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) dr^3 \quad (2.43)$$

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[22, 23, 26]. 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) [26], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [27, 28], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [29] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA. qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense[30]. 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 [31]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin[32]. 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[33, 34].

## 2.8 Bibliographie

- [1].L.H Thomas,Proc.Ca,b.Phil.Soc 23(1927)542.
- [2].E.Fermi,Rend.Accad.Naz.Lincei 6 (1927) 602.
- [3].W.Kohn and L.J.Sham .Phys. Rev 140 (1965)A1133.
- [4].E.Scrdinger. Phys.Rev 28 (1926)1049.
- [5].M.Born and oppenheimer .Ann .Phys 389(1927)457.
- [6] H. Alloul, Physique des électrons dans les solide, Editions Ecole Polytechnique 1 (2007).
- [7] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, Annalen der physik 389(20) (1927) 457-484.
- [8] 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.
- [9] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörper problems, Zeitschrift für Physik 61(1-2) (1930) 126-148.
- [10]. D.R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. 24 (1928) 89.
- [11] J.C. Cuevas, Introduction to Density Functional Theory, Universität Karlsruhe, Germany (2010).
- [12] J.C. Slater, A simplification of the Hartree-Fock method, Physical Review 81(3) (1951) 385.
- [13] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review 136(3B) (1964) B864-B871.
- [14] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Physical Review 140(4A) (1965) A1133-A1138.

- [15] 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.
- [16] R.M. Dreizler, J. da Providencia, Density functional methods in physics, Springer Science Business Media 2013.
- [17] 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.
- [18] L. KHABER, Caractérisation de la transition de phase cubique-quadratique sous haute pression et son effet sur les propriétés électroniques et optiques de SrTiO<sub>3</sub>, 2015.
- [19] D.M. Ceperley, B. Alder, Ground state of the electron gas by a stochastic method, Physical Review Letters 45(7) (1980) 566.
- [20] 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.
- [21] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Physical Review B 23(10) (1981) 5048.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] W. Kohn, Nobel Lecture : Electronic structure of matter-wave functions and density functionals, Reviews of Modern Physics 71(5) (1999) 1253.
- [25] 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  $\beta$ -SiC, 2014.

- [26] 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.
- [27] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77(18) (1996) 3865-3868.
- [28] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply, *Physical Review Letters* 80(4) (1998) 891.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] H. ZENASNI, ETUDE THEORIQUE DES PROPRIETES MAGNETIQUES, ELECTRONIQUES ET STRUCTURALES DES ALLIAGES HEUSLER, 2014.
- [33] S. Grimme, Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation, *The Journal of Chemical Physics* 124(3) (2006) 034108.
- [34] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *Journal of Computational Chemistry* 27(15) (2006) 1787-1799.

**MÉTHODE FP-LAPW ET CODE  
WIEN2K**

### 3.1 Introduction

Comme la plupart des méthodes de calcul de la structure électronique en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes linéairement augmentés LAPW [1] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, cela en introduisant des bases qui sont adaptées au problème. Le choix de cette méthode donne des bons résultats. De plus cette méthode utilise un potentiel total (FP) qui est généré automatiquement contrairement aux autres méthodes qui utilisent la DFT et un pseudo potentiel qu'il faut choisir dès le départ.

La méthode des ondes planes linéairement augmentés est un potentiel total généré automatiquement (FP-LAPW) donne de bons calculs des propriétés électroniques et structurales pour des matériaux qui ne dépassent pas un certain nombre d'électrons. Malgré cette méthode est relativement lourde, son choix était pour les raisons suivantes : elle est plus précise à l'heure actuelle, adaptée bien à nos composés et nous possédant le code de calcul utilisant la méthode (LAPW) avec un potentiel total généré automatiquement (FP-LAPW).

### 3.2 La méthode des ondes planes augmentées

En 1937, Slater a exposé la méthode des ondes planes augmentées (APW) comme fonction de base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron [2, 3], qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham, dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. L'idée de cette méthode (APW) est que la cellule primitive illustrée sur la figure 3.1

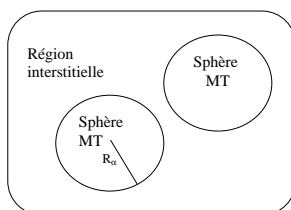


FIG. 3.1 – Schéma de la partition de la maille unité en des sphères atomiques et une région interstitielle

est divisée en deux types de régions. La première région est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S) du rayon  $r_s$ , le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales. La deuxième région c'est la région interstitielle (I), où le potentiel est considéré constant et les fonctions utilisées sont des ondes planes.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r, E_l) y_{lm}(r) & r \in RMT \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})(r)} & r \in \text{Interstitielle} \end{cases} \quad (3.1)$$

où,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients de développement en harmoniques sphériques,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.  $E_l$  est la solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre qui s'écrit sous la forme :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3.2)$$

Dans laquelle  $V(r)$  représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et  $E_l$  représente l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la Sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger.

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (3.3)$$

Slater a utilisé l'approximation muffin-tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et a une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères, fournissent ainsi une énergie  $E_l$  égale à la valeur propre. Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients  $A_{lm}$  ont été définis en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante :



$$A_{lm} = \frac{4\pi_i^l}{\sqrt{\Omega u_l(R_\alpha)}} \sum_G C_G J_l(|k+g|R) y_{lm}^*(k+g) \quad (3.4)$$

où  $R$  est le rayon de la sphère, l'origine étant prise au centre de la sphère. Les coefficients  $A_{lm}$  sont alors déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode APW.

Fonctions d'ondes qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui possèdent les deux formes, une onde plane dans la région interstitielle et une fonction radiale dans la région sphérique, sont appelées les ondes planes augmentées APWs. La fonction qui apparaît dans l'équation (3.4) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, causant ainsi un décomplement des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen.

### 3.3 Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées APWs de Slater. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. En introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la maille unitaire en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques (figure 3.1).

#### 3.3.1 Les fonctions de base

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisée (LAPW), les fonctions de base dans les sphères MT pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(r, E_l)$  et de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r, E_l)$  par rapport à l'énergie multipliées par les harmoniques sphériques :

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) \quad (3.5)$$

où  $B_{lm}$  sont les coefficients de la dérivée, similaires aux  $A_{lm}$

Les fonctions radiales sont égalées aux valeurs des dérivées des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de bases de la méthode LAPW. Dans la région interstitielle, un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})(r)} \quad (3.6)$$

### 3.3.2 Les propriétés des fonctions de base

Des simplifications sont entraînées par la combinaison linéaire d'  $u_l$  et  $\dot{u}_l(r)$ . A l'intérieur des sphères, les ondes planes linéairement augmentées sont plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW car si  $E_l$  diffère légèrement de l'énergie de bande, une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode APW construite l'énergie de bande :

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_0) \dot{u}_l(r, E_0) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (3.7)$$

Avec,  $O\left((E - E_l)^2\right)$  dénote l'erreur quadratique énergétique. La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la Méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $O\left((E - E_l)^2\right)$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $O\left((E - E_l)^4\right)$  l'énergie de bande. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW 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 est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée 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 LAPW. Takeda et Kubler[5] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $N - 1$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction possédant son propre paramètre  $E$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé

pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus long que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [6] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locale à la base sans augmenter l'énergie de cuttof des ondes planes.

### 3.3.3 Les énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $u_l$  et  $\hat{u}_l$  sont orthogonales dans la sphère MT en tout états de coeur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de coeur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de coeur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ . Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes. Enfin, il faut noter que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Comme les bandes d'énergie ont des orbitales différentes, et si la bande a le même  $l$ ,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande pour obtenir un calcul précis de la structure électronique.

### 3.3.4 Développement en orbitales locales

Le but principal de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au Voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [1]. Ces énergies sont choisies au voisinage du Centre des bandes dans la majorité des matériaux. Il n'est pas toujours ainsi, car le choix d'une seule valeur de  $E_l$ , pour certains matériaux, n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [7, 8] et les métaux de transition [9, 10]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de coeur. 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.

### 3.3.5 Synthèses des fonctions de base de la méthode LAPW

Les fonctions de base dans la méthode ondes planes linéairement augmentée, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continues à la limites. Donc ,la synthèse des fonctions de base dans cette méthode revient à déterminer :

- 1- Les fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  .
- 2- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites

### 3.3.6 Avantages de la méthode LAPW

Les avantages de la méthode LAPW sont :

- il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplément des ondes planes et des orbitales locales
- dans les sphères, les fonctions de base de la méthode LAPW ont une meilleure flexibilité que celles de la méthode APW, car on a deux fonctions à la place d'une. Ceci signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques
- les bandes d'énergie précises à un point k donné sont obtenues avec une seule diagonalisation
- la convergence est obtenue plus rapidement
- le temps de calcul est réduit comparativement à la méthode APW.

## 3.4 La méthode LAPW+LO

La méthode LAPW est développée en orbitales locales selon le principe qui consiste à utiliser une troisième catégorie de fonctions de base afin de modifier les orbitales de leurs base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres .Ainsi, l'ensemble des bandes

sont traités à partir d'une seule fenêtrés d'énergie. Singha donné ces orbitales, notées LO sous forme d'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 fonction :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ [A_{lm}u_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_l) + C_{lm}u_l(r, E_l)] y_{lm} & r < R_{MT} \end{cases} \quad (3.8)$$

où les coefficients  $C_{lm}$  son r de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné. Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés plus large.

### 3.5 La méthode APW+LO

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode APW+LO mais au prix d'une base de taille plus important, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh[11] ont apporté une amélioration supplémentaire en Réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelé APW+lo et correspond à une base indépendante de l'énergie comme l'était la méthode LAPW+LO mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait d'une base d'énergie fixes ne fournit pas une discription satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelles au niveau des fonctions de base radiales.

Une base APW+lo est donc définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_0)] y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot r} & r \rangle R_{MT} \end{cases} \quad (3.9)$$

Des orbitales locales différents de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \rangle R_{MT} \\ [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] y_{lm}(r) & r \langle R_{MT} \end{cases} \quad (3.10)$$

Les orbitales locales ne sont plus notées LO comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais lo de manière à les différencier. Les orbitales locales lo sont relativement similaires aux orbitales LO mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients Alm et Blm ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales los ont nulles à la limite de la sphère et normalisées. Ainsi les orbitales APW et les orbitales lo sont toutes deux continues à la limite de la sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues. Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit  $R_{\alpha}^{\min} K_{\max}$  d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

### 3.6 La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (ou bien FP -APW+lo) combine le choix de l'ensemble de base LAPW (ou bien APW+lo) avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tin. Cela est effectué en utilisant des expansions adaptées de symétrie dans la région Interstitielle et les harmoniques du réseau dans les atomes[12]. La densité de charge est divisée en deux parties ; la charge dans la région interstitielle représentée par des ondes planes et la charge dans les sphères Muffin-tin représentée par une combinaison

de produit des fonctions radiales et des harmoniques sphériques

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & r < R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) e^{iKr} & r > R_{MT} \end{cases} \quad (3.11)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix des que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur et des que la précision sur l'énergie devra être extrême.

### 3.7 Le code Wien2k

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) s'est avérée être une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité. La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet généré automatiquement (FP-LAPW) pour les solides cristallins a été développée pendant plus de vingt ans. Une première version, appelée wien, a été éditée par P. Blaha et al. [13]. Des versions mises à jour les années suivantes et sensiblement améliorées ont été développées par la suite (Wien93, Wien95 et Wien97). Une version ultérieure, Wien2k, est disponible [14]. Elle est basée sur un ensemble de base alternatif qui permet une amélioration significative, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité et de facilité d'emploi.

### 3.8 Ecoulement des programmes du code Wien2k

Dans le code Wien2k, Il y a trois grandes étapes de calcul :

- l'initialisation
- le calcul auto-cohérent de la densité électronique
- le calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques.....

## 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 :

- Le programme **NN** détermine, pour chaque atome non équivalent, la liste de ses premiers voisins, leurs positions et leurs distances de l'atome central. Il permet ainsi de déterminer les rayons des sphères muffin-tin pour les différentes espèces atomiques.
- Le programme **LSTART** effectue le calcul relativiste des orbitales atomiques pour les différentes espèces présentes et génère les densités atomiques utilisées ensuite par **DSTART**. Il est nécessaire d'y injecter deux paramètres d'entrée caractérisant le type de la fonctionnelle d'échange-corrélation et l'énergie de coupure séparant les états de coeur des états de valence. Ce programme permet de vérifier si les états qui sont traités comme des états de coeur au cours du calcul auto-cohérent de la densité sont bien contenus dans la sphère muffin-tin. Il détermine par ailleurs la façon dont seront décrits les états de valence
- Le programme **SYMMETRY** détermine les opérations de symétrie du groupe d'espace du cristal ainsi que le groupe ponctuel correspondant à chacun des sites atomiques.
- Le programme **KGEN** génère la grille de points  $k$  dans la zone de Brillouin irréductible.
- Le programme **DSTART** génère la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques.

## 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 :



- LAPWO : 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 coeur.
- MIXER : : il effectue le mélange des densités d’entrée et de sortie (de départ, de valence et de coeur).

### 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.

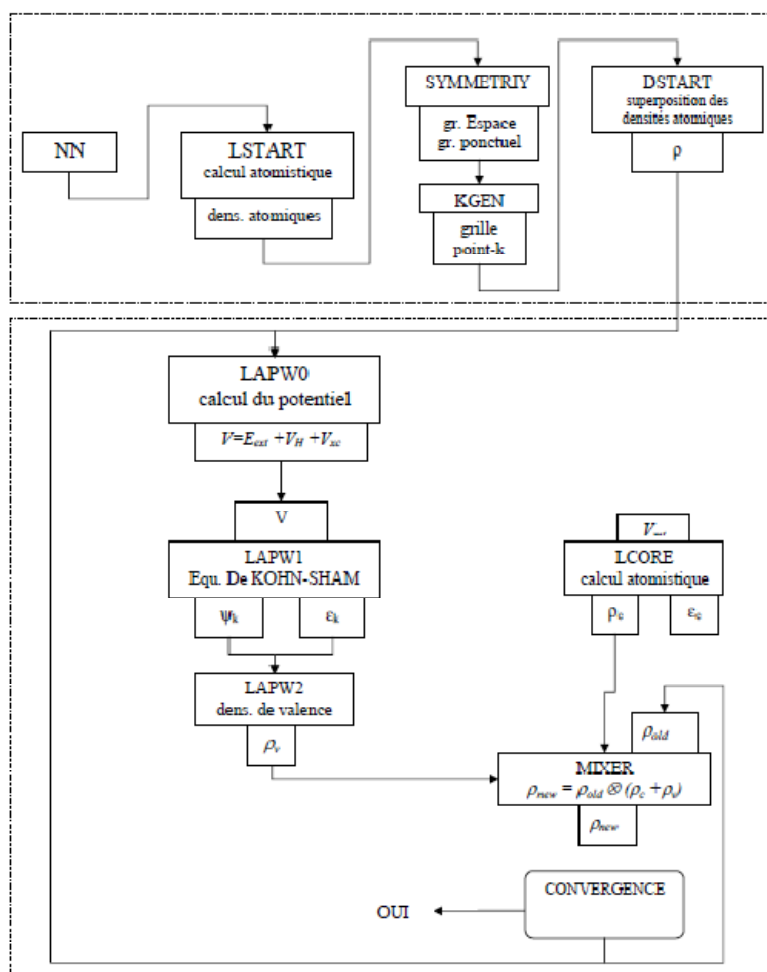


FIG. 3.2 – Organisation des programmes dans Wien2k [15].

### 3.9 Bibliographie

- [1] : O . Krogh. Andersen. "Linear methods in band theory". *Physical ReviewB*, 12(8) 3060-3083, October1975.
- [2] :J. C .Slater. "Wave Functions in aPeriodic Potential". *Physical Review*, 51(10) : 846-851, May1937.
- [3] :J. C.Slater. "Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method Advances in Quantum Chemistry". vol.1 : 35-58,1964
- [4] : D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5,2041 (1975)..
- [5] :T. Takeda and J.Kubler. "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations". *Journal ofPhysicsF :MetalPhysics*, 9(4) : 661-672,1979
- [6] : D. Singh. "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd". *Physical ReviewB*, 44(14) : 7451-7454, October1991.
- [7] : D. J.SinghandH.Krakauer. "Ground-state properties of lanthanum : Treatment of extended-corestates". *PhysicalReviewB*, 43(8) : 6388-6392, March1991
- [8] : D. J.Singh, KSchwarz,and P.Blaha. "Electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> : Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions". *PhysicalReviewB*, 46(9) : 5849-5852,September1992
- [9] :D. J.Singh. *Physical ReviewB*, B 44 :7451, 1991.
- [10] :S. Goedecker and K.Maschke. "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials". *Physical Review B*, 42(14) : 8858-8863,(1990). .
- [11] : E. Sjösted,L.Nordström,andD.J.Singh. "An alternative way of linearizing the Augmented plane-wave method". *Solid state communications*, 114(1) : 15-20, March(2000).
- [12] : E. Wimmer,H.Krakauer,M.Weinert,andetA.J.Freeman."Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces :O<sub>2</sub> molecule". *PhysicalReviewB*, 24(2) : 864-875, July(1981).

[13] : P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399.

[14] : P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *Wien2k, an augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties* (Techn. Universität Wien, Austria, (2001). ISBN 3-9501031-1-2.

[15] : these de doctorat saadaoui fatiha ,Etude des premiers principes des propriétés des antipérovskites  $A^{II}CNi_3$  et  $A^{III}CNi_3$ .

# **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## 4.1 introduction

Les alliages Heusler quaternaires ont suscité une attention considérable qui s'est manifestée dans plusieurs études, vu leurs applications dans plusieurs domaines, notamment, en tant que candidats potentiels pour les applications dans le photovoltaïque (cellules solaires), les applications thermoélectriques, etc. Les alliages Heusler sont généralement classés en deux grandes catégories : les alliages Heusler ternaires et quaternaires. La première contient les alliages dits full Heusler de type  $X_2YZ$  et les half-heusler de type  $XYZ$ . La seconde catégorie est le résultat de la substitution d'un atome  $X$  par un métal de transition différent  $X'$  qui génère un alliage quaternaire de formule  $XX'YZ$ .

Les propriétés physiques des solides tels que la structure électronique peuvent être déterminées par plusieurs méthodes. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) Elle reste de loin la plus utilisée et la plus efficace. Ce chapitre contient les résultats de notre travail ainsi que leurs discussions.

## 4.2 Méthode de calcul

L'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques des alliages Heusler Co-CrScZ ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) a été réalisée avec la méthode (FP-LAPW) [1, 2] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)[3,4] et implémentée dans le package Wien2k [5]. On rappelle que pour le calcul des propriétés structurales, le terme d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6]. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; (région I) des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons  $R_{MT}$  (Muffin-Tin) et (région II) une région interstitielle. Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{max}=10$  afin d'obtenir la convergence des valeurs propres. Par contre, dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{max} = 8$  ce qui présente un choix optimale entre précision des calculs et temps d'exécution, le paramètre  $R_{MT} \times K_{max}$

détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et  $K_{max}$  représentant la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes) tandis que la densité de charge est développée en serie de Fourier jusqu'à  $G_{max} = 12$ . L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage  $15 \times 15 \times 15$ . Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une différence d'énergie inférieure ou égale à  $10^{-5}$  Ry. la valeur de -6.0 Ry est prise comme énergie de séparation des états de coeur et des états de valence. Les configurations électroniques pour CrCoScZ (Z= Al,Ga,In) sont Cr : [Ar]3d<sup>5</sup> 4s<sup>1</sup> ,Co : [Ar]3d<sup>7</sup> 4s<sup>2</sup> ,Sc : 3d<sup>1</sup> 4s<sup>2</sup> ,Al : [Ne]3s<sup>2</sup> 3p<sup>1</sup> ,Ga : [Ar]3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup> 4p<sup>1</sup> ,In : [Kr]4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>1</sup>

### 4.3 propriétés structurals

Dans cette section, nous reportons l'analyse des propriétés structurales des trois Heuslers proposés. Les alliages Heusler quaternaires cristallisent dans la structure cubique avec le groupe spatial  $F\bar{4}3m$  ( $N^{\circ}216$ ). Selon l'occupation de chaque site du réseau, il existe trois types d'arrangements atomiques inéquivalents qui sont présentés dans le tableau 1.

**TAB. 4.1** – Les positions des atomes dans trois arrangements atomiques pour les alliages CoCrScZ (Z= Al, Ga et In)

Type	Cr	Co	Sc	Z
TypeI	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)	(3/4,3/4,3/4)
TypeII	(0,0,0)	(1/4,1/4,1/4)	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)
TypeIII	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)

Nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour chaque alliage avec les trois arrangements et pour différentes phases magnétiques initiales à savoir Ferromagnétique (FM), Nonmagnétique (NM) et anti-ferromagnétique (AFM). Il est important de

noter que seule la phase FM change au cours du calcul et converge vers la phase Ferromagnétique (FiM). Les résultats obtenus nous ont permis de déterminer pour chaque composé dans chaque phase et pour chaque arrangement le paramètre de maille d'équilibre  $a$ , le module de compression  $B$  et sa dérivée  $B_0$ . Ceci s'effectue en ajustant la courbe de l'énergie en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [7] donnée par l'équation(4.1).

$$E(V) = \frac{B_V}{B'} \left[ \frac{V}{V_0} - 1 \right] + cte \quad (4.1)$$

$$V = V_0 \left[ 1 + \frac{B'_P}{B_0} \right]^{1/B'} \quad (4.2)$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial^2 V} \quad (4.3)$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right) - V_0 \right] + \frac{B_0}{B} (V - V_0) \quad (4.4)$$

où  $P$  représente la pression,  $V$  le volume,  $B_0$  : le module de compressibilité (Bulk modulus) et  $B'_0$  : la première dérivée par rapport à la pression. Nous avons calculé et tracé l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume pour les trois alliages et pour leurs différents arrangements et phases pour obtenir l'énergie la plus favorable, sachant que la structure la plus stable est celle qui possède l'énergie totale la plus basse. Les figures (4.1)(4.2)(4.3) ci-dessous, représente respectivement l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z=\text{Al,Ga,In}$ ) dans la structure cubique.

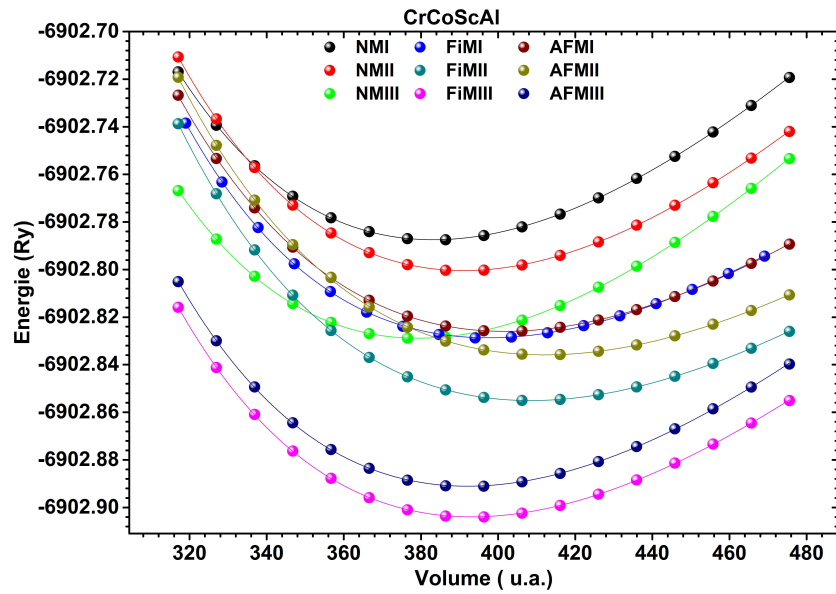


FIG. 4.1 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScAl pour les phases FiM, NM et AFM .

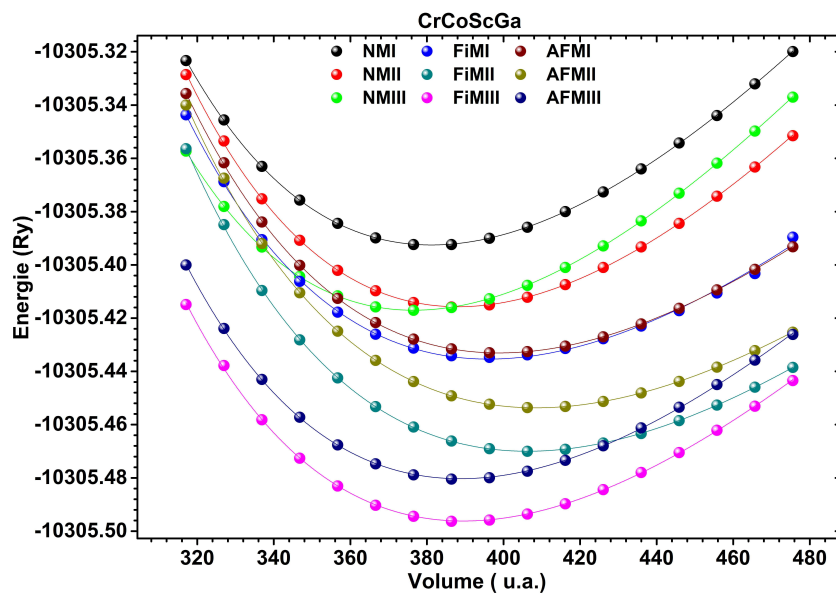


FIG. 4.2 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScGa pour les phases FiM, NM et AFM .



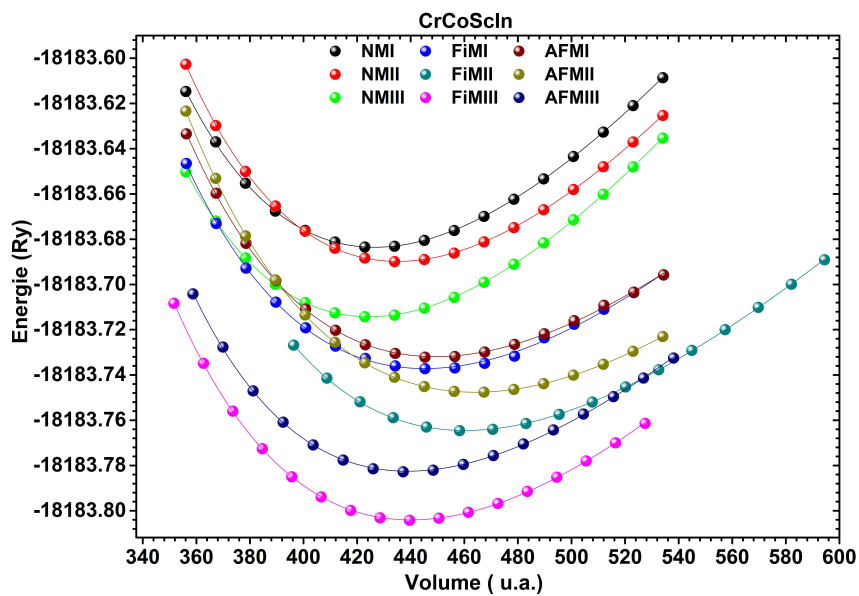


FIG. 4.3 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoCrScIn pour les phases FiM, NM et AFM .

D'après ces figures nous observons que la phase la plus stable est la phase (FiM) de type III. Les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivé  $B'$  calculés sont groupés dans le tableau (4.2)

**TAB. 4.2** – Les paramètres de maille d'équilibre  $a_0$  ( $\text{Å}^\circ$ ), le module de compression  $B$ (Gpa), la dérivée du module de compression  $B'$  pour les systèmes  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z= \text{Al, Ga et In}$ ) pour arrangement de type (III)

Composés	Phase	$a_0$ ( $\text{Å}^\circ$ )	$B$ (GPa)	$B'$	$E_{\text{min}}$
<i>CrCoScAl</i>	<b>FiM</b>	<b>6.154</b>	<b>118.059</b>	<b>4.542</b>	<b>-6902.903904</b>
		6.16 <sup>a</sup>	135.303 <sup>a</sup>	4.33 <sup>a</sup>	–
		6.1503 <sup>b</sup>	124.5198 <sup>b</sup>	–	–6902.894415 <sup>b</sup>
	6.176 <sup>c</sup>	111.5 <sup>c</sup>	3.84 <sup>c</sup>	–	
	<b>AFM</b>	<b>6.147</b>	<b>118.969</b>	<b>4.341</b>	<b>-6902.8909</b>
	<b>NM</b>	<b>6.079</b>	<b>133.247</b>	<b>4.074</b>	<b>-6902.828938</b>
<i>CrCoScGa</i>	<b>FiM</b>	<b>6.134</b>	<b>119.728</b>	<b>4.716</b>	<b>-10305.49618</b>
		6.13 <sup>a</sup>	144.155 <sup>a</sup>	4.26 <sup>a</sup>	–
		6.1323 <sup>b</sup>	127.3327 <sup>b</sup>	–	–10305.471960 <sup>b</sup>
	6.175 <sup>c</sup>	112.7 <sup>c</sup>	3.71 <sup>c</sup>	–	
	<b>AFM</b>	<b>6.130</b>	<b>119.460</b>	<b>4.728</b>	<b>-10305.48025</b>
	<b>NM</b>	<b>6.066</b>	<b>137.284</b>	<b>4.332</b>	<b>-10305.41710</b>
<i>CrCoScIn</i>	<b>FiM</b>	<b>6.387</b>	<b>103.612</b>	<b>5.069</b>	<b>-18183.80407</b>
		6.3775 <sup>b</sup>	124.3490 <sup>b</sup>	–	–18183.762239 <sup>b</sup>
		6.405 <sup>c</sup>	191.1 <sup>c</sup>	3.75 <sup>c</sup>	–
	<b>AFM</b>	<b>6.383</b>	<b>99.949</b>	<b>5.458</b>	<b>-18183.7824</b>
	<b>NM</b>	<b>6.313</b>	<b>124.358</b>	<b>4.399</b>	<b>-18183.71431</b>

<sup>a</sup>Réf[8] :(FP-LAPW) <sup>b</sup>Réf[9] :(FP-LAPW), <sup>c</sup>Réf[10] :FPLO

## 4.4 Energie de formation

L'énergie de formation (ou L'enthalpie de formation) est la grandeur thermodynamique, la plus importante car le calcul de cette grandeur nous permet d'évaluer la stabilité chimique de nos systèmes en comparant leurs énergies de formation. Le système qui possède une énergie de formation plus basse sera considéré plus stable. Dans le but d'estimer cette stabilité et examiner la possibilité de synthétiser les composés CoCrScZ (Z= Al, Ga et In), nous avons calculé l'énergie de formation  $E_{formation}$ , par atome. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments le constituant dans leurs états standard en utilisant l'équation suivante :

$$E_{Formation}^{CoCrScZ} = E_{Total}^{CoCrScZ} - \left( E_{solide}^{Co} + E_{solide}^{Cr} + E_{solide}^{Sc} + E_{solide}^Z \right) \quad (4.5)$$

$E_{Total}^{CoCrScZ}$ ,  $E_{solide}^{Co}$ ,  $E_{solide}^{Cr}$ ,  $E_{solide}^{Sc}$ ,  $E_{solide}^Z$  sont l'énergie d'équilibre totale calculée du composé CrCoScZ et les énergies totales de Co, Cr, Sc et Z (Z=Al,Ga,In) respectivement. Au regard des résultats présentés dans le tableau (4.3), il ressort que les valeurs de l'énergie de formation obtenues prennent un signe négatif qui garantit la stabilité chimique de ces composés dans la phase FM de type III et signifie qu'il est possible de synthétiser ces quaternaires expérimentalement.

**TAB. 4.3** – 1 énergie totale en (Ry)et énergie de formation (en eV) pour of CoCrScZ(=Al,Ga et In ).

<i>Compounds</i>	$E_{Total}$	$E_{Formation}$
<i>CoCrScAl</i>	-6902.903904	-0.23
<i>CoCrScGa</i>	-10305.49634	-0.88
<i>CoCrScIn</i>	-18183.8049	-0.05

## 4.5 Elasticité et stabilité mécanique :

Afin de confirmer la stabilité de nos matériaux, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie des matériaux, et la température de Debye. Le comportement élastique des matériaux est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke.

Dans le cas d'un cristal cubique, le nombre de modules d'élasticité peut être réduit à trois constantes indépendantes non nulles  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite un système de trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constantes élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de M. Mehl [11].

La constante  $C_{11}$  reflète la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales. La constante  $C_{44}$  représente la résistance à la contrainte de cisaillement. La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires sur le comportement élastique des matériaux cubique.

Pour calculer les coefficients  $C_{11} - C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé, donné par l'expression suivante [12] :

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (4.6)$$

où  $\delta$  est la contrainte appliquée. La valeur de l'énergie totale est modifiée par cette contrainte comme suit :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (4.7)$$

Où  $E(0)$  désigne l'énergie du cristal sans contraintes et  $V_0$  le volume de la maille élémentaire non déformée.

Le module d'élasticité  $C_{44}$  est calculé on utilisant un tenseur de déformation monoclinique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

La forme diagonalisée de se tenseur est donnée par :

$$\vec{\epsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + 0(\delta^4) \quad (4.10)$$

D'autre part, pour un cristal cubique isotrope, le module de compressions, écrit en fonction  $C_{11} + 2C_{12}$  [13, 14] comme suit :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4.11)$$

Le module de cisaillement  $G$ , également appelé module de rigidité est déterminé en mesurant la déformation d'un solide à partir de l'application d'une force parallèle à une surface

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4.12)$$

Le facteur d'anisotropie de Zener  $A$  quantifie à quel point un matériau est isotrope (où la valeur de 1 signifie un matériau isotrope) et la déviation de l'unité donne une évaluation de son anisotropie mécanique.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (4.13)$$

Le module d'Young  $E$  mesure la résistance du solide au changement de sa longueur :

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (4.14)$$

Le coefficient de Poisson  $\nu$  est le rapport entre la déformation de contraction transversale et la déformation d'extension longitudinale dans la direction de la force d'étirement.

$$\nu = \frac{9BG}{3B + G} \quad (4.15)$$

Tableau 4.4 contient tous les résultats obtenus des constantes élastiques  $C_{ij}$  et les modules élastique pour les trois quaternaires étudiés dans la structure type III. La remarque la plus importante est que toutes les valeurs obtenues sont positives et satisfont les critères de stabilité ce qui indique que les trois alliages étudiés sont stables mécaniquement.  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  et  $C_{11} + 2C_{12} > 0$  [15]. [14]. Nous notons que le module de compression de chaque alliage est presque le même que celui déterminé par l'équation d'état, la prédiction de la fragilité ou bien la ductilité d'un matériau solide est possible via le rapport de Pugh [16, 17]. Une valeur supérieure à 1.75 indique sa ductilité tandis qu'une valeur inférieure montre sa fragilité. Les valeurs calculées de ce rapport indiquent que les trois alliages sont fragiles. Pour le facteur d'anisotropie ( $A$ ), nous avons constaté que les valeurs de ce facteur pour nos composés sont différentes de 1 ce qui nous informe qu'ils présentent un caractère anisotrope. D'après le tableau (4.4), les valeurs du module de Young calculés pour les trois composés sont assez élevées indiquant une rigidité importante. Par ailleurs, le comportement fragile est également prédit à partir des valeurs calculés du coefficient de Poisson qui fournit des informations sur les caractéristiques des forces de liaison. En

effet, les valeurs du coefficient pour les trois composés sont inférieure à 0.25 indiquant que les forces interatomiques présentent un caractère non-centrale.

**TAB. 4.4** – Constantes elastiques calculees ( $C_{ij}$ , en GPa) et parametres elastiques pour  $CoCrScZ$  ( $Z=Al, Ga$  et  $In$ ) : modules de compressibilités ( GPa), modules de cisaillement ( en GPa), , les modules de Young ( $E$ , en GPa), le coefficient de poisson

composés	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$A$	$B/G$
<i>CoCrScAl</i>									
	<b>204.310</b>	<b>76.799</b>	<b>105.307</b>	<b>119.302</b>	<b>86.108</b>	<b>208.227</b>	<b>0.209</b>	<b>1.489</b>	<b>1.386</b>
	174.695 <sup>a</sup>	115.607 <sup>a</sup>	70.332 <sup>a</sup>	135.303 <sup>a</sup>	54.016 <sup>a</sup>	82.618 <sup>a</sup>	0.398 <sup>a</sup>	0.961 <sup>a</sup>	1.924 <sup>a</sup>
	156.0 <sup>b</sup>	105.6 <sup>b</sup>	65.9 <sup>b</sup>	122.4 <sup>b</sup>	44.83 <sup>b</sup>	192.24 <sup>b</sup>	0.336 <sup>b</sup>	2.61 <sup>b</sup>	2.73 <sup>b</sup>
	157.52 <sup>c</sup>	91.24 <sup>c</sup>	63.28 <sup>c</sup>	111.5 <sup>c</sup>	–	–	–	–	–
<i>CoCrScGa</i>									
	<b>189.167</b>	<b>87.465</b>	<b>104.329</b>	<b>121.365</b>	<b>78.187</b>	<b>193.095</b>	<b>0.234</b>	<b>2.052</b>	<b>1.552</b>
	180.549 <sup>a</sup>	125.95 <sup>a</sup>	80.368 <sup>a</sup>	144.155 <sup>a</sup>	59.139 <sup>a</sup>	77.025 <sup>a</sup>	0.399 <sup>a</sup>	1.541 <sup>a</sup>	2.441 <sup>a</sup>
	150.4 <sup>b</sup>	113.5 <sup>b</sup>	68.2 <sup>b</sup>	125.8 <sup>b</sup>	40.55 <sup>b</sup>	185.53 <sup>b</sup>	0.354 <sup>b</sup>	3.69 <sup>b</sup>	3.102 <sup>b</sup>
	136.32 <sup>c</sup>	87.76 <sup>c</sup>	64.02 <sup>c</sup>	127.7 <sup>c</sup>	–	–	–	–	–
<i>CoCrScIn</i>									
	<b>163.458</b>	<b>74.398</b>	<b>96.596</b>	<b>104.084</b>	<b>70.791</b>	<b>173.123</b>	<b>0.222</b>	<b>2.169</b>	<b>1.470</b>
	104.7 <sup>b</sup>	87.9 <sup>b</sup>	63.1 <sup>b</sup>	93.5 <sup>b</sup>	29.36 <sup>b</sup>	136.06 <sup>b</sup>	0.357 <sup>b</sup>	7.51 <sup>b</sup>	3.184 <sup>b</sup>
	214.81 <sup>c</sup>	179.39 <sup>c</sup>	61.81 <sup>c</sup>	191.1 <sup>c</sup>	–	–	–	–	–

<sup>a</sup>Rf[8] :(FP-LAPW),<sup>b</sup>Rf[9] :(FP-LAPW),<sup>c</sup>Rf[10] :FPLO

La température de Debye  $\theta_D$  est une propriété thermo-physique importante pour les matériaux. Elle caractérise les vibrations atomiques dans le réseau cristallin. La température de Debye est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques telles que la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la fréquence des phonons et le point de fusion. Nous l'avons obtenu  $\theta_D$  par l'expression suivante [17].

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (4.16)$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $V_0$  est le volume atomique moyen, et  $v_m$  est la vitesse moyenne du son et elle est déterminée par

$$v_m = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right]^{\frac{-1}{3}} \quad (4.17)$$

Où  $v_t$  est la vitesse de l'onde élastique transversale et  $v_l$  est la vitesse de l'onde élastique longitudinale, définie de cette manière [18]

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

où  $\rho$  est la masse volumique du matériau.

Nos valeurs calculées des vitesses longitudinale ( $v_l$ ), transversale ( $v_t$ ) et moyenne ( $v_m$ ) et de la température de Debye sont présentées dans le tableau (4.5). à notre connaissance il n'existe pas dans la littérature des travaux antérieurs concernant ces grandeurs ainsi nos calculs constituent une première prédiction.



**TAB. 4.5** – vitesse longitudinale  $v_l$ , vitesse transversale  $v_t$ , , vitesse moyenne  $v_m$  et température de fusion  $T_M$  et température de Debye ( $\Theta_D$ ) calculée pour CoCrScZ (Z= Al, Ga et In).

<i>matériaux</i>	$v_t(m/s)$	$v_l(m/s)$	$v_m(m/s)$	$\Theta_D$	$T_M(K)$
<i>CoCrScAl</i>	4064.54	6701.96	4491.6	547.575	1760.472
<i>CoCrScGa</i>	3468.67	5892.22	3844.14	470.288	1670.9787
<i>CoCrScIn</i>	3225.25	5412.76	3570.29	418.761	1513.7349

## 4.6 propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états et les densités de charges. L'étude des propriétés électroniques nous renseigne parfaitement sur le comportement des matériaux, sur leurs états et sur la nature chimique qui engendre ce matériau et son influence sur son comportement.

### 4.6.1 Structure de bandes :

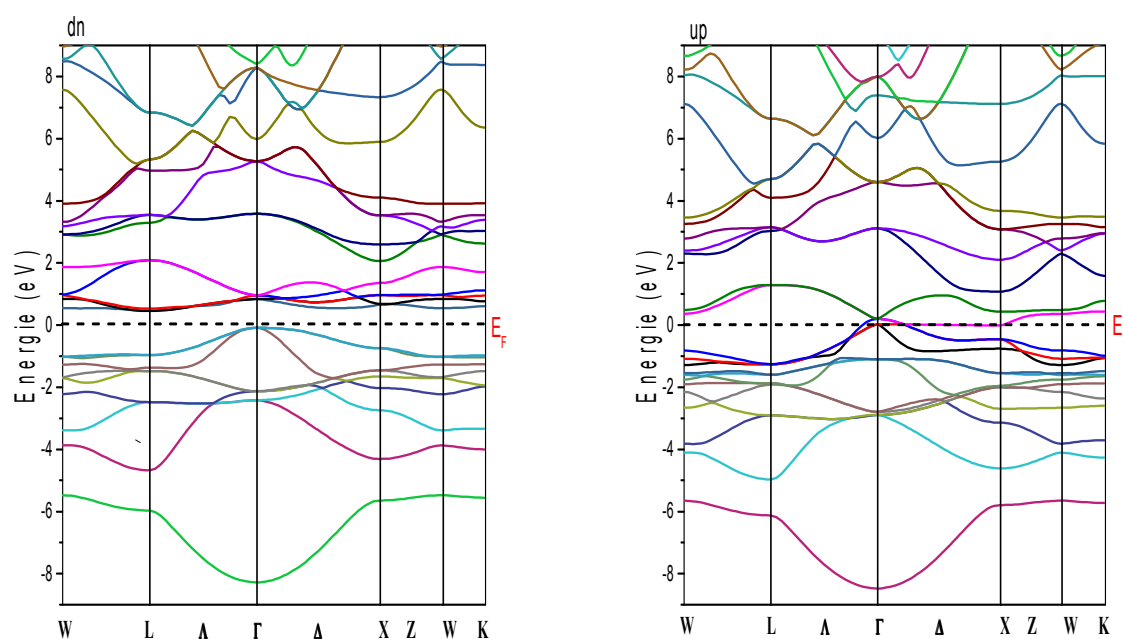
La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des "bandes" d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes. La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique de l'état solide, elle fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales. Elle a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques. Les figures (4.4),( 4.5) et (4.6) illustrent les structures de bandes polarisées en spin de nos alliages ferrimagnétique calculées pour leurs structures d'équilibre (optimisées).ce calcul est fait pour un chemin le long des points de hautes symétrie dans

la première zone de Brillouin pour le canal de spins majoritaires et minoritaires. On peut observer à partir de ces figures une nature métallique pour le canal spin-up, résultant de l'intersection des bandes de valence et de conduction au niveau de Fermi. Pour le canal spin-down, les composés présentent un caractère semi-conducteur avec des gaps indirects de 0.53 ( $\Gamma \rightarrow L$ ) eV, 0.60 ( $\Gamma \rightarrow L$ ) eV, 0.43 eV ( $\Gamma \rightarrow X$ ) pour CrCoScAl, CrCoScGa et CrCoScIn respectivement.

**TAB. 4.6** – le gape clculé , VBM ,CBM, HM gap en (eV) pour CoCrScZ(Z=Al,Ga et In)

composés	VBM	CBM	HMgap	$E_g$
<i>CoCrScAl</i>	-0.12	0.41	0.12 <b>0.53</b>	0.55 <sup>a</sup> 0.53 <sup>b</sup> 0.521 <sup>c</sup>
<i>CoCrScGa</i>	-0.18	0.42	0.18 <b>0.60</b>	0.60 <sup>a</sup> 0.64 <sup>b</sup> 0.561 <sup>c</sup>
<i>CoCrScIn</i>	-0.08	0.36	0.08 <b>0.43</b>	0.34 <sup>b</sup> 0.420 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Réf[8] : (FP-LAPW) , <sup>b</sup>Réf[9] : (FP-LAPW), <sup>c</sup>Réf[10] : FPLO



**FIG. 4.4** – Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScAl .

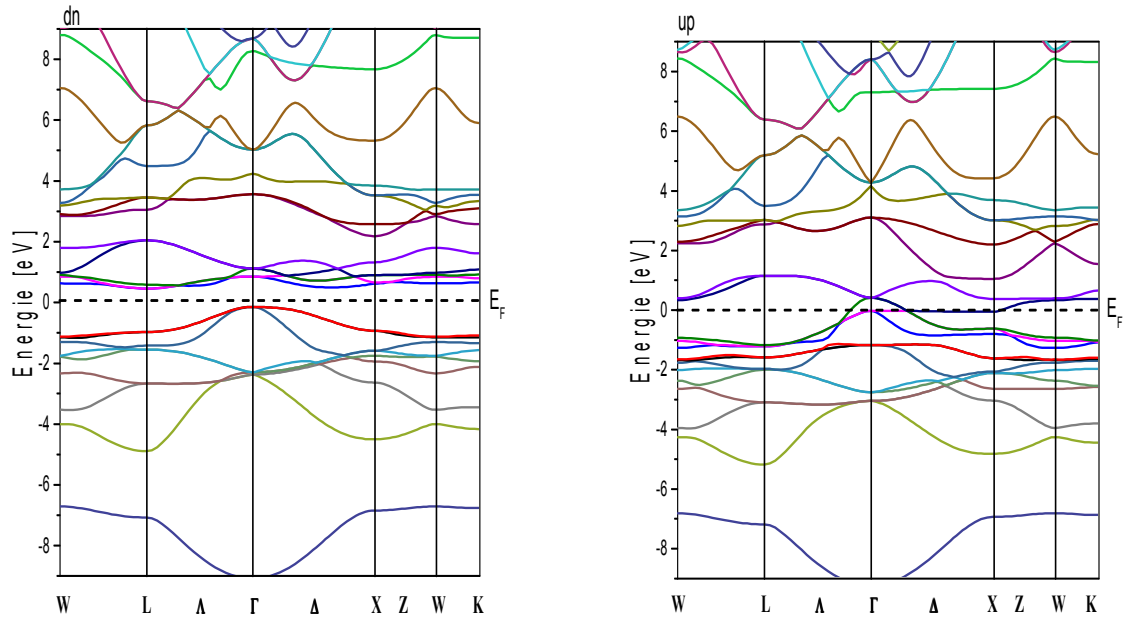


FIG. 4.5 – Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScGa .

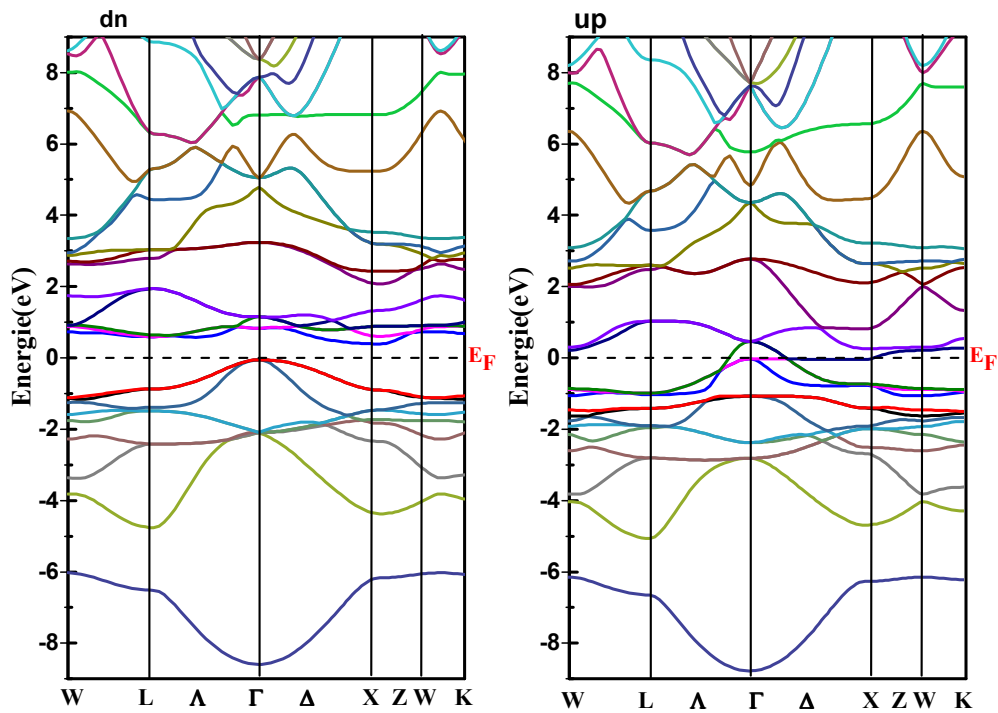
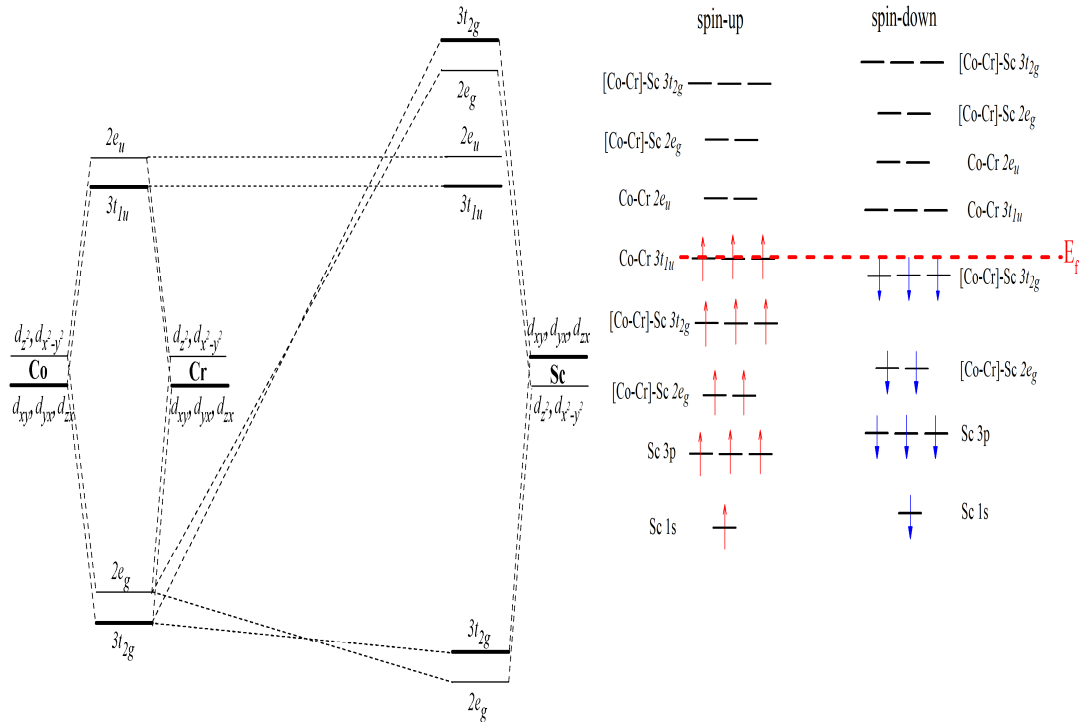


FIG. 4.6 – Structure de bandes polarisées en spin de CoCrScIn .

Pour former l'orbitale p, l'atome sp acquiert des électrons d à partir des atomes TM. Cela ne signifie pas qu'il existe localement un transfert de charge aussi important. En fait,

les états p s'hybrident fortement avec les états du métal de transition (TM) d. Il offre une occupation d'orbitale p - d et la charge dans ces bandes est délocalisée, ce qui stabilise ces systèmes. Les électrons d des atomes TM, contribuant à l'hybridation d-d, ont un impact direct sur la largeur du gap

Selon la théorie des orbitales moléculaires, les hybridations possibles entre les orbitales d des métaux de transition (TM : Co, Cr et Sc) peuvent être utilisées, comme par Skafthouros et al [19]. Premièrement, les orbitales d des atomes de Co et de Cr, situées sur les sites de symétrie octaédrique (c'est-à-dire que les atomes de Co et de Cr sont au centre d'un octaèdre formé pour chacun par l'autre) se combinent en orbitales d doublement dégénéré  $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  et triplement dégénéré  $d_{xy}$ ,  $d_{yx}$ ,  $d_{zx}$ . Ils s'hybrident les uns avec les autres, créant cinq hybrides liants d ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) et cinq hybrides anti-liants d ( $3 \times t_{1u}$  et  $2 \times e_u$ ) au-dessous et au-dessus de  $E_F$ , respectivement. La séparation du champ cristallin pour les orbitales liants et anti-liants est  $E(t_{2g}) < E(e_g)$  et  $E(t_{1u}) < E(e_u)$  respectivement. En suite, les cinq hybrides d liants résultants ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ), s'hybrident à leur tour avec les orbitales Sc-d, qui ont une symétrie tétraédrique (c'est-à-dire que les atomes Co, Cr sont au centre du tétraèdre formé par les atomes Sc). Ils en résulte à nouveau cinq hybrides liants d ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) et cinq hybrides d anti-liants ( $2 \times e_g$  et  $3 \times t_{2g}$ ) en dessous et au-dessus de  $E_F$  respectivement avec  $E(e_g) < E(t_{2g})$  pour les orbitales de liants et anti-liants. D'un autre côté, du fait que les orbitales  $3 \times t_{1u}$  et  $2 \times e_u$  résultant du couplage Co-Cr ne peuvent s'hybrider avec aucune des orbitales Sc-d, les niveaux d'énergie ( $E(t_{1u}) < E(e_u)$ ) sont toujours conservés. La représentation schématique des orbitales d'hybridation finales et des niveaux d'énergie, avec l'ordre résultant :  $E(e_g) < E(t_{2g}) < E(t_{1u}) < E(e_u) < E(e_g) < E(t_{2g})$ , des canaux de spin-up et de spin-down pour les 21 électrons de valence de CoCrScZ sont représentés sur la figure (4.7) montre, les bandes d'énergie dans le canal de spin-down de l'alliage CoCrScZ sont complètement occupées par un nombre total de neuf électrons par cellule unitaire en dessous de  $E_F$  : un électron s, trois électrons p et cinq électrons d. Alors que les bandes d'énergie dans le canal de spin-up sont occupées par 12 électrons (les bandes supérieures  $3 \times t_{1u}$  sont remplies de trois électrons).



**FIG. 4.7** – Illustration schématique de l’hybridation entre les orbitales Co-d, Cr-d and Sc-d (panneau de gauche). Niveaux d’énergie dans les canaux de spin-up et de spin-down pour CrCoScZ avec ses 21 électrons de valence (panneau de droite).

## 4.6.2 La densité d’états (DOS)

L’analyse de la structure des bandes est insuffisante pour comprendre la contribution des différents états électroniques nous avons ainsi étudié les densités d’états polarisées en spin, totale et partielle calculées à l’équilibre. Les figures (4.8) (4.9) (4.10) représentent la densité d’états totale et partielle (DOS) des trois alliages pour les spins minoritaires et majoritaires par rapport au niveau de Fermi, et dans l’intervalle d’énergie de -6,0 à 6,0 eV. On peut voir à partir de ces courbes qu’il y a une grande hybridation entre les orbitales d de l’atome Cr et Co. il est également clair que les pics de DOS pour l’intervalle -6 eV à -1 eV proviennent de l’hybridation de orbitales Cr-d, Co-d et Sc-d. Pour l’intervalle de -1 eV à 1eV, l’hybridation est due aux atomes Cr-d, Co-d et pour l’intervalle de 2 eV à 6 eV, la contribution provient uniquement des atomes Sc-d pour tous les composés, les états d de Cr, Co ont les contributions principales autour du niveau de Fermi, tandis que les orbitales Sc-d et Al-p ont une petite contribution. Ce qui nous amène à en déduire

que le moment magnétique est principalement porté par les atomes de Cr et Co. A l'aide de la DOS, on voit qu'il existe un gap d'énergie autour de  $E_F$  dans la DOS minoritaire indiquant un caractère semi-conducteur.

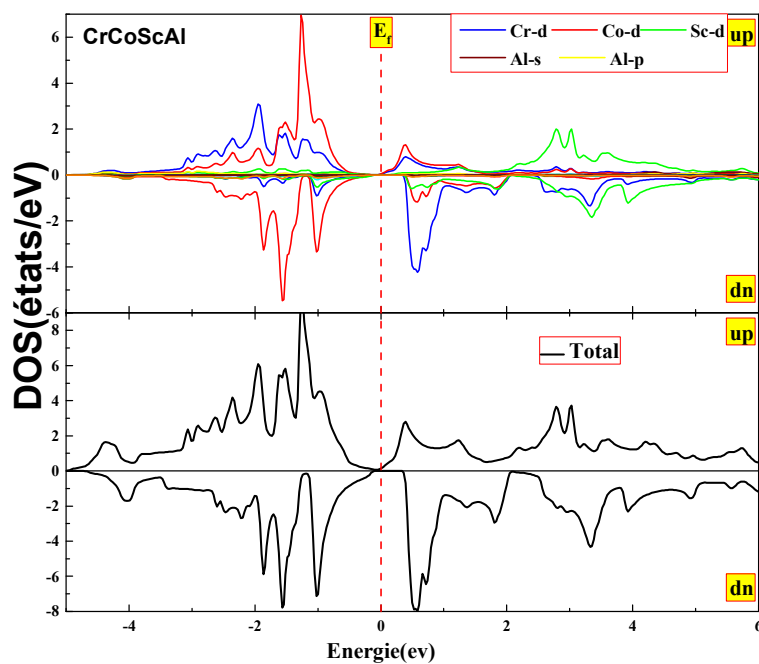


FIG. 4.8 – Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScAl .

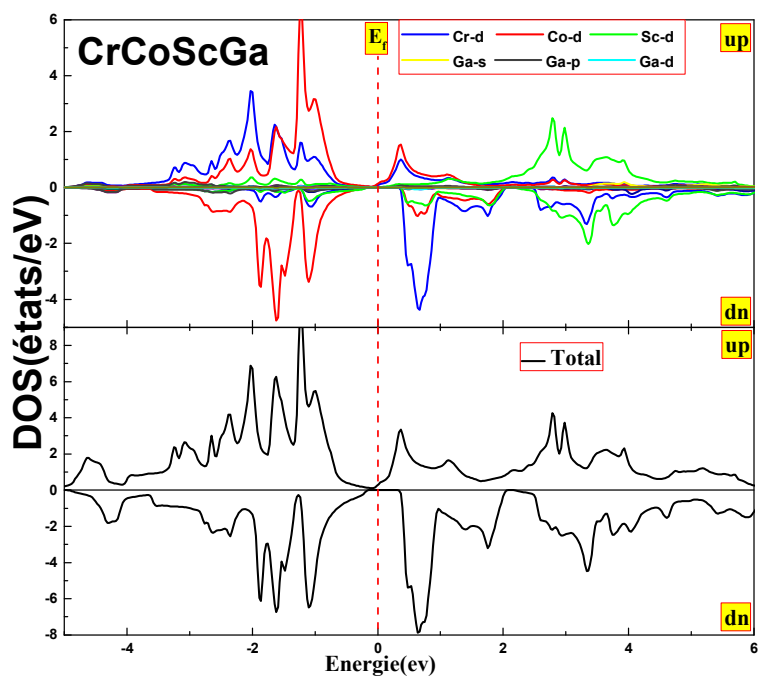


FIG. 4.9 – Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScGa .

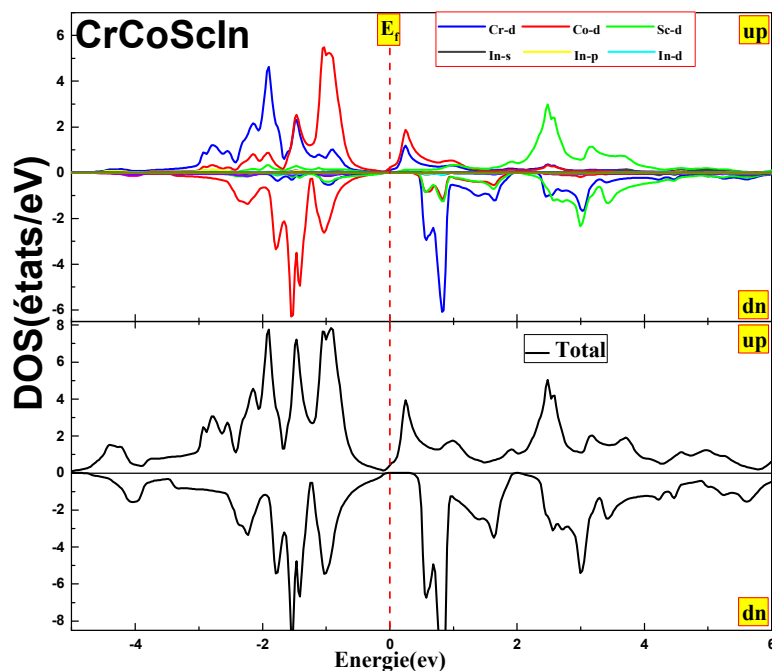


FIG. 4.10 – Densité d'états totales et partielles polarisées en spin de composé CoCrScIn .

Afin d'approfondir notre compréhension des propriétés magnétiques pour ces matériaux, Nous avons étudié la distribution de la densité de spin. Dans les (4.12) on peut voir que les atomes Cr ont la densité de spin la plus élevée par rapport aux autres atomes Co, Sc. Les isosurfaces jaunes avec une densité de spin positif indiquent que les atomes Cr ont une contribution importante au moment magnétique total. Alors que l'atome Co est entouré par des isosurfaces sous des formes de gouttes bleues, indiquant la valeur négative de son moment magnétique de spin et son couplage antiferromagnétique avec l'atome Cr. On remarque aussi une petite isosurface autour de l'atome Sc montrant sa faible contribution au moment magnétique total. Nous avons évalué la température de Curie, en utilisant l'approximation du champ moyen (MFA), et le couplage d'échange du modèle de Heisenberg implémentés dans le code SPR-KKR [20][21]. Nous avons découvert que nos composés ont des températures de transition magnétique élevée égale à 661.2 K, 816.2 K, 836,7 K pour CoCrScAl, CoCrScGa et CoCrScIn respectivement qui provient de la forte interaction d'échange Cr-Co. Ces températures de Curie indiquent la stabilité de la phase ferrimagnétique, qui est à l'origine du caractère demi-métallique, au delà de la température ambiante. D'autre part, En faisant varier le paramètre de réseau, le

comportement HM est maintenu dans une assez large gamme de valeurs de ce paramètre qui constitue un avantage dans le processus de synthèse. D'après tous ces résultats, Ces Heuslers pourraient potentiellement être utiles pour de futures applications spintroniques.

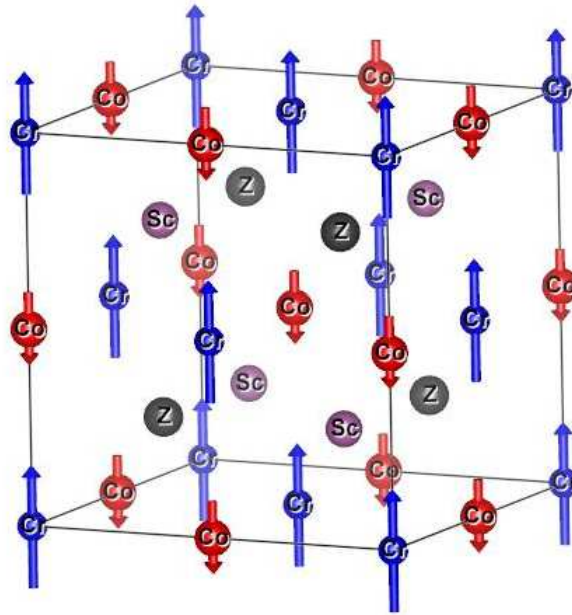


FIG. 4.11 – structure magnétique pour  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) : Les vecteurs bleu Correspondant moment magnétique Cr et Les vecteurs rouge Correspondant moment magnétique Co.

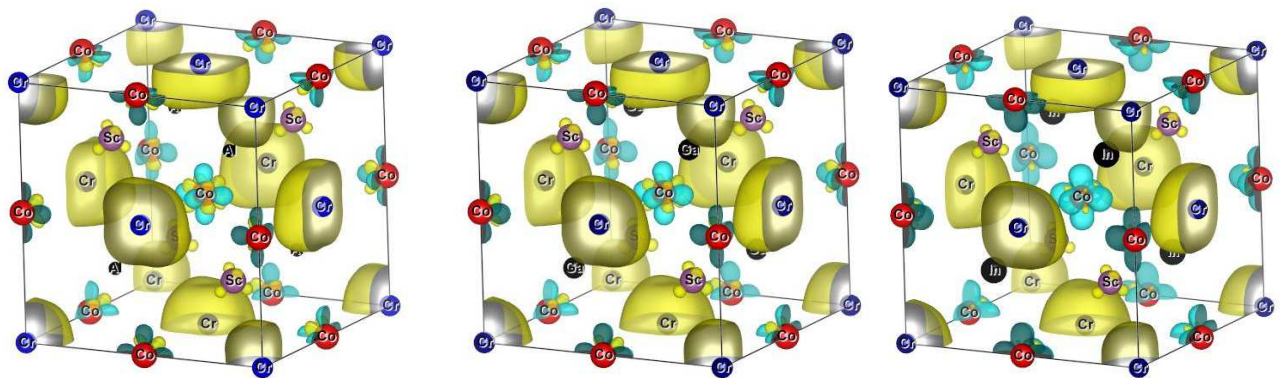


FIG. 4.12 – densité de Spin  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) avec isosurface de  $0.1 \text{ \AA}^{-3}$  : Les couleurs jaune et bleu représentent les valeurs positives et négatives .



## 4.7 propriétés magnétiques

### 4.7.1 Le moment magnétique

Pour comprendre les propriétés magnétiques de ces matériaux, et d'après la discussion précédente a savoir celle sur les structure de bande. Le moment magnétique vérifie la règle Slater - Pauling  $M_t = Z_t - 18$  [22-24],  $Z_t$  est donné par la somme du nombre des électrons de spin up ( $N_{\uparrow}$ ) et de spin down ( $N_{\downarrow}$ ) le moment magnétique total  $M_t$  est la différence entre eux. En effet :

$$Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow} \quad (4.20)$$

on a :

$$N_{\downarrow} = 9 \quad (4.21)$$

$$N_{\uparrow} = 12$$

le moment magnétique est donné par :

$$M_t = N_{\uparrow} - N_{\downarrow} \quad (4.22)$$

$$M_t = Z_t - 2N_{\downarrow} \quad (4.23)$$

donc on obtient :

$$M_t = Z_t - 2(9) = M_t = Z_t - 18 \quad (4.24)$$

Le tableau 4.5 résumé les moments magnétiques totaux des composés étudiés, ainsi que les moments magnétiques partiels. Le moment magnétique total calculé est un entier, ce qui est également une condition nécessaire et une caractéristique typique des composés demi métalliques. Il correspond bien a la règle de Slater - Pauling (SP)(4.24). Nos résultats sont en assez bon agrément avec les différents travaux antérieurs. On remarque que la contribution au moment total vient principalement des atomes Cr et Co ainsi que

du moment magnétique interstitiel ou l'interaction antiferromagnétique Cr - Co assure le caractère entier du moment total en très bon accord avec les discussions des sections densité d'états et structure de bande.

**TAB. 4.7** – les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques partiels en (en  $\mu\text{B}$ ) pour les alliages Heusler quaternaires  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ )

<i>Composés</i>	$M_{tot}$	$M_{Cr}$	$M_{Co}$	$M_{Sc}$	$M_Z$	$M_{int}$
<i>CoCrScAl</i>	<b>3.000</b>	<b>2.767</b>	<b>-0.133</b>	<b>0.031</b>	<b>-0.036</b>	<b>0.372</b>
	3.00 <sup>a</sup>	2.941 <sup>a</sup>	-0.052 <sup>a</sup>	0.019 <sup>a</sup>	-0.045 <sup>a</sup>	0.118 <sup>a</sup>
	3.001 <sup>b</sup>	2.8674 <sup>b</sup>	-0.1238 <sup>b</sup>	0.0328 <sup>b</sup>	-0.0381 <sup>b</sup>	0.261 <sup>b</sup>
	3.00 <sup>c</sup>	3.43 <sup>c</sup>	-0.21 <sup>c</sup>	-0.01 <sup>c</sup>	-0.20 <sup>c</sup>	–
<i>CoCrScGa</i>	<b>3.000</b>	<b>2.817</b>	<b>-0.193</b>	<b>0.043</b>	<b>-0.039</b>	<b>0.372</b>
	3.00 <sup>a</sup>	2.935 <sup>a</sup>	-0.040 <sup>a</sup>	0.017 <sup>a</sup>	-0.049 <sup>a</sup>	0.108 <sup>a</sup>
	3.0085 <sup>b</sup>	2.9209 <sup>b</sup>	-0.1887 <sup>b</sup>	0.0473 <sup>b</sup>	-0.0426 <sup>b</sup>	0.2716 <sup>b</sup>
	3.00 <sup>c</sup>	3.49 <sup>c</sup>	-0.31 <sup>c</sup>	0.01 <sup>c</sup>	-0.19 <sup>c</sup>	–
<i>CoCrScIn</i>	<b>3.001</b>	<b>2.999</b>	<b>-0.446</b>	<b>0.045</b>	<b>-0.017</b>	<b>0.430</b>
	3.0018 <sup>b</sup>	3.1510 <sup>b</sup>	-0.4437 <sup>b</sup>	0.0512 <sup>b</sup>	-0.0215 <sup>b</sup>	0.2647 <sup>b</sup>
	3.00 <sup>c</sup>	3.73 <sup>c</sup>	-0.56 <sup>c</sup>	0.20 <sup>c</sup>	-0.20 <sup>c</sup>	–

## 4.8 Stabilité de la demi-métallité par rapport aux paramètres de réseau

Les figures (4.13) (4.14) (4.15) présentent le moment magnétique total et atomique, la polarisation de spin, (CBM : position du minimum de la bande de conduction relative au niveau de fermi) et (VBM : position du maximum de la bande de valence relative au

niveau de fermi) dans le canal spin minoritaire de chaque composés CoCrScZ, en fonction du paramètre de réseau. On remarque que le moment magnétique total garde ses valeurs de  $3 \mu_B$  pour  $Z= Al, Ga$  et  $In$  dans les intervalles  $[5.67 \text{ } 6,53 \text{ \AA}], [5.63 \text{ } 6,50 \text{ \AA}], [5.88 \text{ } 6,79 \text{ \AA}]$  ] Lorsque un composé perd sa valeur entière du moment magnétique total il perd son comportement demi-métallique. Pour les moments magnétiques partiels, on remarque que celui de Cr et interstitiel augmentent alors que celui de Co diminue rapidement pour assurer la compensation, mais ceux de Sc, Al, Ga et In diminuent lentement. En faisant varier le paramètre de réseau, le comportement HM est assez maintenu dans une large gamme de valeurs de ce paramètre. En ce qui concerne le CBM et le VBM, nous remarquons, pour chaque composé, que le CBM croisent doublement le niveau de Fermi à  $(5.7137, 6.6319)$   $(5.6934, 6.6769)$   $(5.7398, 6.7897)$  pour CoCrScAl, CoCrScGa et CoCrScIn respectivement et délimite pour chacun l'intervalle de conservation du caractère HM. pour CrCoScAl, CrCoScGa et CrCoScIn respectivement et délimite pour chacun l'intervalle de conservation du caractère HM. Il est à noter que la diminution du paramètre de réseau conduit à un gap demi-métallique plus grand que celle de la structure d'équilibre.

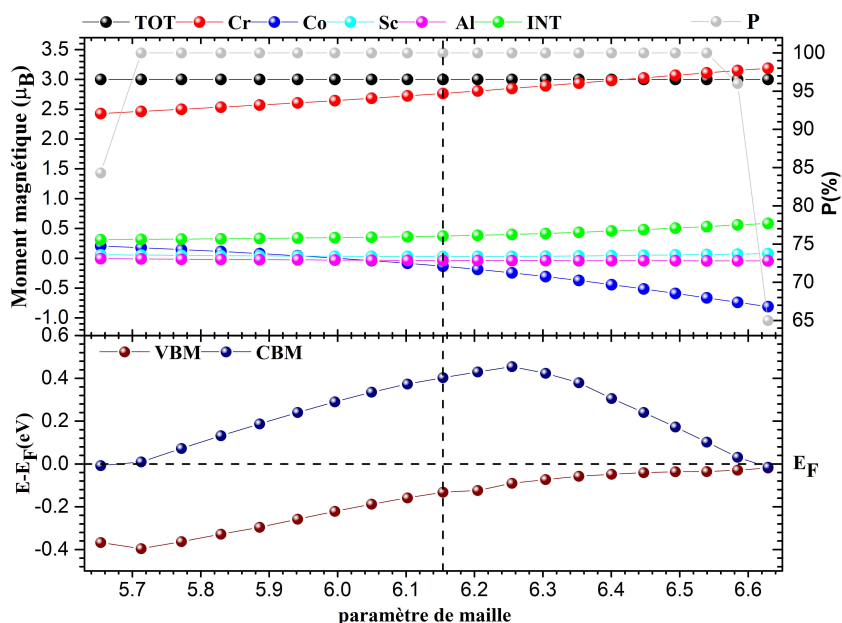


FIG. 4.13 – moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScAl

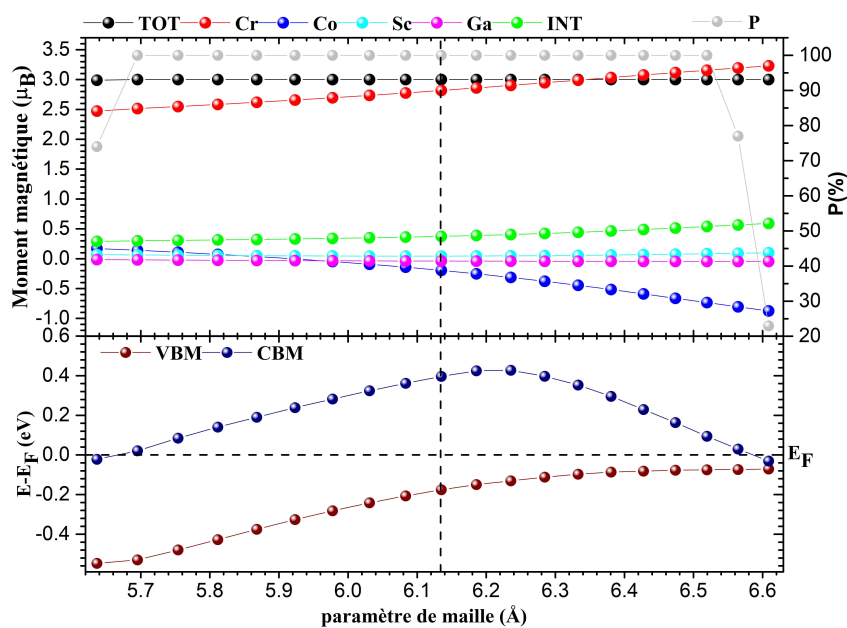


FIG. 4.14 – moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScGa

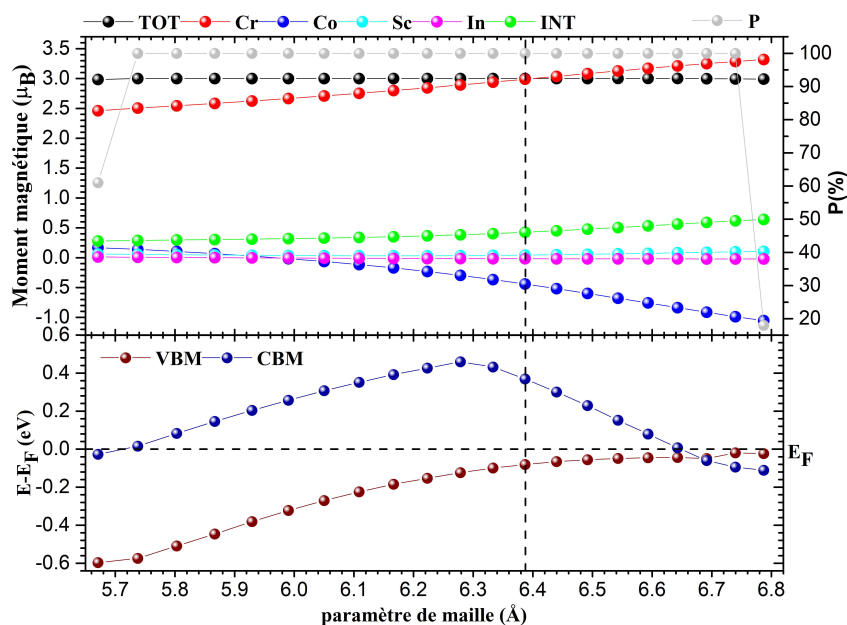


FIG. 4.15 – moments magnétiques atomiques et total CBM, VBM et spin minoritaires et polarisation de spin en fonction de la constante de réseau pour CoCrScIn

## 4.9 Bibliographie

- [1] : Slater, J.C., Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 1937. 51(10) : p. 846.
- [2] : Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 2000. 114(1) : p. 15-20.
- [3] : Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. 136(3B) : p. B864.
- [4] : Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. 140(4A) : p. A1133.
- [5] : Blaha, P., et al., wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties,2001.
- [6] : Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 1998. 80(4) : p. 891.
- [7] : F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30 (1944) 244.
- [8] :S. Berri, Computational Study of Structural, Electronic, Elastic, Half-Metallic and Thermoelectric Properties of CoCrScZ (Z= Al, Si, Ge, and Ga) Quaternary Heusler Alloys, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, (2020) 1-10.
- [9] : M. Shakil , Hafsa Arshad , M. Zafar , M. Rizwan , S. S. A. Gillani Shabbir Ahmed (2020) : First-principles computation of new series of quaternary Heusler alloys CoScCrZ (Z = Al, Ga, Ge, In) : a study of structural, magnetic, elastic and thermal response for spintronic devices, *Molecular Physics*,
- [10] :Xiao-Ping Weia,, Qiang Gaob, Peifeng Gaoc, Ya-Ling Zhangd, Xiaoma Taoe : Investigations on Gilbert damping, electronic, magnetic and Curie temperature for equiatomic quaternary Heusler alloys CrScCoZ ,*Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 512 (2020) 166986
- [11]L. Offernes et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 37–54.

- [12] :M. Jamal, S. J. Asadabadi, I. Ahmad and H. R. Aliabad, *Comp. Mat. Sci.* 95, 592 (2014).
- [13] : G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Svane, A. Delin, B. Johansson, Elastic constants and high-pressure structural transitions in lanthanum monochalcogenides from experiment and theory, *Physical review B*, 75 (2007) 184108.
- [14] : Z. Charifi, H. Baaziz, Y. Saeed, A.H. Reshak, F. Soltani, The effect of chalcogen atom on the structural, elastic, and high pressure properties of XY compounds (X= La, Ce, Eu, and Y= S, Se, and Te) : An ab initio study, *physica status solidi (b)*, 249 (2012) 18-28.
- [15] : M. Born, R. Fürth, The stability of crystal lattices. III : An attempt to calculate the tensile strength of a cubic lattice by purely static considerations, in : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1940, pp. 454-465.
- [16] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, *Physica B* 405, 4615 (2010).
- [17] : 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 (1954) 823-843.
- [18] : E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga and J. F. Bell, *J. Appl. Mech.* 42, 747 (1975).
- [19] : S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Sasioglu and I. Galanakis, *Phys. Rev. B* 87, 024420 (2013).
- [20] The Munich SPR-KKR package, version 6.3 Ebert H et al <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>
- [21]. H. Ebert, D. Ködderitzsch, and J. Minar, *Rep. Prog. Phys.* 74, (2011) 096501.
- [22] I. Galanakis, P. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [23]. I. Galanakis, P. Mavropoulos and P. H. Dederichs, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 39, 765 (2006).

[24]. P. Entel, V. Buchelnikov, V. Khovailo, A. Zayak, W. Adeagbo, M. Gruner, H. Herper and E. Wassermann, *J. Phys. D, Appl. Phys.* 39, 865 (2006).

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z=\text{Al, Ga, In}$ ) sont étudiées à l'aide de la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA-PBE pour le terme de corrélation et d'échange. Les résultats montrent que ces alliages sont stables pour la configuration (FiM) dans la structure de type III. D'après les résultats des propriétés élastiques, nous avons constaté que nos matériaux sont mécaniquement stable et présente une nature rigide et fragile. Pour les propriétés électroniques, nous avons observé que  $\text{CoCrScAl}$ ,  $\text{CoCrScGa}$  et  $\text{CoCrScIn}$  possèdent des gaps indirects ( $\Gamma \rightarrow L$ ), ( $\Gamma \rightarrow L$ ) et ( $\Gamma \rightarrow X$ ) respectivement. Les états Cr-d et Co-d ont la principale contribution autour du niveau de Fermi. L'étude des propriétés magnétiques affirme que le moment magnétique total a une valeur entière de  $3 \mu_B$ , ce qui marque le caractère demi-métallique. En outre, les températures de Curie sont relativement élevées de 661.2 K, 816.2 K et 836.7 K pour  $\text{CoCrScAl}$ ,  $\text{CoCrScGa}$ ,  $\text{CoCrScIn}$  respectivement. Ces températures indiquent la stabilité de leur phase ferrimagnétique au-delà de la température ambiante. D'après les résultats obtenus, nous pouvons proposer ces matériaux comme candidats prometteurs pour les applications spintroniques.

En perspectives, un prolongement intéressant de ce travail serait de réaliser une étude de la stabilité dynamique et thermodynamique afin de mieux maîtriser les potentialités que peut offrir cette famille de matériaux. Des recherches plus approfondies sur la demi-métallicité en volume et en surface de ces matériaux et de matériaux similaires pourraient éclairer davantage les mécanismes physiques à l'origine du caractère demi-métallique. De plus, l'investigation de cette famille dans d'autres phases est nécessaire.



## *résumé*

Parmi les méthodes ab-initio les plus utilisables, basées sur DFT, nous citons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), que nous employons pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques du  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ). Après évaluation des résultats, les paramètres structuraux calculés révèlent que les composés  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) sont les plus stables dans leur configuration ferromagnétique de la structure de type III. Les propriétés mécaniques montrent que nos matériaux ont un comportement fragile et plus rigide. Le résultat de les constantes élastiques et l'énergie de formation affirment que ces matériaux sont synthétisables expérimentalement. De plus, la structure de bande et la densité d'états (DOS) obtenues reflètent le comportement demi-métallique du  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ). La valeur entière des moments magnétiques totaux de  $3\mu_B$  confirme la tendance demi-métallique de ces matériaux. Le moment magnétique provient en particulier de la polarisation en spin de la polarisation en spin des électrons d des atomes de Cr et Co pour tous les composés. Les calculs de température de Curie révèlent que ces composés ont des températures de transition magnétique élevées

Mots clés :demi-métallique , Heusler ,FP-LAPW, DFT, Wien2K ,ferromagnétique

## *abstract*

Among the most usable ab-initio methods, based on the density functional theory (DFT), we cite the linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), which we employ to study the structural, electronic, elastic and magnetic properties of CoCrScZ (Z= Al, Ga et In). After evaluating the results, the calculated structural parameters reveal that CoCrScZ (Z= Al, Ga et In) compounds are most stable in their ferromagnetic configuration of the type III structure. The mechanical properties show that our materials have a brittle, and stiffer behavior. The result of elastic constants and formation energy affirm that these materials are experimentally synthesizable. Additionally, the obtained band structure and density of states (DOS) reflect the half-metal behavior of CoCrScZ (Z=Al, Ga et In). The integer value of the total magnetic moments of  $3\mu_B$  confirms the half-metallic tendency of these materials. The magnetic moment especially issues from the spin-polarization of d electrons of Cr and Co atoms for all compounds. The calculations of Curie temperature reveal that these compounds have high magnetic transition temperatures.

Keywords : half-metal, Heusler ,FP-LAPW, DFT, Wien2K ,ferromagnetic



تم دراسة الخصائص، البنيوية، الميكانيكية، الالكترونية المغناطيسية لمركبات رباعية هوسلر  $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ ) باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستعمال برنامج *WIEN2K* لاجل حساب كمون التبادل - الارتباط.

هذه المواد الأكثر استقراراً في تكوينها المغناطيسي للهيكل من النوع الثالث. تظهر الخصائص الميكانيكية أن موادنا لها سلوك هش وأكثر صلابة. تؤكد نتيجة الثوابت المرنة وطاقة التكوين أن هذه المواد قابلة للتركيب تجريبياً. علاوة على ذلك، تعكس بنية النطاق وكثافة الحالات (DOS) التي تم الحصول عليها السلوك شبه المعدني ( $\text{CoCrScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga et In}$ )) ووعزمه المغناطيسي في اتفاق مع قاعدة سلاتر بولينغ  $3 \mu_B$ .

الكلمات المفتاحية: *FP-LAPW, DFT, Wien2K*, هوسلر.

# Ferrimagnetic Half-Metallicity of the New Quaternary Heusler Alloy CoCrScIn: FP-LAPW Method

Halima Hamada\*, Keltouma Boudia<sup>†,‡</sup>, Friha Khelfaoui<sup>\*,§</sup>, Kadda Amara\*,  
Toufik Nouri\* and Ouafaa Sadouki\*

*\*Laboratory of Physicochemical Studies  
University of Saida-Dr. Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria*

*†Laboratory of Physico-chemistry of Advanced Materials  
University of Djillali Liabes BP 89, Sidi-Bel-Abbes 22000, Algeria*

*‡University Center Ahmed Ben Yahia El-Wanchrissi  
de Tissemsilt Tissemsilt 38000, Algeria  
§friha.khelfaoui@univ-saida.dz*

Received 29 October 2020

Accepted 26 April 2021

Published 9 July 2021

The structural, electronic, elastic and magnetic properties of CoCrScIn were investigated using first principle calculations with applying the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method, based totally on the density functional theory (DFT). After evaluating the results, the calculated structural parameters reveal that CoCrScIn compound is stable in its ferrimagnetic configuration of the type-III structure. The mechanical properties show its brittle and stiffer behavior. The formation energy value showed that CoCrScIn can be experimentally synthesized. Additionally, the obtained band structures and density of states (DOS) reflect the half-metallic behavior of CoCrScIn, with an indirect bandgap of 0.43 eV. The total magnetic moment of  $3 \mu_B$  and half-metallic ferrimagnetic state are maintained in the range 5.73–6.79 Å. The magnetic moment especially issues from the Cr-*d* and Co-*d* spin-polarizations. Furthermore, the calculations of Curie temperature reveal that CoCrScIn has high magnetic transition temperature of 836.7 K.

*Keywords:* Half-metallic; spin-polarization; first-principle calculations; quaternary Heusler.

## 1. Introduction

Recent research on electronics, such as combining magnetic and semiconductor materials called spintronics, was originally proposed by De Groot and his collaborators in 1983.<sup>1</sup> Many scientists have focused their efforts on the study and manufacturing of Heusler half-metallic alloys. The first structure of studied Heusler alloys was of the form  $X_2YZ$ ,

crystallizing in the  $L_{21}$  structure, where  $X$  is a high valence transition or a noble metal atom,  $Y$  is a low valence transition metal atom and  $Z$  is an *sp*-element.<sup>2,3</sup> Such Heusler compounds have induced high attention due to the opportunity of studying in the same family of alloys a series of different and new magnetic phenomena, such as itinerant and localized magnetism, antiferromagnetism,

<sup>§</sup>Corresponding author.

helimagnetism, Pauli paramagnetism, heavy-fermion behavior<sup>2,3</sup> or half-metallic with 100% spin polarization at the Fermi level.<sup>4</sup>

Umetsu *et al.* have, experimentally and theoretically, investigated the saturation magnetic moment and Curie temperature of the half-metal-type Co<sub>2</sub>CrGa.<sup>5</sup> Its half-metallicity has been shown, using first-principles calculations, and predicted to be a potential candidate for spintronic applications by Zheng *et al.*<sup>6</sup> Saha *et al.* have prepared the half-metallic ferromagnet Co<sub>2</sub>CrAl, using arc melting process and they have investigated its electronic and magnetic properties, in the temperature range of 5–300 K.<sup>7</sup>

There is a second type of Heusler alloys which have the form of XYZ, crystallizing in the C<sub>1b</sub> structure, and they are termed half- or semi-Heusler alloys in literature, while the L<sub>21</sub> compounds are related to as full-Heusler alloys. The interest in these types of intermetallic alloys was revived after the prediction,<sup>1</sup> using first-principles calculations, of half-metallicity in the half-Heusler compound NiMnSb. Missoum *et al.* have shown a semimetallic nature for CoCrX ( $X = Al$  and Ga),<sup>8</sup> by means of the full-potential with the mixed basis (APW + lo) method. Whereas, keeping a perfect half-metallic properties within the wide ranges of the lattice constants has been investigated by Huang *et al.* for the half-Heusler compounds CoCrZ ( $Z = S, Se$  and Te).<sup>9</sup>

The third type of Heusler alloys is the quaternary compounds which have the form XX'YZ ( $X, X'$ , and  $Y$  are transition metals, and  $Z$  is a main-group element). XX'YZ crystallizes in the LiMgPdSb-type crystal structure. The structure has  $F4\bar{3}m$  symmetry with Wyckoff positions  $X: 4a(0,0,0)$ ,  $X': 4d(1/2,1/2,1/2)$ ,  $Y: 4c(1/4,1/4,1/4)$  and  $Z: 4b(3/4,3/4,3/4)$ . Recently researchers have discovered that there are quaternary Heusler compounds that exhibit half-metallic behavior.<sup>10</sup> The half-metallic robustness of CoCrScX ( $X = Al$  and Ga), under hydrostatic strain, has been studied by Berri,<sup>11</sup> using full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) method.

In what follows, we will utilize FP-LAPW within the density functional theory (DFT),<sup>12,13</sup> to explore the half-metallic behavior of CoCrScIn alloy using the generalized gradient approximation (GGA).<sup>14</sup> So, this paper is organized as follows. In Sec. 2, we have given the details of our calculations. In Sec. 3, we have presented our main calculated results and

discussions. Finally, we have given our conclusion in Sec. 4.

## 2. Computational Details

FP-LAPW method was used for the first-principles calculations within the DFT,<sup>12,13</sup> using WIEN2K code.<sup>15</sup> We have investigated the structural, electronic, elastic and magnetic properties of CoCrScIn. The exchange–correlation energy was calculated using the GGA (PBE-GGA).<sup>14</sup> The cut-off energy, which marks the separation of valence and core states was chosen as  $-6$  Ry. The basic functions are developed into spherical harmonic functions inside the muffin-tin spheres and Fourier series in the interstitial region. We have estimated the muffin-tin sphere radius to be 2.15 of all atoms. The convergence of energy was supervised by a cutoff parameter,  $R_{MT} \cdot K_{max} = 8$ , where  $R_{MT}$  is the smallest muffin-tin sphere radius and  $K_{max}$  is the largest reciprocal lattice vector used in the plane wave expansion within the interstitial region.  $G_{max} = 12$ , for the Fourier charge density expansion of the potential in the interstitial region, was used with the special  $k$ -point sampling schemes of  $15 \times 15 \times 15$  grid. Inside the muffin-tin spheres, the charge density and potential were expanded in terms of spherical harmonics up to  $l_{max} = 10$ .

For the mean-field theory, we use full-potential spin-polarized scalar relativistic Hamiltonian with  $l_{max} = 2$  and  $k$ -mesh of  $36 \times 36 \times 36$  for BZ integration. Employing the exchange coupling constants and context of inter-atomic separations within the Heisenberg model, we determine the Curie temperatures ( $T_C$ ) of CoCrScIn with the spin Hamiltonian

$$H = - \sum_{\mu\nu} \sum_{ij} j_{ij}^{\mu\nu} e_i^\mu e_j^\nu, \quad (1)$$

where  $\mu$  and  $\nu$  symbolize specific sub-lattices,  $i$  and  $j$  represent atomic positions,  $j_{ij}^{\mu\nu}$  are estimated from the energy differences due to the infinitesimal variations in the orientations of a pair of spins within Liechtenstein *et al.* process,<sup>16</sup> and  $e_i^\mu$  designates the magnetic moments direction of  $i$  atom in sublattice  $\mu$ . For a single-lattice system, the Curie temperature is given within the MFA by

$$T_C = \frac{2}{3K_B} J_0 = \frac{2}{3K_B} \sum_j J_{0j} \quad (2)$$

and for a multisublattice system, such as the considered quaternary Heusler compound with four sublattices,  $T_C$  can be obtained by solving the coupled equations.<sup>17,18</sup>

$$\frac{3}{2}k_B T_C^{\text{MFA}} \langle e^\mu \rangle = \sum_{\nu} J_0^{\mu\nu} \langle e^\nu \rangle \quad (3)$$

$$J_0^{\mu\nu} = \sum_{j \neq 0} J_{0j}^{\mu\nu} \quad (4)$$

where  $\langle e^\nu \rangle$  is the average  $z$  component of the unit vector  $\mathbf{e}_j^\nu$ . The coupled equations can be rewritten as an eigenvalue problem

$$(\Theta - TI)\mathbf{E} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{3}{2}k_B \Theta_{\mu\nu} = J_0^{\mu\nu} \quad (6)$$

where  $I$  is the unit matrix and the vector  $\mathbf{E}^\nu = \langle e^\nu \rangle$ . The largest eigenvalue of the  $\Theta$  matrix provides the Curie temperature. The  $j$ -summation in Eq. (3) was taken to a radius of  $r_{\text{max}} = 4.5a_0$ , where  $a_0$  is the equilibrium lattice constant.

### 3. Results and Discussions

#### 3.1. Structural properties

In this section, we start analyzing the structural properties, using GGA calculations.<sup>14</sup> We have calculated the total energy as function of the volume, in the ferromagnetic (FM), as initial state which converges to ferrimagnetic (FI) phase, nonmagnetic (NM) and anti-FM (AFM) configurations. The quaternary Heusler alloys crystallize in cubic structure with a space group of  $F43m$  (space group No. 216). They rely on the occupation of each lattice site, and there are three types of atomic arrangements which are presented in Table 1. To determine the equilibrium structural parameters of CoCrScIn alloy, such as lattice parameter ( $a_0$ ), bulk modulus ( $B$ ), and its derivative pressure ( $B'$ ), the total energy is optimized around the equilibrium cell volume, using the Birch–Murnaghan’s equation of

states.<sup>19</sup> In Fig. 1, we have plotted the energy as a function of volume, the results reveal that CoCrScIn has the lower energy for the (FI) configuration in its type-III structure atomic arrangement, see Table 2. This atomic arrangement corresponds to the sequence of the atoms along FCC cube’s diagonal Co–Sc–Cr–In, which is energetically most stable, as reported in Ref. 20 and references within. There is no experimental or theoretical data to compare our results.

To define the formation energy we have employed the following equation:

$$E_{\text{Formation}}^{\text{CoCrScIn}} = E_{\text{Total}}^{\text{CoCrScIn}} - \left( E_{\text{bulk}}^{\text{Co}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Cr}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Sc}} + E_{\text{bulk}}^{\text{In}} \right), \quad (7)$$

where  $E_{\text{Total}}^{\text{CoCrScIn}}$ ,  $E_{\text{bulk}}^{\text{Co}}$ ,  $E_{\text{bulk}}^{\text{Cr}}$ ,  $E_{\text{bulk}}^{\text{Sc}}$  and  $E_{\text{bulk}}^{\text{In}}$  are the calculated total equilibrium energy of CoCrScX compound, and total energies of Co, Cr, Sc and In in their bulk states, respectively. Using the previous equation, the found negative value of  $-0.21$  eV indicates that CoCrScIn is synthesizable with FI-Type I structure, whereas the positive values indicate its instability with both other type-structures, as shown in Table 2.

#### 3.2. Elastic properties

In solids, elastic constants provide precious information on the mechanical stability of materials and give details concerning the anisotropic features, structural stability and bonding characteristics.<sup>21</sup> The bulk modulus represents the resistance to fracture, but shear modulus  $G$  represents the resistance to plastic deformation. In the cubic phases, there are three independent elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$  which have been determined by applying isotropic strain as well as volume-conserving tetragonal and rhombohedral strains to the optimized cubic primitive cells. For an isotropic cubic crystal, the bulk modulus ( $B$ ) is related to the elastic

Table 1. Possible atomic arrangements of the quaternary Heusler compound CoCrScIn.

Type	Co	Sc	Cr	In
Type I	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)	(3/4, 3/4, 3/4)
Type II	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)	(3/4, 3/4, 3/4)
Type III	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)	(3/4, 3/4, 3/4)

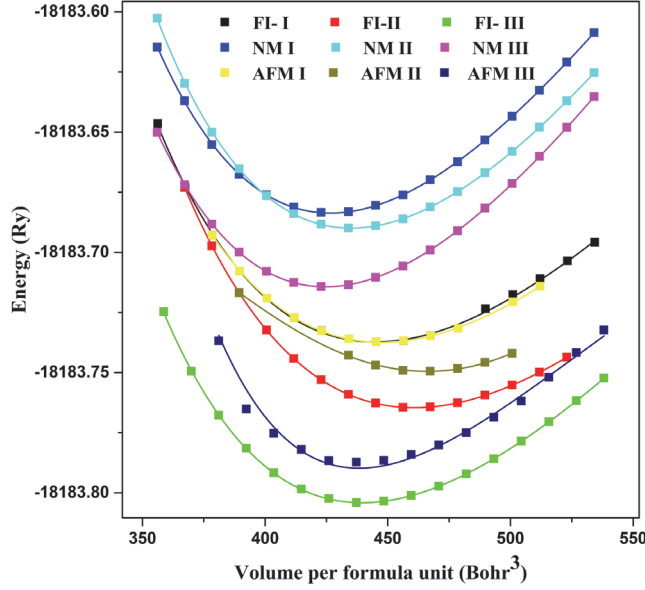


Fig. 1. (color online) Calculated total energy of CoCrScIn compound in its FI, NM, and AFM phases as a function of the volume.

Table 2. Calculated values of the lattice parameter (Å), bulk modulus (GPa), and its pressure derivative and formation energy (eV) of CoCrScIn.

Type-structure	Phase	$a_0$ (Å)	B (GPa)	$B'$	$E_{\text{formation}}$
Type I	FI	6.413	97.7575	4.751	+0.70
Type II	FI	6.488	92.9823	4.561	+0.33
Type III	FI	6.387	103.612	5.069	-0.21
	AFM	6.381	141.576	8.559	-0.02
	NM	6.313	124.358	4.399	+1.01

constants  $C_{11}$  and  $C_{12}$  by<sup>22,23</sup>

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (8)$$

$C_{11} + 2C_{12}$  can be obtained by applying the hydrostatic strain, expressed by<sup>24</sup>

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix}, \quad (9)$$

where  $\delta$  is the applied deformation, and the energy for this strain can be obtained as<sup>24</sup>

$$E(\delta) = E(0) + V_0\delta(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) + V_0\left(\frac{3}{2}(C_{11} + 2C_{12})\right)V_0\delta^2 + O(\delta^3), \quad (10)$$

where  $E(0)$  is the energy of the system taken in the initial state (without constraint),  $\tau_i$  are related to the strain on the crystal, and  $V_0$  is the volume of unstrained system. To determine  $C_{11} - C_{12}$ , the volume-conserving orthorhombic strain is applied. It is represented by the tensor, given by the following expression.<sup>24</sup>

$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1 - \delta^2)} \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Thus, it affects the total energy

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V_0\delta^2 + O(\delta^4). \quad (12)$$

Therefore, we can get  $C_{11}$  and  $C_{12}$ . To obtain the third elastic constant  $C_{44}$ , a monoclinical deformation occurs with the conserved volume given by the following expression:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\delta}{2} & 0 \\ \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{bmatrix}. \quad (13)$$

After its diagonalization, it becomes

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4 - \delta^2} \end{bmatrix}. \quad (14)$$

Then, the expression of the total energy becomes

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^4). \quad (15)$$

From Table 3, we can observe that the calculated elastic constants verified the stability criteria for cubic structure:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{44} > 0$  and  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ .<sup>25</sup>

Shear modulus  $G$ , known also as the modulus of rigidity, it is determined by measuring the deformation of a solid from applying a force parallel to one surface of a solid, while an opposing force acts on



Table 3. Calculated elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa), bulk modulus  $B$ (GPa), shear modulus  $G$ (GPa), Young's modulus  $E$ (GPa), Poisson's ratio  $\nu$ ; Zener anisotropy factor  $A$  and  $B/G$  ratio for CoCrScIn:

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	B	G	E	$\nu$	B/G	A
163.458	74.398	96.596	104.084	70.791	173.13	0.22	1.470	2.169

its opposite surface and holds the solid in place

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (16)$$

Zener anisotropy factor  $A$  quantifies how far a material is from being isotropic (where the value of 1 means an isotropic material)

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (17)$$

The Young modulus  $E$  measures the resistance of solid to the change of its length

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}}. \quad (18)$$

Poisson's ratio  $\nu$  is the ratio of transverse contraction strain to longitudinal extension strain in the direction of stretching force

$$\nu = \frac{9BG}{3B + G} \quad (19)$$

We note that the bulk modulus of CoCrScIn is almost the same as the one calculated from the structural properties, and the  $B/G$  ratio value of 1.483 confirms the brittleness behavior of our compound. For the anisotropy factor ( $A$ ), we found that our compound CoCrScIn has 2.391. This value is different from 1, which indicates that the alloy presents an anisotropic nature. Young's modulus  $E$  indicates the stiffness of a compound. In our case of study, it has the value of 175.082 GPa. Poisson's ratio  $\nu$  affords information about characteristics of the bonding forces, CoCrScIn compound has the value of 0.224, which is smaller than 0.25, indicating the no-central of the inter-force of this compound. The calculated elastic constants also have an effect on the thermal behavior of the materials; they lead us to evaluate for example the Debye and melting temperatures which are listed in Table 4. The Debye temperature is obtained from the relation (13)<sup>21</sup>

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3}{4\pi V_0} \right]^{\frac{1}{3}} \nu_m, \quad (20)$$

Table 4. Calculated of transverse, longitudinal and average wave velocities (m/s), Debye, and Melting temperatures (K) for CoCrScIn.

$v_t$	$v_l$	$v_m$	$\theta_D$	$T_M$
3225.25	5412.76	3570.29	418.761	1513.7349

where  $h$  is Planck's constant,  $k_B$  is Boltzmann's constant and  $V_0$  is the average atomic volume, and  $v_m$  is the average sound velocity and it is determined by

$$\nu_m = \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{\nu_t^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (21)$$

where  $v_t$  is the transverse elastic wave velocity and  $v_l$  is the longitudinal elastic wave velocity, defined in this way<sup>26</sup>:

$$\nu_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (22)$$

$$\nu_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

where  $\rho$  is the mass density of the material.

### 3.3. Electronic and magnetic properties

In this subsection, we study the electronic properties starting by calculating the band structures for CoCrScIn at its equilibrium lattice constant along the high symmetry  $k$ -path in the first Brillouin zone. As presented in Fig. 2, we can observe from this figure a metallic nature for the spin-up channel, resulting from the intersection of the valence and conduction bands at the Fermi level. In the other hand, for the spin-down channel, the compound shows a semiconductor character with indirect gap of 0.43 eV, corresponding to ( $\Gamma \rightarrow X$ ) transition. This value is smaller than those (0.60 and 0.55 eV) of CoCrScX ( $X = \text{Ga}$  and  $\text{Al}$ ),<sup>11</sup> respectively, Which is mainly due to the lattice variation effect on the

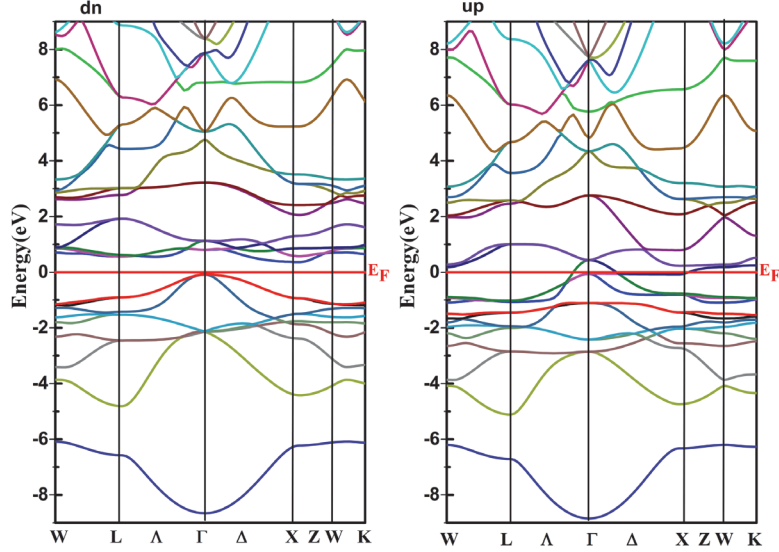


Fig. 2. (color online) Spin-polarized band structure of CoCrScIn compound. The solid line with red color at zero indicates the Fermi energy ( $E_F$ ).

bandgap width as we will see in the next subsection. To form  $p$ -shell,  $sp$  atom acquires  $d$  electrons from transition metal (TM) atoms. This does not mean that locally such a large charge transfer exists. In fact, the  $p$  states strongly hybridize with the TM  $d$  states. It offers a  $p$ - $d$  orbital occupation and the charge in these bands is delocalized, which stabilizes these systems.<sup>27</sup> The left  $d$  electrons of TM atoms, contributing in the  $d$ - $d$  hybridization, have a direct impact on the gap width.

The band structure analysis is insufficient to understand the contribution of the various electronic states, so we have calculated the total and partial density of states (DOS) for both spin channels for CoCrScIn at its equilibrium lattice parameter and in the energy ranging from  $-6.0$  eV to  $6.0$  eV, and we represented them in Fig. 3. It can be seen from these curves that in both spin-up and spin-down channels there are a great hybridization between  $d$  orbitals of Cr and Co atoms. In addition, it is clear that the DOS peaks for the range from  $-8$  eV to  $-1$  eV originate from In- $s$  (around  $-6.5$  eV),  $p$ - $d$  and  $d$ - $d$  hybridizations of In- $p$ , Cr- $d$ , Co- $d$  and Sc- $d$  orbitals in both spin-down and spin-up channels. For the range  $-1$  eV to  $1$  eV, the hybridization is due to the Cr- $d$  and Co- $d$  atoms, and for the range  $2$  eV to  $6$  eV, the contribution originates only from Sc- $d$  atoms. We can assume that the  $d$  states of Cr and Co have the main contributions around Fermi level, while Sc- $d$  and In- $p$  have a little contribution, which leads us to deduce that the

magnetic moment is mainly carried by Cr and Co atoms. The total magnetic moments of this alloy and atomic magnetic moments of Cr, Co, Sc and In are summarized in Table 5. The obtained results show that the total magnetic moment is an integer

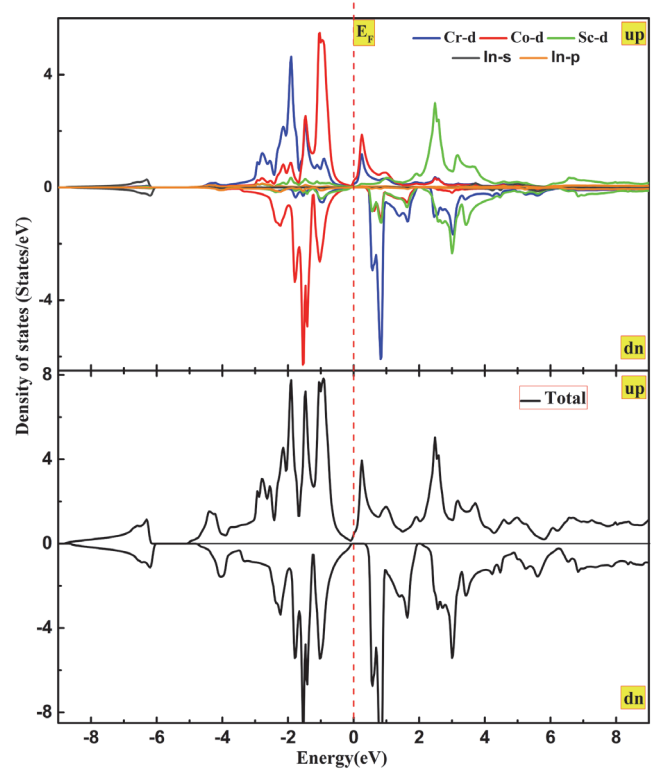


Fig. 3. (color online) Total and partial density of states of CoCrScIn compound in both spin-up and spin-down channels.

Table 5. Calculated total, partial, and interstitial magnetic moments (in  $\mu_B$ ) in the unit cell for CoCrScIn.

$M_{\text{tot}}$	$M_{\text{Cr}}$	$M_{\text{Co}}$	$M_{\text{Sc}}$	$M_{\text{In}}$	$M_{\text{int}}$
3.001	2.999	-0.446	0.045	-0.017	0.430

value of 3  $\mu_B$ , which confirms the classification of CoCrScIn as half-metallic material. Furthermore, we remark that Cr magnetic moment is the highest and equal to 2.999  $\mu_B$ , whereas that of In atom is the lowest and equals to -0.017  $\mu_B$ .

According to Skaftouros *et al.*<sup>28</sup> and in the framework of the molecular orbital theory, the possible hybridizations, between the d orbitals of TMs (Co, Cr and Sc), can be used to explain the origin of the half-metallicity. First, the d orbitals of Co and Cr atoms, located at the octahedral symmetry sites (i.e., Co and Cr atoms are seated in the center of an octahedron formed by each other), split into a double degenerate  $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$  and a triple degenerate  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$  orbitals. They hybridize with each other, creating five bonding d hybrids ( $2 \times e_g$  and  $3 \times t_{2g}$ ) and five antibonding d hybrids ( $3 \times t_u$  and  $2 \times e_u$ ) below and above  $E_F$ , respectively. The crystal field splitting for the bonding and antibonding orbitals is  $E(t_{2g}) < E(e_g)$  and  $E(t_{1u}) < E(e_u)$ , respectively. Then, the resulting five bonding d hybrids ( $2 \times e_g$  and  $3 \times t_{2g}$ ), in their turn, hybridize with Sc-d orbitals, which have tetrahedral symmetry (i.e., Co and Cr atoms are in the center of Sc tetrahedron). They create again five bonding d hybrids ( $2 \times e_g$  and  $3 \times t_{2g}$ ) and five antibonding d hybrids ( $2 \times e_g$  and  $3 \times t_{2g}$ ) below and above  $E_F$ , respectively with  $E(e_g) < E(t_{2g})$  for both bonding and antibonding orbitals. On the other side, Due to that  $3 \times t_{1u}$  and  $2 \times e_u$  of Co-Cr coupling cannot hybridize with any of the Sc-d orbitals, the energy levels ( $E(t_{1u}) < E(e_u)$ ) are still kept.

The schematic representation of final hybridization orbitals and energy levels, with the resulted order:  $E(e_g) < E(t_{2g}) < E(t_{1u}) < E(e_u) < E(e_g) < E(t_{2g})$ , of the spin-up and spin-down channels for the 21 valence electrons HM CoCrScIn are shown in Fig. 4. As shown in this representation, the energy bands in the spin-down channels of the CoCrScIn alloy are completely occupied by a total of nine electrons per unit cell below  $E_F$ : one s electron, three p electrons and five d electrons. While the energy bands in spin-up channel are occupied by 12

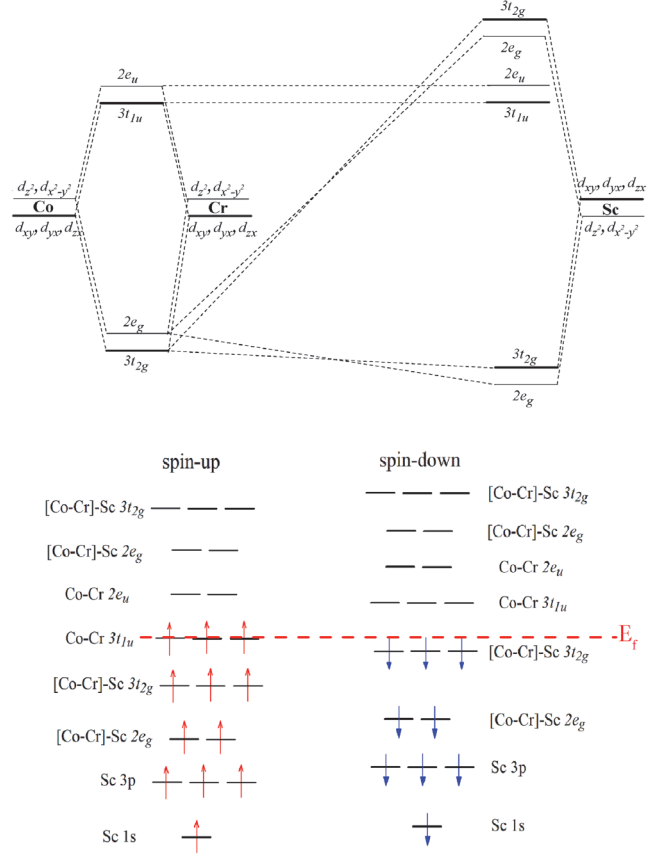


Fig. 4. (color online) Possible hybridizations between Co-d, Cr-d and Sc-d orbitals (left panel). Energy levels in the spin-up and spin-down channels for CoCrScIn with its 21 valence electrons (right panel).

electrons for CoCrScIn (the high lying bonding  $3 \times t_{1u}$  bands are filled with three electrons). Thus the total magnetic moment is  $3\mu_B/fu$ , leads to the Slater-Pauling rule  $Mt = Zt - 18$ . The  $Zt$  is given by the sum of the valence electron numbers in spin-up and spin-down channels  $Zt = N \uparrow + N \downarrow$ , thus the Slater-Pauling rule  $Mt = Zt - 18$  is obtained by  $Mt = N \uparrow - N \downarrow = Zt - N \downarrow - N \downarrow = Zt - 2N \downarrow = Zt - 18$ .<sup>29-31</sup> Comparing the obtained value ( $3\mu_B$ ) to those of some investigated CoCr-based FI half-metallic quaternary alloys, it is smaller than that of the quaternary Heusler compound CoCrScBi ( $5\mu_B$ ),<sup>32</sup> whereas it is the same as that of CoYCrAl, CoYCrGa<sup>33</sup> and CoCrScZ ( $Z = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$ ).<sup>34</sup>

In order to deepen our comprehension to the magnetic properties of this material, we have studied the distribution of spin density. As shown in Fig. 5, we can see that Cr atoms have the highest spin density compared to the other atoms Co, Sc, and In. The yellow isosurfaces with a positive spin

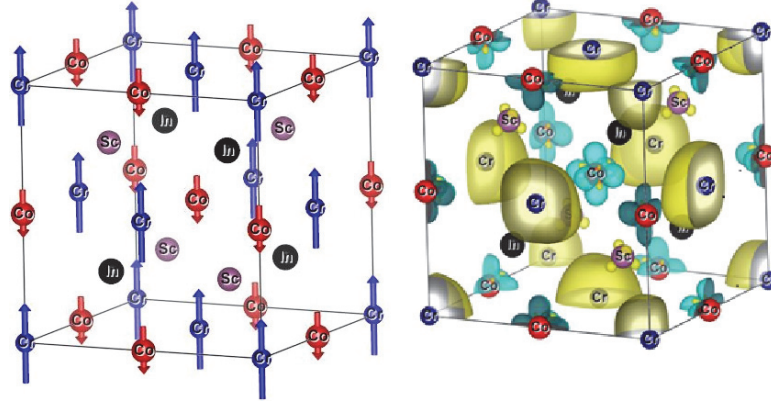


Fig. 5. (color online) Magnetic structure of CoCrScIn: Blue arrows depict the positive Cr magnetic moments, and red arrows depict the negative Co moments (left panel). Spin density of CoCrScIn with isosurface of  $0.1/\text{\AA}^3$ : Yellow and blue colors represent positive and negative values (right panel).

density point indicate that the Cr atoms have an important contribution to the total magnetic moment. While Cr atom is rounded by blue drop shapes, indicating its negative value of spin magnetic moment and antiferromagnetically coupling with Co atom. We remark also a small isosurface around Sc atom which means its small contribution to the total magnetic moment. We have calculated the Curie temperature, employing the mean-field MFA, and the exchange coupling within the Heisenberg model. We found out that our compound has high magnetic transition temperature equal to 836.7 K which originates from the strong exchange interaction of Cr–Co atoms.

### 3.4. Half-metallic stability versus the parameter lattice

Figure 6 shows the total and atomic magnetic moment, spin-polarization, conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) in the spin-down channel of CoCrScIn, as function of the lattice parameter. Since the bandgap  $(E_g)E_g = \text{CBM-VBM}$ , the bottom of Fig. 6 also shows the variation of  $E_g$ . We notice that the total magnetic moment keeps its values of  $3 \mu_B$  corresponding to the Slater–Pauling rule for a half-metal,<sup>29</sup> up to  $6.64 \text{\AA}$ . When the total magnetic moments lose the integer value then this alloy loses its half-metallic behavior. For the atomic magnetic moments, we notice that the magnetic moment of Cr atoms and the interstitial magnetic moment increase, on the other hand, the magnetic moment of the Co atoms decreased in a fast way, but that of Sc

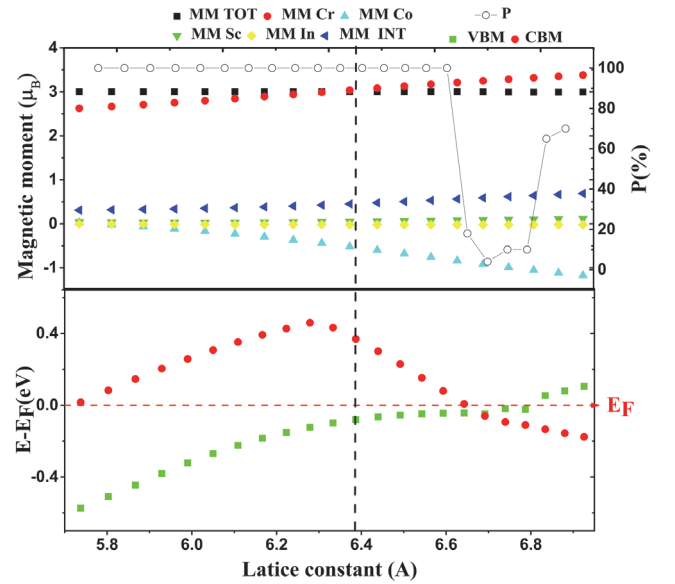


Fig. 6. (color online) Total, atomic magnetic moments, spin-polarization, CBM and VBM (in the spin down channel) as function of the lattice constant for CoCrScIn.

atom, and that of In atom decreased slowly. We can observe, by varying the lattice parameter, the HM behavior is greatly kept in a wide range of lattice parameter values. Regarding CBM and VBM, we remark that both CBM and VBM cross Fermi level at  $(5.7398 \text{\AA})$  and  $(6.79 \text{\AA})$ , respectively. We can deduce that the HM character is conserved in the range of  $[5.74 \text{\AA}, 6.79 \text{\AA}]$ , which is larger than those of the quaternary Heusler alloys CoCrScX ( $X = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$ ),<sup>11</sup> and CoCrScSn,<sup>35</sup> calculated by Berri and Zhang, respectively, using GGA and GGA+U approximations. Once the Fermi level is crossed by

conduction or valence bands, the character has disappeared and the compound becomes an ordinary FI material. It is noteworthy to point out that the decrease of the lattice parameter leads to larger bandgap than that of the equilibrium structure.

#### 4. Conclusion

The structural, mechanical, electronic and magnetic properties of CoCrScIn quaternary Heusler alloy are investigated using the FP-LAPW method with PBE-GGA exchange–correlation. The results reveal that CoCrScIn is stable for FI configuration in type-III structure. According to the elastic properties results, we found that our material CoCrScIn is mechanically stable, and shows a stiffer and brittle nature. For the electronic properties, we have observed that CoCrScIn has indirect gap ( $\Gamma \rightarrow X$ ), Cr- $d$  and Co- $d$  states have the main contribution around Fermi level. The study of the magnetic properties affirms that the total magnetic moment is an integer value of  $3 \mu_B$ , which marks the half-metallic character. Besides, the high mean-field Curie temperature of 836.7 K for CoCrScIn indicates the FI stability under the temperature. According to the obtained results, we can classify this material as promising candidate for spintronic applications.

#### Acknowledgments

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) and the General Directorate of Scientific Research and Technological Development (DGRSDT) for their financial support.

#### References

1. R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen and K. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024 (1983).
2. P. Webster and K. Ziebeck, *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group elements*, Part 2 (Springer, Berlin, 1988), pp. 75–184.
3. K. Ziebeck and K. Neumann, *Landolt-Bornstein, Group III, Condens. Matter* **32**, 64 (2001).
4. A. Abada, K. Amara, S. Hiadsi and B. Amrani, *J. Magn. Magn. Mater.* **388**, 59 (2015).
5. R. Umetsu, K. Kobayashi, R. Kainuma, A. Fujita, K. Fukamichi, K. Ishida and A. Sakuma, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2011 (2004) 2011.
6. A. Zheng, H. Huang, G. Gao and K. Yao, *J. Mater. Sci.* **53**, (2018) 8364.
7. S. Saha, J. Panda and T. Nath, *AIP Conf. Proc.* **1591**, 1395 (2014).
8. A. Missoum, T. Seddik, G. Murtaza, R. Khenata, A. Bouhemadou, Y. Al-Douri, A. Abdiche, H. Meradji and H. Baltache, *Canad. J. Phys.* **92**, 1105 (2014).
9. H.-M. Huang, C.-K. Zhang, Z.-D. He, J. Zhang, J.-T. Yang and S.-J. Luo, *Chin. Phys. B* **27**, 017103 (2018).
10. V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi and C. Felser, *Phys. Rev. B* **83**, 184428 (2011).
11. S. Berri, *J. Supercond. Novel Magn.* **33**, 1 (2020).
12. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
13. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
14. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996). 1
15. P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k: An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
16. A. I. Liechtenstein, M. Katsnelson, V. Antropov and V. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **67**, 65 (1987).
17. E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii and P. Bruno, *J. Phys. Condens. Matter* **17**, 995 (2005).
18. P. W. Anderson, *Solid State Phys.* **14**, 99 (1963).
19. F. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1944).
20. I. Galanakis, Theory of Heusler and full-Heusler compounds, in *Heusler Alloys*, Springer Series in Mater. Sci., Vol. 222 (Springer, Cham, 2016), pp. 3–36.
21. S. Pugh, *London Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823 (1954).
22. G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, S. Heathman, M. Idiri, T. Le Bihan, A. Svane, A. Delin and B. Johansson, *Phys. Rev. B* **75**, 184108 (2007).
23. Z. Charifi, H. Baaziz, Y. Saeed, A. H. Reshak and F. Soltani, *Physica Status Solidi B* **249**, 18 (2012).
24. M. Jamal, S. J. Asadabadi, I. Ahmad and H. R. Aliabad, *Comp. Mat. Sci.* **95**, 592 (2014).
25. M. Born and R. Fürth, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **36**, 454 (1940).
26. E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga and J. F. Bell, *J. Appl. Mech.* **42**, 747 (1975).
27. Z. Liu, Y. Zhang, E. Liu, G. Liu, X. Ma and G. Wu, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **48**, 325001 (2015).
28. S. Skafthouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis, *Phys. Rev. B* **87**, 024420 (2013).
29. I. Galanakis, P. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **66**, 174429 (2002).

30. I. Galanakis, P. Mavropoulos and P. H. Dederichs, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **39**, 765 (2006).
31. P. Entel, V. Buchelnikov, V. Khovailo, A. Zayak, W. Adeagbo, M. Gruner, H. Herper and E. Wassermann, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **39**, 865 (2006).
32. H.-M. Huang, Z.-Y. Jiang, Y.-J. Hu, W. Li and S.-J. Luo, *Solid State Sci.* **97**, 106018 (2019).
33. M. I. Khan, H. Arshad, M. Rizwan, S. Gillani, M. Zafar, S. Ahmed and M. Shakil, *J. Alloys Compd.* **819**, 152964 (2020).
34. S. Berri, *J. Supercond. Novel Magn.* **33**, 3809 (2020).
35. C. Zhang, H. Huang, C. Wu, Z. Zhu, Z. He and G. Liu, *Front. Phys.* **8**, 232 (2020).