



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès

Faculté des Sciences exactes

Département de physique

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée par:

BENADDI Fatiha

Pour l'obtention du grade de

Docteur

Spécialité: physique appliquée

Option: Physique

THÈME

**Contribution à l'étude des propriétés structurales,
électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques
des alliages Heuslers :Matériau prospectif pour spintronique.**

Soutenu le: 06/10 /2022 devant le jury:

Pr.BOUHAFFS Bachir

Dr.BELKHARROUBI Fadila

Pr.AMERI Mohammed

Pr. RACHED Djamel

Pr. BOUDIA Kaltouma

UDL SBA

USTO ORAN

UDL SBA

UDL SBA

U.TISEMSSILT

Président

Encadreur

Co-encadreur

Examineur

Examinatrice

*Contribution à l'étude des propriétés
structurales, électroniques, élastiques,
magnétiques et thermodynamiques des
alliages Heuslers : Matériau prospectif pour
spintronique.*

Remerciements

Avant tout je remercie Dieu le Tout-Puissant et Miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je présente tout d'abord mes remerciements les plus sincères, mon respect le plus profond et ma reconnaissance à Madame Dr **Fadila BELKHARROUBI** qui a suivi avec intérêt mon sujet de recherche. Son aide permanente, ses conseils judicieux, sa rigueur scientifique et ses qualités humaines ont permis l'achèvement de ce travail et l'accomplissement de l'un de mes plus chers souhaits celui de présenter une thèse de doctorat.

Je remercie vivement mon co-encadreur Monsieur le professeur **Mohammed AMERI** d'avoir fourni des efforts très louables en vue d'examiner ce travail. Qu'il trouve ici les expressions les plus significatives de ma profonde reconnaissance.

Je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude à notre honorable Monsieur le professeur **Bachir BOUHAFS** de l'université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés, d'avoir présidé le jury.

Je remercie aussi Monsieur le professeur **Djamel RACHED** de l'université Djillali Liabés de Sidi Bel Abbés et professeur **kalthouma BOUDIA** de l'université de Tissemsilt, pour m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce travail.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux et toutes celles qui m'ont encouragée de loin et de près pour réaliser cette thèse.

Dédicace

À

Mes très chers parents.

Mes frères et Ma sœur.

Mes aimables amis, collègues.

Tous ceux qui me sont proches et chers.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale	2
Références bibliographiques	5
 Chapitre I : 	
Concepts théoriques sur les alliages Heusler	
I.1.Introduction	7
I.2. Description de la structure d’Heusler	7
I.2.1.Structure cristalline des alliages d’Heusler (full-Heusler).....	8
I.2.1.1.Structure cristalline ordonnée des alliages d’Heusler (full-Heusler).....	8
I.2.1.2. Structure cristalline désordonnée les plus importantes des alliages d’Heusler (full-Heusler).....	8
I.2.3. Structure cristalline des alliages demi-Heusler.....	10
I.3. Propriétés physiques particulières des alliages d’Heusler.....	11
I.3.1.Les propriétés structurales et les effets du désordre atomique sur les alliages d’Heusler	11
I.3.2. Les propriétés électroniques et les alliages d’Heusler	12
I.3.2.1. L’intérêt de la structure électronique des alliages d’Heusler (full) et demi-Heusler.....	12
I.3.3. Le magnétisme et alliages d’Heusler	13
I.3.3.1.Rappel sur les différentes formes de magnétisme.....	13
I.3.3.1.1. Diamagnétisme	14
I.3.3.1.2. Paramagnétisme.....	14
I.3.3.1.3 .Ferromagnétisme.....	15
I.3.3.1.4. Antiferromagnétisme.....	15
I.3.3.1.5 .Ferrimagnétisme.....	15
I.3.3.2. Demi-métallicité des alliages Heusler	16
I.3.3.3. Comportement de la règle de Slater-Pauling.....	17
I.4. Diverses applications des alliages d’Heusler.....	19
I.5. Motivation pour le travail de thèse	22
I.6. Conclusion	22
Références bibliographiques du premier chapitre	23

Chapitre II :	
Méthodes de calculs	
II.1. Introduction	29
II.2. Méthodes Ab-Inito	29
II.2.1. Généralités	29
II.2.2. L'approximation de Born Oppenheimer	31
II.2.3. L'approximation de Hartree	32
II.2.4. L'approximation de Hartree-Fock	33
II.3. Théorie Fonctionnelle de la densité DFT	34
II.3.1. Densité électronique	34
II.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	35
II.3.3. La fonctionnelle d'échange-corrélation.....	37
II.3.3.1. L'approximation de la Densité Local LDA	37
II.3.3.2. L'approximation du Gradient Généralisé GGA.....	37
II.3.4. Equations de Kohn et Sham	38
II.3.5. Résolution des équations de Kohn et scham	38
II.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW).....	40
II.4.1. Introduction	40
II.4.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	40
II.4.3. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW).....	42
II.4.3.1. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW)..	42
II.4.3.2. Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	43
II.4.3.3. Définition des stars	43
II.4.3.4. Les harmoniques du réseau	43
II.4.3.5. La résolution de l'équation de poisson.....	44
II.4.4. Le code WIEN2K.....	46
II.4.4.1. Introduction.....	46
II.4.4.2. Définition des programmes	46
II.5 .Conclusion	49
Références bibliographiques du deuxième chapitre	50

Chapitre III :	
<i>Présentation des résultats et discussions</i>	
III. Résultats et discussions	55
III.1.Introduction.....	55
III.2. Détail de calcul	56
III.3. Propriétés structurales	57
III.3.1.Structure cristalline	57
III.3.2.Equilibre et stabilité structurales	59
III.3.3.Energie de formation.....	63
III.4.Propriétés élastiques et mécaniques	64
III.5. Propriétés électroniques	74
III.5.1.Structure de bandes électroniques.....	74
III.5.2.Densité d'états (DOS)	79
III.5.3 .La polarisation de spin des composés Mn_2YGe (Y=Ir, Co, Ru).....	85
III.6.Propriétés magnétiques	87
III.6.1.Moment magnétique totale et partielle des alliages Mn_2YGe (Y=Ir,Co ,Ru).	87
III.6.2.Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques.....	89
III.7. Propriétés thermodynamiques.....	92
III.7.1.Influence de la température sur le volume normalisé.....	94
III.7.2.Influence de la température sur le module de compressibilité.....	96
III.7.3.Influence de la température sur le module de la dilatation thermique.....	98
III.7.4.Influence de la température sur les capacités calorifiques.....	100
III.7.5.Influence de la température sur la température de Debye.....	102
III.7.6.Influence de la température sur l'entropie S.....	104
III.8. Conclusion.....	106
Références bibliographiques du troisième chapitre	107
<i>Conclusion Générale</i>	118
<i>Les travaux réalisés dans des périodiques à comité de lecture</i>	
A. <i>Articles internationaux</i>	123
B. <i>Séminaires internationaux</i>	140
C. <i>Séminaires nationaux</i>	146

<i>Liste des tableaux</i>		
<i>Tableau</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Chapitre III</i>		
<i>Tableau III.1</i>	Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , leurs énergies minimales et l'enthalpie de formation pour nos composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe dans la structure $L2_1$ et XA comparés à d'autres résultats.....	61
<i>Tableau III.2</i>	Constantes élastiques calculées C_{ij} , module de compression B (GPa), Cauchy Pressure C' (GPa), Module d'Young E (GPa), Module de cisaillement G (GPa), le rapport de Poisson, le rapport B/G et le rapport d'anisotropie de Zener A pour	67
<i>Tableau III.3</i>	Calcul des dérivés des constantes élastiques et des modules de compressibilité, Young et de cisaillement par rapport à la pression pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe , et Mn_2RuGe	70
<i>Tableau.III.4</i>	Densité ρ (en g/cm^3), vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne (v_t, v_l, v_m en m/s), et température de Debye (θ_D en K) pour Mn_2YGe ($Y = Ir, Co, Ru$), calculées à 0 GPa.....	72
<i>Tableau.III.5</i>	Les valeurs calculées de gap d'énergie et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$).....	82
<i>Tableau.III.6</i>	Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partielles en (μ_B) pour les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$).....	89
<i>Tableau III.7</i>	Le rapport V/V_0 , module de compressibilité B (GPa), le coefficient dilatation α ($10^5/K$), capacité thermique C_v , température de Debye (K), entropie S (J/mol K).....	93

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
 <i>Chapitre I</i> 		
<i>Figure I.1</i>	Représentation schématique de structure :L21 [7,8]	8
<i>Figure I.2</i>	Représentation schématique de structure : B2 [11].....	9
<i>Figure I.3</i>	Représentation schématique de structure :DO3[11].....	9
<i>Figure I.4</i>	Représentation schématique de structure :A2 [11].....	10
<i>Figure I.5</i>	Représentation schématique de structure :C1b[12].....	11
<i>Figure I.6</i>	Etats totaux polarisés en spin (TDOS) de Co ₂ MnGe full-Heusler composé [24].....	12
<i>Figure I.7</i>	Récapitule des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : Non-magnétique (A), matériau ferromagnétique (B) et matériau demi-métallique (C) [37].....	16
<i>Figure I.8</i>	Le moment magnétique total M _{tot} des électrons de valence Z _{tot} pour les alliages demi-Heusler (à gauche) ,et rempli-Heusler (à droite), les lignes discontinues représentent le comportement SP [48].....	18
<i>Figure I.9</i>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique [56].....	20
<i>Figure I.10</i>	Les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique [56].....	21
<i>Figure I.11</i>	Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM)[60].....	21
 <i>Chapitre II</i> 		
<i>Figure II.1</i>	Définition de la densité électronique [29].....	35
<i>Figure II.2</i>	Premier théorème de Hohanberg et Kohn [29].....	36
<i>Figure II.3</i>	Second théorème de Hohanberg et Kohn [29].....	37
<i>Figure II.4</i>	Le schéma des calculs auto cohérent (self-consistent) de la fonctionnelle de la densité [37].....	39
<i>Figure II.5</i>	Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW [41].....	40
<i>Figure II.6</i>	Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin) [41].....	41

Figure II.7	Organigramme du code WIEN2K [45].....	47
Chapitre III		
Figure III.1	Mailles conventionnelles (a,c,e) la structure full-Heusler ordinaire (type AlCu ₂ Mn) et (b,d,f) la structure full-Heusler inverse (type CuHg ₂ Ti) des composés Mn ₂ YGe(Y=Ir,Co ,Ru)....	58
Figure III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mn ₂ IrGe, obtenue dans le cadre d'approximation PBE-GGA ...	62
Figure III.3	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mn ₂ CoGe, obtenue dans le cadre d'approximation PBE-GGA ...	62
Figure III.4	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mn ₂ RuGe, obtenue dans le cadre d'approximation PBE-GGA ..	63
Figure III.5	Constantes élastiques C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄ , modules de compressibilité B, de Young E, et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn ₂ IrGe.....	69
Figure III.6	Constantes élastiques C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄ , modules de compressibilité B, de Young E, et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn ₂ CoGe.....	69
Figure III.7	Constantes élastiques C ₁₁ , C ₁₂ , C ₄₄ , modules de compressibilité B, de Young E, et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn ₂ RuGe.....	70
Figure III.8	Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn ₂ IrGe.....	72
Figure III.9	Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn ₂ CoGe.....	73
Figure III.10	Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn ₂ RuGe.....	73
Figure III.11	Première Zone de Brillouin de la maille primitive de CFC(A) et CS (B) les points de Haute symétrie sont indiqués.....	74
Figure III.12	Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn ₂ IrGe calculées à 0 GPa dans la phase CuHg ₂ Ti ferrimagnétique obtenu par (a) GGA et (b) <i>mBJ</i> -GGA.....	76

Figure III.13	Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn_2CoGe calculées à 0 GPa dans la phase $CuHg_2Ti$ ferrimagnétique obtenu par (c) GGA et (d) <i>mBJ</i> -GGA.....	77
Figure III.14	Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn_2RuGe calculées à 0 GPa dans la phase $CuHg_2Ti$ ferrimagnétique obtenu par (e) GGA et (f) <i>mBJ</i> -GGA.....	78
Figure III.15	Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2IrGe ferrimagnétique dans la phase $CuHg_2Ti$ avec les deux approches (a)GGA et (b) <i>mBJ</i> -GGA.....	82
Figure III.16	Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2CoGe ferrimagnétique dans la phase $CuHg_2Ti$ avec les deux approches (c)GGA et (d) <i>mBJ</i> -GGA.....	83
Figure III.17	Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2RuGe ferrimagnétique dans la phase $CuHg_2Ti$ avec les deux approches (e)GGA et (f) <i>mBJ</i> -GGA.....	84
Figure III.18	La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn_2IrGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.....	86
Figure III.19	La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn_2CoGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.....	86
Figure III.20	La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn_2RuGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.....	87
Figure III.21	Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l'alliage de Mn_2IrGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d'équilibre.....	89

Figure III.22	Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l'alliage de Mn ₂ CoGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d'équilibre.....	90
Figure III.23	Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l'alliage de Mn ₂ RuGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d'équilibre.....	90
Figure III.24	Variation du volume normalisé V/V ₀ en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4,5 GPa), pour Mn ₂ IrGe full-Heusler.....	94
Figure III.25	Variation du volume normalisé V/V ₀ en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4,5 GPa), pour Mn ₂ CoGe full-Heusler.....	95
Figure III.26	Variation du volume normalisé V/V ₀ en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4,5 GPa), pour Mn ₂ RuGe full-Heusler.....	95
Figure III.27	Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ IrGe.....	96
Figure III.28	Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ CoGe.....	97
Figure III.29	Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn ₂ RuGe.....	97
Figure III.30	La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn ₂ IrGe	98
Figure III.31	La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn ₂ CoGe	99
Figure III.32	La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn ₂ RuGe	99
Figure III.33	La variation de la capacité calorifique à volume constant C _v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn ₂ IrGe à la phase la plus stable.....	100

Figure III.34	La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn_2CoGe à la phase la plus stable.....	101
Figure III.35	La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn_2RuGe à la phase la plus stable.....	101
Figure III.36	La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn_2IrGe	102
Figure III.37	La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn_2CoGe	103
Figure III.38	La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn_2RuGe	103
Figure III.39	La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2IrGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.....	104
Figure III.40	La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2CoGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.....	105
Figure III.41	La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2RuGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.....	105

Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

GMR : La magnéto-résistance géante (*Giant magnetoresistance*)

TMR : La magnéto-résistance à effet tunnel (*Tunnel effect magnetores*)

MTJ : Jonction de tunnel magnétique (*Magnetic tunnel junction*)

MRAM : Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (*Magnetic Random Access Memories*)

DRAM : Mémoire dynamique d'accès aléatoire (*Dynamic Random Access Memory*)

DFT: Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

FP-LAPW : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (*Linearized plane linear waves method*)

LDA : Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

GGA : Approximation de Gradient Généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

Exc : Energie d'échange –corrélation (*Exchange –Correlaion energy*)

ZB : Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

APW : Onde plane augmentée (*Augmented Plane Wave*)

MT : Muffin-Tin

B₀ : Module de compressibilité (*Bulk modulus*) (en GPa)

B'₀ : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

E_F : Energie de Fermi (*Fermi energy*)

E_g : Bande interdite (*Energy band gap*)

θ_D : Température de Debye (*Debye temperature*)(en K)

ρ : La densité (en g/cm³)

v_m: La vitesse de son moyenne (en m/s)



Introduction Générale

Introduction générale

L'homme cherche toujours à exploiter, produire et a développé de nouveaux concepts pour améliorer son bien-être et assurer l'évolution industrielle constante.

La science des matériaux joue un rôle très important dans ses recherches, et elle permet d'expérimenter et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Actuellement, la nouvelle technologie cherche sa matière première dans le tableau périodique des éléments, en se basant sur la loi naturelle qui affirme que la combinaison de deux matériaux différents ne présente pas une combinaison de leurs propriétés, mais donne plutôt naissance à des caractéristiques nouvelles propres à l'alliage.

L'apparition de la science des matériaux repose sur la relation entre les propriétés, la morphologie structurale et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourent (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites, etc.). Elle se focalise sur l'étude des principales caractéristiques des matériaux, ainsi que leurs propriétés mécaniques, chimiques, électriques, thermiques, optiques et magnétiques.

La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

Pour mieux comprendre ses propriétés, on peut étudier les milieux physiques dans les quels se déplacent les électrons. En d'autres termes ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. En effet, la physique de matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et noyaux en interaction mutuelles.

En principe, toutes les propriétés des matériaux peuvent être adressées si l'on dispose d'outils de calculs efficaces pour résoudre ce problème de mécanique quantique. Les calculs de la structure électronique et de l'énergie totale consistent les premiers pas dans la détermination de tous types d'informations que l'on cherche sur les propriétés physico-chimiques d'un tel système. Théoriquement, et d'après le premier postulat de mécanique quantique, la connaissance de l'ensemble de caractéristiques d'un système atomique moléculaire ou solide peut être obtenu à partir d'une fonction d'onde déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger, l'équation fondamentale de la mécanique quantique. Cependant les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui fait la résolution directe de l'équation de

Schrödinger presque irréalisable dans la majorité des cas. Dirac a énoncé en 1929 que « tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration des techniques d'approximations les plus précises possibles » [1].

Dans une enquête plus récente, une catégorie ainsi récente des matériaux s'appelant les alliages Heusler comprend plus de 1000 composés.

Les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

Les alliages Heusler sont des catégories particulières des composés intermétalliques. Friedrich Heusler a rapporté en 1903 que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par De Groot et coll, en 1983 l'alliage NiMnSb l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux considérables. En plus de NiMnSb plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications des spintroniques commerciaux, en raison notamment de leur hautes températures de Curie [2].

Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglément son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert de guide à la technologie des matériaux métalliques [3], conducteurs [4], semi-conducteurs [5] et isolants [6], est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Cette dernière technologie par l'intermédiaire des modèles théoriques nous permet de décrire les matériaux et d'expliquer les observations expérimentales. Ces simulations où des expériences virtuelles peuvent prédire le comportement de ces matériaux, sur tout où l'expérience réelle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi l'intérêt de la modélisation et la simulation sont d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum [7].

Par conséquent, différentes méthodes de calculs ont été élaborées et mises à la disposition de tout chercheur physicien. Parmi ces techniques, on trouve les méthodes Ab-initio [8] ; qui méthodes utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger, et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés structurales et électroniques, magnétiques...etc.).

Le but essentiel de ce travail est d'exploiter cette méthode pour déterminer les propriétés des matériaux choisis et des ou mettre les résultats à la comparais on avec l'expérience et éventuellement avec ceux trouvés par d'autres méthodes issues de la littérature.

Dans cette thèse nous avons contribué à l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, magnétiques et thermodynamiques des alliages de type Heusler Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) : Matériaux prospectifs pour la spintronique, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentés dans le code WIEN2k. [9], au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[10].

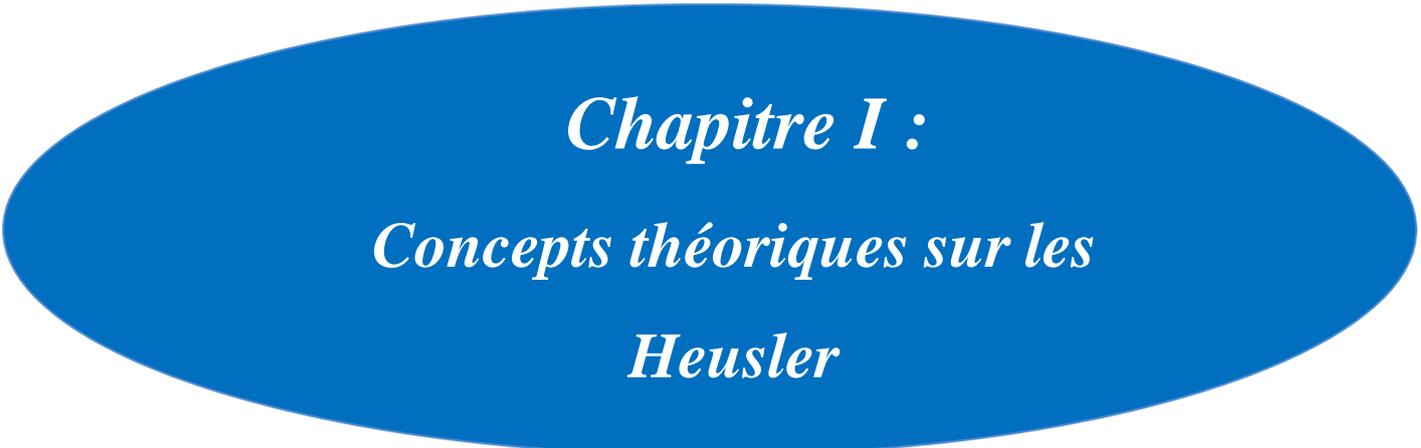
Le travail que nous présentons dans cette thèse est réparti en trois chapitres, les quels sont organisés de la façon suivante:

- La première partie de cemanuscrit sera consacrée à quelques rappels théoriques sur les Heusler : Description de la structure, base de construction, propriétés physiques, et applications dominantes.
- Le deuxième chapitre porte essentiellement sur les méthodes de calcul de la structure électronique et en particulier sur la méthode des ondes planes augmentées FP-LAPW (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves:FP- LAPW)[11] , basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Après un bref rappel de l'équation de Schrödinger et l'hamiltonien exact d'un système nous décrivons les prés approximations en méthodes de calcul qu'ont pavé la voir la DFT [10]. L'ensemble de notions abordées dans ce chapitre ont été inspirée de plusieurs ouvrages de chimie quantique de référence [12-17], ensuite on passe à la description détaillée des diverses étapes de développement de la DFT[10] , et nous concluons cette partie à parler de notre méthode de calcul utilisé dans ce travail (FP-LAPW) [11]qui est l'une des méthodes Ab initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pourles calculs des propriétés physiques.

- Le dernier chapitre englobe l'essentiel du travail proprement dit, en l'occurrence, la structure cristalline et les détails des calculs des composés réalisés à l'aide du code WIEN2k, ainsi que les résultats obtenus et leurs interprétations. Finalement notre travail sera achevé par une conclusion générale résumant les principaux résultats et les perspectives de cette thèse.

Références bibliographiques de l'introduction G :

- [1] David J. Singh and Lars Nordstrom ,Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method ,Springer Science New York USA (2006), <https://www.springer.com/gp/book/9780387287805>
- [2] Tuzcuoglu H , Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co₂FeAl,Physique [physics]. Université Paris **13** (2014), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01097283/document>
- [3] Chern MY, DiSalvo FJ, Parise JB, Goldstone JA,Synthesis of New Ternary Nitrides, J. Solid State Chem (1992) 96426-1 , [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(05\)80240-3](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(05)80240-3)
- [4] Chern MY, Vennos DA, DiSalvo FJ, An investigation of new nitrides: Synthesis, structure, and properties, J. Solid State Chem(1992)96415-1 .
- [5] Papaconstantopoulos DA, Pickett WE, Ternary nitrides BiN₃Ca and PbN₃Ca, : Unusual ionic bonding in the antiperovskite structure, Phys Rev B 45 (1992) 4008-4012, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.4008>
- [6] Chi EO, Kim WS, Hur NH, Jung D, New Mg-based antiperovskites PnNMg₃ (Pn=As, Sb) ,Solid State Commun 121(2002)309-321, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(02\)00011-X](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(02)00011-X)
- [7] Berastegui P, Hull S and Eriksson SG, A low-temperature structural phase transition in CsPbF₃, J Phys Condens Matter 13(12)(2001)5077-5088, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/22/305>
- [8] Dirac PAM, Quantum Mechanics of Many-Electron Systems,Proc Roy Soc London A 123 (792)(1929)714-733, <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0094>
- [9] Heusler F, Starck W, Haupt-Verh E , Uber magnetische maganlegierun , DPG 5 (1903) 220-1,
- [10] Fiolhais C, Nogueira F and Marques M, A Primer in Density Functional Theory « Springer Verlag Berlin Heidelberg, Germany », (2003)
- [11] Andersen OK, Linear methods in band theory, Phys Rev B 12(8) (1975)3060-3083, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [12] Kohanoff J, Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods, Cambridge University Press UK, (2006)
- [13] Koch W, Holthausen MC, A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition Wiley-VCH Verlag Germany, (2001)
- [14] Kaxiras E, Atomic and Electronic Structure of Solids ,Cambridge University Press New York USA (2003).
- [15] Jensen F, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons Ltd Baffins Lane Chichester West Sussex PO19 1UD, England, (1999).
- [16] Cook DB, Handbook of Computational Chemistry, Oxford University Press Inc New York (1998).
- [17] Fiolhais C, Nogueira F and Marques M, A Primer in Density Functional Theory ,Springer-Verlag Berlin Heidelberg Germany (2003).



Chapitre I :
Concepts théoriques sur les
Heusler

I .Concepts théoriques sur les alliages Heusler

I.1.Introduction

Le processus de civilisation a toujours été étroitement lié à l'utilisation des matériaux, même si nous oublions la plupart du temps les technologies environnantes, et nous connaissons déjà ces technologies, qui déterminent les grandes lignes de notre style de vie. Depuis que l'humanité a appris à utiliser les innombrables propriétés de ces matériaux, personne n'a jamais connu une force motrice aussi exceptionnelle. L'utilisation des caractéristiques des matériaux peut répondre totalement ou partiellement aux besoins de l'industrie.

Parmi les matériaux répondant à ces exigences, nous avons sélectionné des matériaux du type Heusler. Diverses études menées ces dernières années ont montré la richesse de cette famille et sa structure cristalline est compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs. Ce terme a été décrit pour la première fois en 1903 par Friedrich Heusler, un ingénieur minier allemand, qui a étudié cet alliage, qui contenait du Cu_2MnAl dans le rapport du cuivre, du manganèse et de l'étain [1,2].

À l'heure actuelle, l'alliage Heusler est un matériau prometteur pour les spintroniques [3], des technologies environnementales comme thermoélectrique [4,5], et la technologie des cellules solaires [6], même les isolateurs topologiques récemment présentent également de nouveaux états de la matière. Toutes ces propriétés intéressantes ont apporté des possibilités inimaginables pour l'utilisation des composés Heusler et ouvert une grande porte vers les technologies futures.

Ce chapitre décrit le cadre théorique pour mener cette recherche. Cela sera utilisé en particulier pour les concepts de base d'Heusler : une description de la structure est la base de construction des propriétés physiques et les applications dans plusieurs domaines.

I.2.Description de la structure d'Heusler

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler sont généralement divisés en deux groupes différents: les alliages Heusler complets et les alliages demi-Heusler. Dans la section suivante, nous discuterons en détail de leurs caractéristiques d'ordre atomique pour illustrer leur structure cristalline.

I.2.1. Structure cristalline des alliages d'Heusler (full-Heusler)

I.2.1.1. Structure cristalline ordonnée des alliages d'Heusler (full-Heusler)

La formule générale de la structure cubique L_{21} (groupe d'espace Fm-3m (N ° 225), prototype: Cu_2MnAl), la structure L_{21} présente une phase complètement ordonnée, qui se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrées, dans lequel deux sous-réseaux sont occupés par deux atomes X, les deux autres sont occupés par des atomes Y, et l'autre est occupé par des atomes Z ou X et Y, qui sont des métaux de transition (Ni, Cu, Mn, Fe, Co, Cr ...) et Z représentent les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V du tableau périodique (Al, Si, Ga...). Les atomes X occupent les positions Wyckoff (0, 0, 0) et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z sont situés dans Wyckoff $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$, respectivement. [7,8] (Voir Figure. I.1.), nous citerons Mn_2NiSb , Co_2VZ ($Z = Sn, Sb$) [9,10] comme exemples discutés ci-dessus. Une structure cristalline très ordonnée avec une structure électronique demi-métallique est essentielle.

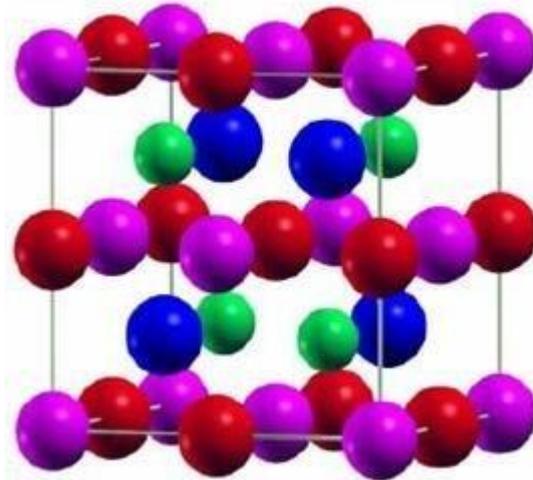


Figure. I.1. Représentation schématique de structure : L_{21} [7,8]

I.2.1.2. Structure cristalline désordonnées les plus importantes des alliages d'Heusler (full-Heusler)

Les alliages d'Heusler (full-Heusler) adoptent des phases partiellement désordonnées, telles que des phases B2, DO3 ou complètement désordonnées dans le cas de la phase A2 : ⁽¹¹⁾

- On distingue la structure cristalline¹ du premier cas :

- La structure $L2_1$ présente une phase complètement ordonnée, mais la stabilité de cette phase dépend également à des conditions de dépôt, qui peuvent induire l'ordre B2. Lorsque les atomes X occupent leurs positions respectives (telles que définies ci-dessus), le désordre complet ne se produit que dans les emplacements entre les sites des atomes Y et Z, l'alliage se transforme en une structure B2, et le groupe d'espace est $Pm-3m$ (n ° 221) (**Figure .I.2.**)⁽¹¹⁾

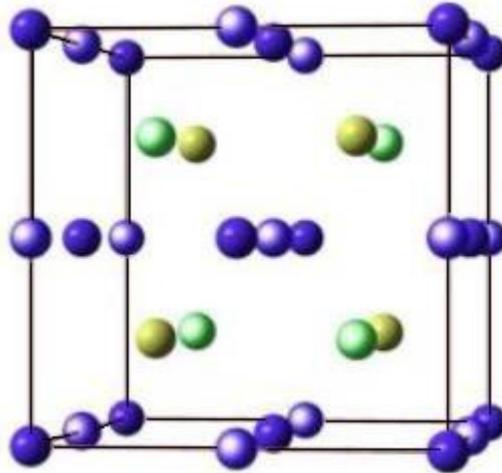


Figure.I .2. Représentation schématique de structure : B2 [11]

- Dans la phase DO3, il y a un échange de sites entre les atomes X et les atomes Y. Cette structure appartient au groupe d'espace ($Fm-3m$ N ° 225), comme le montre **la Figure.I.3.**

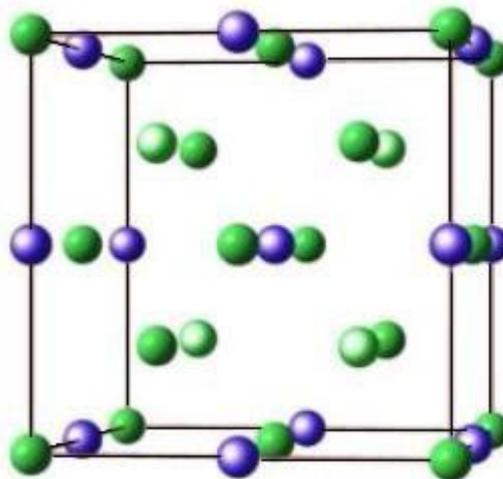


Figure .I.3. Représentation schématique de structure : DO3 [11]

- La structure cristalline dans le second cas est nommée A2, qui appartient au groupe d'espace ($Im\bar{3}m$ N ° 229). À cette phase, tous les sites atomiques sont occupés au hasard par des atomes X, Y et Z, elle passe à la phase A2 complètement désordonnées. Cette structure est schématisée sur la (**Figure.I.4.**)⁽¹¹⁾

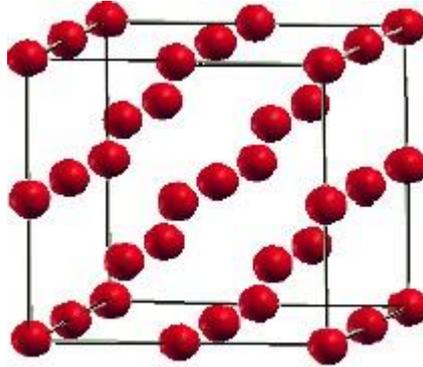


Figure.I .4. Représentation schématisée de structure : A2 [11]

I.2.3. Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler de composition $01 : 01 : 01$ sont chimiquement définis par la formule XYZ et cristallisent dans la structure cubique non-centrosymétrique (gs.n°216, $F\bar{4}3m, C1_b$). Ils ont les éléments X, Y et Z occupant respectivement les positions de Wyckoff 4a (0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4), dans la phase chimique en les plus ordonnées (**Voir la Fig.I.5**). En revanche, il peut y avoir trois arrangements atomiques non équivalents dans ce type de structure C1b. Nous avons constaté que dans la structure demi-Heusler, différents types de désordre atomique sont possibles, à savoir: Type I (X, Y, Z), Type II (Z,X, Y), Type III (Y, Z, X). [12]. On donne comme exemple le cas des alliages LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [13, 14].

⁽¹¹⁾ -P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.

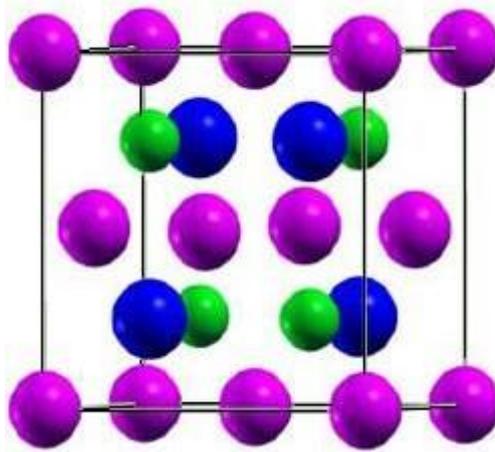


Figure.I .5. Représentation schématique de structure : C1_b [12]

Afin d'expliquer les différentes propriétés physiques des matériaux d'Heusler , il utilise les structures mentionnées ci-dessus pour voir ces propriétés.

I.3. Propriétés physiques particulières des alliages d'Heusler

I.3.1. Les propriétés structurales et les effets du désordre atomiques sur les alliages d'Heusler

Les propriétés des matériaux Heusler dépendent de la disposition atomique des atomes. Oshio Miura et coll. [15], K. Kamper et coll. [16] et GH Fecher et coll. [17] ont théoriquement étudié les effets du désordre sur les alliages Heusler, qui pourraient être les anti-sites d'atomes. Au niveau d'un nœud du réseau, cela affectera (la régularité chimique du cristal¹) ou l'inter-échange d'atomes entre différents sous-réseaux. L'existence d'un désordre structurel affecte de manière significative la structure électronique de ces alliages, y compris la possibilité de détruire complètement la bande interdite demi-métallique. Cet effet négatif conduit à une nouvelle minorité d'état de spin dans le niveau de Fermi, qui est due à l'imperfection du réseau cristallin. [18]

¹ Rappelons ici qu'un cristal est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe. Par « régulier » on veut généralement dire : même motif est répété à l'identique un grand nombre de fois selon un réseau régulier, la plus petite partie du réseau permettant de recomposer l'empilement étant appelée une « maille ».

I.3.2. Les propriétés électroniques et les alliages d'Heusler

I.3.2.1.L'intérêt de la structure électronique des alliages d'Heusler (full) et demi-Heusler

Grâce aux calculs des bandes d'énergie électroniques, les propriétés spectaculaires de la polarisation de spin complète au niveau de Fermi E_F de l'alliage demi-Heusler NiMnSb ont été découvertes pour la première fois en 1983. Il a également été prédit que PtMnSb et CoMnSb ont cette caractéristique. NiMnSb, PtMnSb et CoMnSb sont surnommés demi-métaux [19], car ils ont un comportement métallique dans une seule direction de spin et un comportement semi-conductrice dans l'autre direction de spin. Dans les alliages de métaux de transition ferromagnétiques, cette propriété demi-métallique est très rare, car les bandes S ou P qui ont généralement de petites partitions d'échange passent par l'énergie de Fermi et agissent dans l'état de deux directions de spin. Depuis plusieurs années, les alliages PtMnSb, NiMnSb et CoMnSb sont toujours les seuls alliages ferromagnétiques à propriétés demi-métalliques. Ce n'est qu'en 1990 que le deuxième groupe d'alliages Heusler demi-métalliques Co_2MnSi , Co_2MnGe et $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{SbxSn}_{1-x})$ a été découvert [20,21 , 22]. Dans ces matériaux, la bande interdite indirecte calculée pour les porteurs minoritaires est plus petite que dans le composé demi-Heusler [23]. Pour Co_2MnSi et Co_2MnGe , nous en déduisons respectivement $E_{\text{gap}} = 0,81$ eV et $E_{\text{gap}} = 0,54$ eV. La densité d'état de projection de spin de Co_2MnGe est illustrée à la **figure .I.6.** [24].

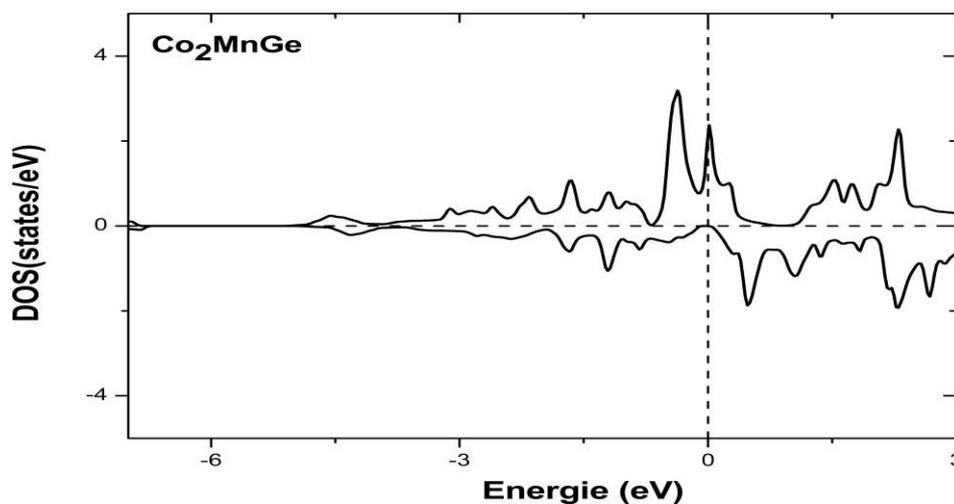


Figure .I.6. États totale polarisés en spin (TDOS) de Co_2MnGe full-Heusler composé [24].

L'origine de l'écart dans quelques bandes de spin est subtile, mais des calculs théoriques récents ont révélé le mécanisme de base de la formation des écarts. L'hybridation d-d entre les atomes de transition composant l'alliage Heusler est critique pour la formation de l'espace E_F . Pour les composés demi-Heusler (tels que NiMnSb), le vide est créé par l'hybridation et la séparation anti-liaison entre les états Mn_d et Ni_d. Dans le cas de tous les alliages Heusler (comme le Co_2MnGe), la différence vient de l'hybridation des états d des deux atomes de Co et de l'interaction ultérieure de ces hybrides avec les états Mn_d [25].

La preuve expérimentale de la demi-métallicité de ces alliages Heusler est une question à long terme et encore débattue. Nous allons donner une image qualitative ici. Pour plus d'informations sur l'analyse expérimentale, veuillez vous référer aux références [26, 27,28, 29, 30,31-35].

Différentes propriétés physiques, telles que les propriétés magnétiques, mécaniques, thermoélectriques et optiques, dépendent dans une large mesure des propriétés électroniques des matériaux. De petits changements dans la structure électronique peuvent conduire à de grands changements dans ces caractéristiques.

I.3.3.Le magnétisme et alliages d'Heusler

Dans cette partie, nous discuterons des propriétés magnétiques des alliages Heusler avec différents phénomènes magnétiques, tels que : ferromagnétisme, ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme, puis présenterons les propriétés demi-métalliques de ces alliages et le comportement de la règle de Slater-Pauling. Les principales propriétés magnétiques de l'alliage Heusler.

I.3.3.1.Rappels sur les différentes formes de magnétismes

Les différents types de magnétismes peuvent être liés à cinq groupes principaux: le diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, ferrimagnétisme et l'antiferromagnétisme. Les matériaux des deux premiers groupes sont des matériaux qui n'ont aucune interaction magnétique collective et aucun ordre magnétique. Les matériaux des trois derniers groupes montrent un ordre magnétique à longue distance en dessous d'une certaine température critique.

Il existe de nombreuses formes de magnétisme, notamment les résultats statistiques qui peuvent expliquer les différents comportements du système atomique (la contribution des moments magnétiques et le remplissage des sous-couches atomiques):

I.3.3.1.1.Diamagnétisme

Le diamagnétisme est l'une des nombreuses manifestations du magnétisme. Les électrons ont une tendance naturelle à se rassembler par paires sous des moments magnétiques opposés. De cette manière, le magnétisme total du matériau est nul. Cependant, s'il est soumis à un champ magnétique externe, le matériau sera légèrement magnétisé. Son moment magnétique est opposé à la direction du champ externe, et le champ externe le repousse en fait dans sa position d'origine. Ce matériau est appelé matériau diamagnétique, et il existe plusieurs matériaux diamagnétiques typiques. Les plus connus sont: le cuivre, l'argent, l'or, les molécules organiques.

Les électrons des atomes étant généralement regroupés en paires de spin opposées, le moment magnétique résultant est nul: ces substances sont considérées comme diamagnétiques et ne magnétisent qu'en présence d'un champ magnétique externe. Dans ce cas, ils induisent un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi le corps diamagnétique est repoussé par l'aimant. Les substances hautement magnétiques comprennent le bismuth métallique et des molécules organiques telles que le benzène.

En raison de leur structure électronique, seuls les éléments de transition (fer, nickel, cobalt, manganèse, etc.) et les éléments de terres rares ont le moment magnétique généré, ce sont donc des aimants. Parmi ces matériaux magnétiques, on distingue les matériaux paramagnétiques, ferromagnétiques, ferrimagnétiques ou antiferromagnétiques.

I.3.3.1.2.Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques ne seront pas magnétisées en l'absence de champ magnétique externe, car les moments magnétiques de leurs atomes sont orientés au hasard, de sorte que le moment magnétique résultant est nul. Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique, ces objets (tels que l'oxygène ou le platine) gagneront une faible magnétisation dans la même direction que le champ magnétique. Alors ils sont attirés par les aimants.

I.3.3.1.3.Ferromagnétisme

Il existe très peu de substances ferromagnétiques: le fer, le nickel, le cobalt et leurs alliages et certaines terres rares. Ils présentent une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique externe, car les moments magnétiques de leurs atomes sont alignés dans la même direction. Ils sont placés dans un champ magnétique, par exemple près d'un aimant, et ils deviennent de puissants aimants. De plus, l'aimantation des substances ferromagnétiques dépend non seulement du champ magnétique appliqué, mais aussi du champ magnétique qui a été excessivement magnétisé auparavant: c'est le phénomène d'hystérésis.

Enfin, il faut noter que lorsque des substances ferromagnétiques sont chauffées, elles perdent leurs propriétés magnétiques et deviennent des matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus de la température spécifique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie est un hommage à Pierre Curie qui a découvert cette caractéristique en 1895. Par exemple, la température de Curie du fer métallique est d'environ 770 ° C.

I.3.3.1.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques (tels que l'oxyde ferreux FeO ou le chrome) peuvent être considérés comme des matériaux ferrimagnétiques spéciaux, pour lesquels les moments des deux réseaux sont égaux et opposés. En conséquence, l'aimantation résultante est nulle. Il existe une température similaire à la température de Curie, appelée température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique.

I.3.3.1.5.Ferrimagnétisme

Les ferrimagnétiques représentés par des ferrites (un groupe d'oxydes de fer spécifiques) ont des caractéristiques similaires aux substances ferromagnétiques: ils ont une aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique externe, et sont donc considérés comme des aimants. Cependant, leur structure cristalline est divisée en deux réseaux, dont chacun est caractérisé par un moment magnétique différent, et la somme de ces deux moments n'est pas nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité.

I.3.3.2. Demi-métallicité des alliages Heusler

Groot et ses collaborateurs ont découvert et proposé un nouveau type de matériau: c'était la première fois que le concept de demi-métal ferromagnétique était découvert en étudiant la structure de bande des aimants semi-conducteurs [36]. La densité de la plupart des électrons de spin (Up : $N \uparrow (E_F)$) et de quelques électrons de spin (down : $(N \downarrow (E_F))$) au niveau de Fermi ($N(E_F)$).

Les matériaux ferromagnétiques présentent une densité d'états électroniques ($N(E_F)$) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (Up : $N \uparrow (E_F)$) et de spin minoritaires (down : $(N \downarrow (E_F))$). Afin d'évaluer cette asymétrie de spin, nous avons introduit un facteur défini comme la polarisation de spin (P) du matériau par la relation suivante: [37]

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (\text{I.1})$$

Plus précisément, un demi-métal légal est un état de la matière dans lequel certains matériaux (comme les composés d'Heusler) présentent des propriétés métalliques dans le sens de rotation préférentiel (le niveau de Fermi est une densité d'état non nulle), et dans le sens opposé La partie supérieure agit comme un isolant ou une direction semi-conductrice (la densité d'état nulle au niveau de Fermi), ce qui amènera la polarisation des électrons conducteurs du niveau de Fermi à atteindre 100%. (Voir Figure.I.7.)

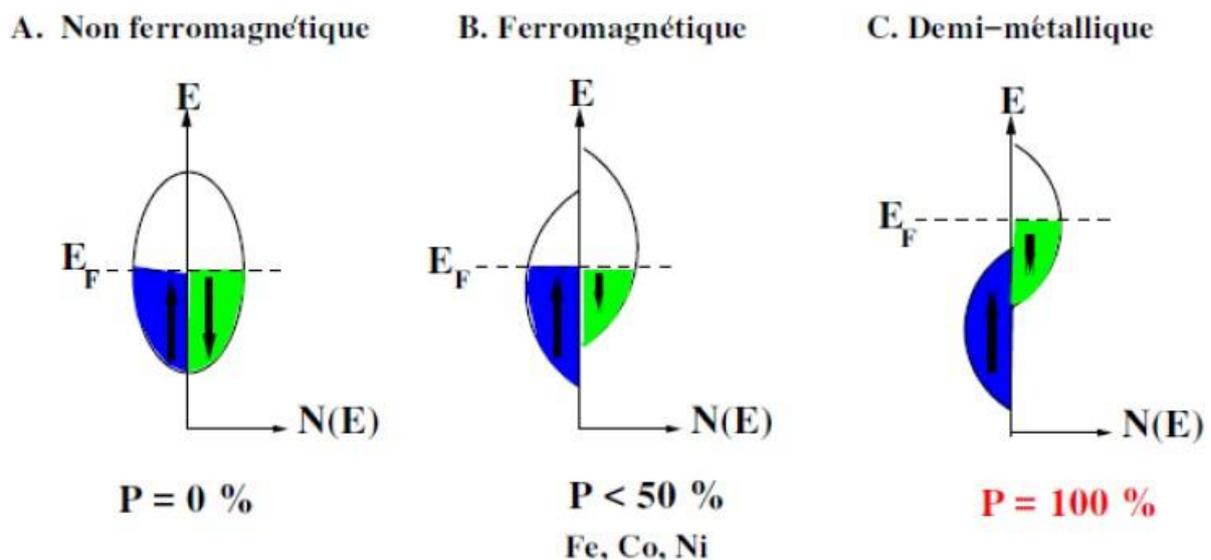


Figure .I.7. Récapitule des densités d'états et polarisation en spin d'un composé : non-magnétique(A), matériau ferromagnétique (B) et matériau demi-métallique (C). [37]

On observe que pour les matériaux demi-métalliques, le niveau de Fermi traverse le gap d'énergie dans une direction de spin et traverse la bande d'énergie dans l'autre direction. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec des ferromagnétiques puissants (tels que Co ou Ni). En effet, la bande 3d de Co ou Ni est bien polarisée à 100% dans le spin, mais la bande 4s au niveau de Fermi n'est pas polarisée. Par conséquent, le niveau de Fermi a des électrons «up ↑» ou «down ↓». Afin d'obtenir un demi-métal, alors les bandes 3d et 4s doivent être hybridées pour que le niveau de Fermi ne soit plus dans la bande 4s. C'est pourquoi aucun matériau constitué d'un atome n'est un demi-métal. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les demi-métaux comme le bismuth, car il y a un léger chevauchement entre leurs liaisons de valence et leurs bandes de conduction, donc ils ont le même nombre de trous et d'électrons [38]. Après la première synthèse d'alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 1970, Kübler et coll. [39] rapportent les premiers signes de demi-métallicité sur les couches Co_2MnAl et Co_2MnSn ; Ishida et coll [40], rapportent les premiers signes de demi-métallicité sur Co_2MnSi et Co_2MnGe . Un composé demi-métallique Co_2FeSi [41-42]. Il présente également des propriétés demi-métalliques expérimentalement et théoriquement, et les composés suivants peuvent également être ajoutés: par exemple, $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$ [42] et $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$ [43-44]. Gercsi et coll [42] ont étudié les alliages à base de cobalt sous forme quaternaire, tels que $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$.

I.3.3.3. Comportement de la règle de Slater-Pauling

Dans les alliages Heusler, le moment magnétique de chaque atome m des éléments métaux de transition MT change régulièrement avec le nombre d'électrons de valence et la structure cristalline. Ce comportement est appelé "Slater-Pauling" [45, 46,47]. Il peut être estimé sur la base de l'électron de valence moyen (N_v) de chaque atome. En revanche, dans les alliages demi-Heusler de formule chimique XYZ, le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence au-dessus au niveau de fermi cet état contient 9 électrons et 12 électrons pour les full-Heusler X_2YZ . Ensuite, le Z_{tot} du réseau d'origine est le nombre total d'électrons de valence obtenu à partir de la somme des électrons majoritaires (N_{\uparrow}) et minoritaires (N_{\downarrow}), et M_{tot} est dérivé de la différence entre les électrons de valence de Z_{tot} et le spin minoritaire (N_{\downarrow}) multiplié par 2.

Suivant cette relation :

$$Z_{\text{tot}} = N \uparrow + N \downarrow \quad (\text{I.2})$$

$$M_{\text{tot}} = N \uparrow - N \downarrow \quad (\text{I.3})$$

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 2N \downarrow \quad (\text{I.4})$$

Pour les alliages demi-Heusler, nous avons 9 électrons dans quelques états remplis de spin, de sorte que le moment magnétique total de chaque unité d'espace suit les règles suivantes:

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 18 \quad (\text{I.5})$$

Pour les alliages rempli-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 24 \quad (\text{I.6})$$

Voici quelques exemples des alliages Heusler avec des valeurs expérimentales qui suivent la règle Slater-Pauling (SP), pour les demi-Heusler : NiMnSb 3.85 (μ_B) , PdMnSb 3.95 (μ_B) ,PtMnSb 4.14 (μ_B) , CoTiSb non magnétique .Et pour les rempli-Heusler : Co₂MnAl 4.01 (μ_B) , Co₂MnSi 5.07 (μ_B) ,Co₂MnGa 4.05 (μ_B) ,Co₂MnGe 5.11 (μ_B) , Co₂MnSn 5.08(μ_B) ,Co₂FeSi 5.9 (μ_B) ,Mn₂Val -1.82(μ_B) ,Fe₂Val non-magnétiques [48](Voir Figure.I.8.) .

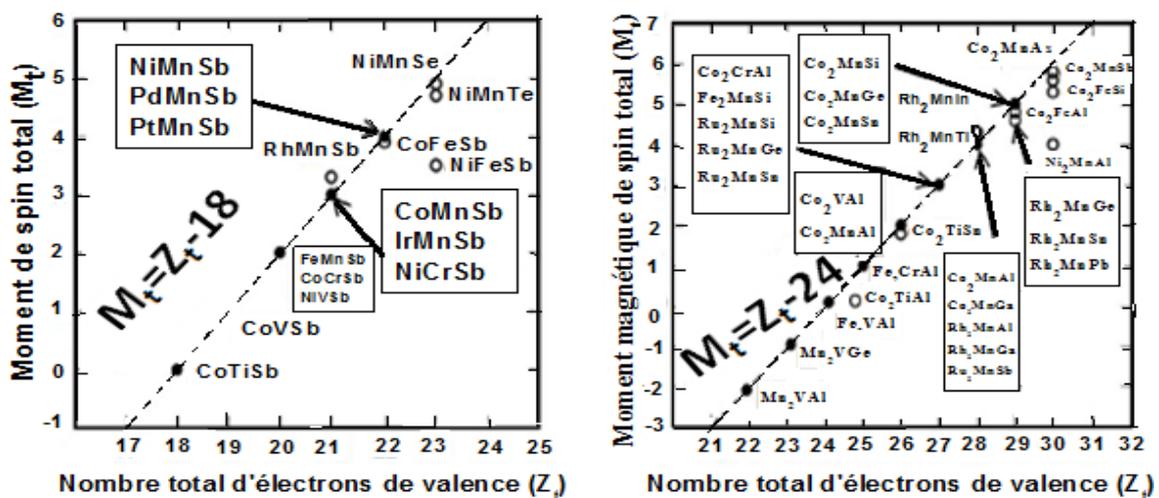


Figure.I.8.Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages demi-Heusler (à gauche), et rempli-Heusler (à droite) .Les lignes discontinues représentent le comportement SP [48].

Une autre caractéristique fondamentale des alliages Heusler est sa température de Curie élevée, en particulier dans tous les alliages Heusler. Cela peut s'expliquer par le fort couplage interatomique entre les différentes espèces qui forment l'alliage, de sorte que la température de Curie de full-Heusler dans la structure du réseau est plus élevée que la température de Curie de half-Heusler. Par exemple, dans l'alliage Co_2MnSi la température de Curie a été définie à 985°K , tandis que dans l'alliage Co_2FeGa elle est supérieure à 1100°K [49]. Contrairement à d'autres demi-métaux, comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend d'autant plus intéressants, du point de vue de la stabilité thermique pour des applications dans des dispositifs spintroniques adaptés.

Certains alliages Heusler ont la capacité de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique externe appliqué, le réseau cristallin reprenant sa forme d'origine lorsque le champ est supprimé. Cette propriété appelée mémoire de forme magnétique se produit par exemple dans le composé Ni_2MnGa , qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous l'influence d'un champ relativement faible.

La recherche sur les alliages Heusler est devenue un domaine de recherche attractif et en développement est très importante d'un point de vue technologique. Nous discuterons de quelques utilisations efficaces.

I.4. Diverses applications des alliages d'Heusler

Après avoir brièvement décrit les différentes propriétés, la famille des matériaux Heusler contient toutes sortes de composés qui les rendent aptes à être utilisées dans diverses technologies. Dans cette section, nous présentons une liste d'études sur l'utilisation des alliages Heusler, tels que la spintronique et leur importance dans le développement de nouveaux matériaux Heusler.

Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et de profiter de l'effet du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence suggérée pour la première fois par Mott en 1963 [50], a ensuite été démontrée expérimentalement et théoriquement. Décrit à la fin des années soixante.

Aujourd'hui, la découverte des phénomènes GMR et TMR a été à la base de la révolution de la spintronique, cette nouvelle discipline de l'électronique est consacrée à l'utilisation des nouvelles propriétés de l'électron, son spin et pas seulement la charge électrique, qui représentent trois différents branches des technologies de l'information et de la

communication permettant le traitement de données avec transport d'électrons, le stockage d'informations par spins et la transmission de données via des liaisons optiques [52, 53].

- Le monde de la science a également été témoin d'une autre découverte, appelée MRT à magnétorésistance tunnel, soutenue par les travaux de Mooder et al. Sur les empilements Co / Al₂O₃ / CoFe [54]. En fait, les premières observations de magnétorésistance tunnel ont été faites par Jullière en 1975 [55]. Cependant la MRT n'a été relancée qu'en 1995. Cet effet, qui est "macroscopiquement" similaire à une magnétorésistance géante, peut être observé dans les systèmes Ferro / Isolant / Ferro [56] (**Figure.I.9**) et se manifeste par une modification de la résistance électrique du courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration des matériaux ferromagnétiques. Le dispositif le plus couramment utilisé dans les technologies MRT actuelles est la jonction de tunnel magnétique (MTJ). [57, 58,59]

D'autre part, le mécanisme physique de la magnétorésistance tunnel dépend de l'asymétrie de spin, de la structure électronique de l'isolant et de la nature des liaisons électroniques à l'interface métal / isolant.



Figure .I.9. Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction tunnel magnétique. [56]

En revanche, que la spintronique a des applications importantes, dont la plus courante est la lecture par magnétorésistance géante (GMR) des disques durs, c'est un effet quantique qui s'observe dans un empilement fer / métal / fer [56](**Figure.I.10**). Ces systèmes sont constitués d'un empilement de deux couches conductrices non magnétiques, les matériaux les plus couramment utilisés pour les électrodes

ferromagnétiques sont le fer, le cobalt et leurs alliages, tandis que le cuivre et le chrome sont utilisés pour la couche non magnétique. L'effet GMR correspond à la différence de résistance électrique en fonction de l'orientation relative des aimantations dans deux électrodes ou de la résistance au passage des électrons d'une électrode, leur aimantation n'est antiparallèle entre elles que lorsque leur aimantation est parallèle.

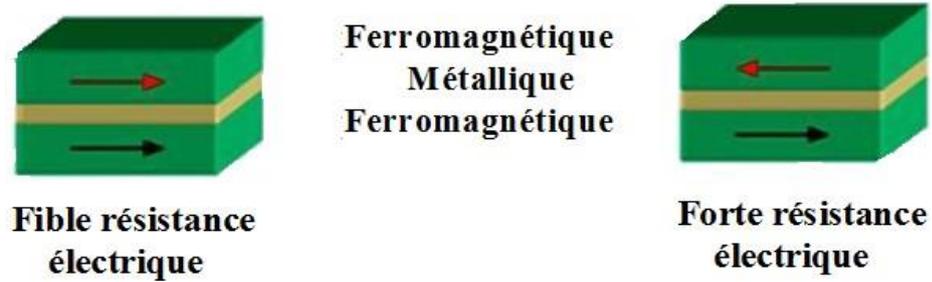


Figure .I.10. Les deux états parallèle et antiparallèle dans une jonction géante magnétique. [56]

D'autres applications sont apparues, ceci est permis par une forte variation de la magnéto-résistance à température ambiante, trois fois supérieure à la gigantesque magnéto-résistance d'utiliser ces structures comme cellules de mémoire dans des mémoires non volatiles à accès aléatoire. Dans ces mémoires appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories) [60], les informations ne sont plus stockées sous forme de charge dans un condensateur, comme des mémoires semi-conductrices DRAM ou Flash, mais dans le sens de l'aimantation dans une jonction tunnel magnétique.

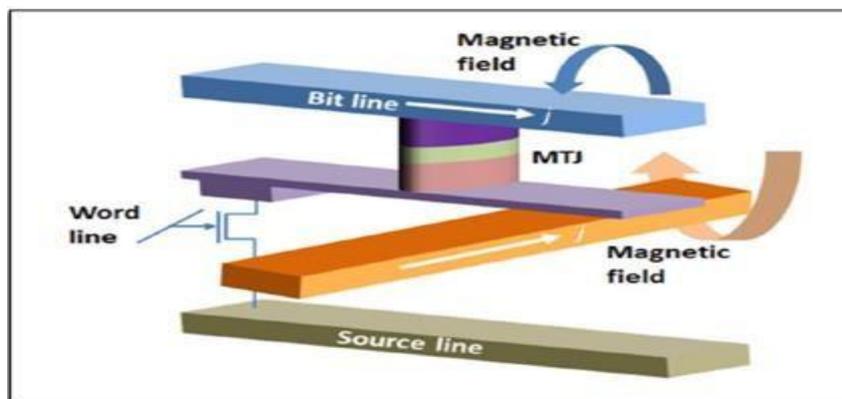


Figure I.11 : Mémoires Magnétiques à Accès Aléatoires (MRAM) [60].

I.5. Motivation pour le travail de thèse

Alors que le développement de la spintronique nécessite l'utilisation des matériaux avec une polarisation de spin élevée à température ambiante, des propriétés demi-métalliques, et une intégration réelle et facile de nombreuses technologies qui en sont encore à leurs balbutiements semblent très prometteuses dans un proche avenir. Or cette raison, nous essayons de surmonter ces problèmes. Nous ne répondons qu'à l'échec d'autres matériaux, mais nous évaluons une fois de plus de nouveaux candidats qui correspondent aux besoins du public de l'industrie. Pour cette raison, les alliages Heusler ont été utilisés comme candidats prometteurs pour la spintronique, d'une part ayant une forte polarisation de spin et de faibles facteurs d'amortissement, permettant d'obtenir des facteurs de magnétorésistance très élevés car ce sont des sources idéales de caractère demi-métallique. D'autre part, une température de Curie élevée qui assure une bonne stabilisation à haute température [61]. Donc le moment magnétique [62,63]. Enfin, ils ont une structure cristallographique compatible avec celle des matériaux semi-conducteurs industriels et leurs champs coercitifs sont très faibles.

I.6 .Conclusion

Dans ce contexte, notre attention sera portée sur l'étude des matériaux magnétiques, y compris les alliages Heusler ainsi que sur la classe de structure et leurs différentes propriétés de base. En outre, ces matériaux peuvent servir de base au développement des matériaux pouvant concurrencer polariseurs de spin haute performance à température ambiante en raison de l'extrême variété de leurs applications dans l'électronique de spin. En revanche, pourquoi la spintronique est un domaine si prometteur, et quelles sont les briques de base qui étaient essentielles pour son développement et l'aspect de base de la magnétorésistance géante et de la magnétorésistance tunnel et les diverses applications récentes. Déterminez donc enfin la motivation de notre thèse.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la théorie fonctionnelle de la densité, qui établie comme une méthode relativement rapide et faible pour simuler les propriétés physiques de tous les éléments du tableau de Mendeleïev allant de la molécule au cristal.

Références bibliographiques du premier chapitre :

[1] Heusler F, Starck W, Haupt E, Mangan-aluminium-kupferlegierungen, Verh Dtsch Phys Ges 5 (1903) 220-1.

[2] Heusler F, Ueber magnetische Manganlegierungen, Verh Dtsch Phys Ges 5 (1903) 219-232

[3] Trudel Simon, Gaier Oksana, Hamrle Jaroslav, and Hillebrands Burkard, Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review, J Phys Appl Phys 43(19) (2010) 193001, <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/43/19/193001>

[4] Sakurada S, Shutoh N, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds, Appl Phys Lett 86(8) (2005) 082105-1, <https://doi.org/10.1063/1.1868063>

[5] Uher C, Yang J, Hu S, Morelli DT and Meisner GP, Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf), Phys Rev B 59(13)(1999)8615–8621, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8615>

[6] Kieven D, Klenk R, Naghavi S, Felser C and Gruhn T, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys Rev B 81(7) (1–6)(2010) 075208-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075208>

[7] = [2] Heusler F, Ueber magnetische Manganlegierungen, Verh Dtsch Phys Ges 5 (1903) 219-232.

[8] Bradley AJ, Sc D, Rodgers DW, and Sc B, The Crystal Structure of the Heusler Alloys, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical Physical and Engineering Sciences 144(852) (1934) 340–359, <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0053>

[9] Luo H, Meng F, Feng Z, Li Y, Zhu W, Wu G, Xu H, Ferromagnetism in the Mn-based Heusler alloy Mn₂NiSb, Journal of Applied Physics 105(10)(2009) 103903-1, <https://doi.org/10.1063/1.3126505>

[10] Rai DP, Maibam J, Sharma BI, Shankar A, Sandeep, Thapa RK, Ke SH, Prediction of half-metallic ferromagnetism (HMF) in hypothetical Heusler compound Co₂VSb using modified Becke Johnson (mBJ) potential, Journal of Alloys and Compounds 589(2014) 553–557, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.049>

[11] Webster PJ, Ziebeck KRA, in alloys and compounds of d-Elements with Main Group Elements, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184, <https://www.springer.com/gp/book/9783540177449>

[12] Felser C, Fecher GH, Balke B, Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry, Angew Chem Int Ed 46(5)(2007) 668-699, <https://doi.org/10.1002/anie.200601815>

[13] Schuster HU, Hinterkeuser HW, Schäfer W and Will G, Investigations on neutron diffraction of the phases LiAlSi and LiAlGe, Z Naturforsch B31(1976) 1540–1541, https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:8304302

- [14] Sebastian PJ, Eckert H, Rayaprol S, Hoffmann RD and Pöttgen R, *Solid State Sci* 8 (2006)560–566.
- [15] Miura Y, Nagao K, and Shirai M, Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study, *Phys Rev B* 69(14) (2004)144413-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144413>
- [16] Kämper KP, Schmitt W, Güntherodt G, Gambino RJ, and Ruf R, CrO_2 —A New Half-Metallic Ferromagnet, *Phys Rev Lett* 59(24)(1987) 2788–2791, <https://doi.org/10.1103/physrevlett.59.2788>
- [17] Fecher GH and Felser C, Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Six}$, *J Phys Appl Phys* 40 (6)(2007)1582–1586, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/6/20071582>
- [18] Ksenofontov V, Wójcik M, Wurmehl S, Schneider H, Balke B, Jakob G, and Felser C, Hyperfine magnetic field on iron atoms and Co–Fe disordering in Co_2FeSi , *J Appl Phys* 107(9)(2010)09B106, <https://doi.org/10.1063/1.3352572>
- [19] De Groot RA and van Engen PG, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys Rev Lett* 50(25)(1983)2024–2027, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [20] Ishida S, Fujii S, and Kashiwagi S, Search for Half-Metallic Compounds in Co_2MnZ ($Z=\text{IIIb}, \text{IVb}, \text{Vb}$ Element), *Journal of the Physical Society of Japan* 64(6)(1995)2152–2157, <https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.2152>
- [21] Fujii S, Sugimura S, Ishida S, and Asano S, Hyperfine fields and electronic structures of the Heusler alloys Co_2MnX ($X=\text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$), *J Phys Cond Matter* 2(43)(1990) 8583–8589, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/43/004>
- [22] Ishida S, Kashiwagi S, Fujii S, and Asano S, Magnetic and half-metallic properties of new Heusler alloys Ru_2MnZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ and Sb), *Physica B* 210(2) (1995)140–148, [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00920-Q](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00920-Q)
- [23] Galanakis I and Dederichs PH, Half-metallicity and Salter-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, In Dederichs PH and Galanakis I, editors, *Half-metallic Alloys-Fundamentals and Applications*, Lecture Notes in Physics, Springer(2005), https://doi.org/10.1007/11506256_1
- [24] Picozzi S, Continenza A, and Freeman AJ, Co_2MnX ($X=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure, *Phys Rev B* 66(9)(2002)094421-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.094421>
- [25] Galanakis I, Dederichs PH, and Papnikolaou N, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Phys Rev B* 66(13) (2002) 134428-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134428>
- [26] Hansen KEHM, Mijnarends PR, Rabou LPLM, and Buschow KHJ, Positron-annihilation study of the half-metallic ferromagnet NiMnSb : Experiment, *Phys Rev B* 42(3)(1990)1533–1540, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.1533>

- [27] Otto MJ, Woerden RAM van, Valk PJ van der, Wijngaard J, Bruggen CF van, and Haas C, Half-metallic ferromagnets. II. Transport properties of NiMnSb and related inter-metallic compounds, *J Phys Cond Matter* 1(13)(1989)2351-2360, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/13/008>
- [28] Hordequin C, Pierre J, and Currat R, Magnetic excitations in the half-metallic NiMnSb ferromagnet: from Heisenberg-type to itinerant behaviour, *J Magn Magn Mat* 162(1) (1996)75-84, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00074-1](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00074-1)
- [29] Kirillova MM, Makhnev AA, Shreder EI, Dyakina VP, and Gorina NB, Interband Optical Absorption and Plasma Effects in Half-Metallic XMnY Ferromagnets, *Phys Stat Sol(b)* 187(1) (1995)231-240, <https://doi.org/10.1002/pssb.2221870122>
- [30] Soulen JR, Byers JM, Osofsky MS, Nadgony B, Ambrose T, Cheng SF, Broussard PR, Tanaka CT, Nowak J, Moodera JS, Barry A, and Coey JMD, Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact, *Science*, 282(5386) (1998) 85-88, <https://doi.org/10.1126/science.282.5386.85>
- [31] Galanakis I, Dederichs PH, and Papanikolaou N, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys Rev B* 66(17)(2002)174429-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>
- [32] Galanakis I, Dederichs PH, and Papanikolaou N, Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys, *Phys Rev B* 66(13)(2002)134428-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.134428>
- [33] Felser C, Heitkamp B, Kronast F, Schmitz D, Cramm S, Dürr HA, Elmers H-J, Fecher GH, Wurmehl S, Block T, Valdaitsev D, Nepijko SA, Gloskovskii A, Jakdo G, Schönhense G, and Eberhardt B. *J Phys Condens Matter* 15(41)(2003)7019-7027, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/41/010>
- [34] Picozzi S, Continenza A, and Freeman AJ, Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys, *Phys Rev B* (69)(2004)094423-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.094423>
- [35] Raphael MP, Ravel B, Huang Q, Willard MA, Cheng SF, Das BN, Stroud RM, Bussmann KM, Claassen JH, and Harris VG, Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co₂MnSi, *Phys Rev B* 66(10)(2002)104429-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.104429>
- [36] De Groot RA and Mueller FM, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys Rev Lett.* 50 (25)(1983)2024–2027, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [37] Hehn M, Moutaigne F, and Schuhl A, Magnétorésistance géante et électronique de Spin, *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10(11) (2002) .
- [38] Faïd F, Contribution à l'étude des alliages Heusler à base de Vanadium par les méthodes de premier principe, thèse de doctorat, Génie Physique Faculté de Physique Université Mohamed Boudiaf Oran Algérie (2018).
- [39] Kübler J, William A, and Sommers C, Formation and coupling of magnetic moments

in Heusler alloys, *Phys Rev B* 28(4)(1983)1745–1755,

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1745>

[40] Ishida S, Masaki T, Fujii S, and Asano S, Theoretical search for half-metallitic films of Co_2MnZ ($Z = \text{Si, Ge}$), *Phys Condens Matter* B245(1)(1998)1-8,

[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(97\)00495-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(97)00495-X)

[41] Inomata K, Okamura S, Miyazaki A, Kikuchi M, Tezuka N, Wojcik M, and Jedryka E, Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for $\text{Co}_2(\text{Cr, Fe})\text{Al}$ and Co_2FeSi full-Heusler alloys, *J Phys Appl Phys* 39(5)(2006) 816–823, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S07>

[42] Gercsi Z and Hono K, Ab initio predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected Co_2Fe -based Heusler alloys, *J Phys Condens Matter* 19(32)(2007)326216-1, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/32/326216>

[43] Xu X, Wang Y, Zhang D, and Jiang Y, Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy Co_2FeAl surface, *J Phys Conf Ser* 263(1)(2011)012016-1, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/263/1/012016>

[44] Miura Y, Nagao K, Shirai M, Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Al}$: A first-principles study, *Phys Rev B* 69(14)(2004)144413-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144413>

[45] Galanakis I, Dederichs P, and Papanikolaou N, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys Rev B* 66(17)(2002)174429-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>

[46] Slater J, The Ferromagnetism of Nickel, *Phys Rev* 49(7)(1936)537–545, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.537>

[47] Pauling L, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys Rev* 54(11)(1938) 899–904, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.899>

[48] Galanakis I, Theory of heusler and full-heusler compounds. In Heusler Alloys ,Springer International Publishing(2016)3-36, https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-21449-8_1

[49] Brown PJ, Neumann KU, Webster PJ, and Ziebeck KRA, The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets, *Journal of Physics Condensed Matter*, 12(8)(2000)1827-1835, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/8/325>

[50] Mott NF, The Electrical Conductivity of Transition Metals, *Prac Roy Soc A* 153 (880)(1936)699-717, <https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0031>

(51)= [2] Heusler F, Ueber magnetische Manganlegierungen, *Verh Dtsch Phys Ges* 5 (1903)219-232.

[52] Ziese M et Thornton MJ , Spin Transport in Semiconductors, *Spin Electronics* (2001)396-415, https://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-45258-3_17

[53] Prinz GA , Magnetoelectronics, *Science* 282(5394) (1998)1660-1663,

<https://doi.org/10.1126/science.282.5394.1660>

[54] Moodera JS, Kinder LR, Nowka J, LeClair P, and Meservey R, Geometrically enhanced magnetoresistance in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions, *Applied Physics Letters* 69(5)(1996)708-710, <https://doi.org/10.1063/1.117814>

[55] Julliere M, Tunneling between ferromagnetic films, *Physics Letters A* 54(3)(1975) 225-226, [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(75\)90174-7](https://doi.org/10.1016/0375-9601(75)90174-7)

[56] Felser C, Fecher GH, Balke B, Special Heusler compounds for spintronic applications, *Angew Chem* 119(46)(2007)668-680, <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/21084329>

[57] Fert A et Campbelle IA, TWO-CURRENT CONDUCTION IN NICKEL, *Phys Rev Lett* 21(16) (1968) 1190-1192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.21.1190>

[58] Loegel B, Gautier F, ORIGINE DE LA RESISTIVITE DANS LE COBALT ET SES ALLIAGES DILUES, *J phys Chem Sol* 32(12)(1971) 2723-2735, [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(71\)80364-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(71)80364-5)

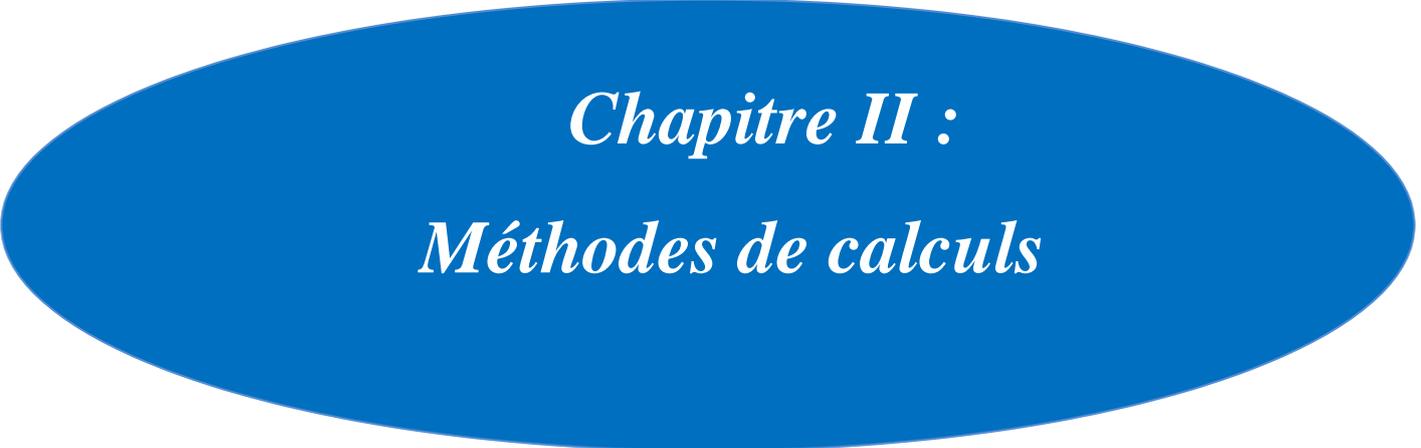
[59] Felser C, Fecher GH, Balke B, Spintronik: eine Herausforderung für Materialwissenschaften und Festkörperchemie, *Angew Chem* 119(5)(2007) 680-713, <https://doi.org/10.1002/ange.200601815> .

[60] Sbiaa R, Meng H, Piramanayagam S, Materials with perpendicular magnetic anisotropy for magnetic random access memory, *physica status solidi (RRL)* 5(12) (2011) 413-419, <https://doi.org/10.1002/pssr.201105420>

[61] Li B, Ren WJ, Zhang Q, Lv XK, Liu XG, Meng H, Li J, Li D, and Zhang ZD, Magnetostructural coupling and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In, *Appl Phys Lett* 95(17)(2009) 172506-1, <https://doi.org/10.1063/1.3257381>

[62] Wurmehl S, Fecher GH, Kandpal HC, Ksenofontov V, Felser C, Lin HJ, Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment, *Appl Phys Lett* 88(3)(2006) 032503-1, <https://doi.org/10.1063/1.2166205>

[63] Balke B, Ouardi S, Graf T, Barth J, Blum CGF, Fecher GH et al, Seebeck coefficients of half-metallic ferromagnets, *Solid State Commun* 150(11-12)(2010)529-532, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.10.044>

A large, solid blue oval shape is centered on the page, serving as a background for the chapter title.

Chapitre II :
Méthodes de calculs

II. Méthodes de calculs

II.1. Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constitue. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1], développée par Hohenberg et Kohn [2].

Ce chapitre constitue une introduction aux principes généraux de la DFT, il permet tout d'abord de faire un rappel sur la fameuse équation de Schrödinger et les différentes approches imposées pour la résolution de cette équation. Dans la suite, les approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation seront présentées.

Enfin, les fondements et différents exemples de l'approximation des FP-LAPW seront décrits, dans la suite la méthode sur laquelle repose le code WIEN2K utilisé dans ce travail sera présenté.

II.2. Méthodes Ab-initio

II.2.1. Généralités

On peut voir un solide formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent, désignons les coordonnées des électrons par r_1, r_2, \dots et par R_1, R_2, \dots celles des noyaux. L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [3]:

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

Où : H est l'Hamiltonien du cristal, Ψ sa fonction d'onde propre, E l'énergie du cristal (sa valeur propre).

La fonction d'onde du cristal dépend des coordonnées de toutes les particules qui le composent :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots) = \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II.2})$$

r_i représente les coordonnées généralisées des électrons et R_α , les coordonnées des noyaux.

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergies, notamment [4] :

1) L'énergie cinétique des électrons T_e :

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.3})$$

Où m est la masse de l'électron ; $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h étant la constante de Planck ; $\Delta_i = \nabla_i^2$ est

l'opérateur de Laplace pour i -ième électron [5] :

$$\Delta_i = \nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (\text{II.4})$$

2) L'énergie cinétique des noyaux T_n :

$$T_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \Delta_{\alpha} \right) \quad (\text{II. 5})$$

Ou : M_{α} étant la masse du noyau et $\Delta_{\alpha} = \nabla_{\alpha}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_{\alpha}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_{\alpha}^2}$

3) L'énergie d'interaction des électrons (deux par deux) U_e :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} \quad (\text{II. 6})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux (deux par deux) U_n :

$$U_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_{\alpha} - r_{\beta}|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II. 7})$$

Z_{α} et Z_{β} sont les charges des noyaux α et β

5) L'énergie d'interaction entre noyaux et électrons U_{en} :

$$U_{en} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_{\alpha}|} = - \sum_{i,\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II. 8})$$

6) L'énergie de toutes les particules dans un champ appliqué V :

$$V = V(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II.9})$$

L'Hamiltonien d'un cristal soumis à l'action d'un champ V pourra donc être présenté sous la forme [6] :

$$H = T_e + T_n + U_e + U_n + U_{en} + V \quad (\text{II.10})$$

$$H\psi = E\psi$$

Cette équation reste trop compliquée pour que des solutions analytiques soient données même dans les cas d'interactions d'un nombre de particules peu élevé. C'est pourquoi les nombreuses approches visant à résoudre cette équation font appel à quelques approximations fondamentales.

II.2.2.L'Approximation de Born Oppenheimer

Selon *Born et Oppenheimer* [7], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux et de simplifier ainsi l'équation de Schrödinger. L'Hamiltonien du cristal [8], peut alors être scindé en une partie électronique H_e ($H_e = T_e + U_e + U_{en} + U_n$) et une partie nucléaire H_n ($H_n = T_n + E(R)$), la fonction d'onde du système, solution de l'équation de Schrödinger dans l'approximation adiabatique, peut s'écrire sous la forme d'un produit de la fonction d'onde des noyaux $\chi(R)$ et celle des électrons $\psi_e(r, R)$ [9]:

$$\Psi(r, R) = \Psi_e(r, R) \chi(R) \quad (\text{II.11})$$

La position des noyaux devient un paramètre et l'équation de Schrödinger est résolue pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre le système d'équations suivant :

$$[T_e + U_e + U_{en} + U_n] \Psi_e(r, R) = E(R) \Psi_e(r, R) \quad (\text{II.12})$$

$$[T_n + E(R)] \chi(R) = E \chi(R) \quad (\text{II.13})$$

Où $E(R)$ est la fonctionnelle¹ d'énergie électronique qui définit ainsi la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer [10]. L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger [11].

L'approximation de Born-Oppenheimer n'est valable que lorsque les couplages des mouvements électroniques et nucléaires sont négligeables.

Néanmoins, une grande partie des études des agrégats se font dans le cadre de cette approximation et ce cadre constituera le point de départ du travail présenté au sein de ce manuscrit.

¹Une fonctionnelle est une fonction de fonction, l'une des fonctionnelles les plus couramment utilisées est la transformée de Fourier dans le traitement du signal.

II.2.3.L'Approximation de Hartree

Les simplifications résultantes de l'approximation de Born-Oppenheimer réduisent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger à celui du comportement des électrons [12].

En 1928 , Hartree [13] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction un système d'électrons indépendants .Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion du champ self-consistent[14].Dans ce dernier le mouvement d'un électron donné dépend du mouvement de tous les autres électrons, tout en influant à son tour sur leur mouvement ; donc ces mouvements sont self-consistent . Alors on peut faire usage d'une grandeur Ω_i représentant l'énergie de l'électron i dans le champ produit par tous les autres électrons [15]. Compte tenu de son influence sur le mouvement de ces électrons, le champ Ω_i est appelé champ self-consistent. Nous pourrions mettre l'Hamiltonien H_e sous la forme [16]:

$$H_e = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i \right) + \sum_i \Omega_i(r_i) + \sum_i \left(\sum_{i,a} U_{ia} \right) = \sum_i H_i \quad (\text{II.14})$$

Où l'Hamiltonien correspondant à l'électron i vaut :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + \Omega_i(r_i) + U_i(r_i) \quad (\text{II.15})$$

$\Omega_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron i soumis à l'action du champ produit par tous les autres électrons, et $U_i(r_i)$ son énergie potentielle dans le champ produit par tous les noyaux du cristal[17] , puisque l'Hamiltonien ne renferme plus de termes représentant les énergies d'interaction des électrons , la fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonctions d'ondes de chacun des électrons et l'énergie de ce système est par conséquent égale à la somme des énergies de tous les électrons [18]:

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_i \psi_i(r_i) \text{ et } E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.16})$$

$$\hat{H}_i \psi_i = E_i \psi_i \quad (\text{II.17})$$

Donc, la mise en œuvre de la notion du champ self-consistent permet de réduire le système d'équation décrivant les électrons à un système d'équations se rapportant à un seul électron et de considérer les électrons comme des particules indépendantes [19].

La forme sous laquelle se trouve $\Omega_i(r_i)$ est donnée par l'équation de Hartree :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi_i(r) + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots)\psi_i(r) + \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2 d\tau_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (II.18)$$

$$\Omega_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \int |\psi_j(r_j)|^2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} d\tau_j \quad (II.19)$$

Le sens physique de cette dernière équation est le suivant ($e^2|\psi_j(r_j)|^2$) représente la densité de charge du nuage électronique de l'électron j situé en un point de coordonnée r_j ; le produit ($e^2|\psi_j(r_j)|^2 dr_j$) est l'élément de la charge électronique qui détermine le potentiel au point r_i . en intégrant par rapport à toutes les coordonnées de l'électron i avec l'électron j « diffus dans l'espace ».

II.2.4.L'approximation de Hartree-Fock

Dans cette approximation, Fock [20] en 1930 a montré que les solutions de l'Hamiltonien de Hartree [21] violent le principe d'exclusion de Pauli [22], car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Il a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs [23]. La fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots)$ est alors remplacée par un déterminant de Slater² [24], des fonctions d'onde mono-électroniques qui est antisymétrique par rapport à l'échange, donné par la formule suivante :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (II.20)$$

Où N est le nombre d'électrons et $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation de cette fonction d'onde.

²Un déterminant possède les caractéristiques suivantes : (1) change de signe lorsqu'on échange 2 lignes ou 2 colonnes et (2) il est nul lors que 2 lignes ou 2 colonnes sont identiques.

L'expression définissant l'énergie E_i est donnée par l'équation de Hartree-Fock [25] :

$$E_i = \int \psi_e(r_1, r_2, \dots) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i, R_1, R_2, \dots) \right] \psi_e dr_i$$

(II.21)

$$+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \psi_e^*(r_1, r_2, \dots) dr_i$$

Ces équations de Hartree-Fock [25], sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange, de plus cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

- *Tous ces travaux ont été essentiels au développement de la théorie fonctionnelle de la densité DFT que nous allons présenter maintenant.*

II.3. Théorie fonctionnelle de la densité DFT

La DFT [1], est la méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ occupe la place centrale au lieu de la fonction d'onde à N corps comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock [25]. Le principe fondamental de cette théorie c'est que toutes les propriétés d'un système à plusieurs particules en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie de la densité électronique (ρ).

II.3.1. Densité électronique

Au cours de l'identification des différentes contributions à l'Hamiltonien, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique (ρ) [26].

Les électrons doivent donc être considérés dans leurs aspects collectifs (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent.

Dans l'exemple du réseau carré, nous pouvons voir sur la figure II.1.b que l'image de la structure atomique est reproduite au niveau de la densité électronique. En effet les électrons sont essentiellement localisés au voisinage des noyaux.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est une fonction positive dépendant uniquement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace [27].

Cette quantité s'annule à l'infini et vaut N lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.22})$$

$$\int \rho(r) dr = N \quad (\text{II.23})$$

Pour résumer, nous pouvons dire que la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable, de plus comme nous venons de l'indiquer, $\rho(\mathbf{r})$ est définie dans l'espace physique à 3 dimensions alors que ψ est définie dans l'espace de configuration à $3N$ dimensions.

Finalement, il peut être remarqué que $\rho(\mathbf{r})$ semble contenir assez d'informations pour décrire le système (II.1.b), tandis que ψ dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires dans la description de la liaison chimique [28].

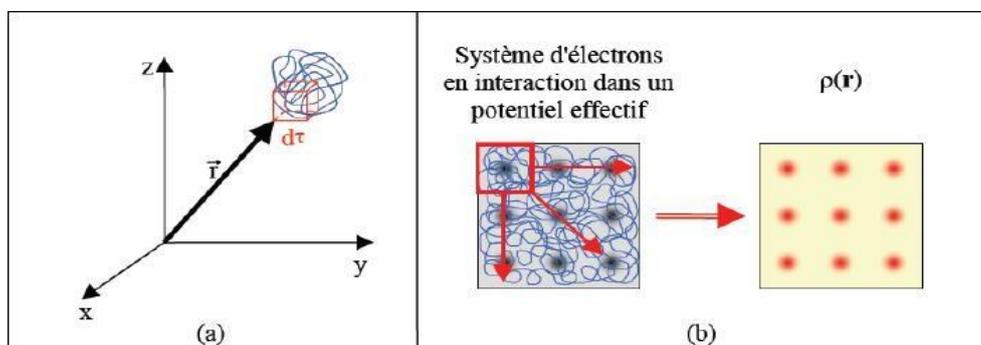


Figure II.1 : Définition de la densité électronique [29].

L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique.

II.3.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [30], ont démontré les théorèmes suivants sur lesquels s'appuie la DFT :

a) **Premier théorème :**

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné.

C'est-à-dire que si le Potentiel externe change, la densité change aussi :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{II.24})$$

Le terme $\int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr$ représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(r)]$ est la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [30].

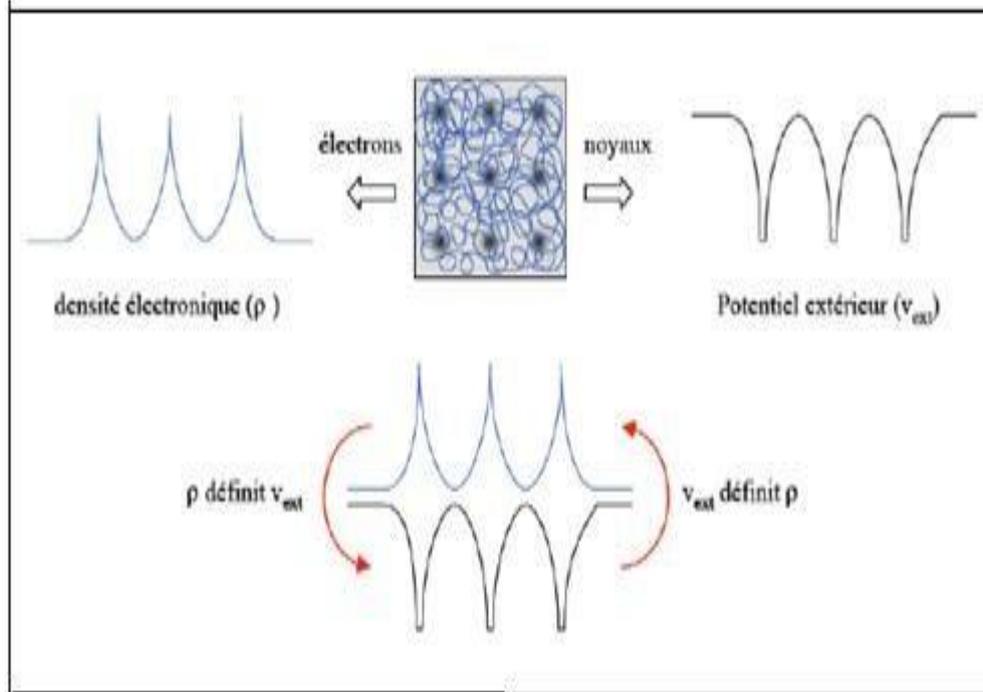


Figure II.2 : Premier théorème de Hohenberg et Kohn [29].

b) Second théorème :

Principe variationnel ³ : La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ atteint son minimum selon les variations de $\rho(r)$, quand la densité atteint sa valeur à l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

La valeur minimale de $E[\rho(r)]$ est l'énergie de l'état fondamental. Le second théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur.

³ *Le principe variationnel est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie théorique, il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale.*

La densité qui minimise ce fonctionnel est la densité exacte de l'état fondamental.

Figure II.3

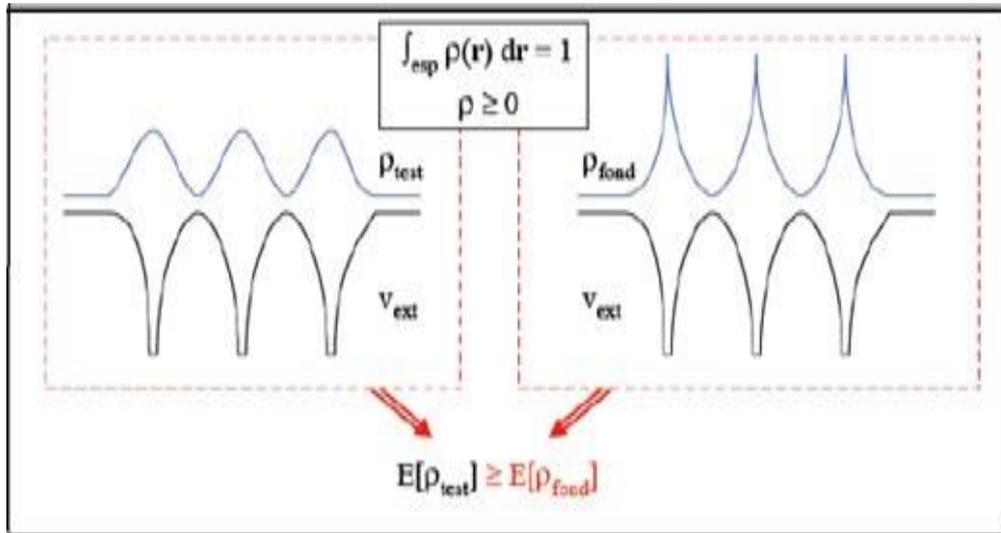


Figure II.3 : Second théorème de Hohenberg et Kohn [29].

II.3.3.La fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans l'approche de Kohn et Sham [31], toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} , qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree, la forme explicite d' E_{xc} .

Comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue ; on doit donc recourir aux approximations.

II.3.3.1.L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale [32], est historiquement l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_{xc}[\rho]$, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA} \rho(r) d^3r \quad (\text{II.26})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{LDA} \rho(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(r)$ [33].

II.3.3.2.L'approximation du gradient généralisé GGA

Dans l'approximation de la densité locale [32], le potentiel d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique $\rho(r)$. Une généralisation naturelle de cette

approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA} = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) \quad (\text{II.27})$$

Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Notons que l'approximation de la GGA [34] est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de ε_{XC}^{LDA} .

II.3.4. Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [31], ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes [35]. Ils montrent que la densité exacte est donnée par la solution self-consistent des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit [36] :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r)\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.28})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (\text{II.29})$$

Où φ_i sont les orbitales de la particule, ε_i sont les valeurs propres correspondantes, T est l'opérateur de l'énergie cinétique, V_{ei} est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique, V_H est le potentiel de Hartree, et V_{XC} est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels V_H et V_{XC} s'écrivent en fonction de ρ :

$$V_H(r) = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{II.30})$$

et

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.31})$$

Dans les calculs basés sur la DFT [1], les équations de K-S d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la Zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

II.3.5. Résolution des équations de Kohn et Sham [37]

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.28) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Où les C_{ij} les coefficients de développement et les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base.

La résolution des équations de Kohn et Sham [31], revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première ZB permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant par l'organigramme de la **Figure. II.4** On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire.

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.33})$$

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

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.29) si les calculs ne concordent pas, ou mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.34})$$

Où l'indice i représente le nombre de l'itération (i) et le paramètre de mélange (mixage). La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

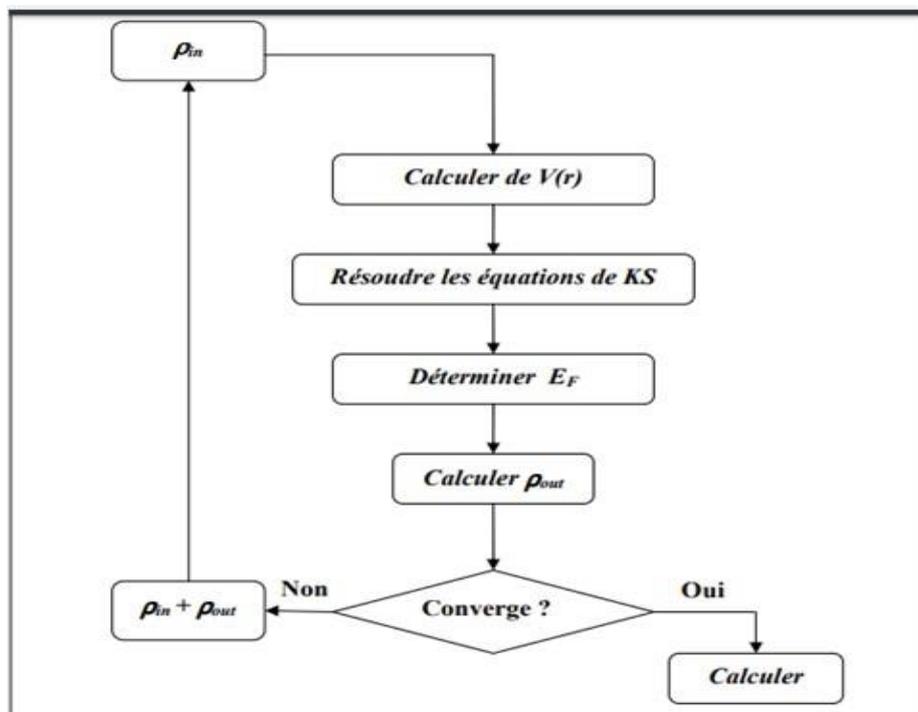


Figure II.4: Le schéma des calculs auto cohérent (self-consistent) de la fonctionnelle de la densité [37].

II.4. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

II.4.1. Introduction

Parmi les méthodes Ab initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [38], en effet la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite l'utilisation d'un deuxième type d'approximation qui est d'ordre "technique" lié à la mise en œuvre pratique d'un code de calcul (et non à la DFT), et concerne les choix effectués pour simplifier la résolution de ces équations ; il s'agit principalement du choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états mono-électroniques de Kohn-Sham et du choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c.-à-d., le potentiel externe. Les bases de fonctions d'ondes sont répertoriées dans trois types : (1) combinaison linéaire d'orbitales atomiques (linear combination of atomic orbitals "LCAO"), (2) ondes planes augmentées linéarisées (linearized augmented plane waves "LAPW") et (3) ondes planes (plane waves "PW"). De l'autre côté, on pourra citer trois formes du potentiel : le modèle de Jellium, la méthode des pseudo-potentiels et les méthodes tous électrons.

II.4.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées (APW) [39], a été développée par Slater en 1937 [40], elle est issue du constat suivant : La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin (MT) (les figures II.2 et II.3) est donc de diviser l'espace en deux régions :

- i. Une première région (S) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique dans les quelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales.
- ii. Une seconde région (I), dite interstitielle se situant entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases sont des ondes planes.

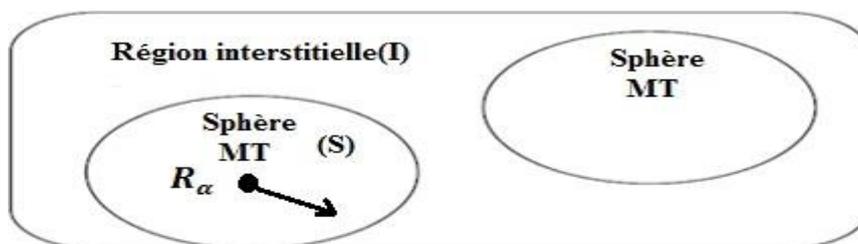


Figure II.5 : Construction des différentes régions du cristal dans la méthode APW. [41]

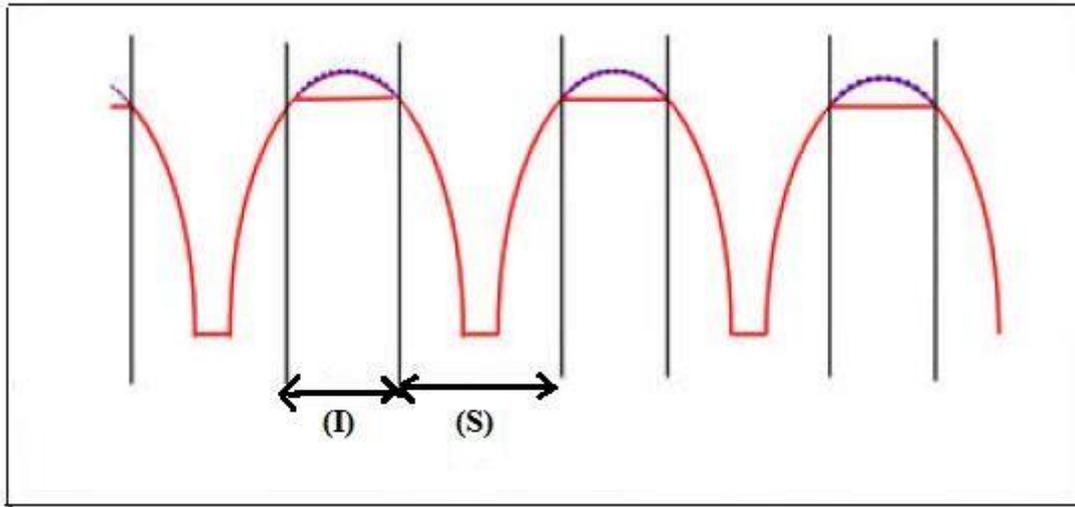


Figure II.6 : Approximation de la forme du potentiel (Muffin-tin) [41].

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par les fonctions d'ondes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où Ω est le volume de la maille unitaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients de développement, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, K est le vecteur d'onde dans la Zone de Brillouin irréductible (IBZ), G est le vecteur de l'espace réciproque et $U_l(r)$ est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.36})$$

Avec V : La composante sphérique du potentiel dans la sphère, les fonctions radiales définies par cette équation sont automatiquement orthogonales à chaque état du même Hamiltonien qui disparaît à la frontière des sphères. Le chevauchement de ces dernières est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = U_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II.37})$$

Où u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 .

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère Muffin-tin MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} u_l(R_{MT})} \sum_G C_G J_l(|K+G|R_{MT}) Y_{lm}(K+G) \quad (\text{II.38})$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère RMT.

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme u_l au numérateur, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquelles u_l s'annule à la limite de la sphère, et par conséquent les coefficients A_{lm} divergent, de plus si les bandes se produisent près de l'asymptote des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote.

II.4.3. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW)

La présence d'asymptotes dans la méthode APW était le principal inconvénient néanmoins elle fonctionne au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. En 1975, Anderson [42], a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

II.4.3.1. La méthode des ondes planes augmentées est linéarisées (LAPW)

Dans le cas de la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $[U(r)Y_{lm}(r)]$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $[U'(r)Y_{lm}(r)]$. Les U_l sont définis comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie E_l constante. Les fonctions de base sont alors données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Où les B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, comme les coefficients A_{lm} pour la fonction radiale.

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées permet de construire U_l à l'énergie propre $E = \varepsilon_n^k$ de l'état propre recherché et de récupérer U_l parmi les quantités connues.

La fonction radiale U_l pour une certaine énergie E_l est déterminée par:

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)U'_l(\varepsilon, r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.40})$$

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

La méthode FP-LAPW entraîne une erreur quadratique sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(\varepsilon - E_l)^4$ malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet avec une seule E_l d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie.

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points k est obtenue par une simple diagonalisation.

- Le problème de l'asymptote est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.

- La base de la méthode LAPW est plus flexible car il y a plus de liberté variationnelle que dans la méthode APW.

Ainsi, la synthèse des fonctions de bases LAPW consiste à :

1. La détermination des fonctions radiales $U(r)$ et leurs dérivées $U'(r)$ par rapport à l'énergie.
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} en imposant la continuité de la fonction d'onde et sa dérivée à la limite de la sphère Muffin-tin.

II.4.3.2.Représentation de la densité de charge et du potentiel

La solution des équations de Kohn-Sham obtenue par la méthode LAPW se base sur l'utilisation de la double représentation des fonctions d'ondes de la charge et du potentiel. Pour simplifier la synthèse de la charge et la matrice Hamiltonienne, la symétrie est exploitée dans le but de réduire le nombre de paramètres à stocker.

Les symétries utilisées sont :

- A l'intérieur des sphères, la densité possède la symétrie du site.
- La densité dans la région interstitielle a la symétrie du groupe d'espace.

Les densités à l'intérieur des atomes, reliées par des opérations de symétrie, sont identiques.

II.4.3.3.Définition des stars

Les stars sont utilisées dans la région interstitielle et sont définies comme suit :

$$\phi_s = \frac{1}{Nop} \sum_R e^{iRG(r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II.41})$$

R : Sont les composants de rotation des opérations du groupe d'espace $\left\{ \frac{R}{t} \right\}$.

Nop : Le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

m_s : Le nombre des ondes planes dans l'étoile.

φ_m : Le facteur de phase qui assure la symétrie du réseau pour l'étoile.

On note que les stars sont Orthogonales.

II.4.3.4.Les harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Cependant les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère car elles sont construites en exploitant la symétrie du site :

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

Où R_α est la position de l'atome.

Le calcul des coefficients C_{vm} est fait de telle manière que les harmoniques sphériques soient réelles et invariantes par les opérations de rotation que possède le site, et qu'elles soient Orthogonales.

II.4.3.5 .La résolution de l'équation de Poisson

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques du réseau dans la région Muffin-tin et par un développement sur les stars dans la région interstitielle.

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_S \rho_S(r) \phi_S(r) \\ \sum_V \rho_V(r) K_V(r) \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Le potentiel utilisé dans les équations de KS comprend le terme d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$, et le terme coulombien $V_C(r)$, le terme coulombien est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. Il est calculé à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.44})$$

L'intégration de cette équation est seulement possible dans l'espace réciproque, elle est donnée par :

$$V_C(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.45})$$

Les moments multipolaires à l'intérieur de la sphère sont calculés par l'expression ci-dessous :

$$q_{lm} = \sum_V C_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} \rho_V(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (\text{II.46})$$

Malheureusement, dans la méthode LAPW la densité $\rho(r)$ contient la densité de cœur qui varie rapidement, le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas. Wiener [43], a développé une méthode hybride basée sur trois observations :

- 1) La densité de charge est continue et varie lentement dans la région interstitielle et beaucoup plus rapidement dans les sphères.
- 2) Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.
- 3) Une combinaison linéaire d'ondes planes décrit complètement la densité de charge interstitielle.

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

Dans la région interstitielle, la densité de charge est développée en série de Fourier :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.47})$$

Et les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_l :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(GR)}{GR} & \{G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & \{G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|G||r - r_\alpha| Y_{lm}^*(G)) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.49})$$

La pseudo-charge construite est égale à la charge originale dans la région interstitielle, elle a les mêmes multi-pôles à l'intérieur de chaque sphère tout comme la vraie densité de charge sphérique cela est rendu possible grâce à l'ajout de fonctions lisses qui s'annulent à l'extérieur de la sphère et qui ont les mêmes multi-pôles, contrairement aux multi-pôles de charge sphérique e taux multi-pôles des ondes planes originales. Le choix de ces fonctions est arbitraire, on utilise donc une forme polynomiale:

$$\hat{\rho}_\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II.50})$$

Où r est la position par rapport au centre de la sphère, cette forme a (N-1) dérivées continues en utilisant l'expansion de la fonction de Bessel, les moments multipolaires s'écrivent sous la forme:

$$\hat{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{r^{(l+\frac{3}{2})r(N+1)}}{2r^{(l+N+\frac{5}{2})}} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.51})$$

l correspond à K_v .

Pour calculer le potentiel dans la sphère on utilise la fonction de Green car c'est un problème de condition sauf limites :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R}\right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{1-l} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II.52})$$

$$- \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r')$$

Où S est le rayon de la sphère, $\rho_v(r)$ est la partie radiale du développement de la charge sur les harmoniques du réseau.

La forme de la matrice de chevauchement $S_{G,G'}$ et la matrice Hamiltonienne $H_{G,G'}$ peuvent être décomposées en deux parties, interstitielle et sphérique:

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r e^{i(G'-G)r} \mathcal{O}(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II.53})$$

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3 r \mathcal{O}(r) e^{i(G+K)r} [T + V_{pw}] e^{i(G'+K)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II.54})$$

Où T est l'opérateur de l'énergie cinétique, $S_{\alpha}(G, G')$ est la contribution de la matrice de chevauchement de la sphère α , $H_{\alpha}(G, G')$ est la contribution sphérique de l'Hamiltonien. $V_{\alpha}^{NS}(G, G')$ est la partie non sphérique du potentiel plus le potentiel d'échange-corrélation (à l'intérieur de la sphère du Muffin-tin), V_{pw} est le potentiel à l'extérieur de la sphère plus le potentiel d'échange-corrélation et reste la fonction de saut usuelle.

II.4.4. Le code WIEN2k

II.4.4.1. Introduction

Le code WIEN2k est un programme de calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) basé sur la méthode FP-LAPW. Il a été développé par P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz [44] (Vienna University of Technology, Austria). WIEN2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT. WIEN2k sert à effectuer des calculs quantiques dans le but d'étudier les différentes propriétés structurales, mécaniques, Électriques, magnétiques...etc. des solides périodiques. Les calculs s'effectuent par ce code ; sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.4.4.2. Définition des programmes

La procédure de calcul Ab-initio (Figure II.7) dans le code WIEN2k se divise en deux étapes majeures, dans un premier temps l'initialisation consiste à générer la densité électronique de départ, à partir d'un calcul atomique, différentes opérations sont alors effectuées grâce à l'ensemble de sous-programmes suivant :

- **NN** fournit les distances entre plus proches voisins et les positions équivalentes afin de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
- **LSTART** permet de générer les densités atomiques et détermine également comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bandes (états de cœur ou de valence)
- **SYMMETRY** permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** génère une maille de points k dans la Zone de Brillouin.
- **DSTART** génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soit atteint, un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :
- **LAPW0** génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** calcule les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** calcule les états et les densités de cœur.

- **MIXER** effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie du cycle i et du cycle $i - 1$.

Une fois le calcul auto-cohérent achevé les propriétés caractéristiques de l'état fondamental, comme par exemple la densité de charge ou la structure de bandes sont alors déterminées.

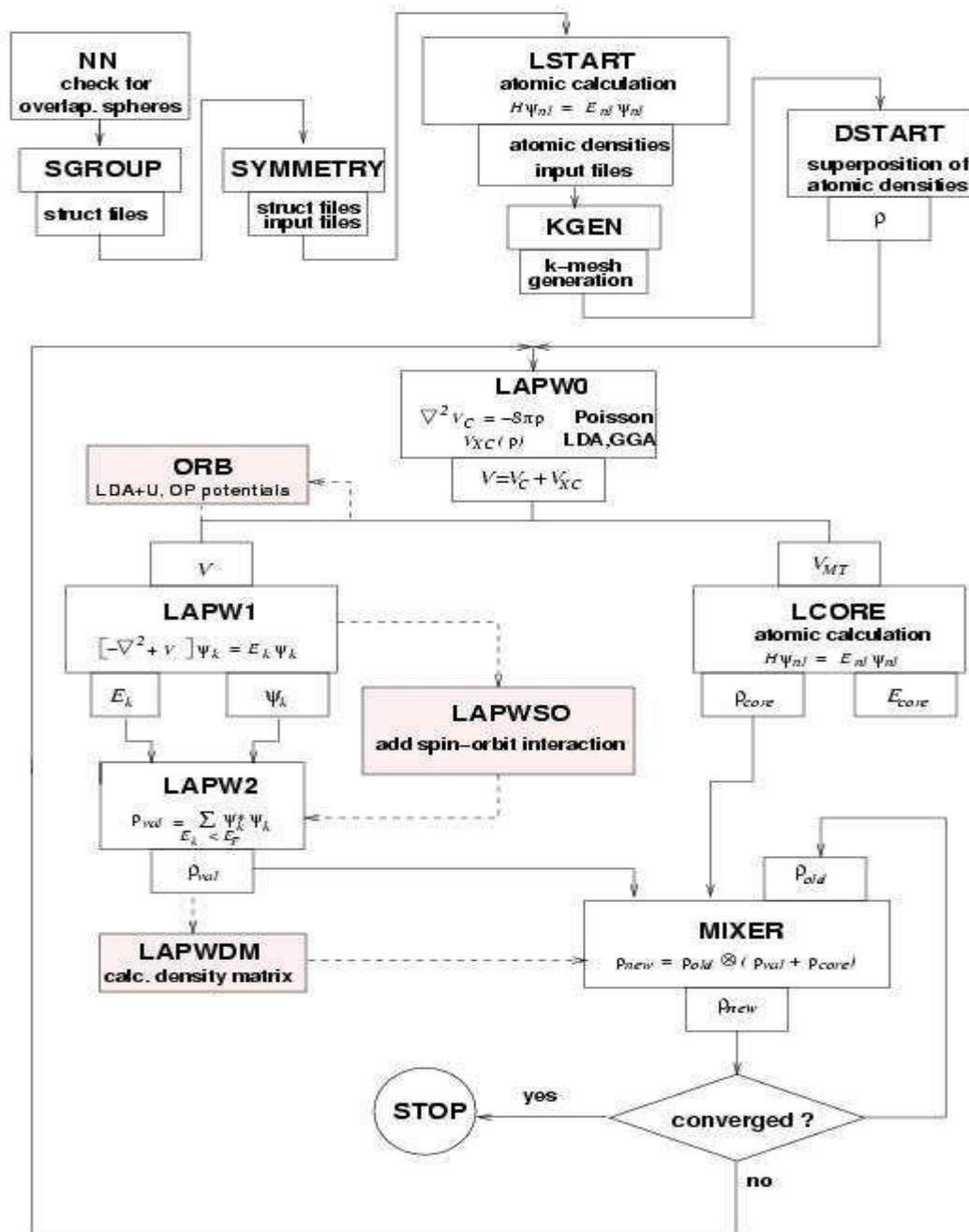


Figure II.7 : Organigramme du code WIEN2K [45].

À travers ce chapitre, nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [46]. La méthode des ondes planes augmentées linéairement qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [47,48].

Dans cette méthode, pour un cristal périodique tout l'espace est divisé en deux régions : Le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LAPW a subi des améliorations, parmi les quels on trouve la méthode LAPW+LO, établie par Singh [49], qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW, ainsi que la méthode APW+lo développée par Sjösted, Nordstrom et Singh [50], qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

II.5. Conclusion

Au trvaers de ce chapitre, nous avons abordé les diverses techniques de calculs utilisées dans notre manuscrit de thèse ,en particulierles méthodes Abinitio qui sont devenues aujourd’hui un outil de base pour les calculs des propriétés électroniques et structurales des systèmes plus complexes en limitant notre étude sur la méthode FP LAPW basée sur la DFT. Notant que les résultats obtenus seront fournis dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques du deuxième chapitre :

- [1] Fiolhais C, Nogueira F and Marques M, A Primer in Density Functional Theory , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2003), <https://www.springer.com/gp/book/9783540030836>
- [2]Hohenberg P and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas,Phys Rev 867(3B)(1964)B864-B871 , <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [3] Schrödinger E, AN UNDULATORY THEORY OF THE MECHANICS OF ATOMS AND MOLECULES, phys Rev 28(6) (1926) 1049-1070, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>
- [4] Dirac PAM , Quantum Mechanics of Many-Electron Systems,Proc Roy Soc (Londres) ,123(792) (1929)714-733, <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0094> .
- [5] Schrödinger E , Quantisierung als Eigenwertproblem, Ann phys 79 (1986)489-527, <https://doi.org/10.1002/andp.19263840602>
- [6] Dirac PAM, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,Proc Camb Phil Soc 26(03)(1930)376-1, <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- [7]Born M, Oppenheimer JR, Zur Quantentheorie der Molekeln,Ann Der Phys 389(20)(1927) 457-484, <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>
- [8] Bühner W, Bill H, Lattice dynamics of Na₂S, J Phys C Solid State Phys 13(30)(1980)5495-5504, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/30/014>
- [9] Mjwara PM, Comins JD, Ngoepe PE, Bühner W, Bill H, Brillouin scattering investigation of the high temperature diffuse phase transition in Li₂S, J Phys Condens Matter 3(23)(1991) 4289-4292, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/23/017>
- [10] Born M and Oppenheimer JR, On the Quantum Theory of Molecules, Ann. Phys 84, 457 (1927), <http://elib.bsu.by/handle/123456789/154381>
- [11] Kikuchi H, Iyetomi H, Hasegawa A, Insight into the origin of superionic conductivity from electronic structure theory, J Phys Condens Matter 10(49)(1989)11439-11448 , <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/49/030>
- [12] Azavant P, Lichanot A, Rérat M, Ab initio Hartree-Fock Study of Lithium and Sodium Sulfides: Electronic and Scattering Properties,Acta Crystallogr B 50(3)(1994)279-290, <https://doi.org/10.1107/S0108768193013849>
- [13] Hartree DR, Some Relations between the Optical Spectra of Different Atoms of the same Electronic Structure. II. Aluminium-like and Copper-like Atoms,Proc Cambridge Philos Soc, 23(03)(1928)304-328, <https://doi.org/10.1017/S030500410000921X>

- [14] Single D, Krakauer H, and Wang CS, Electron-phonon coupling in UBe13. Absence of conventional superconductivity, *Phys R B* 34(9)(1986)6546-6549, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.6546>
- [15] Eithiraj RD, Jaiganesh G, Kalpana G, Rajagopalan M, First-principles study of electronic structure and ground-state properties of alkali-metal sulfides – Li₂S, Na₂S, K₂S and Rb₂S, *Phys Status Solidi B* 244(4)(2007) 1337-1346, <https://doi.org/10.1002/pssb.200642506>
- [16] Bühner W, Altorfer F, Mesot J, Bill H, Carron P, Smith HJ, Lattice dynamics and the diffuse phase transition of lithium sulphide investigated by coherent neutron scattering, *J Phys Condens Matter* 3(9)(1991)1055-1064, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/9/002>
- [17] Bühner W, Bill H, Photonendispersion im Na₂S Kristall, *Helv Phys Acta* 50(1977) 431-1, <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:3141>
- [18] Lichanot A, Aprà E, Dovesi R, Quantum Mechanical Hartree-Fock Study of the Elastic Properties of Li₂S and Na₂S, *Phys Status Solidi* 177(1)(1993)157-163, <https://doi.org/10.1002/pssb.2221770111>
- [19] Kalarasse F, Bennecer B, Elastic properties and lattice dynamics of alkali chalcogenide compounds Na₂S, Na₂Se and Na₂Te, *Comput Mater Sci* 50(5)(2011)1806-1810, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.01.019>
- [20] Fock VA, N-herungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z Physik* 61(1-2) (1930)126-148, <https://doi.org/10.1007/BF01340294>
- [21] Hull S, Farley TWD, Hayes W, Hutchings MT, THE ELASTIC PROPERTIES OF LITHIUM OXIDE AND THEIR VARIATION WITH TEMPERATURE, *J Nucl Mater* 160(2-3)(1988)125-134, [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(88\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0022-3115(88)90039-6)
- [22] Pauli W, Über die Gesetzmäßigkeiten des anomalen Zeemaneffektes, *Z, Physik* 16(1)(1923)155-164, <https://doi.org/10.1007/BF01327386>
- [23] Lévy M, Electron densities in search of Hamiltonians, *Phys Rev A* 26(3)(1982)1200-1208, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.26.1200>
- [24] Slater JC, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys Rev* 81(3)(1951)385-390, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>
- [25] Vosko SH, Wilk L and Nussair M, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can J Phys* 58(8)(1980)1200-1211, <https://doi.org/10.1139/p80-159>
- [26] Moller C and Plesset MC, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys Rev* 46(7)(1934)618-622, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>
- [27] Pople JA, Binkley JS and Seeger R, Theoretical Models Incorporating Electron Correlation, *Int J Quant Chem Symp* 10(S10)(1976)1-19, <https://doi.org/10.1002/qua.560100802>

- [28] Koch W, Holthausen MC, A Chemist's Guide to Density Functional theory, Wiley-VCH Weinheim ISBN 3-527-29918-1(2000), <https://www.wiley.com/en-gb/A+Chemist%27s+Guide+to+Density+Functional+Theory%2C+2nd+Edition-p-9783527303724>
- [29] Rocquefelete X, à l'institut des matériaux Jean Rouxel NANTES, Modélisation du comportement électrochimique de matériau pour batteries lithium à partir de calculs de premiers principes, (2001), <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00003977>
- [30] Hohenberg P, Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas, Phys Rev 136 (3B) (1964) B864-B871, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [31] Kohn W and Sham LJ, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys Rev 140(4A)(1965)A1133-A1138, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [32] Dreizler RM, Gross EKU, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag Berlin (1990).
- [33] Ceperley DM and Alder BJ, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, Phys Rev Lett 45(7)(1980) 566-569, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [34] Perdew JP and Wang Y, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys Rev B 45(23)(1993)13244-13249, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [35] Perdew JP, Ziesche P, Echerig H, In electronic structure of solids, Academic Verlag Berlin 11 (1991)
- [36] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Perderson MR, Singh DJ, Fiolhais C, Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys Rev B 46(11)(1992) 6671-6687, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>
- [37] Capelle K, A bird's-eye view of density-functional theory, Braz J Phys 36(4a)(2006) 1318-1343, <https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000700035>
- [38] Brust D and Liu L, Form Factors and Ultraviolet Spectra of Semiconductors at High Pressure, Phys Rev 154(3)(1967)647-653, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.154.647>
- [39] Loucks TL, The Augmented-Plane-Wave Method (Benjamin, New York), (1967), <https://www.worldcat.org/title/augmented-plane-wave-method-a-guide-to-performing-electronic-structure-calculations/oclc/644499859>
- [40] Slater JC, The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids, McGraw-Hill New York (1974), <https://ci.nii.ac.jp/naid/10012480664/>
- [41] Ashcroft NW, Mermin ND, solid state physics, Copyright © by Harcourt, Inc (1976) 715-718, <http://dx.doi.org/10.1088/0031-9112/28/6/040>
- [42] Anderson OK, Linear methods in band theory, Phys Rev B 12(8)(1975)3060-3083, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>

- [43] Wienert M, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewaldtype methods , J Math Phys 22(11)(1981)2433-2439, <https://doi.org/10.1063/1.524800>
- [44] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, and Luitz J, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology Austria(2001), http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks/usersguide.pdf
- [45] Honenberg P and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas, Phys Rev 136(3B)(1964) B864-B871 , <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [46] Andersen OK , Linear methods in band theory, phys Rev B12(8)(1975)3060-3083, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [47] Slater JC, Statistical Exchange-Correlation in the Self-Consistent Field, Adv Quantum Chem (1964)1-92, [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60541-9](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60541-9)
- [48] Slater JC, Quantum Theory of Molecules and Solids, Vol 2 Chap 8 (1965), <https://www.amazon.com/Quantum-Theory-Molecules-Solids-Symmetry/dp/0070580367>
- [49] Singh D, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, Phys Rev B43 (1991)6388-6392 , <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>
- [50] Sjöstedt E, Nordström L et Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun 114(1)(2000)15-20, [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3)



Chapitre III :
Présentation des résultats et
discussions

III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

Les alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le CuMnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par de Groot et al. en 1983 [1], de l'alliage NiMnSb, l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb, plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Mn, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de Spintronique commerciaux, en raison de leurs hautes températures de Curie. Au cours des dernières décennies, les chercheurs ont pu identifier plusieurs différentes catégories avec la même qualité demi-métallique [2] ; parmi ces matériaux on a les alliages Heusler qui forment une classe remarquable des matériaux en raison de leurs diverses propriétés physiques [3-6]. En fait la recherche de nouveaux matériaux demi-métalliques est principalement liée aux alliages Heusler en raison de leurs différentes propriétés physiques [7-9]. Cependant les alliages Heusler à base de manganèse fournissent comme des matériaux demi-métalliques ferrimagnétiques et ferromagnétiques qui ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine de spintronique. Ce groupe de composés a captivé une grande attention à la mise en œuvre en tant que couche magnétique libre dans des dispositifs de couple de transfert spin-transfert, tel que la mémoire à accès aléatoire, de couple de transfert spin-transfert (STT-MRAM) [10]. Dans ces dispositifs, un courant spin polarisé passe à travers une couche magnétique dure dont l'aimantation est commutée à travers le transfert de dynamique angulaire [11]. Le matériau le plus connu de cette famille est Tétragonal Mn₃Ga [12-13]. De nombreuses recherches sur le terrain ont été avancées pour améliorer la mise en œuvre de ce composé. Dans l'alliage Heusler basé sur Mn, Mn₂VAl était le premier matériau HM étudié pour des nombreuses applications spéciales [14-15], une classe prometteuse parmi ces matériaux Heusler appelés les alliages Heusler ferrimagnétiques à base de Mn qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques. Cette classe est de type Mn₂YZ, où (Y=V,Fe,Co,Cu) et (Z= Al, Si, Sb,Ga) [16-21]. Ces matériaux sont beaucoup plus souhaitables que l'autre classe des alliages ferromagnétiques dans des applications magnéto-électroniques .

Ceci est principalement dû à la compensation interne des spins menant à une petite valeur du moment magnétique total dans ces systèmes qui peut offrir des avantages supplémentaires.

De nos jours, les scientifiques déploient de grands efforts pour étudier leurs propriétés et découvrir de nouveaux alliages Heusler à base de Mn_2 . Ainsi, l'objectif fixé dans ce chapitre de simulation est d'explorer, d'analyser et de déterminer les propriétés physico-chimiques liées aux composés de Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) full-Heusler, basé sur des calculs effectués, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel complet (FP-LAPW) [22]. Dans le cadre de la théorie du formalisme de la densité fonctionnelle (DFT) [23-31], le gradient généralisé-Burke-Ernezh of approximation (*PBE-GGA*) [32] est utilisé pour un potentiel d'échange et de corrélation mis en œuvre dans le code WIEN2k [33] sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques. Les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux traités dans le cadre de cette thèse ont été obtenues en utilisant le potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson combiné avec l'approximation de la densité locale (*mBJ-GGA*) [34-35]. Pour déterminer les propriétés thermodynamiques de Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sous la température et la pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye .

III.2.Détail de calcul

Afin d'effectuer des calculs auto-cohérents à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [36], qui jouent un rôle très important basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT)[37-45] dans la résolution des équations de densité fonctionnelle, implémentée dans le paquet WIEN2k [46]. Pour simuler les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et mécaniques du système considéré et pour étudier le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé *PBE-GGA* développée par Perdew et al. [47]. Cette approche nous amène à l'obtention de résultats satisfaisants, comparés à d'autres résultats. Par conséquent l'approximation développée par Becke et Johnson modifiée par Tran et Blaha (*TB-mBJ*) [48-50] a également été appliquée. Elle est conçue dans le but d'améliorer la valeur du gap énergétique et des propriétés magnétiques. Avant de commencer les calculs nous avons effectué plusieurs tests de convergence sur les trois composés (Mn_2IrGe , Mn_2CoGe , Mn_2RuGe).

Concernant le $RMT * K_{max} = 8$ (RMT est le rayon de Muffin-tin, K_{max} est le module maximum des vecteurs de réseau réciproque), il a été utilisé pour le nombre d'ondes planes, et l'expansion des fonctions d'ondes a été fixé à $l_{max} = 10$. Cependant les rayons muffin tin

(RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel, ils sont donnés comme suit (en *a. u*): Mn(2.4), Ir(2.5), Co (2.2), Ru(2.13), Ge(2.3) et $G_{max} = 12 \text{ a.u}^{-1}$ où G_{max} est définie comme la grandeur du vecteur le plus grand dans l'extension de Fourier de densité de charge .

L'échantillonnage de la Zone de Brillouin des trois composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe a été réalisé en utilisant $14 \times 14 \times 14$ points-k MP [51], sur la partie irréductible pour nos composés.

Les convergences imposées dans le cycle auto-cohérent sont 10^{-5} Ryd, 10^{-4} e pour l'énergie et la charge, respectivement dans nos calculs. Les états de valence considérés pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont indiqués comme suit :

Mn : [Ar].3d⁵.4s²

Ir : [Xe].5d⁷.4f¹⁴.6s²

Co : [Ar].3d⁷.4s²

Ru : [Kr].4d⁷5s¹

Ge : [Ar].3d¹⁰.4s².4p²

En ce qui concerne les propriétés thermodynamiques du sérié Mn_2YGe ; elles ont été exploitées dans la plage de températures allant de 0 à 1000 k en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye avec le programme de Gibbs [52-53]. Cela nous permet donc d'obtenir toutes les quantités thermodynamiques à partir des points calculés du volume d'énergie.

Notre objectif dans ce travail est de mener une étude sur différentes propriétés permettant de mettre en évidence le comportement ferrimagnétique demi-métallique et de donner une vue d'ensemble globale sur la stabilité structurale, mécanique et thermodynamique.

III.3. Propriétés structurales

III.3.1. Structure cristalline

Dans cette partie, on s'intéressera à la détermination de la stabilité structurale, qui est le premier pas important pour la compréhension des propriétés des matériaux du point de vue microscopique. Les alliages Heusler, avec la formule stœchiométrique X_2YZ , cristallisent dans deux types de structures : Type $AlCu_2Mn$, et type $CuHg_2Ti$ (voir Figure III.1).

Pour déterminer la structure ainsi que la phase magnétique les plus stables des composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe , et Mn_2RuGe , nous avons effectué des optimisations structurales de chaque type de structure, pour deux phases magnétiques : La phase non magnétique (NM) et la phase ferromagnétique (FM), ainsi que la phase antiferromagnétique (AFM). Pour la structure prototype $CuHg_2Cu$, les positions Wyckoff correspondants sont $4a(0,0,0)$, $4c(1/4,1/4,1/4)$, $4b(1/2,1/2,1/2)$ et $4d(3/4,3/4,3/4)$ pour les atomes Hg_1, Hg_2, Cu, Ti , respectivement. Tandis que la structure de type $AlCu_2Mn$ a les positions wyckoff : $4c(1/4,1/4,1/4)$, $4a(0,0,0)$ et $4b(1/2,1/2,1/2)$ qui correspondent aux atomes Cu, Mn et Al , respectivement .

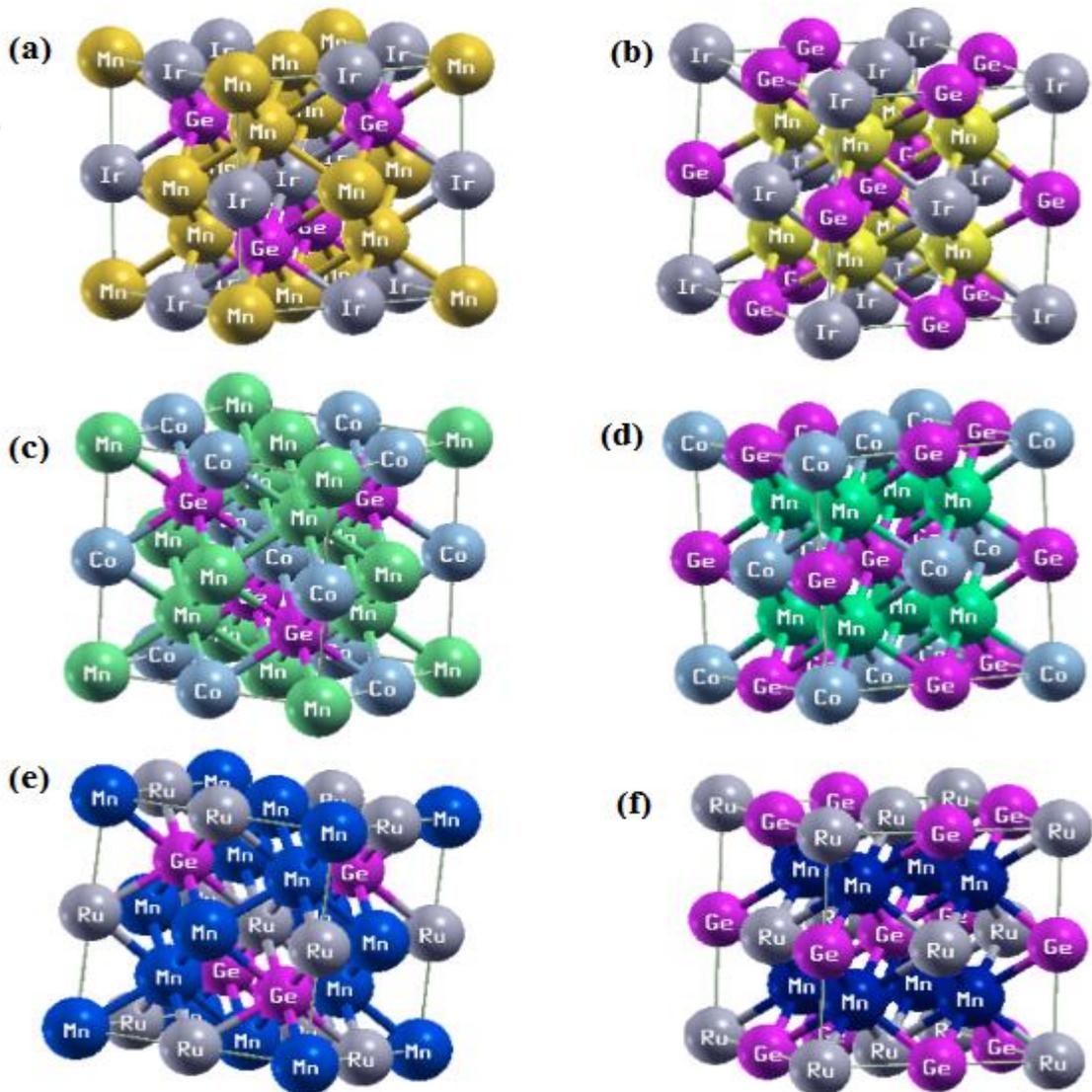


Figure.III.1 : Mailles conventionnelles (a,c,e) la structure full-Heusler ordinaire (type $AlCu_2Mn$) et (b,d,f) la structure full-Heusler inverse (type $CuHg_2Ti$) des composés $Mn_2YGe(Y=Ir,Co ,Ru)$.

III.3.2 Equilibre et stabilité structurales

Dans un premier temps, nous avons calculé les paramètres structuraux de Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe à 0 GPa et 0 K. Nous avons calculé l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre de réseau. Les paramètres du réseau de l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant l'équation de Murnaghan [54] donnée par :

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

B_0 et V_0 sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

La constante du réseau de l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E(V)$. Concernant le module de compressibilité B_0 ; ce dernier mesure la résistance à une modification du volume dans les solides et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrodynamique externe, la valeur $B_0(V)$ est liée à la courbe de la fonction $E(V)$:

$$B_0(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

Où V est le volume de la maille unitaire, $E(V)$ est l'énergie par maille unitaire en fonction du Volume V , et $P(V)$ est la pression nécessaire pour maintenir la maille unitaire au volume V . La dérivée du module de compressibilité B' par rapport à la pression et à température constante est déterminé par l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (III.3)$$

Les **figures.III.(2 ,3,4)** représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume, ont été calculées pour les structures du type $AlCu_2Mn$ et du type $CuHg_2Ti$ dans des différentes phases magnétiques (NM,FM,AFM); elles ont été évaluées autour de la position d'équilibre afin de déterminer lequel a la plus faible énergie (la phase magnétique la plus stable) et ceci en ajustant les courbes $E = \rho(V)$ avec l'équation de Murnaghan [54], obtenues dans le cadre de l'approximation PBE -GGA avec spin et sans spin. En conséquence, l'analyse des courbes relatives aux **figures.III.(2, 3,4)** montre que l'énergie de la phase ferromagnétique dans la structure du $CuHg_2Ti$ -type est relativement faible comparée à celle de la configuration non magnétique et antiferromagnétique et pour les trois

configurations magnétiques du AlCu_2Mn -type ; ce qui veut dire que ces alliages étudiés sont plus stables énergétiquement dans la structure du CuHg_2Ti -type dans sa état ferromagnétique. Après ajustement, nous avons obtenu les paramètres du réseau a , le module de compressibilité B_0 et la première dérivée du module de compressibilité B' et les différentes énergies minimales des états (NM, FM, AFM) dans les deux prototypes du full-Heusler et l'enthalpies de formation pour les trois composés qui sont regroupés dans le **tableau III.1**. Nous avons aussi inclu d'autres résultats relatifs [56,57,58,59] à nos composés pour faciliter la comparaison avec nos résultats.

Le **tableau (III.1)** résume les propriétés structurales calculées pour les matériaux Mn_2YGe ($\text{Y}=\text{Ir}, \text{Co}, \text{Ru}$) comparées au données expérimentales et théoriques provenant d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus. En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans littérature, nous remarquons une très bonne concordance.

En effet, pour l'alliage Mn_2IrGe le paramètre de maille est en bon accord avec celui des autres calculs du premier principe, particulièrement ceux effectués récemment par Merdani Ziya et al. [56] et Maizia M et al. [57], le paramètre de maille du composé Mn_2IrGe diffère d'environ 1.86 % et 0.6 % respectivement. En revanche il n'ya pas de résultats théoriques ou expérimentaux concernant le matériau Mn_2IrGe , ce qui nous rend bénéfiques pour notre travail soit une référence pour les futures études de ce composé. Toutefois, pour le Mn_2CoGe , notre méthode a encore une fois bien estimé le paramètre de maille puisque la valeur expérimentale récente rapportée par Liau GD et al. [58], ou la différence est de 0.14% près. Le paramètre de réseau (a) de l'alliage Mn_2RuGe est sous-estimé de 0.03% par rapport à la valeur expérimentale de Ling Yang et al [59], mais il est plus proche des valeurs théoriques presque surestimées de 0.01% à celle théorique [59].

D'un autre coté, le module de rigidité volumique (compressibilité) est une mesure de l'énergie requise pour produire d'une déformation donnée, nous avons calculé le module de compressibilité de l'alliage Mn_2YGe pour différentes éléments Y dans les deux différentes phases structurales AlCu_2Mn et CuHg_2Ti et dans les trois configurations magnétiques en utilisant l'approximation *PBE*-GGA. Nos résultats montrent que le module de compressibilité des alliages augmente avec l'augmentation de nombre Z (charge).

Selon nos connaissances les modules de compressibilité, jusqu'à maintenant nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales ou des calculs théoriques de modules de compression et sa dérivée première pour comparer nos calculs pour les trois composés. Alors ces résultats seront des prédictions pour le futur. On remarque que la structure cristalline de Mn_2IrGe est la plus stable en comparaison avec celles de Mn_2CoGe et Mn_2RuGe .

Tableau III.1 : Le paramètre du réseau a , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' , leurs énergies minimales et l'enthalpies de formation pour nos composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe dans la structure $L2_1$ et XA comparés à d'autres résultats.

Composés	Phase	$a(A^0)$	$B_0(GPa)$	B'	$E_{min}(Ryd)$	$\Delta H_{form}(Ryd)$
Mn_2IrGe	AlCu ₂ Mn-NM	5.887	240.325	4.87	-44549.03829	-0.855
	AlCu ₂ Mn-FM	5.889	242.235	4.73	-44549.03993	-0.866
	AlCu ₂ MnAFM	5.889	243.116	4.37	-44549.03871	-0.874
	CuHg ₂ Ti-NM	5.879	253.851	4.69	-44549.04884	-0.843
	CuHg ₂ Ti-FM	5.931	220.134	4.41	-44549.12814	-0.954
	CuHg ₂ Ti-AFM	5.939	210.064	4.17	-44549.12776	-0.943
Mn_2IrSi Mn_2OsGe	Théorique	5.830 ^(a)	234.5151 ^(a)	5.23 ^(a)	-----	-----
	Théorique	5.903 ^(b)	222.906 ^(b)	4.81 ^(b)	-----	-----
Mn_2CoGe	AlCu ₂ Mn-NM	5.678	235.266	4.18	-11619.74135	-0.805
	AlCu ₂ Mn-FM	5.682	224.607	4.02	-11619.74614	-0.820
	AlCu ₂ MnAFM	5.822	114.879	3.68	-11619.75941	-0.853
	CuHg ₂ Ti-NM	5.672	239.583	4.35	-11619.74439	-0.816
	CuHg ₂ Ti-FM	5.742	173.331	4.34	-11619.81363	-0.885
	CuHg ₂ Ti-AFM	5.739	181.125	4.52	-11619.81082	-0.882
Mn_2CoSb	Expérimental	5.75 ^(c)	-----	----	-----	-----
Mn_2RuGe	AlCu ₂ Mn-NM	5.8465	240.913	4.37	-17896.48211	0.285
	AlCu ₂ Mn-FM	5.8424	237.975	4.89	-17896.48195	0.282
	AlCu ₂ MnAFM	5.8439	239.444	4.74	-17896.48223	0.287
	CuHg ₂ Ti-NM	5.8376	244.879	4.31	-17896.51365	0.308
	CuHg ₂ Ti-FM	5.9106	189.939	4.57	-17896.58313	-0.379
	CuHg ₂ Ti-AFM	5.9024	192.730	4.36	-17896.58208	-0.374
Mn_2RuGe	Théorique	5.91 ^(d)	-----	----	-----	-----
	Expérimental	5.92 ^(d)	-----	----	-----	-----

^{a,b}Ref[56,57], ^cRef[58], ^dRef[59], autres résultats.

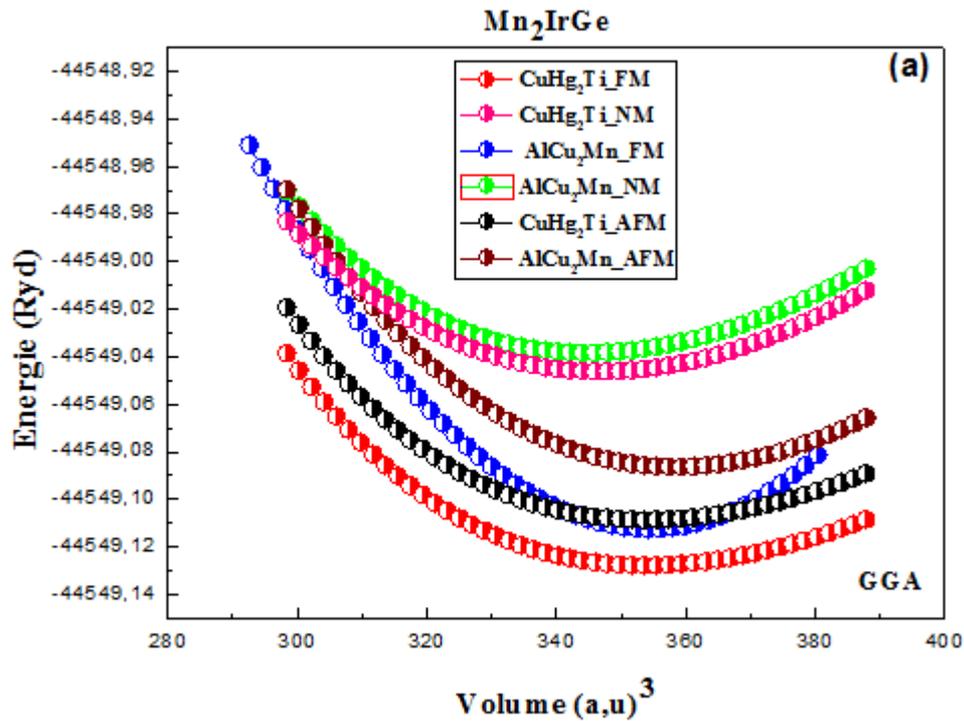


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour **Mn₂IrGe**, obtenue dans le cadre d'approximation *PBE-GGA*.

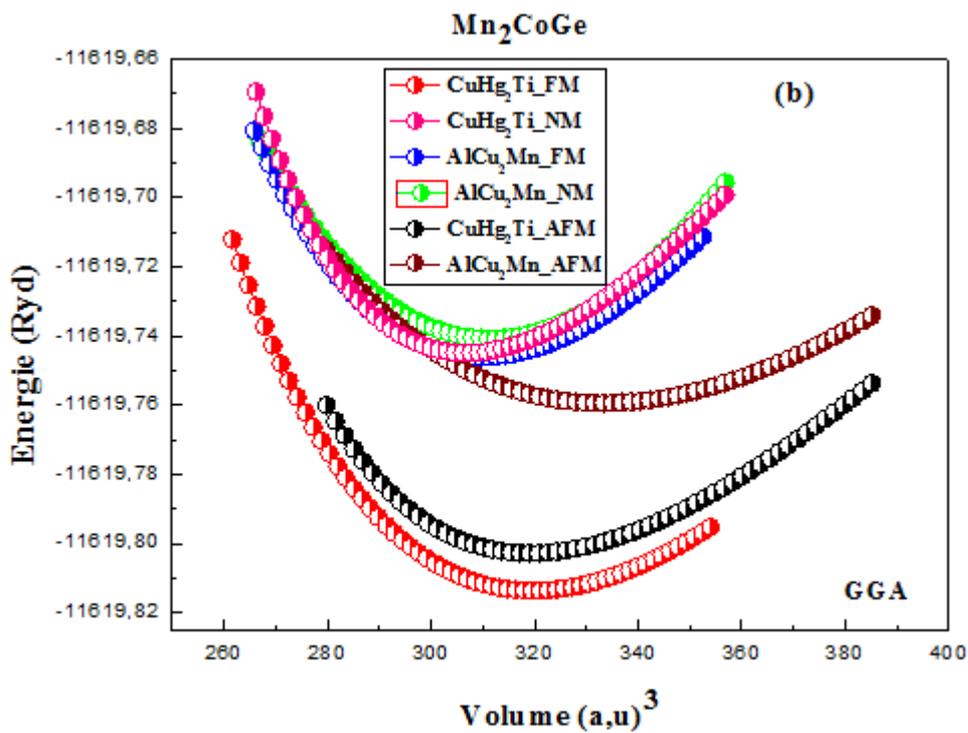


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour **Mn₂CoGe**, obtenue dans le cadre d'approximation *PBE-GGA*.

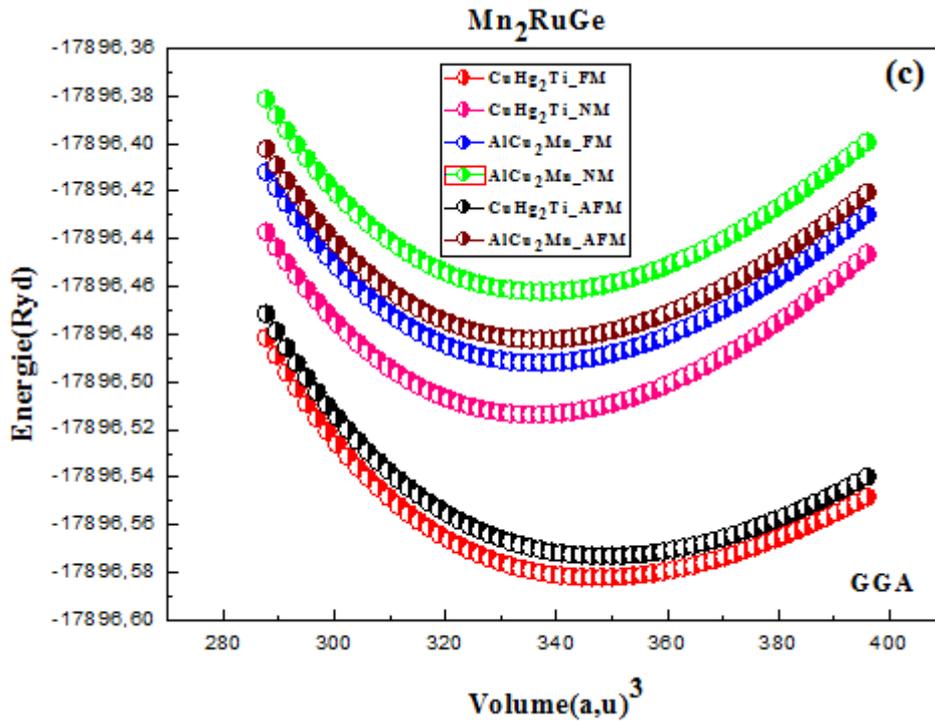


Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mn_2RuGe , obtenue dans le cadre d'approximation *PBE-GGA*.

III.3.3.Énergie de formation

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

Après les calculs des paramètres de maille et l'obtention des énergies totales des systèmes étudiés ainsi que les énergies des éléments constitutives, nous avons calculé les énergies de formation des systèmes proposés suivant l'équation de la réaction considérée pour la création du système.



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

$$E_f(Mn_2YGe) = E_{tot}(Mn_2YGe) - 2E_{tot}(Mn) - E_{tot}(Y) - E_{tot}(Ge) \quad (III.5)$$

où $E_{tot}(Mn_2YGe)$ est l'énergie totale des composés présents dans les deux phases L21, XA,

et E_{tot} (Y=Ir,Co,Ru), E_{tot} (Ti) et E_{tot} (Z) sont les énergies totales calculées (par atome à $T=0$ K) des atomes dans leurs états standards. Les valeurs des énergies totales sont obtenues à partir des calculs effectués par le code WIEN2k [46].

Les valeurs des énergies de formations pour les composés étudiés sont représentées dans le **tableau III.1**. Nous pouvons constater que les énergies de formations prennent des valeurs négatives, pour tout les composés étudiés, calculées à partir de **l'équation (III.5)**, signifient l'existence et la stabilité et qu'il est possible de synthétiser ces alliages expérimentalement.

III.4. Propriétés élastiques et mécaniques

III.4.1. Les constantes élastiques

Les calculs des propriétés élastiques et mécaniques permettent de définir un ensemble d'informations essentielles pour déterminer l'adéquation de chaque composé dans le secteur industriel. Les propriétés élastiques des solides sont étroitement liées à de nombreuses propriétés à l'état solide fondamentaux, tel que l'équation d'état (EOS), la dilatation thermique de la chaleur spécifique la température de Debye, paramètre Gruensien, point de fusion et beaucoup d'autres.

Dans cette étude le deuxième ordre des constantes élastiques C_{ij} pour les Mn_2YGe (Y=Ir,Co,Ru) full-Heusler dans CuHg_2Ti -type est calculé à l'aide de stress-relations de déformation pour obtenir les valeurs du C_{ij} . Les calculs totaux sur l'énergie sont effectués en ce qui concerne les contraintes qui maintiennent le volume en suivant méthode de Mehl [60,61].

Pour les calculs de la stabilité mécanique d'un système cubique nécessite que les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} sont nécessaires pour calculer les différents paramètres tels que le module de compression, le rapport d'anisotropie de Zener, le module d'Young, module de cisaillement, le rapport de poisson et pour extraire les différentes caractéristiques de ces matériaux. Les valeurs calculées obtenues pour C_{11} , C_{12} et C_{44} sont énumérées dans le **tableau.III.2**. Pour les critères de stabilité mécanique imposés par les critères de stabilité d'Huang [62- 64], les règles de stabilité sont désignées par les relations suivantes:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ et } C_{12} < B < C_{11} \quad (\text{III.6})$$

Comme le montre le **tableau.III.2**, nos résultats vérifient les conditions de stabilité. Pour explorer la dureté des matériaux polycristallins, principales quantités mécaniques telles que le rapport d'anisotropie de Zener A, la constante de la pression de Cauchy (CP), le module d'Young E, le module de cisaillement G, le rapport B / G et le rapport de poisson sont également calculés à zéro Pascal et Zéro Kelvin.

Ces paramètres sont donnés par les relations suivantes:

La première équation consiste à calculer le module de compressibilité B, qui est liée à des constantes élastiques par la formule suivante [65]:

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

La seconde consiste à choisir cette contrainte de sorte que le volume de la cellule unitaire soit conservé. Ainsi pour le calcul de C_{11} - C_{12} on applique un tenseur de déformation orthorhombique à volume constant que nous avons utilisé ce tenseur et qui est donné par l'expression:

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

En appliquant cette contrainte, cela implique un changement de l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte $E(0)$ ainsi pour l'énergie avec déformation [65]. On a :

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

Où V est le volume élémentaire non déformé et $E(0)$ est l'énergie du cristal sans contraintes de la cellule unitaire.

Pour calculer le module d'élasticité C_{44} , nous avons utilisé le tenseur monoclinique de conservation de contrainte:

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

Les changements affectent l'énergie qui est donnée par la formule:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 1/2C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.11})$$

En combinant les équations (III.6) et (III.8) on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement des équations (III.8) et (III.10).

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le **tableau (III.2)** regroupe certaines d'entre elles.

Le module de cisaillement G, module d'Young E et le coefficient de Poisson σ sont souvent mesurées pour les matériaux polycristallins, sont calculées en fonction des constantes élastiques C_{ij} .

Le facteur d'anisotropie Zener A est une mesure du degré d'anisotropie à l'état solide. Il prend la valeur de 1 pour un matériau complètement isotrope. Pour des valeurs plus petites ou plus grandes que l'unité, il est une mesure du degré d'anisotropie.

Le facteur d'anisotropie de Zener (A) est calculé à partir des valeurs actuelles calculées des constantes élastiques, il est défini en utilisant la relation [66-67] suivante :

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

Le module de cisaillement ou module de glissement G est la constante qui relie la contrainte de cisaillement et la déformation pour un matériau élastique isotrope [68-71], G est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement à la déformation de cisaillement, il est défini en utilisant la relation suivante:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (\text{III.13})$$

Où G_V est le module de Voigt de cisaillement [72] correspondant aux la limites supérieures des valeurs de G, et G_R est le module de cisaillement de Reuss [73], pour les cristaux cubiques correspondant aux valeurs limite inférieure de G, G_V et G_R sont exprimés par :

$$G_V = \frac{C_{11}-C_{12}+3C_{44}}{5} \quad (\text{III.14})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{III.15})$$

Le coefficient de Poisson σ [74], décrit le rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$\sigma = \frac{C_{12}}{C_{11}+C_{12}} \quad (\text{III.16})$$

Le module d'Young E [75], ou module d'élasticité (longitudinale) ou encore module de traction est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope. Il est défini en utilisant la relation suivante:

$$E = \frac{(C_{11}-C_{12})(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+C_{12}} \quad (\text{III.17})$$

Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (σ) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G sont résumés dans le *tableau III.2*

Tableau III.2: Constantes élastiques calculées C_{ij} , module de compression B (GPa), Cauchy Pressure C' (GPa), Module d'Young E (GPa), Module de cisaillement G (GPa), le rapport de Poisson, le rapport B / G et le rapport d'anisotropie de Zener A pour

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	B	E	G	σ	A	B/G
Mn ₂ IrGe	293.35	182.02	134.44	47.58	219.13	153.68	94.32	0.38	2.42	2.33
Mn ₂ OsGe	294.36 ^a	189.02 ^a	131.43 ^a	57.59 ^a	224.13 ^a	146.61 ^a	91.10 ^a	0.34 ^a	2.49 ^a	2.46 ^a
Mn ₂ CoGe	213.91	146.12	133.03	13.09	168.71	201.23	77.35	0.39	3.92	2.18
Mn ₂ CoAl	228.03 ^b	164.64 ^b	139.63 ^b	25.01 ^b	185.77 ^b	204.76	77.78 ^b	----	-----	2.39 ^b
Mn ₂ RuGe	283.70	152.20	128.64	24.52	196.03	177.42	98.26	0.34	1.96	1.99
Mn ₂ RuGe	287.42 ^c	154.17 ^c	129.65 ^c	----	----	----	----	----	----	----

^{a)}Ref [76], ^{b)}Ref [77], ^{c)}Ref [78] ,autres résultats.

Les résultats obtenus à partir des différents paramètres calculés à partir des constantes élastiques sont répertoriés dans le **tableau III.2**, les valeurs de C_{11} , C_{12} , C_{44} , calculées à pression nulle, utilisant *PBE-GGA* sont énumérées dans le **tableau III.2**. Les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de C_{11} par rapport à C_{12} et C_{44} signifiant qu'ils sont plus résistant à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les valeurs trouvées pour les C_{ij} des trois full-Heusler obéissent aux conditions de stabilité mécanique proposées par Born pour la structure cubique (**équations III.6**), indiquant ainsi la stabilité mécanique de la structure cubique pour nos systèmes Mn₂YGe (Y=Ir,Co,Ru) à 0 GPa.

La valeur critique pour la ductilité de séparation B / G de Bressler est ~ 1.75 [79], où G indique le module de cisaillement et B le module de compression, du **tableau III.2**. Nous pouvons constater que le rapport B / G calculé est de 2.33, 2.18, 1.99 pour Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe, respectivement. À partir de ces résultats, les valeurs calculées pour le (B/G) sont supérieures à la valeur limite (B/G=1.75) proposée par Pugh pour séparer entre les matériaux malléables et les matériaux fragiles (**tableau.III.2**). Par conséquent, d'après la suggestion de Pugh [80], Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe doivent être classés comme matériaux malléables, pour les forces centrales dans les solides, la limite inférieure et la limite supérieure du coefficient de poisson ν sont données 0.25 et 0.5 [81], les valeurs obtenues pour nos composés varient entre 0.34 et 0.39 à 0 GPa pour Mn₂IrGe (0.38), Mn₂CoGe(0.39) et Mn₂RuGe (0.34), nous avons conclu que les forces interatomiques dans ces composés sont des forces non centrales.

Le coefficient de poisson du Mn_2CoGe est supérieur à celui de Mn_2IrGe et Mn_2RuGe , la liaison Mn_2CoGe est plus directive dans la nature. De plus, la pression de Cauchy pour un cristal cubique est définie comme $(C_{12}-C_{44})$ [82], les valeurs obtenues égales à 47,58 GPa, 13.09 GPa et 24.52 GPa, respectivement pour les trois cas Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe .

La valeur positive de ces paramètres affirme la nature ductile de ces composés et ces résultats sont approuvés par le rapport B / G . En outre, on peut voir que la valeur de facteur d'anisotropie de composé Mn_2CoGe (3.92) s'écarte largement de l'unité, ce qui signifie que ce composé est caractérisé par une forte anisotropie élastique, la valeur 1.96 de ce facteur pour l'alliage Mn_2RuGe prédit que ce composé a une faible anisotropie comparant à celles de Mn_2CoGe et Mn_2IrGe (2.42). Le rapport d'anisotropie de Zener (A) est $A = (2C_{44}) / (C_{12} + C_{44})$, $A = 3.92$, $A = 1.96$ pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe . Le module de Young E est utilisé pour analyser la rigidité du solide, plus la valeur est élevée plus le matériau est rigide. Dans notre calcul la valeur du module de Young pour le composé Mn_2CoGe (201.23) est plus élevée que celle de Mn_2RuGe (177.42) et vers la fin celle de Mn_2IrGe (153.68). Nous concluons que Mn_2CoGe est le matériau le plus rigide parmi nos composés.

Les valeurs des constantes élastiques affichées dans le **tableau (III.2)** pour les trois composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , et bon accord avec celles publiées par Maizia et al.[76], Chen X-R et al.[77] et Lieu L et al.[78], respectivement. On note également l'absence de données expérimentales pour les deux full-Heusler Mn_2IrGe , Mn_2CoGe .

III.4.2. Effet de la pression sur les modules d'élasticité

Afin d'analyser le comportement élastique de Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sous l'effet de la pression hydrostatique, nous calculons la variation des différents paramètres, présentés précédemment à pression nulle ; les C_{ij} , les modules de compressibilité B , Young E et cisaillement G ; en fonction de la pression hydrostatique jusqu'à 5 GPa.

Les **figures.III.(5,6,7)** présentent la variation des trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} ainsi que la variation des modules de compressibilité B , Young E et G en fonction de la pression pour les trois alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$). Sur les trois figures on constate une augmentation quasi-linéaire des constantes élastiques C_{ij} et des paramètres B , G et E en fonction de la pression. La linéarité des coefficients de pression des constantes élastiques est déterminée par l'ajustement linéaire.

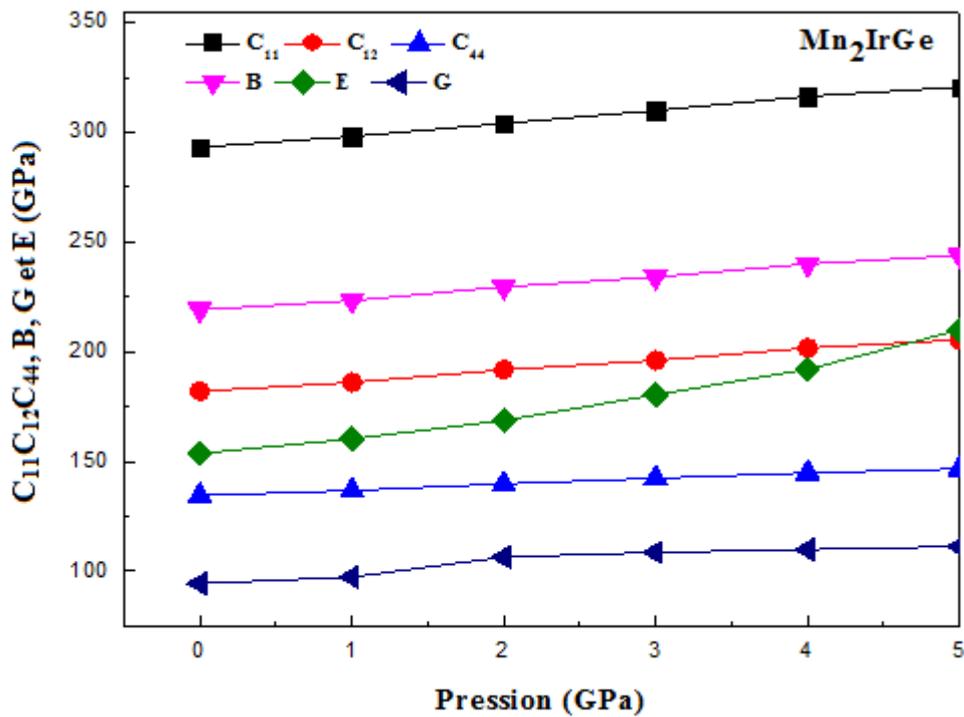


Figure III.5: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , modules de compressibilité B, de Young E, et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn_2IrGe .

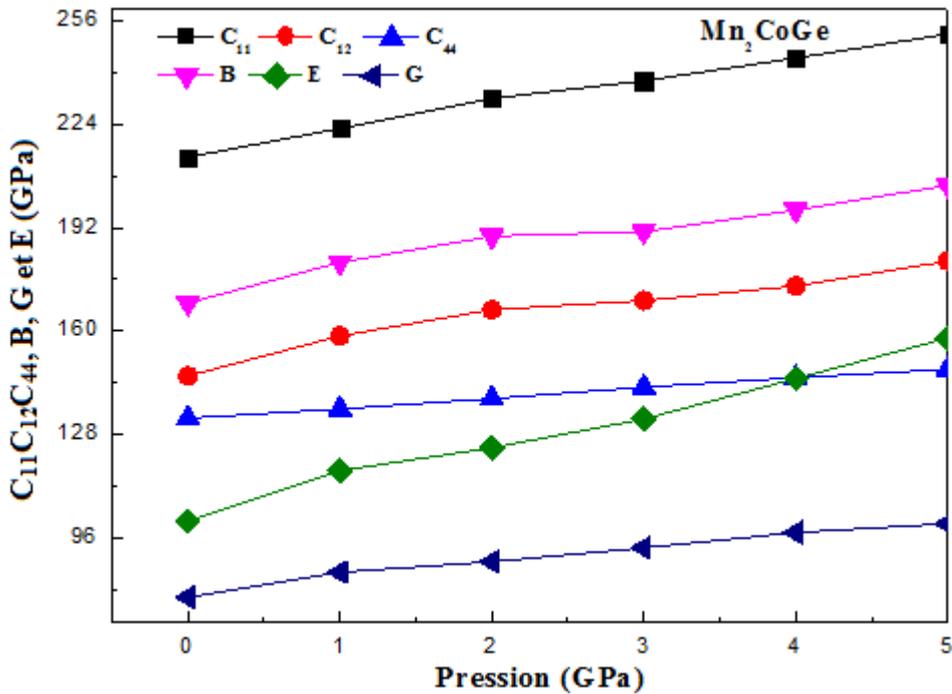


Figure III.6: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , modules de compressibilité B, de Young E, et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn_2CoGe .

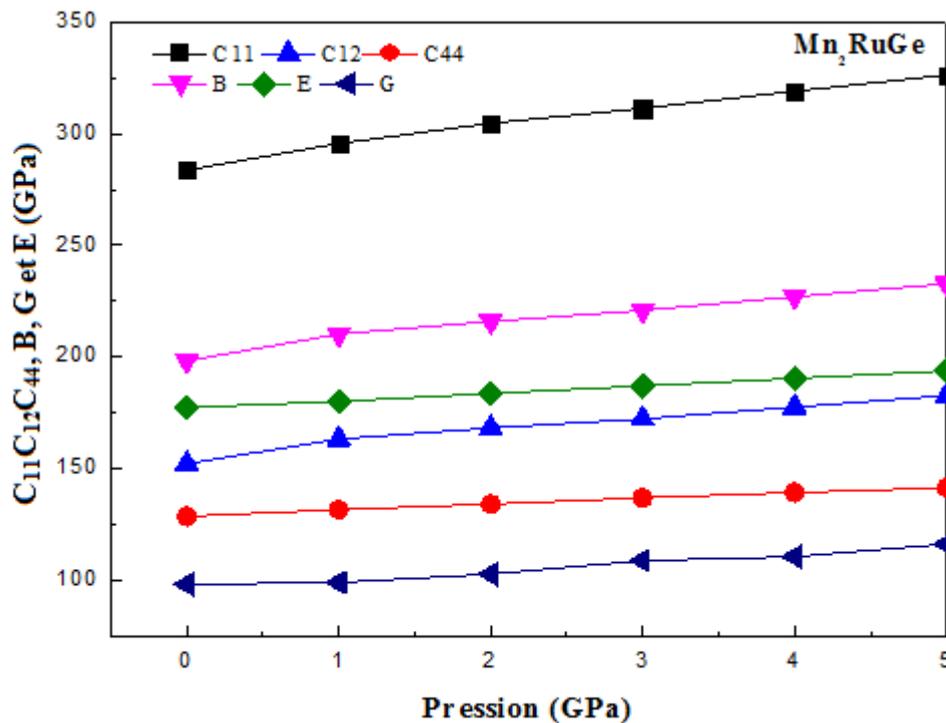


Figure III.7: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} , modules de compressibilité B , de Young E , et de cisaillement G (en GPa) en fonction de pression pour le composé Mn_2RuGe .

Les linéarités des coefficients de pression calculées sont énumérées dans le **tableau III.3**. Nous notons que les six constantes se caractérisent par une croissance plus ou moins importante (**tableau III.3**). Il est à remarquer que C_{11} augmente plus rapidement avec la pression comparée à C_{12} , C_{44} , B , G , pour tous les composés étudiés. En outre, les modules de Young E est plus élevé en valeur comparé aux C_{ij} , B, G , pour les deux matériaux Mn_2YGe ($Y=Ir, Co$) et caractérisé par une pente très faible pour l'alliage Mn_2RuGe .

Tableau III.3 : Calcul des dérivés des constantes élastiques et des modules de compressibilité, Young et de cisaillement par rapport à la pression pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe , et Mn_2RuGe .

	$\frac{\partial C_{11}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{12}}{\partial P}$	$\frac{\partial C_{44}}{\partial P}$	$\frac{\partial B}{\partial P}$	$\frac{\partial E}{\partial P}$	$\frac{\partial G}{\partial P}$
Mn_2IrGe	5.65	4.82	2.50	5.09	11.09	3.56
Mn_2CoGe	7.47	6.49	3.09	6.63	10.78	4.44
Mn_2RuGe	8.27	5.70	2.57	6.51	3.32	3.74

III.4.3. Température de Debye θ_D et vitesse d'ondes élastiques

Une fois que nous avons calculé le module de Young E, le module compressibilité B et le module de cisaillement G, nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D . Qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion. A' basse température, les excitations vibratoires résultent seulement des vibrations acoustiques. Par conséquent, à basse température la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique. Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse de moyenne v_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante [83-84]:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (\text{III.18})$$

Lorsque h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité des matériaux, M est la masse moléculaire, v_m est la vitesse du son moyenne et n est le nombre d'atomes par molécule. La vitesse du son moyenne v_m dépend des vitesses du son transversales (v_t) et longitudinales (v_l) à l'utilisation de [85]:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.19})$$

v_l et v_t les vitesses du son longitudinal et transversal dans le matériau anisotrope, pouvant être obtenues à partir de module de cisaillement (G) et du module compression (B), en utilisant l'équation de Navier [86]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}} \quad (\text{III.20})$$

Et

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.21})$$

Les valeurs calculées des vitesses de sa moyenne, transversale et longitudinale et des températures de Debye sont données dans le **tableau III.4**. Citons que les valeurs calculées de composé Mn_2IrGe et bon accord avec celles de Maizia et al. [76], selon nos connaissances aucune donnée n'est disponible dans la littérature sur ses propriétés pour les trois alliages Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , mais les futures enquêtes expérimentales testeront nos résultats calculés.

Tableau.III.4: Densité ρ (en g/cm^3), vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne (v_t , v_l , v_m en m/s), et température de Debye (θ_D en K) pour Mn_2YGe (Y = Ir, Co, Ru), calculées à 0 GPa.

	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$v_t(\text{m/s})$	$v_l(\text{m/s})$	$v_m(\text{km/s})$	$\theta_D(\text{K})$
Mn₂IrGe	11.93	2436.97	5126.45	2741.35	578.394
Mn₂OsGe	12 ^(a)	2755.13 ^(a)	5365.64 ^(a)	3086.05 ^(a)	651.16 ^(a)
Mn₂CoGe	8.323	3048.04	4949.08	3293.51	427.81
Mn₂RuGe	8.700	3360.74	6131.20	3746.91	385.70

^(a)Ref [74].

Les résultats des trois vitesses d'onde élastique longitudinale v_l , la vitesse d'onde élastique transversale v_t et la vitesse d'onde moyenne v_m des composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sont illustrés dans les **figures.III. (8, 9,10)**. Il est clair que, avec l'augmentation de la pression, les vitesses des ondes longitudinales v_l augmentent jusqu'à 5 GPa, puis deviennent un peu lentes pour les deux composés Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , tandis que pour le composé Mn_2RuGe , les vitesses des ondes longitudinale, transversale, et moyenne changent lentement après la pression $P = 1$ GPa.

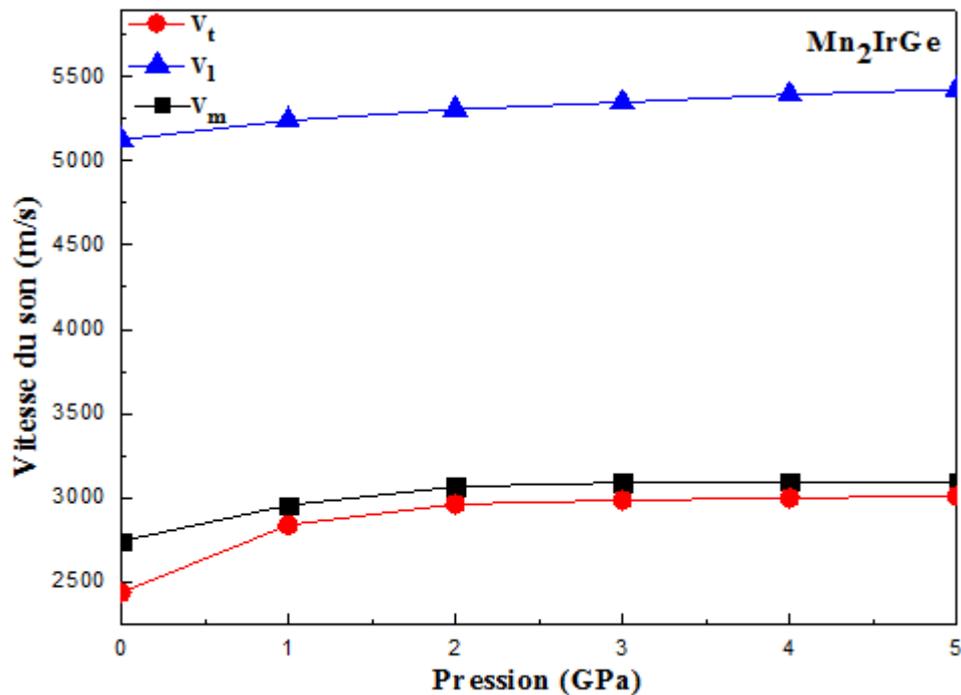


Figure III.8: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn_2IrGe .

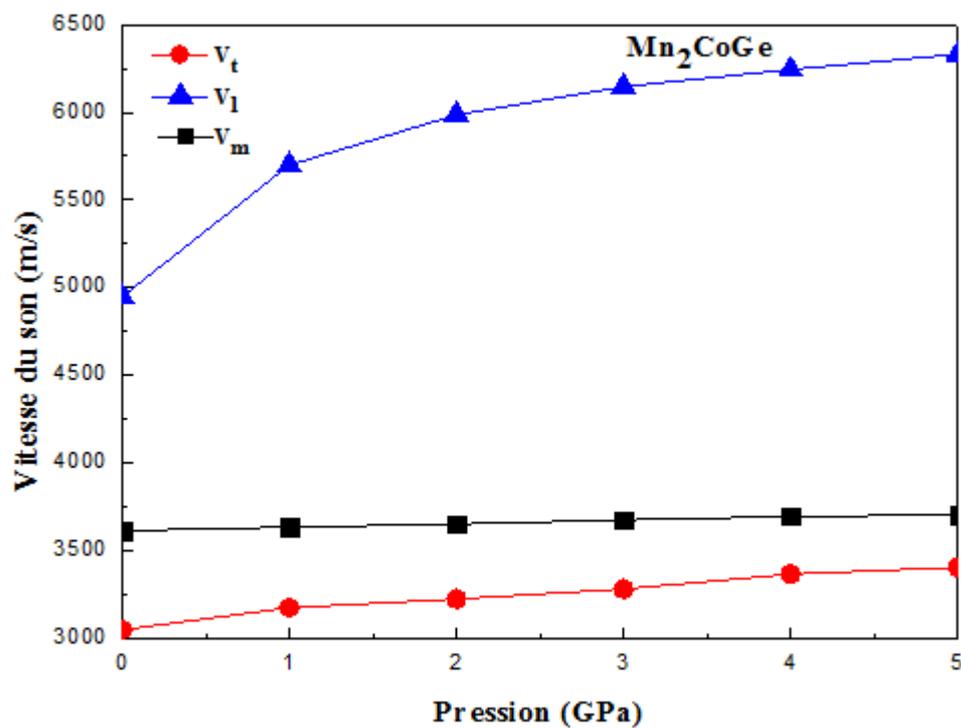


Figure III.9: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t , et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn_2CoGe .

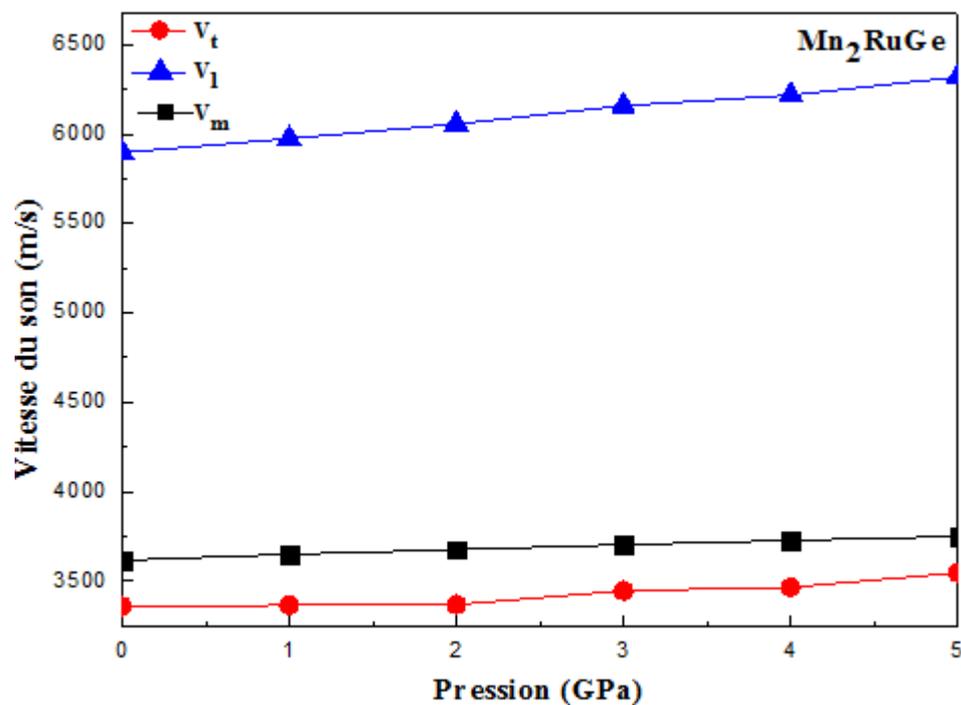


Figure III.10: Vitesses longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m en fonction de la pression pour Mn_2RuGe .

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structures de bandes électroniques

La description de la structure des bandes d'énergie s'effectue dans l'espace des vecteurs d'ondes K , c'est aussi l'espace réciproque. On considère les variations de l'énergie en fonction de K que selon les directions de plus haute symétrie et en se limitant à la première Zone de Brillouin. Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde, ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première Zone de Brillouin sont traitées. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par un gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

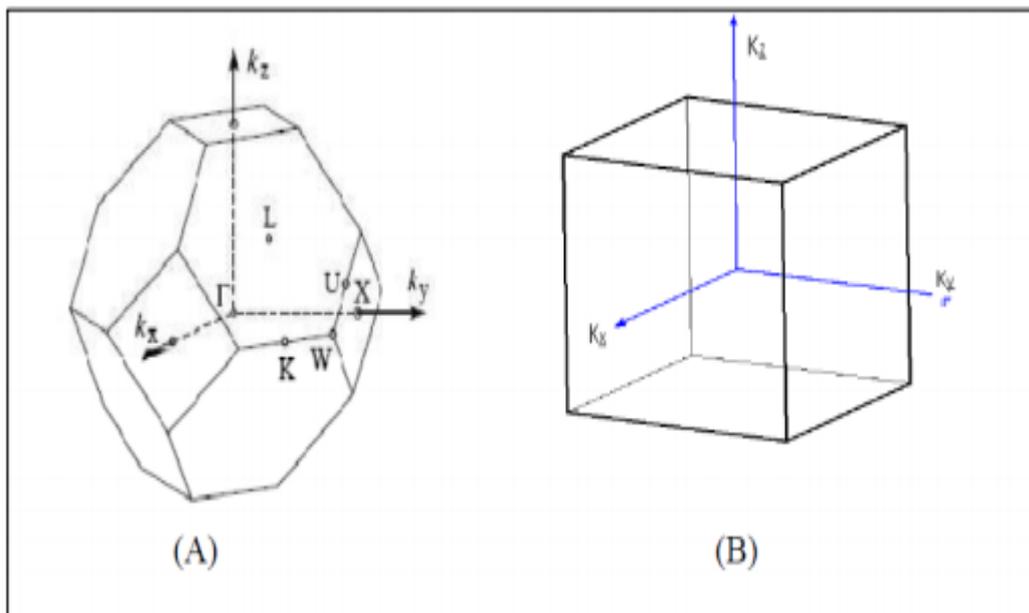


Figure III.11: Première Zone de Brillouin de la maille primitive de CFC(A) et CS (B) les points de haute symétrie sont indiqués [87].

Les calculs de structures de bande électronique sont effectués pour prédire la nature électronique des alliages Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe . Les structures de bandes des spins majoritaires et minoritaires le long des directions de haute symétrie de la première Zone de Brillouin est représentée dans les **figures III.12 (a et b)**, **III.13 (c et d)**, **III.14 (e et f)** pour les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$) full-Heusler. Comme on peut le voir sur les figures représentant les structures de bande des spins majoritaires avec les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA), ces composés ont un caractère métallique. Dans les canaux de spins majoritaires, nous remarquons qu'il ya un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence au niveau de Fermi.

Tandis que dans les canaux minoritaires, nous observons la présence d'une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi. Cette caractéristique indique le comportement demi-métallique pour les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$), respectivement dans la structure de type $CuHg_2Ti$ à l'état d'équilibre ; avec les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA).

Les structures de bande pour les états des spins minoritaires sont présentées dans les figures III.12 (a et b), III.13 (c et d) et III.14 (e et f). Les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA) ont révélé la présence d'une énergie de bande interdite indirect. Avec l'approximation GGA, le maximum de la bande de valence se trouve sur l'axe de symétrie élevé Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve sur l'axe de symétrie élevé X. Avec l'approximation *mBJ*-GGA, pour le cas Mn_2IrGe , le maximum de la bande de valence se trouve sur l'axe Γ et le minimum de la bande de conduction est situé sur l'axe W, tandis que pour Mn_2CoGe et Mn_2RuGe le maximum de la bande de valence se trouve sur l'axe de symétrie élevé Γ et le minimum de la bande de conduction se trouve sur l'axe de symétrie élevé X.

Les résultats obtenus sur la description de la bande interdite des états de spins minoritaires avec les deux approximations sont listés dans le tableau III.5. Les structures de bandes des trois full-Heusler, issus des calculs *PBE*-GGA, dans les spins minoritaires ont révélé la présence d'une faible bande interdite indirect $\Gamma - X$ de largeur égale 0.45, 0.694 et 0.37 eV, pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement. L'utilisation de *mBJ*-GGA a apporté une amélioration significative sur les valeurs du gap d'énergie des trois matériaux ; 0.9, 1.118 et 0.49 eV pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement. L'approximation *mBJ*-GGA a donné un gap indirect $\Gamma - W$ pour le cas de Mn_2IrGe , tandis que pour Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , le gap est toujours $\Gamma - X$.

Nous pouvons affirmer le comportement semi-conducteur de ces matériaux dans les états de spins minoritaires. Sur la base des résultats recueillis au cours de cette étude, nous pouvons dire que les matériaux Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$), dans la structure de type $CuHg_2Ti$ à l'état d'équilibre est caractérisé par un comportement métallique pour les états de spins majoritaires et par un comportement semi-conducteur pour les états de spins minoritaires, ce qui affirme le comportement HM de ces alliages.

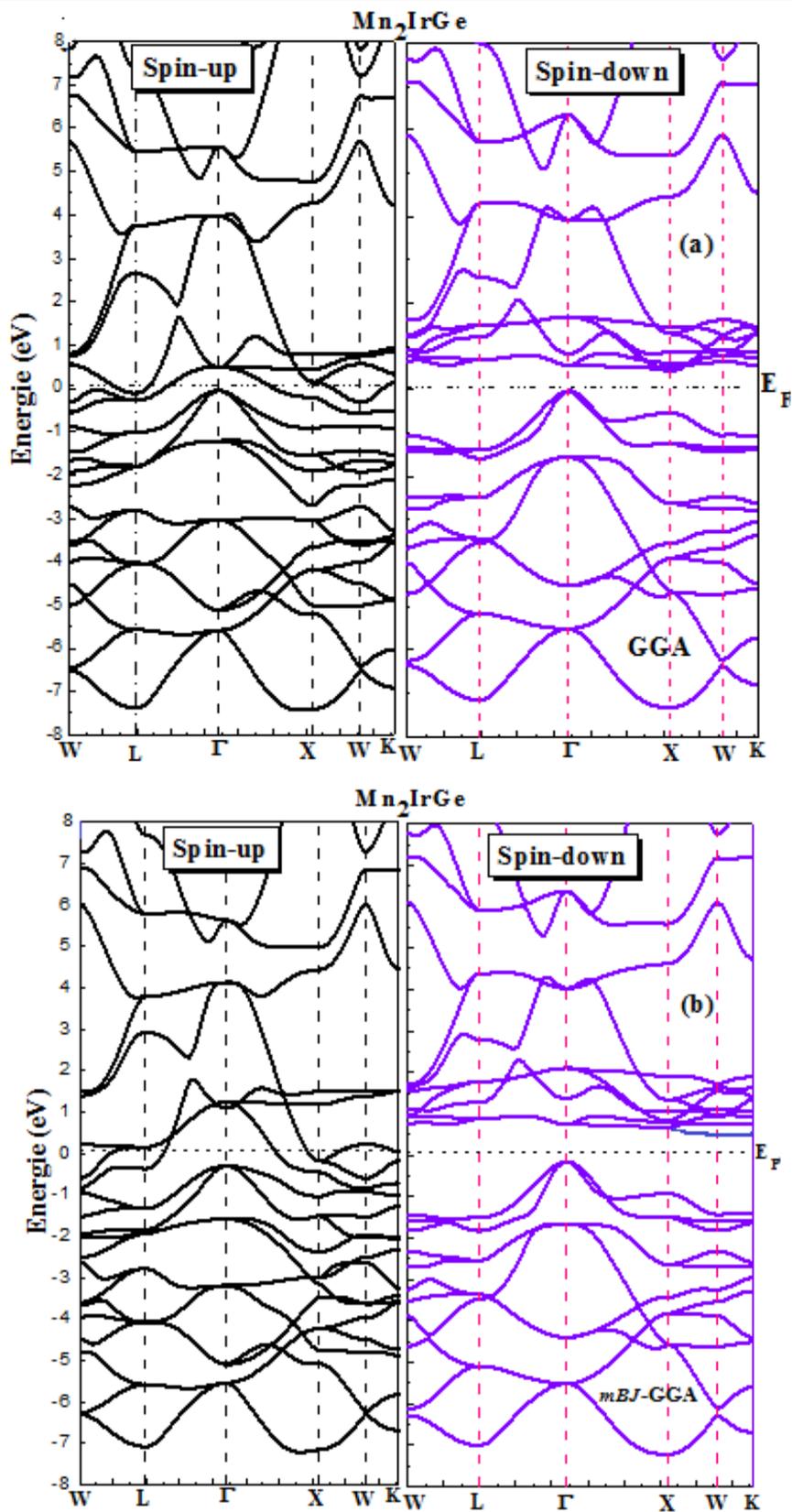


Figure.III.12 : Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn_2IrGe calculées à 0 GPa dans la phase CuHg_2Ti ferrimagnétique obtenu par (a) GGA et (b) *mBJ*-GGA.

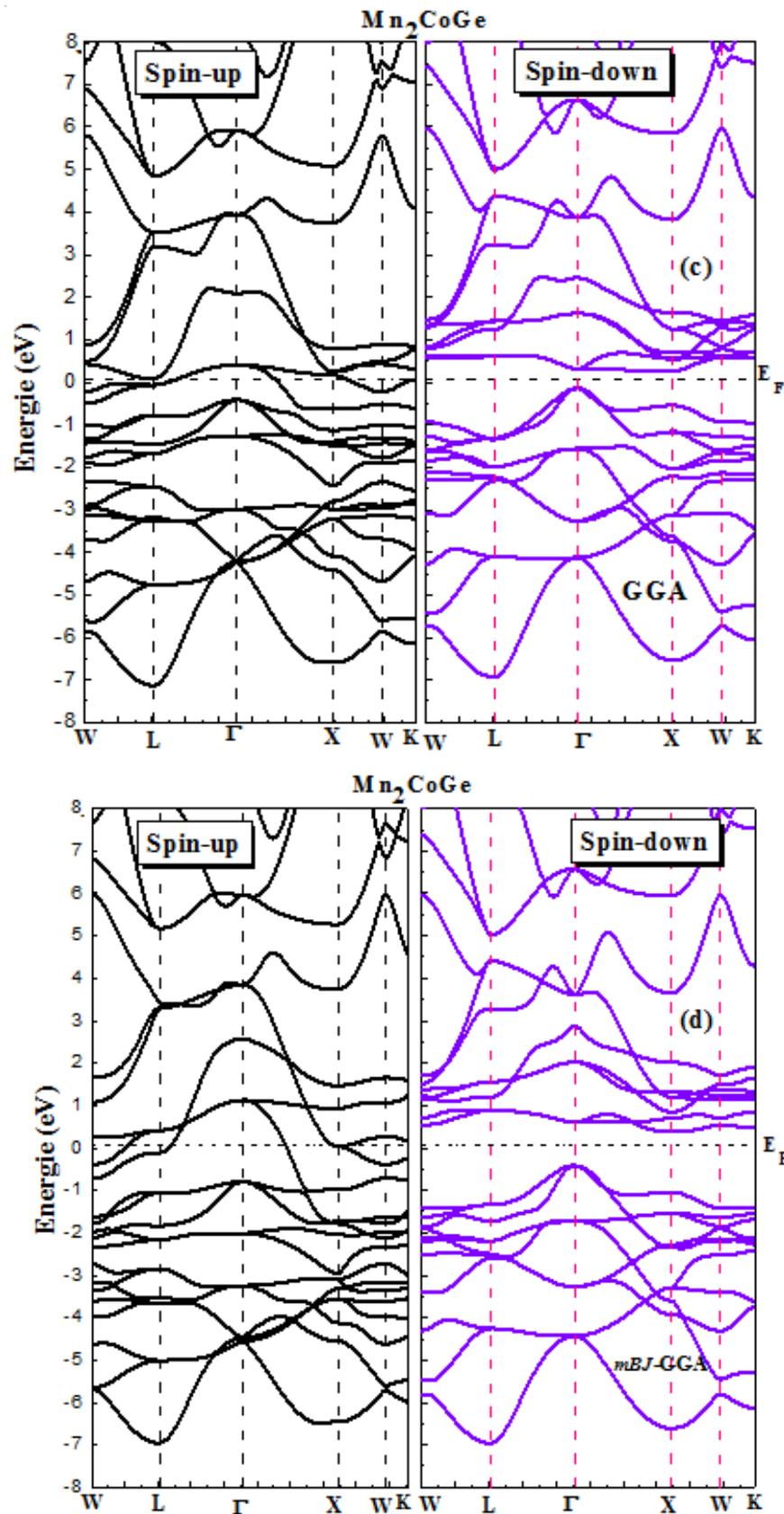


Figure.III.13 : Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn_2CoGe calculées à 0 GPa dans la phase $CuHg_2Ti$ ferrimagnétique obtenu par (c) GGA et (d) *mBJ-GGA*.

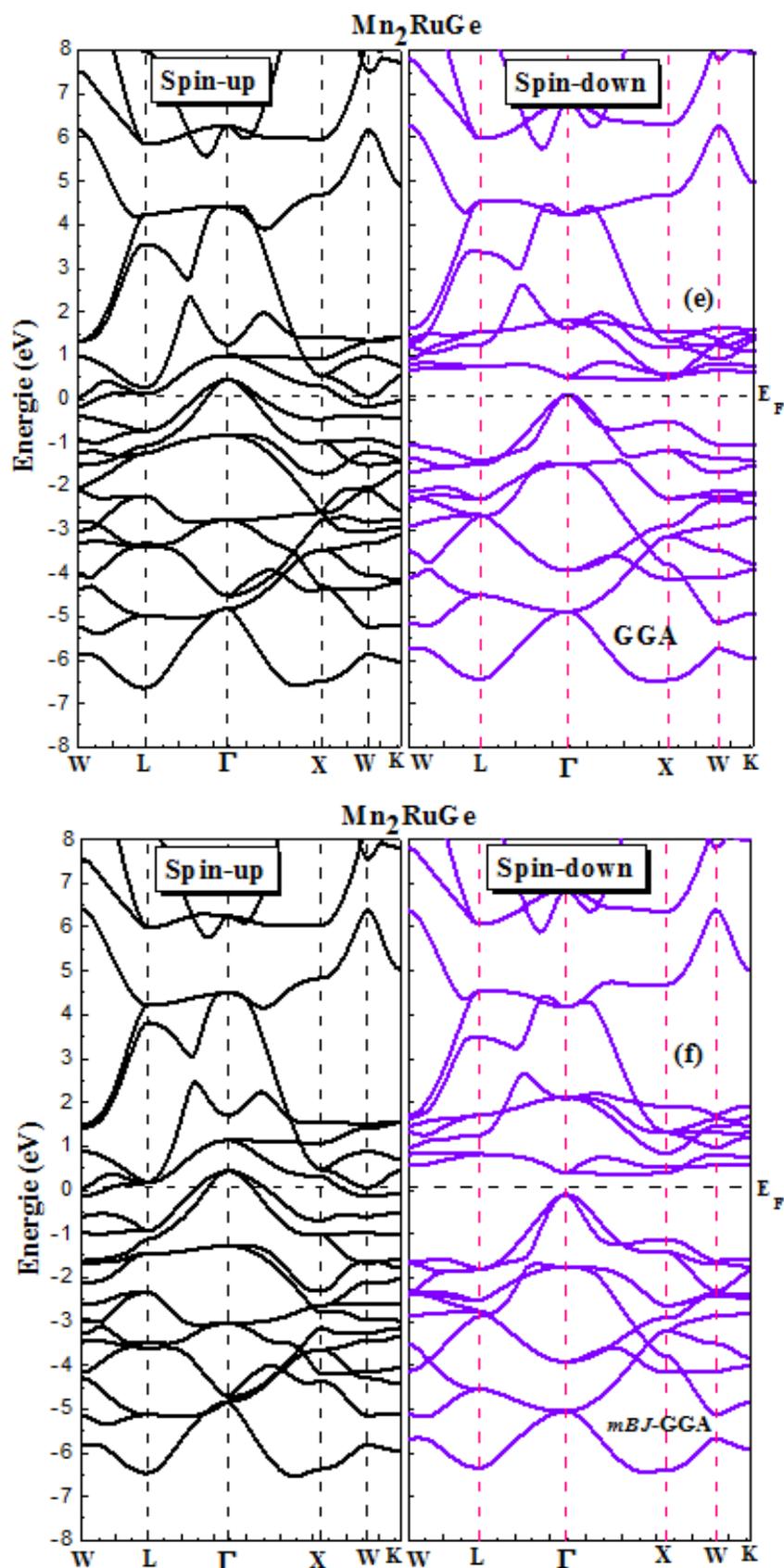


Figure.III.14 : Structures de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) de Mn_2RuGe calculées à 0 GPa dans la phase $CuHg_2Ti$ ferrimagnétique obtenu par (e) GGA et (f) *mBJ*-GGA.

III.5.2. Densités d'états

Pour inspecter la distribution des états électroniques dans les bandes de valence et les bandes de conduction, nous représentons dans les **figures III.15 (a et b), III.16(c et d) et III.17(e et f)**. Les densités d'états totales et partielles des composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe avec les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA).

Dans les représentations des **figures III.15.(a et b) ,III.16(c et d) et III.17.(e et f)** ,nous avons représenté la variation de $deg-Mn(A, B)$ en ligne rouge pleine , $dt2g-Mn(A,B)$ en ligne bleue à points , $deg-Ir$, $deg-Co$, $deg-Ru$; en ligne vert pleine , $dt2g-Ir$, $dt2g-Co$ et $dt2g-Ru$ en ligne magenta à points ,et $3p-Ge$ en ligne gris foncé pleine pour les alliages Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement . Comme on peut le voir sur les **figures III.15 (a et b), III.16(c et d) et III.17(e et f)** représentant les densités d'états, la partie supérieure des figures représente les états des spins majoritaires. La valeur E_F à été fixée à 0 eV. Sur les six courbes représentant les densités totales d'états (TDOS) avec les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA), la partie supérieure qui correspond aux états des spins majoritaires montre que le niveau de Fermi est occupé par des états électroniques, soulignant ainsi le comportement métallique de ces alliages. La partie inférieure des courbes correspondant aux états des spins minoritaires représente des niveaux d'énergie inoccupés autour du niveau de Fermi ; et nous voyons que cet écart est plus large avec *mBJ*-GGA. Cet espace vide correspond au gap énergétique, et nous voyons que ce gap est plus large avec *mBJ*-GGA. La présence du gap énergétique dans les états des spins minoritaires affirme le comportement semi-conducteur .Ainsi, les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$) avec une structure de type $CuHg_2Ti$ sont classés comme des matériaux ferrimagnétiques demi-métalliques.

Dans les **figures III.15.(a et b) ,III.16(c et d) et III.17 (e et f)** , nous avons représenté les densités partielles des états (PDOS) des états $3d-Mn(A)$, $3d-Mn(B)$, $5d-Ir$, $5d-Co$, $5d-Ru$ et $3p-Ge$ pour les canaux des spins majoritaires et minoritaires en fonction de l'énergie pour les constantes des réseaux des Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) ,respectivement. Avec les deux approximations (GGA et *mBJ*-GGA), dans les canaux des spins majoritaires, le niveau de Fermi est occupé par les états $3d-Mn(A)$, $dt2g-Mn(B)$, $5d-Ir$, $5d-Co$, $5d-Ru$ et $3p-Ge$,pour les trois composés, indiquant ainsi le comportement métallique .

Dans les bandes de valence pour les spins majoritaires, on peut distinguer deux régions quasi-similaires pour les trois matériaux. Le premier entre le niveau de Fermi est -2.6 eV, le deuxième de cette énergie jusqu'à -7,5 eV.

Dans la première région qui est l'hybridation entre les états 3d-Mn(A), dt2g-Mn(B), 5d-Ir, 5d-Co, 5d-Ru et 3p-Ge pour les trois composés, respectivement.

Les états deg-Mn(B) sont les plus importants. Dans la deuxième région, une hybridation est faite entre une forte densité d'états 5d-Ir, 5d-Co, 5d-Ru et dt2g-Mn(B) et une faible densité des orbitales dt2g-Mn(A) et 3p-Ge.

Deux pics tranchants sont perçus dans la première région aux points énergétiques -0,85 eV et -1,5 eV pour Mn₂IrGe, -1,25 eV et -2,25 eV pour Mn₂CoGe, -1,75 eV et -2,25 eV pour Mn₂RuGe, respectivement. Toutefois, dans la deuxième région, nous notons la présence de quatre pics à chaque système Mn₂YGe (Y=Ir, Co, Ru).

Dans les bandes de conduction, une région continue s'étend entre 0,6 eV et 8 eV les états 3d-Mn(A), 3d-Mn(B) peu nombreux sont présents.

Nous remarquons surtout la présence d'états et les pics sont observés aux points 0,78 eV, 1,25 eV et 1,5 eV pour les trois systèmes Mn₂YGe (Y=Ir, Co, Ru) respectivement, qui est due à une hybridation entre deg-Mn(A) et Ir-deg pour Mn₂IrGe, deg-Mn(A) et Co-deg pour Mn₂CoGe, ainsi, entre deg-Mn(A) et Ru-deg, respectivement. Pour les états des spins minoritaires, il existe une région inoccupée près du niveau de Fermi.

Cette région devient plus grande avec le *mBJ*-GGA. Deux régions distinctes sont observées dans les bandes de valence : Une région située dans les trois intervalles [-7,28 ; -2,83] eV, [-6,9 ; -2,28] eV et [-6,75 ; -2,10] eV qui est constituée d'états 5d-Ir, 5d-Co et 5d-Ru pour les trois matériaux Mn₂YGe (Y=Ir, Co, Ru), respectivement ; une autre région située dans les intervalles [-2,78 ; -0,45] eV, [-2,18 ; -0,5] eV et [-1,18 ; -0,43] eV qui est constituée d'états 3d-Mn(A), dt2g-Mn(B), et des états 5d-Ir, 5d-Co, 5d-Ru ; pour les trois matériaux Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe, respectivement. Un pic est observé dans la région de faible énergie aux points -3,43 eV, -3,25 eV, -3,45 eV, et deux pics sont situés dans la région située près du niveau de Fermi aux points 2,43 eV et -1,83 eV pour Mn₂IrGe ; 1,99 eV et -1,28 eV pour Mn₂CoGe ; 0,99 eV et -1,99 eV pour Mn₂RuGe.

Dans les bandes de conduction deux régions avec l'approximation GGA, le bas des bandes de conduction qui correspond à l'apparition des états électroniques commencent à être détectés aux points 0,43 eV ; 0,45 eV et 0,50 eV, pour Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe, respectivement. Avec *mBJ*-GGA ; ceci correspond aux points 0,779 eV ; 0,8 eV ; 0,95 eV pour les trois matériaux Mn₂YGe (Y=Ir, Co, Ru), respectivement.

Dans les intervalles situés avant le niveau de Fermi, un pic large et aigu est situé aux points 0,73 eV ; 0,65 eV et 0,41 eV avec l'approximation GGA et aux points 1,077 eV ; 1,023 eV et 0,99 eV avec l'approximation *mBJ*-GGA ; pour les trois composés Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$).

Ce pic est dû à une hybridation entre les états $deg-Mn(A)$, $deg-Mn(B)$, et $deg-Ir$, $deg-Co$, $deg-Ru$.

Un autre pic est situé aux points 1,48 eV ; 1,5 eV et 1,75 eV avec l'approximation GGA , et 1,89 eV ; 1,99 eV et 2 eV pour l'approximation *mBJ*-GGA ; ce deuxième pic est une hybridation entre $dt2g-Ir$ et $deg-Mn(B)$ pour Mn_2IrGe , $dt2g-Co$ et $deg-Mn(B)$ pour Mn_2CoGe , et entre $dt2g-Ru$ et $deg-Mn(B)$ pour Mn_2RuGe avec l'approximation GGA ; et à une hybridation entre les états $3d-Mn(A)$; $3d-Mn(B)$ et $5d-Ir$, $5d-Co$ et $5d-Ru$ avec l'approximation *mBJ*-GGA.

Pour les énergies supérieures à 2,43 eV ; 2,5 eV et 2,75 eV .Pour les Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement, les différents états électroniques $3d-Mn (A, B)$, $5d-Ir$; $5d-Co$; $5d-Ru$ et $3p-Ge$ sont présents avec une faible densité c'est clarifié par une région continue s'étendant à des énergies élevées.

Les pics intenses du PDOS dus aux atomes $Mn(A)$ et $Mn(B)$ proches du niveau de Fermi pour les canaux spins up et spins down comme indiqués sur les figures.III. (15, 16,17), sont responsables de son moment magnétique des spins antiparallèles.

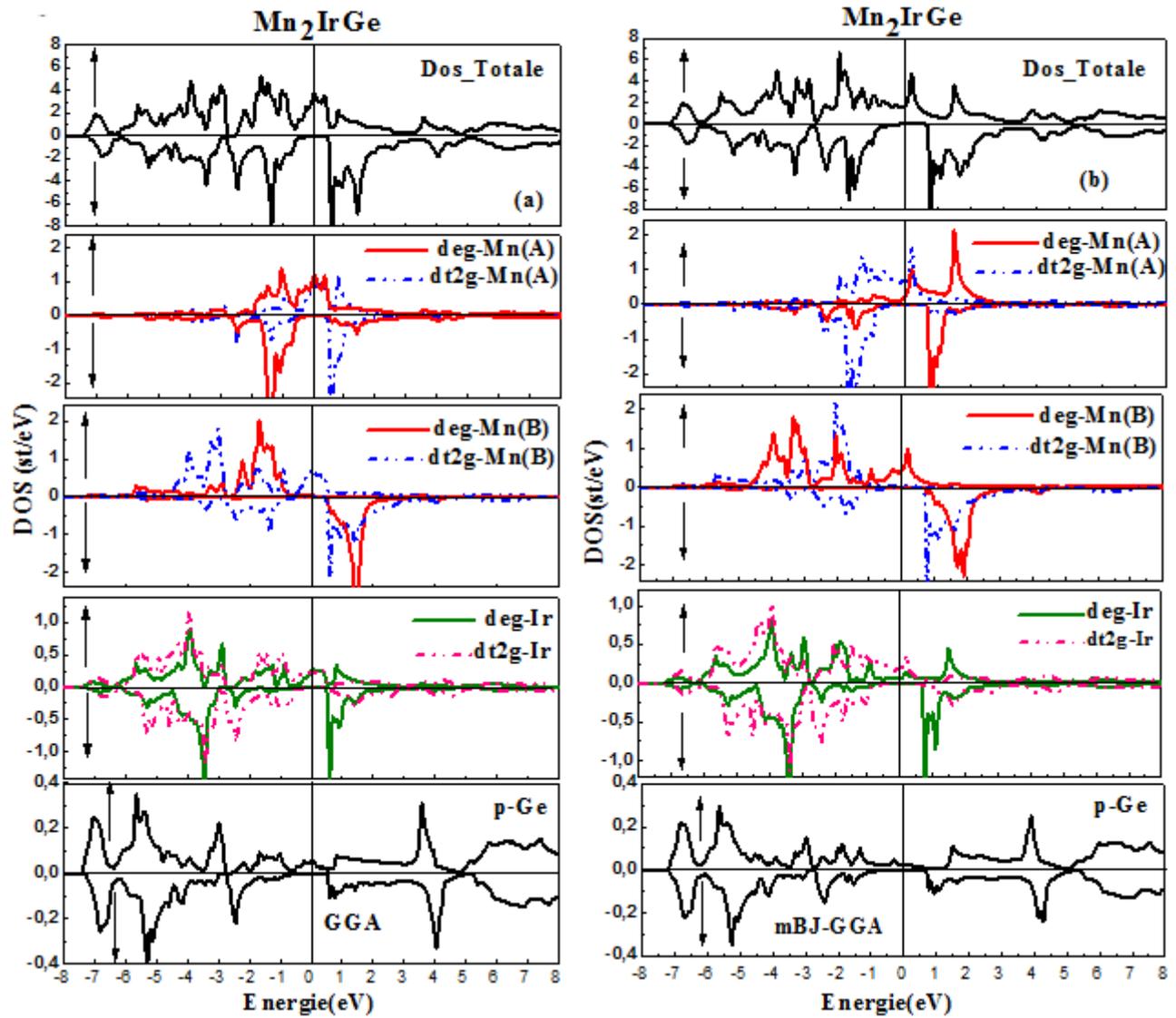


Figure.III.15. Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2IrGe ferrimagnétique dans la phase CuHg_2Ti avec les deux approches (a)GGA et (b) *mBJ*-GGA.

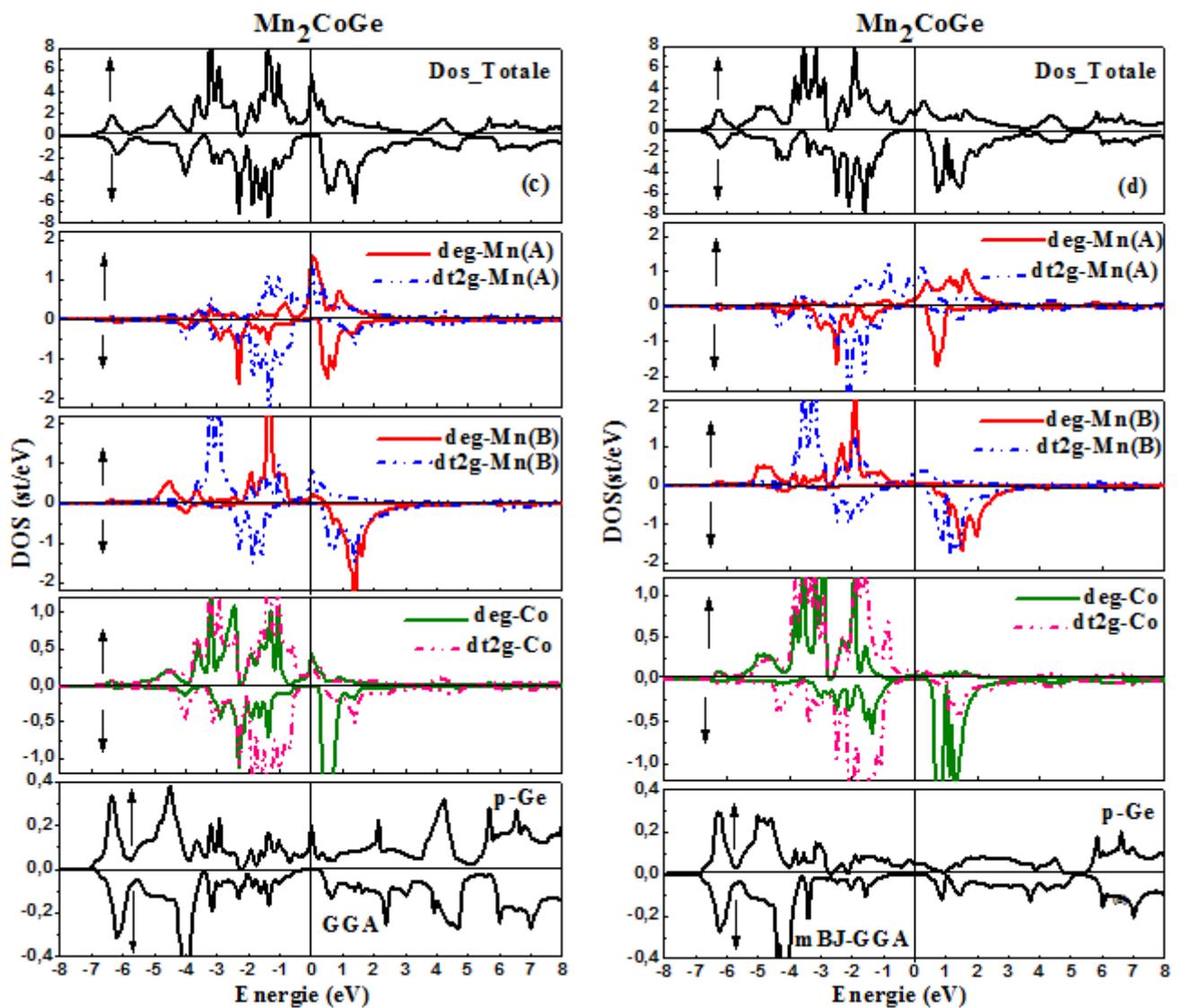


Figure.III.16. Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2CoGe ferrimagnétique dans la phase $CuHg_2Ti$ avec les deux approches (c)GGA et (d) *mBJ*-GGA.

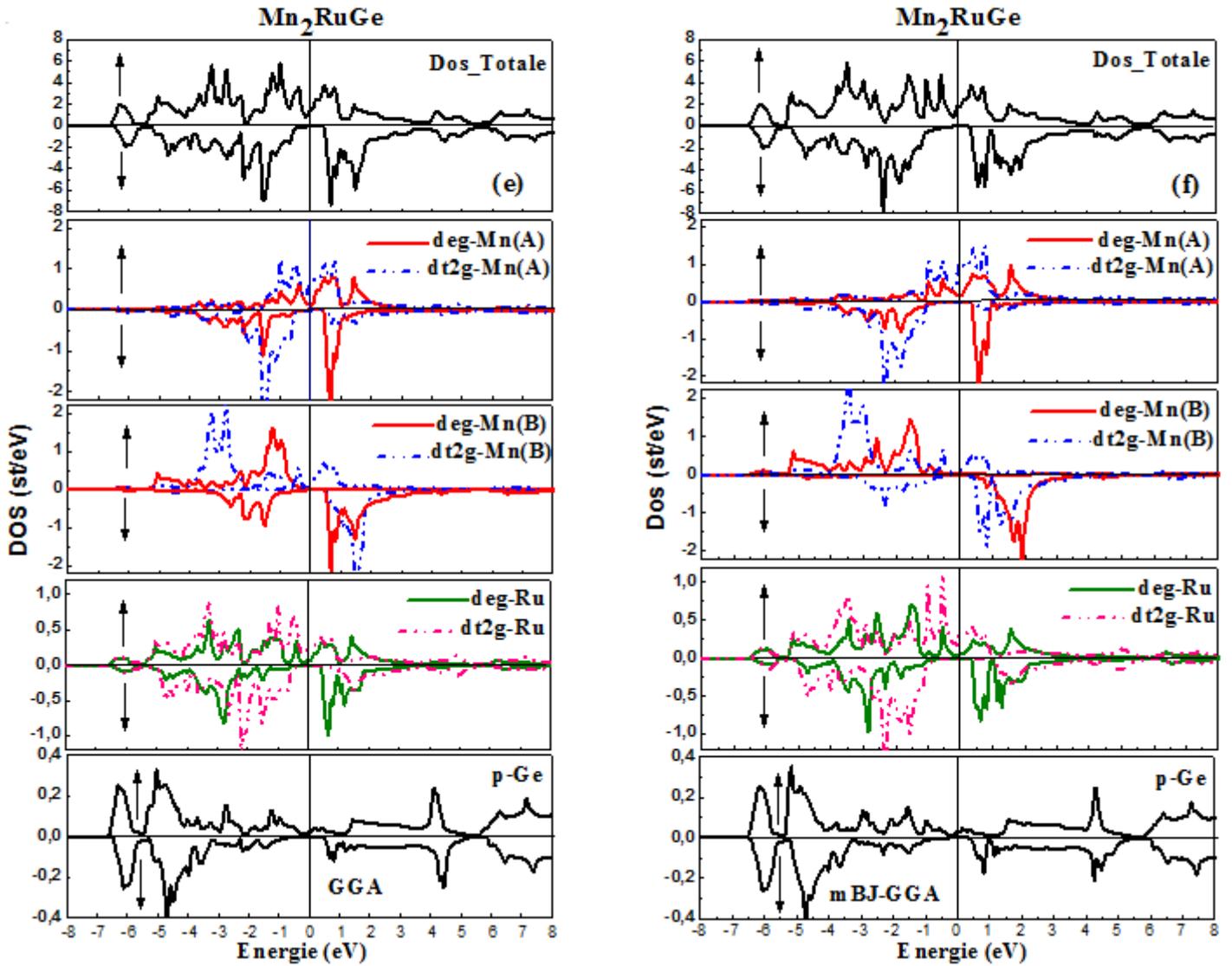


Figure.III.17. Densités d'états totales et partielles du composé Mn_2RuGe ferrimagnétique dans la phase $CuHg_2Ti$ avec les deux approches (e)GGA et (f) *mBJ*-GGA.

III.5.3 .La polarisation de spin des composés Mn_2YGe (Y=Ir,Co ,Ru).

Pour confirmer le comportement magnétique de nos composés, nous calculons leurs polarisations magnétiques de spin « P » qui est donnée par l'expression suivant :

$$P = \frac{N\uparrow(\varepsilon_F) - N\downarrow(\varepsilon_F)}{N\uparrow(\varepsilon_F) + N\downarrow(\varepsilon_F)} \quad (III.22)$$

$\rho \uparrow (\varepsilon_F)$ et $\rho \downarrow (\varepsilon_F)$ sont respectivement la densité totale d'états de spin-up et spin-down au niveau du Fermi selon le **tableau .III.5** , les résultats obtenus par *PBE-GGA* et *mBJ-GGA* indiquent le même comportement de l'état magnétique dans les composés étudiés selon nos valeurs de **tableau.III.5** nous constatons que nos matériaux ayant une polarisation en spin $P=100\%$ avec une densité électronique totale au niveau de Fermi $N \downarrow (\varepsilon_F) = 0$ pour les spins minoritaires (down) ,ensuite ces résultats confirment la demi-métallicité des composés Mn_2YGe (Y=Ir,Co,Ru) .

Tableau.III.5 : Les valeurs calculés de gap d'énergie et la polarisation de spin pour les alliages Mn_2YGe (Y=Ir, Co, Ru).

Composés	Etude	Gap d'énergie (eV)			Polarisation de spin		
		E_{max} (VBM)	E_{min} (CBM)	ΔE_{gap}	$\rho \uparrow (E_F)$	$\rho \downarrow (E_F)$	P(%)
Mn₂IrGe							
	GGA	-0.015	0.442	0.457	3.5383	0	100
	<i>mBJ-GGA</i>	-0.130	0.770	0.900	4,567	0	100
Mn₂CoGe	GGA	-0.141	0.553	0.694	4.710	0	100
	<i>mBJ-GGA</i>	-0.41	0.708	1.118	1.600	0	100
Mn₂RuGe	GGA	-0.094	0.465	0.37	1.470	0	100
	<i>mBJ-GGA</i>	-0.103	0.385	0.49	1.810	0	100

L'influence de la pression hydrostatique sur le rapport de polarisation du spin des alliages Mn_2YGe (Y=Ir, Co, Ru) est représentée dans les **figures. III. (18(a),19(b) ,20(c))**. La ligne de tiret verticale bleue indique l'état d'équilibre et les trois autres lignes de tirets verticales roses délimitent quatre zones avec un comportement magnétique différent sur ces courbes. Nous avons représenté la variation de P% en fonction du paramètre de réseau où le rapport soit 100 % indiquant le caractère HM de ces composés .Au-delà des limites de cet intervalle, P% prend des valeurs plus petites induisant ainsi le comportement métallique pour les matériaux Mn_2YGe (Y=Ir,Co,Ru) respectivement. Les alliages Mn_2YGe (Y=Ir,Co, Ru) full-Heusler de structure du type $CuHg_2Ti$ présentent un comportement HM- FIM à l'état d'équilibre.

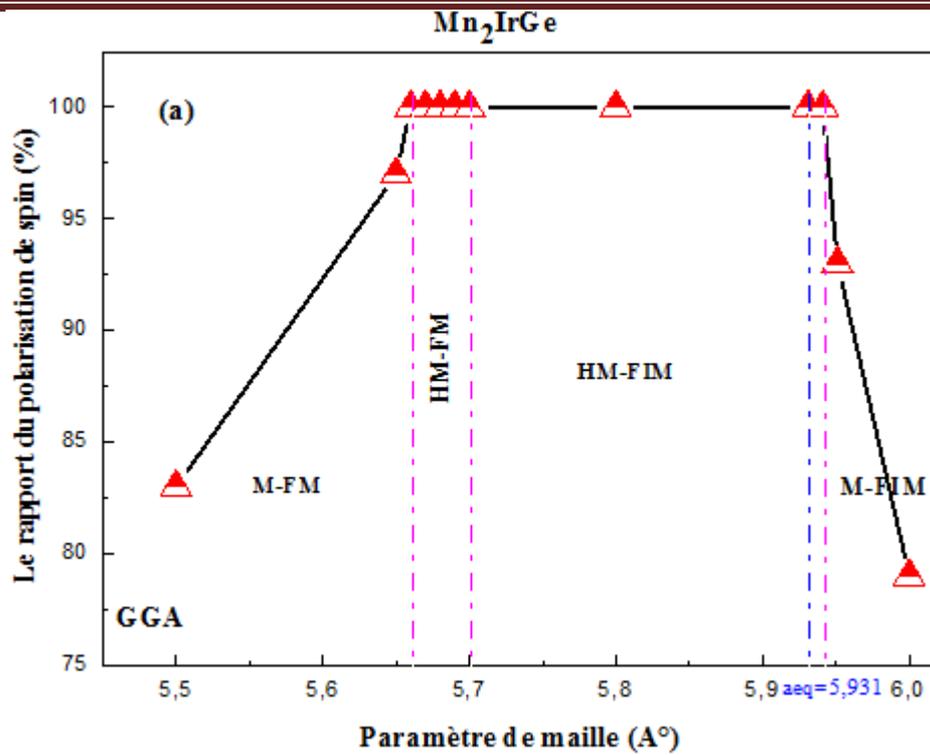


Figure III.18 : La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn₂IrGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.

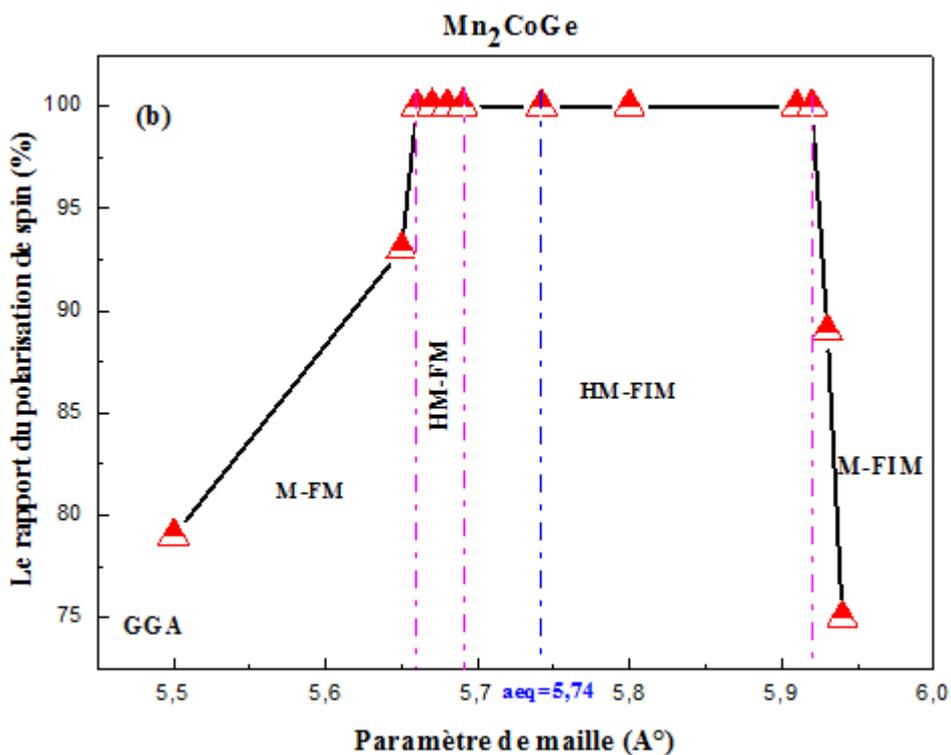


Figure III.19: La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn₂CoGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.

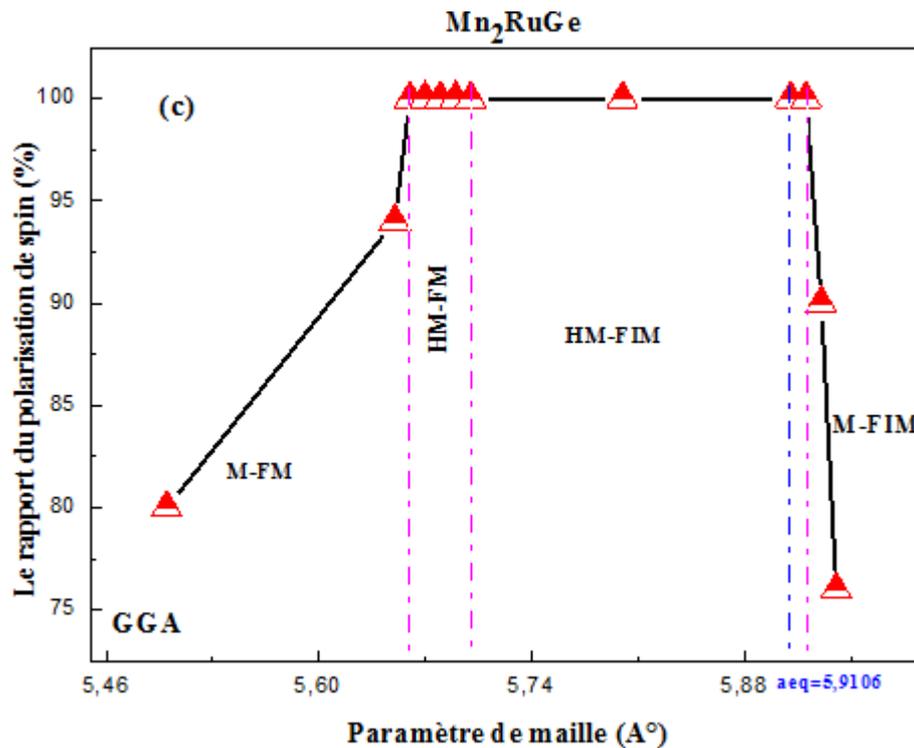


Figure III.20 : La polarisation de spin calculée de l'alliage Mn_2RuGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne bleue en pointillée verticale indique la constante de réseau d'équilibre.

III.6. Propriétés magnétiques

III.6.1. Moment magnétique totale et partielle des alliages Mn_2YGe ($\text{Y}=\text{Ir}, \text{Co}, \text{Ru}$).

Les valeurs des moments magnétiques totaux et partiels des composés Mn_2YGe ($\text{Y}=\text{Ir}, \text{Co}, \text{Ru}$), obtenues avec *PBE-GGA* et *mBJ-GGA* sont regroupées dans le **tableau III.6**. Les précédentes valeurs théoriques des moments magnétiques de ces matériaux, obtenues dans la littérature sont également données dans ce tableau à titre de comparaison. Comme peut être constaté sur de tableau, les deux approximations considérées ont donné les mêmes résultats pour le moment magnétique total des trois composés. Les calculs effectués avec *PBE-GGA* (*mBJ-GGA*), ont donné des moments magnétiques totaux de l'ordre de 3.00 ($3.00 \mu_B$), 2.98 ($3.00 \mu_B$) et 2.00 ($2.00 \mu_B$), respectivement pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe . Notons ici que nos valeurs du moment magnétique total obtenues pour Mn_2IrGe et Mn_2RuGe sont en parfait accord avec celles obtenues [56,59].

Le **tableau III.6** présente la distribution des moments magnétiques partiels autour de chaque atome et dans la région interstitielle pour chaque composé, obtenue en utilisant les deux approximations *PBE-GGA* et *mBJ-GGA*. Le résumé des résultats détaillés obtenus est le suivant :

- (1) Pour le composé Mn_2IrGe , nous avons enregistré $\mu_{\text{Mn}(A)} = -0,285 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 2,905 \mu_B$; $\mu_{\text{Ir}} = 0,182 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,023 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,181 \mu_B$ avec l'approximation GGA et $\mu_{\text{Mn}(A)} = -0,420 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 3,096 \mu_B$; $\mu_{\text{Ir}} = 0,201 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,022 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,101 \mu_B$ avec l'approximation *mBJ*-GGA .
- (2) Pour le composé Mn_2CoGe , nous avons noté $\mu_{\text{Mn}(A)} = -1,333 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 3,083 \mu_B$; $\mu_{\text{Co}} = 1,198 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,034 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,026 \mu_B$ avec l'approximation GGA et $\mu_{\text{Mn}(A)} = -1,552 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 3,16 \mu_B$; $\mu_{\text{Co}} = 1,459 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,037 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,106 \mu_B$ avec l'approximation *mBJ*-GGA .
- (3) Pour le composé Mn_2RuGe , nous avons noté $\mu_{\text{Mn}(A)} = -1,103 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 2,884 \mu_B$; $\mu_{\text{Ru}} = 0,114 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,034 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,073 \mu_B$ avec l'approximation GGA et $\mu_{\text{Mn}(A)} = -1,615 \mu_B$; $\mu_{\text{Mn}(B)} = 3,245 \mu_B$; $\mu_{\text{Ru}} = 0,258 \mu_B$; $\mu_{\text{Ge}} = 0,054 \mu_B$; $\mu_{\text{int}} = 0,058 \mu_B$ avec l'approximation *mBJ*-GGA .

En conclusion, pour le calcul des propriétés magnétiques, on peut noter les points importants suivants :

- Le composé Mn_2IrGe caractérisé par un comportement demi-métallique (FIM) avec les deux approximations GGA et *mBJ*-GGA.
- Avec les deux approximations GGA et *mBJ*-GGA ; le composé Mn_2CoGe conserve son comportement demi-métallique (FIM).
- L'alliage Mn_2RuGe full-Heusler, qui caractérisé par un comportement demi-métallique (FIM) avec les deux approches GGA et *mBJ*-GGA.

Comme l'indiquent les valeurs numériques des moments partiels obtenus par les deux approximations *PBE*-GGA et *mBJ*-GGA pour les trois composés, il y a une forte concentration du moment magnétique autour de l'élément manganèse, alors que le moment magnétique est trop faible autour de Ir, Co, Ru, Ge atomes et la région interstitielle. On note la légère différence entre les résultats obtenus par *PBE*-GGA et ceux obtenu par *mBJ*-GGA.

Les alliages Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe obéissent à la règle de SP [88]: $M_{\text{tot}} = Z_T - 24$, où M_{tot} est le moment magnétique total (en μ_B) par unité de formule et Z_T représente le nombre total des électrons de valence (voir **Tableau III.6**).

Tableau.III.6: Les valeurs calculées du moment magnétique total, les moments magnétiques partielles en (μ_B) pour les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$).

Composés		$\mu_{Mn(A)}$	$\mu_{Mn(B)}$	μ_Y	μ_{Ge}	μ_{int}	μ_{tot}
Mn₂IrGe	<i>PBE-GGA</i>	-0.285	2.905	0.182	0.023	0.181	3.000
	<i>mBJ-GGA</i>	-0.420	3.096	0.201	0.022	0.101	3.000
Théorique							3.000 ^(a)
Mn₂CoGe	<i>PBE-GGA</i>	-1.333	3.083	1.198	0.034	0.026	2.980
	<i>mBJ-GGA</i>	-1.552	3.16	1.459	0.037	0.106	3.000
Mn₂RuGe	<i>PBE-GGA</i>	-1.103	2.884	0.114	0.034	0.073	2.000
	<i>mBJ-GGA</i>	-1.615	3.245	0.258	0.054	0.058	2.000
Théorique							2.000 ^(b)

^aRef[56], ^bRef[59]

III.6.2. Effet de la pression hydrostatique sur les propriétés magnétiques

Pour illustrer l'effet de la pression sur le comportement magnétique des alliages full-Heusler Mn_2YGe ($Y= Ir, Co$ et Ru), nous avons tracé sur les **Figure III.21-23**, la variation du moment magnétique total et celui des atomes les constituant ; Mn (A, B), Ir, Co, Ru et Ge, en fonction du paramètre de réseau. La ligne de tiret verticale bleue indique l'état d'équilibre et les trois autres lignes de tiret verticales roses délimitent quatre zones avec un comportement magnétique différent.

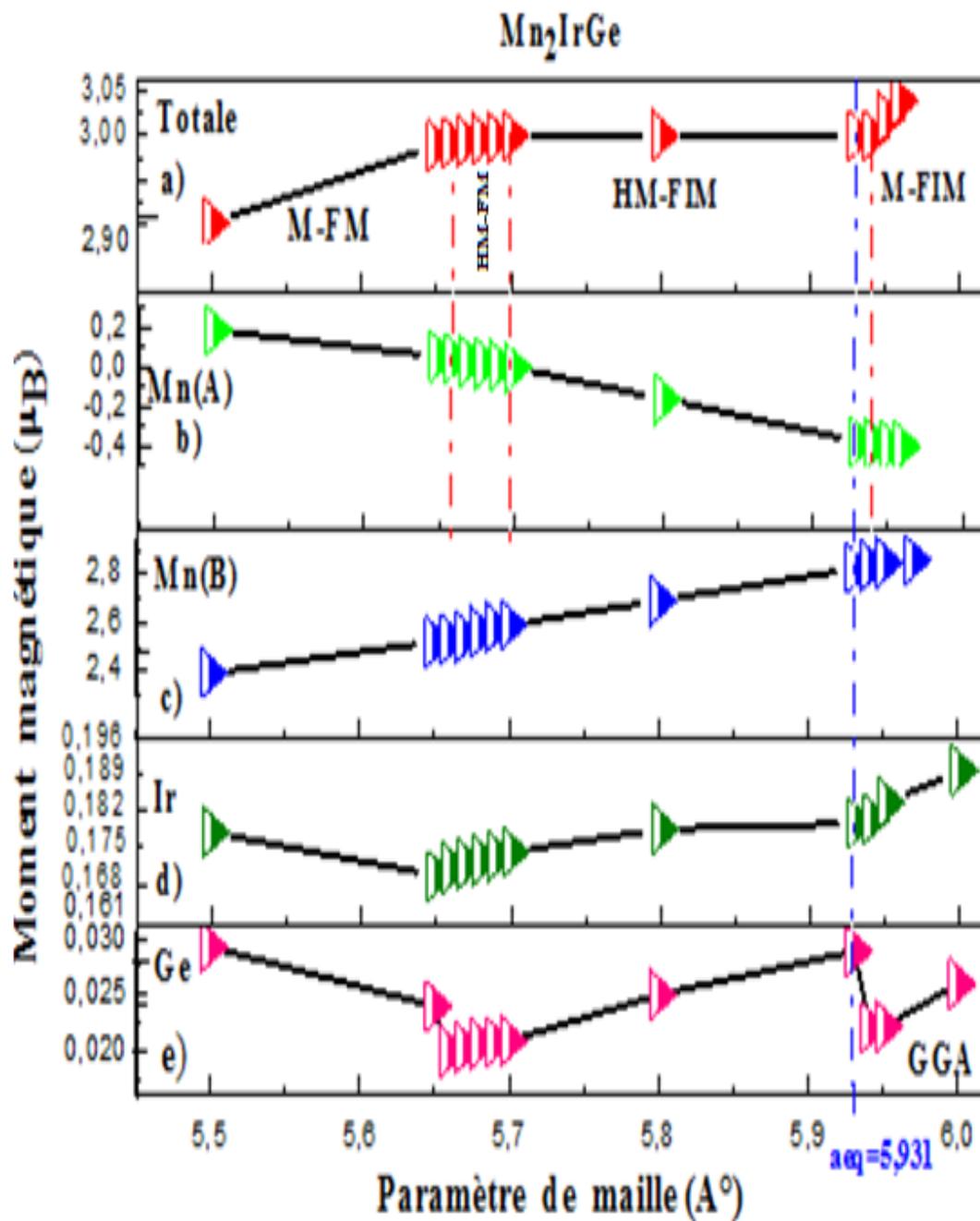


Figure III.21 : Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l'alliage de Mn₂IrGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d'équilibre.

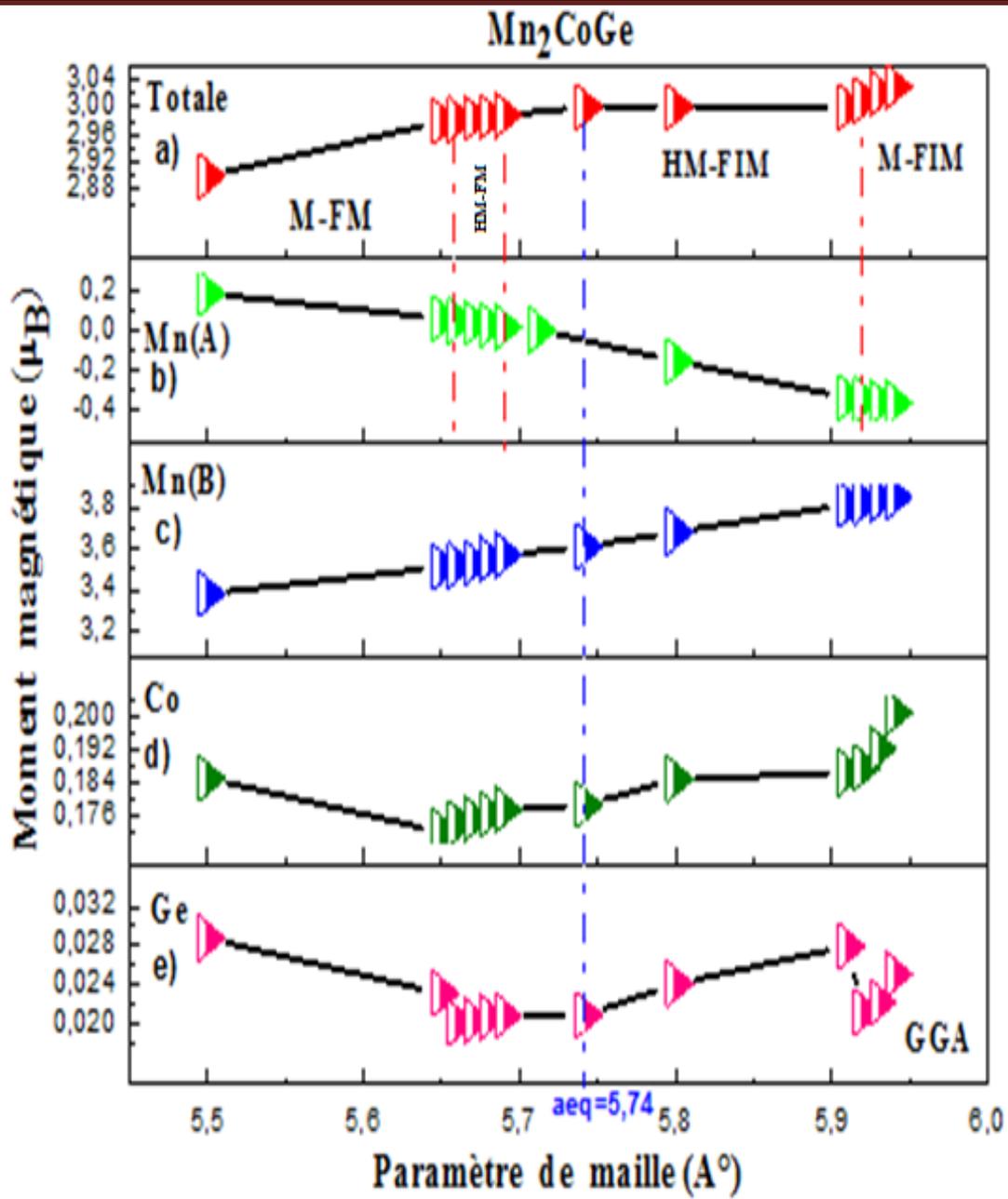


Figure III.22 : Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l’alliage de Mn₂CoGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d’équilibre.

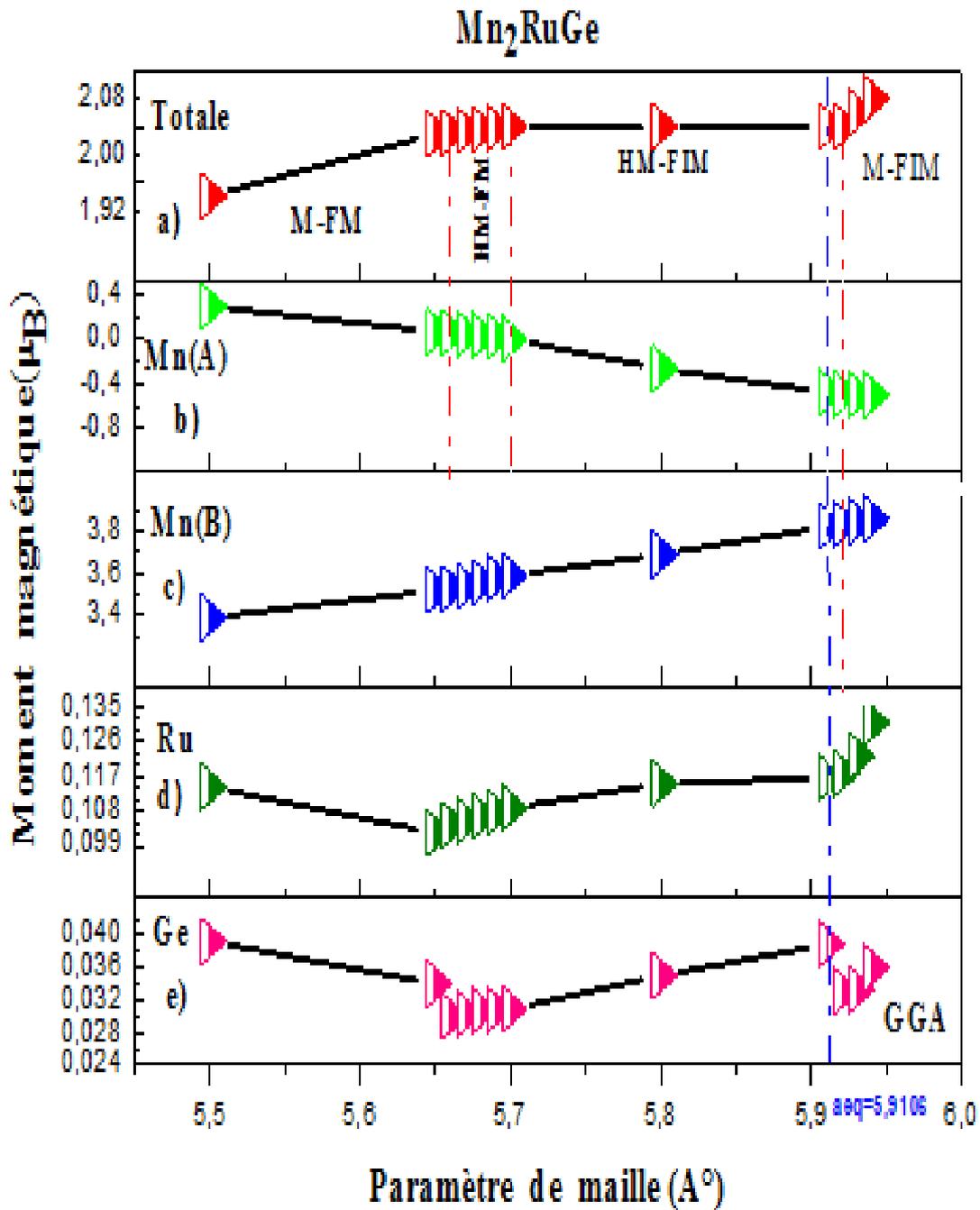


Figure III.23 : Les moments magnétiques totaux et atomiques calculés de l'alliage de Mn₂RuGe full-Heusler en fonction de la constante de réseau, la ligne verticale bleue en pointillés indique la constante de réseau d'équilibre.

Nous pouvons voir sur les **figures.III. (21a, 22a, 23a)** que le moment magnétique total garde sa valeur entière sur l'intervalle [5.66- 5.95] Å pour Mn₂IrGe, et entre [5.67-5.92] Å pour Mn₂CoGe et [5.66-5.92] Å pour Mn₂RuGe, ainsi le comportement HM a été préservé pour ces trois matériaux. Au-delà de ces intervalles, la valeur du moment magnétique total n'est plus constante.

- D'autre part, à partir des **figures.III.21, 22,23 (c, d, e)**, il a été noté une variation croissante des moments Mn(B), Ir, Co, Ru et Ge sur les précédents intervalles du paramètres de réseau pour les matériaux Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe, respectivement.

- Les courbes de variation des moments magnétiques de Mn (A) en fonction de a , illustrées sur les **figures.III. (21b, 22b, 23b)**, montrent une diminution du moment en fonction des valeurs croissantes du paramètre de réseau. Pour les trois matériaux le moment magnétique de Mn (A) change de signe et devient négatif au-delà de 5.65 Å.

Quatre comportements magnétiques distincts sont ensuite détectés pour les trois matériaux Mn₂IrGe, Mn₂CoGe et Mn₂RuGe.

Les quatre domaines sont délimités sur les **figures III. (21a, III.22a, III.23a)**:

Sur l'intervalle [5.5-5,65] Å pour Mn₂IrGe et [5,5-5,66] Å pour Mn₂CoGe et entre [5,5-5,65] Å pour Mn₂RuGe, respectivement :

Les moments magnétiques Mn (A, B) sont parallèles et un moment magnétique total non entier d'où un comportement FM-M (Ferromagnétique Métallique).

-Sur l'intervalle [5,65-5,7] Å pour Mn₂IrGe et [5,66-5,69] Å pour Mn₂CoGe et entre [5,65-5,7] Å pour Mn₂RuGe, respectivement : Les moments magnétiques Mn(A,B) sont parallèles et un moment magnétique total entier d'où un comportement FM-HM (Ferromagnétique demi-métalliques)

-Sur l'intervalle [5,7-5,95] Å pour Mn₂IrGe et [5,69-5,92] Å pour Mn₂CoGe et entre [5,7-5,92] Å pour Mn₂RuGe : Les moments magnétiques Mn (A, B) sont antiparallèles et un grand nombre de moments magnétiques totaux d'un comportement FIM-HM (Ferrimagnétique demi-métalliques)

-Sur l'intervalle [5,96-5,99] Å pour Mn₂IrGe et [5,93-5,95] Å pour Mn₂CoGe et entre [5,93-5,94] Å pour Mn₂RuGe : Les moments magnétiques totaux non entiers résultant du comportement FIM-M (Ferrimagnétique Métallique).

Le moment magnétique total trouvé au paramètre de réseau d'équilibre, vérifie de manière rigoureuse la formule Pauling-Slater **[89-90]** (chapitre I.6).

L'alliage Mn₂IrGe on compte un nombre total d'électrons de valence égale à 27 électrons (7 électrons*2 pour Mn (A,B) conjointement ,9 électrons pour le Ir et 4 électrons pour Ge) donc

$M_{tot} = 27 - 24 = 3\mu_B$, qui est la valeur que nous avons trouvé pour le moment magnétique total.

Le Mn_2CoGe on compte un nombre total d'électrons de valence égale à 27 électrons (7 électrons*2 pour Mn(A,B) conjointement ,9 électrons pour le Co et 4 électrons pour Ge) donc

$M_{tot} = 27 - 24 = 3\mu_B$, qui est la valeur que nous avons trouvé pour le moment magnétique total.

Le Mn_2RuGe compte un nombre d'électrons de valence total égale à 26 (7 électrons*2 pour Mn(A,B) conjointement ,8 électrons pour le Ru et 4 électrons pour Ge), par conséquent $M_{tot} = 26 - 24 = 2\mu_B$ valeur trouvée pour le moment magnétique total. Ainsi la règle de Slater-Pauling est parfaitement respectée. Cela garanti la demi-métallicité des trois full-Heusler étudiés et vérifie encore une fois nos résultats, il espère que ces résultats contribueront au développement des résultats expérimentaux pour ces composés.

III.7. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques nous fournissent des informations très importantes sur la stabilité des matériaux, pour cela nous avons effectué un calcul de l'énergie libre de Gibbs :

$$G = E + PV - ST \quad (III.23)$$

Puisque les calculs sont effectués à $T = 0$ K , l'énergie libre de Gibbs devient égale à l'enthalpie de formation H ou l'énergie de formation du matériau.

L'enthalpie de formation devient [91] :

$$H = E + P \quad (III.24)$$

À pression constante P, l'enthalpie de formation d'un matériau est égale à l'énergie de cohésion qui reflète la force qui lie les atomes entre eux à l'état solide .En d'autres termes, c'est une énergie nécessaire pour les désassembler en ses parties constituantes. L'importance de cette énergie réside dans le fait qu'elle représente l'énergie de l'état fondamental elle est calculée en utilisant la relation suivante :

$$\Delta H_f = E_{Tot} - E_x \quad (III.25)$$

Avec E_{Tot} l'énergie totale du matériau, l'énergie de chaque atome constituant ce matériau pour un matériau constitué de différents types d'atomes, l'enthalpie de formation peut être obtenue par le calcul de l'énergie totale qui peut être calculé en utilisant la relation suivante [92] :

Nos calculs montrent que les valeurs de l'enthalpie de formation ΔH_f sont négatifs ; ces valeurs garantissent l'existence de la stabilité thermodynamique de nos composés dans la structure XA, mais aucune des données théoriques ou expérimentales n'est disponible pour la comparaison (Mn_2IrGe , Mn_2CoGe , Mn_2RuGe).

Tableau III.7 : Le rapport V/V_0 , module de compressibilité B(GPa), le coefficient dilatation α ($10^5/K$), capacité thermique C_v , température de Debye (K), entropie S (J/mol K).

		V/V_0	B(GPa)	$\alpha(\text{Alpha})$	C_v	θ_D	S
Mn₂IrGe	Notre calcul	7.09	218.25	3.75	85.36	596.17	84.832
Mn₂CoGe	Notre calcul	6.86	188.36	3.5	76.62	486.56	70.753
Mn₂RuGe	Notre calcul	7.05	188.59	4.45	79.76	452.47	77.562

Nous avons étudié la variation du paramètre de réseau, capacité thermique et entropie sous l'effet de température ambiante T (K°) et sous l'effet de la pression P (GPa) hydrostatique à l'aide du modèle de Debye [93] ; ce modèle est bien connu pour son succès et fournit des résultats très efficaces [94,95]. En utilisant le modèle Debye, la fonction Gibbs est un moyen indispensable pour étudier toute autre quantité liée, il est donné par [96,97]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + Avib[\theta_D(V); T] \quad (\text{III.26})$$

Parmi eux : P est la pression hydrostatique appliquée, V est le volume de l'unité cellule à une pression et une température données, E(V) est l'énergie du volume unitaire, Avib est l'énergie libre vibratoire de Helmholtz et (θ_D) est la température de Debye par une unité de volume donné [97] :

$$Avib(\theta, V) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\text{Ln}(1 - e^{-\theta/T}) - D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{III.27})$$

$$\theta_D = \frac{h}{K} \left[6\pi^2 V^{1/2} \rho(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \right] \quad (\text{III.28})$$

B_s est le module adiabatique, qui est estimé par la compressibilité statique :

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2E}{d^2V} \quad (\text{III.29})$$

Par conséquent, minimiser la fonction de Gibbs hors d'équilibre $G^*(V; P; T)$ par rapport à la variable de volume unitaire de la cellule à constante, la pression et la température mènent à 0 selon les indications suivantes:

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.30})$$

$$C_v = 3nK \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.31})$$

Le coefficient de dilatation thermique α est donné par [97] :

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V} \quad (\text{III.32})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen [98] :

$$\gamma = -\frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.33})$$

L'entropie S a été calculée en appliquant la relation suivante [98] :

$$S_V = nK_B \left[4 D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - 3 \text{Ln} \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) \right] \quad (\text{III.34})$$

Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye [99], nous pouvons calculer les grandeurs thermodynamiques des alliages Mn_2YGe ($\text{Y} = \text{Ir}, \text{Co}, \text{Ru}$) full-Heusler. Dans cette étude nous présenterons et discuterons les résultats obtenus concernant l'évolution en fonction de la température jusqu'à 1000 K ; l'effet de pression a été étudié dans la gamme de 0 à 5 GPa.

III.7.1. Influence de la température sur le volume normalisé

Les figures III. (24,25 ,26) présentent les variations des rapports V/V_0 et de température à différentes pressions (0.1.2.3.4.5 GPa) des alliages Heusler Mn_2YGe ($\text{Y} = \text{Ir}, \text{Co}, \text{Ru}$) dans la phase la plus stable . Le rapport V/V_0 varie légèrement avec l'augmentation de la température lorsque T est inférieur à 100 K, quand T est supérieur à 100 K, le rapport V/V_0 augmente de manière approximativement linéaire ; nous pouvons voir que le rapport V/V_0 augmente avec l'augmentation de la température.

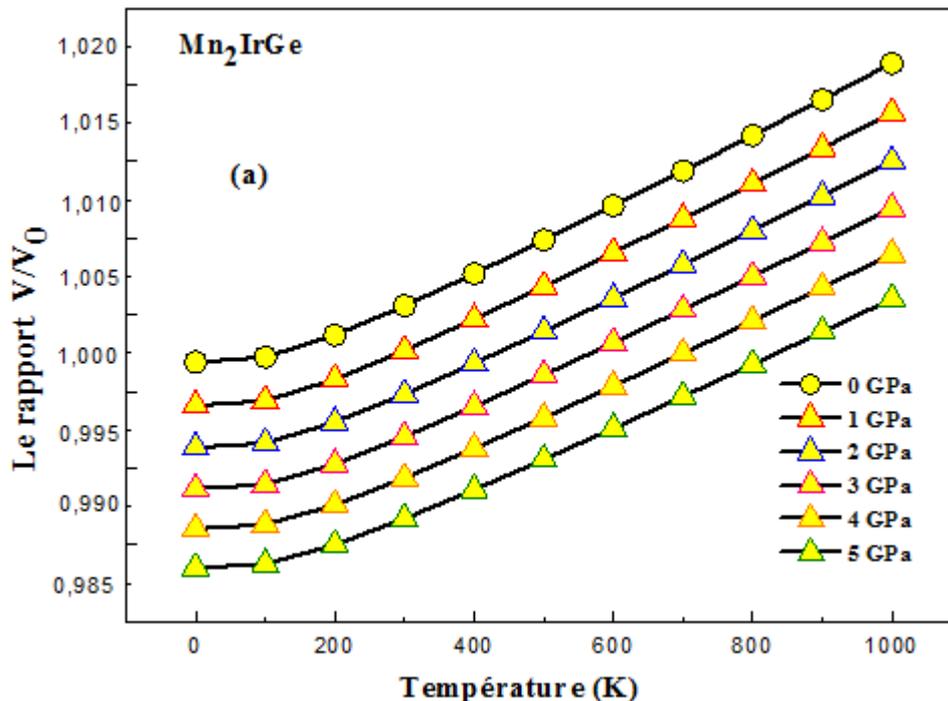


Figure III.24: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4,5 GPa), pour Mn_2IrGe full-Heusler

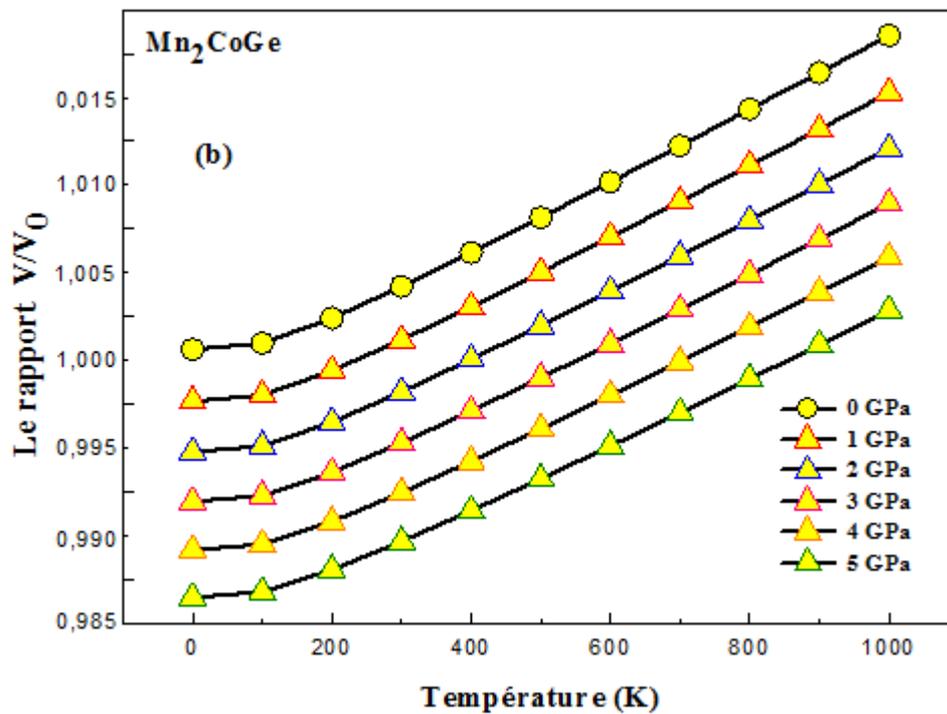


Figure III.25: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa), pour Mn_2CoGe full-Heusler

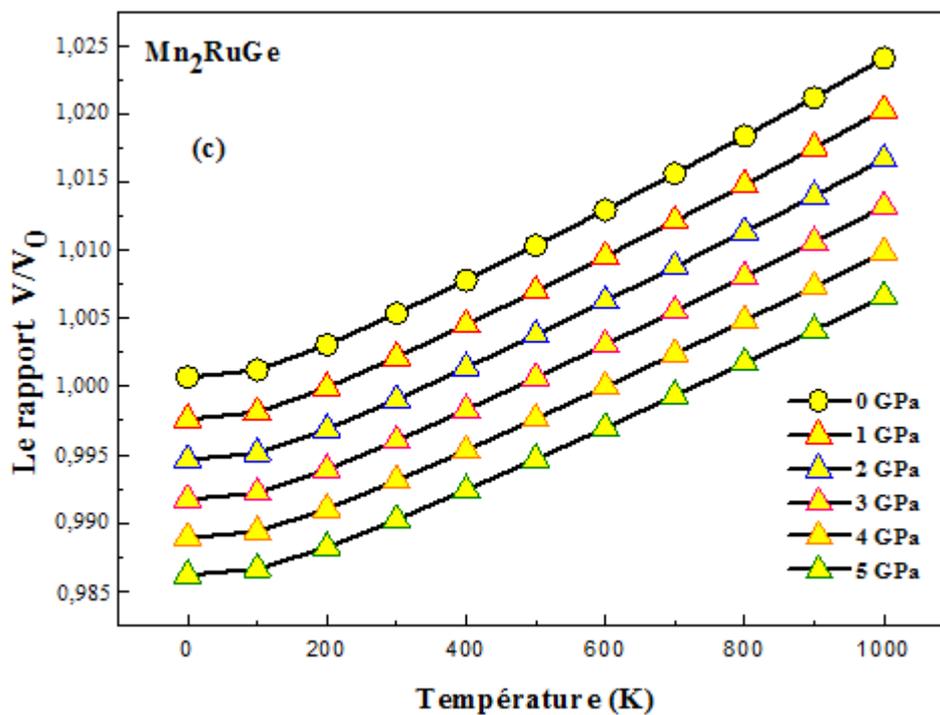


Figure III.26: Variation du volume normalisé V/V_0 en fonction de la température à différentes pressions (0, 1, 2, 3, 4, 5 GPa), pour Mn_2RuGe full-Heusler

III.7.2. Influence de la température sur le module de compressibilité

L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température dans la gamme de 0 à 1000 K à différentes pressions (0.1.2.3.4.5 GPa) est exhibée dans les **figures.III. (27, 28, 29)**. Pour les températures $T \geq 100$ K le module de compressibilité B décroît linéairement avec l'augmentation de la température (voir les **figures.III. (27a, 28b, 29c)**). Ceci s'explique par l'augmentation du volume des matériaux étudiés résultant de l'augmentation de la température. Par conséquent, la proportionnalité inverse entre B et V vérifie $B \propto V^{-1}$ (voir **tableau.III.1**) et ainsi $B \propto T^{-1}$.

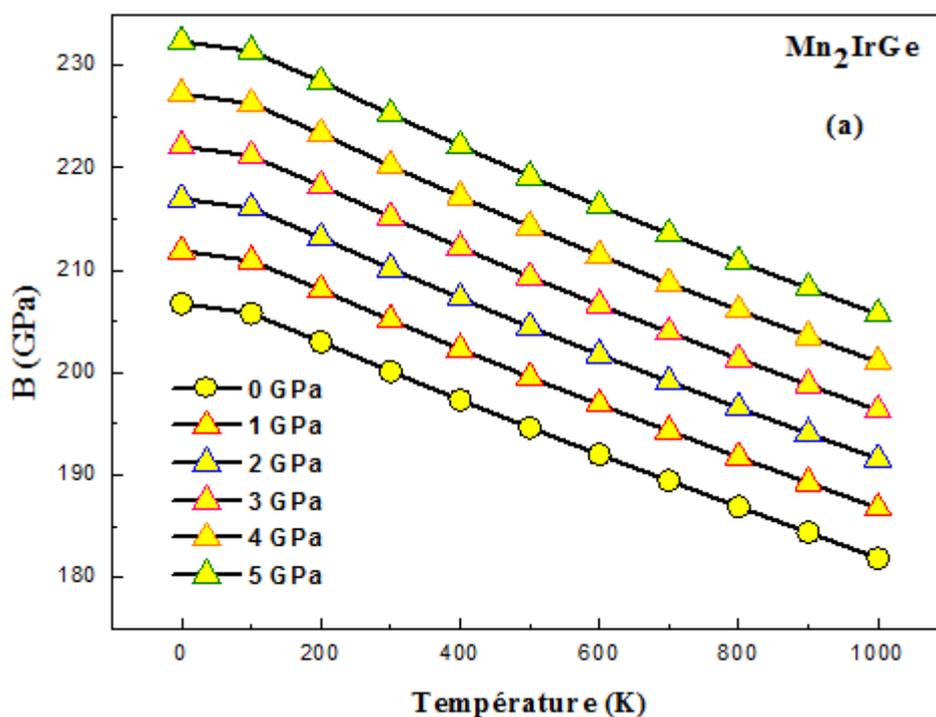


Figure III.27: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2IrGe .

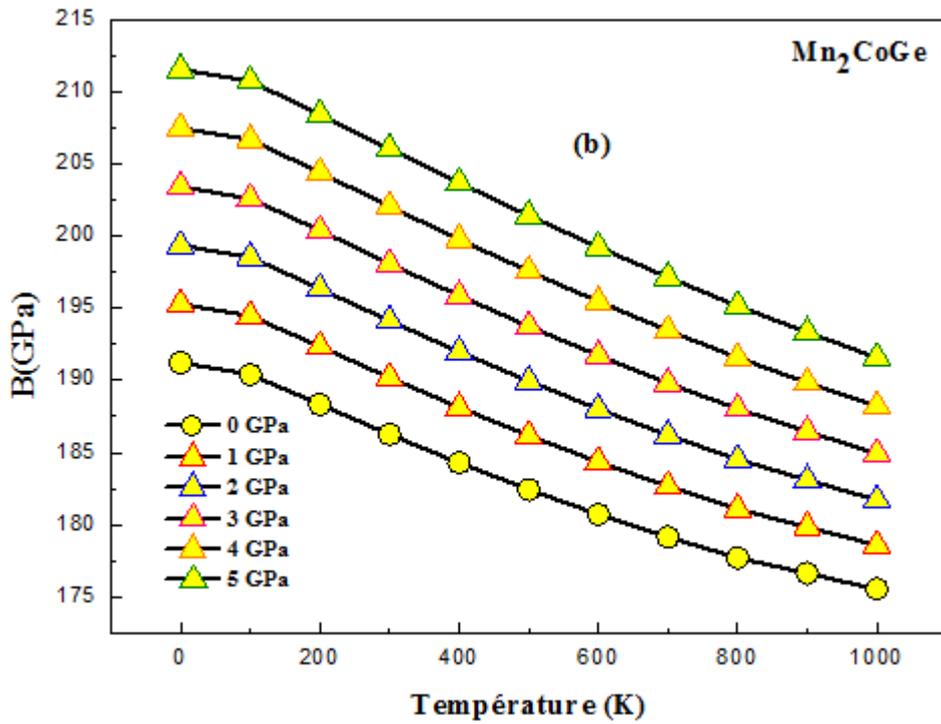


Figure III.28: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2CoGe .

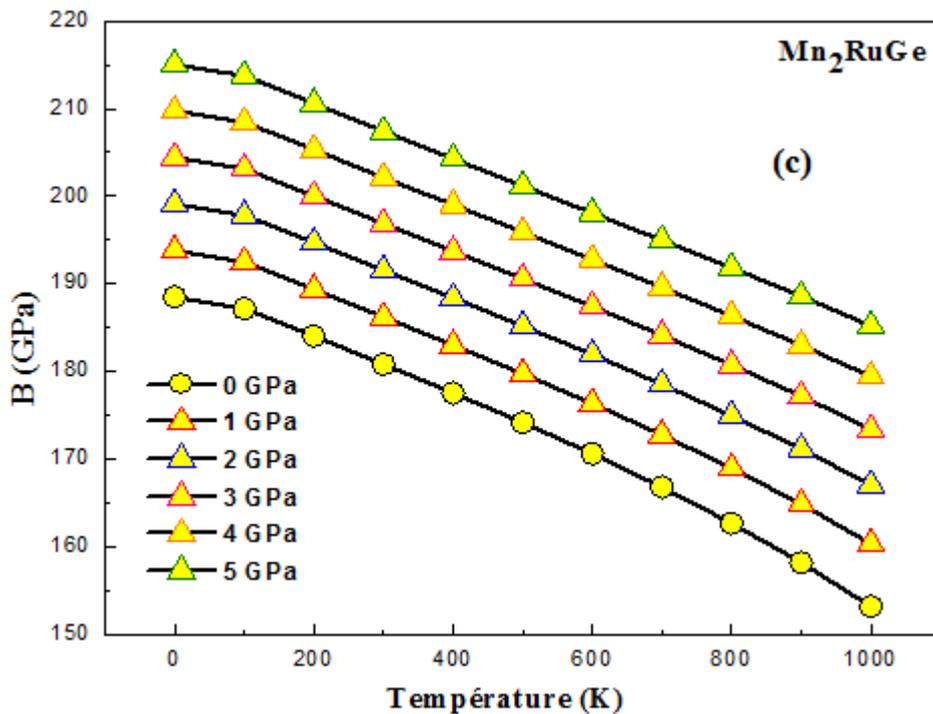


Figure III.29: Module de compressibilité B en fonction de la température aux différentes pressions pour Mn_2RuGe .

III.7.3. Influence de la température sur le module de la dilatation thermique

La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour les trois alliages Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) est schématisée sur les **figures.III.(30a,31b, 32c)** respectivement ; les figures montrent un comportement identique pour le coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température dans les trois cas Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe . Il s'avère que α dépend à la fois de la température et de la pression, α augmenté plus rapidement à la température à pression nulle ; à haute pression et haute température α tend vers une valeur constante. Dans d'autres cas, nous constatons qu'à une pression donnée, α augmenté très rapidement en fonction de la température comprise entre 0 et 100 K. De plus au-delà de 100 K, la variation de la dilatation thermique en température, l'approche progressive de la variation linéaire et du taux de leur croissance deviennent modérées. Ce qui signifie que la dépendance de la température pour α est faible à haute température. À 100 K et à 0 GPa, le coefficient de dilatation thermique prend les valeurs $2,56 \times 10^5$, $2,615 \times 10^5$, $3 \times 10^5 K^{-1}$ respectivement pour les trois full-Heusler.

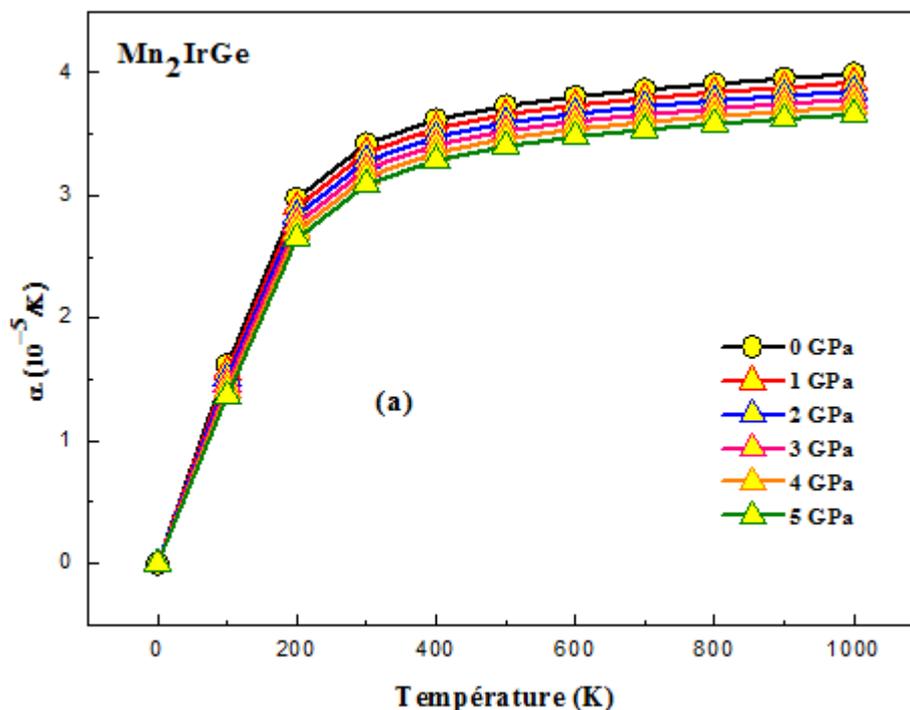


Figure.III.30 : La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn_2IrGe .

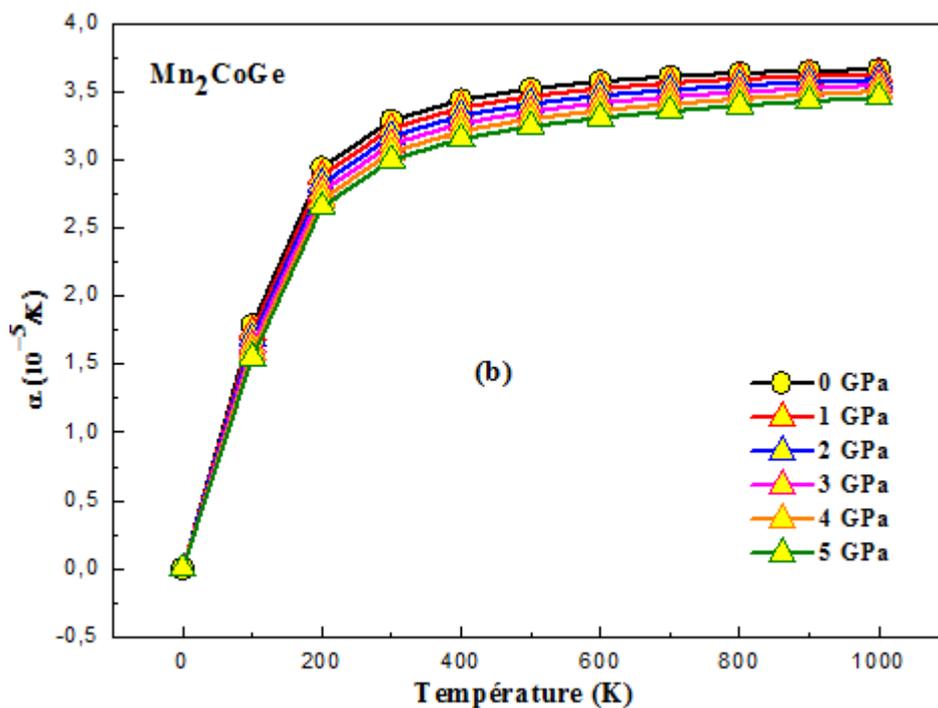


Figure.III.31 : La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn_2CoGe .

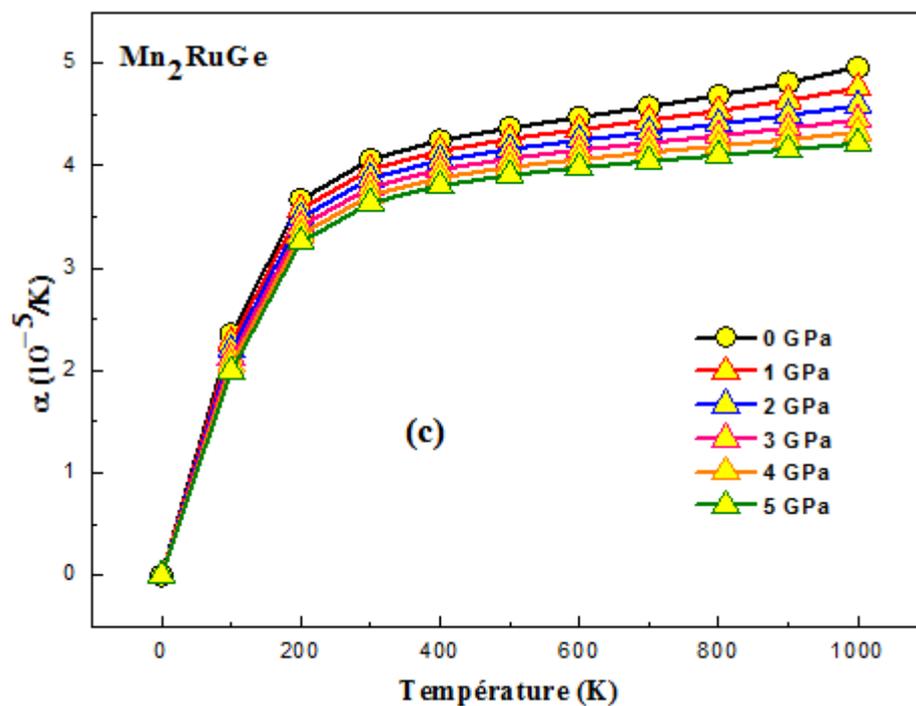


Figure.III.32 : La variation du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température pour l'alliage Mn_2RuGe .

III.7.4. Influence de la température sur les capacités calorifiques

La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa est illustrée aux **figures.III.(33a,34b,35c)** pour la série Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$). Il semble que C_v présente le même comportement sous pression et température pour les trois matériaux. A basse température, C_v augmente rapidement avec T , C_v et vérifié la loi dans T^3 ; par contre, à température élevée, il augmente lentement et tend vers les limites de petit et Dulong [100]. Il a été constaté que pour $T < 400$ K, C_v dépend à la fois de la température et de la pression : Mn_2YGe avec ($Y=Ir,Co,Ru$).

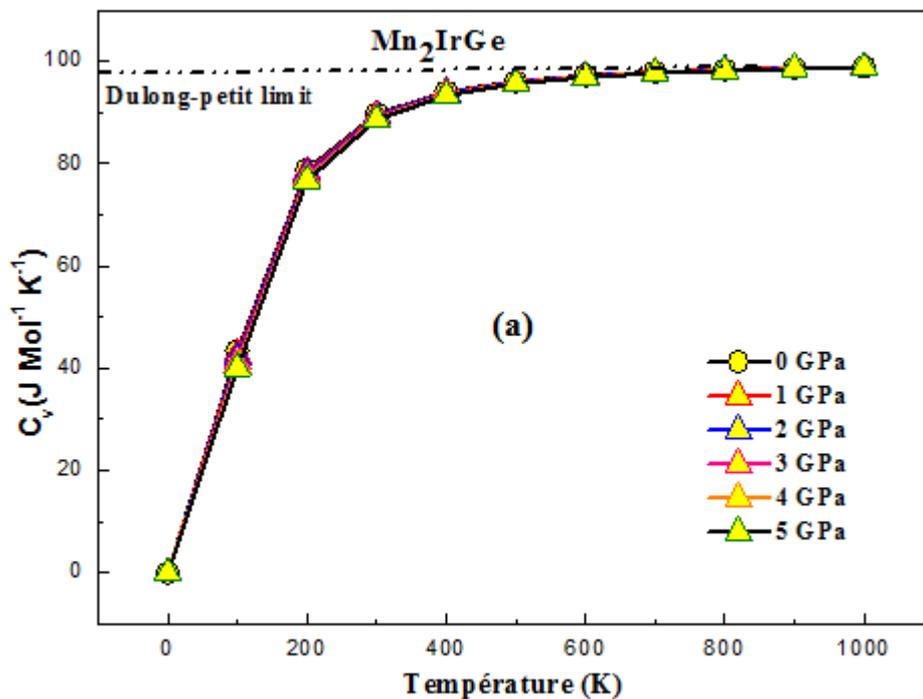


Figure.III.33 : La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn_2IrGe à la phase la plus stable.

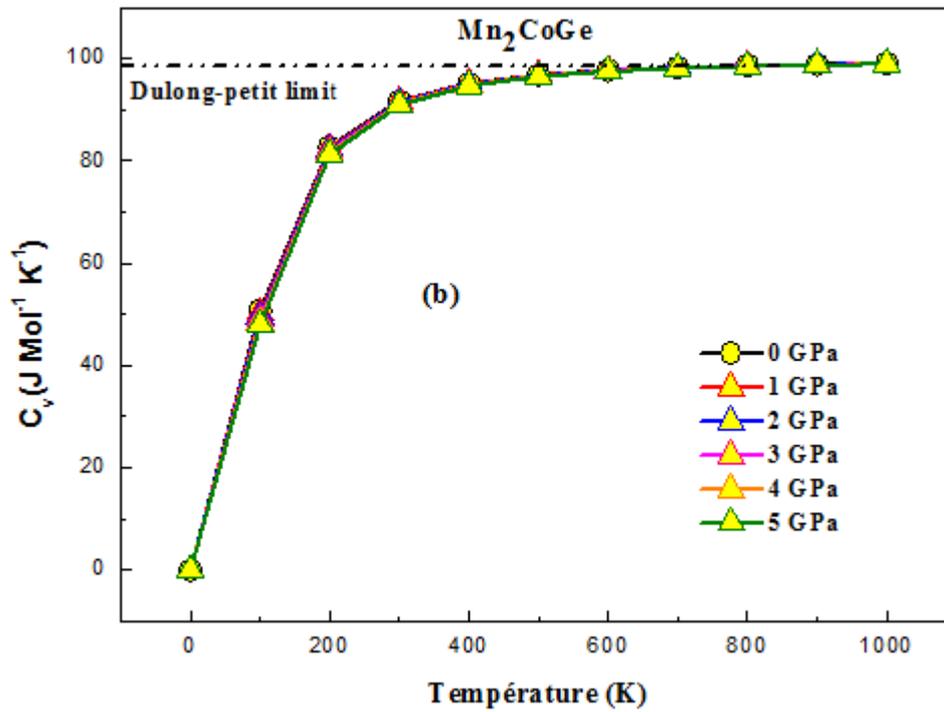


Figure.III.34 : La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn_2CoGe à la phase la plus stable.

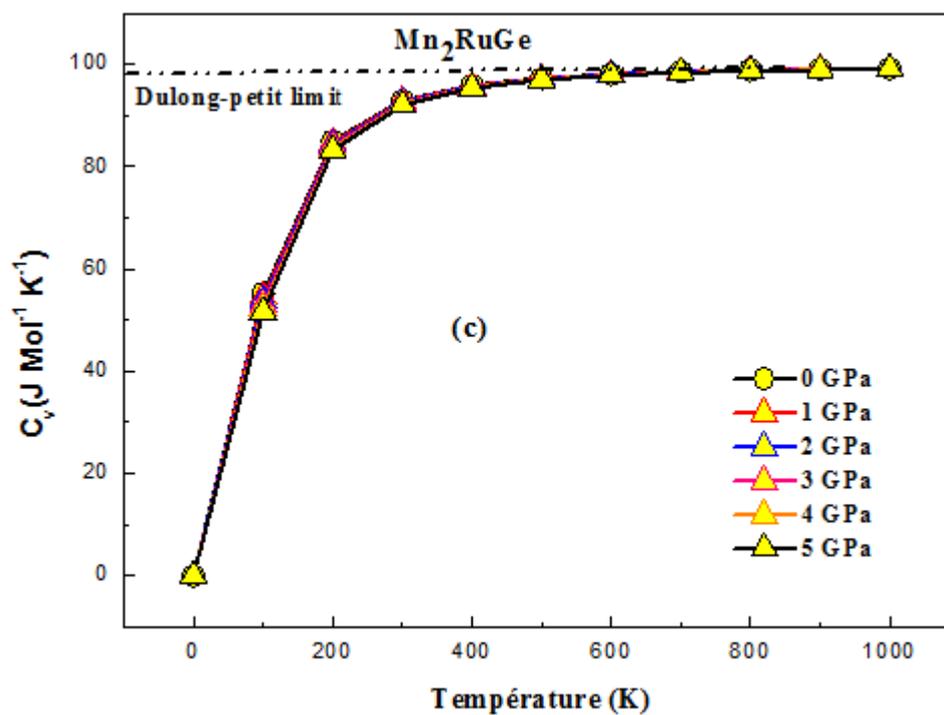


Figure.III.35 : La variation de la capacité calorifique à volume constant C_v en fonction de la température à 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa pour Mn_2RuGe à la phase la plus stable.

III.7.5. Influence de la température sur la température de Debye

Nous montrons dans les **figures.III. (36, 37,38)** la variation de température de Debye en fonction de la température et de la pression. Pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sur les **figures.III.(36a,37b,38c)**, elle n'a été trouvée que pour différentes valeurs de pression ; la température de Debye est quasi-constante entre 0 et 200 K et décroît linéairement avec la température lorsqu'elle dépasse 200 K . D'autre part, nous constatons que le θ_D augmente avec l'augmentation de la pression dans l'intervalle 0, 1, 2, 3,4 et 5 GPa. Cependant à 300 K et 0 GPa, nous trouvons les valeurs suivantes pour θ_D :400 K ,420K et 430 K pour Mn_2YGe (Y= Ir,Co,Ru) respectivement nous savons que les matériaux durs ont une température de Debye élevée .

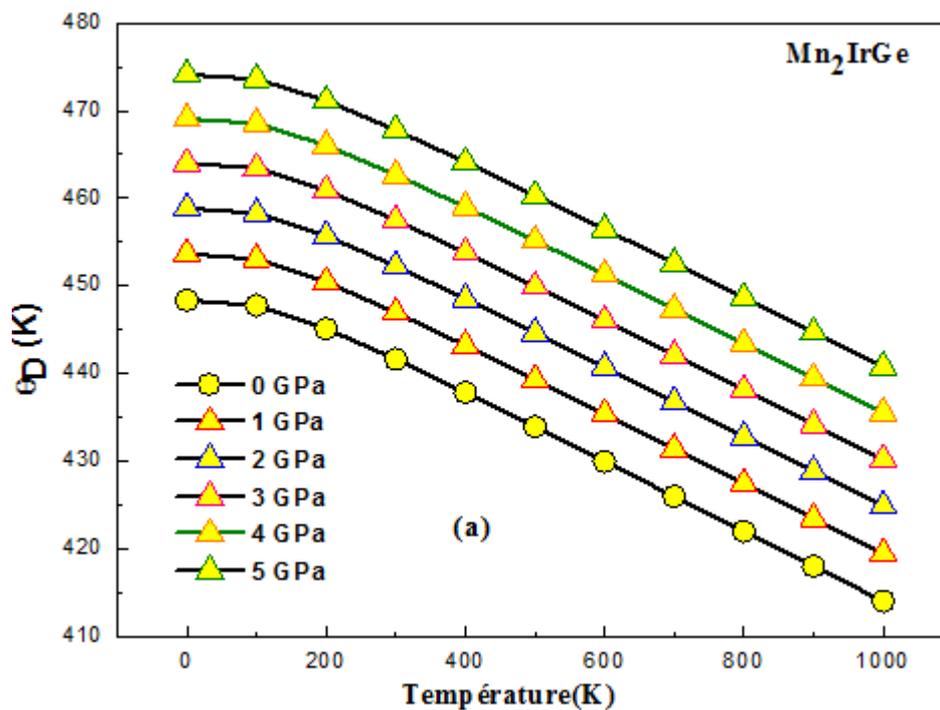


Figure.III.36: La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn_2IrGe .

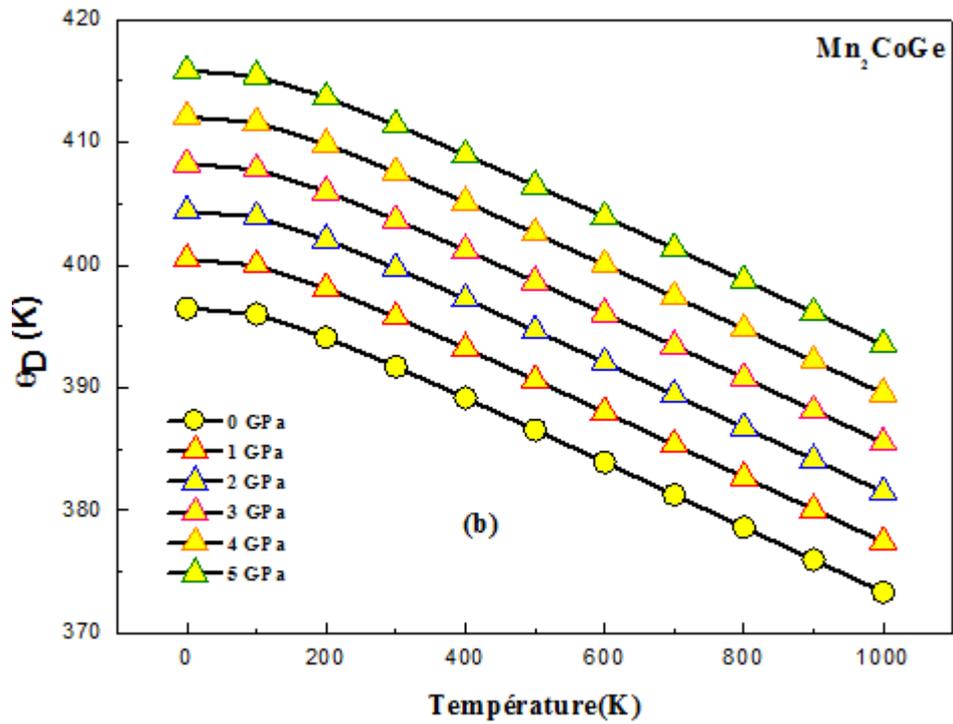


Figure.III.37: La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn₂CoGe.

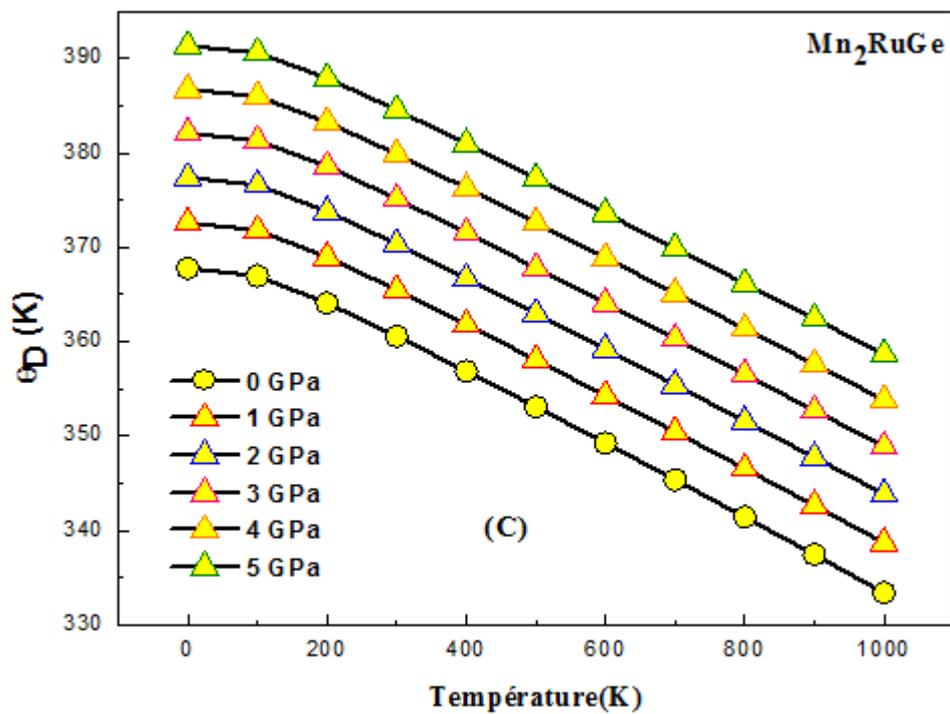


Figure.III.38: La variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour Mn₂RuGe.

III.7.6. Influence de la température sur l'entropie S

Les figures.III.(39,40,41) montrent respectivement la variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K et des différentes pressions. Selon les résultats figures. III. (39a, 40 b, 41c) obtenus, nous avons constaté une augmentation de l'entropie en fonction de la température, mais la variation croissante des valeurs de la pression ne l'affecte pas.

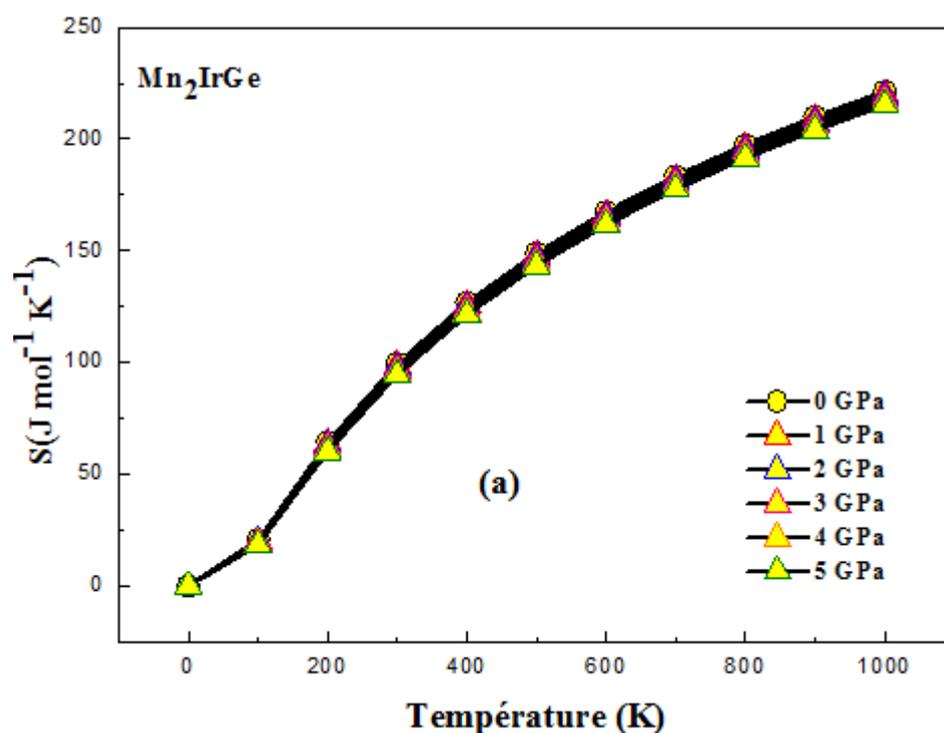


Figure.III.39 : La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2IrGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.

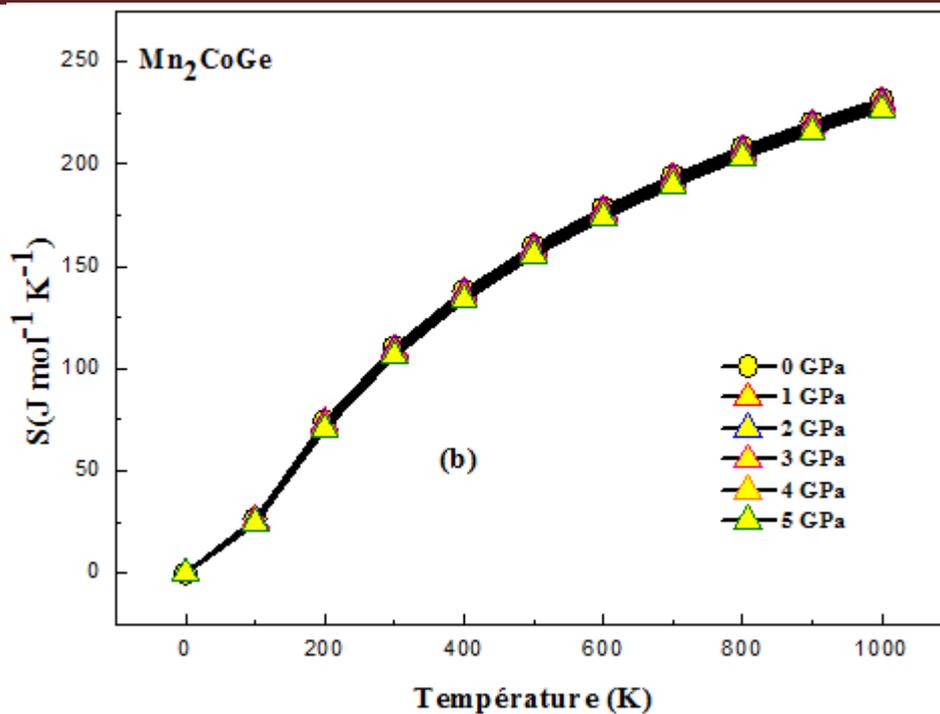


Figure.III.40 : La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2CoGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.

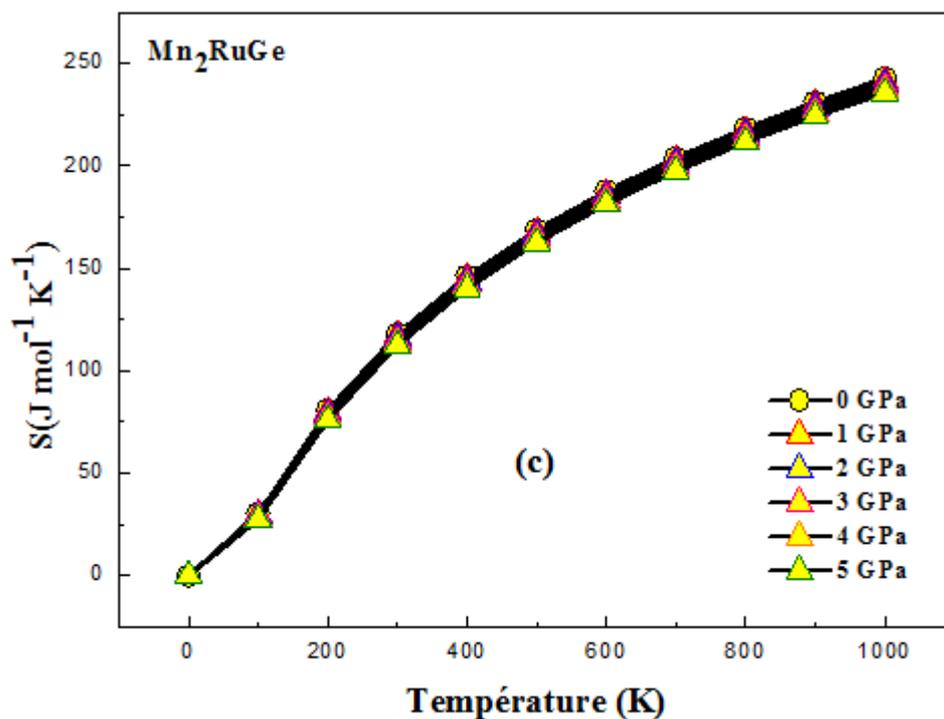


Figure.III.41 : La variation du paramètre de l'entropie S des composés Mn_2RuGe sous l'effet d'une température comprise entre 0 et 1000 K.

III.8. Conclusion

Cette étude théorique réalisée à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité basée sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW), au sein d'une approximation généralisée à gradient, nous a permis de déterminer les propriétés physico-chimiques des alliages Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) full-Heusler. L'étude des propriétés structurales a révélé que les composés Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) sont plus stables de manière énergétique dans l'état ferromagnétique du type $CuHg_2Ti$. Propriétés mécaniques classées les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$) dans la catégorie de matériaux ductiles est anisotrope. Les propriétés magnétiques et électroniques révèlent que les composés Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) présentent un comportement HM-FIM à l'état d'équilibre. La variation de la pression hydrostatique influence le comportement magnétique de ces matériaux. Enfin, les propriétés thermodynamiques sur la base du modèle de Debye quasi-harmonique. Les propriétés thermodynamiques des composés Heusler Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) prouvent la stabilité chimique de ces matériaux .

La détermination de toutes ces propriétés nous donne l'espoir d'une utilisation prometteuse des alliages Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) pour les applications industrielles dans le domaine de la spintronique.

Références bibliographiques du troisième chapitre:

- [1] De Groot RA, Mueller FM, van Engen PG, Buschow KHJ, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys Rev Lett* 50(25)(1983)2024-2027, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [2] Kübler J, Williams AR, Sommers CB, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys Rev B* 28(4)(1983) 1745-1755, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1745>
- [3] Kato H, Okuda T, Okimoto Y, Tomioka Y, Oikawa K, Kamiyama T, Tokura Y, Structural and electronic properties of the ordered double perovskites A_2MReO_6 ($A=Sr,Ca$; $M=Mg,Sc,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Zn$), *Phys Rev B: Condens Matter* 69(18)(2004)184412-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.184412>
- [4] Stroppa A, Picozzi S, Continenza A, Freeman A, Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors, *Phys Rev B: Condens Matter* 68(15)(2003) 155203-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155203>
- [5] Soulen Jr RJ, Bayers JM, et al, Measuring the Spin Polarization of a Metal with a Superconducting Point Contact, *Science* 282(5386)(1998)85–88, <https://doi.org/10.1126/science.282.5386.85>
- [6] Schwarz K, CrO₂ predicted as a half-metallic ferromagnet, *J Phys F: Metal Phys* 16(9)(1986) L211-L215, <https://doi.org/10.1088/0305-4608/16/9/002>
- [7] Miura Y, Nagao K, Shirai M, Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $Co_2(Cr_{1-x}Fe_x)Al$: A first-principles study, *Phys Rev B: Condens Matter* 69(14)(2004) 144413-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144413>
- [8] Galanakis I, Dederichs P, Papanikolaou N, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys Rev B: Condens Matter* 66(17)(2002) 174429-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>
- [9] Hichour M, Rached D, Khenata R, Rabah R, Merabet M, Reshak AH, Bin Omran S, Ahmed R, Theoretical investigations of NiTiSn and CoVSn compounds, *J Phys Chem Solids* 73(8)(2012) 975–981, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2012.03.014>

- [10] Winterlik J et al , Design Scheme of New Tetragonal Heusler Compounds for Spin-Transfer Torque Applications and its Experimental Realization ,Adv Materials 24(47) (2012)6283-6287 , <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201201879>
- [11] Slonczewski JC ,Current-driven excitation of magnetic multilayers ,JMagnMagn Materials 159(1996) L1-L7 , <http://dx.doi.org/10.1016/0304-8853%2896%2900062-5>
- [12] Balke B, Fecher GH, Winterlik J and Felser C , Mn_3Ga , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications, ApplPhysLett 90(15)(2007)152504-1, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2722206>
- [13]Wu Feng et al , Epitaxial Mn 2.5 Ga thin films with giant perpendicular magnetic anisotropy for spintronic devices , ApplPhysLett 94(12) (2009)122503-1, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3108085>
- [14] Ishida Shoji ,Asano Setsuro, Ishida Junji, Band structures and Hyperfine Fields of Heusler Alloys ,J PhysSocJpn 53(8) (1984)2718-2725 , <https://doi.org/10.1143/JPSJ.53.2718>
- [15] Itoh Hiroshi ,NakamichiTakuro ,Yamaguchi Yasuo, KazamaNoriaki ,Neutron Diffraction Study of Heusler Type Alloy $Mn_{0.47}V_{0.28}Al_{0.25}$, TransJpnInstMet24(5) (1983)265-271, <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.24.265>
- [16] Weht R, Pickett WE, Half-metallic ferrimagnetism in Mn_2VAl , J Phys B Condens Matter 60(18)(1999) 13006-13010, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13006>
- [17] Ozdogan K, Galanakis I, Sasioglu E, Aktas B, Search for half-metallic ferrimagnetism in V-based Heusler alloys Mn_2VZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$), J Phys Condens Matter 18(10)(2006)2905-2914 ,<https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/10/013>
- [18] Luo HZ, Zhang HW, Zhu ZY, Ma L, Xu SF, Wu GH, Zhu XX, Jiang CB, Xu HB,Half-metallic properties for the Mn_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge, Sb$) Heusler alloys: A first-principles study, J Appl Phys 103(8)(2008) 083908-1, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2903057>
- [19] Liu GD, Dai XF, Liu HY, Chen JL, Li YX, Xiao G, Wu GH, Mn_2CoZ , $Z=Al,Ga, In,Si,Ge,Sn,Sb...$ compounds: Structural, electronic, and magnetic properties, Phys Rev B: Condens Matter 77(1)(2008) 014424-1 , <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014424>

- [20] Meinert M, Schmalhorst JM, Reiss G, Ab initio prediction of ferrimagnetism, exchange interactions and Curie temperatures in $Mn_2 TiZ$ Heusler compounds, *J Phys Condens Matter* 23(3)(2011) 036001-1, <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/3/036001>
- [21] Luo HZ, Liu GD, Meng FB, Wang LL, Liu EK, Wu GH, Zhu XX, Jiang CB, Slater–Pauling behavior and half-metallicity in Heusler alloys Mn_2CuZ ($Z = Ge$ and Sb), *Comput Mater Sci* 50(11) (2011)3119-3122, <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.05.037>
- [22] Blaha P , Schwarz K , Sorantin P, Trickey SB, Full-potential , linearized augmented plane wave programs for crystalline systems , *ComputPhysCommun* 59(2) (1990) 399-415, [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)90187-6)
- [23] Hohenberg P , Kohn W, Inhomogeneous electron gas , *Phys Rev* 136(3B) (1964) B864-B871 , <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [24] Hadji Tariq , Khalfoun Hfid , Rached Habib , Guermit Youcef , Azzouz-Rached Ahmed , Rached Djamel , DFT study with different exchange-correlation potentials of physical properties of the new synthesized alkali-metal based Heusler alloy , *The European Physical Journal B* 93(11)(2020)10204-5 , <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10204-5>
- [25] Saib H , Dergal S, Rached H, Dergal M, Spin gapless semiconductor behavior in d^0-d half-Heusler $CrSbSr$: Potential candidate for spintronic application , *Journal SPIN* (2020) 1-18 , <https://doi.org/10.1142/S2010324720500253>
- [26] Ouadha Ismail , Rached Habib , Azzouz-Rached Ahmed , Reggad Abderrahmane, Rached Djamel , Study of the structural , mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds $(Zr_{1-x}Ti_x)_3AlC_2$, *Computational Condensed Matter* 23(2020) e00468-1, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00468>
- [27] Rached H, Bendaoudia S, Rached D, Investigation of Iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first-principles calculation , *Materials Chemistry and Physics* 193(2017) 453–469 , <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.006>
- [28] Elahmar MH, Rached H, Rached D, Benalia S, Khenata R, Biskri ZE , & Bin Omran S , Structural stability, electronic structure and magnetic properties of the new hypothetical half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloy $CoNiMnSi$, *Materials Science-Poland* 34(1)(2016) 85–93, <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0011>.

- [29] Benkabou M, Rached H, Abdellaoui A, Rached D, Khenata R, Elahmar MH, Abidri B, Benkhetto N, Bin-Omran S, Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Ge and Si}$) via first-principle calculations, *Journal of Alloys and Compounds* 647(2015) 276–286, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.273>
- [30] Rached H, Elahmar MH, Rached D, Khenata R, Murtaza G, Bin Omran S, Ahmed WK, Structural, mechanical, electronic and magnetic properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeMnZ ($Z = \text{Si, As, Sb}$): A first-principle study, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393(2015) 165–174, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.019>.
- [31] Rached H, Rached D, Khenata R, Abidri B, Rabah M, Benkhetto N, Omran SB, A first principle study of phase stability, electronic structure and magnetic properties for $\text{Co}_{2-x}\text{Cr}_x\text{MnAl}$ Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 379(2015) 84–89, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.013>
- [32] Perdew JP, Burke Kieron, Ernzerhof Matthias, Generalized gradient approximation made simple, *Phys Rev Lett* 77(18) (1996) 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [33] Blaha P, Schwarz K, Medsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn University at Wien Austria (2001), <http://www.wien2k.at/>
- [34] Tran Fabien, Blaha Peter, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *PhysRev Lett* 102(22) (2009) 226401-1, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [35] Koller David, Tran Fabien, Blaha Peter, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys Rev B* 83(19) (2011) 195134-1, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>
- [36] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey SB, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, *ComputPhysCommun* 59(2) (1990) 399-415, [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)90187-6)
- [37] Hohenberg P, Kohn W, Inhomogeneous electron gas, *Phys Rev* 136(3B) (1964) B864-B871, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [38] Hadji Tariq, Khalfoun Hfid, Rached Habib, Guermit Youcef, Azzouz-Rached Ahmed, Rached Djamel, DFT study with different exchange-correlation potentials of physical

- properties of the new synthesized alkali-metal based Heusler alloy , The European Physical Journal B 93(11)(2020)10204-5 , <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10204-5>
- [39] Saib H , Dergal S, Rached H, Dergal M, Spin gapless semiconductor behavior in d^0-d half-Heusler CrSbSr : Potential candidate for spintronic application , Journal SPIN (2020) 1-18 , <https://doi.org/10.1142/S2010324720500253>
- [40] Ouadha Ismail , RachedHabib , Azzouz-Rached Ahmed , ReggadAbderrahmane, Rached Djamel , Study of the structural , mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds $(\text{Zr}_{1-x}\text{Tix})_3\text{AlC}_2$, Computational Condensed Matter 23(2020) e00468-1, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00468>
- [41] Rached H, Bendaoudia S, Rached D, Investigation of Iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first-principles calculation ,Materials Chemistry and Physics 193(2017) 453–469 , <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.006>
- [42] Elahmar MH, Rached H, Rached D, Benalia S, Khenata R, Biskri ZE , & Bin Omran S ,Structural stability, electronic structure and magnetic properties of the new hypothetical half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloy CoNiMnSi , Materials Science-Poland 34(1)(2016) 85–93, <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0011>
- [43] Benkabou M , Rached H, Abdellaoui A, Rached D, Khenata R, Elahmar MH, Abidri B, Benkhattou N , Bin-Omran S, Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ ($Z = \text{Al, Ga, Ge and Si}$) via first-principle calculations , Journal of Alloys and Compounds 647(2015) 276–286, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.273>
- [44] Rached H, Elahmar MH, Rached D , Khenata R , Murtaza G, Bin Omran S, Ahmed WK, Structural , mechanical, electronic and magnetic properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeMnZ ($Z=\text{Si, As, Sb}$): A first-principle study, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 393(2015) 165–174, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.019>
- [45] Rached H , Rached D , Khenata R, Abidri B, Rabah M, Benkhattou N, Omran SB, A first principle study of phase stability , electronic structure and magnetic properties for $\text{Co}_{2-x}\text{Cr}_x\text{MnAl}$ Heusler alloys ,Journal of Magnetism and Magnetic Materials 379(2015) 84–89 , <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.013>

- [46] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Tricky SB, FULL-POTENTIAL, LINEARIZED AUGMENTED PLANE WAVE PROGRAMS FOR CRYSTALLINE SYSTEMS, *Comput Phys Commun* 59(2)(1990)399 -415, [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)90187-6)
- [47] Perdew P, Burke S and Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys Rev Lett* **77(18)(1996)** 3865-3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [48] Tran F, Blaha P, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Physical review letters* **102(22)(2009)** 226401-1, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [49] Becke AD, Roussel M, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, *Physical Review A* **39 (8)(1989)**3761-3767, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>
- [50] Becke AD, Johnson ER, A simple effective potential for exchange, *J Ch Phys* 124(22)(2006)221101-1, <http://dx.doi.org/10.1063/1.2213970>
- [51] Monkhorst HJ, Pack JD, Special points for Brillouin-zone integrations*, *Phys Rev B* 13(12) (1976) 5188-5129, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>
- [52] Blanco MA, Martín Pendás A, Francisco E, Recio JM and Franco R, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃, *J Molec Struct Theochem* **368(1996)**245-255, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)90571-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)90571-0)
- [53] Flórez M, Recio JM, Francisco E, Blanco MA and Martín Pendás A, First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides, *Phys Rev B* **66(14)(2002)**144112-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>
- [54] Murnaghan FD, THE COMPRESSIBILITY OF MEDIA UNDER EXTREME PRESSURES, *Proc Nat Acad Sci USA* 30(9)(1944)244-247, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
- [55] Yang L, Liu B, Meng F, Liu H, Luo H, Liu E, Wang W and Wu G, Magnetic properties of Heusler alloy Mn₂RuGe and Mn₂RuGa ribbons, *Phys Rev* 379 (2015)1-5, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.001>
- [56] Liu GD, Dai XF, Liu HY, Chen JL, Li YX, Xiao G, and Wu GH, Mn₂CoZ (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties, *Phys Rev B* 77(1)(2008)014424-1, <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.014424>

- [57] Merdani Ziya , Özdemir EG , The Electronic and Magnetic Properties of New Full-Heusler Compounds : M_2IrSi ($M=Ti, Cr$ and Mn), *GU J Sci*31(3)(2018)940-952
- [58] Mehl MJ , Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds , *PhysRev B* 47 (1993) 2493-2500 , <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.2493>
- [59] Schreiber E, Anderson OL, Soga N, Elastic Constants and Their Measurements , McGraw-Hill (New York, 1973)
- [60] Wallace DC , Thermodynamics of Crystals , *ActaCrystallographicaSection A*29(5)(1973)582–583, <https://doi.org/10.1107/S056773947300149X>
- [61] Born M , On the stability of crystal lattices. IV, *Proc Cambridge Philos Soc* 36(04)(1940)466-478 , <https://doi.org/10.1017/S0305004100017515>
- [62] Born M ,Huang K, Dynamical Theory of Crystal Lattices ,*ActaCrystallographica*, 8(7)(1956)444–444, <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500279X>
- [63] Pettifor DG , Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics , *Mater Sci Techno* 18(4) (1992) 345-349, <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- [64] Hill R , The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate , *ProcPhysSoc London A* 65 (1952) 349–354, <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
- [65] Voigt W , Ueber die Beziehungzwischen den beidenElasticitätsconstantenisotroperKörper , *Ann Phys* 274(12) (1889) 573–587, <https://doi.org/10.1002/andp.18892741206>
- [66] Reuss A , *Angew Z*, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der PlastizitätsbedingungfürEinkristalle , *Math Phys* 9(1) (1929) 49–58, <http://dx.doi.org/10.1002/zamm.19290090104>
- [67] Nye JF , *Propriétés physiques des matériaux* , Dunod 84(3)(1961)335-1
- [68] Fu Hongzhi , Li Dehua , PengFeng , Gao Tao , Chang Xinlu , Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures , *Comput Mater Sci* 44(2) (2008) 774-778 , <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.05.026>
- [69] Friak M , Sob M , Vitek V , Ab initio calculation of tensile strength in iron , *Philos Mag* 83(31-34) (2003) 3259-3537, <http://dx.doi.org/10.1080/14786430310001605588>
- [70] Cheng HC , Yu CF, Chen WH , First-principles density functional calculation of mechanical , thermodynamic and electronic properties of CuIn and Cu_2In crystals , *J Alloys Comp* 546 (2013) 286–295, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.077>

- [71] Mayer B , Anton H, Bott E , Methfessel M, Sticht J , Harris J, Schmidt PC , Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases, *Intermetallics* 11 (1)(23-32)(2003)00127-9, [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00127-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00127-9)
- [76] Maizia A, Belkharroubi F, Bourdim M , Khelifaoui F, Azzi S, Amara K, First-principles study of a half-metallic ferrimagnetic new full-Heusler Mn₂OsGe alloy, *SPIN* (2020)23-1, <https://doi.org/10.1142/S2010324720500265>
- [72] Chen X-R, Zhong M-M, Feng Y, Zhou Y, Yuan H-K , & Chen H , Structural, electronic, elastic, and thermodynamic properties of the spin-gapless semiconducting Mn₂CoAl inverse Heusler alloy under pressure, *Physica Status Solidi (b)* 252(12)(2015)2830–2839, <https://doi.org/10.1002/pssb.201552389>
- [73] Liu L , Wu X , Wang R , Mao H , Jiang Y, He Y , & Wen Y, First-Principle Calculations on the Structural, Mechanical, and Electronic Properties of Mn₂RuSi and Mn₂RuGe Under Pressure, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2018)11- 1, <https://doi.org/10.1007/s10948-018-4630-y>
- [74] Pugh SF , XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals , *Philos Mag* 45(367)(1954)823-843, <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [75] Haines J, Leger JM, Bocquillon G, Synthesis and Design of Superhard Materials, *Annu Rev Mater Res* 31(1) (2001) 1-23 , <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>
- [76] Ibrahim AM , Ion beam mixing of metals and Debye temperature , *NuclInstrum Methods Phys Res B* 34(1) (1988) 135-136, [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(88\)90376-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(88)90376-X)
- [77] Anderson OL , A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants , *J PhysChem Solid* 24(7) (1963) 909-917, [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2)
- [78] Feng J, Xiao B , Zhou R , Pan W , Clarke DR , Anisotropic elastic and thermal properties of the double perovskite slab–rock salt layer Ln₂SrAl₂O₇ (Ln=La, Nd, Sm, Eu, Gd or Dy) natural superlattice structure , *Acta Mater* 60(8) (2012) 3380-3392, <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.03.004>
- [79] Pauling L, The Nature of the Interatomic Forces in Metals , *Phys Rev* 54(11)(1938) 899-904, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54>

- [80] Galanakis I, Mavropoulos P, Dederichs PH, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, J Phys D: Appl Phys 39(5)(2006)765-775 , <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/5/S01>
- [81] Pauling L, The Nature of the Interatomic Forces in Metals , Phys Rev 54(11)(1938) 899-904, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.899>
- [82] Slater JC , The Ferromagnetism of Nickel . II. Temperature Effects , Phys Rev 49(12) (1936) 931-937, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.931>
- [83] Faleev SV, FerranteYari, JeongJaewoo, Mahesh GS, Jones Barbara , Stuart SPP , Origin of the Tetragonal Ground State of Heusler Compounds , physical review applied 7(3)(2017)034022-1 , <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034022>
- [84]Ferhat M and Bechstedt F, First-principles calculations of gap bowing in $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ and $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ alloys: Relation to structural and thermodynamic properties,Phys Rev B 65(7)(2002) 075213-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.075213>
- [85] Mogulkov Y et al , Superlattice and Microstructures (2014).03.037
- [86] Yu Y Peter , Manuel Cardona , Fundamentals of Semiconductors || Introduction. ,(Chapter 1) (1996)1–15, https://dx.org/10.1007/3-540-26475-2_1
- [87] Blanco MA, Francisco E, Lua~na V, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, Comput Phys Commun 158(1) (2004) 57-72, <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>
- [88] Sreenivasa Reddy PV,Kanchana V, Ab initio study of Fermi surface and dynamical properties of Ni_2XAl ($\text{X} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}$ and Ta), J Alloy Compd 616 (2014) 527-534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.07.020>
- [89] Otero-de-la-Roza A, et al, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, Comput Phys Commun 182(10) (2011) 2232-2248, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>
- [90]Blanco MA,Martin Pendas A,Francisco E, Recio JM, Franco R, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF_2 and Al_2O_3 , J Molec Str Theochem 368 (1996) 245-255, [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(96\)90571-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(96)90571-0)
- [91]Poirier JP, Introduction to the Physics of the Earth’s Interior, vol. 39, Cambridge, Oxford, 2000.

- [92] Fouret R, Derollez P, Laamyem A, Hennion B, Phonons in silver gallium diselenide, *Phys Condens Matter* 9(31)(1997)6579-6589.
- [93] Flrez M, Recio JM, Francisco E, Blanco MA, First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides, *Phys Rev B* 66(14), (2002)144112-1, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>
- [94] Judd BR and Lindgren I, Theory of Zeeman Effect in the Ground Multiplets of Rare-Earth Atoms, *Phys Rev* 122(6)(1961)1802-1812, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.122.1802>
- [95] Hill R, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc Phys Soc Lond A* 65(5)(1952)349-354, <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>
- [96] Born M and von Kármán T, (Molecular frequencies), *Phys Z* 13 (1912) 297–309.
- [97] Pugh SF , XCII . Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals , *Philos Mag* 45(367) (1954)823-843 , <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
- [98] Ameri M et al , Ab initio calculations of structural , elastic and thermodynamic properties of HoX (X = N, O, S and Se) , *Mater Sci Semicond Process* 26 (2014)205-207 , <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.042>
- [99] Blanco MA , Francisco E , Luana V, GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model , *Comput Phys Commun* 158(1) (2004)57-52, <http://dx.doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>
- [100] Petit AT , Dulong PL , The law of Dulong and Petit , *Ann Chim Phys* (1819)10395-1 , <https://doi.org/10.1017/S0007087400003150>



Conclusion générale

Conclusion générale

Dans la présente thèse, nous avons présenté une étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques des trois full-Heusler Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$). Cette étude de premier principe est fondée sur la théorie de la densité fonctionnelle DFT, nous avons mené notre calcul en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée par le code WIEN2k. Les propriétés thermodynamiques des full-Heusler étudiées ont été calculées dans le cadre d'approximation quasi-harmonique de Debye via le programme GIBBS.

Les principaux résultats obtenus sont:

- Les propriétés structurales : pour les trois composés, les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume, calculées avec *PBE-GGA* pour les deux prototypes $AlCu_2Mn$ et $CuHg_2Ti$ dans les trois configurations magnétiques (NM, FM, AFM), ont montré qu'ils sont plus stables dans la phase ferromagnétique de $CuHg_2Ti$. A' partir des calculs des enthalpies de formation, nous avons montré la stabilité chimique des trois full-Heusler et la possibilité de leur synthèse expérimentale.
- Les propriétés élastiques: nous avons effectué une étude des propriétés élastiques , en calculant les constantes élastiques C_{ij} , le module de cisaillement G ,le module d'Young E , le coefficient de poisson ν et le paramètre d'anisotropie A . Les constantes élastiques obtenues pour les trois composés obéissent aux conditions de stabilité mécanique dans l'intervalle de pression considéré [0–5] GPa. Les valeurs calculées de A indiquent que le composé Mn_2CoGe a une forte anisotropie comparé à Mn_2IrGe et Mn_2RuGe . L'analyse de la rigidité de nos matériaux montre que Mn_2IrGe est plus rigide que Mn_2CoGe et Mn_2RuGe .Nous concluons aussi que tous les matériaux étudiés sont des matériaux ductiles.
- Les propriétés électroniques: pour déterminer ces propriétés, nous avons calculé les structures de bandes, les densités d'états totales et partielles des spins majoritaires et minoritaires pour les trois matériaux. Les structures de bandes des trois full-Heusler, issus des calculs *PBE-GGA*, dans les spins minoritaires ont révélé la présence d'une faible bande interdite indirect $\Gamma - X$ de largeur égale 0.45, 0.694 et 0.37 eV, pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement. Pour les états de spins majoritaires nos matériaux a une nature métallique. Ces deux états font de nos matériaux Mn_2YGe ($Y=Ir, Co, Ru$) demi-métalliques. L'utilisation de *mBJ-GGA* a apporté une amélioration significative sur les valeurs du gap d'énergie des trois matériaux ; 0.9 ,1.118 et 0.49 eV pour Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , respectivement. L'approximation *mBJ-GGA* a donné un gap indirect $\Gamma - W$ pour le cas de Mn_2IrGe , tandis que pour Mn_2CoGe et Mn_2RuGe , le gap est toujours $\Gamma - X$, D'après les résultats recueillis au cours de

cette étude, les deux méthodes *PBE-GGA* et *mBJ-GGA* ont montrés que les alliages Mn_2YGe ($Y=Ir,Co,Ru$) dans la structure de type Hg_2CuTi à l'état d'équilibre est caractérisé par un comportement métallique pour les états des spins majoritaires et par un comportement semi-conducteur pour les états des spins minoritaires, ce qui affirme le comportement HM de ces alliages . Les densités d'états totales et partielles montrent un comportement métallique pour les trois systèmes étudiés avec les deux approximations *PBE-GGA* et *mBJ-GGA*. Ce comportement métallique observé pour les spins majoritaires est dû aux états $3d-Mn(A)$, $dt2g-Mn(B)$, $5d-Y$ ($Y=Ir, Co, Ru$) et $3p-Ge$ hybridés au niveau de Fermi. Ainsi, Pour les états de spins minoritaires, il existe une région inoccupée autour du niveau de Fermi. Cette région devient plus grande avec le *mBJ-GGA*.

- Les propriétés magnétiques : les moments magnétiques totaux évalués par les deux approximations (*PBE-GGA* et *mBJ-GGA*) est des valeurs entières. Alors, les alliages Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe ces des matériaux HM obéissent la règle de SP [88]: $M_{tot} = Z_T - 24$ où M_{tot} représente le moment magnétique total (en μ_B) par unité de formule et Z_T est le nombre total des électrons de valence. La distribution des moments magnétiques partiels autours des différents atomes et dans les régions interstitielles est presque similaire pour les deux approximations *PBE-GGA* et *mBJ-GGA*. En effet pour les deux approximations (*PBE-GGA* et *mBJ-GGA*), les moments magnétiques partiels des atomes $Mn(A)$ et $Mn(B)$ sont de signes opposés. La conclusion faite est que ces deux atomes sont des spins antiparallèles. De plus, on a remarqué que les moments magnétiques autour de l'atome de $Mn(B)$ est très important comparé par rapport à celui de l'atome de $Mn(A)$. D'après ces résultats, les valeurs entières des moments magnétiques totaux et des moments partiels avec des spins antiparallèles autours de $Mn(A)$ et $Mn(B)$ affirme que nos alliages ont un comportement demi-métallique avec un arrangement ferrimagnétique dans la structure de type XA à l'état d'équilibre. De plus, les polarisations de spin des composés Mn_2IrGe , Mn_2CoGe et Mn_2RuGe sont toutes égales à 100 %.
- Sous contrainte hydrostatiques, la demi-métallicités est robuste pour une large gamme de constantes de réseau : de $[5,7-5,95]$ Å pour Mn_2IrGe , $[5,69-5,92]$ Å pour Mn_2CoGe et $[5,7-5,92]$ Å pour Mn_2RuGe .
- Les propriétés thermodynamiques : l'approximation quasi-harmonique, implémentée dans le programme Gibbs, est utilisée pour prédire ces propriétés telles que le volume normalisé, le module de compressibilité, les chaleurs spécifiques, le module de dilatation thermique, la température de Debye et l'entropie. A partir de nos, nous constatons que le volume normalisé

V/V_0 démunie avec l'augmentation de la température. La capacité thermique obtenue pour les trois composés au-delà de la température ambiante, obéit bien à la loi de Dulong-Petit, elle augmente pour les températures inférieures à 400 °K, puis elle se stabilise, se rapprochant de la valeur de Dulong-Petit de ($4 \times 25 = 100 \text{ J/mol K}$); pour les hautes températures. On montre également que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. On remarque aussi que la température de Debye θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente, les valeurs obtenues pour la température de Debye à température nulle et pression nulle lors du calcul thermodynamique sont en bon accord avec celles retrouvées en utilisant les constantes élastiques et cela pour les différents composés dans les mêmes conditions. La variation de l'entropie S obéit aux deuxième, et troisième principes de la thermodynamique, pour les trois composés. Au dessus de la température ambiante $T = 400 \text{ °K}$.

Cette étude du premier principe fait partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés physiques des alliages full-Heusler Mn_2YGe ($\text{Y} = \text{Ir, Co, Ru}$) et nous espérons qu'elle sera utile pour l'interprétation de futures données expérimentales.

Perspectives

Un prolongement intéressant de ce travail sera de calculer d'autres propriétés telles que les propriétés optiques et les propriétés thermoélectriques, ainsi l'étude des phonons comme étape supplémentaire pour confirmer la stabilité dynamique de nos alliages Heusler. L'influence des contraintes hydrostatiques et tétraogonales sur la stabilité de la demi_metallicité de ces composés est un point très important à étudier.

Nous pouvons indiquer qu'en raison du caractère demi-métallique, ces composés pourront être utilisés pour des applications technologiques dans le domaine de la spintronique

Résumé :

Ce manuscrit présente une étude modélisatrice, au sein du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermodynamiques des composés full-Heusler : Mn_2YGe avec ($Y = Ir, Co, Ru$). Les propriétés structurales, élastiques ont été calculées avec l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), pour l'énergie d'échange-corrélation (Exc). Les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux traités dans le cadre de cette thèse ont été obtenues en utilisant le potentiel d'échange modifié de Beke-Johnson combiné avec l'approximation du gradient généralisé (mBJ-GGA) pour améliorer les résultats. Cette simulation a été mise en œuvre par la méthode du calcul ab initio, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées potentiel (FP-LAPW) implantées dans le code de WIEN2k. Les résultats électroniques ont révélé que ces trois composés possèdent un caractère demi-métallique qui se distingue par un comportement métallique des bandes dans les spins majoritaires et la présence d'un gap d'énergie indirect dans les spins minoritaires, ces composés sont ferrimagnétiques étant donné qu'ils possèdent un moment magnétique total entier non nul et avec un taux de polarisation en spin de 100% , ces caractères permettent aux composés d'être des candidats promoteur pour les applications spintroniques et favorisent les recherche expérimentales .Par ailleurs, les propriétés thermodynamiques ont été explorées avec le programme GIBBS qui s'est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Nous avons étudié l'effet de pression et de température des systèmes étudiés pour une température comprise entre 0 et 1000 K et pour des pressions entre 0 et 5 GPa.

Abstract:

This manuscript presents a modeling study, within the formalism of the density functional theory(DFT), the structural ,electronic ,magnetic ,elastic and thermodynamic properties of full-Heusler compounds : Mn_2YGe with ($Y=Ir,Co,Ru$). The structural, elastic properties were calculated with the approximation of the generalized gradient of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) ,for the exchange-correlation energy (Exc). The electronic and magnetic properties of the materials treated in this thesis have been obtained by using the modified exchange potential of Beke-Johnson combined with the approximation of the generalized gradient (mBJ-GGA) to improve the results .This simulation has been implemented by the method of the ab initio calculation ,the calculations are performed by the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method ,implanted in the WIEN2K code. The electronic results revealed that these three compounds have a half-metal character which is distinguished by a metal behavior of the bands in the majority spins and the presence of an indirect energy gap in spins minority .These Heusler compounds are ferrimagnetic since they hold an integer non zero magnetic moment and a spin polarization ratio of 100 % , these character allowed compounds to be promoter candidates for spintronic applications and favored for experimental research .In addition, the thermodynamic properties have been explored with the GIBBS program that is based on the quasi-harmonic model of Debye.We have studied the pressureand temperature effect of the systems studied for the temperature between 0 and 1000 K and for pressures between 0 and 5 GPa.

ملخص :

في هذا البحث قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية، المرورية و الديناميك الحرارية في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) ، للمركبات المعرفة باسم "كامل الهوسلر" : Mn_2YGe مع Y يوافق العناصر الكيميائية (Ir, Co,Ru) الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و المرورية للمركبات المدروسة تم حسابها باستعمال تقريب لطاقة التبادل- الارتباط (Exc) وذلك باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لحساب الخصائص البنيوية والمرورية ، أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية والمغناطيسية فقد استعملنا تقريب التدرج المعمم مع التقريب المعدل ل-Becki Johnson من أجل تحسين النتائج. تم تنفيذ هذه المحاكاة عن طريق حساب ab initio وذلك باستعمال طريقة أسلوب الموجات المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW)، باستعمال البرنامج "WIEN2K". لدراسة الخصائص الديناميك الحرارية، استعملنا البرنامج GIBBS الذي يعتمد على النموذج الشبه توافقي ل Debye قمنا بدراسة تأثير الضغط و درجة الحرارة للمركبات المدروسة من أجل درجة حرارة ما بين 0 و 1000 K و ضغوط بين 0 و 5 GPa. النتائج أظهرت أن هذه المركبات تمتاز بخاصية (نصف معدني) والتي تترجم بوجود سلوك معدني في مجال Up وأخر نصف ناقل داخل مجال Dn، زيادة على ذلك تمتاز هذه المركبات بعزم مغناطيسي إجمالي يختلف عن الصفر وهو ما يؤكد الخاصية الفيرمغناطيسية لهذه المكونات، سمحت هذه الخصائص للمركبات أن تكون مرشحة لتطبيقات سبينترونيك وفضلتها للبحث التجريبي .

*Les travaux réalisés dans des
périodiques à comité de lecture*



Electronic and magnetic investigation of half-metallic ferrimagnetic full-Heusler Mn_2IrGe

F. Benaddi¹ · F. Belkharroubi^{1,2} · N. Ramdani^{3,4,5} · M. Ameri¹ · S. Haouari² · I. Ameri¹ · L. Drici¹ · S. Azzi⁵ · Y. Al-Douri^{6,7,8}

Received: 21 April 2021 / Accepted: 13 May 2021
© Qatar University and Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract

In this study, we are interested in the calculations of physicochemical properties of a new full-Heusler Mn_2IrGe alloy. The calculations are performed by the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the spin density-functional theory. As exchange–correlation potential, the generalized gradient approximation formulated by Perdew, Burke, and Ernzerhof (GGA-PBE) and the modified Becke–Johnson potential (mBJ)-GGA-PBE were used. Our results have shown the structural stability and ductile character for Mn_2IrGe in the $CuHg_2Ti$ -type structure. The magnetic and electronic properties reveal a half-metallic ferrimagnetic (HM-FIM) behavior of Mn_2IrGe at the equilibrium lattice parameter which can be influenced by the variation of hydrostatic pressure. An integer value equal to $3 \mu_B$ has been recorded for the total magnetic moment, and it is in good agreement with the Slater–Pauling rule. The thermodynamic properties including Debye temperature, heat capacity, and entropy have been estimated with different temperatures and pressures using the Debye quasi-harmonic model. This new full-Heusler can be viewed as a good candidate for spintronics.

Keywords DFT · Full-Heusler · Half-metallic ferrimagnet · Magnetic properties · Electronic properties

✉ Y. Al-Douri
yaldouri@yahoo.com

¹ Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi Bel Abbas, Algeria

² Genius Physics Department, Faculty of Physics, University of Sciences and Technology of Oran “Mohamed Boudiaf” (USTO-MB), 31000 Oran, Algeria

³ Faculté de Génie Électrique, Université de Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi Bel Abbas, Algeria

⁴ Applications of Plasma, Electrostatics and Electromagnetic Compatibility, Faculty of Technology, University of Djillali Liabes, Sidi Bel Abbas, Algeria

⁵ Département de Génie Mécanique, Centre Universitaire Ahmed Zabana, 48000 Relizane, Algeria

⁶ Nanotechnology & Catalysis Research Centre, University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia

⁷ Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bahcesehir University, 34349 Besiktas, Istanbul, Turkey

⁸ Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi Bel Abbas, 22000 Sidi Bel Abbas, Algeria

1 Introduction

Cu_2MnAl is ferromagnetic despite that none of its own elements is ferromagnetic [1]. Scientists have classified these materials, and nowadays, there are hundreds according to the number of atoms they are made of and according to their structure. A group of Heusler alloys is generally ternary materials formed by three types of element of the periodic table X, Y, and Z, and it can be classified in two subgroups. The first subgroup with the stoichiometric composition 01:01:01 and with an XYZ composition is named half-Heusler alloys. The second one with the stoichiometric composition 02:01:01 and with the composition X_2YZ is called full-Heusler alloys. The quaternary Heusler alloys $XX'YZ$ can be obtained by a substitution of X by X' in the full-Heusler or by diffusion into vacant sites for the half-Heusler [2–4]. de Groot et al. [2] investigated theoretically the study of NiMnSb alloy. They have discovered that this material had a metallic character for the majority spin state and a semiconductor character in the minority spin state. This discovery created a major breakthrough in the world of technology by moving from applications based on microelectronics to applications combining the charge and spin of the electron, and it is referred to by spintronics [5–7].

A large number of alloys in Heusler family permit for a large degree of adaptability for many applications including the high Curie temperatures [3], ferrimagnets and ferromagnets, multiferroic shape memory alloys [8, 9], and topological insulators [10, 11]. These materials are classified among the most important, given their applications in the technological sector [12–14]. Full-Heusler alloys with composition X_2YZ , where X and Y are transition elements and Z is a III, IV, or V group element, crystallize in a face-centered cubic (fcc) lattice. We distinguish a regular type of full-Heusler alloys (Cu_2MnAl , L_{21} prototype) ($\#Fm\bar{3}m$: no. 225) and an inverse type of full-Heusler alloys (Hg_2CuTi , XA prototype) ($\#F\bar{4}3m$: no. 216). The regular structure is obtained if the electronegativity of element X is greater than that of element Y. Otherwise, the compound takes the reverse structure [15–20].

Many researchers have focused on the study of different properties and applications concerning this type of materials. Among the many works, we will mention in what follows some of these researches. Lee et al. [21] have studied the structural and electronic properties of full-Heusler Co_2TiX ($X = \text{Al, Ga, Si, Ge, Sn, and Sb}$) using full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) calculation, and they established that the full-Heusler Co_2TiGa is nearly half-metallic, Co_2TiSb is ferromagnetic metallic, and the other materials are all half-metallic alloys. Miura et al. [22] have researched the atomic disorder caused by the cobalt atom on a series of 25 full-Heuslers formed by different combinations of the element Co_2YZ ($Y = \text{Ti, V, Cr, Mn, and Fe}$; $Z = \text{Al, Ga, Si, Ge, and Sn}$) by using the pseudopotential calculation. The results obtained by this study have showed that the disorder between the Co and Y atoms is correlated with the charges of total valence electrons around the Y atom. Therefore, we could make a good choice of the Y atoms to have a Co-based full-Heusler stable with excellent predictions for HMF. Balke et al. [23] have conducted an experimental study on alloys for magnetoelectronic applications. The Co_2FeZ alloys where $Z = \text{Al, Si, Ga, and Ge}$ are suitable for magnetoelectronic applications. XRD technique has demonstrated that Co_2FeAl crystallizes in the B_2 structure while Co_2FeSi crystallizes in the L_{21} structure. The EXAFS technique indicates that two Co_2FeGa and Co_2FeGe alloys crystallize in the structure L_{21} , while Kübler et al. [24] have used the ab initio method with the spherical approximation for computation of Curie temperature for full-Heusler materials. We have cited some results obtained for full-Heusler half-metallic Co_2TiAl (157 K), Co_2VGa (368 K), and Co_2FeSi (1185 K) that are very close to the following experimental results: 134 K for Co_2TiAl [25], 352 K for Co_2VGa [26], and 1100 K for Co_2FeSi [27]. Belkharroubi et al. [28] did a comparative theoretical study using a WIEN2k code on the half-metallicity of two Co_2TiAl and Co_2FeAl alloys utilizing different exchange and correlation potentials.

Another group of Heusler alloys is the class of half-metallic ferrimagnets and ferromagnets, Mn_2YZ , which has been found

to have many applications in the field of spintronics. These full-Heuslers based on manganese and for their specific magnetic properties have attracted the interest of researchers and have been the subject of several works [29–32]. In Mn-based Heusler alloy, Mn_2VAl is the first half-metallic (HM) material studied intensively for many specialized applications [33, 34]. Yousuf and Gupta [35] have studied the structural, electronic, and transport properties of Mn_2 (Y, Zn) Sn alloys using the FP-LAPW method. Their results have allowed them to confirm the half-metallic behavior of two alloys in $F\bar{4}3m$ structure. The excellent thermoelectric response of these materials with the concentration variations affirms the importance of these alloys as thermoelectric power generators. Özdemir and Ziya [36] have analyzed the structural, elastic, magnetic, and electronic properties of Mn_2IrAl alloy, and their results have confirmed the stability of this alloy in the Hg_2CuTi phase: that it is ductile and has a half-metallic ferrimagnetic behavior. Wan et al. [37] have examined the structural, elastic, magnetic, and electronic properties of Mn_2MgGe alloy using the ab initio method (Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)), and their results have showed that this alloy is stable with XA-type structure and that it has a half-metallic ferrimagnetic behavior. Recently, Maizia et al. [38] have investigated the structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Mn_2OsGe by the FP-LAPW method within two approximations (GGA and modified Becke-Johnson potential (mBJ)-GGA), and the obtained results have revealed that this new alloy has a half-metallic ferromagnetic behavior.

In this simulation work, we are interested in the determination of physicochemical properties linked to the full-Heusler Mn_2IrGe alloy. It is a new full-Heusler alloy that has been theoretically calculated by Faleev et al. [39] using the VASP program. The influence of hydrostatic pressure on the magnetic behavior of Mn_2IrGe full-Heusler is highlighted. The results have confirmed that this alloy has a half-metallic behavior in the cubic phase at equilibrium state. This work is based on calculations made by using the FP-LAPW method with full potential [40] within the framework of the formalism theory of density-functional density (DFT) [41–49]. The Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation (PBE-GGA) [50] is employed for exchange–correlation potential functional implemented in the WIEN2k code [51]. The mBJ-GGA is used to improve the energy gap [52, 53]. It is reported in the following: Sect. 2 gives a general overview of the calculation method. In Sect. 3, the different results and the appropriate discussions are presented, and in Sect. 4 will conclude our results.

2 Computational

In this work, we used the FP-LAPW method [40], implemented in the WIEN2k code [51]. This method is the most precise method for performing electronic structure calculations [2], and

it is based on DFT [41–49]. For the treatment of the exchange potential and correlation with the two approximations, (i) GGA via the Perdew–Burke–Ernzerhof parameterization with spin and without spin [50] and (ii) the approximation developed by Becke and Johnson modified by Tran and Blaha (TB-mBJ) [52, 53] are also designed by mBJ-GGA. The second approximation applied (mBJ-GGA) allows to obtain a good improvement of the energy gap and approaches the experimental value. To carry out the various calculations in order to study the various properties, several parameters concerning the WIEN2k code must be adapted. We will quote the following: (i) The base functions, electron densities, and potentials are developed in combination of spherical harmonics within non-overlapped spheres surrounding atomic sites up to the maximum quantum number (l_{\max}) of 10 and in Fourier series in the interstitial region; (ii) the cutoff energy of -6 Ryd is used in order to separate the core and valence states, and all basic functions have been extended up to $R_{\text{MT}}K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} is the muffin–tin radius, and K_{max} is the maximum modulus of the reciprocal lattice vectors); (iii) the expansion of spherical harmonics inside atomic spheres and that of plane waves in the interstitial regions are limited to the maximum quantum number (l_{\max}) of 10; (iv) for self-consistent calculations, the energy and charge convergence is set to be 0.0001 Ryd and 0.001,

respectively; and (v) the k -space integration on the first Brillouin zone (BZ) for the self-consistent calculations is performed with a $14 \times 14 \times 14$ k-point Monkhorst–Pack (MP) mesh [54].

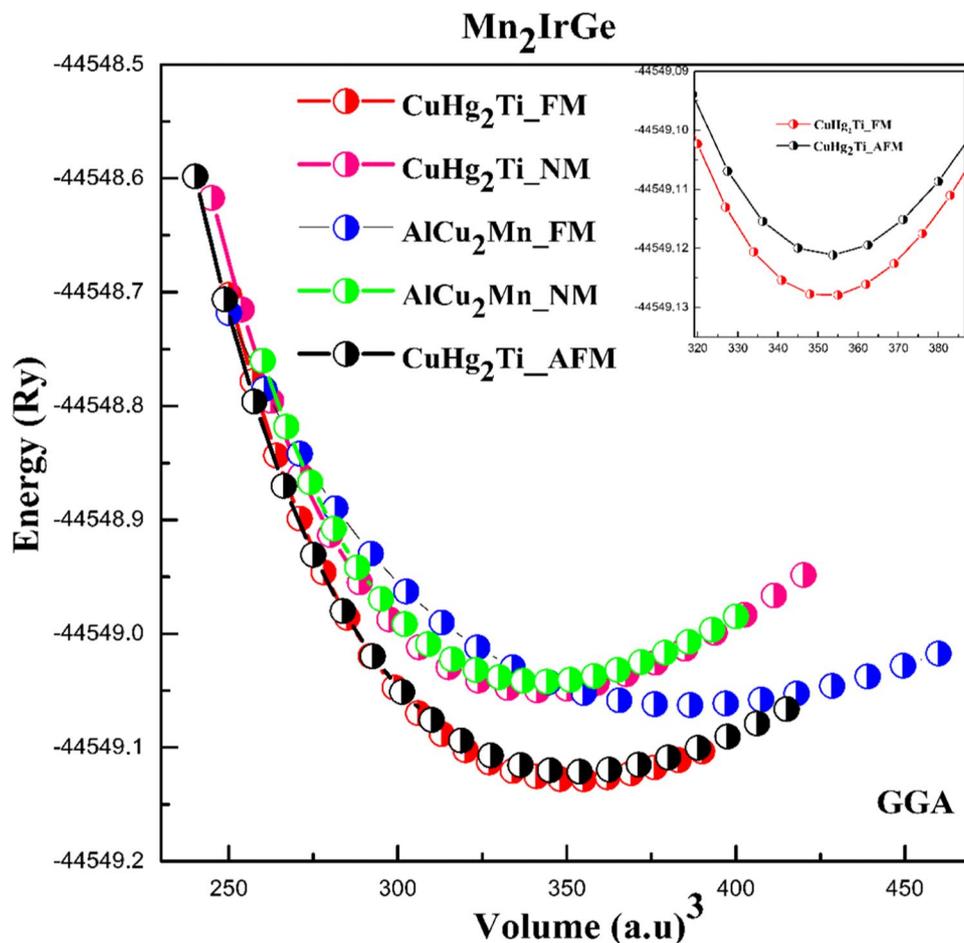
The Th muffin–tin radii (R_{MT}) we had chosen for Mn, Ir, and Ge are 2.4 a.u., 2.5 a.u., and 2.3 a.u., respectively. The valence configurations of Mn:[Ar] $3d^54s^2$, Ir:[Xe] $4f^45d^76s^2$, and Ge:[Ar] $3d^{10}4s^24p^2$ elements are employed. Thermodynamic properties describing the evolution of our compound Mn_2IrGe at high temperatures and pressures are studied by applying the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [55]. Our work consists of carrying out a study on different properties, allowing to highlight the semi-metallic ferrimagnetic behavior and to give a global overview on the magnetic stability of this compound under different hydrostatic pressures.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

In order to determine the different parameters characterizing the equilibrium state such as volume (V_0), lattice parameter

Fig. 1 The volume dependence of energies for full-Heusler Mn_2IrGe of cubic $L2_1$ -type structure and cubic XA -type structure with GGA



(a_0), bulk modulus (B_0), as well as its derivative (B'), at equilibrium state, we calculated the variation of the total energy according to the volume per formula unit. Structural stability has been calculated for both regular and inverse structures of the full-Heusler using GGA with spin and without spin. The calculation of variation of total energy as a function of volume is represented in Fig. 1.

The evolution of the energy as a function of the volume was carried out for the two types of inverse and regular structures and for the two states: NM and ferromagnetic (FM). The state (AFM) has been granted for the inverse structure which has the lowest energy.

In addition, the data are fitted by the Murnaghan equation of state [56]:

$$E_{\text{total}}(V) = E_0 + \frac{9B_0V}{16} \left[B' \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^3 + \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right\}^2 \left\{ 6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right\} \right] \quad (1)$$

As shown in Fig. 1, our Mn_2IrGe alloy displays the minimum energy with the structure CuHg_2Ti type in the FM states.

In Table 1, we have grouped the values of various parameters (lattice constants (a_0), bulk modulus (B_0), and its pressure derivative (B')) which are collected from the optimization calculation for the full-Heusler Mn_2IrGe alloy. The lattice parameter corresponding to the equilibrium state in the inverse structure (FM) states is equal to 5.931 Å. Since our material has not been the subject of any experimental or theoretical study, we compared our results with those obtained for the Mn_2IrSi compound and Mn_2OsGe compound. Our results are in good agreement; in fact, these three materials crystallize in the regular CuHg_2Ti -type structure (FM) states. The lattice parameter of Mn_2IrGe verifies its dependence with the atomic number Z . The lattice parameter of Mn_2IrGe has the greatest value among the three compounds. On the other hand, the concordance of the results concerning the bulk modulus is clearly visible. The value of B of the Mn_2IrGe compound is the smallest among the three materials, and this affirms the proportionality existing between B_0 and the atomic number Z .

We hope that with such predicted results, this material will benefit from an experimental study in the future. To see the possibility of being able to synthesize this new material, we determined its energy of formation (ΔH_{form}) [57, 58] which is given by the following relation:

$$\Delta H_{\text{form}} = E_{\text{tot}}^{\text{Mn}_2\text{IrGe}} - (2E_{\text{bulk}}^{\text{Mn}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Ir}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Ge}}) \quad (2)$$

where $E_{\text{tot}}^{\text{Mn}_2\text{IrGe}}$ is the equilibrium total energy of unit cell of Mn_2IrGe , and $E_{\text{bulk}}^{\text{Mn}}$, $E_{\text{bulk}}^{\text{Ir}}$, and $E_{\text{bulk}}^{\text{Ge}}$ are the minimized energies per atom of the pure Mn, Ir, and Ge in their individual bulk reference structures, respectively. The results of the calculation of formation energy for the full-Heusler Mn_2IrGe alloy in the direct structure and the inverse structure with spin and without spin are summarized in Table 1. As we

can see, the energy of formation of our alloy Mn_2IrGe in the CuHg_2Ti -type structure in the FM state is the smallest, and it has the value equal to -0.954 Ryd. This allows us to deduce the chemical stability of our alloy in the CuHg_2Ti -type structure (FM) states.

3.2 Elastic and mechanical properties

The calculation of mechanical properties makes it possible to define a set of information which is essential to determine the suitability of each alloy in the industrial sector. The formulas and procedures for calculations of elastic constants are given and discussed in Ref [59]. to investigate the elastic nature (stability, stiffness, ductility/brittleness, hardness, melting point, Debye temperature). In this study, the second-order elastic constants (C_{ij}) for the full-Heusler Mn_2IrGe alloy in Hg_2CuTi -type structure are respectively calculated using stress–strain relationships. To obtain the C_{ij} values, the total energy calculations are carried out with regard to the stresses, keeping the volume by following the approach as described in Ref. [60]. For the calculation of the mechanical

Table 1 Calculated structural parameters and the formation energy levels (E_f (Ryd)), with GGA and mBJ-GGA

Alloy	Type structure and state	a (Å)	B_0 (GPa)	B'	E (Ryd)	E_f (Ryd)
Mn_2IrGe	$\text{CuHg}_2\text{Ti_FM}$	5.931	220.134	4.415	-44,549.128144	-0.954
	$\text{CuHg}_2\text{Ti_NM}$	5.874	245.066	4.479	-44,549.049886	-0.856
	$\text{AlCu}_2\text{Mn_FM}$	6.111	118.557	3.133	-44,549.062791	-0.887
	$\text{AlCu}_2\text{Mn_NM}$	5.879	238.310	4.761	-44,549.042204	-0.868
	$\text{CuHg}_2\text{Ti_AFM}$	5.832	201.261	4.853	-44,549.121167	
Mn_2IrSi	Theoretical	5.830 ^a	234.5151 ^a	5.2289 ^a	-	-
Mn_2OsGe	Theoretical	5.903 ^b	221.906	4.81		

^aRef [56]

^bRef [38]

stability of any material in the cubic phase, only three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) are necessary to calculate the different parameters, such as bulk modulus, Zener anisotropy factor, Young's modulus, shear modulus, and Poisson's ratio, and to extract the different characteristics of this material. The obtained calculated values for C_{11} , C_{12} , and C_{44} are listed in Table 2. For the mechanical stability of the Mn_2IrGe alloy, the elastic constants must obey the stability criteria imposed by the Born–Huang stability criteria [61–63]. The rules of stability are designated by the following relations:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, \text{ and } C_{12} < B < C_{11} \quad (3)$$

As shown in Table 2, our results check the stability conditions. To explore the hardness of polycrystalline materials, main mechanical quantities, such as the Zener anisotropy factor (A), the Cauchy pressure (CP), Young's modulus (E), the shear modulus (G), the ratio B/G , and Poisson's ratio (σ), are also calculated at 0 Pa and 0 K. These parameters are given by the following relations:

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (4)$$

Cauchy pressure [64] is defined as

$$C' = C_{12} - C_{44} \quad (5)$$

The Voigt (G_V) and the Reuss (G_R) shear moduli are obtained by [65–67]

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (6)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (7)$$

The G of cubic crystals can be obtained from Navier's equation [68]

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (8)$$

Poisson's ratio (σ) [69]

$$\sigma = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (9)$$

Young's modulus (E) [70]

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (10)$$

The Zener anisotropy factor (A) [71, 72]

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

The results we had obtained are grouped in Table 2. The value of the B/G ratio found is equal to 2.33 which indicates that our compound has a ductile behavior. This result is affirmed by the result found for Poisson's ratio 0.33 and indicates the ductile character of the material in its equilibrium state. The obtained value is 0.38 which is greater than the lower limit 0.25, designating the ductile character of this material [73]. Moreover, the Cauchy pressure value obtained is 111.13 GPa for Mn_2IrGe alloy. The positive value of this parameter affirms the ductile nature of this alloy, and this result is an approved B/G ratio. In addition, the Zener anisotropy factor (A) for Mn_2IrGe ($A = 2.42$) deviates from unity, indicating the anisotropy behavior of the full-Heusler alloy [74]. It is noted that the acquired Young's modulus (153.68 GPa) for Mn_2IrGe is the most important training to the stiffness.

In the absence of theoretical and experimental results, they were compared with the results obtained by the theoretical study made on the material Mn_2OsGe . It can be concluded that these two materials have an anisotropic ductile behavior. The Debye temperature (θ_D) is directly related to the elastic constants and also describes the physical properties of the material.

The Debye temperature (θ_D) is given by the formula [75, 76]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (12)$$

The Debye temperature depends on the average sound velocity (v_m) and is related to the transverse (v_t) and longitudinal (v_l) sound velocities due to using [77]

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (13)$$

Table 2 Calculated elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}) and mechanical parameters for Mn_2IrGe

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	B	E	G	σ	A	B/G
Mn_2IrGe	293.35	182.02	134.44	47.58	219.13	153.68	94.32	0.38	2.42	2.33
Mn_2OsGe	294.36 ^a	189.02 ^a	131.43 ^a	57.59 ^a	224.13 ^a	146.61 ^a	91.10 ^a	0.34 ^a	2.49 ^a	2.46 ^a

^aRef.[38]

Table 3 Thermal parameters (density ρ in g/cm^3 , and v_t , v_l , and v_m in m/s), calculated from polycrystalline elastic moduli, and Debye temperature (θ_D (K)) for the Mn_2IrGe alloy

Alloy	ρ (g/cm^3)	v_t (m/s)	v_l (m/s)	v_m (km/s)	θ_D (K)
Mn_2IrGe	11.93	2436.97	5126.45	2741.35	578.394
Mn_2OsGe		2755.13 ^a	5365.64 ^a	3086.05 ^a	651.16 ^a

^aRef.[38]

where h is the Planck constant, k_B is the Boltzmann constant, N_A is Avogadro's number, ρ is the density (calculated values: $\rho_{\text{Mn}_2\text{IrGe}} = 11.562 \text{ g/cm}^3$), M is the molecular weight, and n is the number of atoms per formula unit.

The following two formulas express v_l and v_t as a function of the elastic parameters [78]:

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (14)$$

and

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (15)$$

The calculation results we had obtained for the parameters v_l , v_t , v_m , and θ_D are listed in Table 3.

Our results were compared with the theoretical results of the compound Mn_2OsGe , and they are comparable.

3.3 Magnetic and spin polarization properties

The calculated values of total and partial magnetic moments of Hg_2CuTi -type structure of Mn_2IrGe are listed in Table 4. First of all, the total magnetic moment which is recorded by the two approximations (GGA and mBJ-GGA) is an integer value equal to $3 \mu_B$. An integer value of total magnetic moment reveals the HM character of this material. The distribution of the partial magnetic moments around the different atoms and in the interstitial region is almost similar with the two approximations (GGA and mBJ-GGA). Indeed for the two approximations, the partial magnetic moments of the atoms Mn (A) and Mn (B) have opposite signs. The conclusion made is that these two atoms are of antiparallel spin.

In addition, we notice that the magnetic moment around the Mn (B) atom is very important compared to that of the Mn (A) atom. From these findings, the integer value of total magnetic moment and partial moment with antiparallel spin around Mn (A) and Mn (B) affirms that our alloy has a half-metallic behavior with ferrimagnetic arrangement in the XA-type structure at equilibrium lattice constant. The distribution of the magnetic moments of each atom and in the interstitial region can be seen in Table 4. With GGA, we obtained a value of $-0.285 \mu_B$ for Mn (A), $2.905 \mu_B$ for Mn (B), $0.182 \mu_B$ for Ir, $0.023 \mu_B$ for Ge, and $0.181 \mu_B$ in the interstitial region. With mBJ-GGA, we got a value of $-0.420 \mu_B$ for Mn (A), $3.096 \mu_B$ for Mn (B), $0.201 \mu_B$ for Ir, $0.022 \mu_B$ for Ge, and $0.101 \mu_B$ in the interstitial region. On the other hand, we see that the contribution of the magnetic moment brought by the atom Ir is too low in comparison to that of the two atoms of Mn.

To determine the effect of the hydrostatic pressure on the magnetic behavior of the full-Heusler Mn_2IrGe alloy, we have plotted in Fig. 2 the variation of the total magnetic moment and that of each atom (Mn (A), Mn (B), Ir, and Ge) as a function of the lattice parameter. The blue vertical dash line indicates the equilibrium state, and the other three pink vertical dash lines delimit the four zones with different magnetic behaviors. From the results collected, it is found, as we can see in Fig. 2(a), that the total magnetic moment kept its integer value over the interval $5.66\text{--}5.95 \text{ \AA}$ where the HM behavior is preserved. Beyond this interval, the value of the total magnetic moment is no longer constant. On the other hand and from Fig. 2(c–e), an increasing variation of the moments of the atoms Mn (B), Ir, and Ge over this same interval has been noted. The magnetic moment of Mn (A) is illustrated in Fig. 2(b), showing the decreases as a function of the increasing values of the lattice parameter while changing sign. Four distinct magnetic behaviors are then detected for Mn_2IrGe . The four areas are delimited in Fig. 2(a):

- Over the interval $5.5\text{--}5.65 \text{ \AA}$, the magnetic moments of Mn (A) and Mn (B) are parallel and a non-integer total magnetic moment, hence a metallic ferromagnetic (M-FM) behavior.
- Over the interval $5.65\text{--}5.7 \text{ \AA}$, the magnetic moments of Mn (A) and Mn (B) are parallel and an integer total

Table 4 Total magnetic moment (μ_{tot}) and magnetic moments ($\mu_{\text{Mn (A)}}$, $\mu_{\text{Mn (B)}}$, μ_{Ir} , μ_{Ge} , and μ_{int} , in μ_B units) with the XA-type structure, and FIM states for the Mn_2IrGe alloy in comparison with other theoretical studies

Alloy	Study	Z_t	μ_{tot}	$\mu_{\text{Mn (A)}}$	$\mu_{\text{Mn (B)}}$	μ_{Ir}	μ_{Ge}	μ_{int}	Nature
Mn_2IrGe	GGA	27	3.00	-0.285	2.905	0.182	0.023	0.181	HM
	mBJ-GGA		3.00	-0.420	3.096	0.201	0.022	0.101	HM
	Theoretical		3.00^b	–	–	–	–	–	–

^bRef.[39]

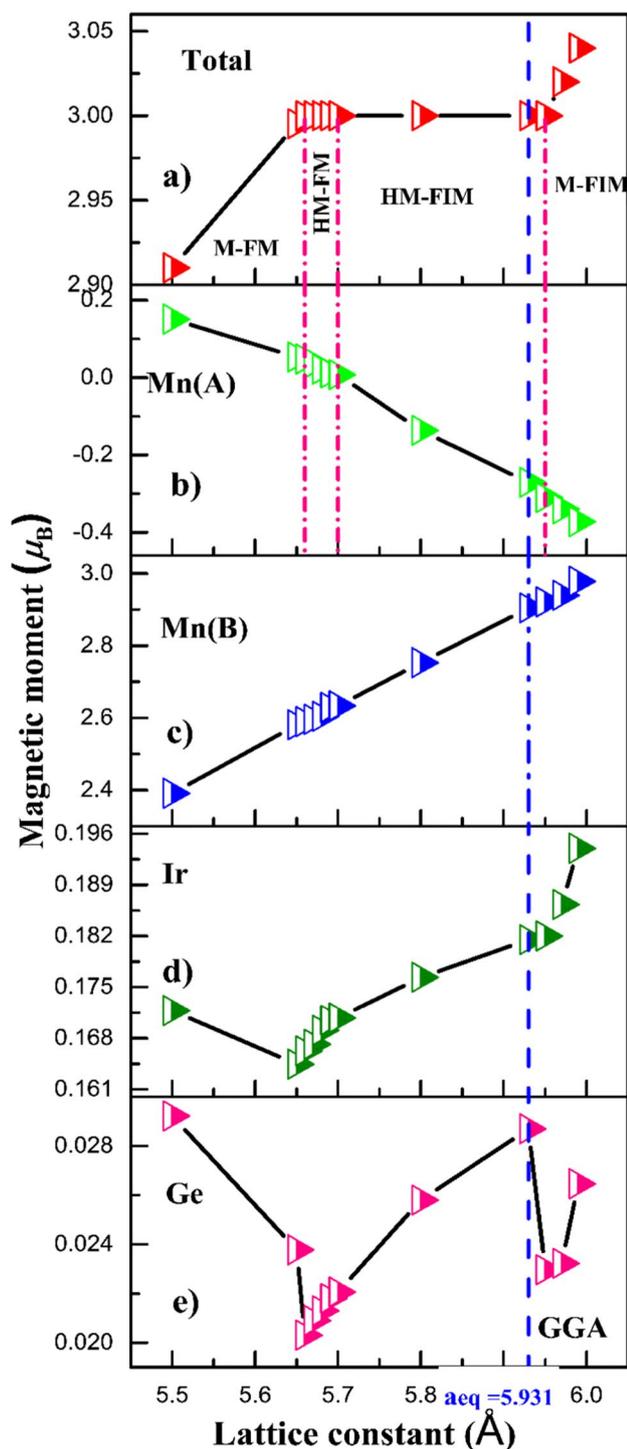


Fig. 2 (a–e) The magnetic moment dependence of lattice parameter for the Mn_2IrGe full-Heusler alloy. The vertical dashed blue line indicates the equilibrium lattice constant

magnetic moment, hence a half-metallic ferromagnetic (HM-FM) behavior.

- On the interval 5.7–5.95 Å, the magnetic moments of Mn (A) and Mn (B) are antiparallel and an integer total

magnetic moment, hence a half-metallic ferrimagnetic (HM-FIM) behavior.

- Over the interval 5.96–5.99 Å, the magnetic moments of Mn (A) and Mn (B) are antiparallel and a non-integer total magnetic moment, resulting in HM-FIM (metallic ferrimagnetic) behavior.

The total magnetic moment found at equilibrium lattice parameter verifies rigorously the Slater–Pauling formula $M_t = N_V - 24$ [78, 79]. Our results which were obtained for the calculation of the magnetic properties are identical to the theoretical results available [39].

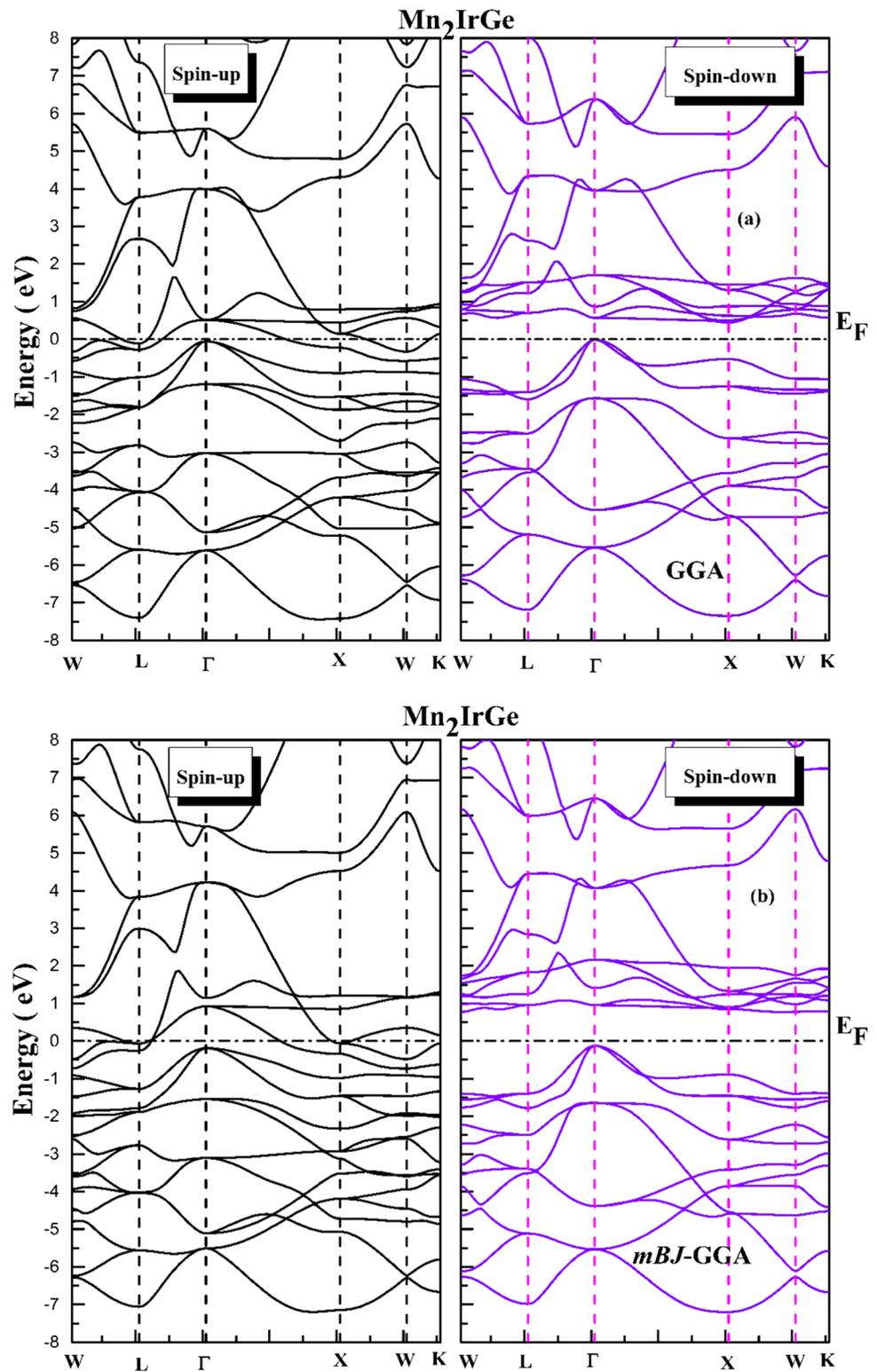
3.4 Electronic properties

3.4.1 Band structure

The electronic band structure calculations are done to pre-ise in the electronic nature of Mn_2IrGe alloy. The majority and minority spin band structure along the high symmetry direction of the first Brillouin zone is depicted in Fig. 3a and b for Mn_2IrGe full-Heusler alloy. As can be seen in the figures representing the band structure of majority spin channel with the two approximations (GGA and mBJ-GGA), Mn_2IrGe alloy has a metallic behavior. For majority spin state, the valence bands and the conduction bands intersect the Fermi level, and in the minority spin state, we observe the presence of an energy band gap at the Fermi level. This characteristic points to the half-metallic behavior of the Mn_2IrGe alloy in the Hg_2CuTi -type structure at equilibrium state, with the two approximations (GGA and mBJ-GGA).

The band structures for the minority spin states are presented in Fig. 3a and b. The two approximations (GGA and mBJ-GGA) revealed the presence of indirect band gap energy. With the GGA, the top of the valence band is on the Γ high symmetry axis and the bottom of the conduction band is on the X high symmetry axis. With the mBJ-GGA, the top of valence band is always on the same Γ axis while the bottom of the conduction band is located at the W axis. The results obtained on the description of the band gap of minority spin states with the two approximations are listed in Table 5. From these calculations, with the GGA, we obtained an indirect band gap (Γ -X), and its energy value is equal to 0.457 eV. With the mBJ-GGA, we obtained an indirect gap (Γ -W) with an improvement in its value (0.900 eV). We can affirm the semiconductor behavior of this material in the minority spin state. Based on our results collected during this study, we can say that the Mn_2IrGe alloy in the Hg_2CuTi -type structure at equilibrium state is characterized by a metallic behavior for the majority spin state and by a semiconductor for the minority spin state, which affirm the HM behavior of this alloy.

Fig. 3 Band structure representations of Mn_2IrGe in the XA-type structure (FIM) states with **a** GGA and **b** mBJ-GGA, for the spin-up and spin-down electrons



3.4.2 Density of states

To inspect the distribution of electronic states in the valence band and the conduction band, we represent in Fig. 4a and b

the total and partial state density of the alloy Mn_2IrGe with the two approximations (GGA and mBJ-GGA).

In the representation of Fig. 4a and b, we have represented the variation of *deg*-Mn (A, B) in solid red line, *dt2g*-Mn (A,

Table 5 Energy E_{\max} , E_{\min} , ΔE (in eV), and spin polarization

Material	Study	Energy gap, ΔE (eV)			Spin polarization		
		E_{\max} (VBM)	E_{\min} (CBM)	ΔE	$\rho \uparrow (E_F)$	$\rho \downarrow (E_F)$	$P\%$
Mn ₂ IrGe	GGA	-0.015	0.442	0.457	3.53827	0	100
	mBJ-GGA	-0.130	0.770	0.900	4.5698	0	100

B) in dash dot blue line, *deg*-Ir in solid green line, *dt2g*-Ir in dash dot magenta line, and *p*-Ge in solid dark gray line.

As can be seen in Fig. 4a and b representing the densities of states, the upper part of the figures represents the majority spin state and the lower part represents the minority spin state. The E_F value has been set to 0 eV. On the two curves representing the total density of state (TDOS) with the two approximations (GGA and mBJ-GGA), the upper part which corresponds to the majority spin states shows that the Fermi level is occupied by electronic states, thus pointing out the metallic behavior of this alloy. The lower part of the curve corresponding to the minority spin states represents unoccupied energy levels around the Fermi level. This empty space corresponds to the energy gap, and we see that this gap is wider with mBJ-GGA. The presence of the energy gap in minority spin states affirms the semiconductor behavior. So, the Mn₂IrGe alloy with Hg₂CuTi-type structure is classified as a half-metallic ferromagnetic material.

In Fig. 4a and b, we have represented the partial density of state (PDOS) of the states *3d*-Mn (A), *3d*-Mn (B), *5d*-Ir, and *3p*-Ge for spin-up and spin-down channels as a function of energy for the lattice constant of Mn₂IrGe. With the two approximations (GGA and mBJ-GGA), in the majority spin channel, the Fermi level is occupied by *3d*-Mn (A), *dt2g*-Mn (B), *5d*-Ir, and *3p*-Ge states, thus pointing to the metallic behavior. In the valence band for the majority spins, we can distinguish two regions. The first one is between the Fermi level and -2.6 eV, and the second one is from this energy up to -7.5 eV. In the first region which is the hybridization between states *3d*-Mn (A), *dt2g*-Mn (B), *5d*-Ir, and *3p*-Ge, the *deg*-Mn (B) states are the most important. In the second region, a hybridization is made between a high density of *5d*-Ir and *dt2g*-Mn (B) states and a low density of *dt2g*-Mn (A) and *3p*-Ge states. Two sharp peaks are perceived in the first region at the energetic points -0.85 eV and -1.5 eV. However, in the second region, we note the presence of four acute peaks at the energy levels -3.01 eV, -3.25 eV, -3.95 eV, and -5.7 eV. In the conduction band, a continuous region extends between 0.6 and 8 eV. In the conduction band, a continuous region extends between 0.6 and 8 eV. The *3d*-Mn (A) and *3d*-Mn (B) states are few. We especially mark the presence of states, and a peak is observed at the 0.78 eV point and is due to a hybridization between Mn (A)-*deg* and Ir-*deg*. For minority spin states, there is an unoccupied region near the Fermi level. This region becomes larger with the

mBJ-GGA. Two distinct regions are observed in the valence band: a region located in the interval (-7.28, -2.83) eV which is made up of *5d*-Ir states and another region located in the interval (-2.78, -0.45) eV which is made up of *3d*-Mn (A), *dt2g*-Mn (B), and *5d*-Ir states. One peak is observed in the low-energy region at the point -3.43 eV, and two peaks are located in the region near the Fermi level at the points 2.43 eV and -1.38 eV. In the conduction band, two distinct regions appear: the first region and, with GGA, the bottom of the conduction band which corresponds to the appearance of the electronic states began to be detected at the point 0.43 eV; with mBJ-GGA, this corresponds to the point 0.779 eV. In the interval located before the Fermi level, a wide and acute peak is located at point 0.73 eV with the GGA and at point 1.077 eV with the mBJ-GGA. This peak is due to a hybridization between the states *deg*-Mn (A), *deg*-Mn (B), and *deg*-Ir. Another peak is located at 1.48 eV with GGA and at 1.89 eV with mBJ-GGA. This second peak is due to the hybridization between *dt2g*-Ir and *deg*-Mn (B) states with GGA and the hybridization between *3d*-Mn (A), *3d*-Mn (B), and *5d*-Ir states with mBJ-GGA. For energy levels above 2.43 eV, the different *3d*-Mn (A), *3d*-Mn (B), *5d*-Ir, and *3p*-Ge electronic states are present with a low density. This is clarified by a continuous region extending to high energies.

To calculate the spin polarization, we use the relation connecting the polarization (P) with the density of state (DOS) and that by the following relation:

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)} \quad (16)$$

where $\rho \uparrow (E_F)$ is the TDOS value of majority spin and $\rho \downarrow (E_F)$ is the TDOS value of minority spin at the Fermi level (E_F). Our calculated values are presented in Table 5. It can be seen that the Mn₂IrGe alloy shows 100% spin polarization at E_F . The spin-up total DOS has a large positive value at the E_F . However, there is no state at the E_F for the spin-down total DOS. The influence of the hydrostatic pressure on the spin polarization ratio is represented in Fig. 5. The blue vertical dash line indicates the equilibrium state, and the other three pink vertical dash lines delimit the four zones with different magnetic behaviors. On this curve, we have represented the variation of $P\%$ as a function of the lattice parameter. Over the interval, the ratio is 100%, indicating the HM character of this alloy. Beyond the limits of this interval,

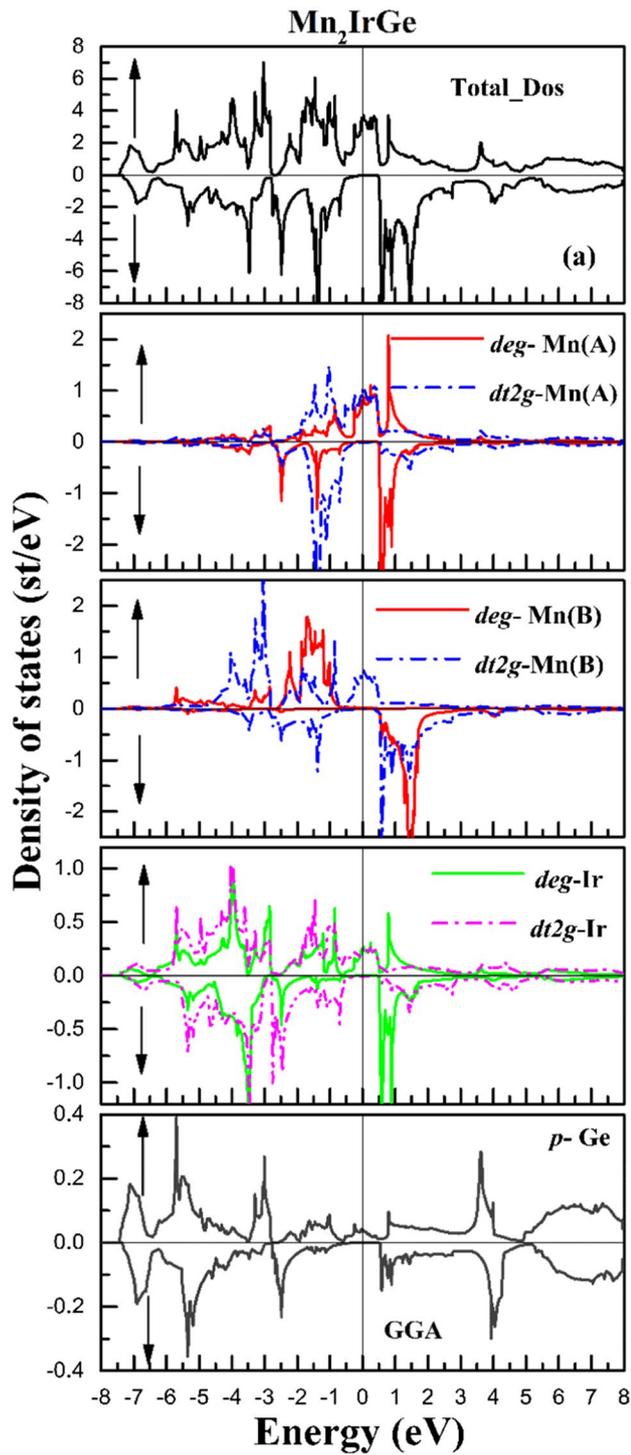


Fig. 4 TDOS and PDOS representations of the Mn_2IrGe full-Heusler alloy XA-type structure ferrimagnetic states with **a** GGA and **b** mBJ-GGA. The Fermi level is set at zero energy

$P\%$ takes smaller values, thus inducing the metallic behavior for Mn_2IrGe . Thus, the full-Heusler Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure alloy exhibits the HM-FIM behavior at the equilibrium state.

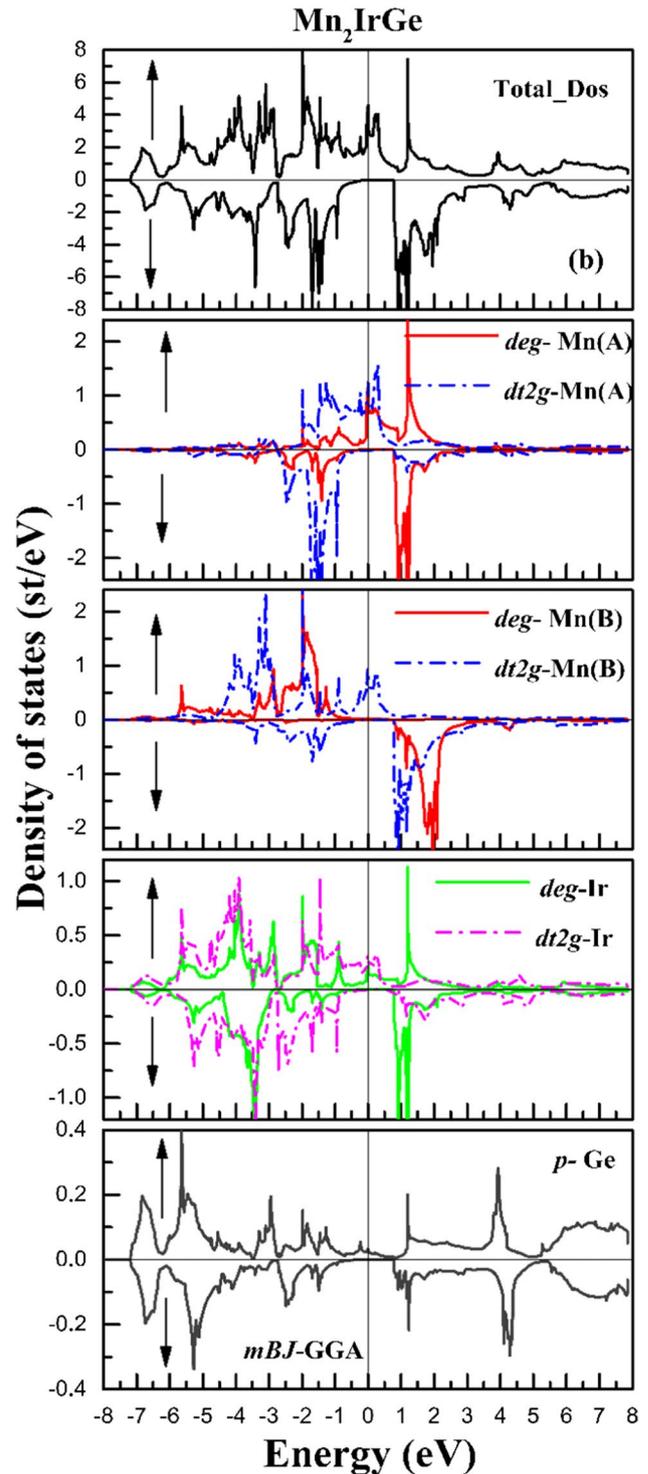


Fig. 4 (continued)

3.5 Thermal properties

The study of the thermodynamic properties of the alloy Mn_2IrGe in the CuHg_2Ti -type structure at the equilibrium state is carried out by the application of the quasi-harmonic

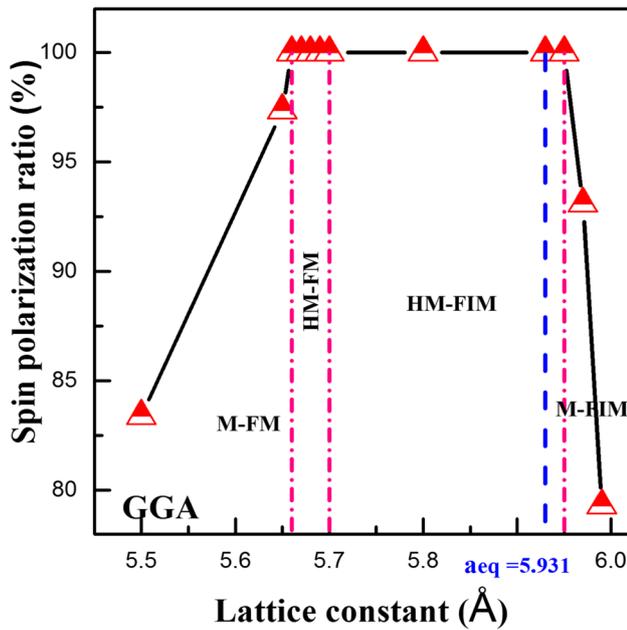


Fig. 5 The spin polarization dependence of lattice parameter for the Mn_2IrGe full-Heusler alloy. The vertical dashed blue line indicates the equilibrium lattice constant

Debye model realized within the framework of the Gibbs program [55]. For the calculations, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ can be expressed in the following:

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

where $E(V)$ is the total energy per unit cell, PV corresponds to the hydrostatic pressure, $\theta_D(V)$ is the Debye temperature, and A_{vib} is the vibration Helmholtz free energy. Using the Debye model of phonon density of states, A_{vib} is described as [74, 80, 81]

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

where n is the number of atoms per formula unit, K_B is the Boltzmann constant, and $D(\theta/T)$ represents the Debye integral. For an isotropic solid, the Debye temperature (θ_D) is formulated [80, 81] as

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (19)$$

where M is the molecular mass per unit cell, and B_S is the adiabatic bulk modulus that is expressed by static compressibility [80, 81]

$$B_S \cong B(V) = V \left[\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right] \quad (20)$$

and $f(\sigma)$ is given [80, 81] as

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \times \frac{(1+\sigma)}{(1-2\sigma)} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \times \frac{(1+\sigma)}{(1-\sigma)} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (21)$$

where σ is Poisson's ratio, taken as 0.25. Thus, the non-equilibrium Gibbs function $G^*(V, P, T)$ as a function of V , P , and T can be minimized with respect to volume (V)

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

By solving Eq. (22), one can obtain the thermal equation of state (EOS) $V(P, T)$. The isothermal bulk modulus (B_T), heat capacity at constant volume (C_V), heat capacity at constant pressure (C_P), and thermal expansion coefficient (α) are given by [80, 81]

$$B_T(P, V) = V \left(\frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right) \quad (23)$$

$$C_V = 3nK_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (24)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (25)$$

where γ is the Grüneisen parameter [74, 82] as

$$\gamma = - \frac{d \text{Ln}(\theta(V))}{d \text{Ln} V} \quad (26)$$

The entropy (S) has been calculated by applying the following relation [74, 82]:

$$S_V = nK_B \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 3\text{Ln}\left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}}\right) \right] \quad (27)$$

The temperature interval chosen varies from 0 to 1000 K with a step of 100 and a pressure interval between 0 and 5 GPa with a step equal to 1. We are interested in the determination of the dependence of the temperature and the pressure with the V/V_0 ratio, the bulk modulus, the thermal expansion coefficient, the heat capacity, and the Debye temperature. Figure 6 shows the variation of V/V_0 ratio as a function of the temperature and the pressure of Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure. From this graph, we can see that for a temperature lower than 100 K, the line obtained is almost parallel to the temperature axis which means that the variation of the V/V_0 ratio in the interval 0,100 K is constant. Then for temperatures greater than 100 K, the variation of the ratio increases rapidly with increasing values of

the temperature. On the other hand, we notice that at a fixed temperature, V/V_0 decreases with the increasing values of the pressure. It is noted that at zero pressure and zero temperature, the volume $V = V_0 = 52.15 \text{ \AA}^3$ denotes the volume of the elementary cell in the equilibrium state. Figure 7 illustrates the variation of the bulk modulus for Mn_2IrGe in the CuHg_2Ti -type structure as a function of the temperature and at different pressures. The pressure corresponds to the interval 0,5 GPa and the temperature to the interval 0,1000 K. As it is perceived on the curve, for low temperatures below 100 K, the slope of the curve tends towards zero, thus revealing a constant variation. For temperatures above 100 K, a rapid decrease in bulk modulus is recorded. At a fixed temperature value, the bulk modulus increases with the increase in pressure values. It is noted that at zero pressure and zero temperature, the volume $B = B_0 = 218.25 \text{ GPa}$ denotes the bulk modulus of the elementary cell in the equilibrium state. This value is in good agreement with the value obtained with the calculation of structural stability and that obtained by the calculation of mechanical stability.

The variation of thermal expansion coefficient (α) as a function of the temperature and at different pressures for Mn_2IrGe in the CuHg_2Ti -type structure is shown diagrammatically in Fig. 8. We have kept the same temperature interval and the same pressure interval as done previously. The curve representing the variation of this parameter as a function of temperature and pressure shows two distinct variations. At temperatures below 400 K, α grows linearly and rapidly with temperature. For temperatures above this value,

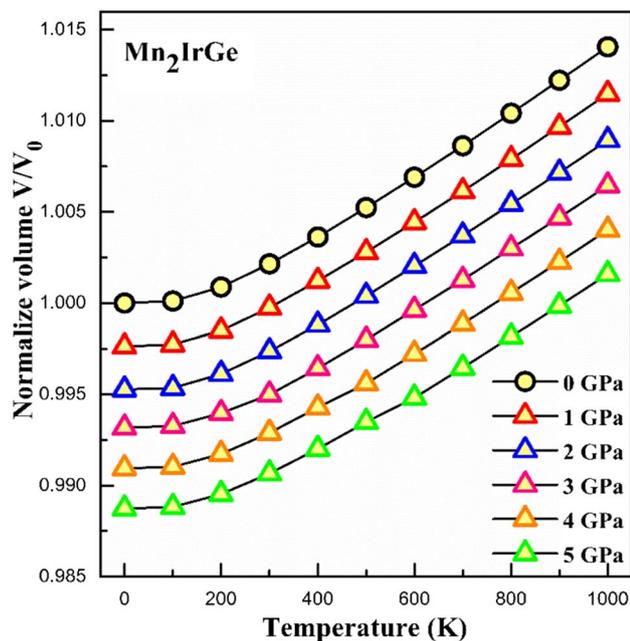


Fig. 6 Evolution of V/V_0 ratio as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

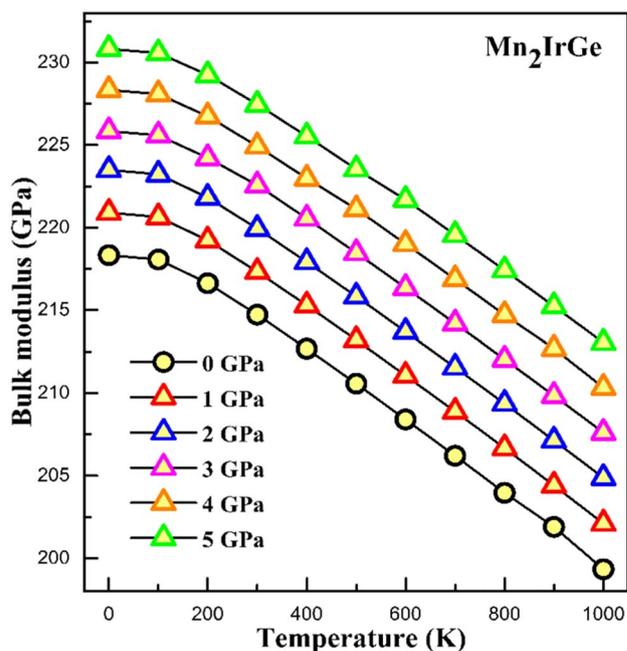


Fig. 7 Evolution of bulk modulus as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

the slope of the curve decreases considerably. At high temperatures, α takes on a constant value. We conclude that temperature has a considerable influence on alpha variation at low temperatures while, at high temperatures, the influence

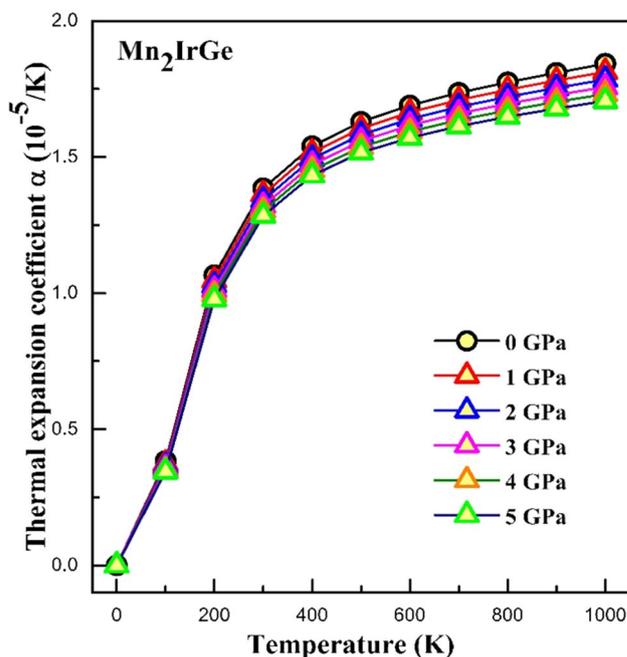


Fig. 8 Evolution of thermal expansion coefficient (α) as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

of temperature on α becomes negligible. The pressure variation does not affect α . It is noted that at zero pressure and zero temperature, the volume $\alpha = \alpha_0 = 0$ denotes the bulk modulus of the elementary cell in the equilibrium state.

Figure 9 shows the variation of heat capacity (C_V) as a function of temperature and at different pressures. The pressure does not influence this variation, but the temperature significantly affects it. As we can see, at temperatures below 400 K, C_V grows rapidly as a function of the increasing values of the temperature. For temperatures below 400 K, C_V grows slowly towards the Dulong–Petit limit [83]. Figure 10 illustrates the variation in the Debye temperature (θ_D) as a function of the temperature and at different pressure values. A description similar to that of the variation of the bulk modulus with the temperature and of the pressure could be made for the Debye temperature. For a temperature smaller than 100 K, the variation of the bulk modulus is constant, and for temperatures above this value, there is a decrease in the value of the Debye temperature. At a given temperature, the value of the Debye temperature becomes more important with the increasing values of the pressures. We recorded at 0 K and 0 GPa a value equal to 596.17 K for the Debye temperature which is close to the value of obtained by the mechanical stability calculations [84]. Finally, Fig. 11 presents a variation of entropy as a function of temperature and at different pressures. According to the results obtained, we noted an increase in entropy as a function of the temperature; however, the increasing variation of the values of the pressure does not affect it.

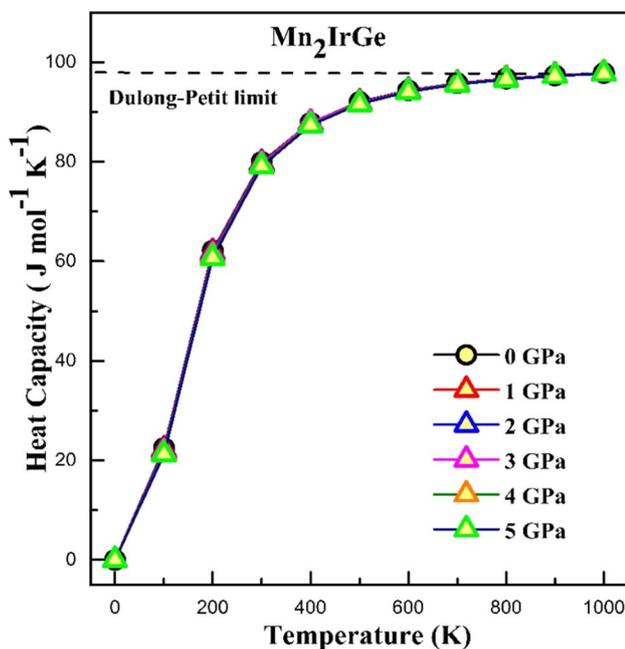


Fig. 9 Evolution of heat capacity (C_V) as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

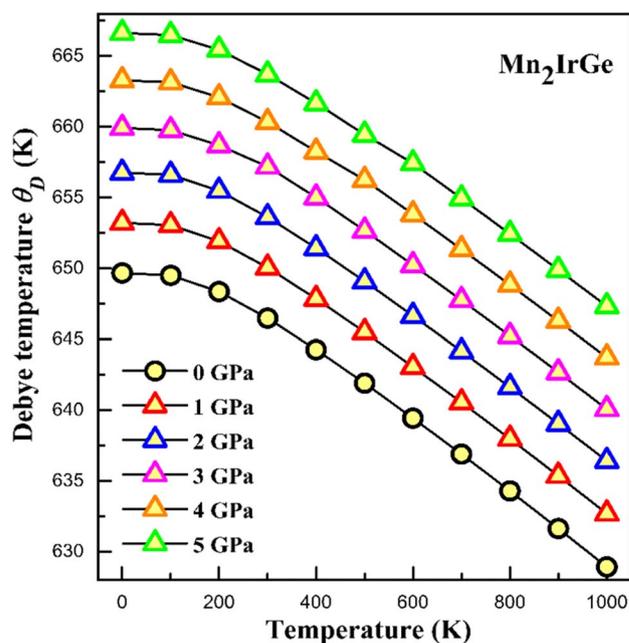


Fig. 10 Evolution of Debye temperature (θ_D) as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

4 Conclusions

This theoretical study carried out using the density-functional theory based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within generalized

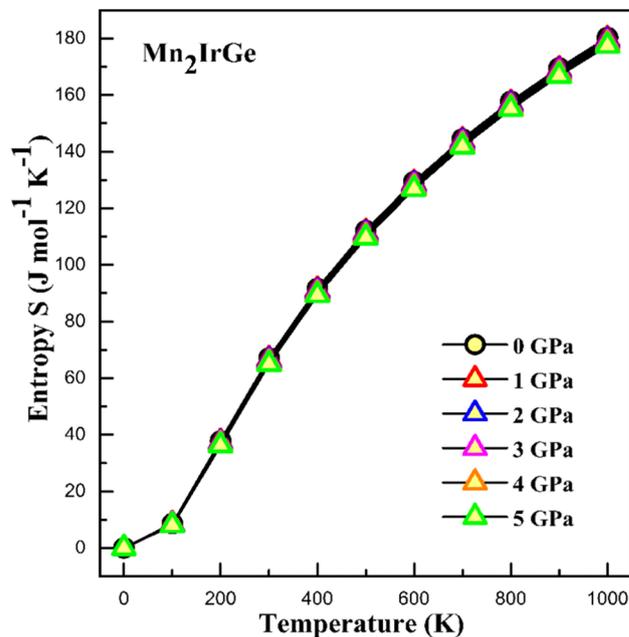


Fig. 11 Evolution of entropy (S) as a function of temperature at different pressures for the Mn_2IrGe alloy in the CuHg_2Ti -type structure

gradient approximation has allowed us to determine the physicochemical properties of a new full-Heusler Mn_2IrGe alloy. The study of structural properties has revealed that the Mn_2IrGe alloy was energetically more stable in $CuHg_2Ti$ -type structure ferromagnetic state. Mechanical properties were classified in the category of ductile and anisotropic materials. The magnetic and electronic properties reveal that the Mn_2IrGe alloy has a HM-FIM behavior at equilibrium state. The variation of hydrostatic pressure has influenced the magnetic behavior of this material. Finally, on the basis of quasi-harmonic Debye model, the thermodynamic properties of Mn_2IrGe Heusler alloys have proved a chemical stability of our new material. As we know, no experimental or theoretical results were available to give estimation to the quality of our findings. We hope that in the future, our results will be verified. The determination of all these properties gives us hope for a promising use of the alloy Mn_2IrGe for industrial applications in the field of spintronics.

References

1. F. Heusler, Ueber magnetische Manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* **5**, 219–232 (1903)
2. R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.V. Engen, K.H.J. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024–2027 (1983). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
3. G. Tanja, F. Claudia, P. Stuart, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Prog. Solid State Chem.* **39**, 1–50 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
4. A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, Structural properties of magnetic Heusler alloys. *J. Phys. Condens. Matter.* **11**, 2017–2026 (1999). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/8/014>
5. G. Charles, P.-W. Sébastien, Pasquier L, Pierre D, Ghanbaja J, Rojas Sánchez Juan Carlos, Bataille AM, Rault J, Le Fèvre P, Bertran F, Andrieu Stéphane, Ultralow magnetic damping in Co_2 Mn-based Heusler compounds: promising materials for spintronics. *Phys. Rev. A.* **11**, 064009–064019 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.064009>
6. S. Li, K.V. Larionov, Z. Popov, T. Watanabe, K. Amemiya, S. Entani, P. Avramov, Y. Sakuraba, H. Naramoto, P. Sorokin, S. Sakai, Graphene/half-metallic Heusler alloy: a novel heterostructure toward high-performance graphene spintronic devices. *Adv. Mater.* 1905734–1905739 (2019). <https://doi.org/10.1002/adma.201905734>
7. D.M. Hoat, M. Naseri, Examining the half-metallicity and thermoelectric properties of new equiatomic quaternary Heusler compound $CoVRhGe$ under pressure. *Physica.* **B583**, 412058–41265 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412058>
8. T. Kono, M. Kakoki, T. Yoshikawa, X. Wang, K. Goto, T. Muro, R.Y. Umetsu, A. Kimura, Visualizing half-metallic bulk band structure with multiple Weyl cones of the Heusler ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.* **125**, 216403–216412 (2020). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.125.216403>
9. R. Paudel, J. Zhu, Investigation of half-metallicity and magnetism of bulk and (111)-surfaces of Fe_2MnP full Heusler alloy. *Vacuum.* **164**, 336–342 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.049>
10. A. Pham, S. Li, Unique topological surface states of full-Heusler topological crystalline insulators. *Phys. Rev. B* **95**, 115124–115135 (2017). <https://doi.org/10.1103/physrevb.95.115124>
11. O. Cheref, S. Benalia, N. Bettahar, D. Rached, M. Rabah, M. Merabet, L. Djoudi, Insight view of topological nontrivial nature in the novel alkali metal-based Quaternary Heusler compounds via ab initio calculations. *J. Supercond. Novel Magn.* **33**, 3875–3881 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05621-z>
12. T.C. Chibueze, A.T. Raji, C.M.I. Okoye, Intrinsic point defects in half-Heusler $AuMnSn$. *J. Phys. Chem. Solids* **139**, 109328–109334 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109328>
13. O. Amrich, M.E. Amine Monir et al., Half-metallic ferrimagnetic characteristics of Co_2YZ ($Z = P, As, Sb, \text{ and } Bi$) new full-Heusler alloys: a DFT study. *J. Supercond. Novel Magn.* **31**, 241–250 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4206-2>
14. H. Li, K. Hayashi, Y. Miyazaki, Design and fabrication of full-Heusler compound with positive Seebeck coefficient as a potential thermoelectric material. *Scripta Mater.* **150**, 130–133 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.03.018>
15. Gazi Yalcin Battal, Ground state properties and thermoelectric behavior of Ru_2VZ ($Z=Si, Ge, Sn$) half-metallic ferromagnetic full-Heusler compounds. *J. Magn. Magn. Mater.* **408**, 137–146 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.064>
16. C. Wu, W. Zheng, W. Feng, W. Jiang, Band structures, magnetism, half-metallicity and elastic properties of full-Heusler alloy Cr_2VSb . *J. Phys. Soc. Jpn.* **89**, 064713–064721 (2020). <https://doi.org/10.7566/jpsj.89.064713>
17. M.K. Hussain, O.T. Hassan, A.M. Algubili, Investigations of the electronic and magnetic structures of Zr_2NiZ ($Z = Ga, In, B$) Heusler compounds: first principles study. *J. Electron. Mater.* **65**, 6512–6516 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6512-2>
18. S. Galehgirian, F. Ahmadian, First principles study on half-metallic properties of Heusler compounds Ti_2VZ ($Z=Al, Ga, \text{ and } In$). *Solid State Commun.* **202**, 52–57 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2014.10.017>
19. M.K. Hussain, G.Y. Gao, K.-L. Yao, Half-metallic properties in the new Ti_2NiB Heusler alloy. *J. Supercond. Novel Magn.* **28**, 3285–3291 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10948-015-3149-8>
20. M.K. Hussain, G.Y. Gao, K.-L. Yao, Half-metallic properties of the new Ti_2YPb ($Y = Co, Fe$) Heusler alloys. *Int. J. Mod. Phys. B* **29**, 1550175–1550183 (2015). <https://doi.org/10.1142/S0217979215501751>
21. S.C. Lee, T.D. Lee, P. Blaha, K. Schwarz, Magnetic and half-metallic properties of the full-Heusler alloys Co_2TiX ($X = Al, Ga; Si, Ge, Sn; Sb$). *J. Appl. Phys.* **97**, 10C307–10C312 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.1853899>
22. Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, Ab initio study on stability of half-metallic Co-based full-Heusler alloys. *J. Appl. Phys.* **99**, 08J112–08J119 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2176907>
23. B. Balke, S. Wurmehl, H.F. Gerhard, C. Felser, J. Kübler, Rational design of new materials for spintronics: Co_2FeZ ($Z = Al, Ga, Si, Ge$). *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9**, 014102–014111 (2008). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/014102>
24. J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, Understanding the trend in the Curie temperatures of Co_2 -based Heusler compounds: ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **76**, 024414–024421 (2007). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024414>
25. P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Standard X-ray diffraction powder patterns. *J Phys Chem Solids* **34**, 1647–1654 (1973)
26. H. Nishihara, Y. Furutani, T. Wada, T. Kanomata, K. Kobayashi, R. Kainuma, K. Ishida, T. Yamauchi, Magnetization process near the Curie temperature of a ferromagnetic Heusler alloy Co_2VGa . *J. Supercond. Novel Magn.* **24**, 679–681 (2010). <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0933-3>

27. S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, H.J. Lin, Y. Hwu, Half-metallic ferromagnetism with high magnetic moment and high Curie temperature in Co_2FeSi . *J. Appl. Phys.* **99**, 08J103-08J112 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2167330>
28. F. Belkharroubi, M. Ameri, D. Bensaid, M. Noureddine, I. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-Heusler alloys Co_2YAl (Y = Fe, Ti): first principles calculations with different exchange-correlation potentials. *J. Magn. Magn. Mater.* **448**, 208–220 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.048>
29. J. Winterlik et al., Design scheme of new tetragonal Heusler compounds for spin-transfer torque applications and its experimental realization. *Adv. Mater.* **24**, 6283–6287 (2012). <https://doi.org/10.1002/adma.201201879>
30. A. Anjami, A. Bouchani, S.M. Elahi, H. Akbari, Ab-initio study of mechanical, half-metallic and optical properties of Mn_2ZrX (X = Ge, Si) compounds. *Results Phys.* **7**, 3522–3529 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.008>
31. M. Ram, A. Saxena, A.E. Aly, A. Shankar, Study of half metallicity, structural and mechanical properties in inverse Heusler alloy $\text{Mn}_2\text{ZnSi}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ and a superlattice. *RSC Adv.* **9**, 36680–36689 (2019). <https://doi.org/10.1039/c9ra06903h>
32. I. Jum'ah, S. SâadEssaoud, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and magnetic structure and elastic and thermal properties of Mn₂-based full Heusler alloys. *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 3915–3926 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5095-3>
33. D. Jiang, Y. Ye, W. Yao, D. Zeng, J. Zhou, W. Ruan, Y. Wen, First-principles predictions on half-metallic, mechanical, and acoustic properties of CuHg₂Ti-type Mn_2LiZ (Z=As, Sb) compounds. *J. Supercond. Novel Magn.* **33**, 1065–1072 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05319-x>
34. W. Zhang, Y. Jin, R. Skomski, P. Kharel, X. Li, T. Chen, Z. Gejian, K. Dongrin, V. Shah, D.J. Sellmyer, Mn_2CrGa -based Heusler alloys with low net moment and high spin polarization. *J. Phys. D Appl. Phys.* **51**, 255001–255012 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aac346>
35. S. Yousuf, D.C. Gupta, Robustness in spin polarization and thermoelectricity in newly tailored Mn₂-based Heusler alloys. *Indian J. Phys.* **92**, 855–864 (2018). <https://doi.org/10.1007/s12648-018-1175-7>
36. E.G. Özdemir, Z. Merdan, First-principles predictions on structural, electronic, magnetic and elastic properties of Mn_2IrAl Heusler alloy. *Mater. Res. Express* **6**, 2053–1591 (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf2ef>
37. W. Huijun, Y. Weibo, Z. Dongwen, Z. Jie, R. Wen, L. Lina, W. Yufeng, Structural, elastic, electronic and magnetic properties of a new full-Heusler alloy Mn_2MgGe : first-principles calculations. *J. Supercond. Novel Magn.* **32**, 3001–3008 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10948-019-5086-4>
38. A. Maizia, F. Belkharroubi, M. Bourdim, F. Khelifaoui, S. Azzi, K. Amara, First-principles study of a half-metallic ferrimagnetic new full-Heusler Mn_2OsGe alloy. *J. SPIN* **10**, 2050026–2050033 (2020). <https://doi.org/10.1142/S2010324720500265>
39. S.V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, G.S. Mahesh, B. Jones, S.P.P. Stuart, Origin of the tetragonal ground state of Heusler compounds. *Phys. Rev. Appl.* **7**, 034022–034036 (2017). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034022>
40. P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Comput. Phys. Commun.* **59**(2), 399–415 (1990). [https://doi.org/10.1016/0010-4655\(90\)0187-6](https://doi.org/10.1016/0010-4655(90)0187-6)
41. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
42. H. Tariq, K. Hfid, R. Habib, G. Youcef, A.-R. Ahmed, R. Djamel, DFT study with different exchange-correlation potentials of physical properties of the new synthesized alkali-metal based Heusler alloy. *Eur. Phys. J. B.* **93**, 10204–10208 (2020). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2020-10204-5>
43. H.Saib, S. Dergal, H. Rached, M. Dergal, Spin gapless semiconductor behavior in d⁰-d half-Heusler CrSbSr : potential candidate for spintronic application. *J. SPIN.* 1–18 (2020). <https://doi.org/10.1142/S2010324720500253>
44. O. Ismail, R. Habib, A.-R. Ahmed, R. Abderrahmane, R. Djamel, Study of the structural, mechanical and thermodynamic properties of the new MAX phase compounds ($\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x$)₃AlC₂. *Comput. Condens. Matter.* **23**, e00468–e00471 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2020.e00468>
45. H. Rached, S. Bendaoudia, D. Rached, Investigation of iron-based double perovskite oxides on the magnetic phase stability, mechanical, electronic and optical properties via first-principles calculation. *Mater. Chem. Phys.* **193**, 453–469 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.006>
46. M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, R. Khenata, Z.E. Biskri, O.S. Bin, Structural stability, electronic structure and magnetic properties of the new hypothetical half-metallic ferromagnetic full-Heusler alloy CoNiMnSi . *Mater. Sci.-Pol.* **34**, 85–93 (2016). <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0011>
47. M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhetou, S. Bin-Omran, Electronic structure and magnetic properties of quaternary Heusler alloys CoRhMnZ (Z = Al, Ga, Ge and Si) via first-principle calculations. *J. Alloy. Compd.* **647**, 276–286 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.273>
48. H. Rached, M.H. Elahmar, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, Structural, mechanical, electronic and magnetic properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeMnZ (Z=Si, As, Sb): a first-principle study. *J. Magn. Magn. Mater.* **393**, 165–174 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.05.019>
49. H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhetou, S.B. Omran, A first principle study of phase stability, electronic structure and magnetic properties for $\text{Co}_{2-x}\text{Cr}_x\text{MnAl}$ Heusler alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **379**, 84–89 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.013>
50. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* **77**, 3865–3868 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
51. P. Blaha, S. Schwarz, G.K.H. Medsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: an augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties. *Techn University at Wien Austria* (2001). <http://www.wien2k.at/>
52. R. Vettumperumal, J.R. Jemima, S. Kalyanaraman, R. Thangavel, Analysis of electronic and optical properties of copper iodide ($\gamma\text{-CuI}$) by TB – mBJ method – a promising optoelectronic material. *Vacuum.* **162**, 156–162 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.01.047>
53. V. Ashwin, M.S.S. M, M.B. Ahamed, S.B. Elavarasi, Structural, electronic, magnetic and half-metallic properties of cubic perovskites NaBeO_3 and KBeO_3 using PBE-GGA and TB-mBJ approach: a DFT perspective. *Appl. Phys. A* **126**, 880–888 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03977-6>
54. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5193 (1976)
55. M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57–52 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>

56. F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244–247 (1944). <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>
57. X.T. Wang, X.F. Dai et al., Topological insulating characteristic in half-Heusler compounds composed of light elements. *Phys. Lett. A* **378**, 1662–1666 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.04.013>
58. X.T. Wang, X.F. Dai et al., Electronic structures and magnetism of Rh₃Z (Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb) with DO₃ structures. *J. Magn. Magn. Mater.* **378**, 16–23 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.161>
59. M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds. *Phys. Rev. B* **47**, 2493–2500 (1993). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.2493>
60. E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements* (McGraw-Hill, New York, 1973).
61. D.C. Wallace, Thermodynamics of crystals. *Acta Crystallogr. A* **29**, 582–583 (1973). <https://doi.org/10.1107/S056773947300149X>
62. M. Born, On the stability of crystal lattices. IV, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36**, 466–478 (1940). <https://doi.org/10.1017/S0305004100017515>
63. M. Born, K. Huang, Dynamical theory of crystal lattices. *Acta Crystallogr. A* **8**, 444–444 (1956). <https://doi.org/10.1107/S0365110X5500279X>
64. D.G. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* **18**, 345–349 (1992). <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
65. R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **65**, 349–354 (1952). <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.4.345>
66. W. Voigt, Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Ann. Phys.* **274**, 573–587 (1889). <https://doi.org/10.1002/andp.18892741206>
67. A. Reuss, Z. Angew. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Math Phys.* **9**, 49–58 (1929). <https://doi.org/10.1002/zamm.1929090104>
68. J.F. Nye, *Propriétés physiques des matériaux*. Dunod **84**, 335–336 (1961)
69. Fu. Hongzhi, Li. Dehua, P. Feng, G. Tao, C. Xinlu, Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of NiAl under high pressures. *Comput. Mater. Sci.* **44**, 774–778 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.05.026>
70. M. Friak, M. Sob, V. Vitek, Ab initio calculation of tensile strength in iron. *Philos. Mag.* **83**, 3259–3537 (2003). <https://doi.org/10.1080/14786430310001605588>
71. Y. Pan, S.-L. Wang, C.-M. Zhang, Ab-initio investigation of structure and mechanical properties of PtAlT_M ternary alloy. *Vacuum* **151**, 205–208 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.02.027>
72. L. Hao, R. Khenata, X. Wang, T. Yang, Ab initio study of the structural, electronic, magnetic, mechanical and thermodynamic properties of full-Heusler Mn₂CoGa. *J. Electron. Mater.* **48**, 6222–6230 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07417-x>
73. N. Mehmood, R. Ahmad, G. Murtaza, Ab initio investigations of structural, elastic, mechanical, electronic, magnetic, and optical properties of half-Heusler compounds RhCrZ (Z = Si, Ge). *J. Supercond. Novel Magn.* **30**, 2481–2488 (2017). <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4051-3>
74. S.F.X.C.I.I. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philos. Mag.* **45**, 823–843 (1954). <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>
75. C. Wu, W. Zheng, N. Si, W.J. Feng, F.G. Zhang, W. Jiang, The structural, half-metal, magnetic, and mechanical properties of full Heusler alloy CrCoVSb: a first-principles study. *Chin. J. Phys.* **66**, 436–443 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.06.001>
76. Y. Wen, X. Yu, X. Zeng, Y. Ye, D. Wu, Q. Gou, Ab initio calculations of the mechanical and acoustic properties of Ti₂-based Heusler alloys under pressures. *Eur. Phys. J. B* **91**, 140–147 (2018). <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90261-y>
77. S.A. Sofi, D.C. Gupta, Investigation of high pressure and temperature study of thermo-physical properties in semiconducting Fe₂ZrSi Heusler. *Physica B* **577**, 411792–411805 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.41179>
78. L. Pauling, The nature of the interatomic forces in metals. *Phys Rev* **54**, 899–904 (1938). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.899>
79. J.C. Slater, The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects. *Phys. Rev.* **49**, 931–937 (1936). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.931>
80. R.S. Sunmonu, J.O. Akinlami, E.O. Dare, G. Adebayo, ADFT – GGA calculations of magnetic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co₂YAl (Y = Ti, V) full Heusler alloy systems. *Mater. Sci. Eng. B* **262**, 114739–114745 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114739>
81. R. Majumder, M.M. Hossain, D. Shen, First-principles study of structural, electronic, elastic, thermodynamic and optical properties of LuPdBi half-Heusler compound. *Mod. Phys. Lett. B* **33**, 1950378–1950388 (2019). <https://doi.org/10.1142/s0217984919503780>
82. M. Ameri, F. Belkharroubi, I. Ameri, Y. Al-Douri, B. Bouhafs, F. Zohra Boufadi, A. Touia, K. Boudia, F. Mired, Ab initio calculations of structural, elastic, and thermodynamic properties of HoX (X=N, O, S and Se). *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26**, 205–217 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.03.04>
83. A.-T. Petit, P.-L. Dulong, Recherches sur quelques points importants de la Théorie de la Chaleur. *Ann. Chim. Phys.* **10**(1819), 395–413; English translation in *Ann. Philos.* **14**, 189–198 (1819)
84. M. Ziya, E.G. Özdemir, The electronic and magnetic properties of new full-Heusler compounds: M₂IrSi (M=Ti, Cr and Mn). *GU J. Sci.* **31**(3), 940–952 (2018)