

N° d'ordre :

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



UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
SIDI BEL ABBÈS

# ***THESE DE DOCTORAT***

*Présentée par*

BOURAS Farida

*Spécialité : Sciences physiques*

*Option : Physique et chimie des matériaux*

*Intitulée*

**Etude Ab-initio des propriétés magnétiques et thermiques de  
la structure électronique des alliages Heusler**

*Soutenue le : 28/03/2021*

*Devant le jury composé de :*

**Président :** Mr. BOUKLI HACENE Mohammed El Amine Professeur UDL - SBA.

**Examineurs :** Mr. ARBOUCHE Omar Professeur Université de Saida

Mr. RACHED Habib Professeur Université de Chlef

**Directeur de thèse :** Mr. BENTOUAF Ali Professeur Université de Saida

**Co-Directeur de thèse :** Mr. AMERI Mohammed Professeur UDL - SBA.

*Année universitaire : 2020 /2021*

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA)) Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali LIABES de SIDI BEL ABBES.

J'aurais voulu remercier toutes les personnes grâce auxquelles ce travail de thèse a été rendu possible. J'espère n'y oublier aucune d'entre elles...

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à Mr. Ali Bentouaf pour m'avoir proposée ce sujet de Thèse, pour m'avoir guidée pendant cette année, tout en m'accordant une liberté et une autonomie précieuse pour la réalisation de ce travail. Mes meilleurs vœux pour lui et sa famille.

Mes plus sincères remerciements vont également à Mr. AMERI Mohammed Professeur UDL – SBA et directeur du laboratoire d'accueil Physique et Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA), qui en agissant à titre de co-directeur et pour m'avoir acceptée dans son équipe.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au jury de thèse Mr. BOUKLI HACENE Mohammed El Amine Professeur UDL - SBA qui a accepté de présider mon jury et les rapporteurs Mr. ARBOUCHE Omar Professeur à Université de Saida et Mr. RACHED Habib M.C.A à Université de Chlef, qui ont accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier Sadok cherif Halima.

# *Dédicace*

Ce travail est dédié à celles et ceux qui m'ont donné le gout de la recherche, et qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours.

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

A la mémoire de mon père et de mes sœurs la miséricorde d'Allah sur eux.

À mes frères, à mes belle nièces et mes neveux et tous ceux qui partagent mes sentiments. Mon plus grand souhait dans cette vie, c'est de les voir toujours à côté de moi, en bonne santé, heureux et que la paix soit avec eux.

### Résumé (en Français) :

Nous avons effectué un calcul *ab initio* au sein d'une méthode nommée onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nous avons prédit les propriétés physiques des alliages Heusler  $Ru_2VGe_xSb_{1-x}$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) dans la structure  $L2_1$ . Nous avons calculé les propriétés magnétiques et structurales en utilisant l'approximation générale du gradient (GGA). L'approximation mBj (Modified Becke-Johnson) a été utilisée pour étudier la structure électronique de ces composés. Les résultats obtenus montrent que les constantes de réseau et les moments magnétiques de spin sont en accord favorable par rapport aux valeurs théoriques et aux données expérimentales. Les densités d'états calculées (DOS) de ces composés indiquent un comportement demi-métallique avec un réel écart pour les matériaux ternaires qui donne une polarisation de spin parfaite tandis que pour le quaternaire le DOS indique un caractère presque demi-métallique avec un pseudogap dans le spin minoritaire proche du niveau de Fermi  $E_F$ .

**Les mots clés :** FP-LAPW, Alliages Heusler, propriétés magnétiques, Spintroniques

### Abstract (en Anglais) :

We performed an *ab initio* calculation within a method named linearized augmented plane wave with a full potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). We predicted the physical properties of  $Ru_2VGe_xSb_{1-x}$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) Heusler alloys in  $L2_1$  structure. We computed the magnetic and structural properties using the general gradient approximation (GGA). The mBj scheme (Modified Becke-Johnson) was used to study the electronic structure of these compounds. The obtained results show that the lattice constants and the spin magnetic moments are in favorable agreement compared with theoretical values and experimental data. The computed densities of states (DOS) of these compounds indicate a half-metallic behavior with a real gap for the ternary materials which gives a perfect spin polarization while for the quaternary one the DOS indicate a nearly half-metallic character with a pseudogap in the minority spin close to the Fermi level  $E_F$ .

**Keywords :** FP-LAPW; Heusler compounds; Magnetic properties; Spintronics

### الملخص (بالعربية):

أجرينا عملية حسابية من البداية ضمن طريقة تسمى طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) والتي تركز على نظرية كثافة الدالية DFT. لقد توقعنا الخصائص الفيزيائية لسبائك هوسلر  $Ru_2VGe_xSb_{1-x}$  ( $x = 0$  و  $0.5$  و  $1$ ) في هيكل  $L2_1$ . قمنا بحساب الخواص المغناطيسية و البنيوية باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA). تم استخدام تقريب mBj (تعديل Becke-Johnson) لدراسة البنية الإلكترونية لهذه المركبات. تشير كثافة الحالات المحسوبة (DOS) لهذه المركبات إلى سلوك نصف معدني مع وجود فجوة حقيقية للمركبات الثلاثية مما يعطي استقطاباً مثاليًا للدوران بينما بالنسبة للمركبات الرباعية ، يشير DOS إلى طابع نصف معدني تقريباً مع فجوة زائفة في دوران الأقلية بالقرب من مستوى فيرمي  $E_F$ .

**الكلمات المفتاحية :** FP-LAPW ، سبائك هوسلر ، الخصائص المغناطيسية ، السبينترونكس



# *Table des matières*

Introduction générale .....	1
Références .....	5
<b>Chapitre I : Méthodes de calcul</b>	
I.1 Théorie de la fonctionnelle de densité .....	07
I.1.1 Equation de Schrödinger et ses approximations .....	07
I. 1.1.1 Introduction .....	07
I.1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer .....	08
I.1.1.3 Approximation de Hartree (des électrons libres) .....	08
I.1.1.4 Approximation de Hartree-Fock .....	10
I.1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité .....	12
I.1.2.1 Formulation de Hohenberg et Kohn .....	13
I.1.2.2 Equations de Kohn et Sham .....	15
I.1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation .....	16
I.1.3.1 Approximation de la densité locale .....	16
Gaz homogène d'électrons .....	17
Energie cinétique .....	17
Energie d'échange .....	18
Energie de corrélation .....	18
I.1.3.2 Approximation des gradients généralisés .....	19
I.1.3.3 Approximation de la densité de spin locale LSDA .....	19
I.1.3.4 Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ) .....	20
I.1.4 La self-consistance dans le calcul de la DFT .....	21
I.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées .....	24
I.2.1. Introduction .....	24
I.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées .....	24
I.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	25
I.2.2.2. Principe de la méthode LAPW .....	27
Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW .....	29
I.2.2.3. Développement en orbitales locales .....	29
I.2.2.3.1. La méthode LAPW+LO .....	29

I.2.2.3.2. La méthode APW+lo .....	30
I.2.3. Le concept de la méthode FP-LAPW .....	31
I.2.4 Code de calcul Wien2k .....	32
I.2.4.1. Initialisation .....	33
I.2.4.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) .....	33
I.2.4.3. Détermination des propriétés .....	34
Références .....	36

## **Chapitre II : Généralités sur la Spintronique et les alliages Heusler**

II.1. L'électronique de spin .....	39
II.1.1 Introduction .....	39
II.1.2 Domaine d'application de la spintronique .....	40
II.1.3.Polarisation en spin .....	40
II.1.4. Les demi-métaux .....	41
II.2.Les Alliages d'Heusler : matériaux magnétiques prometteurs pour l'électronique de spin .....	41
II.2.1.Introduction .....	41
II.2.2. Structure cristalline .....	43
a-Les alliages Full Heusler .....	44
b-Les alliages Half-Heusler .....	44
.Les alliages d'Heusler quaternaires .....	45
II.2.3. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers .....	45
II.2.4.La règle Slater-Pauling .....	46
II.3. Les différents formes de magnétisme .....	47
II.3.1. Introduction .....	47
II.3.2. Présentation de quelques types de comportement magnétique .....	48
II.3.2.1 Diamagnétisme .....	48
II.3.2.2- Paramagnétisme .....	49
II.3.2.3 Antiferromagnétisme .....	50
II.3.2.4 Ferromagnétisme .....	51
II.3.2.5 Ferrimagnétisme .....	51
Références .....	53

## Chapitre III : Résultats et discussion

III.1.Introduction .....	57
III.2. Détails de calcul .....	57
III.3. Propriétés structurales .....	58
Énergie de formation .....	63
III.4. Les propriétés électroniques .....	64
III.4.1. Structures de bandes .....	64
III.4.2.Densité d'états électronique .....	69
III.5.Propriétés magnétiques .....	74
III.6.Propriétés élastiques .....	76
- Module de cisaillement .....	79
- Module de Young .....	79
- Coefficient de poisson .....	80
- Paramètre d'anisotropie .....	80
III.7.Propriétés thermiques .....	82
- Température de Debye .....	86
- Capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) .....	87
- Coefficient de dilatation thermique .....	89
Références .....	91
Conclusion générale .....	96

# *Nomenclature*

Abréviations les plus couramment utilisés :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local density approximation)

GGA : Approximation de gradient généralisée (Generalised gradient approximation)

mBj : Approximation de Becke-Jonshon modifiée (Modified Becke-Johnson)

FP-LAPW : Onde plane augmentée linéarisée- potentiel complet (Full-potential linearized Augmented plane wave)

LAPW : Onde plane augmentée linéarisée (Linearized augmented plane wave)

PAW : Pseudo-potentiel et onde augmentées (Projector augmented wave)

PP : Pseudo- potentiel (Pseudo potentiel)

$E_F$  : Niveau de Fermi (Fermi level)

DOS : Densité d'états (Density states)

$E_{xc}$  : Energie d'échange-correlation (Exchange-correlation energy)

FM : Ferromagnétique

AFM : Antiferromagnétique

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS : Kohn et Shan

MT : Muffin-tin

## *Liste des figures*

<b>Figure (I.1) :</b> Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système .....	22
<b>Figure I.2 :</b> Potentiel « Muffin-Tin » (MT) .....	25
<b>Figure I.3 :</b> (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet .....	32
<b>Figure I.4 :</b> La structure du programme Wien2k .....	35
<b>Figure. II.1 :</b> présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : non magnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C) .....	41
<b>Figure II.2 :</b> Structure cristalline des alliages full-Heusler $X_2YZ$ ordonnés et classification Périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler .....	43
<b>Figure II.3 :</b> Structure cristalline de Full Heusler alliage $X_2YZ$ (a) et de Half Heusler alliage $XYZ$ (b) .....	44
<b>Figure II.4 :</b> (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d) .....	45
<b>Figure II.5 :</b> Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur .....	46
<b>Figure II.6 :</b> (a)Variations sous champ magnétique H de l'aimantation M, (b)Variation thermique de la susceptibilité magnétique $\chi$ en fonction de la température T	49
<b>Figure II.7 :</b> Paramagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$ ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ .....	50
<b>Figure II.8 :</b> Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation $M(H)$ ;(c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température $\chi(T)$ .....	50
<b>Figure II.9 :</b> Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_1 < T_c < T_2 < T_3$ ) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée .....	51
<b>Figure II.10 :</b> Ferrimagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_1 < T_c < T_2$ ) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation	

thermique de l'aimantation spontanée .....	52
<b>Figure.III.1:</b> Structure cristalline des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ .....	60
<b>Figure.III.2 :</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ .....	62
<b>Figure III.3 :</b> Illustration de la première Zone de Brillouin d'un réseau cfc : W ( $1/2 \ 1/4 \ 3/4$ ), L ( $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ ), $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$ , X ( $1/2 \ 0 \ 1/2$ ) et K ( $3/8 \ 3/8 \ 3/4$ ) .....	65
<b>Figure III.4 :</b> Structure de bandes des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ en utilisant l'approximations GGA .....	67
<b>Figure III.5 :</b> Structure de bandes des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ en utilisant l'approximation mBJ .....	69
<b>Figure.III.6:</b> Densité d'états partielle et total des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ en utilisant l'approximation GGA .....	72
<b>Figure.III.7:</b> Densité d'états partielle et total des composés $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ en utilisant l'approximation mBj .....	74
<b>Figure III.8 :</b> Variation de la température de Debye par rapport à la température pour différentes pressions pour les composés $Ru_2VGe$ et $Ru_2VSb$ .....	87
<b>Figure III.9 :</b> Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour les composés $Ru_2VGe$ et $Ru_2VSb$ .....	88
<b>Figure III.10 :</b> Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour les composés $Ru_2VGe$ et $Ru_2VSb$ .....	90

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau III.1</b> : Les valeurs des RMT pour les différents atomes Ru, V, Ge et Sb . . . . .	58
<b>Tableau. III.2</b> : Les paramètres de maille d'équilibre $a$ (Å), le module de compression $B$ (Gpa), la dérivée du module de compression $B_0'$ et l'énergie de formation $E_f$ (eV) par unité de formule pour $Ru_2VGe$ , $Ru_2VSb$ et $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$ . . .	63
<b>Tableau III.3.</b> Les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques partiels en $\mu B$ pour les alliages $Ru_2VGe_{1-x}Sb_x$ ( $x = 0, 0.5$ et $1$ ) par les approximations GGA et mBj . . . . .	76
<b>Tableau III.4</b> : Propriétés élastiques calculées des composés $Ru_2VZ$ ( $Z = Ge$ et $Sb$ ) . . .	82

# Introduction



## **Introduction générale :**

Les progrès technologiques et industriels dépendent fortement de l'état d'avancement des matériaux. La science des matériaux englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels les polymères, les matériaux composites et les semi-conducteurs. Un intérêt particulier est porté aux semi-conducteurs à cause de leur utilisation dans certaines applications : électronique, énergie solaire .... etc. Récemment, il y a un intérêt considérable pour les semi-conducteurs II-VI et leurs alliages dû à leur application dans les appareils photovoltaïques, comme cristaux électro-optiques et opto-électroniques et de leur application à la réalisation récente de diodes lumière.

L'électronique conventionnelle est basée sur l'exploitation des charges électriques en contrôlant le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. L'électron, en plus sa masse et sa charge, possède aussi un moment magnétique, appelé spin. Pendant longtemps, les charges et les spins ont utilisés séparément. La spintronique (électronique de spin) est un domaine qui associe le contrôle de courant de spins et de charges. Celle-ci concerne les spins des électrons de conduction un degré de liberté supplémentaire dans les dispositifs intégrables au contraire des dispositifs électroniques.

La spintronique est un domaine des nanosciences qui a vu le jour grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 [1,2] , leur spin est aussi pris en considération pour agir sur la mobilité des électrons par Mott [3] en 1936 et ouvrir un champ d'application sur la miniaturisation des systèmes de stockage et la détection de l'information [4] . C'est une technique, qui contrairement à l'électronique classique, exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

L'électronique classique repose sur une des propriétés de l'électron, la charge électrique. Cependant, cette électronique se heurte à des problèmes de miniaturisation, puisqu'il existe une limite physique qu'il n'est pas possible de franchir sans repenser le concept de cette électronique. L'exploitation de la seconde propriété de l'électron, le spin, va permettre de surpasser cette limite tout en conservant le fondement de la technique de l'électronique classique.

Aujourd'hui, les applications principales de la spintronique promettent des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique. Un matériau peut être classifié selon ses caractéristiques soit physiques, mécaniques ou chimiques...etc. Pour l'étude des propriétés d'un matériau on distingue trois types de méthodes, le premier est la méthode empirique (expérimentale), c'est un outil ancien valable consiste à tester par des expériences la validité d'une hypothèse pour lui confirmer ou infirmer, l'expérience permet d'obtenir des données nouvelles, qualitatives ou quantitatives.

La deuxième méthode est la méthode semi-empirique qui nécessite à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

La troisième est les méthodes *ab-initio*, elles consistent à étudier les résultats son réaliser de l'expérience réellement mais par des dispositifs (l'ordinateur) et avec des code spéciaux.

La simulation permet aujourd'hui d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié. Les méthodes *ab-initio* ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc... même pour des systèmes très larges. Le caractère prédictif des simulations quantiques permet de proposer de nouveaux matériaux qui peuvent être plus tard synthétisés expérimentalement [5].

Dans se travail, on a réalisé les résultats par la méthode *ab-initio* avec le code Wien2k, qui est reposé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Les alliages Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement, étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, et nous intéresseront dans le cadre de cette thèse du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin. Depuis la prédiction de la demi-métallicité de certains membres de cette famille dans les années 80, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à

prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique. Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une grande température de Curie ( $> 900$  K), une forte polarisation en spin au niveau de Fermi ( $> 90\%$ ), un grand moment magnétique ( $> 4 \mu\text{B}$  par formule unité), ainsi qu'un faible coefficient d'amortissement de Gilbert ( $< 1 \times 10^{-3}$ ). Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages d'Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences.

Plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs *ab-initio*, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintronique commerciales, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie, ce qui leur confère une réponse élevée lors d'une interaction avec une onde hyperfréquence ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Tandis que les composés à base des métaux de transition 4d sont rarement étudiés. Il n'y a que peu de résultats publiés sur les composés Heusler à base de Ruthénium (Ru). En fait, Gotoh et al. [6] et Kanomata et al. [7], ont étudié les propriétés magnétiques de  $\text{Ru}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$  et  $\text{Sb}$ ) par les rayons X et l'analyse magnétique et ils ont constaté que ces composés présentent un comportement antiferromagnétique. Okada et al. [8] ont synthétisé les composés  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{CrSn}$  et ils ont trouvé que  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  est un antiferromagnétique avec température de Néel  $T_N = 13^\circ\text{K}$  et que  $\text{Ru}_2\text{CrSn}$  présente un comportement verre de spin en dessous de  $7^\circ\text{K}$ . Les propriétés électroniques et magnétiques de certains de ces alliages ont été également étudiées théoriquement. À l'aide d'un calcul *ab-initio*, Ishida et al. [9], ont prédit l'ordre antiferromagnétique dans les composés  $\text{Ru}_2\text{MnZ}$ . Les travaux réalisés durant cette thèse ont eu pour but d'étudier, par un calcul *ab-initio*, l'influence d'échange et de corrélation sur les propriétés électromagnétiques, élastiques et thermiques des composés Heusler à base de Ruthénium :  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  ( $Z = \text{Ge}$  et  $\text{Sn}$ ) et leur alliage  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  par l'approximation du gradient généralisé GGA et l'approximation de Becke-Jonsson modifiée mBj

L'intérêt des techniques de calcul ab-initio pour la compréhension des résultats expérimentaux n'étant plus à démontrer, nous avons choisi d'effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité pour répondre aux diverses questions se posant autour des alliages d'Heusler.

Le contenu de cette thèse est organisé en trois parties principales. Le premier chapitre débute par la description de formalisme de calcul des propriétés structurales et électroniques basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec une petite description du code Wien2k qui est son implémentation. Le second chapitre est consacré à la présentation de la spintronique, généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés.

Les résultats et leurs interprétations sont traités au troisième chapitre, ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles. Enfin on termine cette étude par une conclusion générale et des perspectives.

**Références :**

- [1] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas. Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
- [2] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, Phys. Rev. B 39 (1989) 4828.
- [3] N.F. Mott, Proc. Roy. Soc. A 153 (1936) 699.
- [4] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow Appl.Phys. 55, (1984) 2151
- [5] X. Blase, J-C. Charlier, A. De Vita, R. Car et al, Phys. Rev. Lett. 83, (1999) 5078.
- [6] M.Gotoh, M.Ohashi, T.Kanomata and Y.Yamaguchi, Physica B 306-308 (1995) 213-214.
- [7] T. Kanomata, M. Kikuchi, H. Yamauchi, Journal of Alloys and Compounds 414 (2006) 1-7.
- [8] H.Okada et al. App. Phys.Lett. 92, (2008) 062502.
- [9] S. Ishida, S. Kashiwagi, S. Fujii, and S. Asano, Physica B 140, (1995) 210.

# Chapitre I

## Méthodes de calcul

## I.1 Théorie de la fonctionnelle de densité

### I.1.1 Equation de Schrödinger et ses approximations

#### I. 1.1.1 Introduction :

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 donc il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

Où :  $E$  est l'énergie totale du système

$\Psi$  sa fonction d'onde (fonction propre)

$\hat{H}$  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).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.2)$$

$$\hat{T}_n = \sum_I^N -\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_{J \neq I}^N \frac{e^2}{|R_I - R_J|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^N \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

L'équation (I.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec  $\hat{H}$  s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon

exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons  $N$ , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs  $N$  coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de  $3N$  variables.

### I.1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1] (on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons). A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénéré.

Dans l'approximation adiabatique l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (1.3)$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

### I.1.1.3 Approximation de Hartree (des électrons libres) :

Cette approximation, également connue sous le nom du champ moyen, consiste à réduire le problème de  $N$  électrons en interaction à un problème de  $N$  électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à  $N$  corps  $\Psi(\mathbf{r})$  est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule  $\Psi_i(r_i)$  :



$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (1.4)$$

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

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

L'approche développée par Hartree [3, 4] consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif de Hartree  $V^H$  agissant sur chaque électron.

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[ -\nabla_i^2 + V_i^H + V_i^{ext}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.5)$$

Où maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg ( $\hbar = 2m = e^2 = 1$ ). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{n_i(r')}{|r - r'|} dr' \quad (1.6)$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(r) = 4\pi n_i(r) \quad (1.7)$$

Et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (1.8)$$

Avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j(r)|^2 \quad (1.9)$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron  $i$  sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ( $j \neq i$ ) dans la définition de  $n_i(r)$ . Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron

avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai  $n(r)$  et calculer le potentiel  $V^H(r)$  en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loin de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree  $\Psi(r)$  viole ce principe.

#### I.1.1.4 Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [5] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [5], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi_{e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1)\psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1)\psi_2(r_2\sigma_2) & \ddots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & & \\ \psi_N(r_1\sigma_1)\psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{pmatrix} \quad (1.10)$$

Où  $r$  et  $\sigma$  sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes à un électron. Ce sont les paramètres de la procédure variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés à résoudre encore une équation d'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[ -\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^x(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (1.11)$$

Où  $V_i^H(r)$  et  $V_i^{ext}(r)$  sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme  $V_i^x(r)$  est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde  $\psi_i(r)$  comme suit :

$$V_i^x(r)\psi_i(r) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (1.12)$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [6], où une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixés. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant où des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [7] pour

résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité  $n(r)$  :

$$V_x(r) = -6\alpha \left[ \frac{3n(r)}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

Où  $\alpha$  est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés à ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle est devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

### I.1.2 Théorie de la fonctionnelle de densité :

Résoudre l'équation de Schrödinger avec  $N$  électrons doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique  $\rho$  et l'énergie totale du système exactement.

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree. L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créés les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

### I.1.2.1 Formulation de Hohenberg et Kohn

En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [8] ont formulés deux Théorèmes de base du DFT : Pour un système de  $N$  électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré.

1. Le potentiel externe  $V_{ext}$  est déterminé uniquement par la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental, avec une constante additive.
2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique  $n(r)$  de l'état fondamental.

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental  $n(r)$  détermine complètement l'hamiltonien du système. Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'hamiltonien connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de  $N$  électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c.-à-d., la densité  $n(r)$ .

Le deuxième théorème permet de déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel.

L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel  $V_{ext}$  externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (1.14)$$

Où :

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (1.15)$$

Est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme  $T[n]$ , étant l'énergie cinétique et le second terme  $V^{ee}[n]$ , la répulsion coulombienne. La fonctionnelle  $F[n]$  est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour  $F[n]$ , elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles.

En minimisant  $E[n]$  avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (1.16)$$

N étant le nombre total d'électrons, ce qui donne l'énergie totale et la densité  $n$  de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle  $F$  n'est pas connu.

Kohn et Sham [9] ont suggérés l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle  $F[n]$  est alors :

$$F[n] = T_0[n] \quad (1.17)$$

Et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V_{eff}(r)n(r)dr \quad (1.18)$$

Pour le système original en interaction (Eq. I.15) la fonctionnelle  $F[n]$  est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dûs aux interactions électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n] \quad (1.19)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation  $E_{xc}[n]$  qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du côté droit est le terme classique de Hartree  $V^H$ . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \\ &= T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)dr + E_{xc}[n]] \end{aligned} \quad (1.20)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (1.21)$$

Où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est  $N$ . L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_o[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (1.22)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{XC}(r) \quad (1.23)$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}$  est défini par :

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n(r)} \quad (1.24)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule

$$H_{KS}\psi_i(r) = \left[ -\Delta_i + V_i^{eff}(r) \right] \psi_i = E_i \psi_i(r) \quad (1.25)$$

du système fictif, on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (1.26)$$

### I.1.2.2 Equations de Kohn et Sham :

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables à celles de Hartree que nous savons résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, le principe des valeurs propres  $\epsilon_i$  et les vecteurs propres  $\psi_i$  ne devraient pas être considérés comme des excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Walter Kohn et Lu Sham [9] (1965), ont introduit un développement qui consiste à remplacer le problème interactif original en un auxiliaire fictif, non interactif. L'état fondamental est le déterminant de Slater formé par les N orbitales  $\psi_i$  des électrons et dont la densité électronique est la même que celle de vrai système d'électrons en interactions.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale  $E[n]$  de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \epsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' - \int n(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[n] \quad (1.27)$$

Où les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactes on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup de systèmes, il y a d'autres, qui sont corrélés où il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

### I.1.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'étude d'un solide peut être ramenée à la résolution d'équation de Kohn et Sham. Ce schéma idéal souffre toutefois d'un défaut majeur : on ne connaît pas la fonctionnelle d'échange-corrélation. Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

#### I.1.3.1 Approximation de la densité locale :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici, traite le problème d'un système d'électrons en interaction exact. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge  $n(r)$  varie lentement en fonction de  $r$ . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [9], par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r))dr \quad (1.28)$$

Où  $\epsilon_{xc}(n)$  est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité  $n$ .

L'énergie  $\epsilon_{xc}[n]$  peut être scindée en deux contributions :



$$E_{xc}[n] = E_x + E_c \quad (1.29)$$

Avec  $E_x[n]$  l'énergie d'échange et  $E_c[n]$  l'énergie de corrélation.

### Gaz homogène d'électrons :

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [10] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique  $n(r)$  est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système près, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En faite le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons.

La suite, on va donner les différentes expressions des énergies, cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme  $n$ .

#### • Energie cinétique :

Soit  $N = nv$  le nombre d'électrons dans un cube de volume  $v$ . Ces électrons occupent les  $N$  basses orbitales de Kohn et Sham, c.-à-d., ceux pour lesquelles  $k < k_F$  :

$$N = 2 \frac{v}{(2\pi)^2} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = v \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (1.30)$$

Où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_f^3}{2\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (1.31)$$

Avec  $r_s$  le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron au moyenne. L'énergie cinétique est donc

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_f^3}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (1.32)$$

• **Energie d'échange :**

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = -\frac{3}{4\pi} k_f = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (1.33)$$

• **Energie de corrélation :**

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron  $e_c(n)$  d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

- À haute densité ( $r_s \rightarrow 0$ ) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (1.34)$$

Déterminée par la théorie des perturbations de  $N$  corps [11]. Les deux constantes positives  $c_0 = 0.031091$  [9] et  $c_1 = 0.046644$  [12] sont connues.

- À faible densité ( $r_s \rightarrow \infty$ ) : l'énergie de corrélation est [13] ;

$$e_c(n) \rightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (1.35)$$

Les constantes  $d_0 = -9/10$  et  $d_1$  peuvent être estimées par l'énergie électrostatique de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (I.31) et (I.32) est [14] :

$$e_c(n) = -2c_0 (1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[ 1 + \frac{1}{2c_0 (\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (1.36)$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) \quad (1.37)$$

$$\beta_2 = 2c_0 \beta_1^2 \quad (1.38)$$

Les coefficients  $\alpha_1= 0.21370$ ,  $\beta_3= 1.6382$ , et  $\beta_4= 0.49294$  sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [15] pour  $r_s= 2, 5, 10, 20, 50$  et  $100$ .

### I.1.3.2 Approximation des gradients généralisés :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les 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, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla \rho(r)] d^3r \quad (1.39)$$

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

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [16], et Perdew et al. (1996) [17]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [18] et Perdew [19].

### I.1.3.3 Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)) dr \quad (1.40)$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.41)$$

$E_{xc}$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de Corrélation  $E_{xc}[\rho]$  s'écrit :

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (1.42)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

#### I.1.3.4 Approximation de Becke-Jonshon modifiée (mBJ) :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [20] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [21], tandis que, cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que la LDA et la PBE (la version du GGA pour les solides). Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson sous la forme :

$$v_{xc}^{mBj}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (1.43)$$

Avec :  $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité électronique.

$t_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$  : est la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha sont fait partie des méta-GGA).

$$v_{x;\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[ 1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{-X_\sigma(r)} \right] \quad (1.44)$$

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$  : est le potentiel de Becke-Roussel. [22] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. L'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Le terme  $X_\sigma$  dans l'équation (1.44) a été déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla \rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$ ; tandis que le terme  $b_\sigma$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma = \left[ \frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.45)$$

Le potentiel de Becke-Roussel [22] proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater utilisé dans Becke et Johnson pour le cas des atomes qu'ils sont quasiment identiques. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre  $c$  dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [20] Ce paramètre a été choisi pour dépendre

linéairement de la racine carrée de la moyenne  $\frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

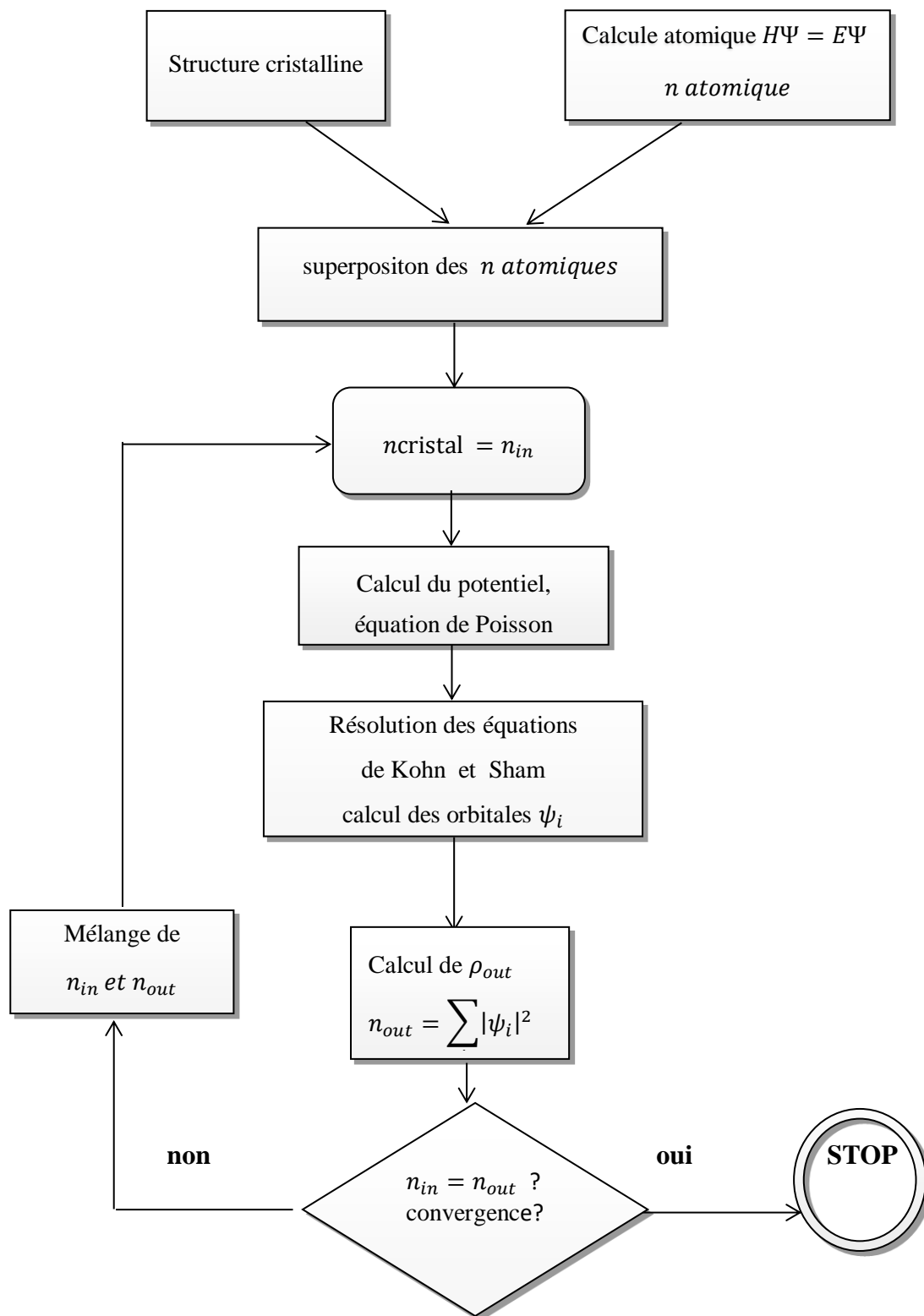
La forme proposée pour  $c$  est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.46)$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres ajustables ( $\alpha=-0.012$  (sans dimension) et  $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$ ) et  $V_{cell}$  est le volume de la maille élémentaire

#### I.1.4 La self-consistance dans le calcul de la DFT :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self-consistent field). La procédure habituelle est d'écrite sur le schéma de la figure (I.1). Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques).



**Figure (I.1) :** Schéma général de la procédure d'autocoherence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique dont la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle  $n_{in}$ , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de  $n_{in}$ , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. 1.24), à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique  $n_{out}$ . On compare ensuite  $n_{in}$  à  $n_{out}$ . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau  $n_{in}$  en mélangeant  $n_{in}$  et  $n_{out}$  et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$n_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)n_{in}^n + \alpha n_{out}^n \quad (1.47)$$

Où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où  $\alpha$  est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure a de fait convergé quand  $n_{out}$  est égal à  $\rho_{out}$ . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

## **I.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées :**

### **I.2.1. Introduction :**

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent 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 *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [23,24], utilisable, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [24], [25] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [26] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [27], [28] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [29] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

### **I.2.2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées :**

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [27], [30], [31]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

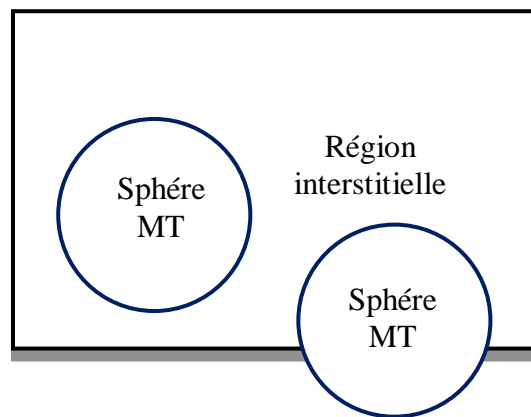


### I.2.2.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

L'élaboration de la méthode APW (Augmented Plane Wave) est basée sur l'observation de Slater [29]. Il introduisit en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R\alpha$  et entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde 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 I.2).



**Figure I.2 :** Potentiel « Muffin-Tin » (MT)

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \mathbf{I} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in \mathbf{S} \end{cases} \quad (2.1)$$

Où  $R\alpha$  est le rayon de la sphère MT,  $\Omega$  le volume de la cellule,  $C_G$  et  $A_{lm}$  les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ .

La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2.2)$$

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin et  $E_l$  l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (2.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît au limite de sphère [29] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.3) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. 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 la symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(\mathbf{r})$  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. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (2.4)$$

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 (2.4). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [32] et par Andersen [29]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

### I.2.2.2. 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  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (2.5)$$

Les fonctions d'onde augmentées deviennent, ainsi, les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.6)$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  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  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(r) + O((E - E_l)^2) \quad (2.7)$$

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 FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions 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  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas.

## Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points.

➤ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation, tandis que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.

➤ Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non-découpage des ondes planes et les orbitales locales.

➤ Les fonctions de base de la méthode LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle, par contre dans la méthode APW, le paramètre d'énergie est prié fixe au lieu d'être variationnel.

➤ Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit ainsi la convergence est rapidement atteinte.

### I.2.2.3. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [29]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [31,32] et les métaux de transition [33,34]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui du cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

#### I.2.2.3.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une

troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [30] a donné ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.8)$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont pris en considération et non pas que les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

#### 1.2.2.3.2. La méthode APW+lo :

La méthode LAPW+LO [35] utilise un nouveau genre de fonctions de base qui sont des orbitales locales « LO »

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [36] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une

énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres.

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

- Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k).r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.9)$$

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[ A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.10)$$

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 [37].

### I.2.3. Le concept de la méthode FP-LAPW :

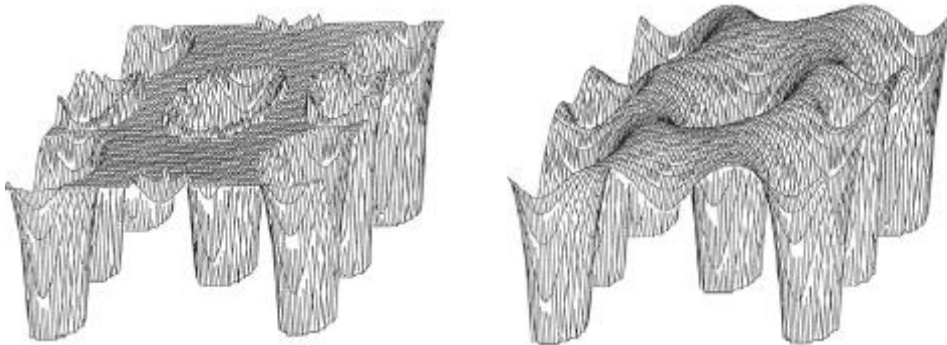
La FP-LAPW combine le choix de groupe de base de LAPW avec le traitement complet du potentiel et de la densité de charge [8].

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [38] aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel (figure : I.3) 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 « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.11)$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r \in I \\ \sum_{lm} Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (2.12)$$



**Figure I.3** : (a)- Potentiel muffin-tin. (b)- Potentiel complet.

#### I.2.4 Code de calcul Wien2k :

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code Wien , ce code est un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [39], qui a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [40], les minéraux [41], les surfaces des métaux de transition [42], les oxydes non ferromagnétiques [43], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [44]. Il existe plusieurs versions du code Wien dont le Wien97 [45] qui a été par la suite



amélioré pour la version Wien2k [46]. L'organigramme du code Wien2k est représenté schématiquement dans la Figure II.4, notant que les différents programmes indépendants qui comprennent le code Wien sont liés par le C-SHELL SCRIPT, où ils peuvent être exécutés, en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul se résume en trois étapes :

#### **I.2.4.1. Initialisation :**

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), tel que 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 exécutés tel que: NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi de déterminer le rayon atomique des sphères. LSTART : il permet de générer les densités atomiques, aussi il définit 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 k-points dans la première zone de Brillouin. DSART : il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

#### **I.2.4.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :**

Dans cette étape, les énergies et les densités électroniques de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont : LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité électronique. LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres. LAPW2: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi. LCORE: il calcule les états et les densités électroniques de cœur. MIXER: il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

**I.2.4.3. Détermination des propriétés :**

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



**Références:**

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 1927, p 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 1928, p 89.
- [3] J.Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules", New York : Cambridge university press(2006).
- [4] D.frenkel, "Introduction to Monte Carlo Methods", John von Neumann Institute for Computing (2004).
- [5] V. Fock, *Z. Physik* 61, 1930, p 126.
- [6] C. F. Bender and E. R. Davidson, *Phys. Rev.* 183, 1969, p 23.
- [7] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 1951, p 385.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (B), 1964, p 864.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (A), 1965, p 1133.
- [10] P. Fulde, *Electron cCorrelations in Molecules and Solids*, Springer, Berlin, 1993.
- [11] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106, p 364, 1957.
- [12] L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 18, p 71, 1966.
- [13] R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, *J. Math.Phys.* 1, p 395, 1960. p 566
- [14] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, p 13244, 1992.
- [15] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1980, p 566.
- [16] J. P. Perdew , J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671 (1992).
- [17]J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [18]J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986).
- [19]J. P. Perdew in '*Electronic Structure of Solids*', Academie Verlag, Berlin, 11(1991).
- [20] F.Tran, P.Blaha and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter*, 19, pp. 196208 (1–8) (2007).
- [21] A.D.Becke and E.R.Johnson, *J. Chem. Phys*, 124, pp. 174101 (1–13) (2006).
- [22] A.D.Becke and M.R. Roussel, *Phys. Rev, A*39, pp. 3761-3767 (1989).
- [23] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, 555(1928).
- [24] J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).

- [25] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [26] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [27] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [28] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [29] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [30] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [31] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [32] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [33] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [34] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [35] E. Wigner, , Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [36] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [37] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [38] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [39] P.Blaha, K.Schwarz and R.Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, Vienna(1993) .
- [40] K.Schwarz, C.Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev, B42, pp. 2051-2061 (1990).
- [41] B.Winkler, P.Blaha, K. Schwarz, American. Mineralogist, 81, pp. 545-549 (1996).
- [42] B.Kohler, P.Ruggerone, S.Wilke and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, pp. 1387-1390 (1995).
- [43] X.G.Wang, W.Weiss, Sh. K.Shaikhutdinov, M.Ritter, M.Petersen, F.Wagner, R. Schlögl and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, pp. 1038-1840 (1998).
- [44] P.Dufek, P.Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett, 75, pp. 3545-3548 (1995).
- [45] P.Blaha, K. Schwarz, P. Dufek and J. Luitz, WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [46] P.Blaha, K.Schwarz, G.Madsen, D.Kvasnicka and J.Luitz, WIEN2K, Technical University, Vienna, (2008).

# **Chapitre I**

**Généralités sur la Spintronique  
et les alliages Heusler**

## II.1. L'électronique de spin :

### II.1.1 Introduction :

La spintronique (ou électronique de spin) est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Elle est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information, elle est née en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué. Il est important de revenir sur cette découverte qui a été la première utilisation de la polarisation en spin des électrons dans le cadre de l'électronique, c'est-à-dire du transport de charge. Elle exploite la propriété quantique de spin des électrons, est la manipulation de l'orientation de l'aimantation dans des dispositifs par une excitation externe tel qu'un champ magnétique, cette influence, d'abord suggéré par Motte en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [1].

D'autre part, ces dernières années le retournement de l'aimantation par courant polarisé en spin, en utilisant le couple de transfert de spin, a été mis en évidence. Dans ce mode de retournement à base de transfert de spin, la densité de courant est proportionnelle à la constante d'amortissement de Gilbert et inversement proportionnelle à la polarisation en spin. Le développement de la spintronique nécessite par conséquent l'utilisation de matériaux à forte polarisation en spin et ayant de faibles coefficients d'amortissement. Les demi-métaux, caractérisés par un taux de 100% de polarisation en spin au niveau de Fermi (Figure I.1) présentant ainsi une faible résistance pour un type de spin et une grande résistance pour l'autre type de spin, possèdent donc un énorme potentiel pour être utilisés dans les composants spintroniques comme la logique magnétique et les mémoires magnétiques à accès aléatoires (MRAM). Ces matériaux sont donc des sources idéales pour les courants fortement polarisés en spin permettant de réaliser des taux de magnétorésistance très élevés, une faible densité de courant de retournement d'aimantation dans les dispositifs à base de transfert de spin, et pour une injection efficace de spin dans les semiconducteurs. Les alliages Heusler sont des matériaux prometteurs pour les applications spintroniques, parce qu'un certain

nombre d'entre eux ont généralement des températures de Curie très élevées [2] et offrent donc une possibilité de posséder le caractère demi-métallique même à température ambiante.

### II.1.2 Domaine d'application de la spintronique :

L'application de la spintronique la plus utilisée industriellement et c'est ce que l'on appelle une vanne de spin. En prenant les applications principales :

- Les disques durs actuels : c'est le premier fait d'arme de la spintronique.
- Des capteurs très sensibles : c'est un domaine d'application évident.
- MRAM : (Magnetic Random Access Memory) C'est le paradis de la spintronique en raison du progrès intrinsèque qu'elle apporte, comme du volume colossal du marché que représentent les mémoires.
- Les composants radiofréquence : c'est un domaine que l'électronique du spin va bouleverser. En effet, la spintronique se prête à réaliser des circuits résonnants se comportant comme une antenne [3].

### II.1.3. Polarisation en spin :

La Polarisation est un moyen de comprendre et d'identifier certaines propriétés électroniques et pour des raisons scientifiques et technologiques, il est important de pouvoir mesurer directement et facilement la polarisation des spins  $P(E_F)$  au niveau d'énergie de Fermi d'un matériau candidat. Cette tâche n'est pas facile expérimentalement [4], surtout pour un composé ferromagnétique avec ses bandes étroites « d » polarisées partiellement ou complètement et les large bandes « s » moins polarisées, hybridées avec les bandes « d ». Ca nécessite une technique spectroscopique qui peut discriminer entre les électrons de spin-up et spin-down au niveau Fermi comme la spectroscopie de photoémission à spin polarisé. Sa formule est directement liée avec des densités d'états électroniques DOS dépendantes des spins par l'expression suivante :

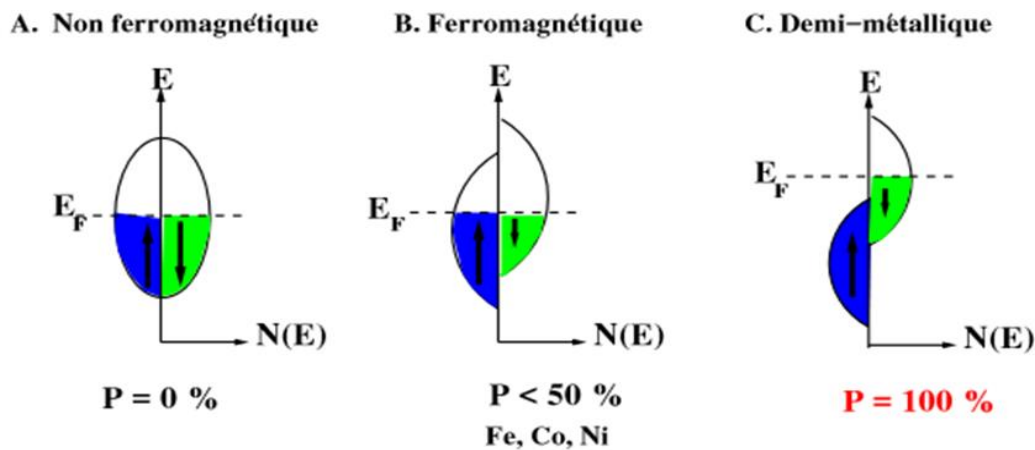
$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)}$$



Ou  $n_{\uparrow}(E_F)$  et  $n_{\downarrow}(E_F)$  sont les valeurs des densités d'états des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi.  $P(E_F)$  disparaît pour les matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique.

#### II.1.4. Les demi-métaux :

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [5]. Dans un demi-métal, d'après De.Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up  $\uparrow$  » ou « down  $\downarrow$  ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up or down)



**Figure. II.1** : présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : non magnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

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

## II.2. Les Alliages d'Heusler : matériaux magnétiques prometteurs pour l'électronique de spin :

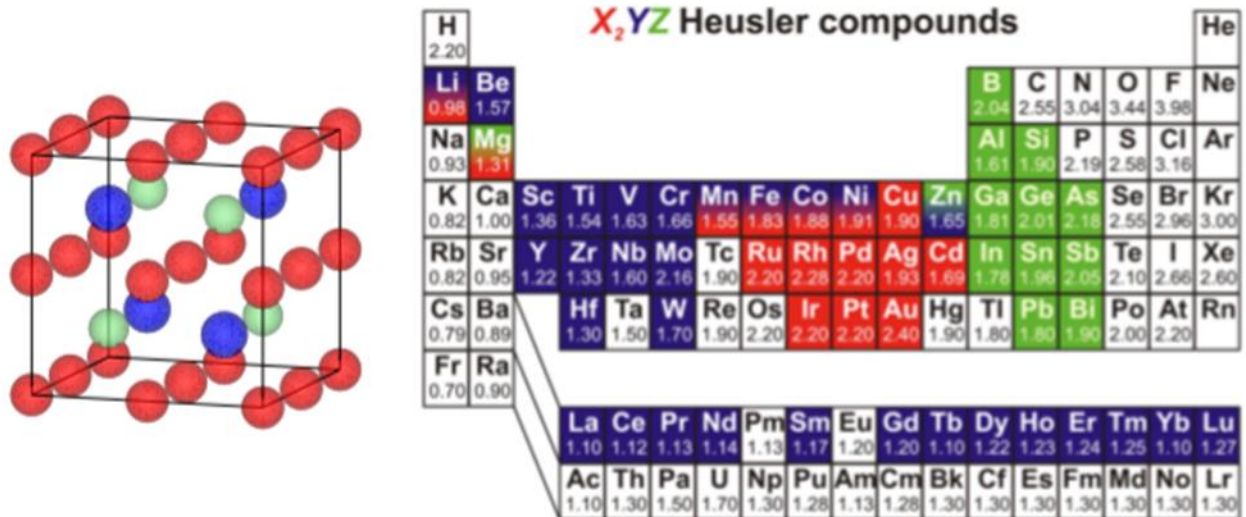
### II.2.1.Introduction :

La découverte de la famille des alliages d'Heusler remonte à 1903 [6]. L'ingénieur allemand Friedrich Heusler s'aperçoit alors que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qu'il étudie présente un caractère ferromagnétique, alors qu'aucun des atomes le constituant

n'est ferromagnétique. C'est en 1934 qu'une étude par rayons X, menée par Bradley et Rodger, montre que la phase ferromagnétique de ce type d'alliages cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [7]. Après un répit médiatique, cette famille de composés revient au premier plan en 1983, avec la prédiction théorique de la propriété de demi-métallicité pour le demi-Heusler NiMnSb [8]. Cette propriété électronique, caractérisée par la présence d'une bande interdite autour du niveau de Fermi dans le diagramme de bandes pour une des deux directions de spins, est intensément recherchée dans la communauté de l'électronique de spin, car elle pourrait maximiser l'efficacité de nombreux dispositifs de la spintronique. Depuis lors, une intense activité de recherche existe autour de ces matériaux. Cette vaste famille (plus de 1000 composés identifiés) exhibe un grand nombre de comportements magnétiques différents. Ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés.

Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. La figure II.2 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux.

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [9]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [10].

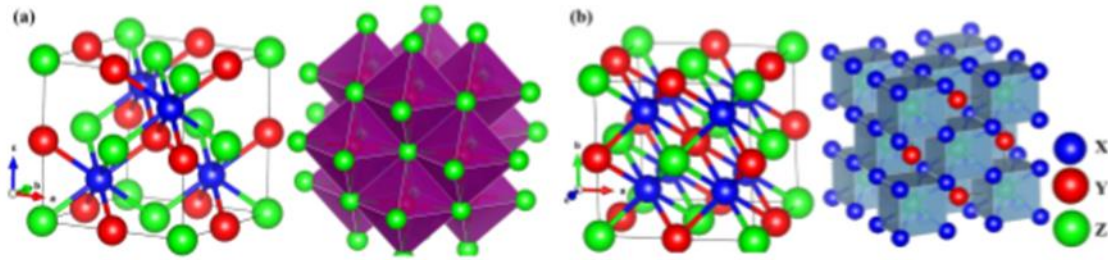


**Figure II.2 :** Structure cristalline des alliages full-Heusler  $X_2YZ$  ordonnés et Classification périodique des éléments résumant les combinaisons chimiques aboutissant à un alliage full-Heusler (image issue de la Ref [11]).

Ces alliages Heusler démontrent un caractère demi-métallique découvert en premier par de Groot et al en 1983[12] en particulier pour le composé demi-Heusler NiMnSb qui cristallise dans la structure C1b (structure  $L2_1$  où un des réseaux X est remplacé par du vide) (Fig II.3).

### II.2.2. Structure cristalline :

Des alliages d'Heusler sont habituellement séparés dans deux catégories différentes semi-Heusler et full-Heusler. Le premier est décrit par la formule XYZ sous forme trois cubiques à faces centrées et le seconde par  $X_2YZ$  sous forme quatre cubes à faces centrées (cfc) interpénétrant en sous-réseaux, [13,14,15] (Figure II.3) où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. [16]. Généralement les composés de formule chimique  $X_2YZ$  cristallisent dans la structure cubique  $L2_1$ .



**Figure II.3** : Structure cristalline de Full Heusler alliage X<sub>2</sub>YZ (a) et de Half Heusler alliage XYZ (b) [17]

Dans le cas où l'atome X dans la famille X<sub>2</sub>YZ est remplacé par un autre élément des métaux de transition, on résulte un alliage quaternaire de Heusler par la formule XX'YZ avec un espace de groupe F4 $\bar{3}$ m (space group 216).

#### a- Les alliages Full Heusler :

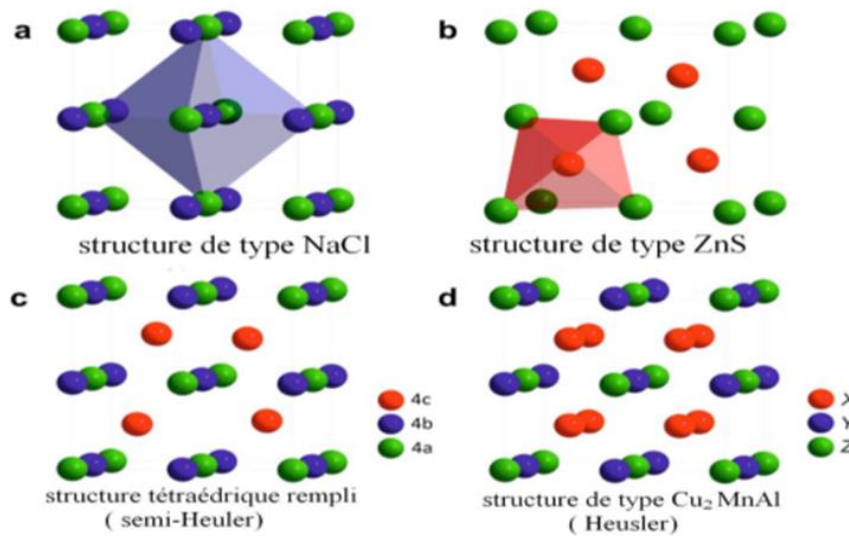
Full-Heusler de type X<sub>2</sub>YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu<sub>2</sub>MnAl (L2<sub>1</sub>) comme prototype [18]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénètres, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type Rock Salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende figure(I.4) [19]. Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl [20].

#### b- Les alliages Half-Heusler :

Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n°216, Fm3m, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [21]. Les

positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

Figure(II.4).



**Figure II.4 :** (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d). [22]

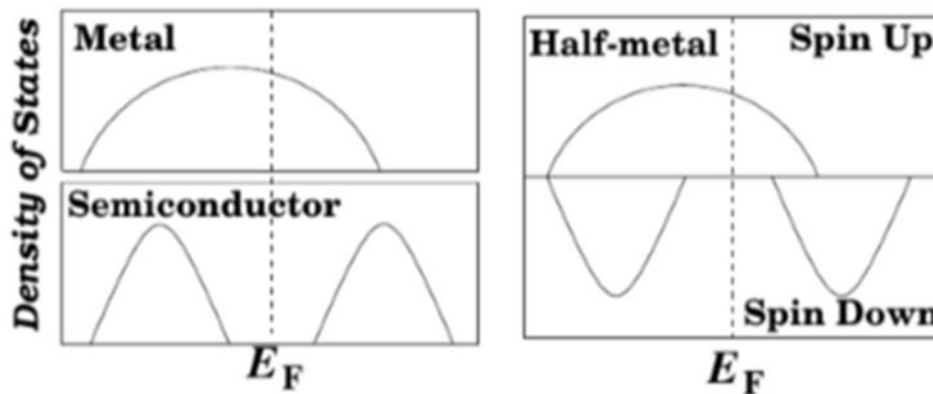
### . Les alliages d'Heusler quaternaires :

Une autre famille des alliages d'Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [23] appelés les alliages d'Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX')YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (fcc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [24].

### II.2.3. Comportement magnétique des alliages d'Heuslers :

Les alliages Heuslers retrouvent un intérêt scientifique après la découverte du composé MnNiSb par de Groot et al. [25] et dans Co<sub>2</sub>MnSn par Kubler et al. [26] en 1983, où ils ont montré au sein de ces matériaux la propriété demi-métallique ferromagnétique.

L'intérêt majeur de certains alliages d'Heusler que nous décrirons par la suite est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice . Le terme demi-métal est utilisé pour décrire tout matériau ayant cette asymétrie de spin dans les bandes de structure (Figure II.5).



**Figure II.5** :Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et semi-conducteur [27].

#### II.2.4.La règle Slater-Pauling :

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique  $m$  des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence ( $N_v$ ) par atome [28,29]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $N_v$ ). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_v \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ( $N_v \geq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp).

Le moment magnétique est donné par l'équation :

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

Où  $2n_{\downarrow}$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d minoritaire d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique peut être calculé selon :

$$m \approx Nv - 6$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $m = Nv - 6$  [30, 31]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

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

Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il y a quatre atomes par maille conduisant à la formule :

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

### II.3. Les différents formes de magnétisme :

#### II.3.1. Introduction :

Le magnétisme est un phénomène qui provient des charges en mouvement. Le magnétisme est lié à la mécanique quantique puisque un système classique en équilibre thermique ne peut avoir de moment magnétique même dans un champ magnétique, ce théorème a été étudié par J.H. Van Velsk [32]. Trois sources sont à l'origine du moment magnétique dans un atome : l'état quantique de spin des électrons, le mouvement orbital autour du noyau des électrons et l'état quantique de spin du noyau. Dans un atome magnétique, la contribution prédominante à son moment total, provient du spin et du moment orbital des électrons. Toutefois, le spin du noyau peut être exploité, notamment

via la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est à la base des techniques d'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund. Il s'avère que certains atomes présentent un moment magnétique total non nul comme le Fe, le Ni ou le Co, même sous forme de massif ou d'alliage. L'aimantation  $M$  est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau. Elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. A présent, les différentes catégories de matériaux magnétiques sont présentées.

### II.3.2. Présentation de quelques types de comportement magnétique :

Chaque matériau est formé par un ensemble d'atomes qui peuvent être magnétiques ou nonmagnétiques et le moment magnétique dépend de la nature et la position des atomes voisins comme il varie selon la température et le champ magnétique appliqué.

#### II.3.2.1 Diamagnétisme :

On définit l'aimantation  $M$  par la relation :

$$M = \chi H$$

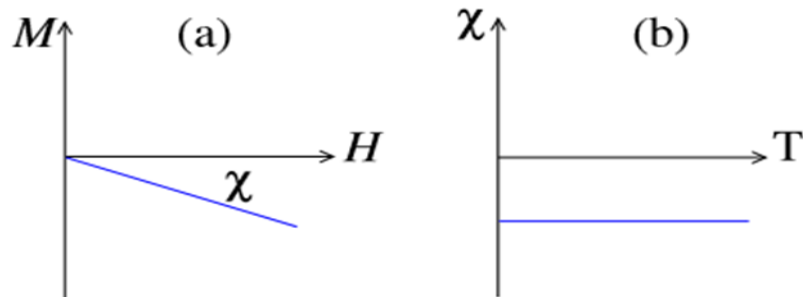
Telle que  $\chi$  représente la susceptibilité magnétique et  $H$  c'est l'excitation magnétique appliquée qui vaut :  $B = \mu H$

$B$  c'est le champ magnétique et  $\mu$  la perméabilité magnétique du matériau. Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique qui provoque l'apparition d'un champ magnétique opposé à un champ appliqué. Il peut être expliqué par la modification du moment orbital des électrons autour du noyau. La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est négative, très proche de zéro (de l'ordre de  $10^{-5}$ ) et elle reste constante quand la température varie alors que la diminution du champ magnétique reste donc très faible (figure II.6). Diamagnétisme est un phénomène qui apparait dans toute la matière atomique mais il est masqué par les autres effets paramagnétique, ferromagnétique et antiferromagnétique lorsqu'ils coexistent



dans le matériau. Les gaz rares, certains métaux et un grand nombre de composés organiques sont diamagnétiques.

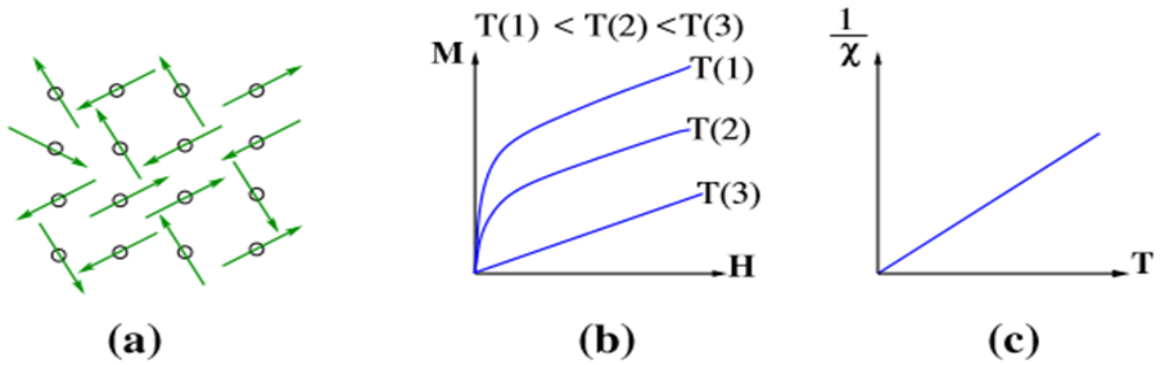
Susceptibilité magnétique  $\chi$  varie selon la loi de Curie-Weiss [33].



**Figure II.6 :** (a) Variations sous champ magnétique  $H$  de l'aimantation  $M$ , (b) Variation thermique de la susceptibilité magnétique  $\chi$  en fonction de la température  $T$ .

### II.3.2.2- Paramagnétisme :

Le paramagnétisme n'est pas une propriété intrinsèque d'un matériau, Dans un matériau paramagnétique, les atomes possèdent un moment magnétique permanent mi, ces moments sont orientés aléatoirement de sorte que l'aimantation  $M$  est nulle en absence de champ appliqué  $H$  figure (II.7, (a)). Cette orientation aléatoire est due à l'agitation thermique et au fait que les moments ne sont pas couplés. L'orsqu'on applique un champ magnétique extérieur  $H$ , les moments individuels  $m_i$  de chaque atome s'orientent suivant  $H$  et on aura une aimantation  $M$  non nulle dirigée suivant le champ appliqué  $H$ . Un matériau paramagnétique a une susceptibilité positive Figure (I.7, (b) mais faible de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température (c'est la loi de Curie) Figure (I.7, (c)). [34]

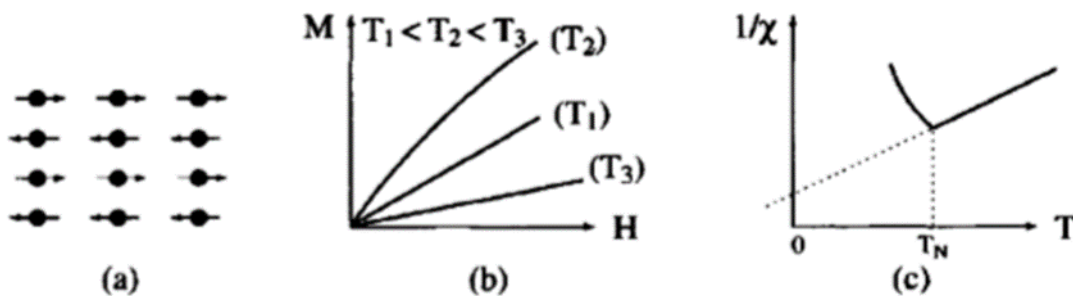


**Figure II.7 :** (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ; (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  [35].

### II.3.2.3 Antiferromagnétisme :

Ces matériaux composés d'atomes ont des moments magnétiques permanents identiques mais orientés de façon antiparallèle en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées, ce qui résulte une aimantation globale nulle en absence du champ et ceci est dû aux interactions d'échange négatives entre atomes voisins. [36].

La susceptibilité est faiblement positive, elle augmente avec l'agitation thermique jusqu'à une valeur maximale de température dite température de Néel, au-dessus de cette température l'agitation thermique perturbe les moments magnétiques et le comportement des matériaux antiferromagnétiques devient comparable à celui des matériaux paramagnétiques [37]. (Figure II.8).

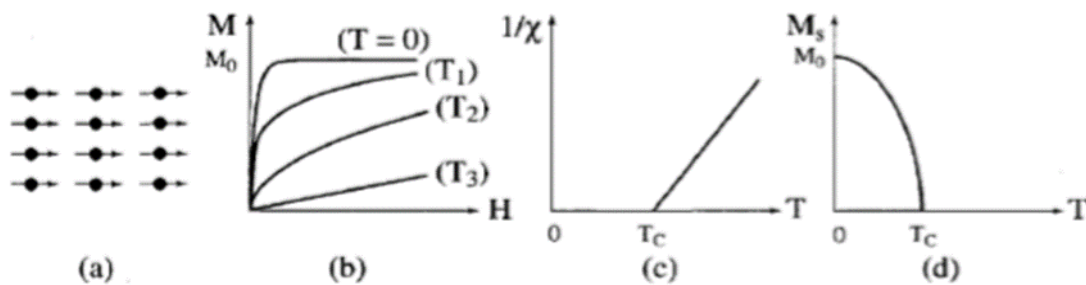


**Figure II.8 :** (a) réseau de spins ; (b) l'aimantation en fonction du champ magnétique d'excitation  $M(H)$  ; (c) l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température  $\chi(T)$  [35].

### II.3.2.4 Ferromagnétisme :

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (figure II.9-a). Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (figure II.9.c).

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité - au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique - devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie  $T_c$  [34.35]. En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée ( $M_s$ ) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale,  $M_0$ , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (figures II.9-b et II.9-d).

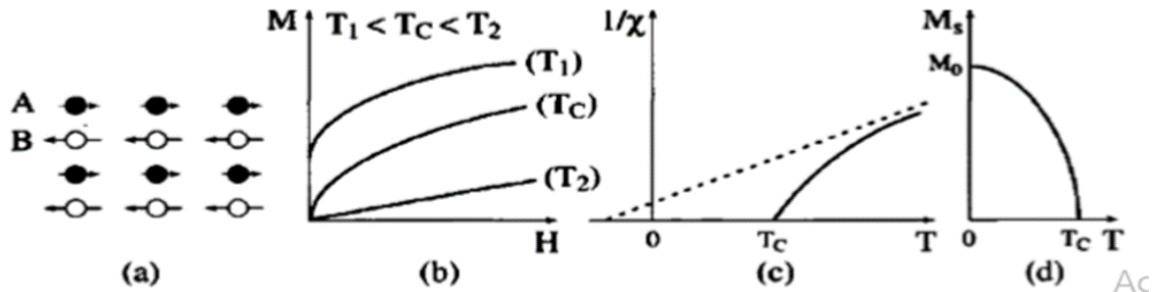


**Figure II.9 :** (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_1 < T_c < T_2 < T_3$ ) (c) Variation thermique de  $1/\chi$  - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

### II.3.2.5 Ferrimagnétisme :

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (Figure II.10.a) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. [36.39]. Il en

résulte, en dessous de la température d'ordre  $T_C$ , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les (Figure II.10.b) et (Figure II.10.d), les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique.



**Figure II.10 :** (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ( $T_1 < T_C < T_2$ ) (c) Variation thermique de  $1/\chi$  - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

Notons toutefois que l'aimantation spontanée des substances ferrimagnétiques peut présenter des variations thermiques beaucoup plus tourmentées que celle présentée sur la (figure II.10.d), avec en particulier la possibilité de s'annuler à une température  $T_{comp}$  inférieure à  $T_C$ , en raison de la compensation exacte des deux sous-réseaux :  $T_{comp}$  est alors appelée température de compensation. De même, si à très haute température, l'inverse de la susceptibilité magnétique varie à peu près linéairement avec la température, elle s'écarte notablement de ce comportement linéaire en approchant de la température de Curie. Par ailleurs, l'asymptote de la courbe  $1/\chi(T)$  coupe l'axe des abscisses dans la zone des températures négatives (voir figure II-6-c), contrairement au cas des substances ferromagnétiques.

**Références :**

- [1] K. Benabadji, Mémoire de Magister, (A B B) Tlemcen, (2009).
- [2] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, “Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 19, p. 193001, May 2010.
- [3] K. Endo, T. Phayama and R. Kitamura *J. Phys. Soc. Jpn.* 19, (1964) 1494.
- [4] R.J.Soulen.Jr et al (1998) *Science* Vol. 282, Issue 5386, pp. 85-88 .
- [5] Prinz, Gary A. Spin-Polarized Transport. *Physics today*, 58 (1995).
- [6] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5:219, 1903.
- [7] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. The Crystal Structure of the Heusler Alloys. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 144(852):340359, March 1934.
- [8] R.A.de Groot , F. M.Mueller,P.G.van Engen, and K.H.J.Buschow.New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25) :20242027, June 1983.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev B* 81 (2010) 140402.
- [11] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S. P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39 :1, 2011.
- [12]: R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983) 2024.
- [13] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, *J. Magn. Magn. Mater.* 185 (1995) 140.
- [14] E.P. Wohlfarth, K.H.J. Bushow, *Ferromagnetic Materials*, vol. 4, Elsevier, Amsterdam, (1998).
- [15] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, *Physical Review B*, 87 (2013) 024420.

- [16] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [17] Heusler F1903 Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5219.
- [18] J. M. Johnson, J S Moodera and R H Meservey. Spin-polarized tunnelling Magnetoelectronics. Elsevier, Boston (2004) 163.
- [19] N. Mott (1964) Adv. Phys. 13. (1964) 325.
- [20] S. Belghit. Étude des propriétés électronique et magnétiques de l'alliage de Heusler FeCo. Mémoire de Master en physique. Université de Larbi Tébessi-Tépassa. (2016).
- [21] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32(6):1221-1231, September 1971.
- [22] N Mott 1964 Adv. Phys. 13 325.
- [23] D. Xu, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [24] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [25] C. M. Fang, G. A. Wjais and R. A. Groot, J. Appl. Phys, 91, pp. 8340–8344 (2002).
- [26] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, pp. 1745–1755 (1983).
- [27] I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [28] J. C. Slater, Phys Rev 49 (1936) 537.
- [29] L. Pauling, Phys Rev 54 (1938) 899.
- [30] J. Kübler, Theory of itinerant electron magnetism Oxford: Clarendon Press; 2000.
- [31] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H. J. Lin, Phys Rev B 72 (2005) 184434.
- [32] J. H. Van Vleck, Electric and Magnetic susceptibilities (Oxford. 1932)
- [33] Kittel C, Physique de l'état solide (Dunod, 1998).
- [34] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. J. Magn. Mater. 124 (1993) 305.

[35] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 313.

[36] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. *Solid State Comm.* 89 (1994) 799.

[37] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3670.

# Chapitre III

## Résultats et discussions



### III.1.Introduction :

À l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée, beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux.

De nos jours, les composés full-Heusler inventés par Groot et al [1] ont été remarquablement attirés par les chercheurs pour étudier et comprendre leurs propriétés physiques, magnétoélectroniques et thermiques [2,3]. Cet intérêt sur ces matériaux importants du fait de leur température de Curie élevée ( $T_c$ ), de leur polarisation de spin importante et leur caractère de demi-métallicité [4].

En rappelant qu'ils sont une base de nombreuses applications en spintronique. Plusieurs recherches ont été fixées sur cette famille, où les alliages Heusler quaternaires forment une partie. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses, dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire, et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement [5]. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FPLAPW [6, 7, 8] implémentée dans le code Wien2k [9].

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétique, élastiques et thermiques des composés  $Ru_2VZ$  ( $Z=Ge, Sb$ ) et  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$  dans le cadre de la DFT [10,11]. Les calculs ont été réalisés par le code Wien2K [12], en utilisant la méthode ab-initio dite des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [9]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par l'approximation GGA [13]. Étant donné que la GGA sous-estime les gaps d'énergie, nous avons utilisé pour le calcul des propriétés électroniques l'approximation GGA et mBJ (modified Becke-Johnson). [14].

### III.2. Détails de calcul :

Les calculs des propriétés dans ce travail ont été effectués dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW qui est intégrée dans le code Wien2K.

Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations :

- L'approximation de gradient généralisé (GGA: Generalized Gradient Approximation) paramétrisée par perdew, Burke et Ernzerhof [13].

- L'approximation mBJ (modified Becke-Johnson) paramétrisée par Tran et Blaha [15] pour améliorer les gaps énergétiques.

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est dévisée en deux régions :

- les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon  $R_{MT}$ .

-la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un cutoff (rayon de coupure)  $l_{max}=6$  et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure).  $R_{MT} * K_{max} = 7$  (où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes). La longueur de G (vecteur du réseau réciproque) est égale à  $12au^{-1}$ . Le cycle auto-cohérent s'accomplit lorsque le calcul de l'énergie totale converge vers  $10^{-5}Ry$  ( $1Ry = 13.6 eV$ ). Pour l'intégration dans l'espace réciproque des k, nous avons constaté qu'une grille  $14 \times 14 \times 14$  k-points est suffisante pour assurer la convergence de l'énergie totale et de la densité de charge. Le Tableau III.1 regroupe les valeurs des rayons  $R_{MT}$  prises pour chaque position atomique. Notez que le nombre d'électrons de valence pour les atomes Ru, V, Ge et Sb est de 8, 5, 4 et 5, respectivement.

Elément	Ru	V	Ge	Sb
$R_{MT}$ (u.a.m)	2.27	2.16	2,08	2,08

**Tableau III.1** : Les valeurs des  $R_{MT}$  pour les différents atomes Ru, V, Ge et Sb

### III.3. Propriétés structurales :

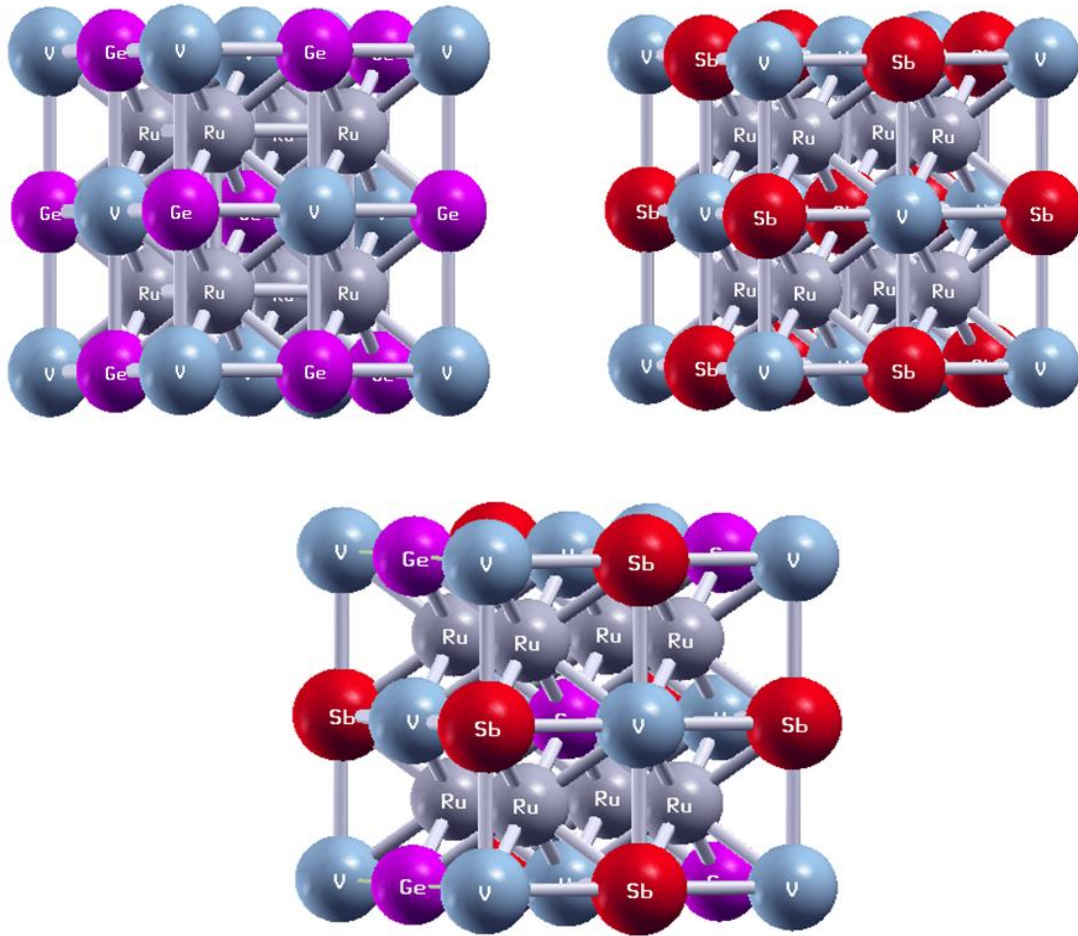
L'étape fondamentale et la plus importante dans tout calcul c'est la détermination des structures d'équilibre. Ce genre d'étude présente un intérêt majeur, car il permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés

physiques (électroniques, élastiques, mécaniques, optiques et thermodynamiques). La procédure commune utilisée pour déterminer ces propriétés consiste à effectuer un calcul « Self-consistant » de l'énergie totale pour les différentes valeurs de volume de la maille élémentaire ( $a_0$ ).

Les composés Heusler ( $X_2YZ$ ) cristallisent dans la structure cubique de type  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) avec le groupe d'espace 225 ( $Fm\bar{3}m$ ), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. ou  $X=Ru$ ,  $Y=V$  et  $Z(Ge,Sb)$ . Dans cette classe, X et Y représentent des métaux de transitions, et Z est un élément des colonnes (III, IV et V). [16].

Les atomes X occupent la position Wyckoff  $(1/4, 1/4, 1/4)$ ,  $(3/4, 3/4, 3/4)$ , les atomes Y et Z sont situés respectivement à  $(0, 0, 0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ .

De plus, nous avons également simulé l'alliage quaternaire Full-Heusler  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$  en utilisant une structure ordonnée décrite d'une supercellule à 16 atomes, en termes de répétition périodique et nous avons remplacé un atome de Ge (Germanium) par un autre de Sb (Antimoine) [17]. La représentation de la structure cristalline des composés  $Ru_2VZ$  ( $Z=Ge, Sb$ ) et  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$  est schématisé dans la figure III.1.



**Figure.III.1:** Structure cristalline des composés  $Ru_2VGe$ ,  $Ru_2VSb$  et  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$

La compréhension des caractéristiques structurales est très importante pour interpréter les propriétés physiques à l'échelle microscopique et pour cela nous sommes intéressés dans cette partie à déterminer les paramètres d'équilibre structural de nos alliages. La première étape dans l'étude d'un matériau consiste à déterminer les paramètres d'équilibre afin d'entamer le calcul à partir d'une structure correcte et de pouvoir les comparer aux paramètres issus de l'expérience ou d'un autre modèle.

Les données structurales à l'équilibre sont obtenues par ajustement de l'énergie totale en fonction du volume (à  $T=0K$ ) à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [18,19].

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}$$

III.1

Où  $B_0$ ,  $B_0'$  sont le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression respectivement.  $V_0$  est le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. Le module de compression  $B_0$  est déterminé par la relation suivante :

$B_0$  : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, il est donné au zéro absolu

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} = -V \frac{dP}{dV} \quad \text{III.2}$$

La dérivée du module de compressibilité :

$$B_0' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad \text{III.3}$$

L'équation de Murnaghan donne un bon fit de l'énergie en fonction du volume de la maille primitive. Les figures (III.2) présentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour nos composés.

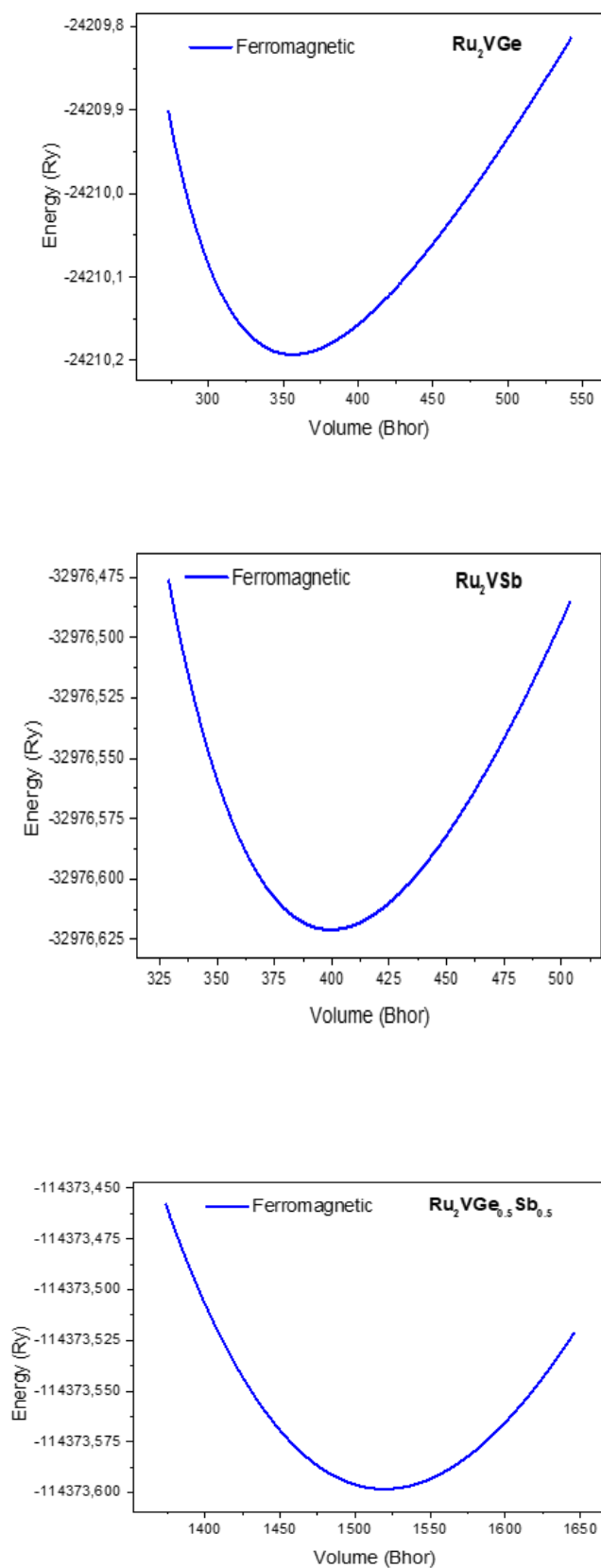
Les paramètres structuraux tels que le paramètre de maille, le module de compressibilité ainsi que l'énergie minimale obtenus lors des calculs sont présentés sur le tableau III.2.

Premièrement, les valeurs trouvées pour les composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  montrent l'accord favorable avec les données expérimentales [20] et d'autres calculs [21,22,23]. En revanche, nous n'avons pas trouvé des résultats à comparer pour l'alliage quaternaire  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , malgré nos vastes recherches dans la bibliographie. De plus, nous estimons sa valeur théoriquement en appelant la loi de Végard [24] :

$$a_{\text{alloy}(0.5)} = (0.5) \times a_{\text{Ru}_2\text{VGe}} + (0.5) \times a_{\text{Ru}_2\text{VSb}} \quad \text{III.4}$$

Cependant, pour donner de la crédibilité à nos résultats théoriques, ils doivent s'appuyer sur des recherches expérimentales. On note que les résultats calculés de l'alliage quaternaire sont cités dans le tableau 2

Globalement, nos résultats sont en très bon accord avec les résultats théoriques obtenus par d'autres travaux utilisant des différentes méthodes DFT.



**Figure. III.2 :** La variation de l'énergie totale en fonction du volume des composées  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0,5}\text{Sb}_{0,5}$

	Lattice parameter a (Å)			Bulk modulus B (GPa)		B <sub>0</sub> '		E <sub>f</sub> (Ry)
	Our work	Exp.	Other cal.	Our work	Other cal.	Our work	Other cal.	Other cal.
<b>Ru<sub>2</sub>VGe</b>	5.955	6.018 <sup>a</sup>	6.032 <sup>b</sup> 6.026 <sup>c</sup> 6.032 <sup>d</sup>	248.262	237.745 <sup>b</sup> 240.26 <sup>c</sup> 237.745 <sup>d</sup>	5.102	4.482 <sup>b</sup>	-2.032
<b>Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub></b>	6.083	-	-	247.284	-	4.246	-	-3.735
<b>Ru<sub>2</sub>VSb</b>	6.186	-	6.272 <sup>b</sup>	226.376	205.774 <sup>b</sup>	4.983	5.299 <sup>b</sup>	-2

<sup>a</sup>Ref. 20, <sup>b</sup>Ref. 22, <sup>c</sup>Ref. 21, <sup>d</sup>Ref. 23

**Tableau. III.2 :** Les paramètres de maille d'équilibre a (Å), le module de compression B(Gpa), la dérivée du module de compression B<sub>0</sub>' et l'énergie de formation E<sub>f</sub> (eV) par unité de formule pour Ru<sub>2</sub>VGe, Ru<sub>2</sub>VSb et Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>.

### Énergie de formation :

Dans le but d'estimer la stabilité chimique et examiner la possibilité de synthétiser nos composés, nous avons calculé l'énergie de formation E<sub>f</sub>, par unité de formule. Cette énergie est définie comme étant la différence entre l'énergie du cristal et la somme des énergies des éléments constituant ce cristal dans leurs états standard. Elle peut être calculée en utilisant la relation suivante :

$$E_f = E_{\text{Total}}(\text{Ru}_2\text{VZ}) - [2E(\text{Ru}) + E(\text{V}) + E(\text{Z})] \quad \text{III.5}$$

$$E_f = E_{\text{Total}}(\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}) - [2E(\text{Ru}) + E(\text{V}) + (0.5)*E(\text{Ge}) + (0.5)*E(\text{Sb})] \quad \text{III.6}$$

E<sub>Total</sub>(Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>) représente l'énergie totale à l'état fondamental du quaternaire Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>. E(Ru),E(V) et E(Z)sont les énergies totales des constituants élémentaires purs.

Les valeurs des énergies de formation pour les alliages d'Heusler étudiés sont représentées aussi dans le tableau III.2.et montrent que les énergies de formation (E<sub>f</sub>) calculées sont négatives. Ce signe prouve que les composés Heusler Ru<sub>2</sub>VGe, Ru<sub>2</sub>VSb et Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub> sont thermodynamiquement stables, ce qui confirme qu'ils peuvent être réalisés dans le cadre de travaux expérimentaux. Dans la mesure de notre

connaissance, aucune des données théoriques ou expérimentales sont disponibles pour la comparaison.

### III.4. Les propriétés électroniques :

L'étude de ces propriétés d'un matériau nous permet d'analyser et de comprendre la façon dont les différents éléments de ce matériau sont liés, cela se fait dans la phase magnétique la plus stable. Pour caractériser la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils complémentaires qui sont la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes.

#### III.4.1. Structures de bandes:

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. Un atome comporte à plusieurs niveaux d'énergie distincts, un électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former des bandes d'énergie

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les valeurs possibles que peuvent prendre les électrons d'un solide, à l'intérieur de celui-ci de façon générale, ces électrons n'ont pas la possibilité d'avoir que des valeurs énergétiques comprises dans certains intervalles lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible de comprendre et d'expliquer schématiquement les différents comportements entre un isolant, semiconducteur, semi-métal et métal.

On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence en un point précis et le minimum de la bande de conduction au même point ou un autre. La relation de dispersion  $E(k)$  présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides, grâce à elle on peut déterminer la nature du gap.

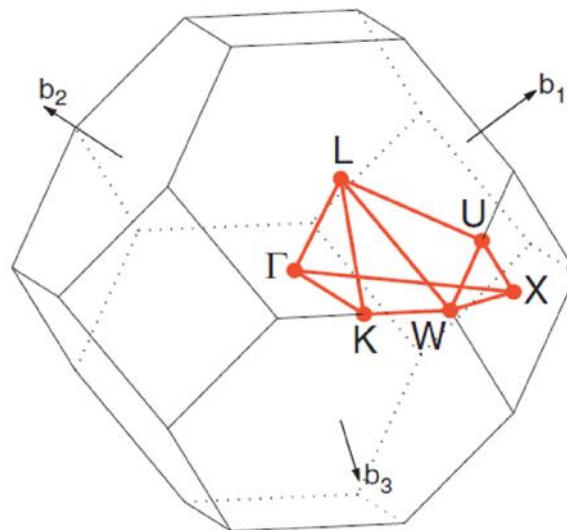
Plusieurs Heusler de type  $\text{Co}_2\text{YZ}$  sont prédits demi-métalliques ferromagnétiques. Les premières preuves théoriques de la demi-métallicité du  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  ont été rapportées par Ishida et al. [25] et ont été confirmées par des études théoriques plus récentes. En particulier Galanakis et al. [26–28] proposent un modèle décrivant l'origine du gap pour



les spins minoritaires. En regardant les bandes au point  $\Gamma$ , l'arrangement énergétique et les symétries peuvent être compris en utilisant la théorie des groupes [26].

Une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée en 1983 par Groot et ses collaborateurs : les demi-métaux ferromagnétiques. D'après leur définition, ces matériaux possèdent une polarisation en spin de 100% au niveau de Fermi.

Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de nos matériaux présentés précédemment, en utilisant les paramètres des réseaux calculés dans la phase (FM), (voir tableau III.2) par l'intégration des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin(BZ) (voir figure III.3) pour les spins majoritaires et minoritaires avec les approximations GGA et mBJ, Nous allons analyser les structures électroniques pour comprendre la nature et l'origine de comportement demi-métallique et l'influence des fortes corrélations sur l'énergie de gap dans les alliages d'Heusler étudiés.



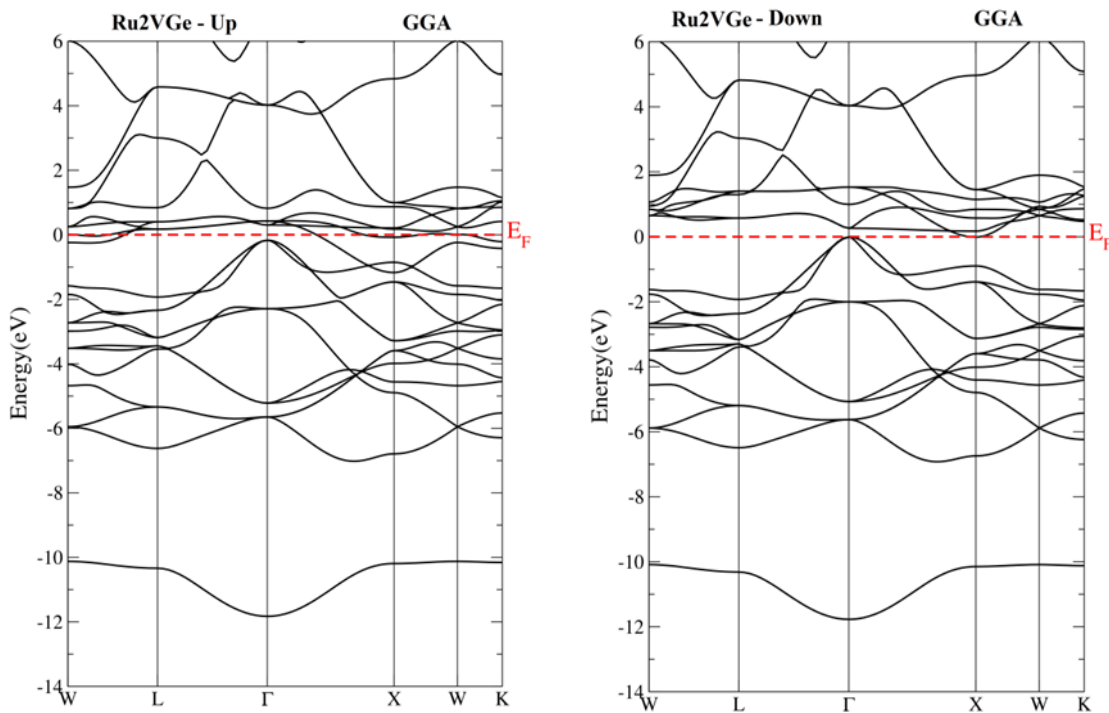
**Figure III.3 :** Illustration de la première Zone de Brillouin d'un réseau cfc :

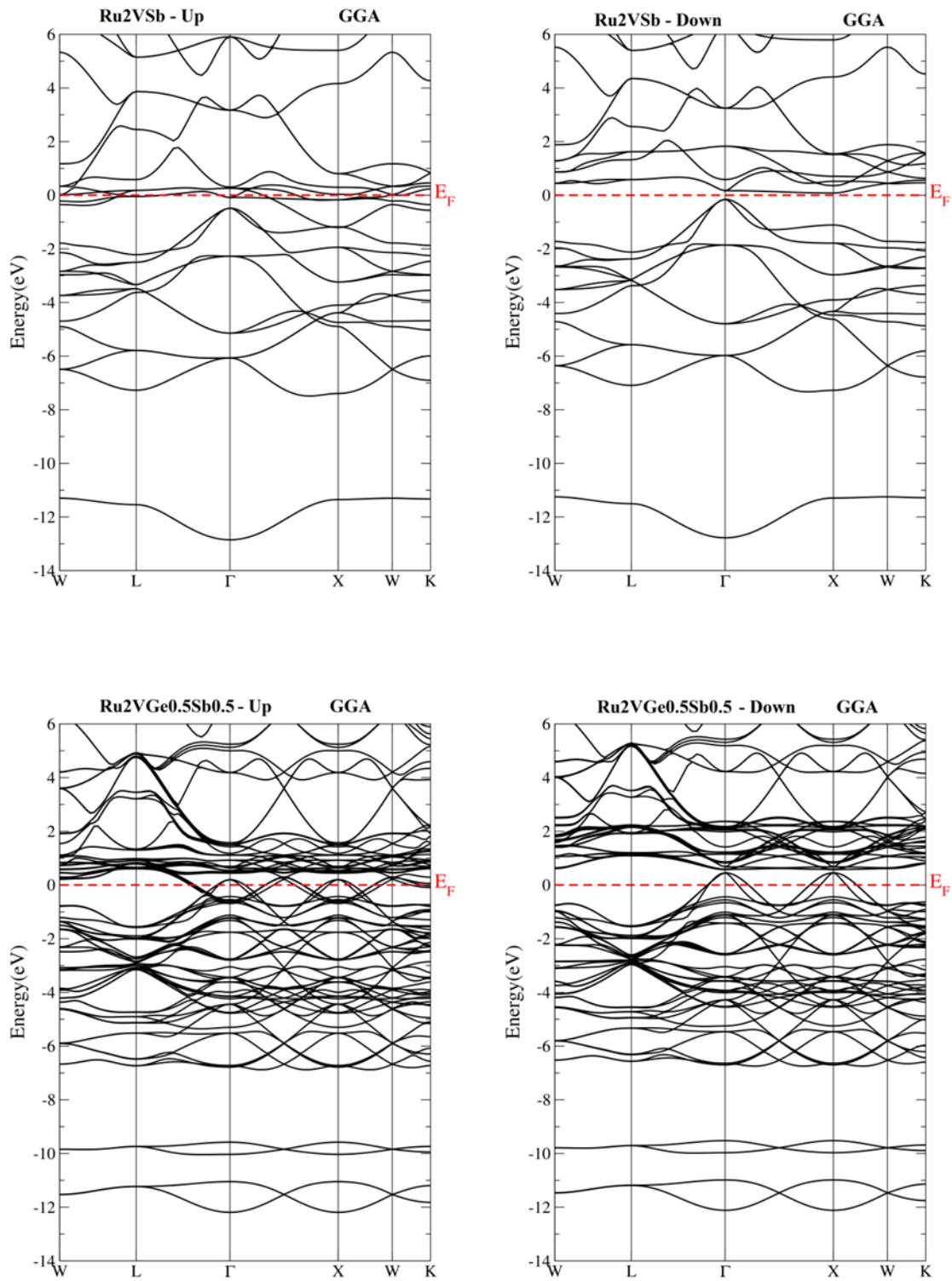
$W (1/2 \ 1/4 \ 3/4)$ ,  $L (1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ ,  $\Gamma(0 \ 0 \ 0)$ ,  $X (1/2 \ 0 \ 1/2)$  et  $K (3/8 \ 3/8 \ 3/4)$

Les figures (III.4 et III.5) illustrent les structures de bande électronique pour les composés Heusler  $Ru_2VGe$ ,  $Ru_2VSb$  et  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$  en utilisant les deux approximations. On constate clairement que le spin majoritaire (spin-up) pour tous les composés étudiés, présente un caractère métallique en raison du chevauchement des bandes VB et CB au niveau  $E_F$ , alors qu'il existe un écart réel indirect au spin minoritaire

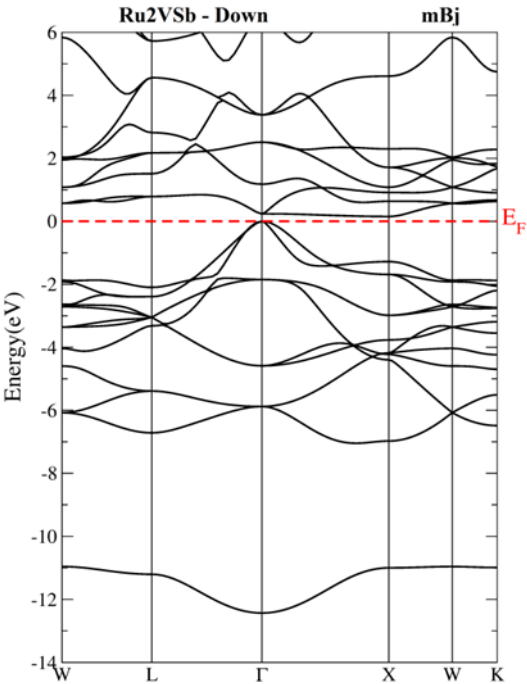
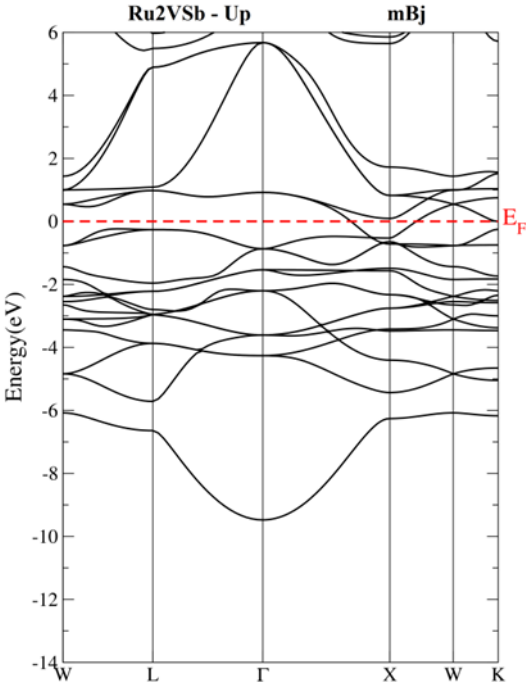
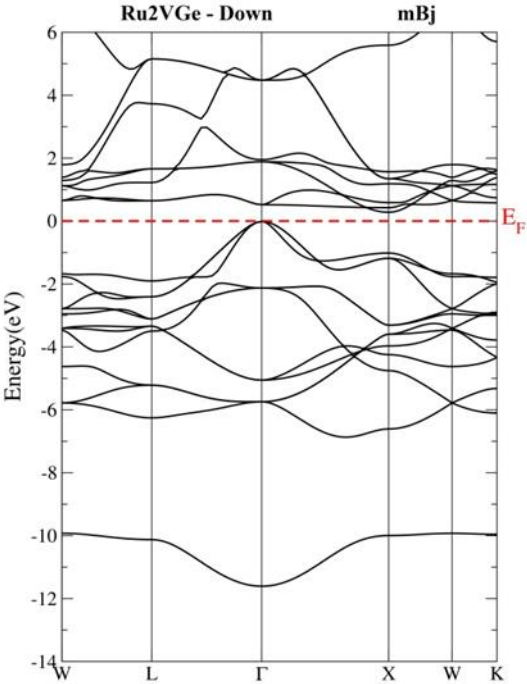
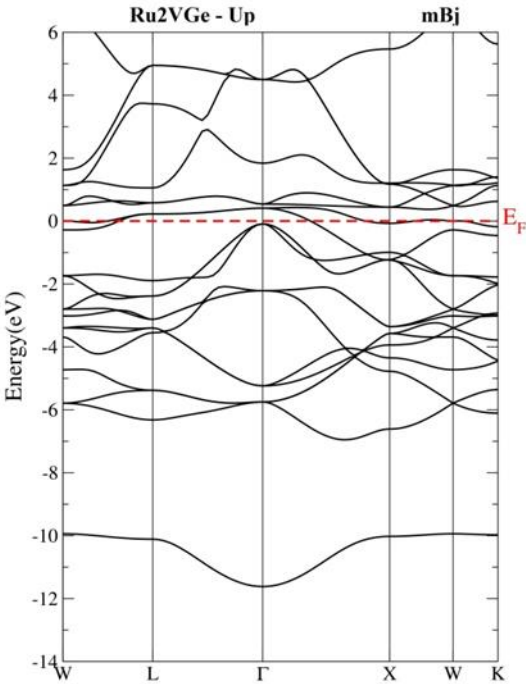
( $\Gamma - X$ ) proche de  $E_F$  autour de 0,001 eV (0,295 eV) et 0,117 eV (0,283 eV) en utilisant GGA (mBj) pour  $Ru_2VGe$  et  $Ru_2VSb$ , respectivement. L'existence de la bande interdite dans le sens du spin down conduit à une polarisation de spin de 100% au niveau de Fermi ( $E_F$ ) qui donne à ces composés de Heusler le caractère demi-métallique. Cette demi-métallicité montre l'importance de l'utilisation de ces composés Heusler dans les applications spintroniques. De l'autre côté, nous avons observé un pseudo-gap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) pour  $Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}$  proche de  $E_F$  égal à 0,235 eV par l'approximation GGA et 0,283 eV par l'approximation mBj.

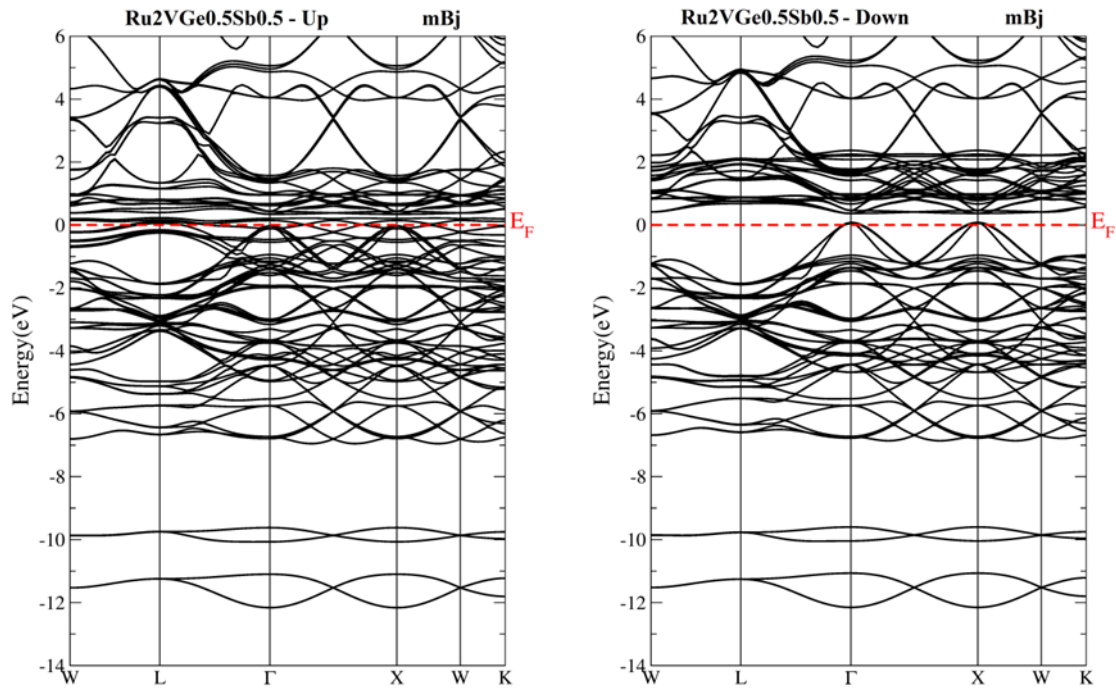
Nous notons que les valeurs d'écart obtenues par mBj sont plus importantes que celles calculées par GGA car c'est la meilleure approximation semi-locale pour déterminer l'écart avec une précision encore meilleure que celles des autres approximations [29-32]. Par conséquent, ces composés Heusler présentent un caractère ferromagnétique presque demi-métallique. Le changement de l'écart énergétique est expliqué par la quantité de chevauchement orbitale ainsi que par l'électronégativité des atomes Ge et Sb.





**Figure III.4 :** Structure de bandes des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  en utilisant l'approximations GGA





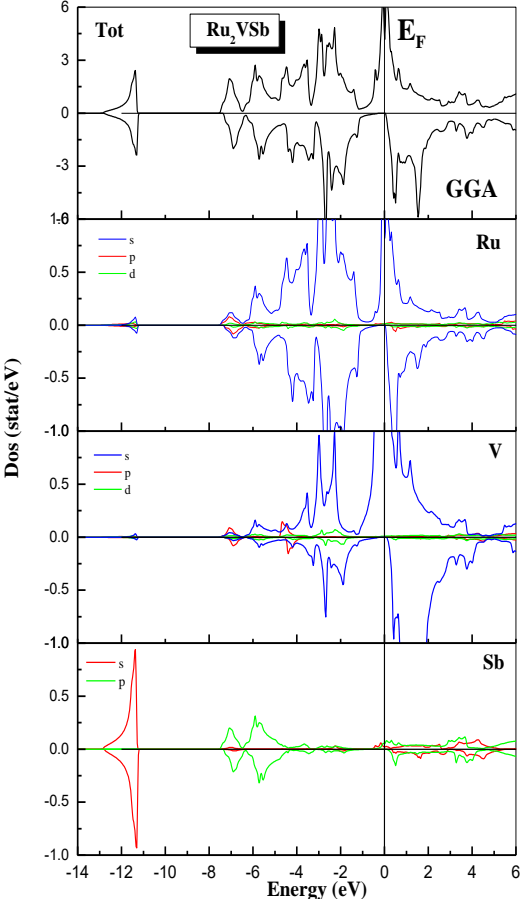
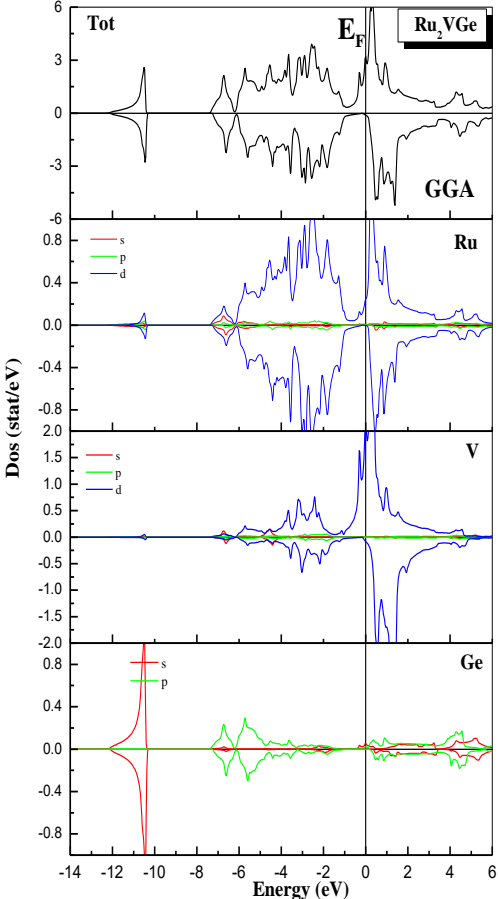
**Figure III.5 :** Structure de bandes des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  en utilisant l'approximation mBJ

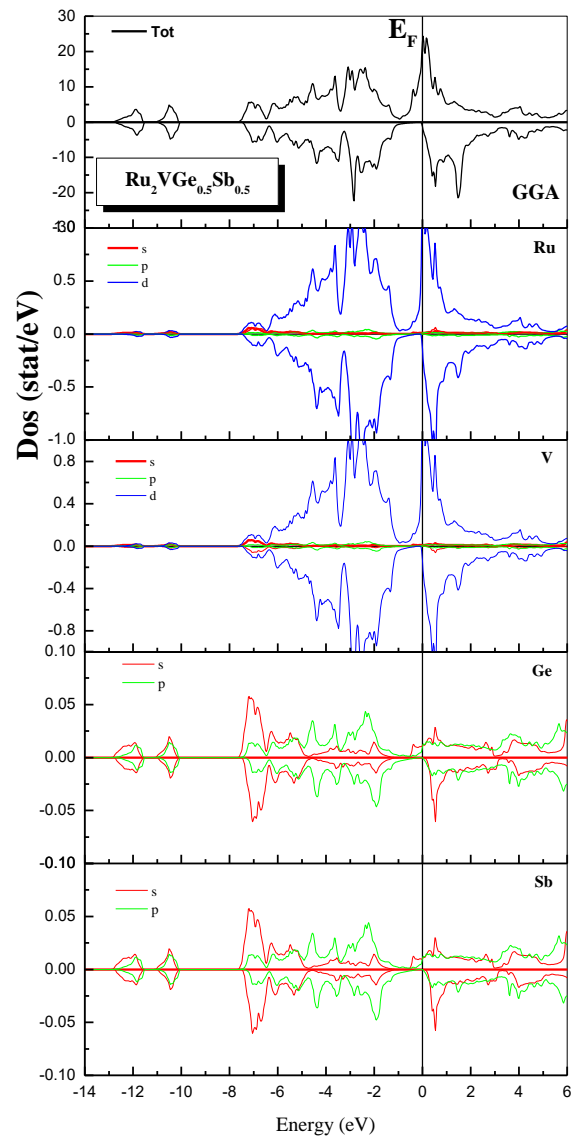
### III.4.2. Densité d'états électronique :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. La plupart des propriétés de transport sont déterminées sur la base de la connaissance de la densité d'états. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle [33].

Afin de clarifier la structure de bande électronique (BS) et de comprendre plus en profondeur les propriétés électroniques des composés étudiés, nous avons tracé la densité totale d'états (TDOS) et partiels (PDOS) pour les deux directions de spin up (spin majoritaire) et down (spin minoritaire) en appliquant les approximations GGA et mBj. Le TDOS et le PDOS des alliages  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  sont représentés

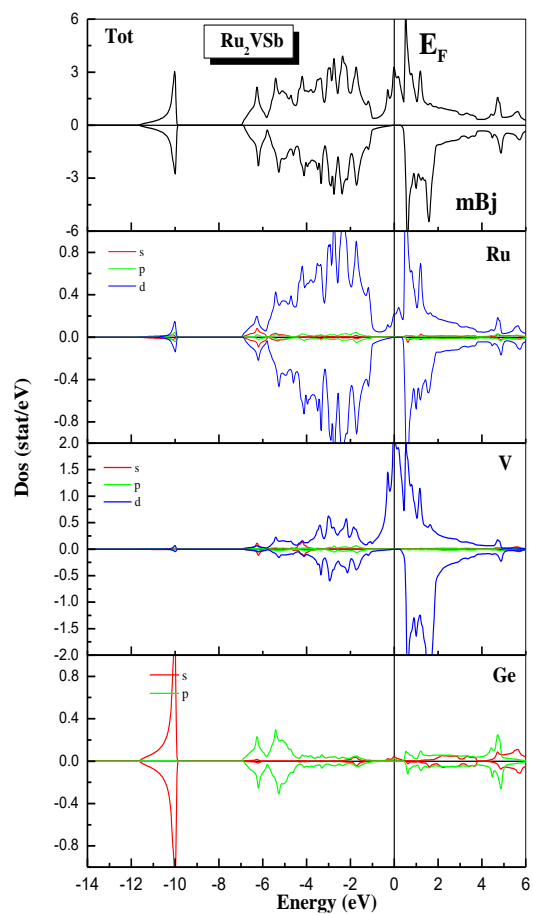
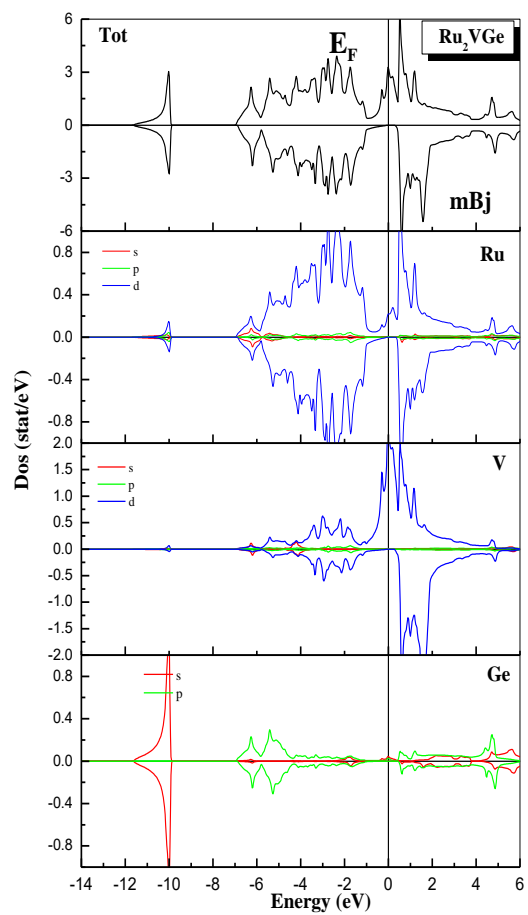
sur les figures ( III.6 et III.7). Pour les deux approximations utilisées (GGA et mBj), nous avons remarqué à partir du PDOS une asymétrie entre les spins majoritaires et minoritaires de tous les composés avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Nous avons également constaté que le profil PDOS et TDOS global des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  est similaire. L'état de basse énergie régi par les états s des atomes Z (Ge ou Sb) trouvés à des énergies comprises entre -12 et -10 eV. La région située entre -8 et -5eV montre une hybridation des états p des éléments (Ge et Sb) et des états 3d de l'atome de Ru. La région restante est principalement dominée par les états d des éléments des métaux de transition (Ru et V), qui représente l'origine des états liants et les états antiliants. De plus, l'hybridation entre les états 3d-Ru et 3d-V est la raison de l'existence de l'écart dans le spin down. Cette remarque rejoint le résultat de Galanakis et al. [15,29] qui ont montré que l'écart des composés full-Heusler est formé par l'hybridation d-d entre les voisins les plus proches Co-Co-d et Co-Fe-d, respectivement. En outre, nous avons trouvé une structure à plusieurs pics à la fois en rotation vers le haut et vers le bas en raison de la contribution des états d- (Ru et V) autour de l' $E_F$ . Enfin, pour notre alliage quaternaire  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  la région basse énergie située entre -13 et -10 eV montre une hybridation des états s-p des éléments semi-conducteurs Ge et Sb. Nous avons également noté que la région située entre -8 et -6 eV est entraînée par les états s des atomes Ge et Sb. La densité d'état autour de niveau de Fermi est résulté d'une hybridation entre les états d-d des atomes de transitions (Ru / V) qui représentent la principale raison de la création de l'écart d'énergie à l'état de spin down. Ceci explique donc l'origine du comportement semi-magnétique (HM) de l'alliage Heusler quaternaire  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ . Nous avons remarqué que le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est localisé dans une très petite région DOS rotative. En effet, cette observation est en accord avec les calculs de A. Bentouaf et al. [34,35], qui a examiné les alliages quaternaires  $\text{Co}_2\text{VSiAl}$  et  $\text{Co}_2\text{VGaSi}$  et ceux de Galanakis et al. [15,29]. Ces auteurs ont également trouvé un très petit DOS à  $E_F$  avec un petit écart réel dans le spin down. Cela rend cet alliage quaternaire presque demi-métallique en raison de la division V d-d insuffisante pour la demi-métallicité, et ceci à cause de la distorsion locale autour des atomes de vanadium (V) qui est due à la discordance de réseau. Par conséquent, cette distorsion locale affecte la caractérisation magnétique et électronique de ces composés.

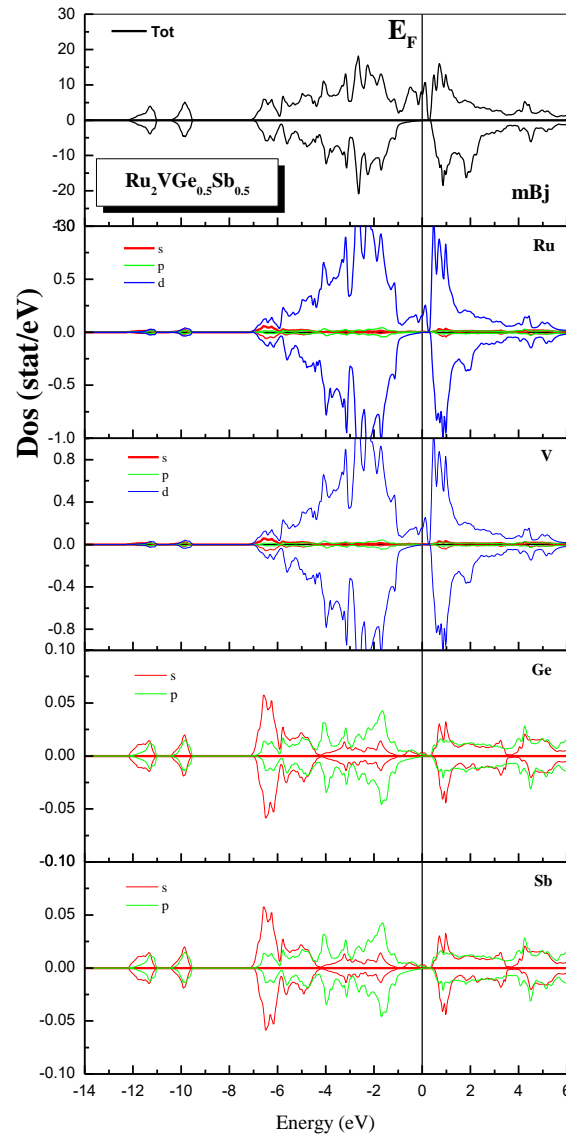




**Figure.III.6:** Densité d'états partielle et total des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  en utilisant l'approximation GGA







**Figure.III.7:** Densité d'états partielle et total des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  et  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  en utilisant l'approximation mBj

### III.5. Propriétés magnétiques :

Pour comprendre l'intérêt de la technologie de l'électronique de spin, il faut remonter aux propriétés magnétiques des matériaux. La spintronique prend en compte conjointement la charge et le spin dans le déplacement des électrons de conduction [36-37].

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques (itinérant et localisé). Ce comportement diversifié reflète la nature complexe des interactions

d'échange dans ces systèmes bien que la majorité des alliages Heusler soient ferromagnétiques.

Le moment magnétique de spin est défini par la différence entre le nombre d'occupation total des orbitales de spins majoritaires et le nombre d'occupation total des orbitales de spins minoritaires, respectivement. La structure de bandes énergétiques d'un matériau semi-métallique présente une asymétrie entre les états de spin up et de spin down avec un gap ou un pseudo gap énergétique au niveau de Fermi. Ceci donne lieu aux polarisations des électrons de conduction au niveau de Fermi qui peuvent atteindre les 100%. Dans les composés demi-métalliques, le moment de spin par unité de formule est un nombre entier (en- $\mu\text{B}$ ).

Dans le cas des métaux de transition et leurs alliages, les atomes qui ont des niveaux d'énergie atomiques 3d et 4s se dilatent afin de former une structure de bande. La densité d'état de la bande "d" étant plus importante que celle de l'orbitale "s" au niveau de Fermi, l'aimantation des métaux de transition et leurs alliages provient, donc, principalement de la bande "d". Cependant, il y a un important recouvrement des orbitales "d" de deux atomes voisins et il provoque une sorte de compétition entre les corrélations électroniques en essayant de localiser les électrons et leur énergie cinétique de bande qui tend à les délocaliser. L'explication de l'origine du magnétisme de ces alliages est très compliquée mais leurs moments magnétiques varient régulièrement en fonction du nombre d'électrons de valence et de la structure cristalline. C'est la règle de Slater-Pauling [38], [39], [40]. Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal "3d" peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence.

Les moments magnétiques locaux et totaux calculés des composés de Heusler  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) en utilisant les approximations mBj et GGA ont été comparés par des résultats théoriques disponibles et sont indiqués dans le tableau III.3. On voit clairement que le moment magnétique de spin total qui comprend la contribution de la région interstitielle provient principalement de l'élément Vanadium (V) avec une petite participation alignée de Ru et des sites des atomes semi-conducteurs (Ge et Sb) pour tous les composés de notre étude. Les résultats des moments magnétiques calculés pour les matériaux ternaires de Heusler sont en accord favorable avec le calcul précédent

par I. Hamid et al. [22]. En revanche, les résultats obtenus à partir des moments magnétiques des trois alliages sont en accord avec la règle de Slater-Pauling ( $M_t = Z_t - 24$ ) proposée par Galanakis et al. [15,29]. De plus les moments magnétiques des atomes de Ga et Sb semblent de très petits moments de spin parallèles à l'élément Ru occupant les sites X dans le cristal qui représente un personnage célèbre pour la plupart des alliages Heusler complets. Par contre, il est important de noter qu'il n'y a pas de données de cette quantité pour l'alliage quaternaire  $Ru_2VGe_xSb_x$ .

X	$M_{Ru}$	$M_V$	$M_{Ge}$	$M_{Sb}$	$M_{int}$	$M_{tot}$
<b><math>Ru_2VGe</math></b>						
<b>GGA</b>	-0.040	0.945	0.005	-	0.130	1.000
<b>mBj</b>	-0.008	0.906	0.002	-	0.107	1.000
<b>Other cal.</b>	-0.055 <sup>a</sup>	0.985 <sup>a</sup>	0.005 <sup>a</sup>	-	-	1.000 <sup>a</sup>
<b><math>Ru_2VGe_{0.5}Sb_{0.5}</math></b>						
<b>GGA</b>	0.417	5.066	0.016	0.023	0.715	6.000
<b>mBj</b>	0.363	5.248	0.007	0.017	0.557	6.001
<b><math>Ru_2VSb</math></b>						
<b>GGA</b>	0.174	1.406	-	0.009	0.234	2.000
<b>mBj</b>	0.071	1.671	-	0.006	0.178	2.000
<b>Other cal.</b>	0.148 <sup>a</sup>	1.641 <sup>a</sup>	-	0.006 <sup>a</sup>	-	2.000 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Ref 22.

**Tableau III.3.** Les valeurs calculées du moment magnétique total et les moments magnétiques partiels en  $\mu B$  pour les alliages  $Ru_2VGe_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0, 0.5$  et  $1$ ) par les approximations GGA et mBj

### III.6. Propriétés élastiques :

L'élasticité d'un corps solide est sa réponse sous forme de légères déformations lorsqu'il est soumis à des contraintes mécaniques externes. Les contraintes sont décrites par des tenseurs qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Elle permet de relier les déformations aux contraintes appliquées. Ces déformations doivent être réversibles et donc linéairement proportionnelles aux forces exercées [41]. L'étude des propriétés élastiques des solides est l'outil indispensable pour

fournir des informations précieuses sur la stabilité structurale et les propriétés mécaniques des matériaux, selon des critères bien définis, et présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que : l'équation d'états, les spectres des phonons et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneissen.. Donc il est très important d'étudier ses propriétés, car ils permettent d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides. Le comportement élastique des matériaux est lié à la rigidité de la liaison atomique et est généralement décrit par les modèles basés sur une loi de comportement élastique linéaire, dite loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques [42].

Les constantes élastiques sont également des paramètres importants pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux soumis à des contraintes et donnent des informations importantes concernant la caractéristique de liaison entre des plans atomiques adjacents, le caractère anisotrope de la liaison et la stabilité structurale [43]. Il existe des constantes élastiques indépendantes,  $C_{ij}$ , mais la symétrie du cristal cubique réduit ce nombre à seulement trois constantes élastiques indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . , suite à certaines considérations de symétrie, leur détermination nécessite la disposition des trois équations à résoudre, qui sont générées par l'application de trois types différents de déformation. Le calcul des constants élastiques à partir de l'énergie totale repose sur la méthode de M. Mehl, qui consiste à imposer la conservation du volume de l'échantillon sous l'effet de la pression [44]. La constante élastique  $C_{11}$  représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, c'est-à-dire la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquer sur les plans (100) suivants les directions [100] [45]. La constante  $C_{44}$  reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. En revanche, La constante  $C_{12}$  n'a pas de signification physique simple mais sa combinaison avec d'autres constantes fournit des informations supplémentaires au sujet du comportement élastique des matériaux cubiques, par exemple, le module de compressibilité  $B$  estimé en combinant entre  $C_{11}$  et  $C_{12}$  par la formule suivante :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.7}$$

Pour calculer la différence des modules d'élasticité,  $C_{11}-C_{12}$ , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1+\delta^2)} \end{pmatrix} \quad \text{III.8}$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + 3(C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O(\delta^4) \quad \text{III.9}$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte) et  $V$  est le volume de la cellule unitaire. Pour déterminer les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on combine les équations (III.7) et (III.9). Enfin, pour calculer le coefficient  $C_{44}$  on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné par :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{pmatrix} \quad \text{III.10}$$

Ceci change l'énergie totale en :

$$E(\delta) = E(0) + \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})V_0\delta^2 + O(\delta^3) \quad \text{III.11}$$

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. L'étude systématique de la stabilité du réseau a été faite par Born et Huang [46] qui ont

formulé le critère de la stabilité, il est exprimé en termes de constantes d'élasticité  $C_{ij}$  par les critères suivants :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{11} > 0 \text{ et } C_{44} > 0 \quad \text{III.12}$$

Dans ce travail, pour étudier les propriétés mécaniques, nous avons utilisé le modèle Thomas Charpin modifié par Ferenc Karsai intégré dans le logiciel Wien2k [9]. Nous avons calculé les constantes élastiques indépendantes ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ ) de la structure stable de nos matériaux. Ces constantes élastiques sont significatives pour déterminer tous les autres paramètres mécaniques tels que le module de cisaillement moyen ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le module de Young ( $E$ ), le rapport de ( $B / G$ ) et la pression de Cauchy ( $P_c$ ) en utilisant les formules suivantes [47-49] :

#### - Module de cisaillement :

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

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad \text{III.13}$$

#### - Module de Young :

Le module de Young ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et la déformation pour un matériau élastique isotrope. C'est le physicien britannique Thomas Young (1773-1829) qui avait remarqué que le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte (un allongement relatif) est constant, tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Dans le cas d'un matériau cristallin, le module de Young exprime la « force de rappel » électrostatique qui tend à maintenir les atomes à distance constante. Il est exprimé sous la forme suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III.14}$$

### - Coefficient de poisson :

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

$$V = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{III.15}$$

### - Paramètre d'anisotropie :

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

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{III.16}$$

Le tableau III.4 résume les résultats obtenus des constantes mécaniques. Nous avons établi les constantes élastiques selon les critères de stabilité mécanique. Nos résultats obtenus satisfont aux conditions de stabilité, ce qui rend ces composés mécaniquement stables (élastiquement stables).

Au-delà de ces paramètres nous pouvons également discuter la ductilité ou la fragilité de nos matériaux en tenant compte de la pression de Cauchy, les valeurs de la pression de Cauchy des deux composés ( $P_c = C_{12} - C_{44}$ ) [50,51] sont positives, elle est



exprimée à 95.15 GPa et 51.28 GPa pour les composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  respectivement, ce qui confirme le caractère ductile de ses composés. De plus, il est clair que les valeurs de  $C_{11}$  liées à la compression unidirectionnelle semblent supérieures à celles de  $C_{44}$ . Ce résultat indique la faible résistance à la déformation par cisaillement par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. De plus, on voit bien que le coefficient de Poisson calculé pour les deux composés est supérieur à 0,25, qui montre la contribution métallique à la limite interatomique. Notez que la valeur idéale de  $\nu$  pour les matériaux ioniques est de 0,25 [52]. En calculant le module de cisaillement  $G$ , la dureté d'un matériau peut être déterminée plus précisément. Nous avons également obtenu des valeurs élevées pour  $G$  et  $E$  qui indiquent que ces composés ternaires ont une incompressibilité considérable. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux ou calcul théorique pour le module de cisaillement  $G$  et le module de Young  $E$  des composés. L'anisotropie élastique ( $A$ ) a une implication importante dans la science industrielle pour détecter les microfissures dans les matériaux. Pour détecter ces microfissures, nous avons calculé le facteur d'anisotropie ( $A$ ) On sait que si le facteur  $A$  vaut un ( $A = 1$ ), on considère le matériau comme un cristal isotrope, alors que toute autre valeur de cette quantité confirme leur anisotropie élastique [53]. En effet, nos résultats obtenus d'un facteur  $A$  sont différents de l'unité, ce qui indique que les composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  ont une faible anisotropie et qu'ils ne peuvent donc pas développer les défauts structuraux pendant le processus de croissance. Du point de vue de la ductilité et la fragilité, le rapport  $B/G$  est supérieur à la valeur critique 1.75 qui sépare le comportement ductile/fragile, ce qui classifie notre matériau comme un matériau ductile. Les propriétés mécaniques du composé  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  ont été établies pour la première fois. Par conséquent, nous espérons que nos résultats prédictifs de ces composés pourront être utiles pour d'autres recherches théoriques et expérimentales.

	C <sub>11</sub> (GPa)	C <sub>12</sub> (GPa)	C <sub>44</sub> (GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	$\nu$	A
<b>Ru<sub>2</sub>VGe</b>								
<b>Our work</b>	421.93	195.25	100.10	105.39	2.35	276.99	0.31	0.88
<b>Exp.</b>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Other cal.</b>	366.24 <sup>a</sup>	176.36 <sup>a</sup>	106.80 <sup>a</sup>	101.30 <sup>a</sup>	-	267.80 <sup>a</sup>	0.31 <sup>a</sup>	-
<b>Ru<sub>2</sub>VSb</b>								
<b>Our work</b>	279.82	136.94	85.66	79.97	2.83	214.64	0.34	1.11
<b>Other cal.</b>	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup>Ref. [54]

**Tableau III.4 :** Propriétés élastiques calculées des composés Ru<sub>2</sub>VZ (Z = Ge et Sb) obtenues en utilisant l'approximation GGA.

### III.7. Propriétés thermiques :

Les propriétés thermiques d'un cristal déterminent les conditions appropriées pour amorcer et maintenir la qualité d'un matériau lors de la croissance cristalline. Nous avons estimé la température de Debye  $\theta_D$  qui est un paramètre fondamental important pour les propriétés thermodynamiques d'un solide étroitement lié à de nombreuses propriétés physiques telles que constantes élastiques, chaleur spécifique et point de fusion. La température de Debye est utilisée pour distinguer les régions de haute et basse température dans les solides. En règle générale,  $\theta_D$  plus élevée implique une conductivité thermique et une température de fusion élevées. A basse température, les excitations vibratoires découlent uniquement des vibrations acoustiques et la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est la même que celle déterminée à partir de mesures spécifiques.

Le calcul des propriétés thermodynamiques des matériaux est très important dans le domaine de la physique des solides et les applications industriels. Ces propriétés sont étroitement liées aux vibrations du réseau et la propagation des phonons, la détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique ( $\mu$ ). Où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression P et la température T. Le potentiel chimique ( $\mu$ ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases [55]. Notez que le modèle quasi-harmonique de Debye 1912 [56-57] est incorporé dans un pseudo-code, appelé

Gibbs [55-59], élaboré par Blanco et al, ce modèle est une explication du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température. Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit, les phonons. Ce modèle permet d'expliquer précisément les relevés expérimentaux, alors que le modèle d'Einstein, basé sur la notion d'oscillateur harmonique quantique, présentait une légère différence. Le modèle de Debye rejoint également la loi de Dulong et Petit (Louis Dulong et Alexis Thérèse Petit, 1819) [60] à haute température. Cette dernière stipule qu'à une température élevée, la capacité thermique d'une mole d'un solide tend vers une valeur constante et indépendante de la nature du solide, égale à  $3R$  (en  $J.K^{-1} .mol^{-1}$ ) où  $R$  est la constante des gaz parfaits. De plus, une alternative modérée était à considérer comme une approximation isotrope [61].

En outre, d'enquêter sur ces propriétés est d'un grand intérêt d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsque les matériaux sont soumis à l'effet de la haute pression et de la haute température d'environnement.

Le modèle quasi harmonique permet [56] :

- L'obtention de la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(V, T, P)$ .
- Le calcul de la température de Debye
- La minimisation de la fonction de Gibbs  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique  $(V, P, T)$  et le potentiel chimique de la phase.

Tout d'abord, nous calculons l'énergie totale ( $E_T$ ) en fonction du volume de la cellule ( $V$ ). Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique afin de déterminer les propriétés macroscopiques à  $P = 0$  GPa et  $T = 0$  K et dériver les propriétés macroscopiques en fonction de la pression  $P$  et la température à partir des relations thermodynamiques standards. Dans ce modèle quasi harmonique, la fonction de non-équilibre de Gibbs  $G^*(V; P, T)$  [62] peut être écrite sous la forme :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad \text{III.17}$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $\theta(V)$  est la température de Debye et  $A_{\text{vib}}$  est le terme vibratoire, qui peut être écrit en utilisant le modèle de Debye par la densité d'état des phonons comme suit [56,59] :

$$A_{\text{vib}}(\theta, T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad \text{III.18}$$

Avec  $n$  est le nombre d'atomes par formule moléculaire,  $D \frac{\theta}{T}$  représente l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope,  $\theta$  est exprimée par [56] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} \left[ 6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} \sqrt{\frac{B_s}{M}} f(\sigma) \quad \text{III.19}$$

Où  $M$  est la masse moléculaire par cellule unitaire ;  $B_s$  est le module de compressibilité adiabatique, mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction  $E(V)$  [62] :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad \text{III.20}$$

$f(\sigma)$  est donné dans les références [56,57] :

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

Le coefficient de Poisson  $\sigma$  est pris égal à 0.25 [63].

Une minimisation de  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [63], le volume  $V(P, T)$  et le potentiel chimique correspondant  $G(P, T)$ .

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad \text{III.22}$$

Une fois l'état d'équilibre pour une pression et température (P, T) données a été obtenu, d'autres propriétés thermodynamiques peuvent être également évaluées en utilisant le volume d'équilibre correspondant dans des expressions thermiques appropriées. Par exemple, la capacité calorifique à volume constant  $C_V$ , l'entropie et le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  sont calculées dans le modèle quasi-harmonique suivant les équations [57,63] :

$$C_V = 3nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad \text{III.23}$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad \text{III.24}$$

Le paramètre de Grüneisen est défini suivant la relation :

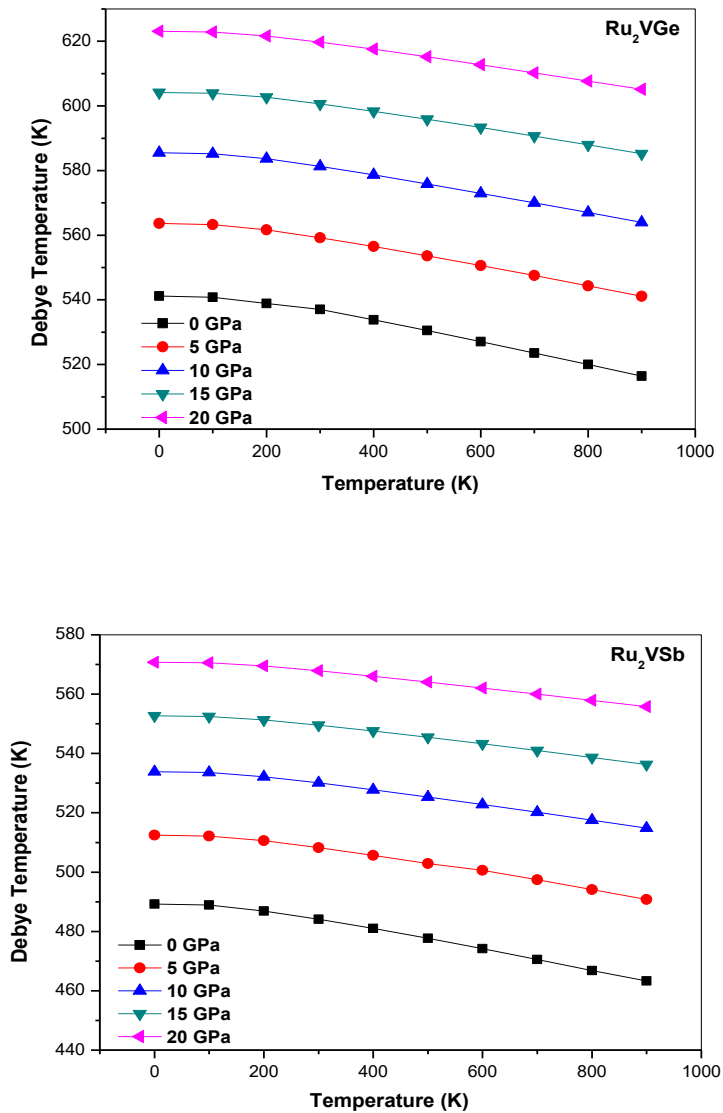
$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad \text{III.25}$$

Nous avons appliqué le modèle - quasi harmonique de Debye - [58] pour calculer les propriétés thermiques des composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  à partir des données à l'équilibre E-V calculées pour une température et pression nulles, dans le cadre de l'approximation GGA en utilisant le code Wien2k.

Premièrement nous avons calculé l'énergie totale ( $E_T$ ) en fonction du volume de la cellule (V). Les résultats sont ensuite ajustés par une équation d'état (EOS) numérique, ce qui nous aide à déterminer les propriétés structurales à la température ambiante et à la pression ( $T = 0 \text{ K}$  et  $P = 0 \text{ GPa}$ ), ensuite nous avons déduit les propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression à l'aide des relations standards de la thermodynamique. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température comprise entre 0,0 et 900  $^{\circ}\text{K}$ , où le modèle utilisé reste pleinement valable. Notez que pour la pression, nous avons pris l'intervalle de 0 à 20 GPa.

**-Température de Debye :**

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides. Elle est définie comme la température maximale qui peut provoquer une vibration normale des atomes du réseau. La figure III.8 illustre la variation de la température de Debye ( $\theta_D$ ) en fonction de la température (T) pour différentes valeurs de pressions. On peut observer que  $\theta_D$  est presque constant de 0 à 100 °K et décroît linéairement avec l'augmentation de la température à partir de  $T > 200$  °K. On voit que la température de Debye  $\theta_D$  augmente avec la pression et diminue avec la température. Il est clair que l'impact de la variation de température sur la température de Debye est moindre par rapport à l'impact de la pression (P). De plus, nous constatons également une diminution linéaire pour chaque pression appliquée. La température élevée de Debye obtenue confirme que nos composés sont des matériaux durs. Les valeurs  $\theta_D$  trouvées pour  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  sont respectivement 536,76 et 484,44 °K.



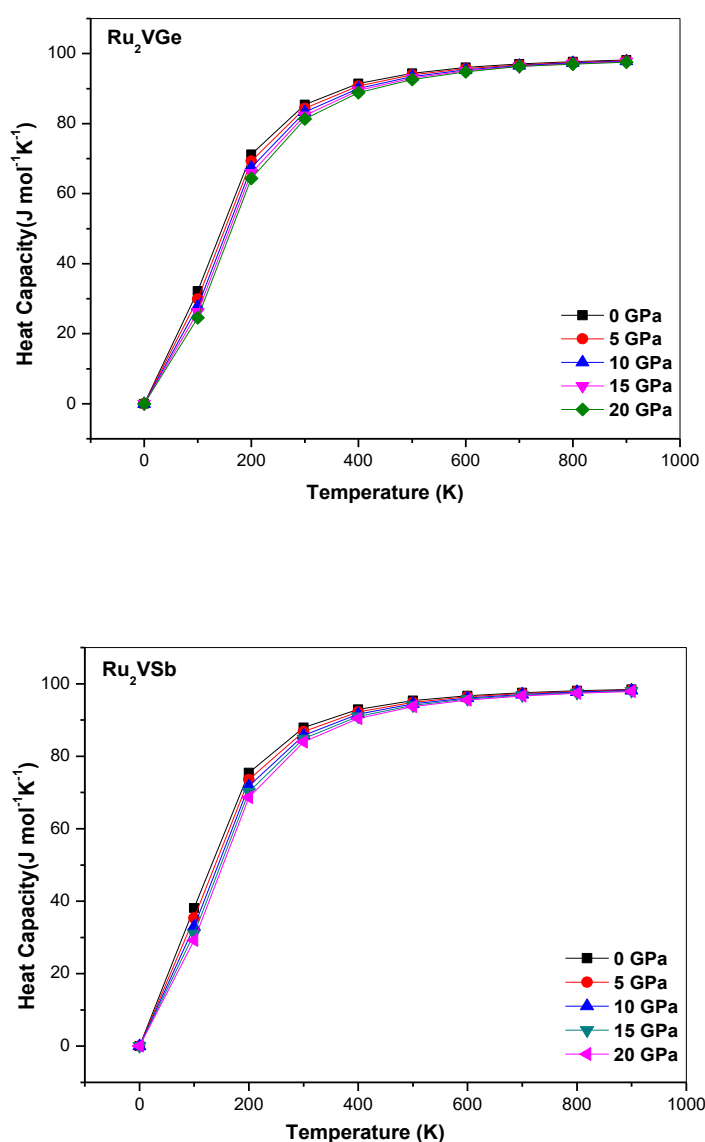
**Figure III.8 :** Variation de la température de Debye par rapport à la température pour différentes pressions pour les composés Ru<sub>2</sub>VGe et Ru<sub>2</sub>VSb.

### - Capacité calorifique à volume constante ( $C_V$ ) :

De l'autre côté, la connaissance de la capacité calorifique d'une substance fournit non seulement un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, mais elle est également obligatoire pour de nombreuses applications. Deux cas limitatifs célèbres sont prédits correctement par la théorie du continuum élastique standard [64].

Nous pouvons déterminer les vibrations du réseau en calculant la capacité thermique ( $C_V$ ) à volume constant. La figure III.9 montre la variation de  $C_V$  en fonction de la

température à  $P = 0, 5, 10$  et  $20$  GPa. On remarque que la chaleur spécifique ( $C_V$ ) garde le même comportement sous différentes pressions et températures pour les deux composés. L'augmentation de la température provoque une croissance rapide de la valeur de la capacité calorifique  $C_V$  aux faibles températures puis tend vers la limite de Dulong-petit aux températures élevées, qui est une caractéristique commune à tous les matériaux solides [64]. aux basses températures,  $C_V$  est proportionnel à  $T^3$  [60], bien que cette quantité ( $C_V$ ) soit égale à  $85,60$  et  $87,92$   $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  à l'équilibre, pour les deux composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  respectivement.



**Figure III.9 :** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour différentes pressions pour les composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ .



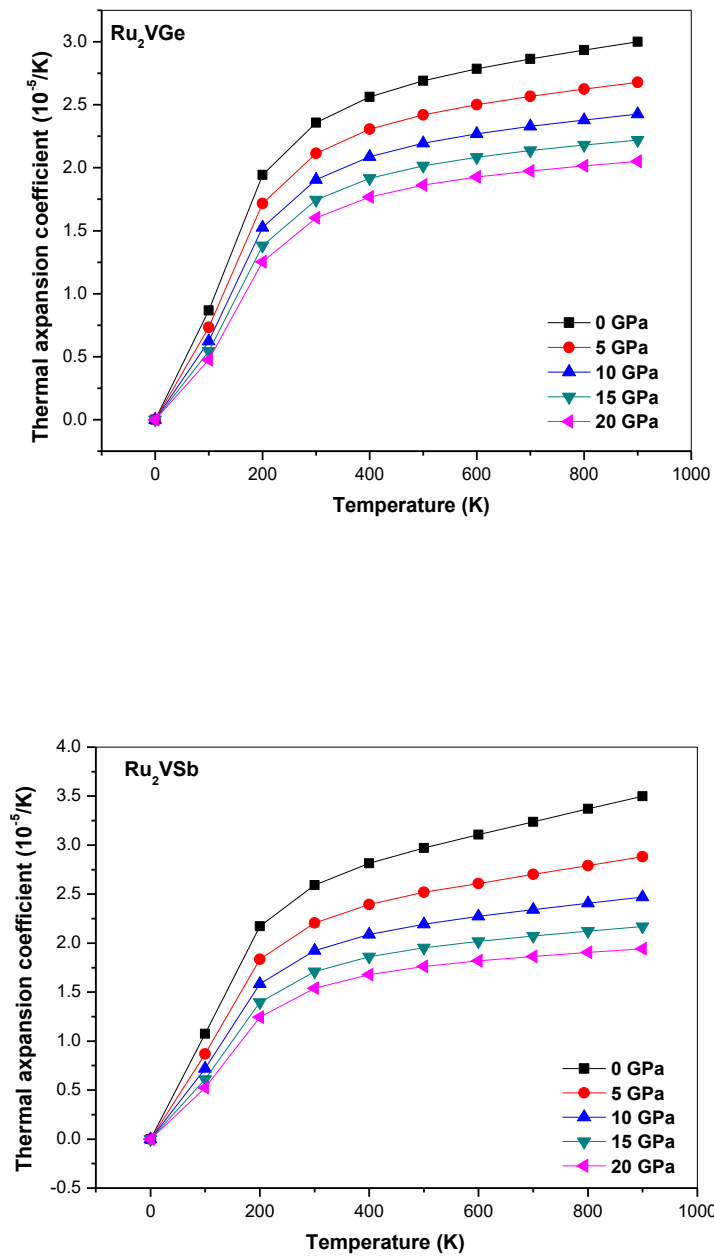
**- Coefficient de dilatation thermique :**

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  exprime la correspondance entre le volume du matériau et la température qu'il subit.

La variation du coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  (T) des composés étudiés par rapport à la température et à la pression est projetée sur la figure III.10.

Le coefficient de dilatation thermique s'annule à  $T = 0$  K et augmente rapidement dans un intervalle de température compris entre  $T > 0$  et  $T = 200$  K, À pression constante (en particulier à  $P = 0$ ) et à basse température, nous avons observé que  $\alpha$  augmente linéairement et progressivement à des températures plus élevées. Aux températures supérieures à 200K, la dilatation thermique s'accroît lentement avec l'élévation de la température et devient presque constante. De ce fait, les hautes températures n'influent pas sur la dilatation thermique. De l'autre côté, le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  diminue fortement avec l'augmentation de la pression (P).

Ce qui signifie que la dépendance en température du coefficient de dilatation thermique est très faible à haute température et à haute pression.



**Figure III.10** : Variation du coefficient thermique en fonction de la température pour différentes pressions pour les composés Ru<sub>2</sub>VGe et Ru<sub>2</sub>VSb.

**Références :**

- [1] RA. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys Rev Lett 50 (1983) 2024.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [3] F. Heusler, Verh DPG 5 (1903) 219.
- [4] Coey J M D, Venkatesan M and Bari M A Half-metallic ferromagnets (Lecture Notes in Physics) ed C Berthier et al, Berlin: Springer 595,377–96 (2002).
- [5] Z. ABOUB, « Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des systèmes (Sr, La) (Ti, Ni) O<sub>3</sub> », Université Kasdi Merbah , Ouargla, Mémoire de Magister, (2012).
- [6] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [7] K. Schwarz, P. Blaha, Lecture notes chemistry, 67,139 (1996).
- [8] S.H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, 7792 (1985).
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Physical Review 136 (1964) B864.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Physical Review 140 (1965) A1133.
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun., 2002, 147, 71.
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phy Rev Lett 77, 3865 (1996).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [15] F. Tran, P. Blaha, J. Phys. Chem. A 121(2017) 3318.
- [16] Heusler, O: Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium Kupferlegierungen. Ann. Phys. 19, 155 (19934).
- [17] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schonhense, C. Felser, J. Phys.: Condens. Matter 17 (2005) 7237.
- [18] F. D. Murnaghan; Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244 (1944).
- [19] V.G. Tyuterev et N. Vast; Comp. Mat. Sc. Vol. 38 350 (2006).
- [20] S. Mizusaki, A. Douzono, T. Ohnishi, Y. Nagata, J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 0520 17

- [21] Battal Gazi Yalcin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 408 (2016) 137-146.
- [22] Idris Hamid Bhat and Dinesh C. Gupta, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 374 (2015) 209.
- [23] D.C. Gupta, I.H. Bhat, J Magn. Magn. Mater. 374 (2015) 209.
- [24] L. Vegard, Journal of Physics 5 (1921) 393.
- [25] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, and J. Ishida. "Band theory of Co<sub>2</sub>MnSn, Co<sub>2</sub>TiSn And Co<sub>2</sub>TiAl)". Journal of Physics F: Metal Physics, 12(6): 1111-1122, 1982.
- [26] I.Galanakis, P.H.Dederichs, and N.Papanikolaou. "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys". Physical Review B, 66(17): 174429, November 2002.
- [27] H. C. Kandpal, G. H. Fecher, and C. Felser. "Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds". Journal of Physics D: Applied Physics, 40(6): 1507, March 2007.
- [28] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman. "Role of structural defects on the halfmetallic character of Co<sub>2</sub>MnGe and Co<sub>2</sub>MnSi Heusler alloys". Physical Review B, 69(9): 094423, March 2004.
- [29] P. Borlido, T. Aull, A. Huran, F. Tran, M.A.L.Marques, S.Botti, Chem. Theory.
- [30] I. Galanakis, P.h. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 134428.
- [31] Singh, D. J. Phys. Rev. B 82 (2010) 205102.
- [32] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. B 83 (2011) 195134.
- [33] A.Akriche, Etude des propriétés physiques des Heusler de type X<sub>2</sub>MnY (X=Co, Ni . Y=Sn, Al, Ge) par la méthode FP-LMTO, thèse de doctorat en Physique, Oran (2016).
- [34] Comput. 15 (2019) 5069.
- [35] A. Bentouaf, R. Mebsout, B. Aissa, Journal of Alloys and Compounds 771 (2019) 1062.
- [36] V. Zayets, "Spin and charge transport in materials with spin-dependent conductivity," Physical Review B, vol. 86, p. 174415, 2012.
- [37] M. Azzouz, "Magnetic Transport in Spin Antiferromagnets for Spintronics Applications," Symmetry, vol. 9, (2017), p. 225.
- [38] Galanakis I., Dederichs P. H. and Papanikolaou N., Phys. Rev. B, 66 (2002) 174429

- [39] J.C Slater, Phys Rev, 49 (1936) 537.
- [40] L. Pauling, Phys Rev, 54 (1938) 899.
- [41] Tomonoga, S. I. University of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [42] BENHAMIDA. M, Thèse de doctorat, Université de SETIF (2014).
- [43] Oganov AR, Brodholt JP, Price GD. EMU Notes in Mineralogy, vol. 4, p. 83-170 [Chapter 5] (2002).
- [44] M. J. Mehl, Phys. Rev. B 47, 2493(1993).
- [45] K.Haddadi, Thèse de Doctorat ès sciences, « Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XN<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub> ». Université Ferhat Abbas de Sétif, (2013).
- [46] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices Clarendon, Oxford (1956).
- [47] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [48] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [49] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [50] D.G. Pettifor, Mater. Sci. Technol. 8 (1992) 345.
- [51] V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, Yanning Ma, Yu Xie, A. Svane, O. Eriksson, Phys. Rev. B 80 (2009) 125108.
- [52] J. Haines, J.M. Léger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
- [53] Z. Biskri, H. Rached, M. Boucheur, D. Rached, J. Mech. Beh. Bio. Mater. 32 (2014) 345.
- [54] Battal Gazi Yalcin, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 408 (2016) 137.
- [55] M.A. Blanco, A.M. Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, J. Mol. Struct. (Theochem) 368 (1996) 245.
- [56] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, and A.M. Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 1595.
- [57] Francisco, E., Blanco, M.A. and Sanjurjo, G., Phys. Rev. B. 63, (2001) 094107.
- [58] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

- [59] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A.M. Pendás, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [60] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [61] R.A. Robie, and J.L. Edwards, *J. Chem. Phys.* 37 (1966) 2659.
- [62] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [63] J. P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, Oxford: Cambridge University Press, 39 (2000).
- [64] P. Debye, *Ann. Phys.* 39 (1912) 789.

# Conclusion

### Conclusion générale :

La compréhension des alliages Heusler est un domaine de recherche très vaste et a fait l'objet de nombreuses investigations aux cours de ces dernières années. Dans ce travail on a réalisé les calculs par la méthode *ab-initio*, qui repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermiques telles que : l'optimisation structurale, la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle, le moment magnétique et la polarisation de spins des composés Heusler  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $x = 0, 0,5$  et  $1$ ) et les constantes élastiques. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre des deux approximations GGA et mBj pour améliorer les propriétés électroniques. Notre intérêt pour cette étude est la prédiction de matériaux magnétiques pour des applications spintronique.

Un accord favorable des propriétés structurales a été trouvé pour les composés ternaires, alors qu'il n'y a pas de résultats à comparer pour le composé quaternaire.

Les résultats de l'énergie de formation ( $E_f$ ) ont montré que tous les alliages étudiés sont thermodynamiquement stables et qu'ils peuvent être synthétisés expérimentalement.

L'analyse des propriétés électroniques à partir de la densité d'états donne une explication détaillée sur la contribution des atomes pour des différentes orbitales dans la structure électronique. Les densités d'état confirment le caractère métallique pour les spins majoritaires et une absence d'états électroniques au niveau de Fermi pour les spins minoritaires ce qui nous rapproche du caractère demi-métallique. On a constaté clairement le caractère est demi-métallique des alliages  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , contrairement au composé  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  où il est presque demi-métallique (near half-metallic) , vu l'existence d'un gap au niveau de Fermi dans une direction de spin ainsi qu'un caractère fortement métallique dans l'autre direction de spin. On a fait une estimation de la polarisation en spin pour chaque composé; les résultats donnent une polarisation complète (de 100%) pour ses composés.

Les structures de bande (BS) tracées des matériaux ternaires indiquent un écart indirect suivant les axes ( $\Gamma$ -X) dans les deux approximations GGA et mBj, de l'autre côté nous



avons trouvé un pseudogap direct ( $\Gamma - \Gamma$ ) pour le composé quaternaire. Notez que l'approximation mBj a donné un écart plus grand que celui obtenu par l'approximation GGA dans le spin down pour tous les composés, mais nous avons constaté une anomalie en trouvant un gap dans le spin up du composé  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  en raison de la forte sur-estimation de l'approximation mBj sur la bande interdite. De plus, l'hybridation entre les états d des métaux de transition (Ru / V) est essentielle pour la formation du gap d'énergie au niveau de Fermi ( $E_F$ ) dans le spin minoritaire, ce qui donne à ces matériaux le caractère de demi-métallicité pour les alliages ternaires et un comportement presque demi-métallique avec un petit DOS spin-down au niveau de Fermi pour  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ . Donc les résultats de la structure de bandes obtenus montrent bien un comportement métallique pour le cas des électrons qui ont un spin up et un comportement semi-conducteur pour les électrons qui ont un spin down. Toutes ces caractéristiques au niveau de Fermi montrent l'importance de cette classe de matériaux à propriétés spécifiques.

L'étendue des propriétés magnétiques de cette classe de matériaux induit de nombreuses applications dans le domaine de la spintronique et du stockage de l'information.

Nous avons étudié ces propriétés, en particulier le moment magnétique total de chaque composé ainsi que le moment magnétique partiel de chaque atome. Les moments magnétiques totaux obtenus à  $1 \mu\text{B}$  et  $2 \mu\text{B}$  pour  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , successivement, ce qui signifie que ces composés sont des vrais demi-métaux ferromagnétiques (true-half-metal), et sont en très bon accord avec la règle de Slater-Pauling et d'autres résultats théoriques récents, avec l'absence de données théoriques et expérimentales pour le composé quaternaire  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ .

Les valeurs du moment magnétique sont des nombres entiers et les valeurs importantes de la polarisation nous rapprochent d'un caractère demi-métallique. Ce caractère demi-métallique est un facteur commun de notre composés étudié dans différentes publications scientifiques, alors que ce résultat est en bon accord avec les différentes recherches scientifiques faites sur ce matériau théorique et expérimental.

L'étude des propriétés élastiques présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide et elles sont liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température

de Debye, le point de fusion et le paramètre de Gruneissen. Nous avons déterminé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale en adoptant une approche basée sur la méthode développée par Thomas Charpin modifiée par Ferenc Karsai implémentée dans le code Wien2k. Les propriétés mécaniques montrent que les deux composés  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  et  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  sont stables, anisotropes, ductiles et incompressibles. Nous avons également prédit avec succès les propriétés thermiques, y compris la capacité thermique, la dilatation thermique et la température de Debye dans différentes intervalle de pression et de température en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. Notez que ce modèle est incorporé dans un pseudo-code, appelé Gibbs. Cela nous a aidés à calculer différentes grandeurs thermiques à différentes températures et pressions à partir des résultats d'équilibre calculés (E-V) à température et pression nulles. Nous constatons que les valeurs de la capacité calorifique  $C_v$  obtenues tendent vers la limite de Dulong-Petit, qui est commune à tous les solides à température élevée. Ce qui traduit que ce modèle est bon à hautes températures. On remarque aussi que la capacité calorifique ne change pas pour les deux alliages. Les résultats de nos calculs ont montré un comportement similaire pour l'ensemble des deux composés étudiés dans leur phase  $L2_1$ . Puisqu'il n'y a pas de valeurs théoriques ou expérimentales disponibles pour les propriétés thermiques, nous espérons que les résultats rapportés dans ce travail pourront servir de référence pour de futures études expérimentales.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie. Les résultats obtenus nous encouragent à étudier ces alliages demi-métalliques avec d'autres propriétés. La prédiction théorique par les méthodes qui se basent sur la DFT, reste le seul moyen d'estimer ces quantités de manière raisonnable. Les informations obtenues dans cette thèse peuvent donc servir de référence pour de futures recherches.

Les résultats de notre travail sont très satisfaisants et nous ne pouvons que témoigner de la fiabilité du code Wien2k et la puissance de la méthode FP-LAPW. Enfin, ces composés sont importants, fiables et utiles dans le secteur économique, notamment dans les applications de la spintronique.

# Les Publications



# Structural, Magnetic, and Band Structure Characteristics of the Half-Metal-Type Heusler Alloys $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$ ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$ and $1$ )

Ali Bentouaf<sup>1,2</sup> · Farida Bouras<sup>2,3</sup> · Rezki Mebsout<sup>3</sup> · Brahim Aïssa<sup>4,5</sup>

Received: 20 July 2019 / Accepted: 17 September 2019  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

## Abstract

We investigated the structural, magnetic, and band structure properties of the quaternary full Heusler compounds  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) by using full-potential linearized augmented-plane wave (FP-LAPW) method based on WIEN2k program. The structural parameters are computed by the generalized gradient approximations (GGA) while for the electronic and magnetic properties, GGA and modified Becke–Johnson (mBj) schemes are used. It is shown that the equilibrium lattice constants and spin magnetic moment are in good agreement with the experimental values. The density of states (DOS) of  $\text{Co}_2\text{VSi}$  and  $\text{Co}_2\text{VAl}$  ternary full Heusler compounds shows a half-metallic character while for the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ), Heusler alloys exhibit a nearly half-metallic behavior with small spin-down at the Fermi level.

**Keywords** Ab initio calculation · DFT · Heusler alloy · Half metallic · Electronic properties · Becke–Johnson (mBj)

## 1 Introduction

Half-Heusler compounds are an extraordinary class of materials with a large potential for various applications ranging from renewable energy to spintronics. Electronically, the semiconducting Heusler compounds can be determined by their number of valence electrons; their band gap can be modulated between 0 and 4 eV through the difference of the electronegativity of the compounds

elements. Magnetism property can be grafted into half-Heusler compounds by employing either rare earth elements, manganese, or electron-doping materials. This feeds greatly the interest in the fields of thermo-electrics, solar cells, and magnetic semiconductors. The combination of different properties such as superconductivity and topological edge states leads to new multifunctional materials, which have the potential to remodel many technological applications.

The increasing interest behind the magnetic materials, such as ferromagnetic materials of metal type (MF), is due to their particular properties, especially the complete spin polarization at the Fermi energy level [1, 2]. Full Heusler compounds are hence excellent candidates for spintronic applications owing to their bandgap situated in the minority spin state, in addition to their easy synthesis methods [3, 4].

More specifically, for instance, various theoretical investigations using ab initio methods already confirmed that cobalt-based Heusler alloys have a half-metallic (HM) character [5, 6]. In our previous work, we studied the magneto-electronic properties of  $\text{Co}_2\text{VZ}$  alloys ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}$ ) [7],  $\text{Co}_2\text{VSi}$  [8] and  $\text{Co}_2\text{VGa}_{1-x}\text{Si}_x$  Heusler compounds [9] by means of the linearized augmented plane-wave method with full potential (FP-LAPW). In a different work, Guezlane and coauthors [10] predicted the electronic properties of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $X = \text{Al},$

✉ Ali Bentouaf  
lilo.btf@gmail.com

<sup>1</sup> Faculty of Technology, University of Dr. Moulay Tahar, 20000 Saida, Algeria

<sup>2</sup> Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

<sup>3</sup> Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Djillali Liabes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria

<sup>4</sup> Qatar Environment and Energy Research Institute (QEERI), Hamad Bin Khalifa University, Qatar Foundation, P.O. Box 5825, Doha, Qatar

<sup>5</sup> Space & Photonics Division, MPB Technologies Inc., 51 Hymus Boulevard, Pointe Claire, Quebec, Canada

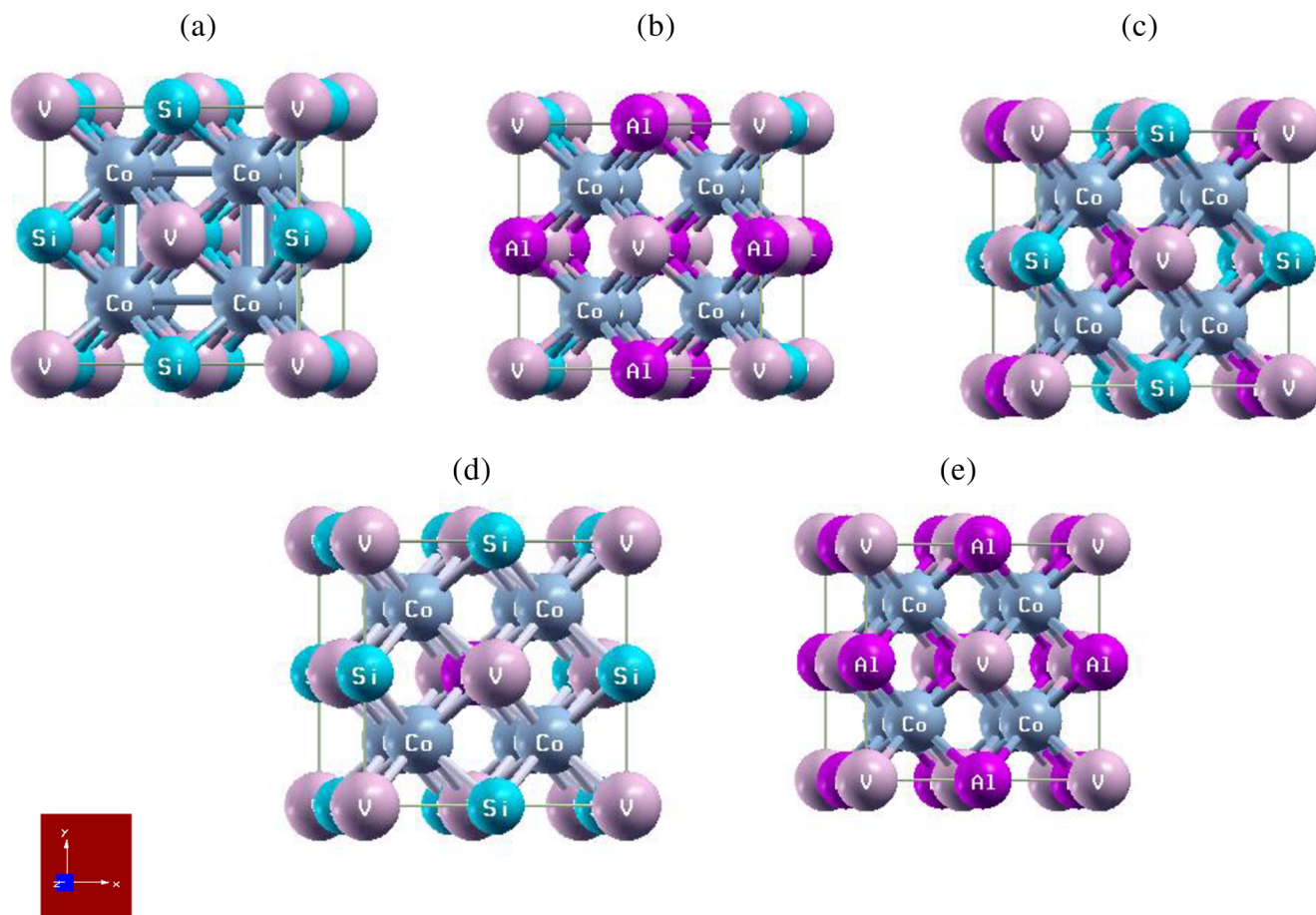
Si), where the full Heusler ternary compounds studied have been established as a half-metallic character.

Amari and coworkers [11] employed the full-potential electronic structure calculation within the generalized gradient approximation applying Hubbard potential (GGA+U) to investigate the electronic and magnetic properties of the  $\text{Co}_2\text{FeGe}_{1-x}\text{Si}_x$  compounds in different concentrations ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 1$ ). They discovered that the quaternary alloy  $\text{Co}_2\text{FeGe}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  has a nearly half-metallic character which explains the small spin-down at the Fermi level in the density of states. Among Heusler alloys, focus is put here on studying  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  compounds owing to their huge potential compatibility with micro-electronic processes, high magnetic moment, and Curie temperature, in addition to their low damping coefficient. In fact, to the best of our knowledge, no detailed theoretical and/or experimental studies on these compounds are available, which motivates our current work that can serve as a reference in this regard.

In this work, we report on the investigation of the electrical, magnetic, and structural properties of the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$ ) compounds within the GGA and modified Becke–Johnson (mBj) schemes using the FP-LAPW method. We also provide a detailed description of the calculation approach we employed, followed by the presentation of our results and discussions.

## 2 Method of Calculations

In our calculations, we have employed the full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW) within the density functional theory (DFT) [12, 13] as included in the WIEN2k calculation code [14–16]. For the exchange–correlation functional, we have operated the generalized gradient approximation GGA method [17]. In addition, for the electronic properties, we have also used the modified Becke–Johnson (mBj) [18] scheme, where a new potential depends solely on semi local quantities was considered. The cutoff parameter  $\text{RMT} \times K_{\text{MAX}}$  was fixed at 8.0. The RMT radii used in our calculations are 2.28, 2.17, 1.89, and 2.06 (a.u) for Co, V, Si, and Al, respectively. In the interstitial region, the charge density and the potential are expanded—in terms of crystal harmonics—as a Fourier series with wave vectors to  $G_{\text{max}} = 12$  a.u. The self-consistent calculations converge only when the calculated total energy of the crystal structure converged at less than 0.1 mRy. The cutoff energy, which defines the separation of valence and core states, was fixed at  $-6$  Ry. We have also selected the charge convergence of 0.0001e during self-consistency cycles. Note that the numbers of valence electrons for Co, V, Si, and Al atoms are 9, 5, 4, and 3, respectively.



**Fig. 1** Schematic structures. a  $\text{Co}_2\text{VSi}$ . b  $\text{Co}_2\text{VSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$ . c  $\text{Co}_2\text{VSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ . d  $\text{Co}_2\text{VSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$ . e  $\text{Co}_2\text{VAl}$

**Table 1** The calculated values of the lattice parameter (in Å), bulk modulus (in GPa), and formation energy (in Ry) of the full Heusler compounds  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$ ) as obtained using the GGA

	Lattice parameter $a$ (Å)			Bulk modulus $B$ (GPa)		$E_f$ (Ry)
	Our work	Exp.	Other cal.	Our work	Other cal.	Our work
$\text{Co}_2\text{VSi}$	5.608	5.636 <sup>a</sup>	5.688 <sup>b</sup> , 5.692 <sup>c</sup> , 5.608 <sup>e</sup>	236.668	243 <sup>c</sup> , 216 <sup>d</sup> , 238.615 <sup>e</sup>	-2.092
$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	5.638	–	–	231.179	–	-2.072
$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	5.659	–	–	235.609	–	-2.049
$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	5.677	–	–	226.757	–	-2.019
$\text{Co}_2\text{VAl}$	5.690	5.770 <sup>f</sup>	5.754 <sup>b</sup> , 5.772 <sup>g</sup> , 5.80 <sup>h</sup> , 5.76 <sup>i</sup> , 5.738 <sup>j</sup> , 5.770 <sup>k</sup> , 6.076 <sup>l</sup> , 5.759 <sup>m</sup>	218.975	197.470 <sup>n</sup>	-1.975

<sup>a</sup> [21]

<sup>b</sup> [22]

<sup>c</sup> [8]

<sup>d</sup> [23]

<sup>e</sup> [9]

<sup>f</sup> [24]

<sup>g</sup> [25]

<sup>h</sup> [26]

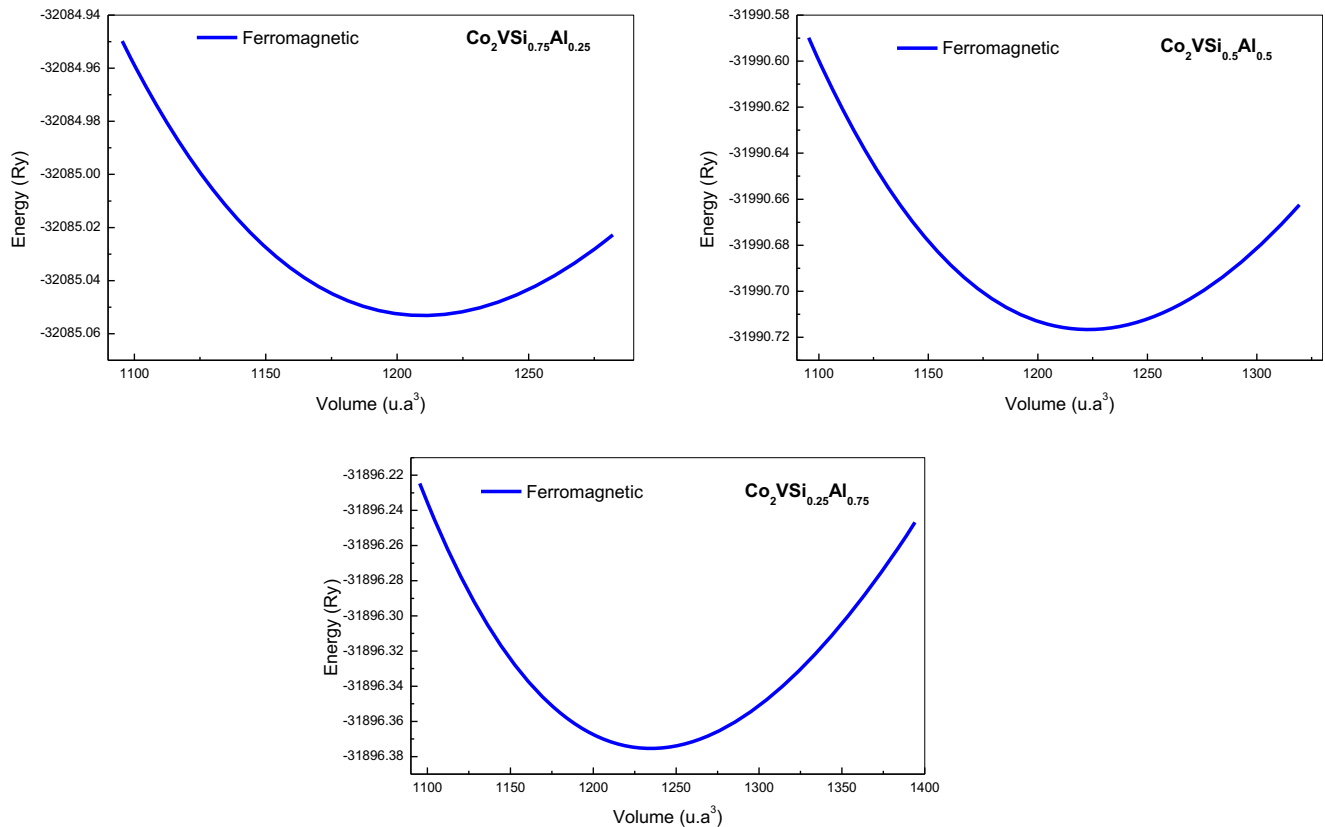
<sup>i</sup> [27]

<sup>j</sup> [28]

<sup>k</sup> [29]

<sup>l</sup> [30]

<sup>m</sup> [7]



**Fig. 2** The total energy  $E_{\text{tot}}$  of the compounds studied as a function of the volume with GGA calculation adjusting by Murnaghan equation

**Table 2** Calculated total and local magnetic moments (in  $\mu_B$ ) for  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) as obtained using the GGA and the mBj

	$M^{\text{Co}}$	$M^{\text{V}}$	$M^{\text{Si}}$	$M^{\text{Al}}$	$M^{\text{tot}}$
<b><math>\text{Co}_2\text{VSi}</math></b>					
GGA	1.052	0.709	0.004	–	2.794
mBj	1.218	0.660	– 0.001	–	2.999
Other cal.	0.987 <sup>a</sup> , 1.1 <sup>b</sup> , 1.03 <sup>b</sup> , 1.082 <sup>c</sup>	0.669 <sup>a</sup> , 0.8 <sup>b</sup> , 0.743 <sup>c</sup> , 0.82 <sup>d,e</sup>	0.005 <sup>a</sup> , 0.002 <sup>c</sup>	–	2.700 <sup>a</sup> , 3 <sup>b,d</sup> , 2.967 <sup>c</sup>
<b><math>\text{Co}_2\text{VSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}</math></b>					
GGA	1.043	0.642	0.0005	– 0.012	2.716
mBj	1.187	0.517	0.0004	– 0.024	2.867
<b><math>\text{Co}_2\text{VSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}</math></b>					
GGA	1.034	0.489	0.0001	– 0.011	2.546
mBj	1.153	0.360	– 0.0003	– 0.025	2.64
<b><math>\text{Co}_2\text{VSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}</math></b>					
GGA	1.032	0.277	– 0.006	– 0.017	2.318
mBj	1.119	0.230	– 0.003	– 0.027	2.438
<b><math>\text{Co}_2\text{VAl}</math></b>					
GGA	0.897	0.270	–	– 0.018	1.981
mBj	1.075	0.114	–	– 0.033	1.999
Exp.	–	–	–	–	1.65 <sup>f</sup>
Other cal.	0.596 <sup>c</sup> , 0.94 <sup>g</sup> , 0.86 <sup>c</sup> , 0.97 <sup>h</sup>	0.327 <sup>c</sup> , 0.22 <sup>g</sup> , 0.23 <sup>c</sup> , 0.13 <sup>h</sup>	–	– 0.002 <sup>c</sup> , 0.03 <sup>c,g</sup>	1.55 <sup>e</sup> , 1.99 <sup>g</sup> , 1.93 <sup>c</sup> , 2.00 <sup>b</sup> , 1.96 <sup>h</sup>

<sup>a</sup> [7]  
<sup>b</sup> [22]  
<sup>c</sup> [32]  
<sup>d</sup> [23]  
<sup>e</sup> [7]  
<sup>f</sup> [24]  
<sup>g</sup> [28]  
<sup>h</sup> [30]

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Structural Properties

Generally, the Heusler alloy crystallizes in the  $L2_1$  structure according to the composition of  $X_2YZ$  ( $X$  and  $V$ : transition metal,  $Z$  = group III or V element), in which  $X$  atoms occupy the  $(0, 0, 0)$  and  $(1/2, 1/2, 1/2)$  sites,  $Y$  element enters  $(1/4, 1/4, 1/4)$  position, and  $Z$  occupies  $(3/4, 3/4, 3/4)$  sites in Wyckoff coordinates. We modeled the full-Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) for the selected compositions using a supercell with twelve atoms and we substituted one atom of  $\text{Si}$  by  $\text{Al}$  [19]. Figure 1 shows the crystal structures of the full Heusler  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ).

To calculate the structural parameters ( $a_0, B_0,$  and  $B'$ ) and the variation of total energy, according to the cell volume, we have chosen the Murnaghan equation of state (EOS) [20] for optimizing these compounds. Our theoretical equilibrium lattice constants ( $a_0$ ) and bulk modulus ( $B_0$ ) obtained from GGA calculation are listed in Table 1 along with experimental and theoretical data. For the ternary alloys, we see clearly that our results are in full agreement with the experimental measurements [21, 24]. As mentioned in Table 1, there are no comparable studies about the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ) alloys, so we have employed the Vegards law [31] to estimate the lattice parameters, using the following formula:

$$a_{\text{alloy}}(x) = (1-x) \times a_{\text{Co}_2\text{VSi}} + x \times a_{\text{Co}_2\text{VAl}} \quad (1)$$

However, our theoretical findings need to be supported and confirmed by experimental work.

We have noted that with increasing  $\text{Al}$  concentration, the lattice constant increases slightly accordingly due to larger atomic radius of  $\text{Al}$  as compared to  $\text{Si}$ . The variation of the total energy dependency on the cell volume for the quaternary Heusler compounds is plotted in Fig. 2.

Formation energy ( $E_f$ ) is an important reference for the structural stabilities of alloys with regard to the decomposition

**Table 3** Calculated Curie temperatures  $T_c$  (in K) for  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) as obtained using the GGA and the mBj

	$T_c$ (K)				
	$\text{Co}_2\text{VSi}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	$\text{Co}_2\text{VAl}$
GGA	528.714	514.596	483.826	442.558	381.561
mBj	565.819	541.927	500.84	464.278	383.891
Exp.	–	–	–	–	342.7 <sup>b</sup>
Other cal.	566 <sup>a</sup>	–	–	–	384.81 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> [23]  
<sup>b</sup> [33]  
<sup>c</sup> [34]

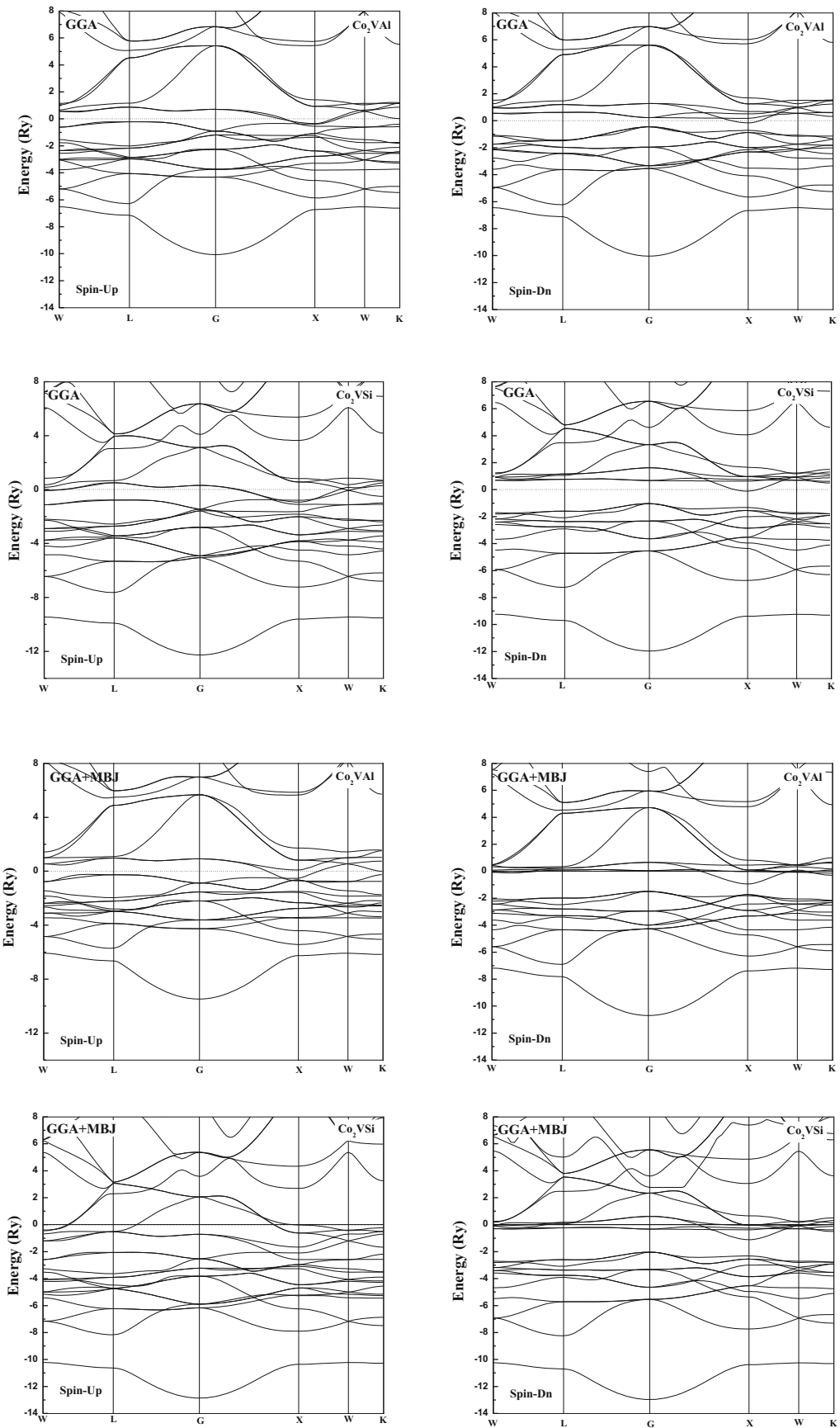


Fig. 3 Band structures for  $\text{Co}_2\text{VAI}$  and  $\text{Co}_2\text{VSi}$  using GGA and mBj



into its bulk constituents. Formation energy is given by the following relationship:

$$E_f = E^{\text{total}}(\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x) - [2E(\text{Co}) + E(\text{V}) + (1-x)E(\text{Si}) + xE(\text{Al})] \quad (2)$$

where  $E^{\text{total}}(\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x)$  is the ground-state total energy of  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  Heusler alloys at different concentrations, and  $E(\text{Co})$ ,  $E(\text{V})$ ,  $E(\text{Si})$ , and  $E(\text{Al})$  correspond to the total energy of each atom in the pure solid state.

As shown in Table 1, the formation energies of the compounds under study are negative values, which confirm that  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$ ) are thermodynamically stable and can hence be synthesized experimentally.

### 3.2 Magnetic Properties and Curie Temperature

The calculated partial and total magnetic moments per atom of  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, \text{ and } 1$ ) Heusler compounds within GGA and mBj approach are summarized in Table 2 together with the available data. We note that the total calculated magnetic moments of these compounds originate mainly from:

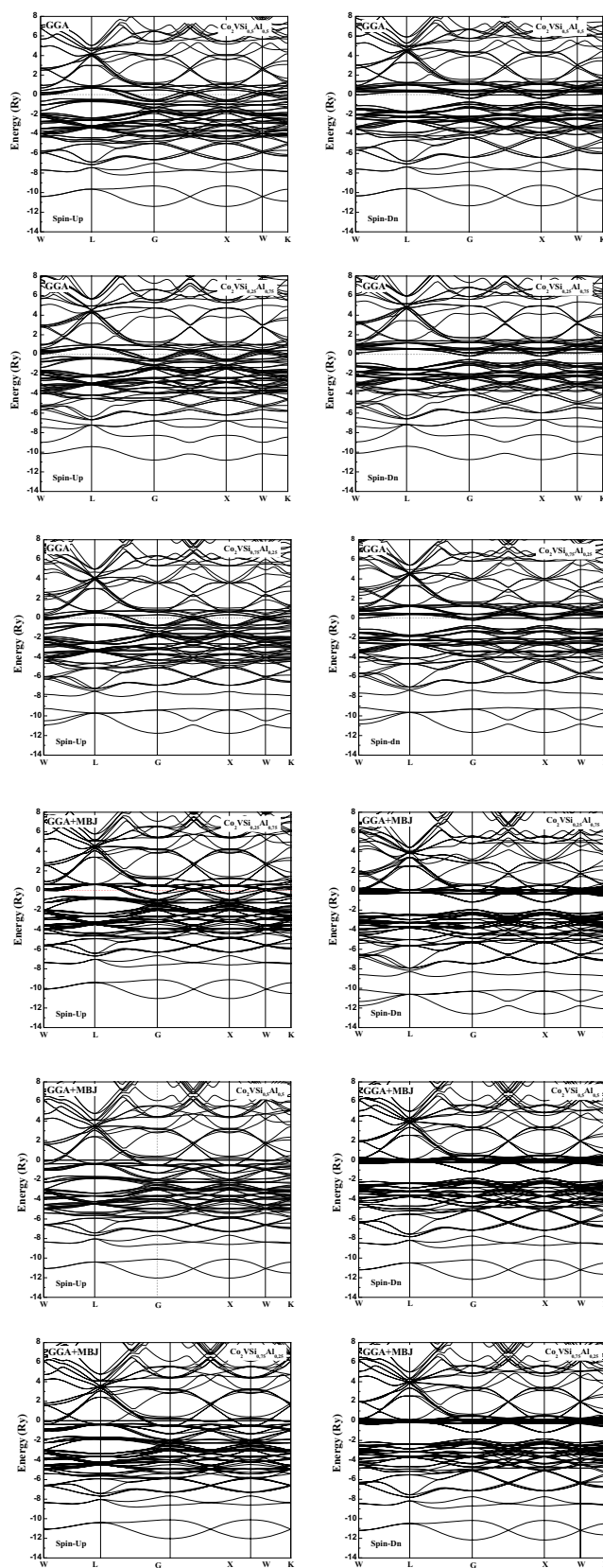
- (i) The Co ion
- (ii) A considerable participation of vanadium (V) element
- (iii) A small contribution from Si/Al sites

The calculated spin moments of the transition metals (Co and V) decrease with the increase of Al concentration. Hence, there is an energy shift of the partial densities. The negative sign of the induced Si/Al moment characterizes most Heusler alloys. The magnetic moments of Si/Al atoms are very small spin moment parallel to the cobalt (Co) element occupying the X sites in the lattice. This behavior is known for most Heusler compounds. The Curie temperature ( $T_c$ ) was estimated according to the model presented in [32], by using the following linear relationship:

$$T_c = 23 + 181 \times m_{\text{tot}} \quad (3)$$

where  $m_{\text{tot}}$  corresponds to the total magnetic moments of the compounds under study.

The obtained results are listed in Table 3. It is clear that  $T_c$  values of the ternary alloys are in good agreement with the theoretical achievements, but with a significant difference from the experimental data for the  $\text{Co}_2\text{VAl}$  compound. Our calculations indicate that  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  Heusler compounds have a low Curie temperature, which could be referred to the lower interaction between the transition metal elements (Co–V and V–V). We also note that  $T_c$  decreases with decreasing Si concentration. This can be explained by the decrease of the



**Fig. 4** Band structures for  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  alloys for various  $x$  compositions using GGA and mBj

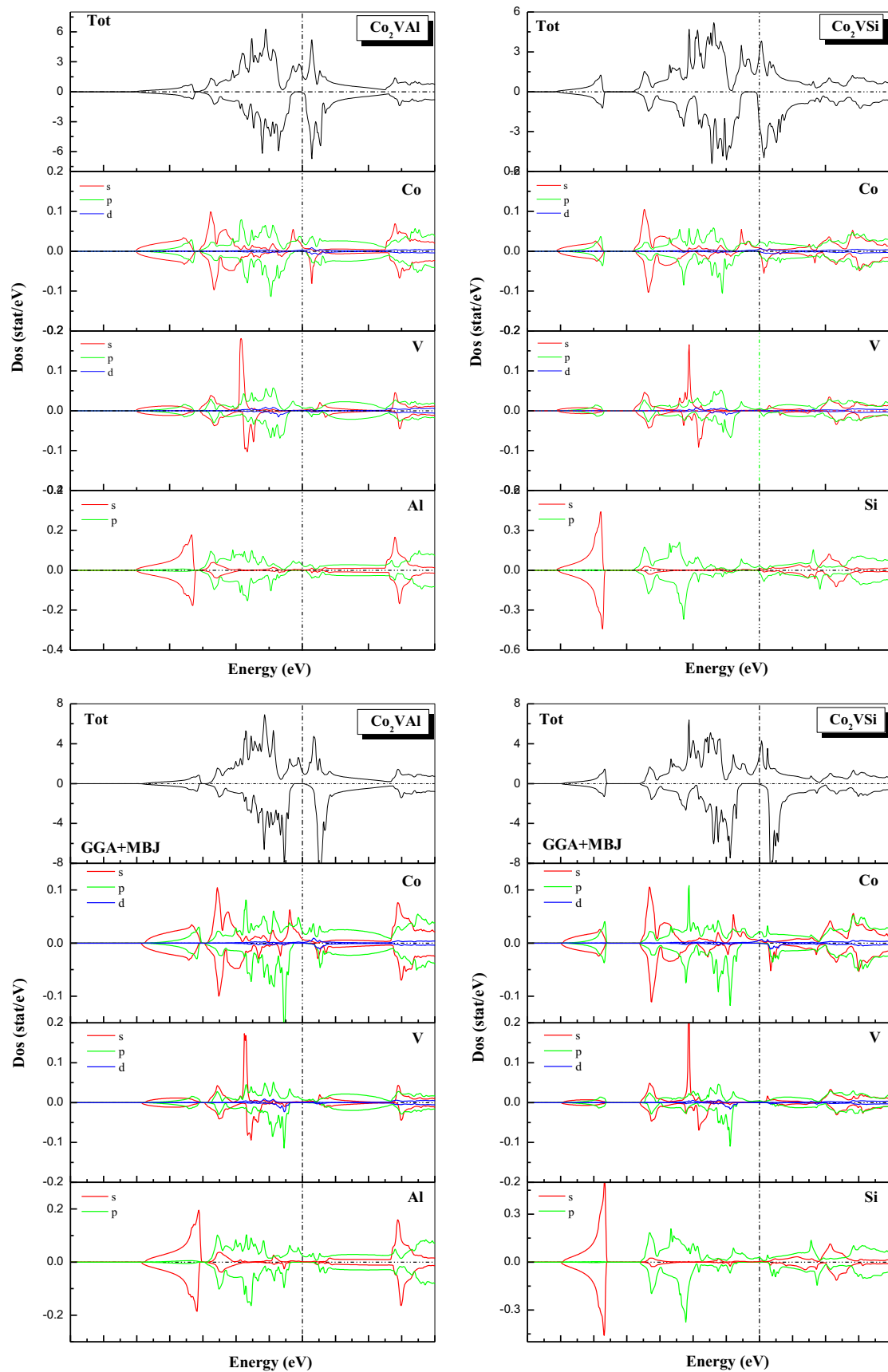


Fig. 5 Total and partial density for  $\text{Co}_2\text{VAl}$  and  $\text{Co}_2\text{VSi}$  using GGA using GGA and mBJ

**Table 4** Calculated bandgap (in eV) for  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) as obtained using the GGA and the mBj

	$E_g$ (eV)				
	$\text{Co}_2\text{VSi}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.75}\text{Al}_{0.25}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$	$\text{Co}_2\text{VSi}_{0.25}\text{Al}_{0.75}$	$\text{Co}_2\text{VAl}$
GGA	0.909	0.550	0.375	0.345	0.293
mBj	0.926	0.770	0.676	0.660	0.428
Other cal.	0.9 <sup>a</sup> , 1.0 <sup>a</sup>	–	–	–	0.3 <sup>b</sup> , 0.238 <sup>c</sup> , 0.33 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> [35]<sup>b</sup> [36]<sup>c</sup> [37]<sup>d</sup> [38]

number of valence electrons. To the best of our knowledge, no comparable studies for Tc values have been achieved so far on the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ) Heusler alloys.

### 3.3 Electronic Properties

Recently, we have studied the  $\text{Co}_2\text{VAl}$  [7] and  $\text{Co}_2\text{VSi}$  [8] compounds using only GGA scheme which represents an intrinsic feature of DFT and underestimates the experimental energy band gap. In this work, we applied another modified version (mBj) [18] for this problem proposed by Becke and Johnson. It is well known that mBj can be used in very large systems. We computed the band structures for the majority and the minority spin of the ternary and quaternary compounds studied along the high symmetry directions—in the first Brillouin zone—as illustrated in Figs. 3 and 4. The calculated band gaps using GGA and mBj with previous theoretical results are given in Table 4. We found that the majority spin (spin-up), for all compounds under study, exhibits a metallic nature, whereas the minority spin indicates an indirect ( $\Gamma$ -X) pseudogap near to  $E_F$  of 0.909 eV (0.926 eV) and 0.293 eV (0.428 eV) using GGA (mBj) for  $\text{Co}_2\text{VSi}$  and  $\text{Co}_2\text{VAl}$ , respectively, while the band structures of  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ) quaternary compounds exhibit a ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) direct pseudogap near to  $E_F$ , which confirms that these materials have a half-metallic ferromagnetic character (HMF). Our results of  $\text{Co}_2\text{VZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Al}$ ) are in close agreement with the previous results [35–38].

In order to give a relevant elucidation of the major contribution of the orbit in the band structure, the partial (PDOS) and total state densities (TDOS) obtained by GGA and mBj schemes of our compounds are computed and presented in Figs. 5 and 6, respectively. For both approximations (GGA and mBj), we note from the TDOS the anti-symmetry between spin-up and spin-down of these compounds. Starting with the ternary compounds, it is clearly seen that the low-energy region that is located between  $-10$  and  $-3$  eV is mostly dominated by the s states of Co/V/(Al and Si), and the bands from  $-3$  to  $+5$  eV of majority spin are principally driven by the p

states of all atoms in the ternary compounds. However, in the minority spin gap, the Fermi level was set as 0 eV. The remaining region shows a hybridization of s and p states of Co/V/(Al and Si) elements. For the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ) quaternary Heusler alloys, we found a very small spin down at the  $E_F$  and noted a real gap. These results agree well with our calculations in reference [9] and those performed by Galanakis et al. [39] which both confirm that our quaternary alloys are nearly half-metallic. We noted a hybridization of s-p states of the semiconducting atoms (Si/Al) in the low-energy region situated between  $-12$  and  $-7$  eV. The energy bands between  $-7$  and  $+4$  eV for the alloys are mainly due to the d states of the transition metal atoms and p states of Si/Al elements. Around the Fermi level, the density of states is formed by the d-d states of the transition metals (Co/V) which play a significant role in the origin of the energy gap in minority spin states.

### 4 Conclusions

We have determined the structural, electronic, and magnetic properties of the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$ ) Heusler alloys by first-principle calculation using the linearized augmented plane-wave (FP-LAPW) method within GGA and mBj schemes. There was a good agreement between our theoretical results and the available experimental measurements. The calculated electronic band structures of the  $\text{Co}_2\text{VSi}$  and  $\text{Co}_2\text{VAl}$  ternary full Heusler compounds using GGA and mBj schemes show an indirect pseudogap ( $\Gamma$ -X), while for the  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  ( $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ), quaternary compounds indicate a direct ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) pseudogap. The d-d states of the Co/V atoms are essential for the formation of the energy gap in minority spin states at Fermi level for the following concentrations:  $x = 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ . The electronic DOS has identified the half-metallic character of the ternary compounds and indicates a nearly half-metallic behavior with small spin-down at the Fermi level for the quaternary Heusler alloys. These compounds are very useful in spintronic

applications. Since there are no experimental or theoretical data available in the relevant literature for quaternary

Heusler compounds studied, our calculated results could provide a reference for future experimental work.

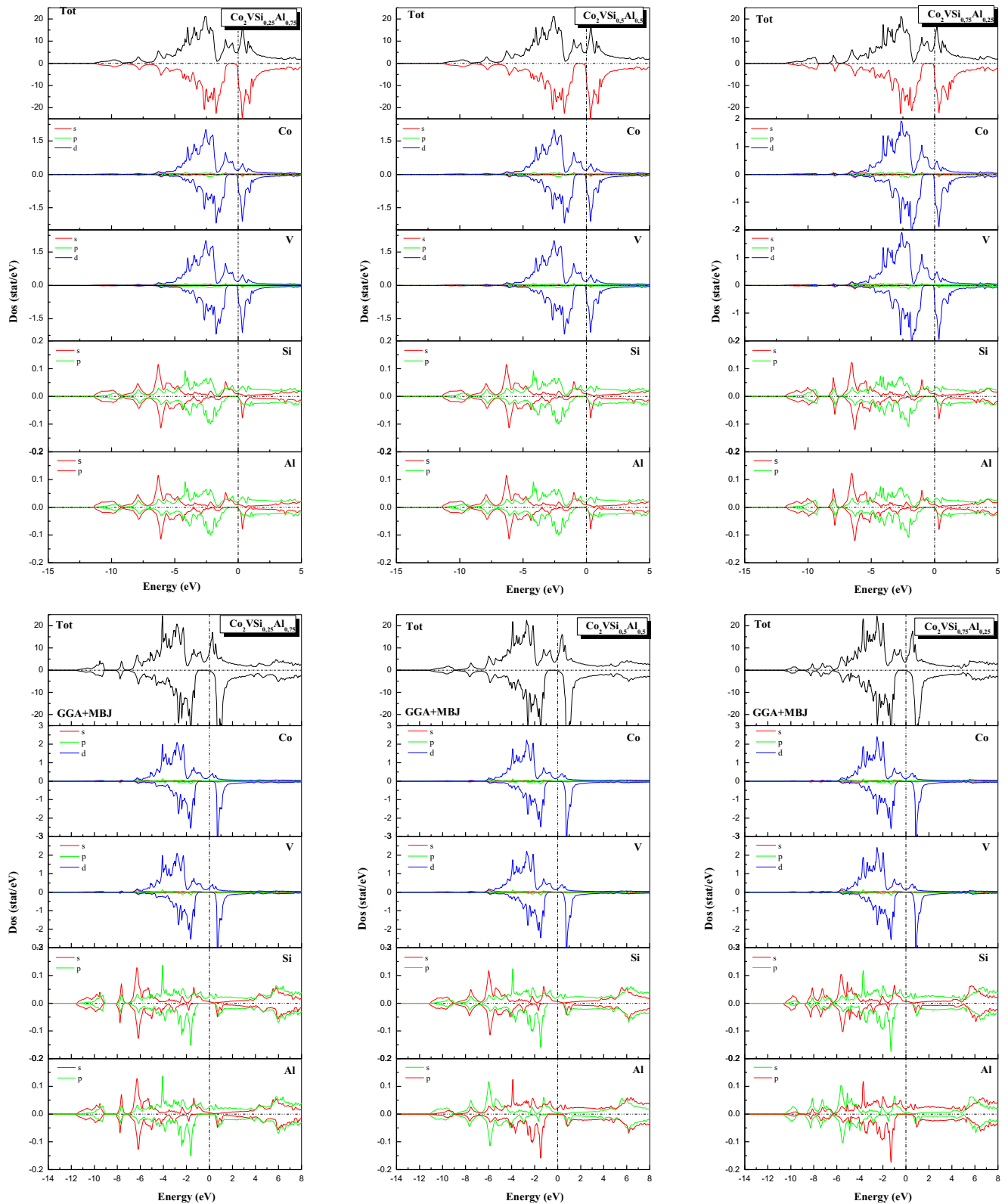


Fig. 6 Total and partial density for  $\text{Co}_2\text{VSi}_{1-x}\text{Al}_x$  alloys for various  $x$  compositions using GGA and mBj

**Funding Information** This work is supported by the Algerian University research project (CNEPRU) under No. B00L02UN02012015001.

## References

- Prinz, G.A.: *Magneto-electronics. Science.* 282, 1660 (1998)
- de Groot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983)
- Brown, P.J., Neumann, K.U., Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: *J. Phys. Condens. Matter.* 12, 1827 (2000)
- Umetsu, R.Y., Okubo, A., Xu, X., Kainuma, R.: *J. Alloys Compd.* 588, 153 (2014)
- Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40, 1507 (2007)
- Block, T., Felser, C., Jakob, G., Enslin, J., Muhling, B., Gutlich, P., Beaumont, V., Studer, F., Cava, R.J.: *J. Solid State Chem.* 176, 646 (2003)
- Bentouaf, A., Hassan, F.H., Reshak, A.H., Aïssa, B.: *J. Electron. Mater.* 46, 130 (2017)
- Bentouaf, A., Hassan, F.H.: *J. Magn. Magn. Mater.* 381, 65 (2015)
- Bentouaf, A., Mebsout, R., Aïssa, B.: *J. Alloys Compd.* 771, 1062 (2019)
- Guezlane, M., Baaziz, H., Hassan, F.H., Charifi, Z., Djaballah, Y.: *J. Magn. Magn. Mater.* 414, 219 (2016)
- Amari, S., Dahmane, F., Bin Omran, S., Doumi, B., Yahiaoui, I.E., Tadjer, A., Khenata, R.: *J. Korean Phys. Soc.* 69, 1462 (2016)
- Hohenberg, P., Kohn, W.: *Phys. Rev. B.* 136, 864 (1964)
- Kohn, W., Sham, L.J.: *Phys. Rev.* 140, A1133 (1965)
- P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. J. Kvasnicka, "WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local orbitals program for calculating crystal properties" (Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031 1-2 (2001).
- Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., Tricky, S.B.: *Comput. Phys. Commun.* 59, 399 (1990)
- Schwarz, K., Blaha, P., Madsen, G.K.H.: *Comput. Phys. Commun.* 147, 71 (2002)
- Langreth, D.C., Perdew, J.P.: *Phys. Rev. B.* 21, 5469 (1980)
- Tran, F., Blaha, P.: *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009)
- Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Wurmehl, S., Morais, J., Lin, H.-J., Elmers, H.-J., Schonhense, G., Felser, C.: *J. Phys. Condens. Matter.* 17, 7237 (2005)
- Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944)
- Yin, M., Chen, S., Nash, P.: *J. Alloys Compd.* 577, 49 (2013)
- Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: *J. Phys. D. Appl. Phys.* 40, 1507 (2007)
- Chen, X.-Q., Podloucky, R., Rogl, P.: *J. Appl. Phys.* 100, 113901 (2006)
- Webster, P.J., Ziebeck, K.R.A.: *J. Phys. Chem. Solids.* 34, 1647 (1973)
- Buschow, K.H.J., van Engen, P.C.: *J. Magn. Magn. Mater.* 25, 90 (1981)
- Carbonari, A.W., Saxena, R.N., Pendl Jr., W., Filho, J.M., Attili, R.N., Olzon-Dionysio, M., de Souza, S.D.: *Hyperfine Int.* 163, 313 (1996)
- Hofer, G., Stadelmaier, H.H.: *Monatsh. Chem.* 98, 408 (1967)
- Kulkova, S.E., Ereemeev, S.V., Kakeshita, T., Kulkov, S.S., Rudenski, G.E.: *Mater. Trans.* 3, 599 (2006)
- Ziebeck, K.R.A., Webster, P.J.: *J. Phys. Chem. Solids.* 35, 1 (1974)
- Rai, D.P., Sandeep, A., Ghimire Shankar, M.P., Thapa, R.K.: *Phys. Scr.* 86, 045702 (2012)
- Vegard, L.: *J. Phys.* 5, 393 (1921)
- Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.J., Morais, J.: *Phys. Rev. B.* 72, 184434 (2005)
- Kanomata, T., Chieda, Y., Endo, K., Okada, H.: *Phys. Rev. B.* 82, 144415 (2010)
- Boochani, A., Khosravi, H., Khodadadi, J., Solaymani, S.: *Commun. Theor. Phys.* 63, 641 (2015)
- Rai, D.P., Sandeep, A., Shankar, A., Sakhya, P., Sinha, T.P., Khenata, R., Ghimire, M.P., Thapa, R.K.: *Mater. Res. Express.* 3, 075022 (2016)
- A. H. Reshak, <https://doi.org/10.1039/C6RA10226C>.
- Felser C., Fecher G. H. *Spintronics from Materials to Devices.* Springer Dordrecht Heidelberg New York London, ISBN 978-90-481-3831-9 ISBN 97890481-3832-6 (eBook). <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3832-6>.
- Khosravi, H., Boochani, A., Rasoliany, G., Solaymaniy, S., Naderiz, S.: *Int. J. Modern Phys. B.* 31, 1750109 (2017)
- Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: *Phys. Rev. B.* 66, 134428 (2002)

**Publisher's note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.





## FULL PAPER

# Investigation of structural and magnetoelectronic properties of new half-metallic Heusler alloys $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$ ( $x = 0, 0.5$ and $1$ ): A density functional theory study

Farida Bouras<sup>1,2</sup> | Ali Bentouaf<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, Sidi-Bel-Abbes, 22000, Algeria

<sup>2</sup>Department of Physic, Faculty of Exact Sciences, University of Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 22000, Algeria

<sup>3</sup>Faculty of Technology, University of Dr. Moulay Tahar, Saida, 20000, Algeria

**Correspondence**

Ali Bentouaf, Faculty of Technology, University of Docteur Moulay Tahar, Saida 20000, Algeria.  
Email: lilo.btf@gmail.com, ali.bentouaf@univ-saida.dz

**Funding information**

General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT); Algerian University research project (PRFU), Grant/Award Number: B00L02UN200120200001

**Abstract**

We performed an ab initio calculation using a method named linearized augmented plane wave with a full potential (FP-LAPW) based on the density functional theory. We predicted the physical properties of  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) Heusler alloys in  $L2_1$  structure. We computed the magnetic and structural properties using the general gradient approximation. The modified Becke-Johnson scheme was used to study the electronic structure of these compounds. The obtained results show that the lattice constants and the spin magnetic moments are in favorable agreement compared with theoretical values and experimental data. The computed densities of state (DOSs) of these compounds indicate a half-metallic behavior with a real gap for the ternary materials, which gives perfect spin polarization, while for the quaternary one, the DOS indicate a nearly half-metallic character with a pseudogap in the minority spin close to the Fermi level  $E_F$ .

**KEYWORDS**

FP-LAPW, Heusler compounds, magnetic properties, spintronics

## 1 | INTRODUCTION

Nowadays, full-Heusler compounds, which were invented by Grot et al.,<sup>[1]</sup> have remarkably attracted researchers who study and understand their physical, magnetoelectronic, and thermal properties.<sup>[2,3]</sup> This interest in these significant materials is due to their high Curie temperature ( $T_c$ ), their significant spin polarization (both majority and minority ones), and their half metallicity character<sup>[4]</sup> in addition to their low magnetic saturations and their perpendicular magnetic anisotropy, as demonstrated in thin films. These characteristics make these materials essential tools for the manufacture of new devices, such as magnetic storage of information<sup>[5]</sup>; they are also used in torque systems.<sup>[6]</sup> Furthermore, the full-Heusler material has shown perfect reliability in spintronic applications because of their bandgap located in spin down. It is important to note that their synthesis requires easy methods.<sup>[7,8]</sup> Various theoretical investigations using ab initio methods already confirmed that almost all Heusler alloys have a ferromagnetic character. In our previous investigations, we computed the electronic structure and magnetic properties of  $\text{Co}_2\text{VZ}$  alloys ( $Z = \text{Al}, \text{Ga}$ )<sup>[9]</sup> and  $\text{Co}_2\text{VSi}$ <sup>[10]</sup> and  $\text{Co}_2\text{VGa}_{1-x}\text{Si}_x$  Heusler compounds<sup>[11]</sup> using the full potential linearized augmented plane-wave method (FP-LAPW). In a different work, Guezlane et al.<sup>[12]</sup> calculated the electronic and magnetic characterizations of  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{X}$  ( $X = \text{Al}, \text{Si}$ ). All these works show that these full-Heusler compounds have been established as a ferromagnetic alloys. Recently, we found various theoretical and experimental studies on this kind of compounds in the literature because of their importance in modern-day technology. The physical and transport properties of  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$  and  $\text{Sn}$ ) ternary full-Heusler materials are predicted by Battal Gazi Yalcin.<sup>[13]</sup> Moreover, S. Mondal and coworkers have performed an experimental work using X-ray diffraction (XRD) and resistivity measurements of  $\text{Ru}_2\text{VAl}$  and  $\text{Ru}_2\text{VGa}$ .<sup>[14]</sup> On the other hand, they have reported in a similar work the structural and thermal properties, as well as the electrical resistivity, of the same compounds.<sup>[15]</sup> More recently, I. H. Bhat and D. C. Gupta computed the magnetic and electronic characterization of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  Heusler alloys have been studied using the ab initio method within the GGA scheme.<sup>[16]</sup> After our careful search of the literature, there is no experimental work or theoretical research

available concerning  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  Heusler quaternary alloy, which represents the fusion between the  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  ternary compounds. Furthermore, the density functional theory (DFT) has proven to be one of the most accurate theories for the calculation of the electronic structure of solids.<sup>[17–20]</sup> Moreover, no study was found for these ternaries using the modified Becke-Johnson (mBj) scheme. These points motivated us to carry out theoretical research on the physical and electromagnetic properties of this quaternary compound using an ab initio method called FP-LAPW using two approximations (GGA and mBj), which represents the aim of this paper.

We structured our paper as follows: the details and the method used were reported in Section 2. The results obtained for all properties investigated with their interpretations are presented in Section 3. In the last section, we complete our study with a general conclusion.

## 2 | COMPUTATIONAL METHOD

The computations of the electronic structure properties of  $\text{Ru}_2\text{VZ}$  (Ge and Sb) and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  alloys were carried out using the FP-LAPW<sup>[21]</sup> method, which is based on the DFT<sup>[22,23]</sup> implemented in the Wien2K software.<sup>[24]</sup> We also used as approximations:

1. the approximation of the generalized gradient (GGA),<sup>[25,26]</sup>
2. the mBj (Modified Becke-Johnson exchange potential) approximation.<sup>[27]</sup>

We chose a value of  $l = 10$  where the expansion of the electronic density, and thus of the crystal potential, was cut, whereas we took  $G_{\text{max}} = 12 \text{ a.u.}^{-1}$  as a Fourier series with wave vectors in the interstitial region. We also assumed a value of  $l_{\text{max}} = 6$  for the nonspherical contribution and the potential inside the muffin-tin “MT” spheres. We used  $R_{\text{MT}}$ .  $K_{\text{max}} = 7$  as a cutoff parameter, fixed at  $10^{-5}$  Ry for the convergence charge criterion of the total energy. The muffin-tin radii (RMT) values of the atoms of our compounds were selected to be 2.27 for Ru, 2.16 for V, and 2.08 for Z (Ge and Sb) atoms. In order to treat the structural and electromagnetic properties of the compounds under study, we used  $(14 \times 14 \times 14)$  as the k-mesh for the integration of the first Brillouin zone.<sup>[28]</sup> Note that the number of valence electrons for Ru, V, Ge, and Sb atoms are 8, 5, 4, and 5, respectively.

## 3 | RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 | Crystal structure

The Heusler compounds are stable in the  $L2_1$  crystal structure with a stoichiometric composition,  $X_2YZ$ , where  $X = \text{Ru}$ ;  $Y = \text{V}$  (transition metal) and  $Z = \text{Ge}$  and  $\text{Sb}$  (semiconductors: group III, IV, or V).<sup>[29]</sup> The structure of full-Heusler compounds consists of four penetrating fcc sublattices where their atoms occupy the following positions in Wyckoff coordinates:

- A  $(1/4, 1/4, 1/4)$  and C  $(3/4, 3/4, 3/4)$  for the elements X;
- B  $(0, 0, 0)$  for Y atoms;
- D  $(1/2, 1/2, 1/2)$  for Z elements;

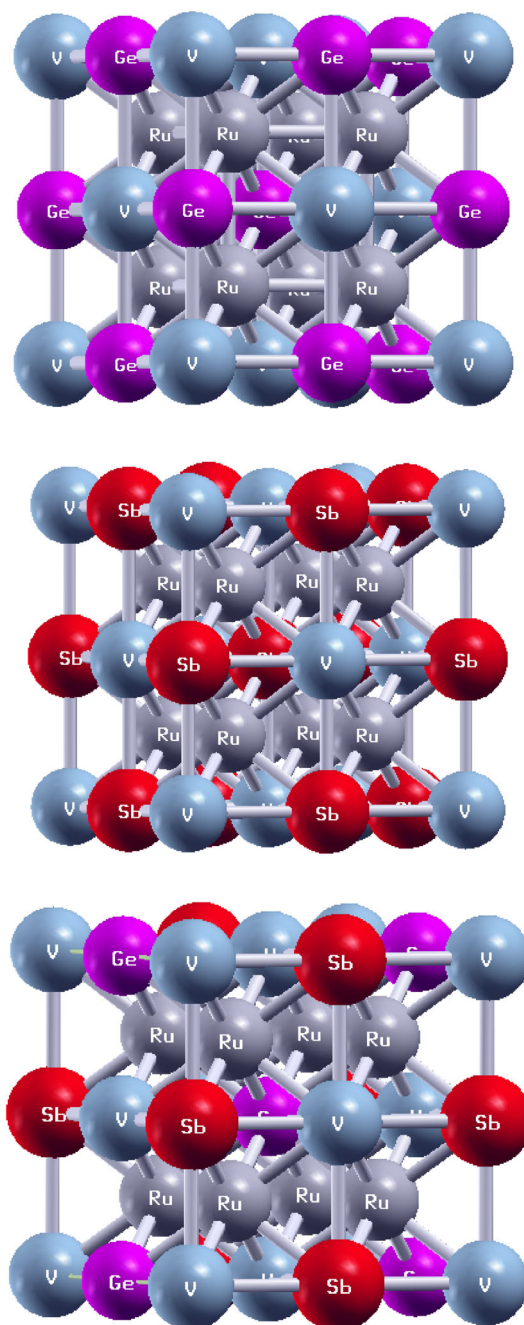
Moreover, we also simulated the quaternary full-Heusler alloy  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  using an ordered structure, a 16-atom supercell, repeated periodically, and we replaced one atom of Ge (germanium) with another of Sb (antimony).<sup>[30]</sup> Figure 1 shows the crystal structure of the compounds under study. In order to calculate the equilibrium parameters of the ground state of the structural properties: the lattice constant ( $a_0$ ), the bulk modulus ( $B_0$ ), and its first derivative ( $B'$ ), we have optimized the total energy ( $E_T$ ) of our compounds vs volume ( $V_0$ ) using the Murnaghan equation of state,<sup>[31]</sup> as follows:

$$E_T(V) = \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] + E_0 - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1} \quad (1)$$

The results obtained from the structural properties ( $a_0$ ,  $B_0$  and  $B'$ ) using the GGA scheme are given in Table 1, with other results found in the literature. First, the values found for  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compounds show favorable agreement with the experimental data<sup>[32]</sup> and other calculations.<sup>[13,16]</sup> On the other hand, we did not find works for the  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  quaternary alloy despite our vast searches of the bibliography. Furthermore, we estimate its value theoretically by using the Vegard law<sup>[33]</sup>:

$$a_{\text{alloy}}(0.5) = (0.5) \times a_{\text{Ru}_2\text{VGe}} + (0.5) \times a_{\text{Ru}_2\text{VSb}} \quad (2)$$

**FIGURE 1** Schematic of unit cell structure of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  compounds



**TABLE 1** The calculated values of the lattice parameter (in Å), bulk modulus (in GPa), bulk first derivative ( $B'$ ), and formation energy (in Ry) of the full-Heusler compounds  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.5, \text{ and } 1$ ) as obtained using the GGA

	Lattice parameter $a$ (Å)			Bulk modulus $B$ (GPa)		$B'_0$		$E_f$ (Ry)
	Our work	Exp.	Other cal.	Our work	Other cal.	Our work	Other cal.	Other cal.
$\text{Ru}_2\text{VGe}$	5.955	6.018 <sup>a</sup>	6.032 <sup>b</sup> , 6.026 <sup>c</sup> , 6.032 <sup>d</sup>	248.262	237.745 <sup>b</sup> , 240.26 <sup>c</sup> , 237.745 <sup>d</sup>	5.102	4.482 <sup>b</sup>	-2.032
$\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$	6.083	-	-	247.284	-	4.246	-	-3.735
$\text{Ru}_2\text{VSb}$	6.186	-	6.272 <sup>b</sup>	226.376	205.774 <sup>b</sup>	4.983	5.299 <sup>b</sup>	-2

Abbreviation: GGA, general gradient approximation.

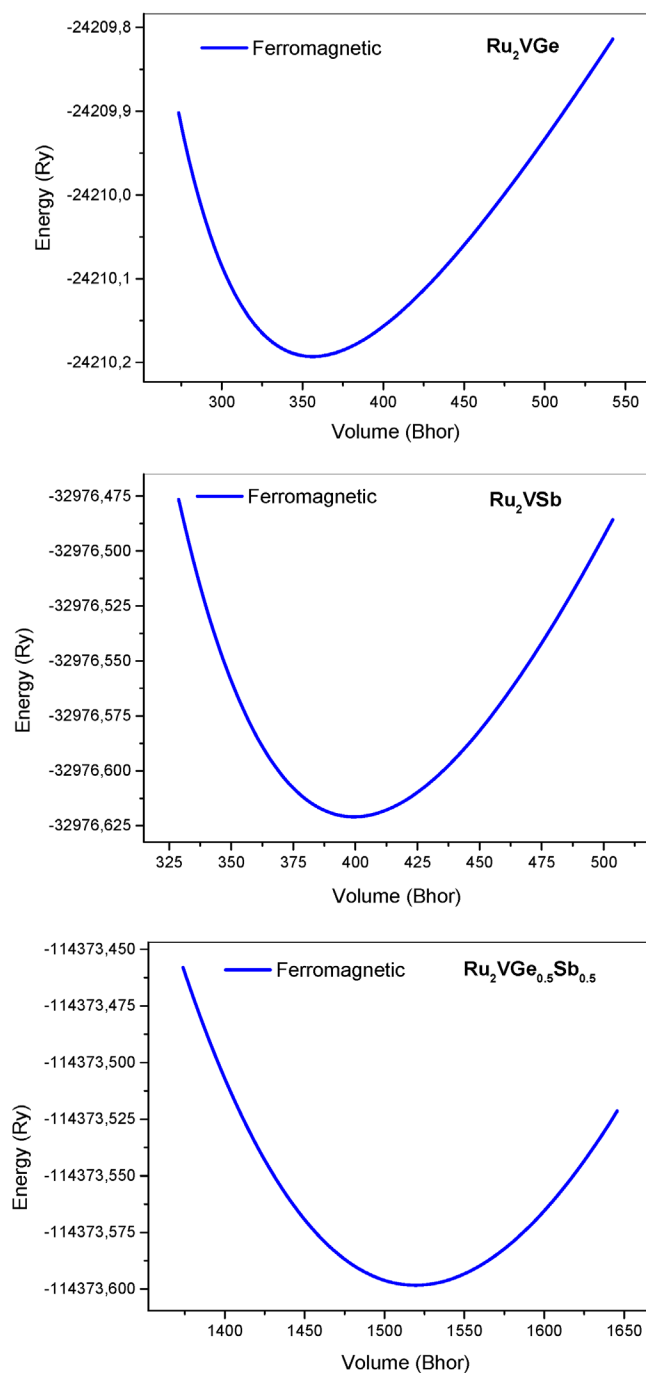
<sup>a</sup>Mizusaki et al.<sup>[32]</sup>

<sup>b</sup>Bhat and Gupta.<sup>[16]</sup>

<sup>c</sup>Yalcin.<sup>[13]</sup>

<sup>d</sup>Bhat and Gupta.<sup>[16]</sup>





**FIGURE 2** The total energy  $E_T$  of the compounds studied as a function of the volume with GGA calculation adjusting by Murnaghan equation. GGA, general gradient approximation

However, to give credibility to our theoretical results, they must be supported by experimental research. We note that the calculated results of the quaternary alloy are quoted in Table 1. The variation of  $E_T$  as a function of  $V_0$  for the ternary and quaternary compounds are illustrated in Figure 2.

### 3.2 | Formation energy ( $E_f$ )

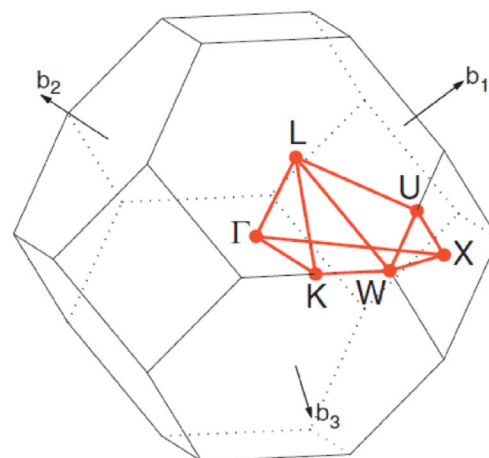
In this section, we carried out a structural stability study of the alloys under study by calculating a significant quantity, called formation energy ( $E_f$ ); this quantity can be calculated using the total energies in the pure state of each atom, which constitutes the studied compounds ( $E(\text{Ru})$ ,  $E(\text{V})$ ,  $E(\text{Ge})$  and  $E(\text{Sb})$ ) by the following relation:

**TABLE 2** Calculated total and local magnetic moments (in  $\mu\text{B}$ ) for  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) compounds as obtained using the GGA and the mBj schemes

X	$M^{\text{Ru}}$	$M^{\text{V}}$	$M^{\text{Ge}}$	$M^{\text{Sb}}$	$M^{\text{int}}$	$M^{\text{tot}}$
<b>Ru<sub>2</sub>VGe</b>						
GGA	-0.040	0.945	0.005	-	0.130	1.000
mBj	-0.008	0.906	0.002	-	0.107	1.000
Other cal.	-0.055 <sup>a</sup>	0.985 <sup>a</sup>	0.005 <sup>a</sup>	-	-	1.000 <sup>a</sup>
<b>Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub></b>						
GGA	0.417	5.066	0.016	0.023	0.715	5.997
mBj	0.363	5.248	0.007	0.017	0.557	6.001
<b>Ru<sub>2</sub>VSb</b>						
GGA	0.174	1.406	-	0.009	0.234	1.999
mBj	0.071	1.671	-	0.006	0.178	2.000
Other cal.	0.148 <sup>a</sup>	1.641 <sup>a</sup>	-	0.006 <sup>a</sup>	-	2.000 <sup>a</sup>

Abbreviations: GGA, general gradient approximation; mBj, modified Becke-Johnson.  
<sup>a</sup>Bhat and Gupta.<sup>[16]</sup>

**FIGURE 3** Brillouin zone of fcc lattice. Path: W (1/2 1/4 3/4), L (1/2 1/2 1/2),  $\Gamma$ (0 0 0), X (1/2 0 1/2) and K (3/8 3/8 3/4)

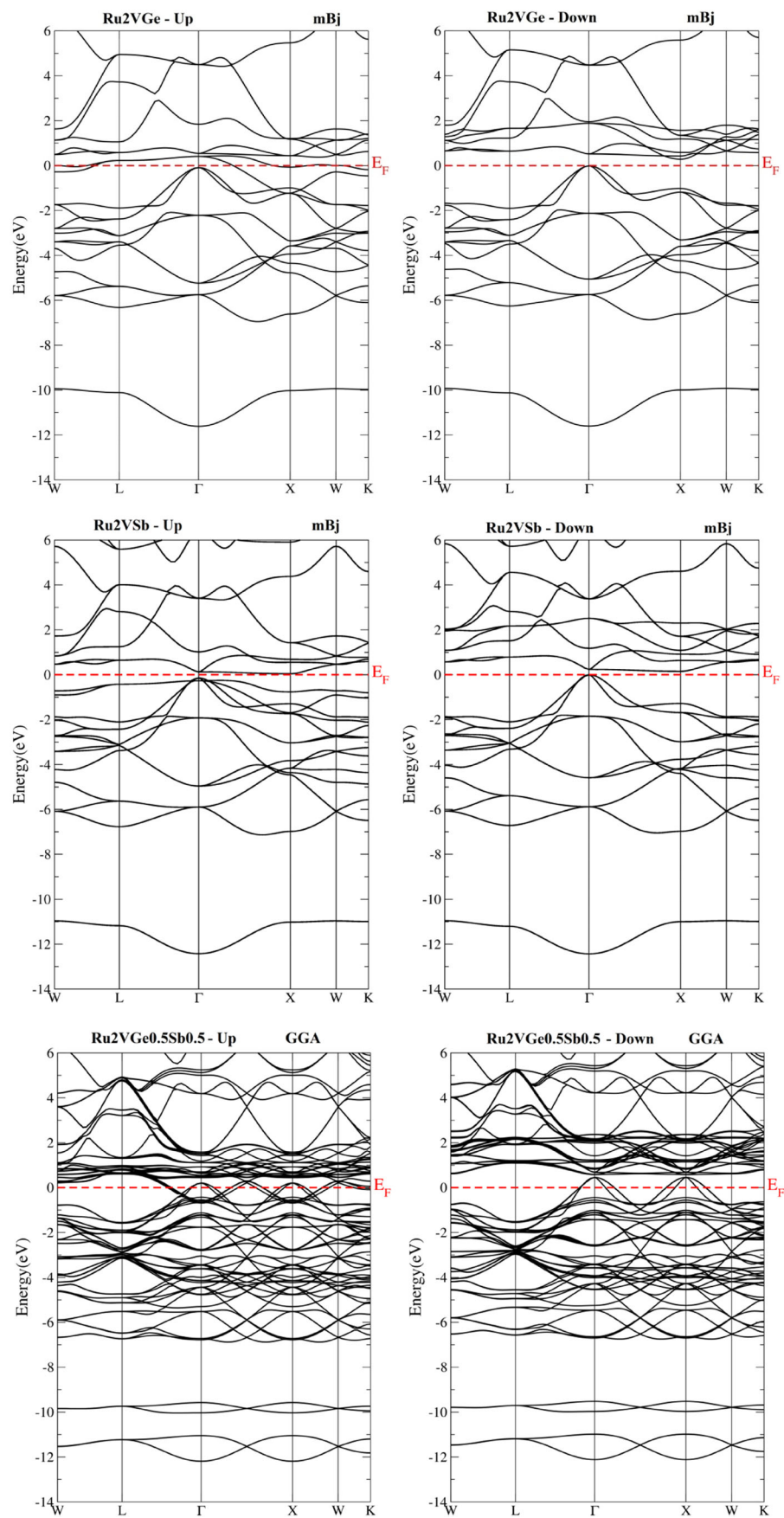


$$E_f = E_T(\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}) - [2E(\text{Ru}) + E(\text{V}) + (x) \times E(\text{Ge}) + (1-x) \times E(\text{Sb})] \quad (3)$$

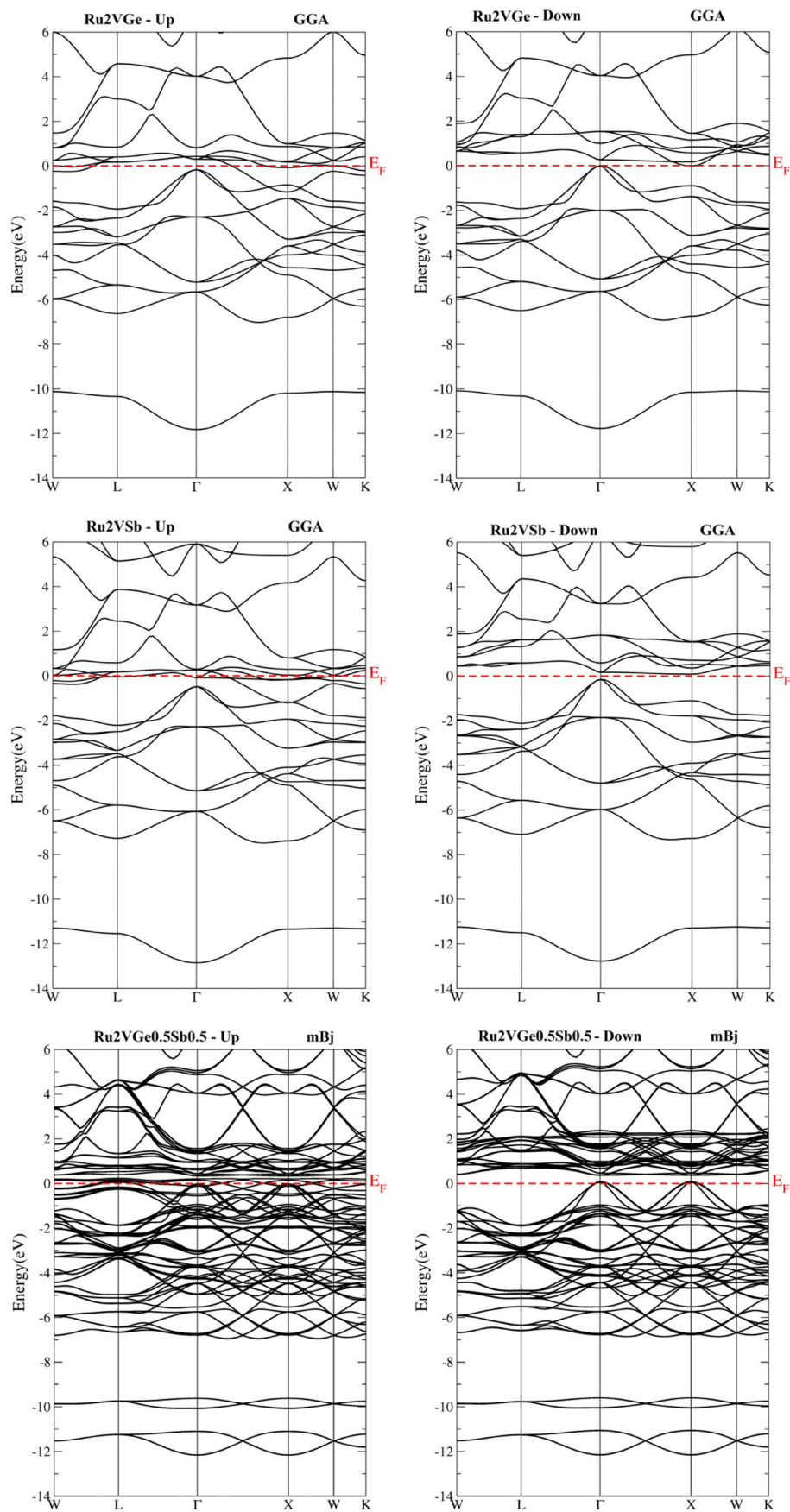
where  $E_T(\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x})$  represents the total energy in the ground state of  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  Heusler alloys. The computed results given in Table 1 show that the computed formation ( $E_f$ ) energies are negative. This sign proves that  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  Heusler compounds are thermodynamically stable, which confirms that they can be utilized in experimental work.

### 3.3 | Magnetic properties

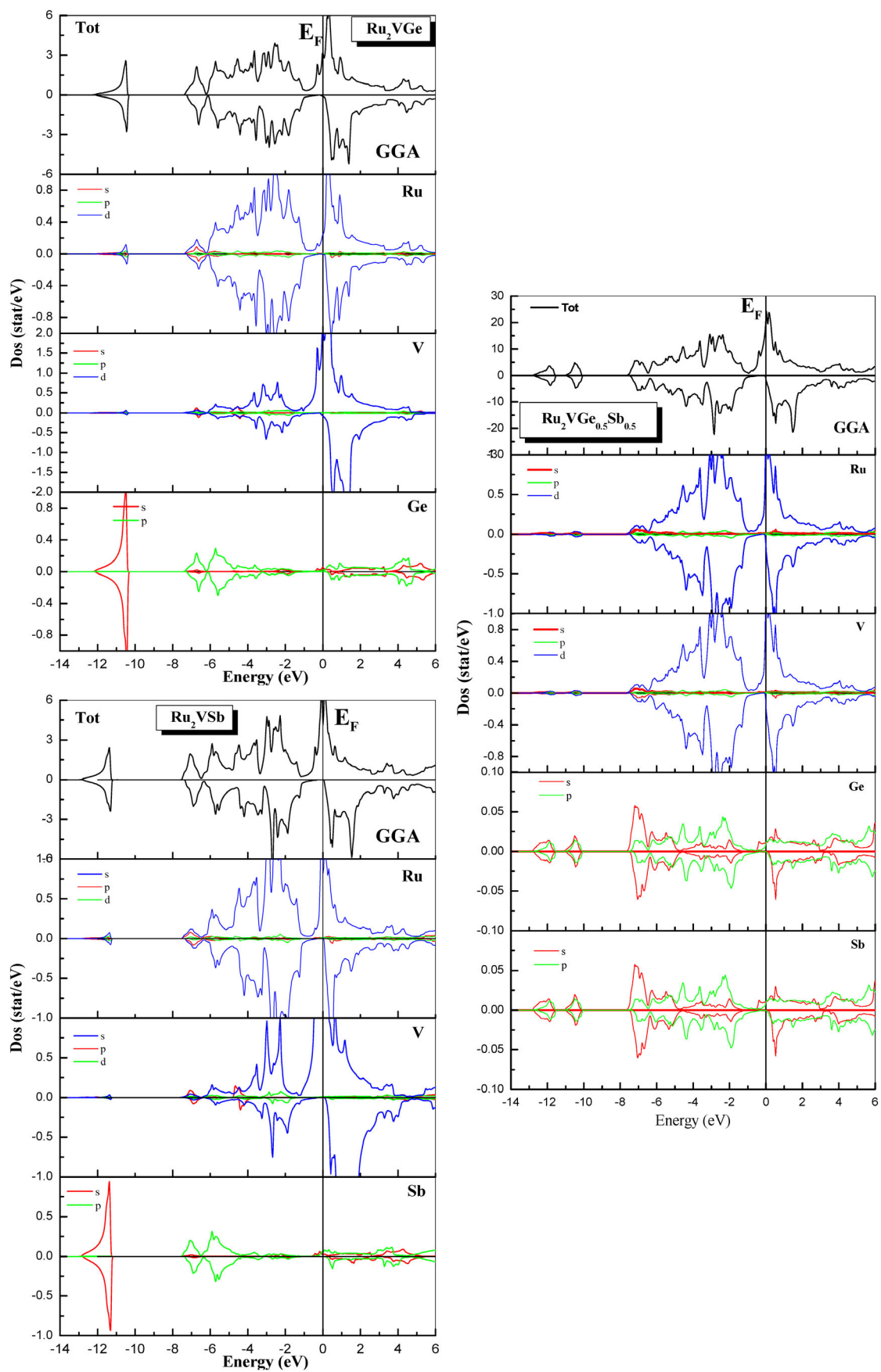
The computed local and total magnetic moments of  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_x$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) Heusler compounds using mBj and GGA approximations, along with the other calculation values, are reported in Table 2. It is clearly seen that the total spin magnetic moment, which includes the interstitial region contributions, originate mainly from the vanadium (V) element, with a small aligned participation of Ru and the semiconductor atoms' (Ge and Sb) sites for all compounds in the present study. The computed magnetic moment results for the binary Heusler materials are in favorable agreement with previous calculations by Hamid et al.<sup>[16]</sup> On the other hand, the results obtained from the magnetic moments of the three alloys are in agreement with the Slater-Pauling rule ( $M_t = Z_t - 24$ ) proposed by Galanakis et al.<sup>[34]</sup> A small contribution of the semiconductor atoms (Ge and Sb) can also be observed in all compounds under study. Moreover, the contributions together overvalue the small antialigned magnetic moment of Ru atom, and sum up to an integral value for  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ . Whereas in the  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compound, the magnetic moment contribution of the transition metal element (Ru) is parallel and adds to the total magnetic moment. On the other hand, it is important to note that there are no data on this quantity for the  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  quaternary alloy.



**FIGURE 4** Band structures of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  compounds using GGA. GGA, general gradient approximation

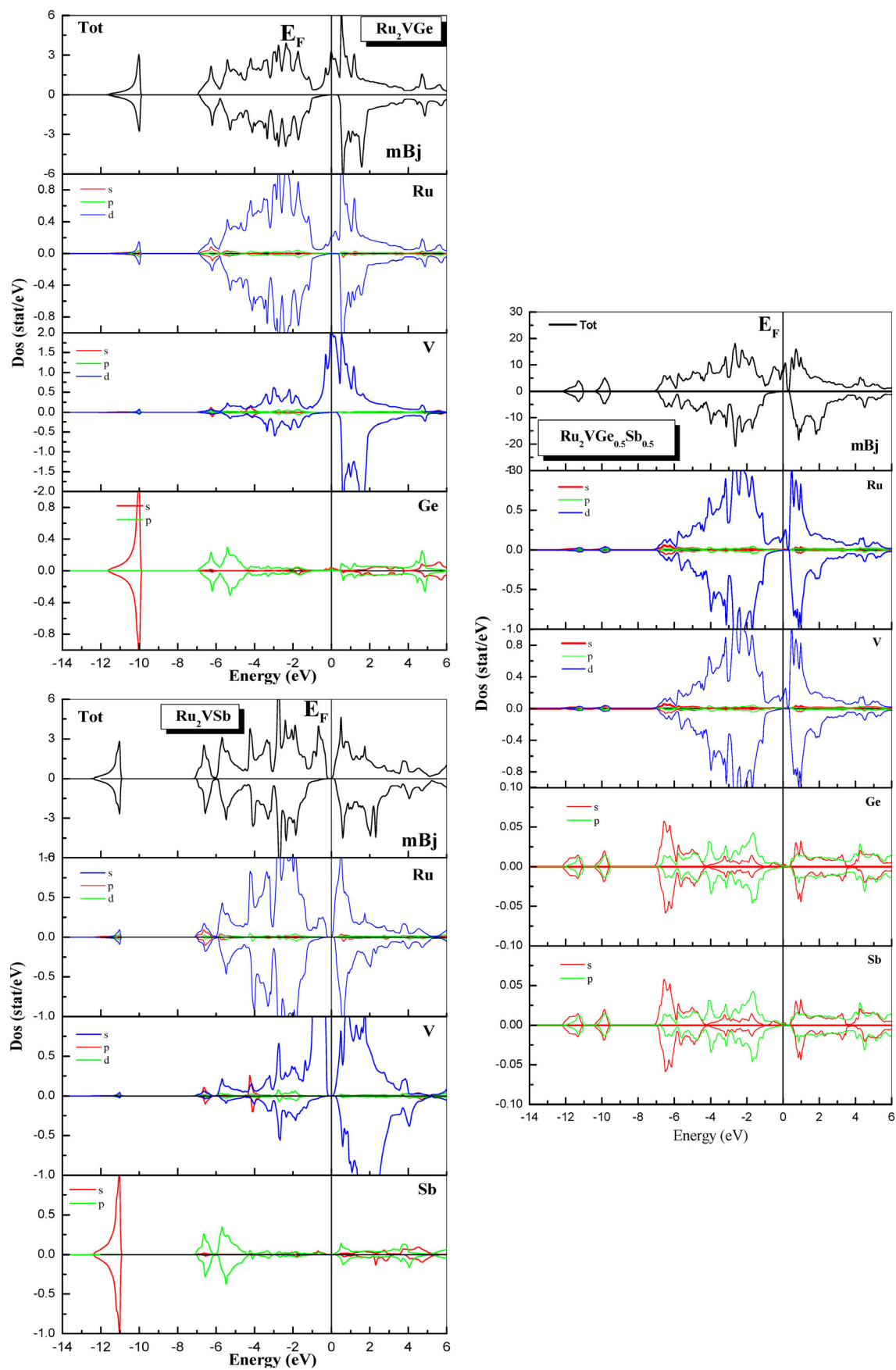


**FIGURE 5** Band structures of Ru<sub>2</sub>VGe, Ru<sub>2</sub>VSb, and Ru<sub>2</sub>VGe<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub> compounds using mBj. mBj, modified Becke-Johnson



**FIGURE 6** Total and partial density of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  compounds using GGA. GGA, general gradient approximation





**FIGURE 7** Total and partial density of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  compounds using mBj. mBj, modified Becke-Johnson

### 3.4 | Electronic band structure and density of states

In this section, the electronic band structures (BSs) of the materials under study were calculated in a self-coherent way using the fundamental state parameters along the high symmetry directions in the Brillouin zone (BZ) illustrated in Figure 3. It is important to note that the  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compounds have been studied<sup>[16]</sup> through the GGA approximation, which underestimates the experimental value of BS. In this work, we used another scheme, a modified version (mBj) suggested by Becke and Johnson, to take account of this problem. In addition, there are no previous studies on the quaternary alloy. Figures 4 and 5 illustrate the electronic BSs for  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  Heusler compounds using both schemes. It is clearly noted that the majority spin (spin-up) for all the compounds under study shows a metallic nature due to the overlap of VB and CB bands at the  $E_F$  level, while there is an indirect real gap at the minority spin ( $\Gamma - X$ ) close to  $E_F$ , around 0.001 eV (0.295 eV) and 0.117 eV (0.283 eV), using GGA (mBj) for  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , respectively, except for the  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compound, where we noted the existence of a small gap in spin-up using the mBj scheme, which is not abnormal. Indeed, the mBj cannot give a good description of the BS for some compounds of half-metallic character ( $\text{Ru}_2\text{VSb}$  in our case) because the bands are displaced in an erroneous way, which makes the bandgap largely overestimated,<sup>[35–37]</sup> while for  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$ , we observed a direct pseudogap ( $\Gamma - \Gamma$ ) near  $E_F$ , equal to 0.235 eV with GGA and 0.283 eV with mBj. We note that the gap values obtained within mBj are more important than those computed by GGA because it is the best semilocal approximation to determine the gap with even better precision than those of other schemes.<sup>[36,38–40]</sup> Consequently, these Heusler compounds show a half-metallic ferromagnetic character (HMF). The change in the energy gap is explained by the amount of orbital overlap, as well as the electro-negativity, of the Ge and Sb atoms. In order to clarify the electronic BS and to understand in greater depth the electronic properties of the studied compounds, we have plotted the total DOSs (TDOSs) and partial DOSs (PDOSs) for the two directions of spin-up (majority spin) and -down (minority spin) by applying the GGA and mBj schemes. The TDOS and PDOS of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$ ,  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , and  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  alloys are displayed in Figures 6 and 7. For both schemes used (GGA and mBj), we have noticed from the PDOS the antisymmetry between the majority and minority spin of all compounds. We also found that the overall PDOS and TDOS profiles of  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compounds are similar. The low-energy state is governed by the s-states of Z (Ge or Sb) atoms found at energies between  $-12$  and  $-10$  eV. In addition, there is a large dip in spin-up and spin-down channels, which separates these states. The region located between  $-8$  and  $-5$  eV shows a hybridization of p states of (Ge and Sb) elements and 3d states of Ru atom. The remaining region is mostly dominated by the d states of transition metal elements (Ru and V). Furthermore, we found a multipeak structure in both spin-up and -down due to the contribution of the d-(Ru and V) states around the  $E_F$ . Finally, for our  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  quaternary alloy, the low-energy region situated between  $-13$  and  $-10$  eV shows a hybridization of s-p states of the Ge and Sb semiconducting elements. We also noted that the region located between  $-8$  and  $-6$  eV is driven by the s states of Ge and Sb atoms. Around the  $E_F$  level, the DOS is shaped by the d-d states of the transition metals (Ru/V), which represent the main reason for the creation of the energy gap in spin-down state. Therefore, this explains the origin of the half magnetic (HM) behavior of the  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  quaternary Heusler alloy.

## 4 | CONCLUSION

Using an ab initio method (FP-LAPW), we determined the physical and magnetoelectronic properties of the  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ) compounds within GGA and mBj approximations. A favorable agreement of the structural properties was found for the ternary compounds, while there are no results to compare with the quaternary compound. The results of the formation energy  $E_f$  showed that all alloys studied are thermodynamically stable, and they can be experimentally synthesized. The BSs plotted of the ternary materials indicate an indirect gap following the axes ( $\Gamma - X$ ) in the two schemes GGA and mBj, on the other side we found a direct pseudogap ( $\Gamma - \Gamma$ ) for the quaternary compound. Note that the mBj gave a larger gap than that obtained by the GGA in the spin-down for all the compounds, but we noted an anomaly by finding a gap in the spin-up in the  $\text{Ru}_2\text{VSb}$  compound due to the strong overestimation of the mBj scheme on the bandgap. In addition, the hybridization between the d states of the transition metals (Ru/V) is essential for the formation of the energy gap at the Fermi level ( $E_F$ ) in the minority spin, which gives to these materials the half-metallicity character. The total magnetic moments obtained 1 and 2  $\mu\text{B}$  for  $\text{Ru}_2\text{VGe}$  and  $\text{Ru}_2\text{VSb}$ , respectively, are in very good agreement with the Slater-Pauling rule and other recent theoretical results. Because of the unavailability of theoretical and experimental data for the  $\text{Ru}_2\text{VGe}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}$  quaternary compound, theoretical prediction by DFT methods remains the only way to estimate these quantities in a reasonable way. So, the information obtained in this paper can serve as a reference for future research. Finally, these compounds are important, reliable, and useful in the economic sector, especially in spintronic applications.

### ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by the Algerian University research project (PRFU) under No. B00L02UN200120200001 and the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

### AUTHOR CONTRIBUTIONS

**Ali Bentouaf:** Investigation; methodology; resources; software; supervision; validation. **Farida Bouras:** Investigation; methodology.

## ORCID

Ali Bentouaf  <https://orcid.org/0000-0001-8127-3606>

## REFERENCES

- [1] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 2024.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **1903**, *5*, 220.
- [3] F. Heusler, *Verh DPG* **1903**, *5*, 219.
- [4] J. M. D. Coey, M. Venkatesan, M. A. Bari, in *Half-Metallic Ferromagnets (Lecture Notes in Physics)*, Vol. 595 (Eds: C. Berthier et al.), Springer, Berlin, Germany **2002**, p. 377.
- [5] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, *Prog. Solid State Chem.* **2011**, *39*, 1.
- [6] F. Wu, S. Mizukami, D. Watanabe, H. Naganuma, M. Oogane, Y. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 122503.
- [7] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 1827.
- [8] R. Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu, R. Kainuma, *J. Alloys Compd.* **2014**, *588*, 153.
- [9] A. Bentouaf, F. H. Hassan, A. H. Reshak, B. Aïssa, *J. Electron. Mater.* **2017**, *46*, 130.
- [10] A. Bentouaf, F. H. Hassan, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *381*, 65.
- [11] A. Bentouaf, R. Mebsout, B. Aïssa, *J. All. Comp.* **2019**, *771*, 1062.
- [12] M. Guezlane, H. Baaziz, F. H. Hassan, Z. Charifi, Y. Djaballah, *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *414*, 219.
- [13] B. G. Yalcin, *J. Magn. Magn. Mater.* **2016**, *408*, 137.
- [14] S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, *AIP Conf. Proc.* **2013**, *1512*, 978.
- [15] S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, *AIP Conf. Proc.* **2013**, *1536*, 285.
- [16] I. H. Bhat, D. C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.* **2015**, *374*, 209.
- [17] S. A. Khandy, J.-D. Chai, *J. Appl. Phys.* **2020**, *127*, 165102.
- [18] S. A. Khandy, J.-D. Chai, *J. Magn. Magn. Mater.* **2020**, *502*, 166562.
- [19] S. A. Khandy, *Mater. Res. Express* **2018**, *5*(5), 056516.
- [20] S. A. Khandy, J.-D. Chai, *J. Magn. Magn. Mater.* **2019**, *487*, 165289.
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. J. Kvasnicka, in *WIEN2K, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Ed: K. Schwarz), Technische Universität, Wien, Austria **2001**, **2001** ISBN 3-9501031 1-2.
- [22] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [23] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [24] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* **2002**, *147*, 71.
- [25] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [26] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 226401.
- [27] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 174429.
- [28] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 5188.
- [29] O. Heusler, *Ann. Phys.* **1934**, *19*, 155.
- [30] G. H. Fecher, H. C. Kandpal, S. Wurmehl, J. Morais, H.-J. Lin, H.-J. Elmers, G. Schonhense, C. Felser, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 7237.
- [31] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1944**, *30*, 244.
- [32] S. Mizusaki, A. Douzono, T. Ohnishi, Y. Nagata, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *200*, 0520 17.
- [33] L. Vegard, *J. Phys.* **1921**, *5*, 393.
- [34] I. Galanakis, P. H. Dederichs, N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 134428.
- [35] M. Meinert, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 045103.
- [36] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 195134.
- [37] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 155109.
- [38] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 205102.
- [39] F. Tran, P. Blaha, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 3318.
- [40] P. Borlido, T. Aull, A. Huran, F. Tran, M. A. L. Marques, S. Botti, *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 5069.

**How to cite this article:** Bouras F, Bentouaf A. Investigation of structural and magnetoelectronic properties of new half-metallic Heusler alloys  $\text{Ru}_2\text{VGe}_x\text{Sb}_{1-x}$  ( $x = 0, 0.5$  and  $1$ ): A density functional theory study. *Int J Quantum Chem.* 2020;e26413. <https://doi.org/10.1002/qua.26413>