

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBES

# *Thèse de Doctorat en Sciences*

*Présentée par*

**Mme BELKACEM Karima**

*Spécialité: Sciences Physiques*

*Option: Sciences des Matériaux*

*Intitulé*

**Étude de premier-principes des alliages  
nitrures quaternaires dans la phase cubique  
pour des applications spintroniques**

*Soutenue le 08/04/2021*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** *ABBAR Boucif* *Professeur, U. SBA*

**Examineurs:** *BOUKORTI Abdelkader* *Professeur, U. Mostaganem*

*MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed* *MCA, U. Boumerdès*

**Encadreur :** *BOUHAFS Bachir* *Professeur, U. SBA*

Année universitaire 2020-2021

# Dédicace

---

*Je dédie ce travail*

**À mes Chers Parents,**

*Vous avez veillé sur moi depuis ma naissance jusqu'à ce que je suis; vous m'avez assuré une vie digne; vous avez manifesté beaucoup de sacrifices afin de me voir grandir devant vos yeux. Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices.*

**Maman, Papa,** je vous dois toute ma vie !

À mon ange **Adem,**

À mon mari **Mansour Houari,**

À mes frères et mes sœurs,

À tous les êtres qui me sont chers,

À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Remerciements

---

Ce travail que j'ai l'honneur de vous présenter, a été réalisé au sein du laboratoire de modélisation et simulation en sciences des matériaux (LMSSM) dans le cadre de la préparation du diplôme de doctorat en Sciences Physiques, option « Sciences des Matériaux », sous la direction du Professeur **BOUHAFS Bachir**, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Il m'est très difficile d'exprimer en quelques lignes toute mon immense gratitude et reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **BOUHAFS Bachir**, Professeur à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, qui a dirigé ce travail, de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant, sa grande patience, sa disponibilité permanente et son aide m'ont été soutien dont je lui suis particulièrement reconnaissante, ses qualités humaines, sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours. Aujourd'hui j'ai l'honneur d'avoir été initiée par cet homme particulièrement brillant.

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

Je suis très reconnaissante à Monsieur **BOUKORTT Abdelkader**, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et Monsieur **MAZOUZ Hadj Moulay Ahmed**, Maître de Conférences à l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdès, pour avoir acceptés de faire partie du jury cette soutenance.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à l'ensemble des membres du Laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux (LMSSM) qui sont devenus bien plus que de simples collègues.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai omis de citer, et elles sont nombreuses, pour leurs encouragements et leurs soutiens, je leur exprime ma profonde sympathie et souhaite beaucoup de succès.

Et pour clore, j'exprime infiniment ma gratitude à ceux sans qui je n'aurais jamais réussi, Maman et Papa pour tout l'amour, le soutien et la confiance qu'ils m'accordent. *Je vous aime.*

## **Résumé :**

Les méthodes de premiers-principes basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) ont été utilisées pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires à base de NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ). L'approximation du gradient généralisé (GGA), tel que paramétré par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) ont été utilisés.

Nous présentons nos résultats, pour autant que nous le sachions pour la première fois, qui rendent compte quantitativement des structures électroniques et des propriétés magnétiques des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ). D'après le calcul de l'énergie totale en utilisant trois configurations atomiques possibles ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ), il a été trouvé que les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) sont plus stables dans la phase ferromagnétique  $\gamma$ .

À partir de nos résultats des constantes élastiques  $C_{ij}$  estimées, on constate que tous les alliages de Heusler considérés sont mécaniquement stables dans la phase  $\gamma$ . La stabilité dynamique des phases proposées des alliages considérés est donc inconnue. Nous présentons ici une étude théorique des dispersions de phonon de l'un des alliages considérés, l'alliage NaCaNO. Nous montrons que les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont dynamiquement instables. Sur un ensemble de trois phases, la phase  $\gamma$  est identifiée comme phase métastable possible sur la base de l'analyse de la stabilité dynamique.

Nous avons également étudié la robustesse de la demi-métallicité en fonction de la variation du paramètre du réseau dans ces alliages. Nous avons découvert que ces alliages sont des demi-métalliques ferromagnétiques (HMF) avec un moment magnétique de  $2 \mu_B$  par unité de formule à leur volume d'équilibre.

Les structure de bandes électroniques polarisées en spin et les densités d'états calculés par GGA (mBJ-GGA) montrent que ces alliages Heusler quaternaires sont de nature métallique dans les directions de spin minoritaires et ont un caractère semi-conducteur dans les directions de spin majoritaires avec un gap demi-métallique de 0.49 (2.17), 0.72 (2.28) et 0.96 (2.22) eV pour les alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrCNO et NaBaNO, respectivement. L'analyse de la densité d'états et de la densité de charge de spin de ces alliages quaternaires indique que leurs moments magnétiques proviennent principalement de la forte polarisation de spin des états  $2p$  des atomes N et O.

**Mots-clés:** Théorie fonctionnelle de la densité DFT ; Alliages Heusler ; Demi-métallique ferromagnétique ; Magnétisme.

**Abstract:**

The first-principles approach based on density functional theory (DFT), and the full-potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW) were employed to investigate the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of the NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) quaternary Heusler alloys. The generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) and the modified Becke-Johnson exchange potential (mBJ) were used.

As far as we know, we present our results which for the first time quantitatively accounts for the electronic structures and magnetic properties of NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) quaternary Heusler alloys. From the total energy calculation using three possible atomic configurations ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ), it is found that NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$ ) quaternary Heusler alloys are more stable in the ferromagnetic  $\gamma$  phase.

From our estimated elastic constants  $C_{ij}$ , it is found that all the considered Heusler alloys are mechanically stable in the  $\gamma$  phase. The dynamical stability of suggested phases of the considered alloys is thus unknown. Here, we present a theoretical study of the phonon-dispersion relations of one of the considered alloys, the NaCaNO alloy. We show that the  $\alpha$  and  $\beta$  phases are dynamically unstable. Out of a set of three phases, the  $\gamma$  phase is identified as possible metastable phase based on the analysis of dynamic stability.

We have also investigated the robustness of the half-metallicity as a function of the variation of the lattice constant in these alloys. We have found that these alloys are half-metallic ferromagnets (HMF) with a magnetic moment of  $2\mu_B$  per formula unit at their equilibrium volumes.

The spin-polarized electronic band structure and density of states of these quaternary Heusler alloys calculated by GGA (mBJ-GGA) show that the minority spin channels have metallic nature and the majority spin channels have a semiconductor character with a half-metallic gap of 0.49 (2.17), 0.72 (2.28) and 0.96 (2.22) eV for NaCaNO, NaSrCNO, and NaBaNO quaternary Heusler alloys, respectively. Analysis of the density of states and the spin-charge density of these quaternary alloys indicates that their magnetic moments mainly originate from the strong spin-polarization of  $2p$  states of N atoms and O atoms.

**Key-words:** Density functional theory; Heusler alloys; Half-metallic ferromagnets; Magnetism.

## ملخص:

تم استخدام نهج المبادئ الأولى الذي يعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، وطريقة الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) للتحقيق في الخصائص الميكلمية والمرنة والإلكترونية والمغناطيسية لسبائك Heusler الرباعية (NaCaNO , NaSrNO, NaBaNO) تم استخدام تقريب التدرج المعمم (GGA) على النحو المحدد بواسطة Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) وإمكانيات التبادل المعدلة (mBJ) modified Becke-Johnson. على حد علمنا ، نقدم نتائجنا ، لأول مرة ، حسابًا كمياً للمياكل الإلكترونية والخصائص المغناطيسية لسبائك Heusler الرباعية و من حساب إجمالي الطاقة باستخدام ثلاثة تكوينات ذرية محتملة ( $\alpha$  ,  $\beta$  و  $\gamma$ ) وجد أن هذه السبائك أكثر استقرارًا في المرحلة المغناطيسية الحديدية  $\gamma$ .

من الثوابت المرنة المقدرة  $C_{ij}$  ، وجد أن جميع سبائك Heusler المدروسة مستقرة ميكانيكيًا في المرحلة  $\gamma$  وبالتالي ، فإن الاستقرار الديناميكي للمراحل المقترحة للسبائك المدروسة غير معروف. هنا ، نقدم دراسة نظرية لعلاقات تشتت الفونون لإحدى السبائك المدروسة ، سبيكة NaCaNO. يظهر أن المرحلتان  $\alpha$  و  $\beta$  غير مستقرة ديناميكيًا. من مجموعة من ثلاث مراحل، يتم تحديد الطور  $\gamma$  كمرحلة ثابتة محتملة بناءً على تحليل الاستقرار الديناميكي. و بحثنا أيضًا في متانة نصف المعدن كدالة لتغير ثابت الشبكة في هذه السبائك.

لقد وجدنا أن هذه السبائك عبارة عن مغناطيسات حديدية نصف معدنية (HMF) بعزم مغناطيسي قدره  $2 \mu_B$  لكل وحدة معادلة بأحجام متوازنها. يوضع هيكل النطاق الإلكتروني المستقطب بالدوران وكثافة حالات لهذه المركبات الرباعية بواسطة mBJ-GGA أن قناة دوران الأقلية (minority spin channels) لها طبيعة معدنية وأن قناة دوران الاغلبية (majority spin channels) لها طابع شبه ناقل مع فجوة نصف معدنية تبلغ 0.49 (2.17) و 0.72 (2.28) و 0.96 (2.22) لسبائك Heusler الرباعية (NaCaNO , NaSrNO, NaBaNO) ، على التوالي. يشير تحليل كثافة الحالات وكثافة الشحنة الدورانية لهذه السبائك الرباعية إلى أن العزم المغناطيسي ينشأ أساسًا من استقطاب الدوران القوي للمدار  $2p$  لذرات النتروجين و الأوكسجين .

**الكلمات الرئيسية:** نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، سبائك هاسلر Heusler، مغناطيسات

# Sommaire

Liste des figures	viii
Liste des tableaux	x
Chapitre I : Introduction	1
I. La spintronique	2
II. Les alliages Heusler de type $d$	3
III. Les alliages Heusler de type $d^0$	4
Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs	7
I. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	8
I.1. Introduction	8
I.2. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal	8
I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	9
II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
II.1. Les équations de Kohn et Sham	11
II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation	12
II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	12
II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	13
II.2.3. La Fonctionnelle de Tran et Blaha	14
II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham	14
Chapitre III : La méthode FP-LAPW	17
I. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)	18
I.1. Introduction	18
II. Les types de base des méthodes de premier-principes	20
II.1. La base localisée autour d'un site atomique	20
II.2. La base délocalisée	20
II.3. La base mixte	21
III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW	21
III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	22
III.2. Le principe de la méthode LAPW	24
III.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$	25
III.4. Le développement en orbitales locales	26
IV. La méthode LAPW+LO	26

V. La méthode APW+ <i>lo</i>	27
V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW	28
V.2. Le code WIEN2K	29
V.2.1. L'initialisation	29
V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	30
V.2.3. La détermination des propriétés	30
Chapitre IV : Résultats et Interprétations	32
I. Introduction	33
II. Détails de calcul	36
III. Les propriétés structurales des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	38
IV. Les propriétés mécaniques des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	46
V. Les propriétés dynamiques des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	47
VI. La structure de bande électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	52
VII. La densité d'états électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	58
VIII. La densité de charge électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO	62
Conclusion générale	66
Références	69



# Liste des figures

<b>Fig. II.1 :</b> Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.....	16
<b>Fig. III.1 :</b> Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes.....	19
<b>Fig. III.2 :</b> (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions. ....	22
<b>Fig. III.3 :</b> Potentiel «Muffin-Tin» .....	22
<b>Fig. III.4 :</b> (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet. ....	29
<b>Fig. IV.1:</b> Les différentes structures cristallines des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) utilisées dans notre calcul pour les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	35
<b>Fig. IV.2:</b> Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	39
<b>Fig. IV.3:</b> Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaSrNO dans les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	40
<b>Fig. IV.4:</b> Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaBaNO dans les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	41
<b>Fig. IV.5:</b> La variation du moment magnétique total $\mu_{tot}$ et par atome $\mu_N$ et $\mu_O$ des atomes N et O en fonction du paramètre du réseau des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase $\gamma$ , en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique le paramètre du réseau à l'équilibre.....	45
<b>Fig. IV.6:</b> Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase $\alpha$ en utilisant GGA-PBE.....	48
<b>Fig. IV.7:</b> Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase $\beta$ en utilisant GGA-PBE.....	50
<b>Fig. IV.8:</b> Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase $\gamma$ en utilisant GGA-PBE.....	51
<b>Fig. IV.9:</b> Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [165])......	52

<b>Fig. IV.10 :</b> La zone de Brillouin (BZ) de la structure cristalline cubique pour les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .....	53
<b>Fig. IV.11:</b> Les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO calculées avec polarisation de spin dans la phase $\gamma$ pour les deux directions de spins (à gauche) majoritaires et (à droite) minoritaires en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre, et l'approximation GGA-PBE. La ligne horizontale (trait tiré) montre l'énergie de Fermi.....	55
<b>Fig. IV.12:</b> Les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO calculées avec polarisation de spin dans la phase $\gamma$ pour les deux directions de spins (à gauche) majoritaires et (à droite) minoritaires en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA-PBE. La ligne horizontale (trait tiré) montre l'énergie de Fermi. ....	56
<b>Fig. IV.13:</b> Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase $\gamma$ calculée pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	60
<b>Fig. IV.14:</b> Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase $\gamma$ calculée pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires en utilisant mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.....	61
<b>Fig. IV.15:</b> Présentation en contour dans le plan (110) de la densité de charge totale de valence des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO calculée dans la phase $\gamma$ pour les deux configurations de spins majoritaires $\rho_{\uparrow}$ (à gauche) et minoritaires $\rho_{\downarrow}$ (à droite), en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et GGA-PBE.....	64
<b>Fig. IV.16:</b> Présentation en contour dans le plan (110) de la densité de spin ( $\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$ ) des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO calculée dans la phase $\gamma$ , en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et GGA-PBE. ....	65

# Liste des tableaux

<b>Tableau IV.1:</b> Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés. ....	33
<b>Tableau IV.2 :</b> Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = Ca, Sr, et Ba$ ). ....	34
<b>Tableau IV.3:</b> Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre $a$ (Å), du module de compressibilité $B$ (GPa) et sa dérivé ( $B'$ ), de l'énergie de polarisation de spin (la différence d'énergie entre les états FM et NM), $\Delta E^{FM-NM}$ (meV/f.u.), de l'énergie de la cohésion $E_c$ (eV/atome) et l'énergie de formation $E_f$ (eV/atome) des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = Ca, Sr, et Ba$ ) dans les différentes phases $\alpha, \beta$ et $\gamma$ . ....	42
<b>Tableau IV.4:</b> Les valeurs des calculs spin-polarisé (SP) en utilisant GGA-PBE du moment magnétique total $\mu_{tot}$ ( $\mu_B/Cellule$ ) et par atome $\mu_N$ et $\mu_O$ ( $\mu_B/atome$ ) des atomes N et O, respectivement des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = Ca, Sr, et Ba$ ) dans les différentes phases $\alpha, \beta$ et $\gamma$ . ....	44
<b>Tableau IV.5:</b> Les valeurs des constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa), du module de compressibilité $B$ (GPa), du module de cisaillement $G$ (GPa), du module d'Young $E$ (GPa), du coefficient de Poisson $\nu$ , et du rapport $G/B$ des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = Ca, Sr, et Ba$ ) calculés dans la phase $\gamma$ en utilisant GGA-PBE. Les modules élastiques et les coefficients de Poisson sont donnés dans l'approximation de Hill. ....	46
<b>Tableau IV.6:</b> Les valeurs du moment magnétique total $\mu_{tot}$ ( $\mu_B/Cellule$ ) et par atome $\mu_N$ et $\mu_O$ ( $\mu_B/atome$ ) des atomes N et O, respectivement, de l'énergie gap demi-métallique ( $E_g^{DM}$ ), et l'énergie gap fondamentale ( $E_g$ ) obtenues à partir des structures de bandes calculées dans la direction des spins majoritaires pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = Ca, Sr, et Ba$ ) dans la phase $\gamma$ en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. ....	54

# Chapitre I : Introduction

## I. La spintronique

Le domaine de l'électronique a connu un grand développement pendant ces trois dernières décennies, mais peu d'attention a été dédiée à l'incorporation de matériaux magnétiques dans les dispositifs électroniques intégrés. Toutefois, un domaine récent en électronique qui est la spintronique a attiré beaucoup d'attention ces derniers temps. Le fondement de base est qu'un électron possède un spin en plus de sa charge. Dans le contexte de l'électronique de spin, les spins des électrons et non pas uniquement leurs charges électriques, sont contrôlés dans l'opération de transfert d'information dans les circuits. Les matériaux magnétiques et les semi-conducteurs se sont développés séparément pendant longtemps avec les matériaux magnétiques principalement utilisés pour le stockage de données comme dans les disques durs et les dispositifs à base de semi-conducteurs pour le traitement de ces données comme dans les processeurs. C'est un défi de taille d'intégrer les deux classes de matériaux pour le développement de dispositifs spintroniques. Les derniers combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs pour être rapides, et non volatiles.

Une injection de courant fortement polarisée en spin dans les semi-conducteurs est nécessaire pour la réalisation de dispositifs spintroniques tels que les vannes de spins. L'une des applications de l'électronique de spin ou la spintronique est l'utilisation des demi-métaux. Ce domaine a suscité un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété. Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (DM) [1] sont considérés comme les candidats les plus prometteurs des matériaux injecteurs de spin. Ces matériaux présentent deux natures différentes selon les deux directions de spin, où l'une est métallique et l'autre est semi-conducteur, ce qui conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi. Cette caractéristique rend les matériaux ferromagnétiques DM intéressants et applicables dans les dispositifs de type spintronique.

Le domaine de la spintronique a connu un grand intérêt à cause des matériaux magnétiques très prometteurs [2-8]. Les études théoriques et expérimentales ont montré que les composés III-V et II-V dopés avec des éléments légers, des métaux de transition ou des éléments terres rares sont des demi-métaux avec un aspect ferromagnétique ou antiferromagnétiques [9-15]. Cependant, une nouvelle classe de composés de la famille I<sup>A</sup>-V, II<sup>A</sup>-V et II<sup>A</sup>-IV [16-34] qui ne contiennent pas des éléments de transition ou de terres rares a été largement étudiée à cause du caractère ferromagnétique demi-métallique de type *sp*, où l'aspect magnétique provient des états

$p$  sans aucune contribution des états  $d$  partiellement remplies. Récemment, les ferromagnétiques DM de type  $sp$  ou  $d^0$  (sans éléments de transition) ont été prédits théoriquement dans les carbures et les nitrures à base des éléments alcalino-terreux [29-34], le graphène [35, 36] et certains d'entre eux ont été confirmés expérimentalement [37].

## II. Les alliages Heusler de type $d$

L'alliage Heusler, ce terme est nommé d'après l'ingénieur minier allemand Friedrich Heusler, qui étudia un tel alliage en 1903 [38-40]. Cet alliage contenait du cuivre, du manganèse et de l'étain en proportion  $\text{Cu}_2\text{MnSn}$ , et ses propriétés magnétiques varient considérablement avec la température ou la composition. En 1934, Bradley et Rogers [41] ont montré que la phase ferromagnétique des alliages Heusler à température ambiante est la structure précisément ordonnée de type  $L2_1$ .

Les alliages Heusler, principalement attribués aux matériaux demi-métalliques ferromagnétiques (de l'appellation Half-Metallic Ferromagnets (HMF)), constituent un nouveau axe de recherche [42]. Cette nouvelle classe d'alliages ferromagnétiques est réalisée par la combinaison d'éléments magnétiques et non magnétiques [43-45] comparativement à celle prévue par Groot *et Coll.* en 1983 [43]. Depuis la découverte de la demi-métallicité par Groot *et Coll.* [43] dans l'alliage demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$  ferromagnétique DM en 1983, de plus en plus d'alliages ferromagnétiques DM ont été prédits théoriquement ou confirmé expérimentalement dans certaines classes de matériaux tels que les alliages full-Heusler et demi-Heusler [46-54].

Les dispositifs spintroniques basés sur les alliages Heusler nécessitent a développer de nouveaux alliages qui présentent un comportement ferromagnétique [55-59]. De nombreux alliages Heusler ont fait l'objet d'études approfondies dans la littérature, notamment ceux à base des métaux de transition [60-63]. Les alliages full-Heusler ont la formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$  [64-67] où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V du tableau périodique ont été proposés par Heusler en 1903 [38-40], et ils ont susciter l'attention à cause de leurs diverses propriétés physiques ainsi que pour leurs applications potentielles dans le nouveau domaine de la spintronique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Des études théoriques et expérimentales ont trouvé que les alliages full-Heusler à base des éléments de transition  $\text{Co}_2\text{YZ}$  ( $\text{Y}=\text{Mn}, \text{Fe}$  et  $\text{Cr}$  ;  $\text{Z}=\text{Si}, \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ) [68-73] avec la structure  $\text{L2}_1$  sont des ferromagnétiques DM. La prédiction du caractère ferromagnétique DM a été aussi trouvée dans les alliages demi-Heusler comme dans les alliages  $\text{CoMnZ}$  ( $\text{Z}=\text{P}, \text{As}$  et  $\text{Sb}$ ),  $\text{FeYSb}$  ( $\text{Y}=\text{Cr}$  et  $\text{Mn}$ ) [74-78],  $\text{NiCrZ}$  ( $\text{Z}=\text{P}, \text{Se}$  et  $\text{Te}$ ) et  $\text{NiVAs}$  [79-81]. Nanda *et Coll.* [77] ont utilisé la méthode FP-LMTO ainsi que la méthode TB-LMTO ASA pour étudier la structure électronique, la liaison chimique et le magnétisme d'une série d'alliages demi-Heusler XYZ, où  $\text{X} = \text{Fe}, \text{Co}$  ;  $\text{Ni}$ ,  $\text{Y} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}$  et  $\text{Z} = \text{Sn}, \text{Sb}$ . Sattar *et Coll.* [82] ont prédit la demi-métallicité dans une série d'alliages hypothétiques de structure demi-Heusler  $\text{CrTiZ}$  ( $\text{Z} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) en étudiant leurs structures électroniques par une approche de premiers-principes.

### III. Les alliages Heusler de type $d^0$

Dans le but de trouver de nouvelles applications possibles dans le domaine de la spintronique, ces dernières années, de nombreuses études théoriques se sont penchées sur la demi-métallicité (DM) dans les alliages Heusler ferromagnétiques de type  $d^0$  qui ne contiennent ni des éléments de métaux de transition  $3d$ , ni des éléments de terres rares, et qui sont formés uniquement par des éléments qui sont intrinsèquement non magnétiques [83-105].

Le magnétisme lié aux éléments non magnétiques avec des orbitales de type  $p$  a été trouvé dans les alliages demi-Heusler de type XYZ [83-96] et dans les alliages full-Heusler de type  $\text{X}_2\text{YZ}$  [97-102]. Actuellement, une nouvelle classe d'alliages Heusler, telles que les alliages quaternaires Heusler équi-atomiques  $\text{XX}'\text{YZ}$  [103-105], a suscité un grand intérêt en raison de la forte polarisation de spin.

Malsawmtluanga et Thapa [83] ont montré une étude de l'état fondamental du ferromagnétisme demi-métallique dans l'alliage demi-Heusler  $\text{SiRbSr}$  en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Chen *et Coll.* [84] ont montré également par des calculs *ab-initio* que les alliages demi-Heusler  $\text{GeKCa}$  et  $\text{SnKCa}$  dans leur structure la plus stable sont des ferromagnétiques DM avec des larges gaps DM et un moment magnétique entier. Récemment, Beldi *et Coll.* [85] ont présenté une étude théorique sur les alliages ternaires Heusler  $\text{GeNaZ}$  (où  $\text{Z} = \text{Ca}, \text{Sr}$  et  $\text{Ba}$ ) dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Ils ont montré que ces alliages sont des demi-

métaux et sont élastiquement et dynamiquement stables dans la phase  $\alpha$ . Récemment, en utilisant la méthode des orbitales locales et à potentiel total (FPLO), Wei *et Coll.* [86] ont rapporté sur la stabilité électronique et magnétique des alliages ternaires Heusler CNaCa et SiNaCa. Ahmed *et Coll.* [87] ont calculés les propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et optiques des alliages RbSrX (X=C, Si et Ge) par la méthode FP-LAPW ; ils ont montré que ces alliages sont élastiquement stables et demi-métalliques. Rozale *et Coll.* [88] ont étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages demi-Heusler RbSrZ (Z=C, Si et Ge) en utilisant la méthode FP-LAPW ; ils confirment que tous les alliages présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique. Umamaheswari *et Coll.* [89] ont étudiés les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages demi-Heusler ferromagnétiques demi-métalliques de type XYZ (X = Li, Na, K et Rb; Y = Mg, Ca, Sr et Ba; Z = B, Al et Ga) dans la structure demi-Heusler en utilisant la méthode des orbitales muffin-tin linéarisées couplée à la méthode des liaisons fortes (TB-LMTO-ASA). Récemment, des études théoriques ont prédit la demi-métallicité dans une série d'alliages full-Heusler KCaC<sub>2</sub>, KCaN<sub>2</sub> et KCaO<sub>2</sub> [101]. Gao *et Coll.* [102] ont prédit la demi-métallicité dans les alliages full-Heusler Cu<sub>2</sub>MnAl et RbSrN<sub>2</sub> par des calculs de premiers-principes.

Plus récemment, à l'aide des calculs des premiers-principes, la demi-métallicité a été prédite dans plusieurs types d'alliages Heusler quaternaires. Mais à ce jour, il n'existe que peu d'études sur la structure électronique et magnétique des alliages Heusler quaternaires sans l'incorporation de métaux de transition. Du *et Coll.* [103, 104] en utilisant une approche de premiers-principes ont étudiés les propriétés demi-métalliques d'une série d'alliages Heusler quaternaires de type  $d^0$  à base des éléments de la famille du groupe VII, telles que les alliages de type KCaCZ (Z=F, Cl, Br et I). Il est bien connu que les alliages Heusler quaternaires XX'YZ adoptent la structure cristalline de type LiMgPdSn [106, 107] avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (N°216) et les positions de Wyckoff X: (0,0,0), X': (1/2,1/2,1/2), Y: (1/4,1/4,1/4) et Z: (3/4,3/4,3/4). Bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne soit magnétique, cette nouvelle classe d'alliages ordonnés reste jusqu'à présent un sujet d'un grand intérêt théorique et technologique, en raison de leur comportement ferromagnétique, et de leur caractère demi-métallique qu'ils présentent.

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur de nouveaux alliages Heusler quaternaires à base des éléments alcalino-terreux comme des systèmes magnétiques potentiels de type  $p$ . A cet effet, nous avons effectué un calcul du premier-principes basés sur la théorie de la



fonctionnelle de la densité (DFT) avec polarisation de spin pour explorer les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires de type NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La stabilité mécanique et les propriétés dynamiques ont été aussi évaluées afin de fournir une compréhension globale de la nature et du comportement de ces alliages dans ces différentes phases. À notre connaissance, il n'existe aucune étude expérimentale ou théorique sur les alliages demi-Heusler quaternaires de type NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba). Nous avons trouvée que ces alliages sont des demi-métaux, avec des possibilités d'applications dans les dispositifs spintroniques.

Le manuscrit est scindé en parties distinctes. Dans le chapitre II, nous présentons le cadre théorique des calculs *ab-initio* dans lequel sera effectué ce travail. Nous rappelons le développement des méthodes de calculs de structure électronique et nous exposons les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [108, 109] et l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof [110, 111] (GGA-PBE) utilisée dans cette étude pour le terme d'échange et corrélation. Ensuite, à travers le chapitre III, nous rappelons les principes de base de la méthode utilisée qui est : la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total (FP-LAPW) [112-115] implémentée dans le code WIEN2K [116]. Le quatrième chapitre réservé pour la présentation des résultats, sera consacré dans sa première partie à l'étude des propriétés structurales des trois alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO. Dans sa deuxième partie on développe des études sur les propriétés mécaniques et dynamiques de ces alliages dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La troisième partie est consacrée à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques en commençant par le calcul des structures de bandes et des densités d'états dans la phase la plus stable  $\gamma$  des trois alliages Heusler quaternaires, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE. Quant à la dernière partie du chapitre IV, nous présentons les résultats des calculs effectués sur la densité de charge. Nous déterminerons tout d'abord les densités de charge totale en utilisant GGA-PBE dans le plan de la phase la plus stable  $\gamma$ . En comparant les contours obtenus pour les deux directions de polarisation de spin, nous essayons d'expliquer l'origine du magnétisme dans ces alliages. Enfin, la conclusion permettra de mettre en avant les nouveautés présentées par ce travail dans l'étude du magnétisme dans les alliages Heusler quaternaires sans éléments magnétiques.

# Chapitre II : Théorie et méthodes de calculs

## I. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### I.1. Introduction

Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement des petites particules telles que les électrons [117], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la mécanique quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques des systèmes atomiques et moléculaires. Ces propriétés trouvent leur origine dans le comportement des électrons présents au sein de tels systèmes et peuvent être évaluées à l'aide des calculs de la dynamique moléculaire, des calculs de mécanique statistique et des calculs de structures électroniques. Ces derniers utilisent divers formalismes mathématiques afin de résoudre les équations fondamentales de la mécanique quantique décrite dans la partie suivante.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être répertoriées si l'on dispose d'outils de calcul efficaces pour la résolution de ce problème. En fait, la connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, mécaniques, électriques, vibrationnelles, thermiques et optiques. Cependant, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à corps multiples en fortes interactions, ce qui nous mène que la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. Ainsi, selon l'expression employée par Dirac en 1929 [118] : « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation les plus précises possible ».

### I.2. L'équation de Schrödinger à un électron - Hamiltonien exact du cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où  $E$  est l'énergie totale du système,  $\psi$  sa fonction d'onde (fonction propre), et  $\hat{H}$  son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'Hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H}_T = T_n + T_e + T_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux

$T_e$  : l'énergie cinétique des électrons

$T_{n-n}$  : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

$V_{n-e}$  : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons

$V_{e-e}$  : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

La résolution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à  $N$  corps, qui ne peut être résolue directement. Afin de trouver des états propres acceptables, des approximations ont été appliquées, parmi-elles l'approximation de Born-Oppenheimer [119].

### I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Selon, Born et Oppenheimer, le fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (II.2) devient :

$$H_T = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.3})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau; Ce qui donne à cette approximation le nom d'adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à manipuler.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (II.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la

première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [108] et Kohn et Sham [109]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans son état fondamental sont en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  au lieu de la fonction d'onde.

## II. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [108] et Kohn et Sham [109].

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(r)$  :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.4})$$

Il est montré aussi que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.5})$$

$\rho_0$  : densité de l'état fondamental.

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (\text{II.6})$$

où:

$$F[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle \quad (\text{II.7})$$

La fonctionnelle  $F[\rho]$  est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle  $F[\rho]$  est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$ .

## II.1. Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [109] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{V_{ext}}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{V_{ext}}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.8})$$

Où  $T_0$  est l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}$  inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, \quad i = 1, \dots, N. \quad (\text{II.9})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.10})$$

et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.11})$$

Les équations de type (II.9) correspondent aux équations de Kohn et Sham [109] et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel  $V_{eff}(r)$  est obtenu pour lequel l'équation (II.8) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé.

Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

## II.2. La fonctionnelle d'échange et de corrélation

L'élaboration des équations de Kohn et Sham [109] a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ . Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham [109], diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées.

Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories l'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et il est pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Il correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin.

Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de "self interaction", qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

La fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

### II.2.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$ ; C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène.

L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.12})$$

Où  $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  représente l'énergie d'échange - corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Pour les systèmes magnétiques, la LDA a été étendue à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA), où l'énergie d'échange et de corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.13})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}(r)$  est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}(r) = \varepsilon_x(r) + \varepsilon_c(r) \quad (\text{II.14})$$

$\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [120], Hedin et Lundqvist [121], Cerperley et Alder [122], Perdew et Zunger [123], Perdew et Wang [124], et Perdew [125].

### II.2.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle est moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur le fait de compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.15})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$  étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Il existe plusieurs paramétrisations utilisées pour la GGA. Parmi elles celles de Perdew et Yue [126], Perdew, Burke et Wang [127], Perdew, Burke et Ernzerhof [110, 111], Perdew *et Coll.* [128-130].



### II.2.3. La Fonctionnelle de Tran et Blaha

Bien qu'en général la LDA et la GGA, donnent dans de nombreux cas, des résultats qui s'avèrent assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou même à avoir un certain aspect prédictif vis-à-vis de certains matériaux; l'application de la LDA et de la GGA dans l'études des propriétés physique des solides, peut également conduire selon la propriété étudiée a des résultats incohérents par rapport a l'expérience, par exemple la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou des isolants, qui peut être sous-estimée ou même totalement absente.

Dans le but d'acquérir à de meilleurs résultats, tels que des valeurs améliorées du gap pour les semi-conducteurs a titre d'exemple, Peter Blaha et Fabien Tran ont exploré une nouvelle fonctionnelle notée mBJ qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Nous présenterons ainsi brièvement cette nouvelle fonctionnelle en se basant sur l'article publié en Juin 2009 par Tran et Blaha [131-133]

### II.3. La résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham [109], il faut choisir une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelé orbitales de Kohn-Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_i(k, r) \quad (\text{II.16})$$

Où les  $\varphi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham [109] revient à déterminer les coefficients  $C_{ji}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de Kohn et Sham [109] pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent (figure II.1). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où  $H$  représente la matrice Hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement

Ensuite, la nouvelle densité de charge  $\rho_{out}$  est déterminée avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui est obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.11).

Si la convergence n'est pas atteinte, on mélange les densités de charges  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.18})$$

$i$  représente la  $i^{\text{ème}}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

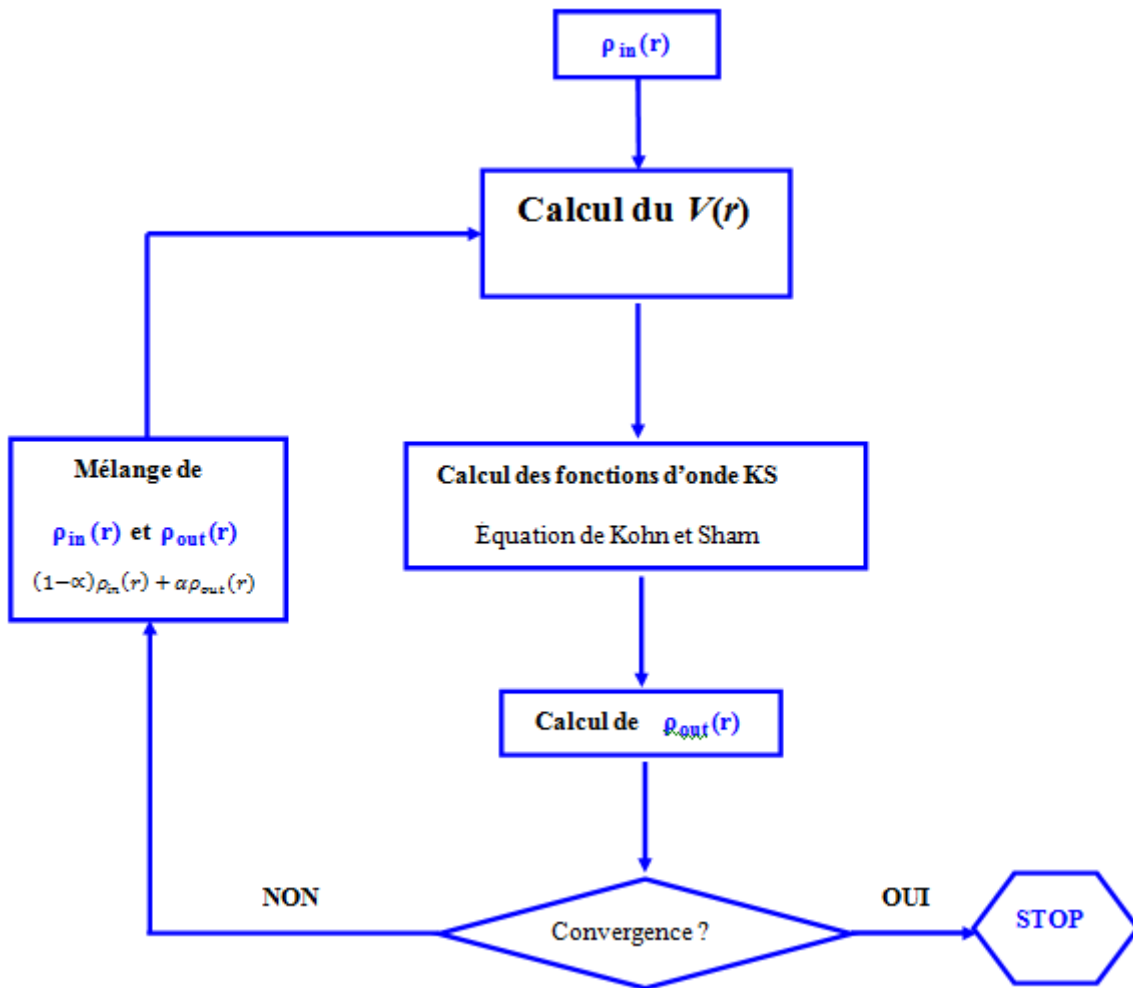


Fig. II.1 : Cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

## Chapitre III : La méthode FP-LAPW

## I. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (FP-LAPW)

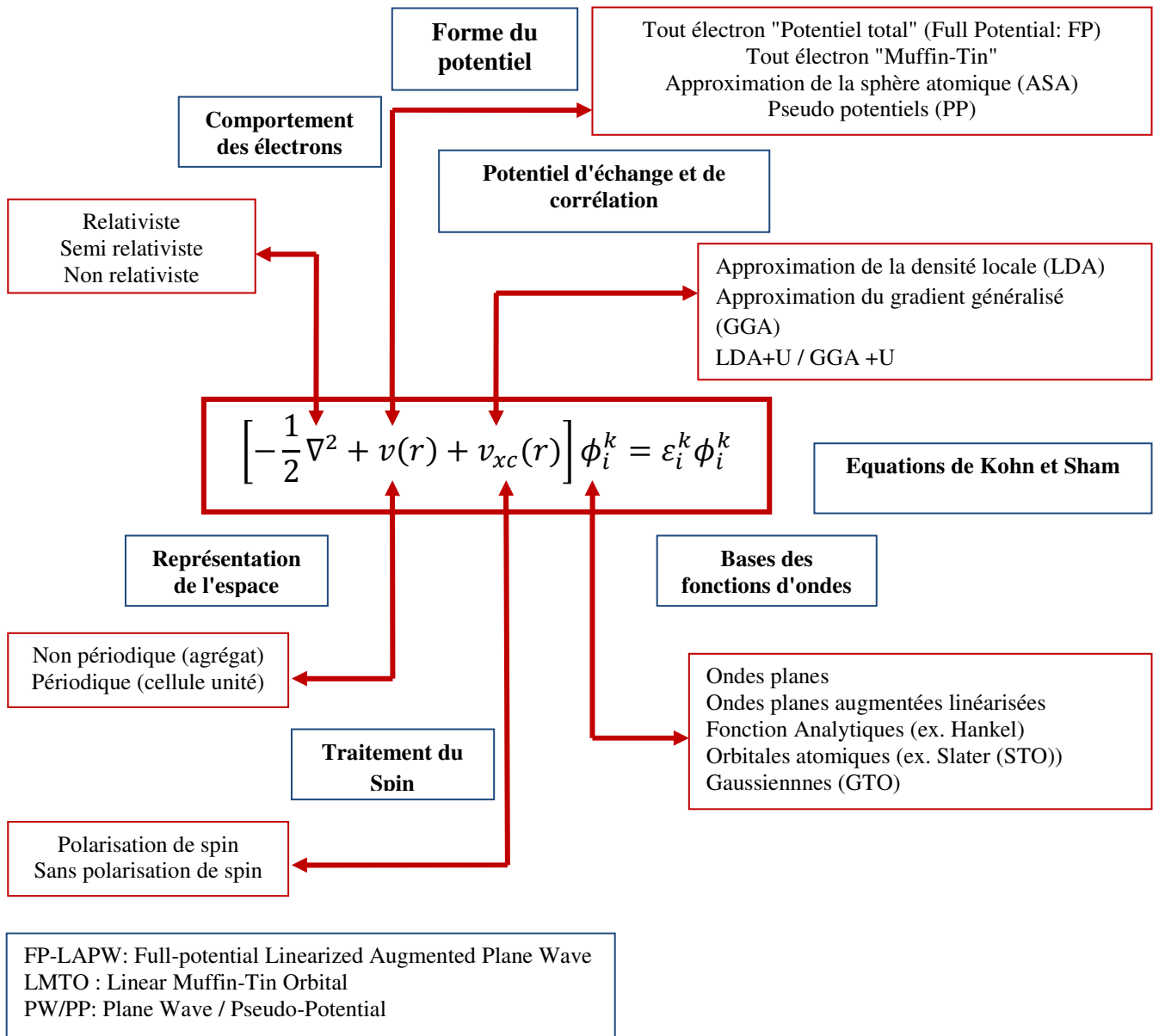
### I.1. Introduction

Il existe plusieurs méthodes de calculs de la structure de bande, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils requièrent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Le point commun des méthodes de calculs de structures électroniques est la résolution des équations de Kohn et Sham [109] de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives se situent au niveau de la façon de représenter le potentiel, la densité électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham [109]. La figure III.1 donne un aperçu des différents traitements envisageables [134].

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme de l'énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudo potentiels, à des potentiels de type Muffin-tin entre autres. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham [109] peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est primordiale, du fait qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De façon générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemple, les trois méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont la méthode LMTO, la méthode FP-LAPW et la méthode du pseudo potentiel à base d'ondes planes (PPPW).



**Fig. III.1 :** Les différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes

La première abréviation signifie orbitales de type Muffin-tin linéarisées, la seconde indique que le potentiel est complet et que la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, et la troisième signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes et que des pseudo-potentiels sont utilisés.

Les critères qualifiant une base sont, son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans :

- Le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.
- Le fait que la base favorise plus certaines régions de l'espace que d'autres (en étant par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté à calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- La possibilité d'améliorer ou non la base par l'ajout arbitraire de fonctions du même type.

## II. Les types de base des méthodes de premier-principes

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories : les bases empreintes de la chimie, de la physique et mixtes [135].

### II.1. La base localisée autour d'un site atomique

C'est par définition la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère d'orbital associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (Gaussienne, orbitales de Slater, etc.) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques). De ce fait, leur mise en équation est pénible. Par contre, elles donnent assez aisément accès au caractère des orbitales (bandes) en interaction,  $s$ ,  $p$ ,  $d$  et  $f$ .

### II.2. La base délocalisée

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien, car elles n'entrevoient en rien la forme de la fonction d'onde finale. Il est de plus aisé de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham [109] définies à partir du théorème de Bloch :

$$\varphi_j^k(r) = u_j^k(r) \exp(ik \cdot r) \tag{III.1}$$

Soit une fonction périodique multipliée par une onde plane. Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en équation sera beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée). C'est là le véritable avantage des méthodes ayant des ondes planes comme fonction de base, car elles sont les plus simples à mettre en œuvre.

### II.3. La base mixte

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à la limite entre les bases de la chimie et de la physique. En effet, elles offrent à la fois la possibilité d'utiliser un langage en terme d'orbitales et sont également suffisamment souples pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes.

La raison de cette distinction dans les bases utilisées peut être trouvée à travers la manière de représenter le potentiel ionique. Selon qu'il est décrit dans sa totalité ou non, la description des quantités qui lui sont associées ( $\varphi_i$  et  $\rho$ ) seront différentes. Dans le cas d'un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i.* sa forte variation (en  $1/r$ ) à proximité des noyaux.
- ii.* sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit clairement qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas à la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte et potentiel complet est la méthode dite FP-LAPW.

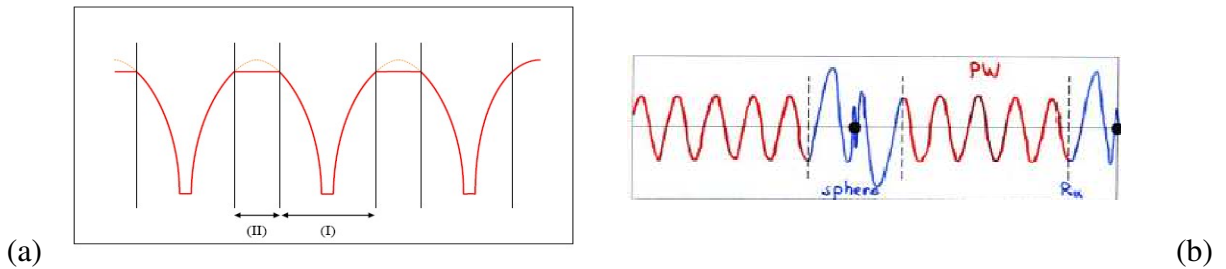
## III. Les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW est principalement la méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet qui résulte d'une modification améliorée de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [136]. Ainsi, avant de s'engager dans la description de la méthode FP-LAPW, nous devons revoir quelques aspects relevant de la méthode APW.

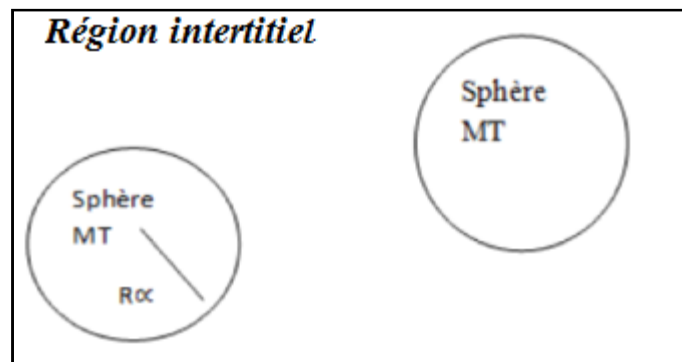


### III.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [137] formula au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) (figure III.2 (a)) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ , alors que dans l'espace restant du solide, le potentiel peut être considéré comme étant constant. Ainsi, dans une région éloignée des noyaux, les électrons sont *libres* et sont décrits par des ondes planes alors que près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre et peuvent être décrits plus efficacement par des fonctions atomiques (figure III.2 (b)). En effet, l'espace est divisé en deux régions et les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure III.3).



**Fig. III.2 :** (a) Approximation Muffin-tin de la forme du potentiel, (b) Forme de la fonction d'onde dans les deux régions.



**Fig. III.3 :** Potentiel «Muffin-Tin»

Alors la fonction d'onde  $\phi(r)$  est de la forme :

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

Où  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ , ondes planes et la fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation radiale de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.3})$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur mais Cette orthogonalité disparaît aux limites des sphères [138].

Slater a justifié le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ceci est exprimé par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l (|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.4})$$

L'origine est prise au centre de la sphère, et les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à partir de ceux des ondes planes  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles étiquetées par  $G$  deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie  $E_l$ . En conséquence, l'énergie  $E_l$  doit être égale à celle de la bande d'indice  $G$ . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point  $k$ ) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_\alpha(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par

Koelling [139] et par Andersen [138]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U(r)$  donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

### III.2. Le principe de la méthode LAPW

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.5})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $U_l$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction

$U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $U_l$  et de l'énergie  $E_l$  :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

Où :  $O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

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

de l'ordre de  $(E-E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions 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  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera plus.

Takeda et Kubler [140] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [141] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

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

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point  $k$  sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné ( $k$ ) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le bon couplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

### III.3. Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

On a cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O(E-E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O(E-E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du centre de la bande où on veut obtenir un bon

résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas et échouent dans d'autres.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du cœur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du cœur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du cœur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (LAPW) et les états du cœur, ce qui introduit de faux états du cœur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiées, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de cœur. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du cœur.

### III.4. Le développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bandes précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [138]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : par exemple, les matériaux avec des orbitales  $4f$  [142, 143] et les éléments des métaux de transition [144]. C'est le problème fondamental de l'état semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation : l'usage des fenêtres d'énergie multiple, ou l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

## IV. La méthode LAPW+LO

Les états électroniques sont classés en trois catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. Les états du cœur sont complètement enfermés à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin », ils sont caractérisés par le fait qu'ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes et ils sont traités comme s'ils étaient dans un atome libre,

toutefois ils sont soumis à un potentiel extérieur due aux états de valence. Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère « Muffin-tin » et participent directement à la liaison chimique. Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, ils ont une énergie plus haute que celle des états du cœur avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence. On peut citer à titre d'exemple les états  $p$  du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie  $3p$  comme des états de cœur en construisant une base incluant les états  $4p$  dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction non négligeable de charge en dehors de la sphère atomique « Muffin-tin » dans la mesure où les états  $3p$  sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère « Muffin-tin », en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager le traitement des états  $3p$  et  $4p$  dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Pour résoudre ce problème, Singh [141] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions c'est ce qu'on appelle le concept des orbitales locales (LO) et ce qui donne naissance à la méthode LAPW+LO.

$$\phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_m(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{III.8})$$

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

## V. La méthode APW+lo

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

Récemment, une approche alternative est proposée par Sjöstedt *et Coll.* [113] nommée la méthode APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de base sera indépendant en énergie et a toujours la même taille que celui de la méthode APW. Dans ce sens la méthode APW+ lo [112-115] combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{lm} C_G e^{i(G+K)r} & r > R_a \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(\dot{r}, E_l)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états  $3d$  des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [112].

### V.1. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FPLAPW) [145] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure III.4), ni sur la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom «*Potentiel total*».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère  $MT$  et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$



**Fig. III.4 :** (a) Potentiel muffin-tin, (b) Potentiel complet.

## V.2. Le code WIEN2K

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [146]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97, qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2K [116]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure III.5. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

### V.2.1. L'initialisation

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

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

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

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

*kgen* : il génère le nombre de points  $k$  dans la zone de Brillouin.



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

### **V.2.2. Le calcul auto-cohérent (ou self-consistant)**

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

*lapw0* : il génère le potentiel pour le calcul de la densité.

*lapw1* : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

*lapw2* : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

*lcore* : il calcule les états et les densités de cœur.

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

### **V.2.3. La 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.

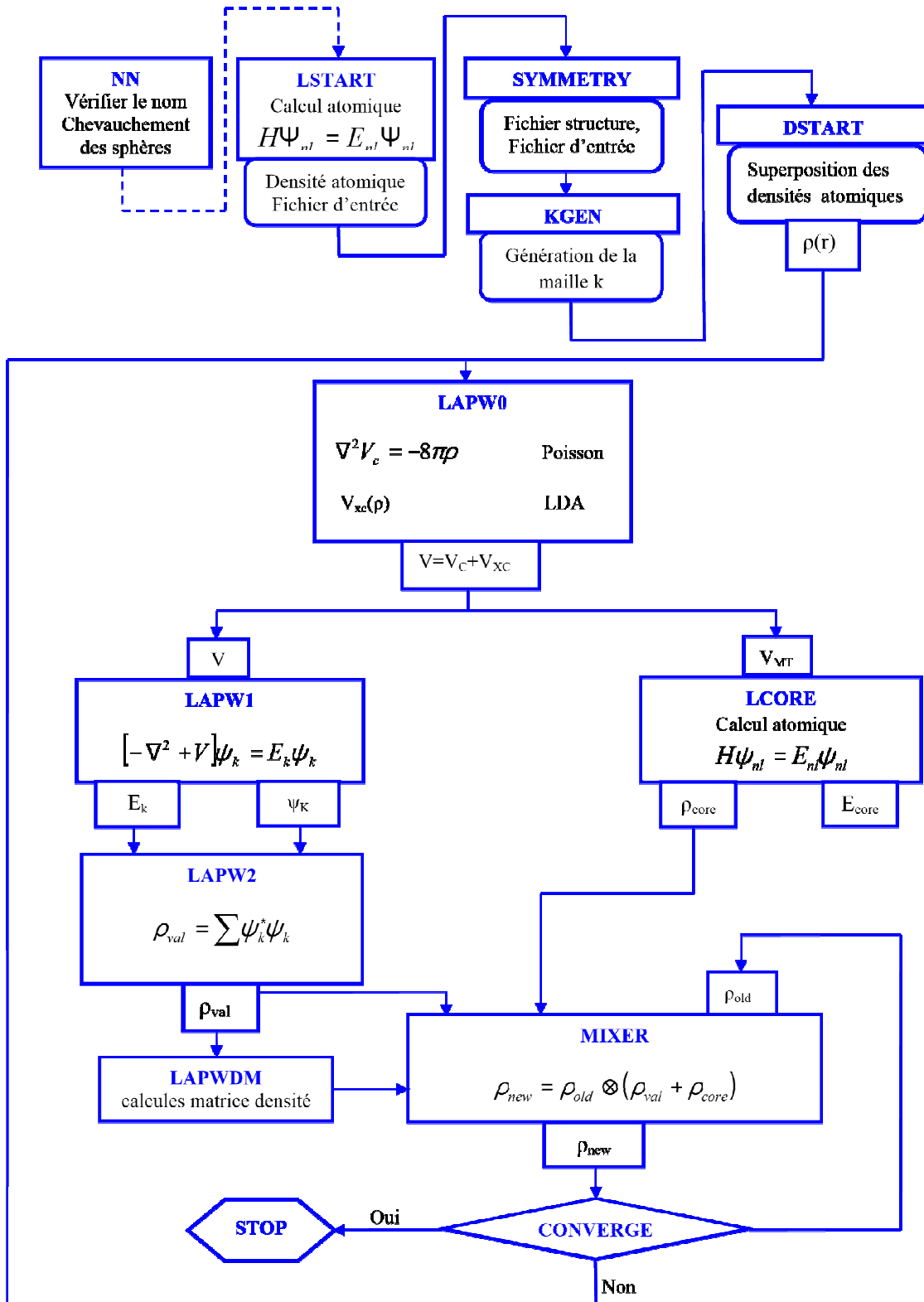


Fig. III.5 : L'organigramme du code Wien2k.

# Chapitre IV : Résultats et Interprétations

## I. Introduction

Les métaux alcalino-terreux sont des éléments chimiques qui constituent la deuxième colonne du tableau de classification périodique des éléments. On peut distinguer parmi les alcalino-terreux, le calcium (Ca), le strontium (Sr) et le baryum (Ba) qui présentent des propriétés particulières. Les éléments de cette série possèdent deux électrons dans leur couche de valence et leur configuration électronique la plus stable s'obtient par la perte de ces deux électrons pour former un cation doublement chargé. Ces métaux sont moins réactifs que les métaux alcalins, mais suffisamment pour qu'on ne les trouve pas à l'état libre dans la nature. Ils cèdent facilement leurs électrons, ce qui en fait de puissants agents réducteurs et de bons conducteurs électriques. Relativement friables, ils sont cependant malléables et ductiles. Par ailleurs, ils brûlent facilement dans l'air. Ces éléments sont caractérisés par une couleur argentée, une faible densité, une grande malléabilité, une réactivité immédiate aux halogènes, conduisant à des sels ioniques ainsi qu'avec l'eau (quoique celle-ci soit moins facile qu'avec les métaux alcalins) pour former des hydroxydes fortement basiques. Les métaux alcalino-terreux ont un rôle biochimique très variable, certains étant indispensables, d'autres hautement toxiques, ou encore indifférents. Les métaux alcalino-terreux sont très alcalins malgré une électronégativité légèrement supérieure en moyenne à celle des métaux dits proprement "alcalins".

Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments sont illustrés dans le Tableau IV.1. A l'état ordinaire, on remarque que les trois éléments Ca, Sr et Ba cristallisent dans une structure cubique (*cfc* ou *cc*) et sont paramagnétiques, contrairement à l'oxygène et l'azote qui sont des gaz et présentent des états paramagnétique et diamagnétique, respectivement. D'après l'échelle de Pauling [147], l'azote et l'oxygène qui sont des non-métaux, sont plus électronégatifs que les métaux alcalino-terreux.

**Tableau IV.1:** Les configurations électroniques et les paramètres physiques des éléments considérés dans les matériaux étudiés.

Z	Série chimique	Configuration électronique	État ordinaire	Électronégativité Pauling [147]	Système cristallin
Na 11	Métal alcalin	[Ne] 4s <sup>1</sup>	Non magnétique	0.93	<i>cc</i>
Ca 20	Métal alcalino-terreux	[Ar] 4s <sup>2</sup>	Paramagnétique	1.00	<i>cfc</i>
Sr 38	Métal alcalino-terreux	[Kr] 5s <sup>2</sup>	Paramagnétique	0.95	<i>cfc</i>
Ba 56	Métal alcalino-terreux	[Xe] 6s <sup>2</sup>	Paramagnétique	0.89	<i>cc</i>
O 8	Non-métal	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	Paramagnétique	3.44	dioxygène O <sub>2</sub>
N 7	Non-métal	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	Diamagnétique	3.04	diazote N <sub>2</sub>

Les différentes phases cristallines candidates ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) utilisées dans notre calcul pour l'étude de la stabilité structurale des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) sont reportées dans le Tableau IV.2. (voir Fig. IV.1).

**Tableau IV.2 :** Le groupe d'espace et les coordonnées Wyckoff des différentes phases cristallines utilisées dans notre calcul pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba).

Phase	$N^\circ$	Groupe d'espace	Na	X	N	O
$\alpha$	216	$F4\bar{3}m$	0,0,0	1/4,1/4,1/4	1/2, 0, 0	3/4,1/4,1/4
$\beta$	216	$F4\bar{3}m$	1/4,1/4,1/4	0, 0, 0	1/2, 0, 0	3/4,1/4,1/4
$\gamma$	216	$F4\bar{3}m$	1/4,1/4,1/4	3/4,1/4,1/4	0, 0, 0	1/2, 0, 0

Pour l'étude des propriétés structurales à l'équilibre, il est nécessaire dans un premier temps d'effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (calcul self-consistent), et ceci pour plusieurs valeurs du paramètre de maille (valeurs voisines de la valeur expérimentale). La seconde étape consiste à déterminer les données structurales, à savoir le paramètre du réseau à l'équilibre  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  ; par ajustement de l'énergie totale à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [148] donnée par la relation suivante:

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B' P}{B} \right)^{-1/B'} \quad (\text{IV.1})$$

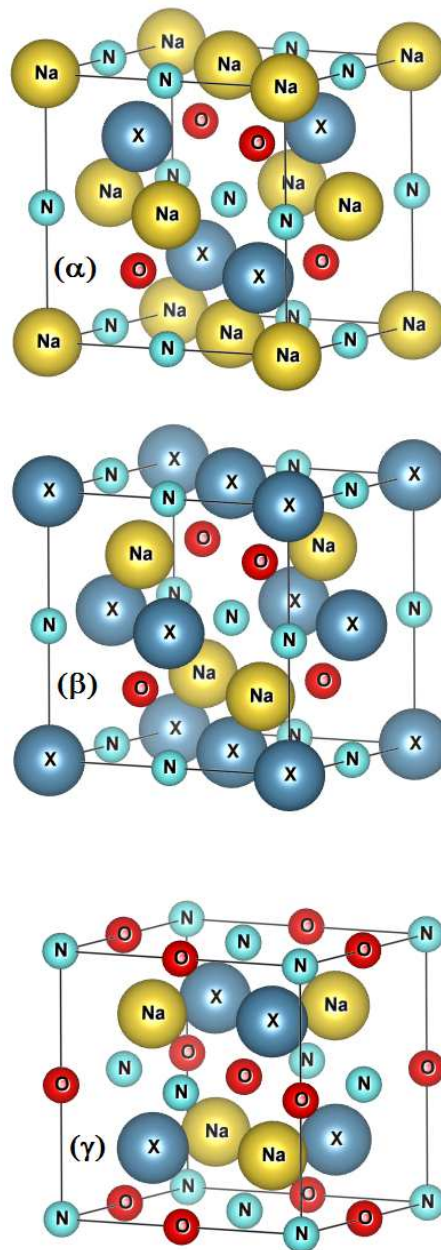
La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{\text{tot}}(V)$  et le module de compressibilité  $B$  est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.2})$$

La dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée par la relation suivante:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{IV.3})$$

avec  $V_0$  : le volume d'équilibre à l'état fondamental.



**Fig. IV.1:** Les différentes structures cristallines des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) utilisées dans notre calcul pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

## II. Détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs de l'énergie totale à l'aide du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) [108, 109] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées ainsi que des orbitales locales (FP-LAPW) implémentée dans le code WIEN2K [116]. C'est une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel total ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement. L'énergie d'échange et de corrélation a été décrite avec l'approximation récente du gradient généralisée (GGA) avec la prescription PBE [110, 111] et l'approche modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [131-133]. Cette nouvelle approche est une alternative pour la méthode *GW* ou la fonctionnelle hybride, et qui peut atteindre une précision comparable. La combinaison de l'échange de TB-mBJ et la corrélation de la GGA peut produire des valeurs de gaps précises pour de nombreux semi-conducteurs et isolants [149-153].

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en une combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{\max}=10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les configurations électroniques de chaque élément des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) utilisées dans cette étude sont les suivantes: Na: [Ne]  $3s^1$ , Ca: [Ar]  $4s^2$ , Sr: [Kr]  $5s^2$ , Ba: [Xe]  $6s^2$ , N: [He]  $2s^2 2p^3$ , et O: [He]  $2s^2 2p^4$ . Dans nos calculs et pour les différentes structures étudiées, on a traité les états Na ( $3s^1$ ), Ca ( $4s^2$ ), Sr ( $5s^2$ ), Ba ( $6s^2$ ), N ( $2s^2 2p^3$ ) et O ( $2s^2 2p^4$ ) comme étant des états de valence. Les états Ca ( $3s^2 3p^6$ ), Sr ( $4s^2 4p^6$ ) et Ba ( $5s^2 5p^6$ ) ont été choisis comme étant des états semi-cœurs.

Un échantillonnage en utilisant l'approche de Monkhorst et Pack [154] des points spéciaux  $k$  de  $11 \times 11 \times 11$  pour les phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  a été utilisé pour l'intégration de la zone de Brillouin (BZ) afin de déterminer la convergence des énergies et des forces sur les atomes. La valeur de  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}} = 9.0$  ( $R_{\text{MT}} \times K_{\text{MAX}}$  détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, avec  $R_{\text{MT}}$  le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{\text{MAX}}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres) a été utilisée pour toutes les phases considérées. Les calculs auto-cohérents ont convergé quand l'énergie totale est stable à 0.001 mRy. Les valeurs des rayons muffin-tin ( $R_{\text{MT}}$ ) propres à chaque type d'atome utilisées pour nos alliages dans les différentes phases sont: 2.50 bohr pour les atomes Na et X (Ca, Sr, et Ba), et 2.00 bohr pour les atomes N et O.

L'énergie totale a été minimisée pour chaque phase et pour chaque configuration de spin (non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM)) en utilisant des calculs tenant en compte de la polarisation du spin. La densité d'états totale (DOS) a été obtenue en utilisant la méthode du tétraèdre modifiée de Blöchl [155] avec un échantillonnage très dense de  $17 \times 17 \times 17$  points  $k$  pour la phase stable  $\gamma$ . Le module de compressibilité a été déterminé en ajustant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [148].

Les propriétés mécaniques qui comprennent les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont d'une importance fondamentale lorsqu'on considère la stabilité de phase à une pression donnée. Les calculs des propriétés mécaniques des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) dans la phase  $\gamma$  ont été effectués en utilisant l'approche des supercellules dans le cadre du théorème de Hellmann-Feynman [156] tel que implémentée dans le code WIEN2K [116] qui consiste à évaluer les forces dues au déplacement fini d'un atome à partir de sa position d'équilibre.

Les propriétés dynamiques de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO, choisi parmi les trois alliages dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , ont été déterminées par la méthode des déplacements finis implémentée dans le code PHONOPY [157], qui consiste à évaluer les fréquences à travers les forces calculées par le code WIEN2K [116], ces forces sont générées par le déplacement d'un ion de sa position d'équilibre dans une super cellule. À notre connaissance, aucune donnée théorique ou expérimentale n'a été rapportée pour les phases considérées pour cet alliage dans la littérature. Dans cette étude, des super cellules de  $2 \times 2 \times 2$  pour les trois phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ont été adoptées avec une amplitude de déplacement de 0.02 bohr. Pour éviter les erreurs dans le calcul de la densité d'états de phonon, un échantillonnage dense de  $50 \times 50 \times 50$  dans le schémas de Monkhorst-Pack a été utilisé [154].

Dans ce travail, nous nous sommes concentrés sur les détails relatifs à l'évaluation de la stabilité structurale et des propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ). Pour définir la phase la plus stable, nous avons calculé l'énergie totale pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) en fonction du volume dans les deux configurations de spin, non-magnétique (NM) et ferromagnétique (FM) et ce pour différentes phases cristallines à savoir les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

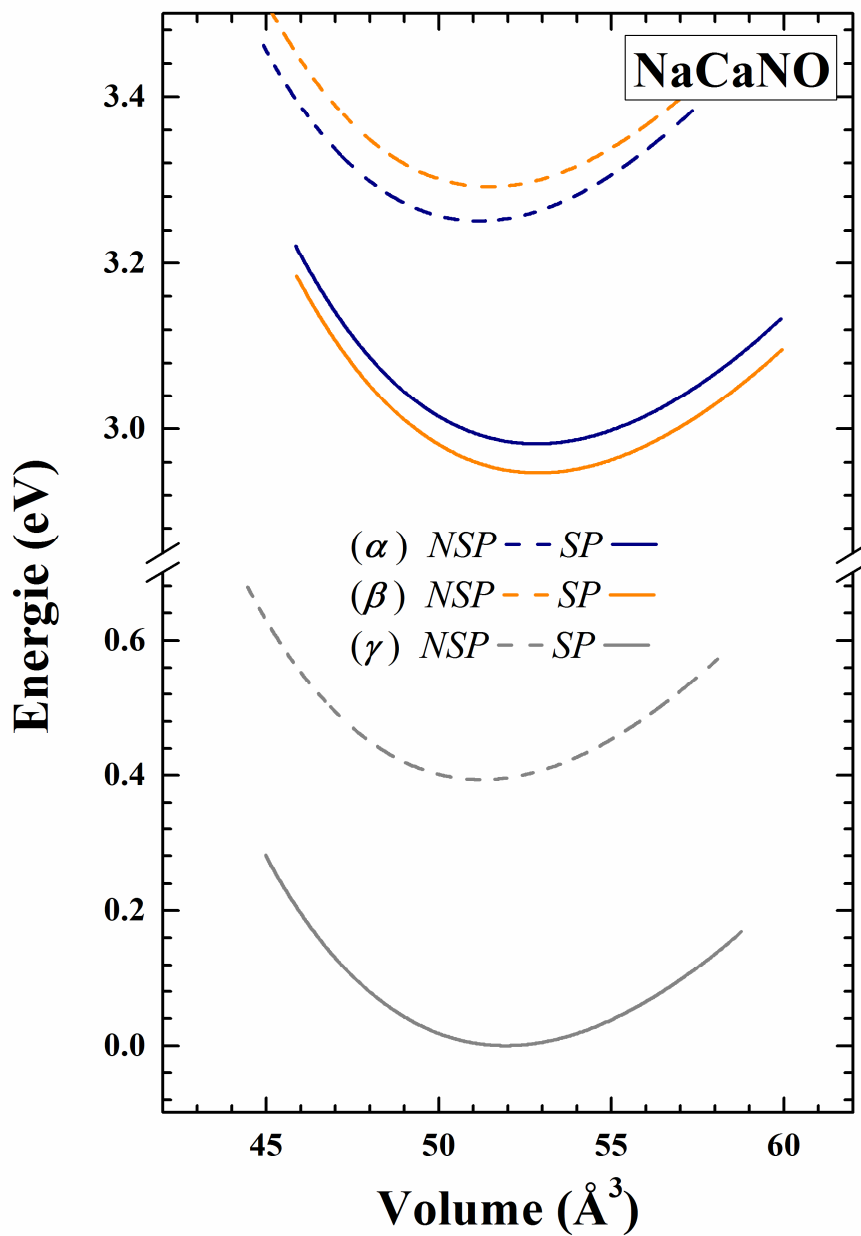


### III. Les propriétés structurales des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

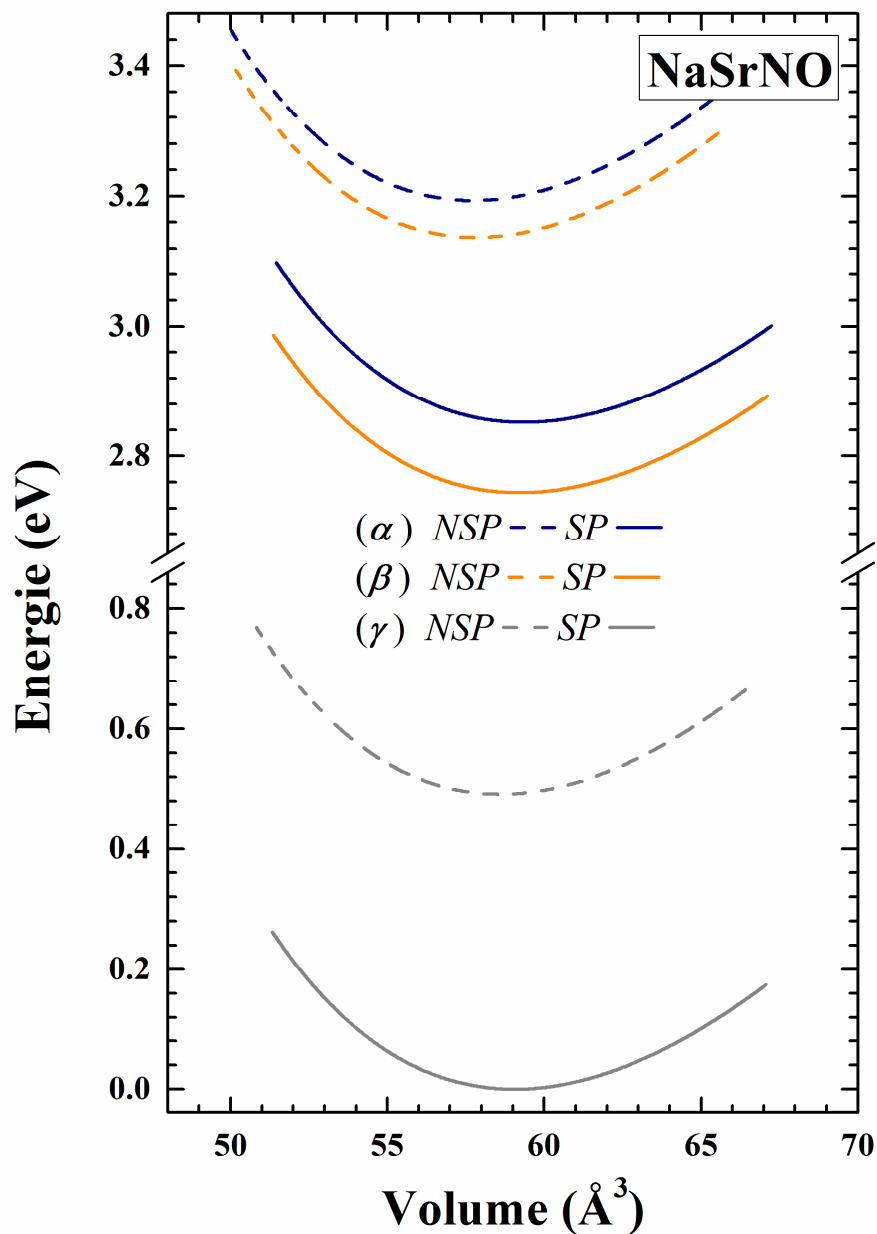
La structure cristalline et la phase magnétique la plus stable des alliages Heusler considérés que nous avons étudiés ont été déterminées après avoir étudié différentes phases. Nous avons calculé la variation de l'énergie totale pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) en fonction du volume pour les différentes phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  (Tableau IV.2.) dans les deux configurations de spin, à savoir les configurations non-magnétiques (NM) (non-spin polarisé NSP) et ferromagnétiques (FM) (spin-polarisé SP).

Les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) ont été étudiés dans les trois phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  dans le but de trouver leur stabilité structurale. L'équilibre a été trouvé en traçant l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [148]. Les figures IV.2, IV.3 et IV.4 montrent les courbes des variations de l'énergie totale en fonction du volume des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO, respectivement, dans les trois phases considérées. D'après les figures IV.2–IV.4, il est clair que les phases ferromagnétique (FM) de tous les alliages Heusler quaternaires considérés sont plus favorables que les phases non magnétique (NM), et que la phase  $\gamma$  est plus stable que les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

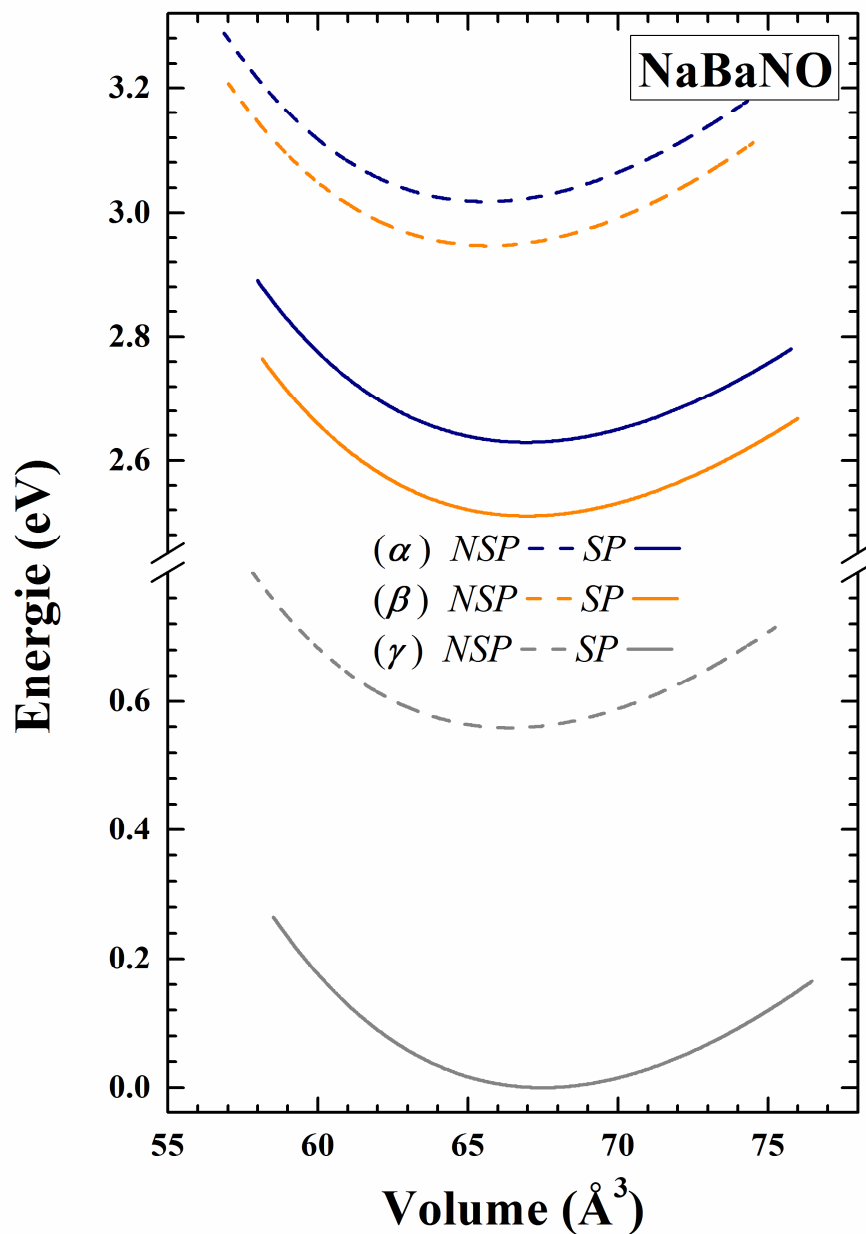
Nous avons observé à partir des deux types de calculs, avec polarisation de spin (SP) et sans polarisation de spin (NSP), que les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) sont ferromagnétiques dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Les résultats obtenus à partir des calculs SP et NSP dans les trois phases des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) sont reportés dans le Tableau IV.3. Il faut noter, qu'il n'existe pas de valeurs théoriques disponibles dans la littérature pour pouvoir confrontés nos résultats, qui restent à ce moment prédictifs.



**Fig. IV.2:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .



**Fig. IV.3:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaSrNO dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .



**Fig. IV.4:** Calcul non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage Heusler quaternaire NaBaNO dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les propriétés structurales ont été déterminées en ajustant l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [148]. Les résultats obtenus du paramètres de réseau d'équilibre ( $a$  en Å), le module de compressibilité ( $B$  en GPa) et sa première dérivée ( $B'$ ) pour les configurations NM et FM sont reportés dans le Tableau IV.3. Le paramètre de réseau et le module de compressibilité des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) dans les phases considérées  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  augmentent et diminuent, respectivement, avec une variation de  $X$  comme suit:  $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ .

**Tableau IV.3:** Les valeurs des calculs non spin-polarisé (NSP) et spin-polarisé (SP) en utilisant GGA-PBE du paramètre de réseau d'équilibre  $a$  (Å), du module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivé ( $B'$ ), de l'énergie de polarisation de spin (la différence d'énergie entre les états FM et NM),  $\Delta E^{\text{FM-NM}}$  (meV/f.u.), de l'énergie de la cohésion  $E_c$  (eV/atome) et l'énergie de formation  $E_f$  (eV/atome) des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

	Phase		$a$	$B$	$B'$	$\Delta E^{\text{FM-NM}}$	$E_c$	$E_f$
<b>NaCaNO</b>	$\alpha$	NSP	5.89	69	4.52			
		SP	5.96	64	4.50	-269	5.40	-1.11
	$\beta$	NSP	5.90	68	4.38			
		SP	5.96	63	4.45	-345	5.40	-1.11
	$\gamma$	NSP	5.90	78	4.35			
		SP	5.92	74	4.32	-394	5.40	-1.11
<b>NaSrNO</b>	$\alpha$	NSP	6.13	62	4.59			
		SP	6.19	57	4.62	-341	5.27	-1.06
	$\beta$	NSP	6.14	62	4.61			
		SP	6.19	57	4.62	-394	5.27	-1.06
	$\gamma$	NSP	6.17	66	4.39			
		SP	6.18	64	4.42	-491	5.27	-1.06
<b>NaBaNO</b>	$\alpha$	NSP	6.40	56	4.94			
		SP	6.45	52	4.72	-389	5.26	-1.05
	$\beta$	NSP	6.40	56	4.58			
		SP	6.45	53	4.86	-437	5.26	-1.05
	$\gamma$	NSP	6.43	53	4.64			
		SP	6.46	55	4.34	-559	5.26	-1.05

Nous avons également évalué l'énergie de formation des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant l'équation (IV.4) citée ci-dessous [30, 32]:

$$E_f^{\text{NaXNO}} = E_{\text{tot}}^{\text{NaXNO}} - E_{\text{Na}}^{\text{bulk}} + E_{\text{X}}^{\text{bulk}} + E_{\text{N}}^{\text{bulk}} + E_{\text{O}}^{\text{bulk}} \quad (\text{IV.4})$$

où  $E_{tot}^{NaXNO}$  est l'énergie totale à l'équilibre des alliages Heusler quaternaires de NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba),  $E_{Na}^{bulk}$ ,  $E_X^{bulk}$ ,  $E_N^{bulk}$ , et  $E_O^{bulk}$  sont les énergies totales des atomes Na, X (avec X = Ca, Sr, et Ba), N, et O, respectivement, dans leurs phases cristallines.

Il faut noter que nous avons adopté les phases: la phase *fcc* (*Fm-3m*) pour Ca et Sr, la phase *cc* (*Im-3m*) pour Ba, la phase  $\gamma$  (*P4<sub>2</sub>/mnm*) pour l'état fondamental de l'azote solide [158], et la phase cubique (*Pm-3n*) pour la molécule O<sub>2</sub> dans le calcul de leurs énergies totales. La valeur négative de l'énergie de formation donne une indication de la stabilité des alliages Heusler quaternaires.

Dans le Tableau IV.3, nous avons présenté les valeurs calculées de l'énergie de formation. Nous avons trouvé que les valeurs de l'énergie de formation  $E_f$  pour toutes les phases considérées ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ) des alliages NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO sont, respectivement,  $\cong -1.11$  eV/atome,  $\cong -1.06$  eV/atome et  $\cong -1.05$  eV/atome, qui indiquent que ces alliages sont thermodynamiquement stables en raison de leurs énergies de formation négatives et qu'ils ne se décomposeront pas une fois qu'ils ont été formés.

Les énergies de cohésion des alliages Heusler quaternaires de NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) ont été également calculées dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en utilisant la l'équation (IV.5) citée ci-dessous [30, 32]:

$$E_c^{NaXNO} = -E_{tot}^{NaXNO} + E_{Na}^{atome} + E_X^{atome} + E_N^{atome} + E_O^{atome} \quad (IV.5)$$

où  $E_{tot}^{NaXNO}$  est l'énergie totale à l'équilibre des alliages Heusler quaternaires de NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba),  $E_{Na}^{atome}$ ,  $E_X^{atome}$ ,  $E_N^{atome}$ , et  $E_O^{atome}$  sont les énergies totales des atomes isolés. Les valeurs des énergies de cohésion calculées pour les alliages quaternaires Heusler sont présentées dans le Tableau IV.3. Les valeurs des énergies de cohésion pour toutes les phases considérées ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ ) des alliages NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO sont, respectivement,  $\cong 5.40$  eV/atome,  $5.27$  eV/atome, et  $5.26$  eV/atome, qui sont de plus faible amplitude. Les valeurs de l'énergie de cohésion  $E_c$  confirment la stabilité structurale des alliages quaternaires Heusler dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ . De plus, d'après le Tableau IV.3, nos valeurs calculées indiquent que la phase  $\gamma$  est la plus favorable et a besoin de plus d'énergie pour se décomposer que les phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

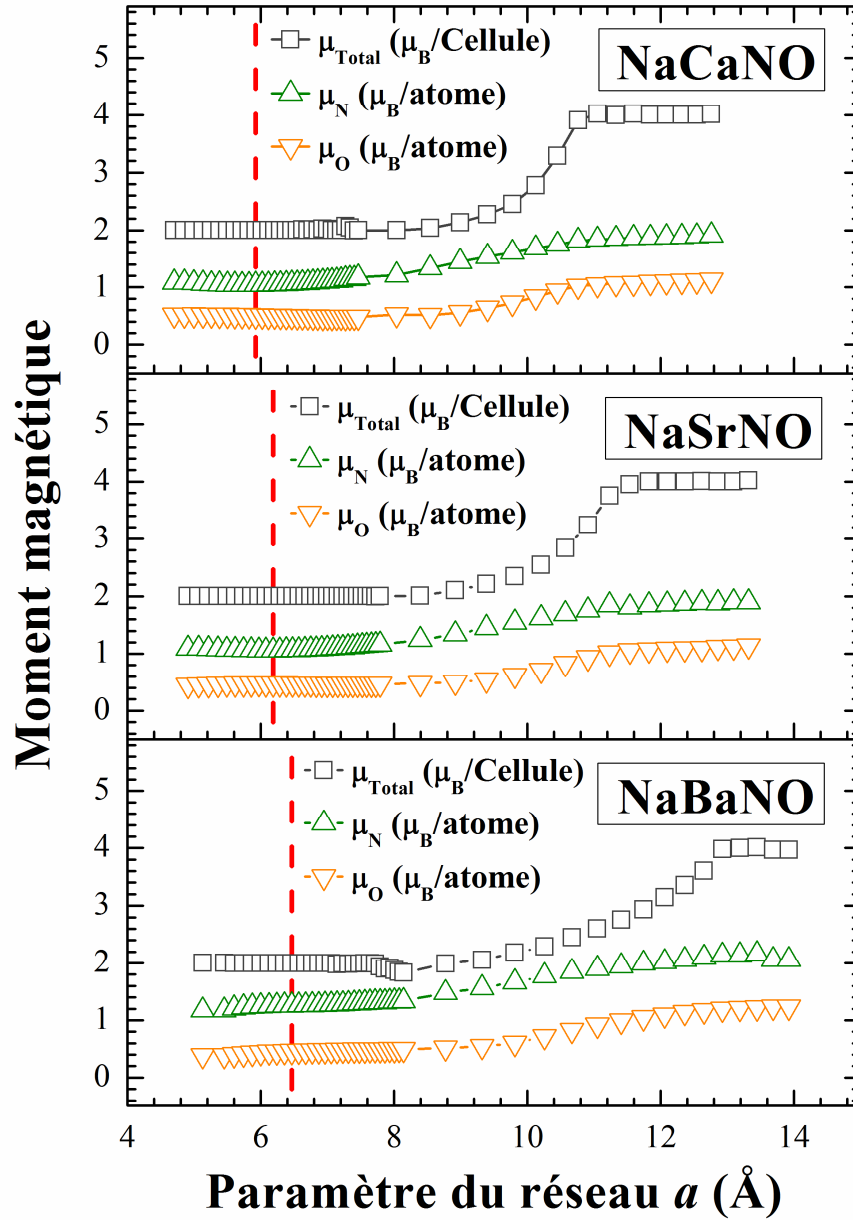
Le moment magnétique total calculé  $\mu_{tot}$  et le moment magnétique local  $\mu_N$  et  $\mu_O$  des atomes N et O respectivement, des alliages Heusler quaternaires de NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) calculés dans différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont présentés dans le Tableau IV.4. Les résultats montrent que la contribution principale au moment magnétique total provient des atomes N avec une petite contribution des atomes O. Il est clair que tous les alliages Heusler quaternaires considérés présentent

un moment magnétique total entier  $\cong 2 \mu_B$ , ce qui indique que ces alliages Heusler quaternaires peuvent être des demi-métaux ferromagnétiques (HMF).

**Tableau IV.4:** Les valeurs des calculs spin-polarisé (SP) en utilisant GGA-PBE du moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_B/\text{Cellule}$ ) et par atome  $\mu_N$  et  $\mu_O$  ( $\mu_B/\text{atome}$ ) des atomes N et O, respectivement des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

	Phase	$\mu^{\text{Total}}$	$\mu^{\text{N}}$	$\mu^{\text{O}}$
<b>NaCaNO</b>	$\alpha$	2	1.15	0.68
	$\beta$	2	1.19	0.61
	$\gamma$	2	1.23	0.55
<b>NaSrNO</b>	$\alpha$	2	1.20	0.63
	$\beta$	2	1.20	0.60
	$\gamma$	2	1.25	0.52
<b>NaBaNO</b>	$\alpha$	2	1.24	0.58
	$\beta$	2	1.24	0.56
	$\gamma$	2	1.28	0.47

La figure IV.5 montre que la variation du moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  et le moment magnétique local  $\mu_N$  et  $\mu_O$  des deux atomes N et O, respectivement, avec le paramètre de réseau des alliages quaternaires Heusler NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO dans la phase stable  $\gamma$  conserve sa valeur entière avec la compression et l'expansion du paramètre de réseau autour de la valeur d'équilibre.



**Fig. IV.5:** La variation du moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  et par atome  $\mu_{\text{N}}$  et  $\mu_{\text{O}}$  des atomes N et O en fonction du paramètre du réseau des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase  $\gamma$  en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) indique le paramètre du réseau à l'équilibre.



#### IV. Les propriétés mécaniques des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

Les propriétés mécaniques sont indispensables afin d'affirmer si le composé est mécaniquement stable ou pas, pour cela, nous avons déterminé les constantes élastiques des alliages NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO dans la phase cubique  $\gamma$ , en utilisant la méthode de Reshak et Jamal [159] implémentée dans le code WIEN2K [116]. Pour le système cubique, les trois critères de stabilité de Born-Huang [160] sont:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 ; C_{44} > 0. \quad (\text{IV.6})$$

Nous avons calculé les constantes élastiques  $C_{ij}$ , ainsi que les paramètres mécaniques relatifs, tels que le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport  $(G/B)$  en utilisant l'approche de Hill [161]. Nos valeurs calculées sont présentées dans le Tableau IV.5.

**Tableau IV.5:** Les valeurs des constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa), du module de compressibilité  $B$  (GPa), du module de cisaillement  $G$  (GPa), du module d'Young  $E$  (GPa), du coefficient de Poisson  $\nu$ , et du rapport  $G/B$  des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca, Sr, et Ba}$ ) calculés dans la phase  $\gamma$  en utilisant GGA-PBE. Les modules élastiques et les coefficients de Poisson sont donnés dans l'approximation de Hill.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$\theta_D$	$G/B$
NaCaNO	137	45	16	76	25	67	0.35	410	0.33
NaSrNO	111	43	17	65	22	60	0.35	324	0.34
NaBaNO	85	41	6	56	11	30	0.41	199	0.19

En examinant le Tableau IV.5, nous pouvons constater que les critères relatifs à la stabilité mécanique de Born-Huang [160] sont satisfaits, exprimés par la relation (IV.6) pour la phase  $\gamma$ , d'où les alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca, Sr, et Ba}$ ) considérés sont mécaniquement stables dans la phase  $\gamma$ . En outre, nous constatons, d'après les paramètres mécaniques calculés et présentés dans le Tableau IV.5, que la valeur la plus faible du module de Young  $E$  parmi les alliages NaXNO ( $X = \text{Ca, Sr, et Ba}$ ), est de 30 GPa pour NaBaNO, ce qui signifie que cet alliage est plus rigide que les alliages NaCaNO et NaBaNO dont les valeurs du module de Young  $E$  sont, respectivement,  $\cong 60$  GPa et 67 GPa.

Selon les critères de Pugh [162] et de Frantsevich [163], le composé est ductile si la valeur du rapport de Pugh est inférieure à 0.57 et celle du coefficient de Poisson est supérieure à 0.26, respectivement. Il est clair que toutes les valeurs calculées du rapport de Pugh sont inférieures à 0.57, ainsi que les valeurs du rapport de Poisson sont supérieures à 0.26, qui indiquent que tous les alliages

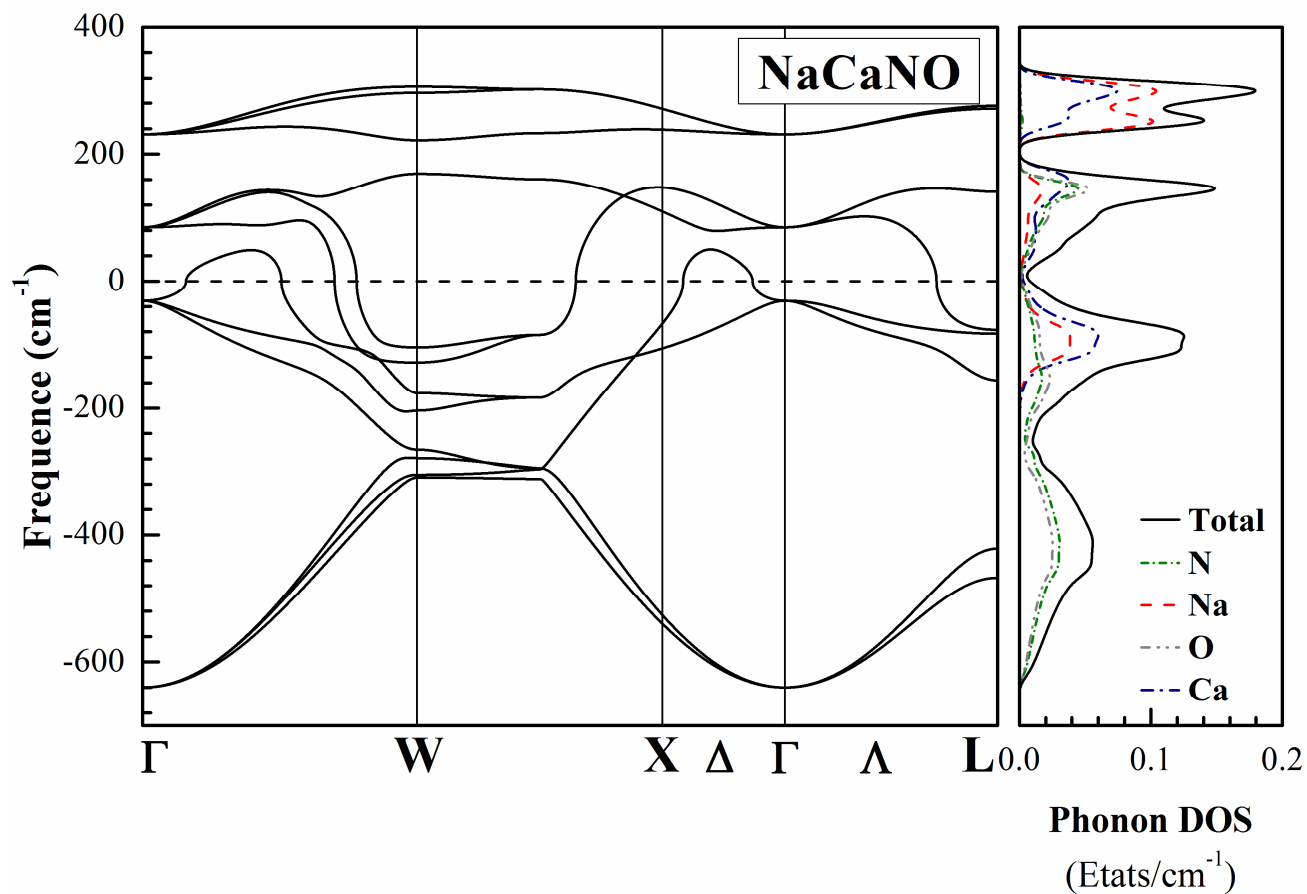
considérés sont ductiles (voir Tableau IV.5). Nos valeurs calculées du rapport de Poisson indiquent la présence d'un faible caractère de liaison ionique dans les alliages NaCaNO et NaSrNO, puisque leurs valeurs du coefficient de Poisson atteignent la limite inférieure  $\nu = 0.33$ . À notre connaissance, il n'existe pas de données expérimentales ou théoriques permettant de comparer nos résultats.

## V. Les propriétés dynamiques des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

Le comportement dynamique de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  a été étudiée en calculant le spectre de dispersion des phonons le long des points de hautes symétries de la zone de Brillouin, et les densités d'états totale (DOS) et partielle des phonons (PHDOS) correspondantes. Les figures IV.6– IV.8 présentent les spectres de dispersion des phonons et les densités d'états de phonons totale et partielle pour chaque atome de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

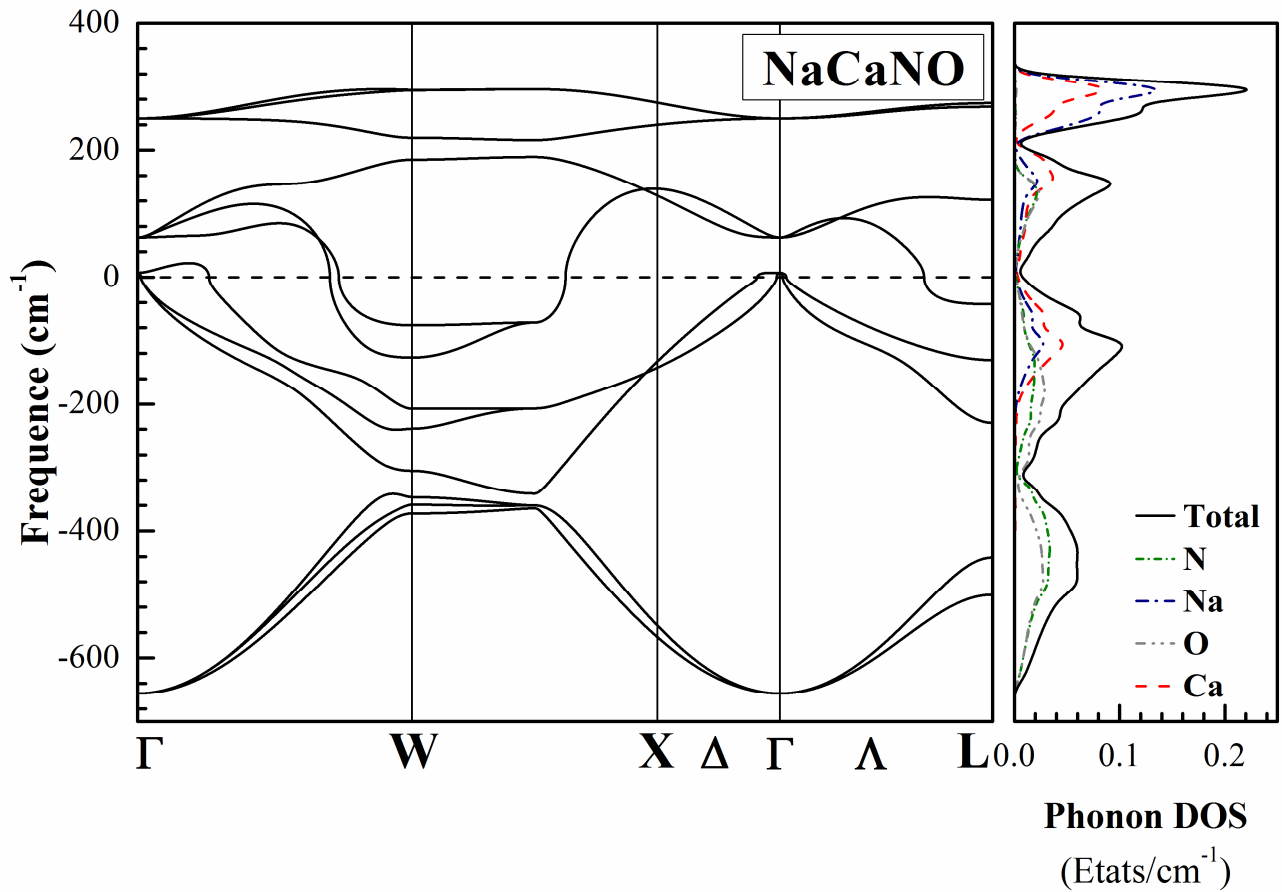
Les bandes de dispersion des phonons calculées pour l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans les phases  $\alpha$  (Fig. IV.6) et  $\beta$  (Fig. IV.7) présentent des modes imaginaires (fréquences négatives des plus basses branches de phonons acoustiques) dans les directions de symétrie élevée; ceci démontre que l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans ces deux phases est dynamiquement instable. L'instabilité dynamique est également due à des branches de phonons optiques imaginaires.

Les calculs du comportement dynamique du réseau de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans la phase  $\gamma$  (Fig. IV.8) montrent qu'il y a un abaissement des branches acoustiques dans les deux directions  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -W indiquant que cet alliage est dynamiquement métastable. Cependant, les modes imaginaires trouvés pour cet alliage sont assez faibles, ce qui signifie que la phase  $\gamma$  devrait être stable en ce qui concerne les vibrations du réseau. Le mode TA doux correspondant au vecteur d'onde  $(1/3, 1/3, 0)$  le long de la direction  $[1\ 1\ 0]$  présente l'instabilité la plus prononcée, indiqué dans les calculs par des fréquences négatives (ou imaginaires). Les modes de phonons pour l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans la phase  $\gamma$  vont de 0 à  $376\text{ cm}^{-1}$ . On n'observe aucun gap entre les branches de phonon optique et acoustique. Cette métastabilité pourrait être due au fait que nos calculs des déplacements finis n'ont pas la résolution nécessaire pour échantillonner correctement la zone de Brillouin, par conséquent, ils surestiment la variation des modes TA dans les directions  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -W.

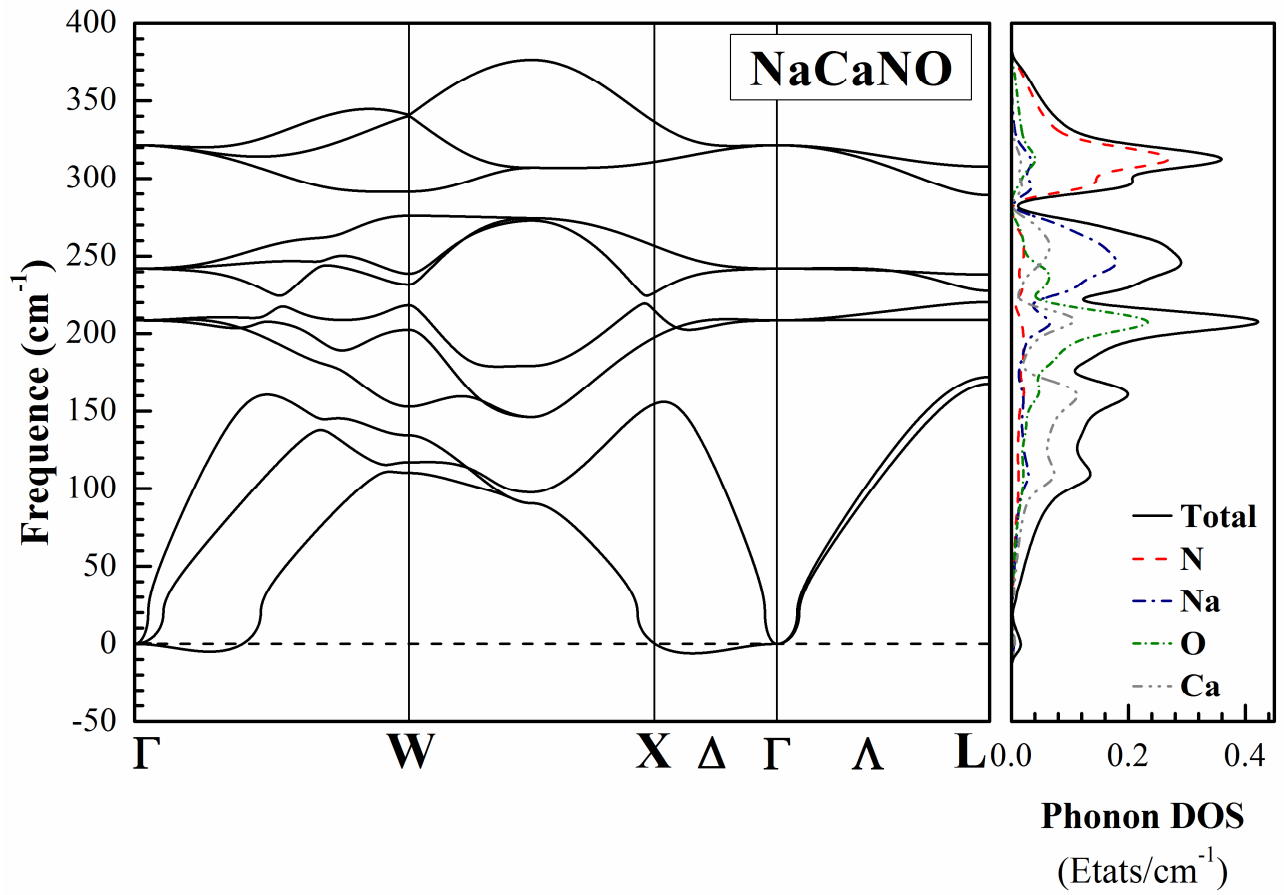


**Fig. IV.6:** Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase  $\alpha$  en utilisant GGA-PBE.

Les densités d'états partielles de phonons (PHDOS) sont présentées sur les figures IV.6– IV.8. La dispersion de phonons pour l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO dans la phase  $\gamma$  contient des modes mixtes de tous les atomes sur toute la zone de Brillouin (BZ) comme présenté sur la figure IV.8. Aux basses fréquences, les modes acoustiques sont dominés par les atomes de calcium (Ca) avec une contribution considérable des atomes de sodium (Na). Aux fréquences plus élevées, les modes optiques sont dominés par les atomes N et O, avec des faibles contributions des atomes Ca et Na. En générale, les atomes les plus lourds dominent les basses fréquences, et les atomes les plus légers les hautes fréquences. Ceci est en bon accord avec plusieurs études [30-33].



**Fig. IV.7:** Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase  $\beta$  en utilisant GGA-PBE.

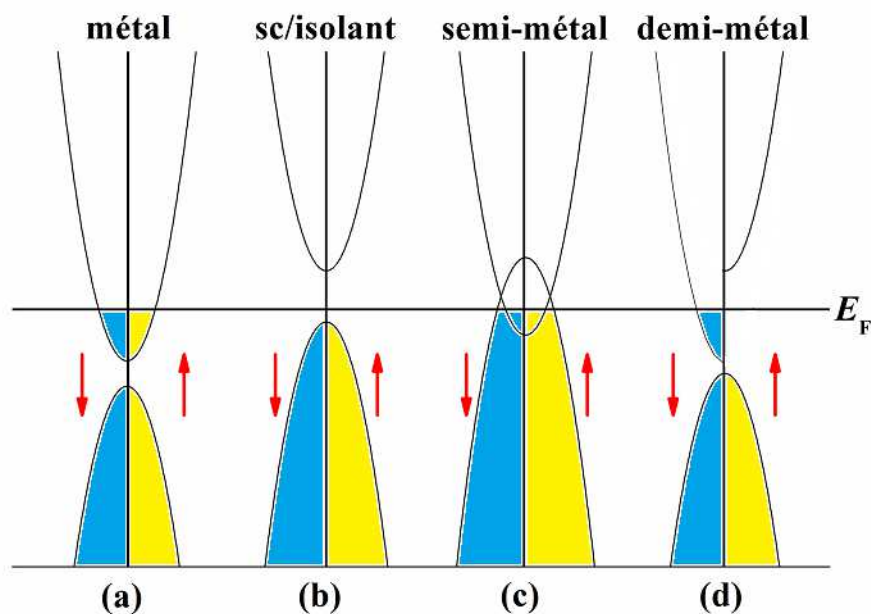


**Fig. IV.8:** Le spectre de phonons et la densité d'états de phonons totale et projetée des atomes Na, Ca, N, et O de l'alliage Heusler quaternaire NaCaNO calculés dans la phase  $\gamma$  en utilisant GGA-PBE.

## VI. La structure de bande électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

Dans la structure électronique des matériaux magnétiques FM ou DM, il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires au niveau de Fermi [164]. La figure IV.9 présente un schéma de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [165]). On remarque qu'au niveau de Fermi  $E_F$ , il existe une différence de population entre les spins majoritaires et les spins minoritaires.

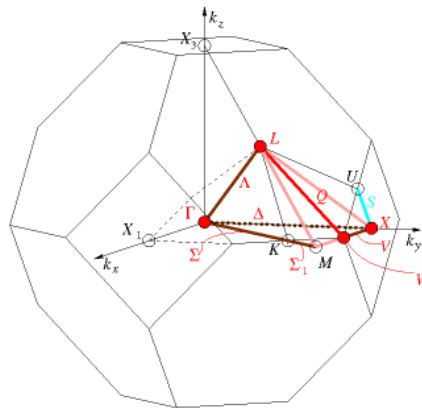
Dans la théorie des bandes, les matériaux sont définis comme étant isolants, semi-conducteurs, métalliques et demi-métalliques, suivant la structure de bande électronique. Dans les métaux, les bandes de valence et de conduction se chevauchent, causant ainsi la pénétration du niveau de Fermi dans la bande de conduction (Fig. IV.9 (a)). Ces bandes sont séparées par un large gap pour les isolants et un petit gap pour les semi-conducteurs (Fig. IV.9 (b)). On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. S'il y a un petit chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, le matériau devient alors un semi-métal (Fig. IV.9 (c)). Les matériaux demi-métalliques [43, 54] constituent une nouvelle classe de matériaux, qui sont métalliques pour une direction de spin et semi-conducteurs pour l'autre direction (Fig. IV.9 (d)).



**Fig. IV.9:** Diagrammes de bandes d'énergie pour (a) un métal, (b) un semi-conducteur, (c) un semi-métal et (d) un demi-métal. (X. L. Wang (2008), Réf. [165]).

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La zone de Brillouin pour la phase cubique  $\alpha$ , est illustrée dans la figure IV.10. Cet espace réduit du réseau réciproque est caractérisé par des points de hautes symétries ainsi que des lignes de haute symétrie reliant ces points.

Par la suite, nous avons calculés les structures de bandes avec polarisation de spin par la méthode (FP-LAPW) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ GGA-PBE des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans la phase  $\alpha$ .



**Fig. IV.10** : La zone de Brillouin (BZ) de la structure cristalline cubique pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO, calculées avec polarisation de spin (pour les spins majoritaires et minoritaires) à leurs paramètres de réseau d'équilibre respectives dans la phase la plus stable (dans ce cas la phase  $\gamma$ ), en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont illustrées dans les figures IV.11 et IV.12, respectivement.

Nous avons remarqué que les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) obtenues par les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, possèdent un caractère demi-métallique (DM) avec des aspects d'un semi-conducteur et d'un métal dans les deux directions de spin majoritaires et minoritaires, respectivement. Ce résultat confirme les résultats reportés récemment [85] sur la même famille d'alliages de type demi-Heusler à base des éléments non-magnétiques.



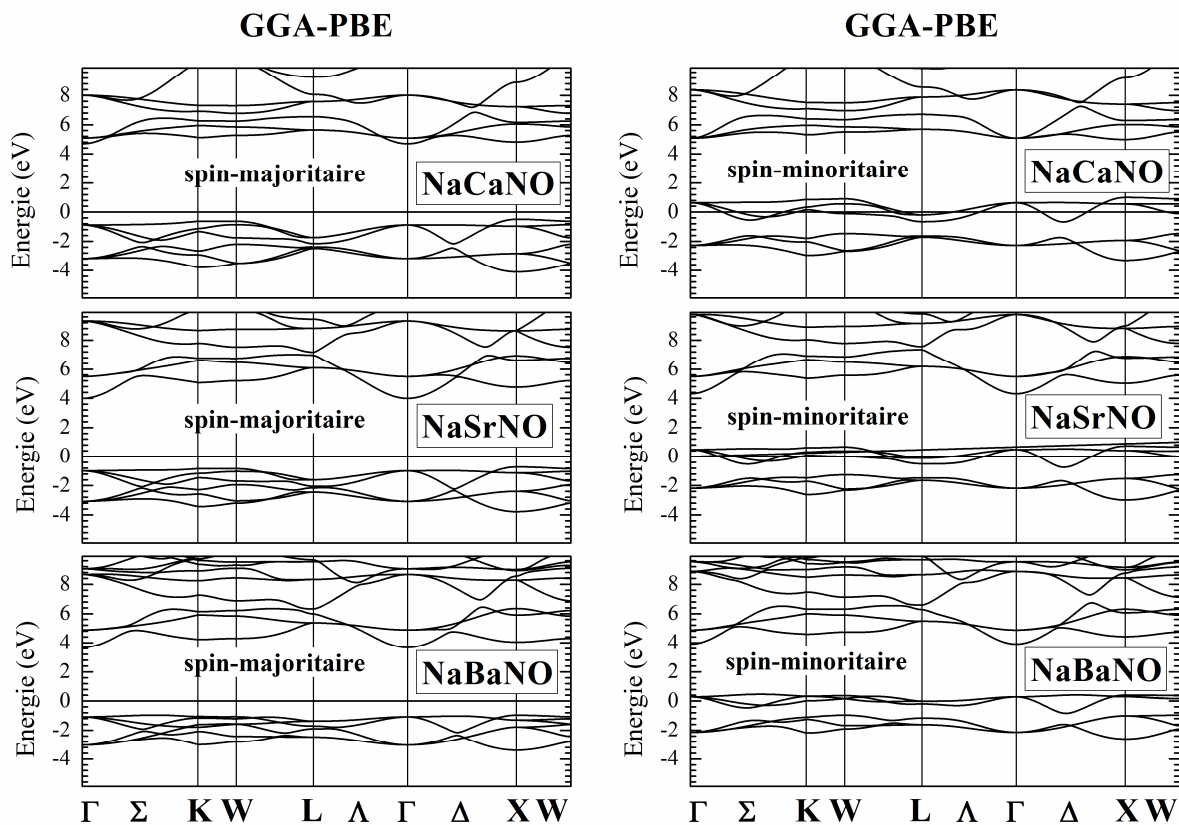
Les structures de bande calculées à l'aide des deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE ont des topologies similaires, les bandes de conduction et de valence étant, respectivement, décalées vers le haut et vers le bas par rapport au niveau de Fermi, ce qui induit un élargissement du gap. Les figures IV.11– IV.12 indiquent que les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) présentent un comportement demi-métallique (DM) avec une polarisation de spin de 100 % autour du niveau de Fermi pour les deux approximations GGA-PBE et le mBJ-GGA-PBE utilisées.

Le Tableau IV.6 montre les valeurs calculées du gap demi-métallique ( $E_g^{\text{DM}}$ ) et du gap fondamental ( $E_g$ ) des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans la phase  $\gamma$ . Dans cette étude, la valeur du gap fondamental est obtenue en calculant la différence entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence alors que le gap DM est calculé comme la différence entre le niveau de Fermi et le maximum de la bande de valence. Les valeurs du gap fondamental et du gap DM calculées par mBJ-GGA-PBE sont généralement plus élevées que celles calculées par GGA-PBE.

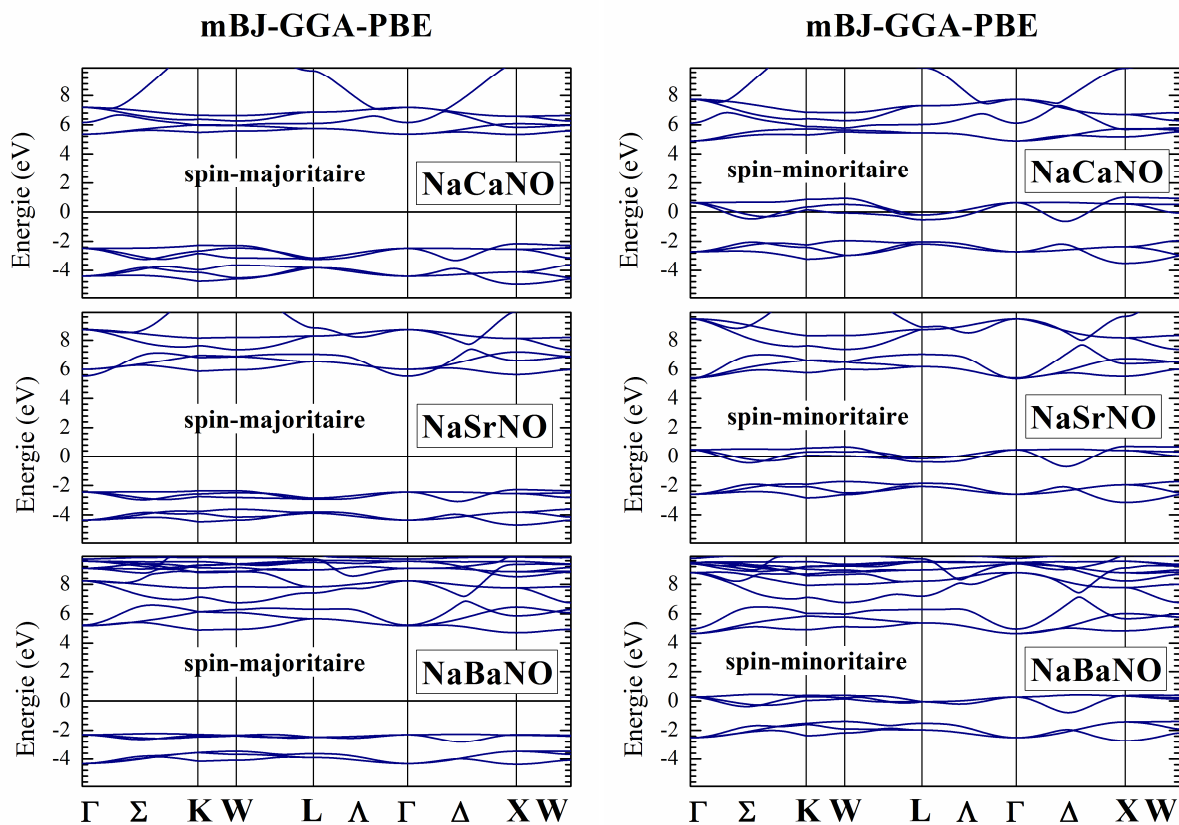
**Tableau IV.6:** Les valeurs du moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ /Cellule) et par atome  $\mu_{\text{N}}$  et  $\mu_{\text{O}}$  ( $\mu_{\text{B}}$ /atome) des atomes N et O, respectivement, de l'énergie gap demi-métallique ( $E_g^{\text{DM}}$ ), et l'énergie gap fondamentale ( $E_g$ ) obtenues à partir des structures de bandes calculées dans la direction des spins majoritaires pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans la phase  $\gamma$  en utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE.

	Approximation	$\mu^{\text{Total}}$	$\mu^{\text{N}}$	$\mu^{\text{O}}$	$E_g$		$E_g^{\text{DM}}$
NaCaNO	GGA-PBE	2	1.23	0.55	5.19	indirect W $\rightarrow$ X	0.49
	mBJ-GGA-PBE	2	1.55	0.58	7.50	indirect W $\rightarrow$ X	2.17
NaSrNO	GGA-PBE	2	1.25	0.52	4.71	indirect W $\rightarrow$ $\Gamma$	0.72
	mBJ-GGA-PBE	2	1.58	0.53	7.79	indirect W $\rightarrow$ $\Gamma$	2.28
NaBaNO	GGA-PBE	2	1.28	0.47	4.63	indirect $\Delta$ $\rightarrow$ $\Gamma$	0.96
	mBJ-GGA-PBE	2	1.61	0.48	6.93	indirect $\Delta$ $\rightarrow$ $\Gamma$	2.22

Nous avons constaté que dans la direction des spins minoritaires les alliages quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO présentent un comportement métallique, où les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement au niveau de Fermi, tandis que dans la direction des spins majoritaires présentent un large gap indirect, donnant naissance à une valeur du gap fondamental  $E_g \cong 5.19$  eV (7.50 eV), 4.71 eV (7.79 eV), et 4.63 eV (6.93 eV), respectivement, en utilisant GGA-PBE (mBJ-GGA-PBE). Les valeurs des gaps rapportées dans le Tableau IV.6 sont plus grandes en utilisant mBJ-GGA-PBE comparativement à ceux obtenues par GGA-PBE.



**Fig. IV.11:** Les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO calculées avec polarisation de spin dans la phase  $\gamma$  pour les deux directions de spins (à gauche) majoritaires et (à droite) minoritaires en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre, et l'approximation GGA-PBE. La ligne horizontale (trait tiré) montre l'énergie de Fermi.



**Fig. IV.12:** Les structures de bandes des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO calculées avec polarisation de spin dans la phase  $\gamma$  pour les deux directions de spins (à gauche) majoritaires et (à droite) minoritaires en utilisant le paramètre du réseau d'équilibre, et l'approximation mBJ-GGA-PBE. La ligne horizontale (trait tiré) montre l'énergie de Fermi.

Les valeurs des gaps demi-métalliques (DM) des alliages Heusler quaternaires considérés utilisant GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont également indiquées dans le Tableau IV.6. Les valeurs des gaps DM des alliages quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO calculées aux paramètres du réseau d'équilibre sont  $E_g^{\text{DM}} = 0.49$  eV (2.17 eV), 0.72 eV (2.28 eV), et 0.96 eV (2.22 eV), respectivement, en utilisant GGA-PBE (mBJ-GGA-PBE).

Dans ce travail, nous avons également calculés le moment magnétique total et partiel pour les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) dans la phase  $\gamma$  en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, les résultats sont reportés dans le Tableau IV.6.

En utilisant GGA-PBE, les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) sont avérés être des demi-métaux avec un moment magnétique total entier égal à  $2 \mu_B$ . Toutefois, en utilisant mBJ-GGA-PBE, nous observons que des alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) reste à caractère demi-métallique avec un moment magnétique total égal à  $2 \mu_B$ .

Une propriété importante des alliages Heusler demi-métalliques est la règle dite de Slater-Pauling qui relie le moment magnétique de spin total dans la cellule unité au nombre des électrons de valence [166]. La valeur du moment magnétique total calculé ( $\mu_{\text{tot}}$ ) est conforme à la règle Slater-Pauling des alliages Heusler quaternaires considérés [167]. Dans cette règle, le moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  est lié au nombre des électrons de valence totale ( $Z_{\text{tot}}$ ) des alliages Heusler. Le moment magnétique total  $\mu_{\text{tot}}$  est calculé comme suit [97]:

$$\mu_{\text{tot}} = (N \uparrow - N \downarrow) \mu_B = (2N \uparrow - Z_{\text{tot}}) \mu_B = (16 - Z_{\text{tot}}) \mu_B \quad (\text{IV.7})$$

Les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba) ont 14 électrons de valence dans la cellule unité (1 électron de l'atome Na, 2 électrons de l'atome X (X = Ca, Sr, et Ba), 5 électrons de l'atome N, et 6 électrons de l'atome O). Selon l'équation (IV.7),  $\mu_{\text{tot}}$  est égal à  $2 \mu_B$  pour tous les alliages Heusler quaternaires considérés, qui sont en bon accord avec les résultats du Tableau IV.4, comme prévu, car les alliages Heusler quaternaires considérés présentent un moment magnétique entier.

D'autres part, les atomes Na et X ont perdu leurs électrons des orbitales  $s$ , tandis que les atomes N et O les obtiennent. Pour l'atome N, deux électrons occupent l'orbitale  $2s$  et trois électrons occupent l'orbitale  $2p$ , tandis que pour l'atome O deux électrons occupent l'orbitale  $2s$  et quatre électrons occupent l'orbitale  $2p$ . Selon les règles de Hund, les états des spins majoritaires N  $2p$  et O  $2p$  sont entièrement remplis par trois électrons, tandis que les états des spins minoritaires  $2p$  sont partiellement remplis par deux électrons avec un trou. La valeur du moment magnétique total des alliages Heusler quaternaires considérés est donc égale à  $2.0 \mu_B/\text{f.u.}$

## VII. La densité d'états électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

Pour mieux comprendre l'origine du ferromagnétisme et de la demi-métallicité dans les alliages Heusler quaternaires, ainsi de déterminer quel type d'hybridation et quels états sont responsables du magnétisme, il est intéressant de calculer la densité d'états totale (DOS) et partielle (PDOS). D'autres parts, le calcul de la densité d'états nécessite un grand nombre de points spéciaux (dans notre étude, nous avons utilisé 5000 points spéciaux dans la zone de Brillouin totale (BZ)). A cet effet, nous avons présenté un calcul spin polarisé de la densité d'états totale et partielle pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) dans la phase  $\gamma$ , la plus stable parmi les trois phases considérées.

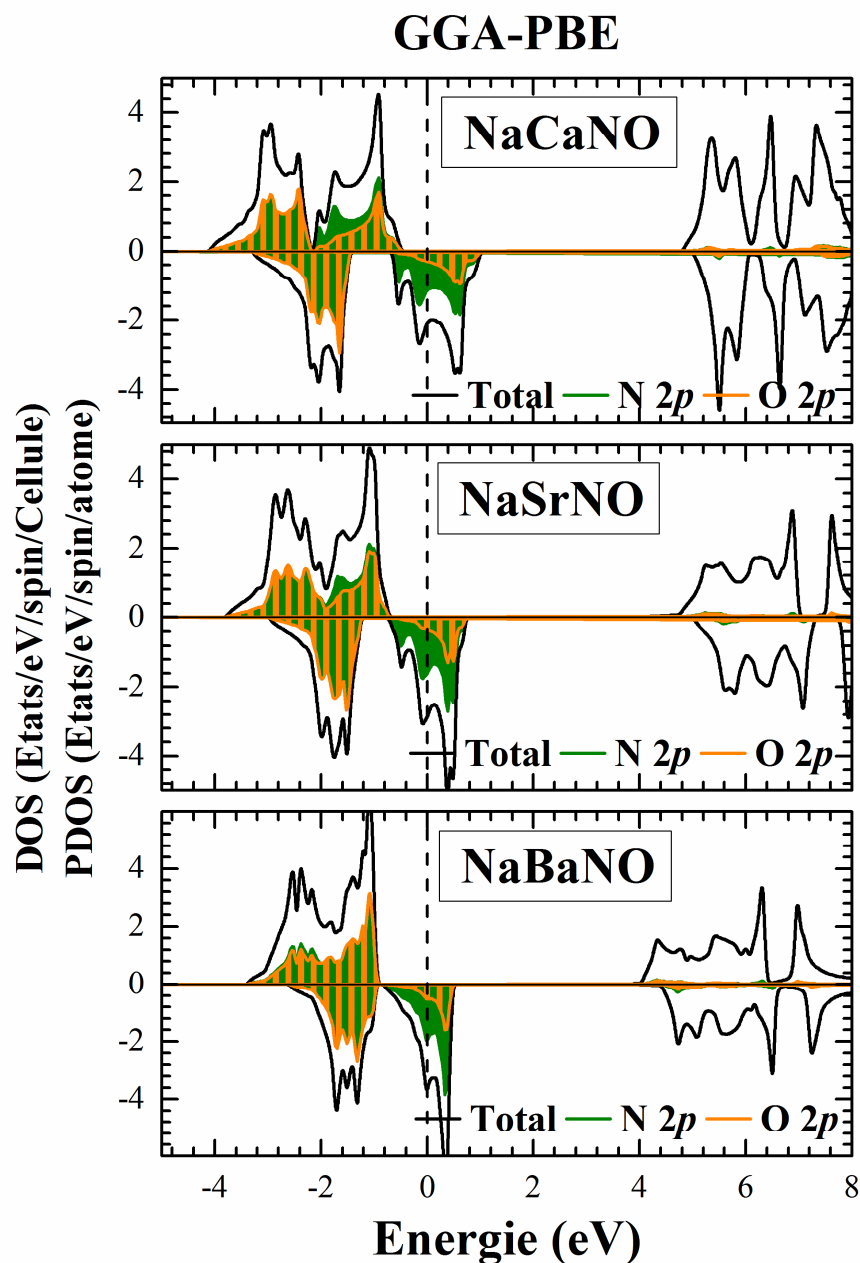
Les densités d'états totales et partielles des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ), calculées avec polarisation de spin (pour les spins majoritaires et minoritaires) dans la phase  $\gamma$  en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et les deux approximations GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE sont illustrées dans les figures IV.13 et IV.14. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin majoritaires et spin minoritaires, respectivement.

En comparant les spectres DOS et PDOS avec les structures de bandes calculées des alliages Heusler quaternaires considérés, nous pouvons voir que pour la direction des spins majoritaires, les spectres des densités d'états de valence sont entièrement remplis et présentent un caractère semi-conducteur, alors que, dans la direction des spins minoritaires, ces états sont partiellement remplis et traversent le niveau de Fermi présentant ainsi une nature métallique.

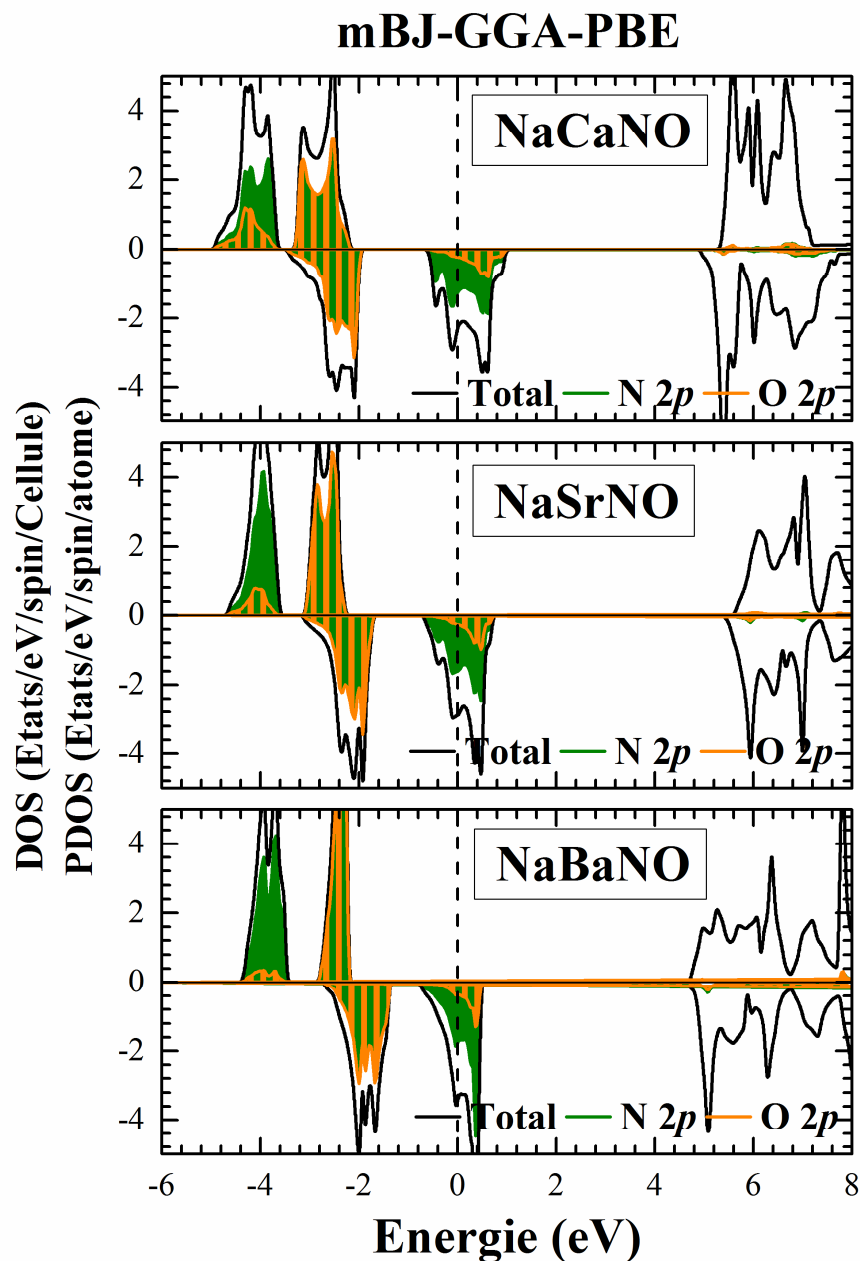
Les spectres des densités d'états partielles calculés par GGA-PBE (Fig. IV.13) et mBJ-GGA-PBE (Fig. IV.14) pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) présentent un premier pic loin du niveau de Fermi qui prend son origine des états  $2s$  des atomes N et O. Les pics qui viennent juste au dessous et au dessus du niveau de Fermi proviennent principalement de la contribution des états N  $2p$  et O  $2p$ , plus une faible contribution des atomes Na et X ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ). Il faut noter que la contribution des états O  $2p$  est moins importante que celles des états N  $2p$ .

D'après les figures IV.13 et IV.14, les spectres des densités d'états totales des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) calculées par GGA-PBE et mBJ-GGA-PBE, présentent un

gap dans la direction des spins majoritaires, puisque ces densités d'états indiquent une valeur nulle au niveau de Fermi pour la direction des spins majoritaires, et une densité d'état non nulle dans la direction des spins minoritaires. Nous remarquons aussi qu'il existe un décalage des pics des états N  $2p$  et O  $2p$  entre les deux directions de spin au niveau de Fermi. Ce décalage des pics indique une polarisation de spin de 100% qui est responsable de la demi-métallicité dans ces alliages. Ceci est cohérent avec les structures de bandes calculées. Pour les états N  $2p$  et O  $2p$ , les états des spins majoritaires sont entièrement occupés, tandis que les états des spins minoritaires sont partiellement occupés. Ainsi, le magnétisme dans les alliages Heusler NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) est largement provoqué par les électrons N  $2p$  et O  $2p$ .



**Fig. IV.13:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase  $\gamma$ , calculée pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires en utilisant GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.



**Fig. IV.14:** Calcul spin-polarisé de la densité d'états totale et partielle des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO dans la phase  $\gamma$ , calculée pour les deux directions de spins majoritaires et minoritaires en utilisant mBJ-GGA-PBE. La ligne verticale (trait tiré) montre le niveau de l'énergie de Fermi. Les valeurs positives et négatives de la densité d'états représentent les états de spin-haut et spin-bas, respectivement.



Par conséquent, nous pouvons confirmer que l'origine du magnétisme est due à ces orbitales  $4p$  des atomes Ge. Contrairement à l'approximation GGA-PBE (Fig. IV.13), le décalage des pics des états  $4p$  des atomes Ge est beaucoup plus important en utilisant mBJ-GGA-PBE (Fig. IV.14), ce qui témoigne le caractère demi-métallique (DM) de notre alliage demi-Heusler, avec une indication de la correction par mBJ-GGA-PBE de la valeur du gap DM.

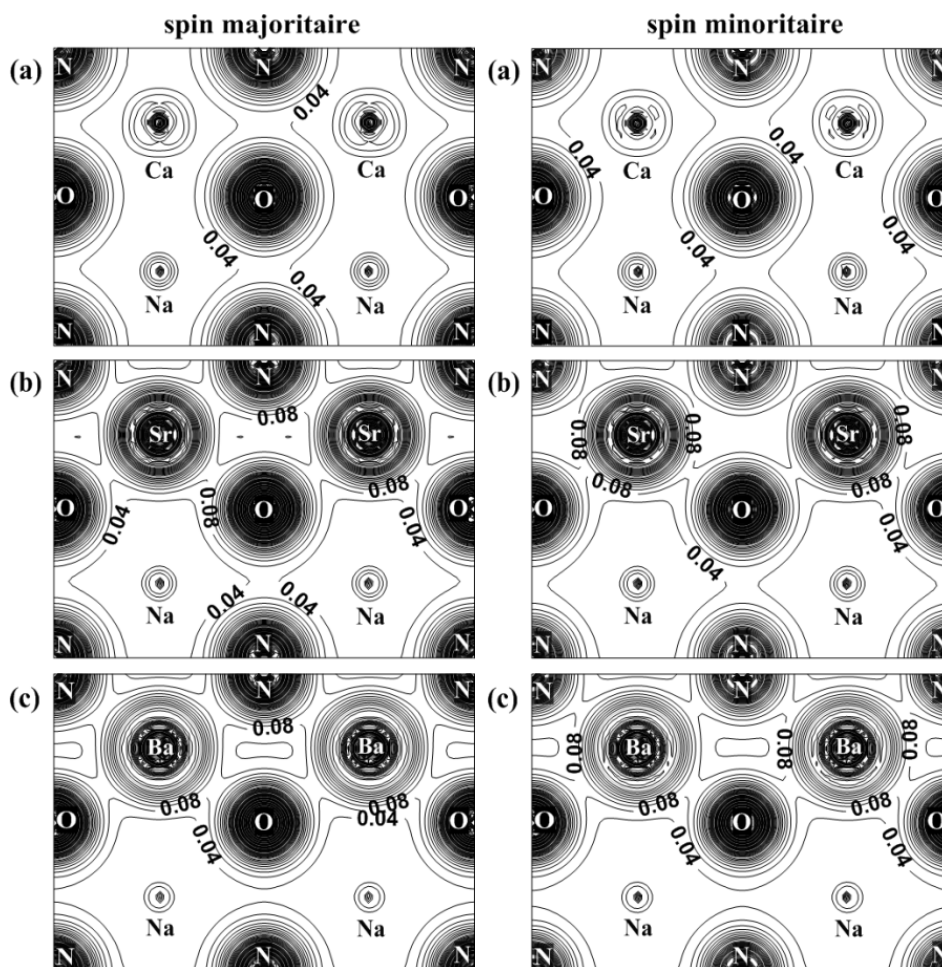
### VIII. La densité de charge électronique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO

Le calcul de la densité de charge électronique qui est présenté généralement dans un plan ou selon une direction, nous informe sur le transfert de charge et par conséquent sur la nature des liaisons entre les atomes. Cette densité permet également d'étudier les structures cristallines et de prédire leurs évolutions sous l'influence d'une perturbation extérieure. Ainsi, pour connaître la nature du caractère de la liaison des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO et NaBaNO, nous avons calculé la densité de charge de valence polarisé en spin dans la phase  $\gamma$  en utilisant GGA-PBE.

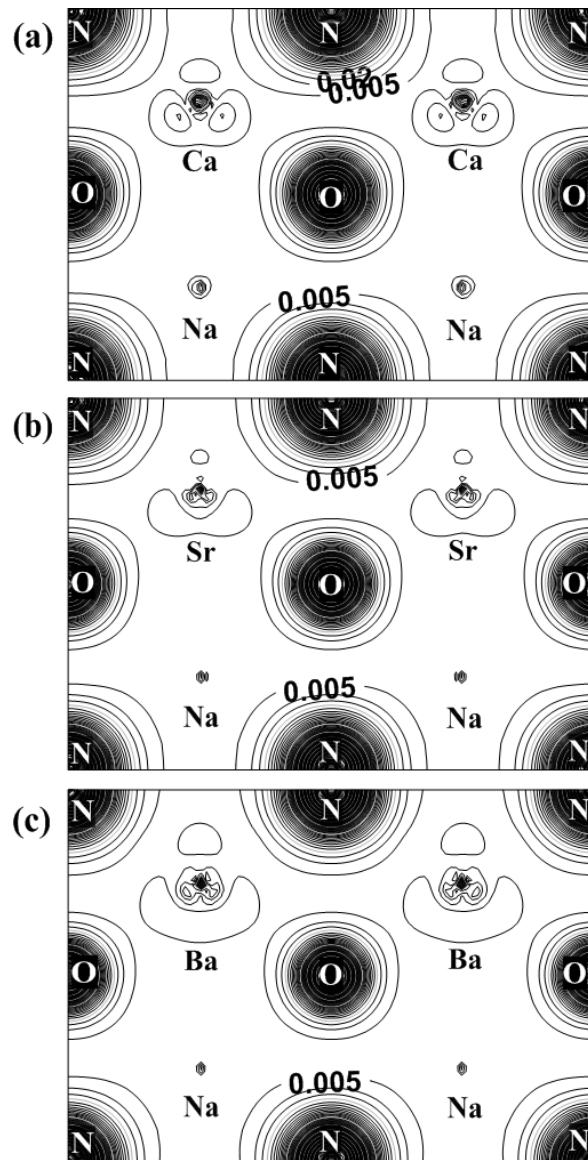
Nous avons présenté sur la figure IV.15, l'effet de la polarisation du spin sur la densité de charge totale de valence de ces trois alliages. Les contours présentés en 2D montrent une plus grande concentration de densités de spin pour les directions de spin majoritaires et minoritaires des alliages Heusler quaternaires le long des liaisons X-N et X-O ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) et autour des atomes d'azote et d'oxygène que pour les atomes X. Les contours 2D montrent une densité de charge variable dans l'espace, mais relativement identiques pour les deux directions de spin majoritaire ( $\rho^\uparrow$ ), et minoritaire ( $\rho^\downarrow$ ). Les contours autour des atomes N et O montrent une densité de spin variant dans l'espace, ce qui est un peu différent pour les deux directions de spin. L'inspection des tracés de contour 2D des densités de charge de valence des alliages Heusler quaternaires montre qu'il existe des transferts de charge importants des atomes X vers les atomes N et O.

La différence des valeurs d'électronégativité entre les atomes N et X ( $\chi_N - \chi_X \cong 2.0$ ), et les atomes O et X ( $\chi_O - \chi_X \cong 2.5$ ) selon l'échelle d'électronégativité de Pauling [147], font que les atomes N et O ont une plus grande faculté à attirer les électrons, et par conséquent, le maximum de la charge de la liaison se déplace vers eux, ce qui indique que la grande différence d'électronégativité est responsable de ce transfert de charge et qui par conséquent entraîne la nature de la liaison ionique de ces alliages Heusler quaternaires.

Avec la différence de densité électronique ( $\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$ ) (La différence entre les densités de charge d'électrons de spin majoritaire ( $\rho_{\uparrow}$ ) et minoritaire ( $\rho_{\downarrow}$ )) on peut visualiser le transfert spin-charge des alliages Heusler quaternaires. La figure IV.16 montre que les sites N et O sont plus importants que les sites X (Ca, Sr, et Ba) dans tous les cas. Les contours sont similaires pour les alliages Heusler quaternaires considérés, avec une légère différence dans la différence de spin-charge près des sites N et O. Les valeurs de la densité de charge de spin montrent que la densité de charge des électrons de spin majoritaire ( $\rho_{\uparrow}$ ) diffère légèrement de celle des électrons de spin minoritaire ( $\rho_{\downarrow}$ ) en raison de la répartition des spins. Par conséquent, le transfert de charge de spin n'est pas similaire dans les deux directions de spin majoritaire et minoritaire. La forme générale des contours, qui représentent la distribution de la charge de spin, suggère que le magnétisme provient des atomes N et O dans les alliages Heusler quaternaires NaXNO (X = Ca, Sr, et Ba).



**Fig. IV.15:** Présentation en contour dans le plan (110) de la densité de charge totale de valence des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO calculée dans la phase  $\gamma$  pour les deux configurations de spins majoritaires  $\rho_{\uparrow}$  (à gauche) et minoritaires  $\rho_{\downarrow}$  (à droite), en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et GGA-PBE.



**Fig. IV.16:** Présentation en contour dans le plan (110) de la densité de spin ( $\rho_{\uparrow}-\rho_{\downarrow}$ ) des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO calculée dans la phase  $\gamma$ , en utilisant les paramètres de réseau d'équilibre et GGA-PBE.

# Conclusion générale

En résumé, une nouvelle classe d'alliages Heusler magnétiques quaternaires de type  $d^0$  sans éléments de métaux de transition a été proposée dans ce travail de thèse de doctorat. A cet effet, cette étude est une investigation théorique basée sur des calculs *ab-initio* des propriétés structurales, mécaniques, vibrationnelles, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires de type NaXNO (avec X un alcalino-terreux de type Ca, Sr, et Ba), en utilisant trois différentes phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Pour nos calculs, nous avons choisi de travailler dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées et à potentiel total (APW+*lo*) et deux types d'approximations pour le potentiel d'échange et de corrélation, GGA-PBE et mBJ GGA-PBE.

L'objectif de ce travail est de prédire la demi-métallicité dans cette nouvelle classe d'alliages Heusler quaternaires. Dans un premier temps, une étude de la stabilité structurale des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ), dans les trois différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  a été entamée en adoptant les deux configurations de spin, non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP) pour chaque phase. Nous avons déterminé les paramètres de réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée, et le moment magnétique total et par atomes, l'énergie de cohésion et l'énergie de formation pour chaque alliage dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Nous avons trouvé que la phase ferromagnétique des alliages Heusler quaternaires NaXNO ( $X = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{et Ba}$ ) est énergétiquement favorable par rapport à la phase non magnétique pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Nous avons démontré par la minimisation de l'énergie totale des trois phases possibles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ), ainsi que le calcul des énergies de formation et de cohésion, que la phase ferromagnétique  $\gamma$  est la phase la plus favorable.

Nous avons trouvé que la valeur du moment magnétique des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO est un nombre entier égale à  $2 \mu_B$ , et dont l'origine provient principalement des atomes N et O avec de faibles contributions des atomes Ca, Sr et Ba.

Nous avons également étudié la stabilité mécanique par la détermination des propriétés élastiques des alliages Heusler quaternaires NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO dans la phase  $\gamma$ . Les constantes élastiques calculées répondent aux critères de stabilité de Born-Hung et confirment que les alliages

considérés sont mécaniquement stables. Par ailleurs, nous avons constaté que les matériaux sont ductiles selon les critères de Pugh.

Nos résultats montrent également l'importance de vérifier la stabilité dynamique lorsque de nouveaux alliages et phases sont considérés. A cet effet, nous avons étudié la stabilité thermodynamique par le calcul des spectres de phonons de l'alliage Heusler NaCaNO dans les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Nous avons montré que cet alliage est dynamiquement instable dans les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , en raison de la présence des modes imaginaires dans la dispersion des phonons et la densité d'états des phonons (PHDOS). Dans la phase  $\gamma$ , cet alliage est dynamiquement métastable, à cause de la présence des modes de phonons doux (fréquences imaginaires négatives) dans les directions  $\Gamma$ -X et  $\Gamma$ -W des branches acoustiques les plus basses.

D'après les résultats des structures de bandes et des densités d'états, les trois alliages NaCaNO, NaSrNO, et NaBaNO présentent un caractère demi-métallique dans la phase  $\gamma$ , en utilisant GGA-PBE et mBJ GGA-PBE, où ils sont des semi-conducteurs pour les spins majoritaires, et métalliques pour les spins minoritaires.

Nous avons obtenu une meilleure description de la valeur du gap fondamental et du gap demi-métallique en utilisant l'approximation mBJ-GGA-PBE. L'utilisation de l'approximation mBJ-GGA-PBE par rapport à l'approximation GGA-PBE entraîne un changement radical dans la structure électronique de ces alliages. L'approximation mBJ-GGA-PBE corrige les valeurs du gap demi-métallique et du gap fondamental dans la direction des spins majoritaires. Pour cette direction, ces alliages quaternaires présentent un large gap indirect et un large gap demi-métallique. L'absence des résultats expérimentaux indique que les nôtres restent prédictifs.

D'après les courbes de la densité d'états partielle et la densité de charge de spin, nous avons montré que le magnétisme dans ces trois alliages quaternaires est principalement attribué aux orbitales  $2p$  partiellement remplies des atomes N et O.

Notre travail reste très modeste en comparaison avec ce qui peut réellement être accompli expérimentalement. Les résultats obtenus nous encouragent à poursuivre cette voie. Une perspective intéressante sera d'aborder l'étude des alliages de type Heusler ternaires et quaternaires à base des éléments de transition.

# Références



- [1] S. Fujii, M. Okada, S. Ishida, and S. Asano, "High spin polarizaion of ferrimagnetic Heusler-type alloys in Mn–Cr–Z system (Z= IIIb, IVb, Vb elements)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 77, p. 074702, 2008.
- [2] J. Kübler, "Curie temperatures of zinc-blende half-metallic ferromagnets," *Physical Review B*, vol. 67, p. 220403, 2003.
- [3] H. Ohno, "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic," *science*, vol. 281, pp. 951-956, 1998.
- [4] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *science*, vol. 294, pp. 1488-1495, 2001.
- [5] W. E. Pickett and J. S. Moodera, "Half metallic magnets," *Physics Today*, vol. 54, pp. 39-45, 2001.
- [6] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata, and K. Ando, "Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor  $Zn_{1-x}Cr_xTe$ ," *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 207202, 2003.
- [7] Z. Wang, J. Tang, Y. Chen, L. Spinu, W. Zhou, and L. D. Tung, "Room-temperature ferromagnetism in manganese doped reduced rutile titanium dioxide thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 7384-7386, 2004.
- [8] N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier, A. Hassini, A. Ruyter, and F. Gervais, "Ferromagnetism in transition-metal-doped  $TiO_2$  thin films," *Physical Review B*, vol. 70, p. 195204, 2004.
- [9] T. Dietl, "Ferromagnetic semiconductors," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 377, 2002.
- [10] F. Matsukura, H. Ohno, and T. Dietl, "III-V ferromagnetic semiconductors," in *Handbook of magnetic materials*. vol. 14, ed: Elsevier, 2002, pp. 1-87.
- [11] A. Lakdja, D. Mesri, H. Rozale, A. Chahed, and P. Ruterana, "Spin polarization in wurtzite  $Zn_{1-x}Cr_xS$  from first principles," *physica status solidi (b)*, vol. 249, pp. 2222-2226, 2012.
- [12] O. Volnianska and P. Boguslawski, "High-spin states of cation vacancies in GaP, GaN, AlN, BN, ZnO, and BeO: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 83, p. 205205, 2011.
- [13] M. Torrichi, M. Ferhat, and B. Bouhafs, "Ferromagnetism in 4H-GaN polytype doped by non-magnetic light elements Li, Be, B, C, O, F, Ne, Na, and Mg: Ab-initio study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 414, pp. 153-157, 2016.

- [14] H. Wu, A. Stroppa, S. Sakong, S. Picozzi, M. Scheffler, and P. Kratzer, "Magnetism in C- or N-doped MgO and ZnO: A Density-Functional Study of Impurity Pairs," *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 267203, 2010.
- [15] K. Yang, R. Wu, L. Shen, Y. P. Feng, Y. Dai, and B. Huang, "Origin of d0 magnetism in II-VI and III-V semiconductors by substitutional doping at anion site," *Physical Review B*, vol. 81, p. 125211, 2010.
- [16] M. Sieberer, J. Redinger, S. Khmelevskiy, and P. Mohn, "Ferromagnetism in tetrahedrally coordinated compounds of I/II-V elements: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 73, p. 024404, 2006.
- [17] K. Yao, J. Jiang, Z. Liu, and G. Gao, "First principle prediction of half-metallic ferromagnetism in zinc-blende MBi (M= Ca, Sr, Ba)," *Physics Letters A*, vol. 359, pp. 326-329, 2006.
- [18] O. Volnianska, P. Jakubas, and P. Bogusławski, "Magnetism of CaAs, CaP, and CaN half-metals," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 423, pp. 191-193, 2006.
- [19] G. Gao, K. Yao, E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, Z. Liu, and J. Jiang, "Half-metallic ferromagnetism in zinc-blende CaC, SrC, and BaC from first principles," *Physical Review B*, vol. 75, p. 174442, 2007.
- [20] G. Gao and K. Yao, "Half-metallic sp-electron ferromagnets in rocksalt structure: The case of SrC and BaC," *Applied physics letters*, vol. 91, p. 082512, 2007.
- [21] G. Gao, K. Yao, Z. Liu, J. Jiang, L. Yu, and Y. Shi, "Search for new half-metallic ferromagnets in zinc blende CaSi and CaGe by first-principles calculations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 315222, 2007.
- [22] K. Kusakabe, M. Geshi, H. Tsukamoto, and N. Suzuki, "New half-metallic materials with an alkaline earth element," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, p. S5639, 2004.
- [23] S. Dong and H. Zhao, "First-principles studies on magnetic properties of rocksalt structure MC (M= Ca, Sr, and Ba) under pressure," *Applied physics letters*, vol. 98, p. 182501, 2011.
- [24] C.-W. Zhang, "Half-metallic ferromagnetism in the zinc-blende MC (M= Li, Na and K)," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 085006, 2008.
- [25] C. w. Zhang, S. s. Yan, and H. Li, "Half-metallic ferromagnetism in wurtzite SrC," *physica status solidi (b)*, vol. 245, pp. 201-205, 2008.

- [26] G. Gao, K. Yao, M. Song, and Z. Liu, "Half-metallic ferromagnetism in rocksalt and zinc-blende MS (M= Li, Na and K): A first-principles study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 2652-2657, 2011.
- [27] M. Geshi, K. Kusakabe, H. Nagara, and N. Suzuki, "Synthetic ferromagnetic nitrides: first-principles calculations of CaN and SrN," *Physical Review B*, vol. 76, p. 054433, 2007.
- [28] W. Adli and M. Ferhat, "d 0 Ferromagnetism in oxygen-doped CuCl: First principles study," *Solid State Communications*, vol. 189, pp. 68-71, 2014.
- [29] S. Benatmane, H. Bendaoud, L. Beldi, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "Prediction of Half-Metallic Properties in Non-transition Metal-based Binary Compounds XBi (X=Ba, Sr and Ca) with Zinc-Blende and Wurtzite Structures," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017/12/30 2017.
- [30] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Prediction of a Dynamically Stable New Half-Metallic Phase for the BaN and BaC Compounds," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 32, pp. 2031-2044, 2019.
- [31] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Density functional theory studies of the SrC and SrN compounds," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 237, p. 121875, 2019.
- [32] L. Beldi, H. Bendaoud, K. Obodo, B. Bouhafs, S. Méçabih, and B. Abbar, "First-principles study of the electronic structure, magnetism, and phonon dispersions for CaX (X= C, N) compounds," *Computational Condensed Matter*, vol. 17, p. e00336, 2018.
- [33] H. Benaissa, S. Benatmane, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "Ferromagnetism in RaBi with zinc-blende and wurtzite structures: ab-initio prediction," in *Spin*, 2018, p. 1850008.
- [34] G. Gao, K. Yao, Z. Liu, J. Zhang, Y. Min, and S. Fan, "A first-principles study of half-metallic ferromagnetism in binary alkaline-earth nitrides with rock-salt structure," *Physics Letters A*, vol. 372, pp. 1512-1515, 2008.
- [35] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, "Half-metallic graphene nanoribbons," *Nature*, vol. 444, pp. 347-349, 2006.
- [36] S. Li, K. V. Larionov, Z. I. Popov, T. Watanabe, K. Amemiya, S. Entani, P. V. Avramov, Y. Sakuraba, H. Naramoto, and P. B. Sorokin, "Graphene/Half/Metallic Heusler Alloy: A Novel Heterostructure toward High:Performance Graphene Spintronic Devices," *Advanced Materials*, vol. 32, p. 1905734, 2020.

- [37] H. Pan, J. Yi, L. Shen, R. Wu, J. Yang, J. Lin, Y. Feng, J. Ding, L. Van, and J. Yin, "Room-temperature ferromagnetism in carbon-doped ZnO," *Physical Review Letters*, vol. 99, p. 127201, 2007.
- [38] F. Heusler, "Magnetic manganese alloys," *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [39] F. Heusler and E. Take, "The nature of the Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 8, pp. 169-184, 1912.
- [40] F. Heusler, "Manganese bronze and synthesis of magnetizable alloys from nonmagnetic metals," *Angewandte Chemie*, vol. 17, pp. 260-264, 1904.
- [41] A. J. Bradley and J. Rodgers, "The crystal structure of the Heusler alloys," *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 144, pp. 340-359, 1934.
- [42] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser, "Crystal structure of new Heusler compounds," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 635, pp. 976-981, 2009.
- [43] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [44] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, "Co<sub>2</sub>YZ with Y=3d element: Datasheet from Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter · Volume 19C: "Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2" in SpringerMaterials ([http://dx.doi.org/10.1007/10353201\\_48](http://dx.doi.org/10.1007/10353201_48))," H. P. J. Wijn, Ed., ed: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [45] P. Webster and K. Ziebeck, "K.-U. Neumann in Magnetic Properties of Metals, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 32/c, ed by HRJ Wijn," ed: Springer, Berlin, 2001.
- [46] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. A. de Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [47] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, pp. 668-699, 2007.
- [48] P. Mavropoulos and I. Galanakis, "A review of the electronic and magnetic properties of tetrahedrally bonded half-metallic ferromagnets," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 315221, 2007.

- [49] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, p. 1745, 1983.
- [50] A. Deb, N. Hiraoka, M. Itou, Y. Sakurai, M. Onodera, and N. Sakai, "Spin-dependent electron momentum density in the Ni<sub>2</sub>MnSn Heusler alloy," *Physical Review B*, vol. 63, p. 205115, 2001.
- [51] A. Kellou, N. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, and C. Coddet, "Structural stability and magnetic properties in X<sub>2</sub>AlX' (X= Fe, Co, Ni; X'= Ti, Cr) Heusler alloys from quantum mechanical calculations," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 3292-3298, 2003.
- [52] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, "Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co<sub>2</sub>(Cr<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)Al: A first-principles study," *Physical Review B*, vol. 69, p. 144413, 2004.
- [53] H. Luo, H. Zhang, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, G. Wu, X. Zhu, C. Jiang, and H. Xu, "Half-metallic properties for the Mn<sub>2</sub>FeZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, Sb) Heusler alloys: A first-principles study," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 083908, 2008.
- [54] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, "Half-metallic ferromagnets and their magneto-optical properties (invited)," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, pp. 2151-2154, 1984.
- [55] I. Žutić, J. Fabian, and S. D. Sarma, "Spintronics: Fundamentals and applications," *Reviews of Modern Physics*, vol. 76, p. 323, 2004.
- [56] A. Hirohata and K. Takanashi, "Future perspectives for spintronic devices," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, p. 193001, 2014.
- [57] I. Galanakis, "Theory of Heusler and Full-Heusler Compounds," in *Heusler Alloys*. vol. 222, C. Felser and A. Hirohata, Eds., ed: Springer International Publishing, 2016, pp. 3-36.
- [58] K. Westerholt, A. Bergmann, J. Grabis, A. Nefedov, and H. Zabel, "Half-Metallic Alloys: Fundamentals and Applications," *Springer Lecture Notes in Physics*, vol. 676, 2005.
- [59] A. Hirohata, J. Sagar, L. Lari, L. R. Fleet, and V. K. Lazarov, "Heusler-alloy films for spintronic devices," *Applied Physics A*, vol. 111, pp. 423-430, 2013.
- [60] S. Amari and B. Bouhafs, "Electronic, elastic, and magnetic properties of the full-Heusler with the 4d transition metal element, Co<sub>2</sub>YSi, Co<sub>2</sub>ZrSi, and Co<sub>2</sub>Y<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>Si: a first-principle study," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 29, pp. 2311-2317, 2016.

- [61] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "First-principle study of magnetic, elastic and thermal properties of full Heusler  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ," *Intermetallics*, vol. 44, pp. 26-30, 2014.
- [62] L. Seddik, S. Amari, K. Obodo, L. Beldi, H. Faraoun, and B. Bouhafs, "Structural Stability, Electronic and Magnetic Properties of  $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{MnSn}$  Quaternary Heusler Alloys," in *Spin*, 2017, p. 1750010.
- [63] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs, "Correlation effects on the electronic structure of  $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}$  and  $\text{Co}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}\text{Si}$  quaternary alloys," *Intermetallics*, vol. 37, pp. 27-31, 2013.
- [64] N. Benhizia, Y. Zaoui, S. Amari, L. Beldi, and B. Bouhafs, "Theoretical study of structural, electronic, dynamic and thermodynamic properties of  $\text{Ni}_2\text{FeAl}$  and  $\text{Ni}_2\text{CoAl}$  alloys," *Computational Condensed Matter*, p. e00480, 2020.
- [65] H. Itoh, T. Nakamichi, Y. Yamaguchi, and N. Kazama, "Neutron diffraction study of Heusler type alloy  $\text{Mn}_{0.47}\text{V}_{0.28}\text{Al}_{0.25}$ ," *Transactions of the Japan institute of metals*, vol. 24, pp. 265-271, 1983.
- [66] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, and B. Aktaş, "Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys  $\text{Mn}_2\text{VZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ )," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, p. 2905, 2006.
- [67] H. Luo, Z. Zhu, L. Ma, S. Xu, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, and G. Wu, "Effect of site preference of 3d atoms on the electronic structure and half-metallicity of Heusler alloy  $\text{Mn}_2\text{YAl}$ ," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, p. 055010, 2008.
- [68] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [69] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, " $\text{Co}_2\text{MnX}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn}$ ) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure," *Physical Review B*, vol. 66, p. 094421, 2002.
- [70] F. Yang, C. Shang, C. Chien, T. Ambrose, J. Krebs, G. Prinz, V. Nikitenko, V. Gornakov, A. Shapiro, and R. Shull, "Multistep magnetic switching in single-crystal (001)  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  films," *Physical Review B*, vol. 65, p. 174410, 2002.
- [71] W. Branford, L. Singh, Z. Barber, A. Kohn, A. Petford-Long, W. Van Roy, F. Magnus, K. Morrison, S. Clowes, and Y. Bugoslavsky, "Temperature insensitivity of the spin-polarization in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  films on GaAs (001)," *New Journal of Physics*, vol. 9, p. 42, 2007.

- [72] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H.-J. Lin, "Investigation of  $\text{Co}_2\text{FeSi}$ : The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment," *Applied physics letters*, vol. 88, p. 032503, 2006.
- [73] M. Kawakami, Y. Kasamatsu, and H. Ido, "Temperature and pressure dependence of NMR frequencies in ferromagnetic Heusler alloys containing cobalt and manganese," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 70, pp. 265-267, 1987.
- [74] I. Galanakis, "Surface properties of the half-and full-Heusler alloys," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 6329, 2002.
- [75] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in solid state chemistry*, vol. 39, pp. 1-50, 2011.
- [76] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, p. 063001, 2012.
- [77] B. Nanda and I. Dasgupta, "Electronic structure and magnetism in half-Heusler compounds," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 7307, 2003.
- [78] B. Xu and M. Zhang, "Effects of structural change on half-metallicity of  $\text{CoMnZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ): A first-principle study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, pp. 939-944, 2011.
- [79] M. Zhang, X. Dai, H. Hu, G. Liu, Y. Cui, Z. Liu, J. Chen, J. Wang, and G. Wu, "Search for new half-metallic ferromagnets in semi-Heusler alloys  $\text{NiCrM}$  ( $M = \text{P, As, Sb, S, Se}$  and  $\text{Te}$ )," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 7891, 2003.
- [80] M. Zhang, Z.-H. Liu, H.-N. Hu, G.-D. Liu, Y.-T. Cui, G.-H. Wu, E. Brück, F. R. de Boer, and Y.-X. Li, "Half-metallic ferromagnetism in hypothetical semi-Heusler alloys  $\text{NiVM}$  ( $M = \text{P, As, Sb, S, Se, and Te}$ )," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, pp. 7219-7221, 2004.
- [81] E. Şaşıoğlu, L. Sandratskii, and P. Bruno, "Above-room-temperature ferromagnetism in half-metallic Heusler compounds  $\text{NiCrP}$ ,  $\text{NiCrSe}$ ,  $\text{NiCrTe}$ , and  $\text{NiVAs}$ : A first-principles study," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 063523, 2005.
- [82] M. A. Sattar, M. Rashid, M. N. Rasool, A. Mahmood, M. R. Hashmi, S. Ahmad, M. Imran, and F. Hussain, "Half-metallic ferromagnetism in new half-Heusler compounds: an ab initio study of  $\text{CrTiX}$  ( $X = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ )," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 29, pp. 931-938, 2016.
- [83] T. Malsawmtluanga and R. K. Thapa, "Ground state study of half-metallic ferromagnetism in the half-Heusler compound  $\text{GeKCa}$  using density functional theory," *AIP Conference Proceedings*, vol. 1536, pp. 1047-1048, 2013.

- [84] J. Chen, G. Gao, K. Yao, and M. Song, "Half-metallic ferromagnetism in the half-Heusler compounds GeKCa and SnKCa from first-principles calculations," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 10172-10178, 2011.
- [85] L. Beldi, Y. Zaoui, K. O. Obodo, H. Bendaoud, and B. Bouhafs, "d<sup>0</sup> Half-Metallic Ferromagnetism in GeNaZ (Z = Ca, Sr, and Ba) Ternary Half-Heusler Alloys: an Ab initio Investigation," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 33, pp. 3121–3132, 2020.
- [86] X.-P. Wei, Y.-D. Chu, X.-W. Sun, J.-B. Deng, and Y.-Z. Xing, "Stability, electronic, magnetic and pressure effect of half-Heusler alloys CNaCa and SiNaCa: A first-principles study," *Superlattices and Microstructures*, vol. 74, pp. 70-77, 2014.
- [87] M. Ahmad, G. Murtaza, R. Khenata, S. B. Omran, and A. Bouhemadou, "Structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of RbSrX (C, Si, Ge) half-Heusler compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 204-210, 2015.
- [88] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, and A. Chahed, "Half-metallicity in the half-Heusler RbSrC, RbSrSi and RbSrGe compounds," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 336, pp. 83-87, 2013.
- [89] R. Umamaheswari, M. Yogeswari, and G. Kalpana, "Ab-initio investigation of half-metallic ferromagnetism in half-Heusler compounds XYZ (X= Li, Na, K and Rb; Y= Mg, Ca, Sr and Ba; Z= B, Al and Ga)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 350, pp. 167-173, 2014.
- [90] A. Lakdja, H. Rozale, A. Chahed, and O. Benhelal, "Ferromagnetism in the half-Heusler XC<sub>3</sub>Ba compounds from first-principles calculations (X= C, Si, and Ge)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 564, pp. 8-12, 2013.
- [91] R. Umamaheswari, D. Vijayalakshmi, and G. Kalpana, "First-principles calculation of structural, electronic and magnetic properties of half-Heusler LiCaC and NaCaC compounds," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 448, pp. 256-259, 2014.
- [92] R. Benabboun, D. Mesri, A. Tadjer, A. Lakdja, and O. Benhelal, "Half-metallicity ferromagnetism in half-Heusler XCaZ (X= Li, Na; Z= B, C) compounds: an ab initio calculation," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp. 2881-2890, 2015.
- [93] T. Malsawmtluanga, B. Vanlalruata, and R. Thapa, "Investigation of half-metallicity of GeKMg and SnKMg by Using mBJ potential method," in *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, p. 012018.



- [94] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, and O. Benhelal, "Ab-initio study of half-metallic ferromagnetism in the  $\text{XC}_2\text{Sr}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{and Sn}$ ) half-Heusler compounds," *Superlattices and Microstructures*, vol. 74, pp. 146-155, 2014.
- [95] A. Lakdja, H. Rozale, A. Sayede, and A. Chahed, "Origin of ferromagnetism in the half-Heusler  $\text{XRbCs}$  compounds ( $\text{X} = \text{N}, \text{P}$  and  $\text{As}$ )," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 354, pp. 235-238, 2014.
- [96] S. D. Souza, R. Saxena, W. Shreiner, and F. Zawislak, "Magnetic hyperfine fields in Heusler alloys  $\text{CoYZ}$  ( $\text{Y} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ;  $\text{Z} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sn}$ )," *Hyperfine Interactions*, vol. 34, pp. 431-434, 1987.
- [97] S. Benatmane and B. Bouhafs, "Investigation of new d0 half-metallic full-Heusler alloys  $\text{N}_2\text{BaX}$  ( $\text{X} = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}$  and  $\text{Sr}$ ) using first-principle calculations," *Computational Condensed Matter*, vol. 19, p. e00371, 2019.
- [98] G. Yong-Chun, W. Xiao-Tian, and H. Rozale, "First principles study on d0 half-metallic properties of full-Heusler compounds  $\text{RbCaX}_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{and O}$ )," *Chinese Physics B*, vol. 24, p. 067102, 2015.
- [99] L. Zhang, X. Wang, H. Rozale, J.-w. Lu, and L.-y. Wang, "Prediction of d 0 Half-Metallic Properties in  $\text{CsMgS}_2$  Full-Heusler Compound from First-Principle Calculations," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 28, pp. 3701-3705, 2015.
- [100] L. Sun, "Investigation of New d 0 Half-metallic Heusler Alloy  $\text{LiCsN}_2$  Using First-Principle Calculations," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, pp. 1-6, 2018.
- [101] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, and O. Benhelal, "Half-metallic ferromagnetism in the full-Heusler compounds  $\text{KCaX}_2$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{N}, \text{and O}$ )," *Computational Materials Science*, vol. 69, pp. 229-233, 2013.
- [102] Y. Gao and X. Wang, "d0 half-metallicity of the bulk and surface (001) of full-Heusler alloy  $\text{RbSrN}_2$ : A first-principle study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 385, pp. 394-401, 2015.
- [103] J. Du, S. Dong, X. Wang, H. Zhao, L. Wang, and L. Feng, "First-principles study on the half-metallic properties of the d0 quaternary Heusler compounds:  $\text{KCaCBr}$  and  $\text{KCaCl}$ ," *AIP Advances*, vol. 6, p. 105308, 2016.
- [104] J. Du, S. Dong, Y.-L. Lu, H. Zhao, L. Feng, and L. Wang, "Half-metallic ferromagnetic features in d0 quaternary-Heusler compounds  $\text{KCaCF}$  and  $\text{KCaCCl}$ : A first-principles description," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 428, pp. 250-254, 2017.

- [105] K. Belkacem, Y. Zaoui, S. Amari, L. Beldi, and B. Bouhafs, "First-Principles Study of the New Half-Metallic Ferromagnetic Quaternary-Heusler Alloys NaXNO (X= Ca, Sr, Ba)," *Spin*, vol. 10, pp. 2050022-36, 2020.
- [106] S. Dong and H. Zhao, "Pressure-induced ferromagnetism in open structure alkali metals from first principles," *Applied physics letters*, vol. 100, p. 142404, 2012.
- [107] H. Nowotny and K. Bachmayer, "The compounds LiMgP, LiZnP und LiZnAs," *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, vol. 81, pp. 488-496, 1950.
- [108] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Physical Review*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [109] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev. A*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [110] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [111] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]," *Physical Review Letters*, vol. 78, pp. 1396-1396, 1997.
- [112] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, "Efficient linearization of the augmented plane-wave method," *Physical Review B*, vol. 64, p. 195134, 2001.
- [113] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, pp. 15-20, 2000.
- [114] K. Schwarz, P. Blaha, and S. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Molecular Physics*, vol. 108, pp. 3147-3166, 2010.
- [115] K. Schwarz and P. Blaha, "Solid state calculations using WIEN2k," *Computational Materials Science*, vol. 28, pp. 259-273, 2003.
- [116] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, and L. D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018.
- [117] L. De Broglie, "Recherches sur la théorie des quanta," Migration-université en cours d'affectation, 1924.
- [118] P. A. Dirac, "Quantum mechanics of many-electron systems," in *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1929, pp. 714-733.

- [119] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [120] E. Wigner, "On the Interaction of Electrons in Metals," *Physical Review*, vol. 46, pp. 1002-1011, 1934.
- [121] L. Hedin and B. I. Lundqvist, "Explicit local exchange-correlation potentials," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [122] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method," *Physical Review Letters*, vol. 45, pp. 566-569, 1980.
- [123] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, pp. 5048-5079, 1981.
- [124] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 13244-13249, 1992.
- [125] J. Perdew, *Electronic structure of solids' 91*: Akademie Verlag, Berlin, 1991.
- [126] J. P. Perdew and W. Yue, "Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation," *Physical Review B*, vol. 33, pp. 8800-8802, 1986.
- [127] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [128] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, pp. 6671-6687, 1992.
- [129] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 136406, 2008.
- [130] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Erratum: Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces [Phys. Rev. Lett. 100 , 136406 (2008)]," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 039902, 2009.
- [131] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, p. 226401, 2009.

- [132] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, p. 221101, 2006.
- [133] P. Haas, F. Tran, and P. Blaha, "Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals," *Physical Review B*, vol. 79, p. 085104, 2009.
- [134] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. 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," *Physical Review B*, vol. 24, pp. 864-875, 1981.
- [135] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Physical Review B*, vol. 41, pp. 7892-7895, 1990.
- [136] J. Slater, "Energy band calculations by the augmented plane wave method," *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, p. 35, 1964.
- [137] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [138] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [139] D. Koelling and G. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, p. 2041, 1975.
- [140] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, p. 661, 1979.
- [141] D. Singh, "Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 6388-6392, 1991.
- [142] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd," *Physical Review B*, vol. 44, pp. 7451-7454, 1991.
- [143] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Physical Review B*, vol. 42, pp. 8858-8863, 1990.
- [144] D. Singh and H. Krakauer, "*H*-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations," *Physical Review B*, vol. 43, pp. 1441-1445, 1991.
- [145] D. R. Hamann, "Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, pp. 662-665, 1979.
- [146] P. Blaha and K. Schwarz, "Electron densities and chemical bonding in TiC, TiN, and TiO derived from energy band calculations," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 23, pp. 1535-1552, 1983.
- [147] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry* vol. 18: Cornell University Press, 1960.

- [148] F. D. Murnaghan, "The Compressibility of Media under Extreme Pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, September 15, 1944 1944.
- [149] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 83, p. 195134, 2011.
- [150] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, "Improving the modified Becke-Johnson exchange potential," *Physical Review B*, vol. 85, p. 155109, 2012.
- [151] S. Chen, X. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Crystal and electronic band structure of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$  (X= S and Se) photovoltaic absorbers: first-principles insights," *Applied physics letters*, vol. 94, pp. 041903-041903-3, 2009.
- [152] D. J. Singh, S. S. A. Seo, and H. N. Lee, "Optical properties of ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ," *Physical Review B*, vol. 82, p. 180103, 2010.
- [153] D. J. Singh, "Structure and optical properties of high light output halide scintillators," *Physical Review B*, vol. 82, p. 155145, 2010.
- [154] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 13, pp. 5188-5192, 1976.
- [155] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, "Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations," *Physical Review B*, vol. 49, p. 16223, 1994.
- [156] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical Review*, vol. 56, p. 340, 1939.
- [157] A. Togo and I. Tanaka, "First principles phonon calculations in materials science," *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 1-5, 2015.
- [158] B. Kuchta, L. Firlej, and R. Eters, "An Influence of the Pressure on Metastability of the HCP Phase of Solid Nitrogen," in *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials*, ed: Springer, 2001, pp. 251-261.
- [159] A. H. Reshak and M. Jamal, "DFT calculation for elastic constants of orthorhombic structure within WIEN2K code: A new package (ortho-elastic)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 543, pp. 147-151, 2012.
- [160] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*: Clarendon Press, 1954.
- [161] R. Hill, "The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate," *Proceedings of the Physical Society. Section A*, vol. 65, p. 349, 1952.
- [162] 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*, vol. 45, pp. 823-843, 1954.

- [163] I. Frantsevich, F. Voronov, and S. Bokuta, "In IN Frantsevich," *Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook*, p. 60, 1983.
- [164] M. Respaud and J. Carrey, "Cours de Nanomagnétisme et Spintronique," ed: Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2009.
- [165] X. Wang, "Proposal for a new class of materials: spin gapless semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 156404, 2008.
- [166] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis, "Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 193903, 2013.
- [167] J. Kübler, "First principle theory of metallic magnetism," *Physica B+ C*, vol. 127, pp. 257-263, 1984.