

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET CHIMIE QUANTIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

Filière : Physique
Option : Nanophysique

Présenté par :
NAIMA BELKADI

Thème
Propriétés Ferromagnétique dans les Composés Demi-Heusler
 $X\text{SrB}$ ($X=K, Rb$)

Devant le jury d'examen composé de :

| | | | | |
|-----------|----------------|------------------|-----------|------------|
| BENBRAHIM | Nassima | Professeur | U.M.M.T.O | Président |
| TAMINE | Moukrane | Professeur | U.M.M.T.O | Examineur |
| KHETIR | Mohammed Amine | Maître de conf.B | U.M.M.T.O | Rapporteur |

Soutenu publiquement le : 15/07/2019

Résumé

En utilisant la méthode des ondes planes linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la fonctionnelle de la (DFT), on a fait l'étude théorique sur les composés RbSrB, et KSrB pour déterminer leurs propriétés structurales et électroniques. Le potentiel d'échange et corrélation a été traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les propriétés structurales telles que le module de compressibilité et sa dérivée ainsi que le paramètre du réseau restent en accord avec les résultats disponibles. La structure de bande et les densités d'état obtenues (DOS) montrent que les composés RbSrB et KSrB possèdent un gap direct (Z-Z). Et la variation des gaps énergétiques sous pression reste linéaire.

Mots-clés :*Semi-Heusler-Ferrimagnétique, DFT.*

Abstract

We have performed theoretical study using the full potential linearized augmented plane wave approach (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT), to determine the structural and electronic properties of RbSrB, KSrB compounds. The exchange-correlation potential is treated by generalized gradient approximation (GGA). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter, the bulk modulus and its pressure derivative are in good agreement with the available data. The obtained results of the band structure and the density of states (DOS) show that the compounds RbSrB, KSrB have an direct gap (Z-Z). The dependence of the energy band gaps with pressure is nearly linear.

Key words :*Half-Heusler-Ferromagnetic, DFT*

*Je dédie ce travail
à mes chers parents
à ma famille
à mes ami(e)s*

Naima Belkadi

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de Laboratoire de Physique et Chimie Quantique (LPCQ) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Avant tout, je remercie le bon Dieu, tout puissant, pour m'avoir accordé la santé et la force, ainsi que l'audace et courage pour dépasser toutes les difficultés pour réaliser ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Professeur Hamid BOUZAR Directeur du Laboratoire de Physique et Chimie Quantique pour leur accueil chaleureux et pour avoir mis à notre disposition les moyens et conditions nécessaires pour la réussite de se stage.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadreur KHETIR Mohammed Amine pour le bon suivi de mon travail, en m'orientant et en m'encourageant durant ces quelques mois de stage.

Mes vifs remerciements vont aussi aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur de présenter et examiner ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les membres du Laboratoire (Enseignants, Doctorants et Ingénieurs) particulièrement les doctorantes Lynda LOUNIS et Tinhinane BENNOUR ainsi que mon camarade de master Abdelkarim NAIT DJOUDI pour m'avoir beaucoup aidé lors de la réalisation de ce travail.

Je n'oublie pas d'exprimer ma profonde gratitude à tous les professeurs de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou qui ont contribué à ma formation tout au long de ces années d'études.

Mes remerciements vont aussi, à mes camarades et amis Dalida, Sonia, Rosa, Samia, Tinhinane, Lamia, Mahdi HD, Nacer, Abdelaziz et Belkacem avec lesquels j'ai partagé les meilleurs moments durant mon cursus.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres de ma famille en particulier mes parents envers lesquels ma gratitude est incommensurable, ma grand mère, mes soeurs Kamilia, Nabila et mon frère Younes, pour leur soutien et leur aide tout au long de mes études.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Table des matières | i |
| Table des figures | iii |
| Liste des tableaux | iv |
| 1 Généralités sur les Composés Semi-Heusler | 3 |
| 1.1 Introduction | 3 |
| 1.2 Structure cristalline et ordre atomique | 4 |
| 1.2.1 Alliages semi-Heusler | 4 |
| 1.3 Le Magnétisme et les alliages Heusler | 7 |
| 1.3.1 Le magnétisme dans les semi-Heusler | 7 |
| 2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) | 9 |
| 2.1 Introduction | 9 |
| 2.2 Equation de Schrödinger à un électron | 9 |
| 2.3 Initiation à la DFT | 10 |
| 2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité | 10 |
| 2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn | 11 |
| 2.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham | 12 |
| 2.5 Les fonctionnelles de la DFT | 14 |
| 2.5.1 L’approche locale de la densité | 14 |
| 2.5.2 Améliorations de l’approximation locale | 14 |
| 3 Calculs et Résultats | 16 |
| 3.1 Introduction | 16 |
| 3.2 Choix de la Méthode | 16 |
| 3.3 Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW | 17 |
| 3.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) | 17 |
| 3.3.2 Principe de la méthode LAPW | 17 |
| 3.4 Code Wien2K | 19 |
| 3.5 Détails de calculs | 20 |
| 3.6 Les Propriétés Structurales | 21 |
| 3.7 Les propriétés électroniques | 27 |
| 3.7.1 Structure de bande électronique | 27 |
| 3.7.2 Densités d’états totales et partielles | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 3.8 Les Propriétés Magnétiques | 31 |
| Conclusion générale | 32 |
| Bibliographie | 32 |

Table des figures

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | Tableau périodique des éléments. | 3 |
| 1.2 | Structure cristalline (type 1,2,3) du composé semi-Heusler XSrB ($\text{X}=\text{Rb},\text{K}$). | 6 |
| 1.3 | (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique. | 7 |
| 2.1 | Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT). | 13 |
| 3.1 | Potentiel "Muffin-Tin" | 18 |
| 3.2 | Phase semi-Heusler de composé XSrB ($\text{X}=\text{K}, \text{Rb}$) de type(1). | 22 |
| 3.3 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($a.u^3$) pour le composé KSrB : type(1), type(2), type(3) dans les phases ferromagnétique. | 23 |
| 3.4 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($a.u^3$) pour le composé RbSrB : type(1), type(2), type(3) dans les phases ferromagnétique. | 23 |
| 3.5 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume du KSrB dans les phases cubique à faces centrées pour les deux états FM et NM pour le type(1) avec la GGA. | 24 |
| 3.6 | Variation de l'énergie totale en fonction du volume du RbSrB dans les phases cubique à faces centrées pour les deux états FM et NM pour le type(1) avec GGA. | 25 |
| 3.7 | Valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour KSrB | 28 |
| 3.8 | Valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour RbSrB | 29 |
| 3.9 | Densité d'état totale et partielle du KSrB obtenue par l'approximation GGA. | 30 |
| 3.10 | Densité d'état totale et partielle du RbSrB obtenue par l'approximation GGA. | 30 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Différents type d'occupations des sites non équivalents dans une structure de type $C1_b$ | 5 |
| 3.1 | Position de Wyckoff des trois arrangements atomiques pour les composés ternaires demi-Heusler $XSrB$ ($X= K, Rb$) | 22 |
| 3.2 | Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K points, R_{mt} de Sr et B, R_{mt} de X ($X= Rb, B$) ternaires demi-Heusler $XSrB$ ($X= K, Rb$) notés type(1), type (2), type(3). | 22 |
| 3.3 | Valeurs structurales obtenues par la FP-LAPW : GGA les deux composés ($RbSrB$, $KSrB$) pour l'état non magnétique (type(1), type(2), type(3)). | 26 |
| 3.4 | Valeurs structurales obtenues par la FP-LAPW : GGA les deux composés ($RbSrB$, $KSrB$) pour l'état ferromagnétique (type(1), type(2), type(3)). | 26 |
| 3.5 | Valeurs des paramètres de maille en (\AA), pour les états NM et FM type (1) respectivement, le volume et les modules de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée première pour les deux états NM et FM. | 27 |
| 3.6 | Différence d'énergie entre les états NM et FM | 27 |
| 3.7 | valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour $XSrb$ ($X = Rb, K$) | 29 |
| 3.8 | Valeurs des moments magnétiques totaux des composés $XSrB$ ($X= Rb, B$), et les moments magnétiques partiels. | 31 |

Introduction générale

Les calculs des structures électroniques effectués par la physique du solide, ont d'abord constitué un outil très efficace dans la compréhension des relations existant entre les structures cristallographiques et les propriétés physico-chimiques.

La théorie de la fonctionnelle de la densité "DFT" et les méthodes qui en découlent sont maintenant devenues incontournables pour l'étude des propriétés des matériaux. Les progrès considérables des dix dernières années, à la fois dans le domaine de la théorie, des implémentations de cette théorie, des outils et méthodes informatiques, font que la modélisation de composés réels (à structures éventuellement complexes) devient parfaitement envisageable avec des moyens et dans des délais qui restent "raisonnables".

Le présent manuscrit rassemble un ensemble de travaux effectués par le biais de l'étude des propriétés structurales, les calculs de structures électroniques et magnétiques, sur les Composés de type semi-Heusler $XSrB$ ($X=K, Rb$). D'un point de vue global, pour chacun des composés, que nous avons pu obtenir grâce aux approches basées sur la DFT avec l'approximation du gradient généralisé (GGA). De manière générale, l'utilisation de la DFT pour ce travail s'effectue d'abord au travers d'optimisations de structures et de calculs d'énergies totales, réalisés dans le but de connaître la stabilité d'une phase.

Récemment, le ferromagnétisme demi-métallique, dans lequel un canal de spin est métallique, tandis que l'autre est semi-conducteur, avec une énergie de gap au niveau de Fermi, attire l'intérêt des recherches considérables comme dans les applications des dispositifs de spintronique de haute performance [1]. Par conséquent, le ferromagnétisme demi-métallique à 100% de polarisation de spin au niveau de Fermi, qui est censé maximiser l'efficacité des dispositifs magnétoelectronique [2, 3]. Sachant que Le concept de ferromagnétisme demi-métalliques a été introduit par le Groot *et al.*[4, 5], sur la base des calculs de structure de bande dans $NiMnSb$ et $PtMnSb$ dans la phases semi-Heusler. Depuis, il ya eu de nombreux rapports de la littérature prédisant la possibilité de réaliser les caractéristiques demi-métalliques dans de nombreux nouveaux matériaux grâce à des calculs ab-initio [6, 7].

Les composés demi-Heusler ont la forme générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique ($C1_b$) , qui se compose de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés occupées par les trois atomes X, Y et Z et un site vacant. Typiquement, Y et Z sont les métaux alcalins, des métaux de transition ou des terres rares, et X est un élément du groupe principal.

Différentes combinaisons conduisent à des phases demi-Heusler présentant une grande variété d'états électroniques et propriétés physiques. La plupart des études de la phase demi-Heusler ont une composition équi-atomique.

Cependant, des expériences ont indiqué que les phases avec des compositions dans le voisinage de la composition équi-atomique peuvent être idéalement préparés, et les écarts par rapport à la composition équi-atomique fait une différence significative dans leur propriétés physiques, telles que les propriétés de transport électriques de TiCoSb [8], et les propriétés magnétiques, ferromagnétique demi-métallique de NiMnSb [9].

Dans ce travail, nous présentons une étude systématique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un composé hypothétique XSrRb ($X = K, Rb$), composés de structure demi-Heusler, en utilisant la méthode l'approximation des ondes planes augmentées linéarisées, plus les orbitales localisées (FP-LAPW+ l_0).

De façon à permettre une bonne compréhension des différentes étapes de calculs et d'étude des structures cristallines électroniques et magnétiques du composé en question, le travail que nous présentons comprend plusieurs parties : Nous rassemblerons dans la première partie les généralités sur les composés Heusler, les différentes structures cristallines et l'arrangement atomiques fréquent dans les phases semi-Heusler, présents dans la littérature depuis la naissance de ces composés par Fritzsche Heusler.

Dans la deuxième partie nous rappelons l'histoire et le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .

Dans la troisième et dernière partie, nous décrivons les principes de la méthode FP-LAPW+ l_0 utilisée dans les calculs pour l'étude de ces composés ainsi que l'interprétation des résultats trouvés ; les propriétés structurales de la phase semi-Heusler.

Enfin, une conclusion résumera l'ensemble de ce que les calculs de premiers principes, lorsqu'ils sont couplés aux résultats expérimentaux et analysés, auront apporté à la connaissance des divers matériaux étudiés.

Généralités sur les Composés Semi-Heusler

1.1 Introduction

Fritz Heusler a découvert en 1903 qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1, 2]. Cette classe de matériaux comprend maintenant une collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom des composés ou alliages Heusler, ces composés représentent une des classes des matériaux très intéressantes et prometteuses.

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des full-Heusler avec une stœchiométrie de type $(02 : 01 : 01)$. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition (Mn, Fe, Co) et Z un élément léger (Al, Si, Ga). La deuxième famille est la famille des half-Heusler avec une stœchiométrie de type $(01 : 01 : 01)$. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. La Figure 1.1 montre les combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces deux familles.

X_2YZ Heusler compounds

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----|
| H 2.20 | | | | | | | | | | | | | | | | | He | |
| Li 0.98 | Be 1.57 | | | | | | | | | | | B 2.04 | C 2.55 | N 3.04 | O 3.44 | F 3.98 | Ne | |
| Na 0.93 | Mg 1.31 | | | | | | | | | | | Al 1.61 | Si 1.90 | P 2.19 | S 2.58 | Cl 3.16 | Ar | |
| K 0.82 | Ca 1.00 | Sc 1.36 | Ti 1.54 | V 1.63 | Cr 1.66 | Mn 1.55 | Fe 1.83 | Co 1.88 | Ni 1.91 | Cu 1.90 | Zn 1.65 | Ga 1.81 | Ge 2.01 | As 2.18 | Se 2.55 | Br 2.96 | Kr 3.00 | |
| Rb 0.82 | Sr 0.95 | Y 1.22 | Zr 1.33 | Nb 1.60 | Mo 2.16 | Tc 1.90 | Ru 2.20 | Rh 2.28 | Pd 2.20 | Ag 1.93 | Cd 1.69 | In 1.78 | Sn 1.96 | Sb 2.05 | Te 2.10 | I 2.66 | Xe 2.60 | |
| Cs 0.79 | Ba 0.89 | | | Hf 1.30 | Ta 1.50 | W 1.70 | Re 1.90 | Os 2.20 | Ir 2.20 | Pt 2.20 | Au 2.40 | Hg 1.90 | Tl 1.80 | Pb 1.80 | Bi 1.90 | Po 2.00 | At 2.20 | Rn |
| Fr 0.70 | Ra 0.90 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | La 1.10 | Ce 1.12 | Pr 1.13 | Nd 1.14 | Pm 1.13 | Sm 1.17 | Eu 1.20 | Gd 1.20 | Tb 1.10 | Dy 1.22 | Ho 1.23 | Er 1.24 | Tm 1.25 | Yb 1.10 | Lu 1.27 | | |
| | | Ac 1.10 | Th 1.30 | Pa 1.50 | U 1.70 | Np 1.30 | Pu 1.28 | Am 1.13 | Cm 1.28 | Bk 1.30 | Cf 1.30 | Es 1.30 | Fm 1.30 | Md 1.30 | No 1.30 | Lr 1.30 | | |

FIGURE 1.1 – Tableau périodique des éléments.

Un grand nombre d’alliages Heusler peut être formé par combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Sachant que, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d’électrons de valence [10]. Par exemple, les composés Heusler non-magnétiques avec environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs. Les semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons, et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l’énergie. Leurs largeurs de bande peuvent facilement varier de 0 à 4 eV, en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attirés l’attention en tant que candidats potentiels, pour les applications des cellules solaires, et des applications thermoélectriques à la fois.

Les composés Heusler demi-métalliques ferromagnétiques sont des semi-conducteurs dans une direction du spin, alors qu’ils sont métalliques pour la direction opposée du spin. Ces composés montrent une polarisation de spin à 100% pour les électrons de conduction, ce qui rend ces matériaux plus adaptés pour les applications spintroniques. Outre les autres avantages, leur température de curie élevée [11], les rendent très intéressants pour l’utilisation dans les jonctions tunnel magnétiques [12].

1.2 Structure cristalline et ordre atomique

1.2.1 Alliages semi-Heusler

D’une façon générale, la constitution des alliages semi-Heusler XYZ, est par une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes qui occupent les sites X et Y ont un caractère cationique, tandis que le site Z est considéré comme l’équivalent anionique.

Dans la littérature on peut trouver une variété de nomenclatures, allant de classés les éléments par ordre alphabétique, ou selon leur électronégativité, ou d’une façon aléatoire, donc toutes les trois formes possibles peuvent être trouvées.

La forme qui a été choisie pour représenter nos alliages Heusler, et que l’élément le plus électro-positif se trouve au début, et c’est un élément qui appartient à la première colonne “les métaux alcalins” de la classification périodique. Citons par exemple, XRbSr, XCsBa, et les alliages semi-Heusler qui font l’objet de notre travail : XSrRb (X= K, Rb). Et d’autres où l’élément le plus électronégatif est mis au début tel que SiLiAl, SnZrNi, SnLuAu, et X₂KCa [13, 14, 15, 16, 17].

Ces composés demi-métalliques présentent une forte polarisation de spin et un faible amortissement magnétique. La demi-métallicité a été prédite par de Groot *et al.*[4, 5], en 1983 pour les semi-Heusler, et en particulier pour le composé NiMnSb .

1.2.1.1 Structure cristalline

Les alliages de la formule XYZ cristallisent dans une structure cubique non-centro-symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1_b), qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de

type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau.

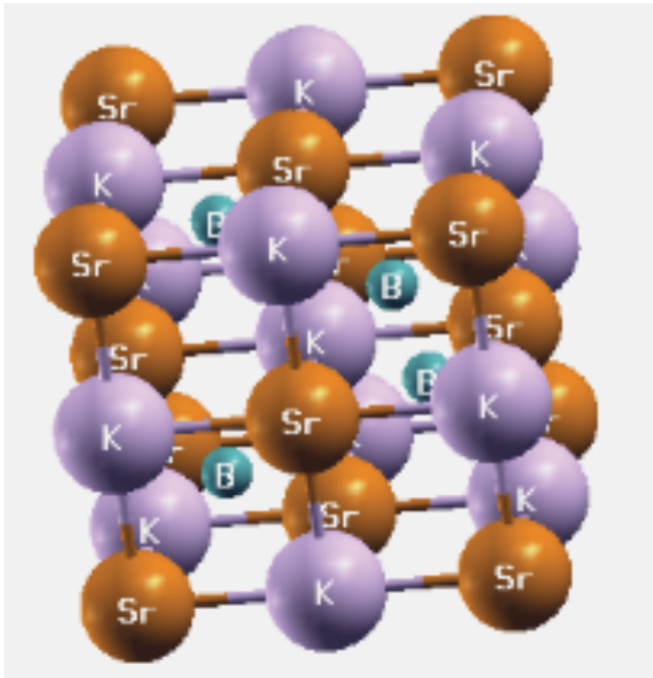
Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [18]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). D'où, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumées dans le tableau 1.1 :

| | 4a | 4b | 4c |
|-----|----|----|----|
| I | X | Y | Z |
| II | Z | X | Y |
| III | Y | Z | X |

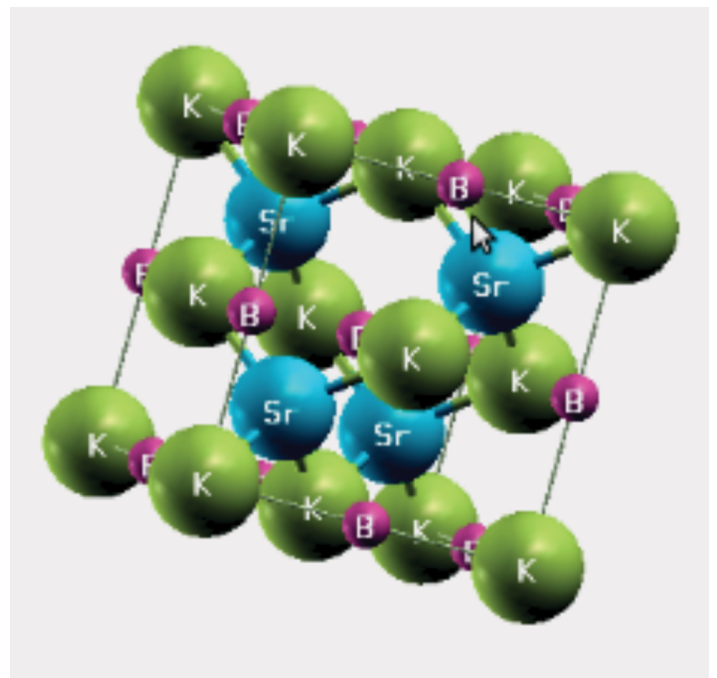
TABLE 1.1 – Différents type d'occupations des sites non équivalents dans une structure de type $C1_b$.

La structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui définit les propriétés électroniques du matériau. Une autre construction du sous réseau de type NaCl est possible par les atomes des sites 4a et 4b, à savoir leur interaction à fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

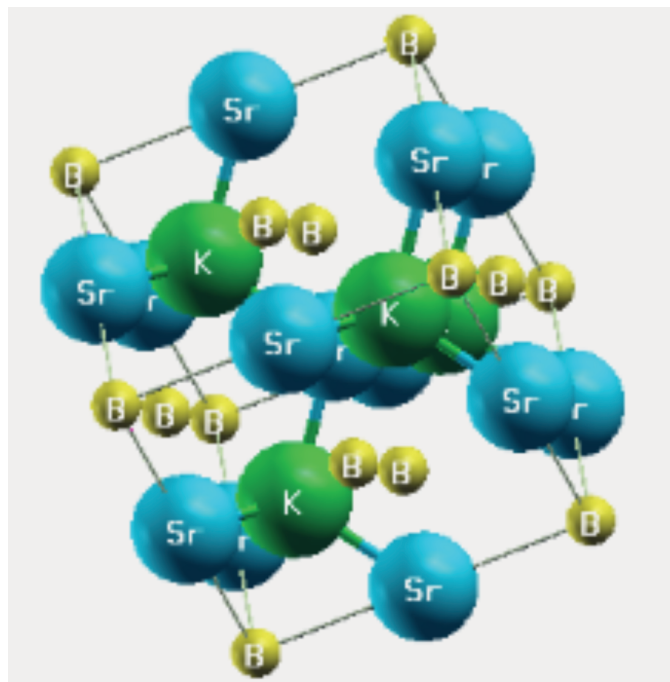
En règle générale, l'ordre atomique selon les deux types I et II (voir le Tableau 1.1) est fréquent. Par exemple dans le composé KSrB, les atomes B et K forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Sr et K construisent une maille de type NaCl (Figure 1.2).



Type 1



Type 2



Type 3

FIGURE 1.2 – Structure cristalline (type 1,2,3) du composé semi-Heusler XSrB ($\text{X}=\text{Rb},\text{K}$).

Dans notre cas, le composé XSrB ($\text{X} = \text{K}, \text{Rb}$) est un exemple parmi d'autre qui représente l'arrangement atomique de l'alliage semi-Heusler [19, 20]. Ici, le césium avec l'élément X le plus anionique forment le sous réseau ZnS , et le Sr électropositif et Z électronégatif occupent le sous-réseau ionique de type NaCl .

Ainsi, l'atome B (voir figure 1.2) est entouré par quatre atomes Sr et quatre atomes X sous la forme d'un cube idéal. Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type d'interactions inter-atomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite, l'anion à huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

1.3 Le Magnétisme et les alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé Cu_2MnAl devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [1, 2].

1.3.1 Le magnétisme dans les semi-Heusler

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique, puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure 1.3. Dans la littérature, il est parfois mentionné que les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour $\text{X} = \text{Mn}$ et Re . Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons $3d$ de Mn^{3+} et des électrons $4f$, respectivement, qui portent le moment magnétique.

De nos jours plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme demi-métallique.

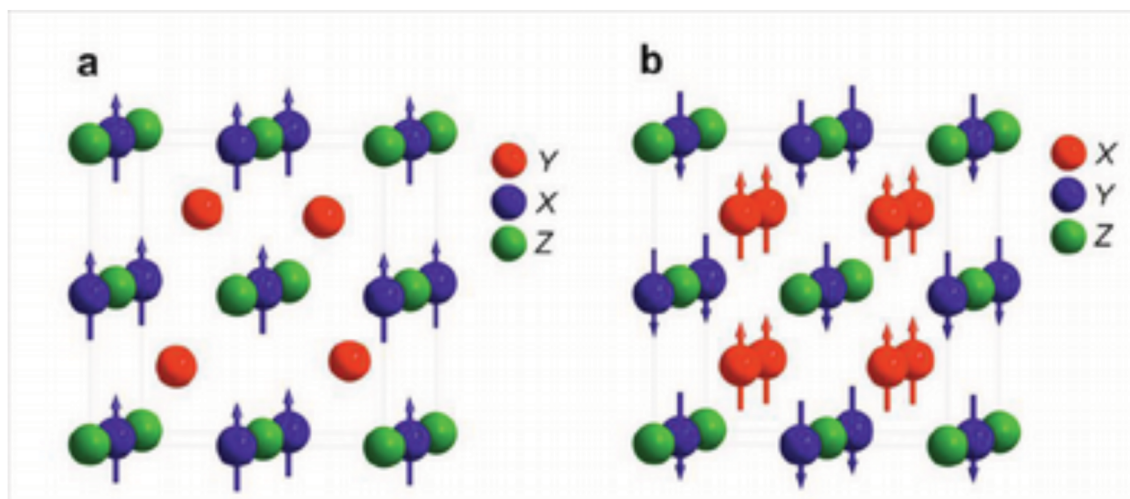


FIGURE 1.3 – (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ , seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [21, 22] en 1988, ce domaine se développe autour de trois grands défis : augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériau ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

La magnétorésistance (MR) est un effet principal dans la spintronique, qui concerne la variation de la résistance électrique d'un conducteur sous l'application d'un champ magnétique. Aujourd'hui, des valeurs très élevées de MR sont hautement recherchées pour le développement des dispositifs spintroniques tels que les mémoires magnétiques (MRAM).

Il existe plusieurs types de MR mais les plus utilisées sont la GMR et la magnétorésistance tunnel (TMR). L'effet GMR, observé dans les systèmes de multicouches qui sont composés alternativement d'une couche magnétique et d'une couche métallique non-magnétique, est utilisé généralement dans les capteurs magnétiques et dans les têtes de lecture des disques durs.

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

2.1 Introduction

La physique nous informe sur beaucoup de phénomènes abstraits ou microscopique, qui se passe à l'intérieur de la matière, que se soit solide, liquide ou gaz. Par exemple les propriétés physiques d'un système solide, qui au fait, sont définies à l'origine par un mouvement d'électrons légers. Un modèle classique pour la structure de l'atome illustre ce phénomène tel qu'il est imaginé, autour des noyaux lourds, et ce phénomène est commun pour toutes les matières existantes, il sera ensuite illustré et caractérisé par le comportement de la structure électronique de chaque Matériaux.

Pour comprendre ces phénomènes, il nous faut des moyens, parmi ces moyens l'imagination, elle nous permet d'expliquer les comportements des particules dans leurs sens large dans la matière, et aboutir à donner même des forme schématiques à ces comportements, mais tout cela reste insuffisant pour la science, qui cherche à maîtriser, exploiter et reproduire ces phénomènes par des modélisations théoriques, et des élaborations expérimentales. Pour ce genre d'étude et de traitement, on a recours à **"mécanique quantique"**.

La mécanique quantique, est le candida le plus efficace et idéal, qui fournit une description complète d'un système quantique à N électrons, et requiert le calcul de la fonction d'onde correspondante : $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, qui peut être obtenue à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps : $H\psi = E\psi$; en réalité dans un système où il existe des électrons, le mouvement des plus proches voisins, et celui de l'ensemble des autres électrons du système sont impliqués dans le potentiel que subi chaque électron inclus dans ce système. Et nous devons donc résoudre simultanément $\sim 10^{23}$ équations différentielles par l'équation de Schrödinger.

2.2 Equation de Schrödinger à un électron

La mécanique classique à un moment donné, avec le développement de la science est devenue insuffisante, pour expliquer et donner de claires compréhensions sur l'organisation, et les interactions des particules et leurs propriétés physiques dans la matière. Pour remédier à cela, on fait

appel à la mécanique quantique, qui se base sur la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$H\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Le comportement des N électrons et M noyaux du système, sera modélisé par cette équation ; [23, 24, 25], et il nous sera aussi possible d'étudier, la structure atomique, la réactivité...etc, des molécules et les solides, selon les différentes applications qu'on souhaite effectuer. Cette équation réunit trois termes fondamentaux : l'opérateur hamiltonien H , la fonction d'onde ψ , et l'énergie totale E .

L'opérateur H représente les différentes contributions à l'énergie totale, du système à N électrons (él), et M noyaux (noy), on peut donc écrire l'opérateur hamiltonien, sous la forme suivante :

$$H_{total} = T_{noy} + V_{noy-noy} + V_{noy-l} + V_{l-l} + T_l \quad (2.2)$$

Soit :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} \quad (2.3)$$

Selon ces deux dernières équations, deux contributions apparaissent sur cet opérateur : cinétique et potentielle. Les deux termes, (T_l) pour les électrons et (T_{noy}) pour les noyaux, constituent la partie cinétique, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux (V_{noy-l}), qui est une interaction stabilisante, constitue la partie potentielle, alors que les interactions électrostatiques entre électrons-électrons (V_{l-l}), et entre noyaux-noyaux ($V_{noy-noy}$) sont répulsives, et représentent des interactions déstabilisantes.

2.3 Initiation à la DFT

L'expression de l'énergie d'un système électronique en fonction de sa densité, constitue les bases fondamentales de la DFT. Notons que cette idée fut auparavant le principal objet d'étude des travaux de Thomas [26] et de Fermi [27]. Depuis les premières approches de la structure électronique de la matière, on cherché un moyen d'utiliser la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés d'un système, et c'est qu'après les deux théorèmes de Kohn et Sham [28], qu'on a mis en œuvre cette théorie, et prouver sa fiabilité.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), a été développée par Hohenberg, Kohn et Sham, en deux étapes en 1964 et en 1965, [28, 29]. La réduction du problème à plusieurs corps, en un problème à un seul corps, dans un champ effectif en impliquant toutes les interactions, fut la base de cette théorie, d'où une base théorique principale pour le calcul de la structure de bandes, et de l'énergie. Les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé, sans réactions chimiques, formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et entourés

d'électrons, forment les fonctionnelles de la seule densité électronique.

Cependant, la DFT ne fournit des résultats fiables, que si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie, et la communauté scientifique a tenté depuis plus d'une vingtaine d'années, de tester des fonctionnelles, afin de les comparer aux résultats des propriétés physiques obtenues expérimentalement.

2.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes suivant illustrent le formalisme sur le quel est basée la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Théorème 1 : *l'énergie totale de l'état fondamental E , est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$, pour un potentiel externe $V_{ext}(r)$ donné.*

Donc, cela indique que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité dans la théorie fondamentale de la DFT :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r)v_{ext}(r)d^3r, \quad (2.4)$$

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - (r')|d^3rd^3(r') + E_{xc}[\rho(r)]}, \quad (2.5)$$

où, $F[\rho(r)]$ reste une fonctionnelle universelle inconnue à cause de la présence du 3^{ème} terme $E_{xc}[\rho(r)]$ de l'égalité, toutes les autres quantités peuvent être calculées exactement, parce qu'elles correspondent à un système d'électrons sans interaction.

Le troisième terme qui définit l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, représente la différence entre la vraie énergie cinétique, et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part, et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, impliquant ainsi toutes les contributions multi-corps . Même si $E_{xc}[\rho(r)]$ ne représente qu'une petite partie de l'énergie totale, elle regroupe néanmoins toute l'information manquante sur les interactions.

Mais le problème ne sera pas complètement résolu, tant que l'énergie $E_{xc}[\rho(r)]$ n'est pas évaluée, et qui nécessite d'avantage d'approximations. D'après le premier théorème, la notion essentielle qu'on récolte est que l'énergie totale et les propriétés physiques résultantes, sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

Théorème 2 : *la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules, possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité de particules de l'état fondamental.*

L'équation d'onde des fonctions mono-électroniques, est alors décrite par l'expression suivante :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) - \varepsilon_i \right] \psi_i(r) = 0. \quad (2.6)$$

Dans laquelle le potentiel effectif est exprimé par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r). \quad (2.7)$$

Pour l'ensemble (pour tous les i) des équations dites de Kohn-Sham, la densité de charge ρ est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum_i f_i |\psi_i(r)|^2, \quad (2.8)$$

le facteur 2 avant la sommation sur les états i , définit la double occupation de chaque orbitale (spatiale), due à la dégénérescence de spin, et le terme f_i correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ($0 \leq f_i \leq 1$).

La différentiation de l'énergie d'échange-corrélation, par rapport à la densité $\rho(r)$ donne le potentiel d'échange-corrélation :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)}. \quad (2.9)$$

Il résulte que le terme $V_{xc}(r)$ soit égal à $V_{xc}(\rho(r))$. Le potentiel d'échange-corrélation, qui contient maintenant les effets multi-corps, devient alors uniquement fonction de la densité de charge ρ . Par ailleurs, dans la mesure où le potentiel effectif dépend de la densité des particules, sachant que elle-même dépend de l'état ψ_i d'une particule, et ce qu'on appelle un problème d'auto-cohérent ou self consistent.

2.4.2 Résolution des équations de Kohn-Sham

Les orbitales de Kohn-Sham (KS), définies par une combinaison linéaire d'orbitales, constituent la base pour les fonctions d'onde dans la résolution des équations de Kohn-Sham :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ij} \phi_i(k, r), \quad (2.10)$$

où $\psi_i(k, r)$ désignent les fonctions de base, et C_{ij} les coefficients de développement.

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il faut déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées, qui minimisent l'énergie totale. Pour simplifier les calculs on résout les équations de KS, pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Ce processus se déroulera en un cycle itératif auto-cohérent (illustré par l'organigramme de la figure 2.1), tout en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} , pour diagonaliser l'équation séculaire.

$$(H - \varepsilon_i S) = 0, \quad (2.11)$$

où H est la matrice hamiltonienne, et S la matrice de recouvrement.

Par la suite, les vecteurs propres de cette équation séculaire, construisent la nouvelle densité de charge ρ_{out} , en utilisant la densité de charge totale, qui peut être obtenue par une sommation

sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, alors les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} , seront mélangées sous la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i, \quad (2.12)$$

où, α est un paramètre de mixage, et i représente la i^{ime} itération. De cette façon la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à la convergence.

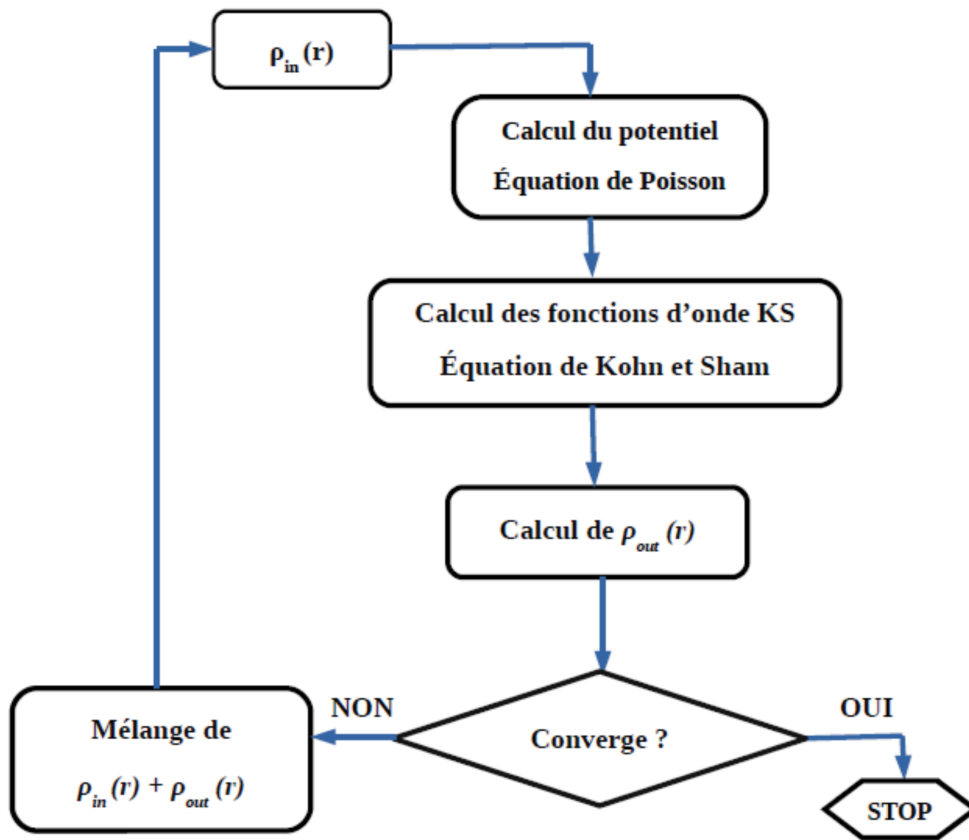


FIGURE 2.1 – Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT).

2.5 Les fonctionnelles de la DFT

L'approximation de la densité locale (LDA : local density approximation), fut la première fonctionnelle propre de la DFT, qui a permis la résolution du problème. Elle est basée sur les propositions de Félix Bloch [30], et s'inspire de la statistique de Fermi d'un gaz d'électrons uniforme pour exprimer l'échange. Sachant que ces mêmes développements ont été étendus plus tard pour la prise en compte de la corrélation.

2.5.1 L'approche locale de la densité

Kohn et Sham ont proposé pour une densité électronique variant " lentement ", un développement de l'énergie d'échange-corrélation défini par :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r + \int [|\nabla\rho|^2] \epsilon_{xc}(r) d^3r + \dots, \quad (2.13)$$

où $\epsilon_{xc}(r)$ représente la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène. Elle est fonction de r d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans HF). le principe de la LDA est que $E_{xc}[\rho(r)]$, est une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, donc elle dépend de la densité en r :

$$\epsilon_{xc}(r) = \epsilon_{hom}[\rho(r)]. \quad (2.14)$$

Le terme en gradient du premier ordre, et ceux d'ordre supérieur sont omis, et conduisent à la formulation suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \epsilon_{xc}(r) d^3r. \quad (2.15)$$

La fonctionnelle ϵ_{xc} peut être constante, elle est déterminée généralement par des procédures de paramétrage, comme celles de : Perdew et Wang [31], Ceperly et Alder [32], de Kohn et Sham [28], Wigner [33], Perdew et Zunger [34], Hedin et Lundqvist [35].

2.5.2 Améliorations de l'approximation locale

2.5.2.1 Introduction d'un gradient (GGA)

La LDA a donné des résultats fiables, pour certain cas, mais pour d'autres cas elle était insuffisante, et ont remarqué des divergences avec les résultats expérimentaux. Plusieurs corrections ont été introduites à la LDA, consistant à tenir compte des variations locales de la densité, d'où l'introduction du gradient de la densité électronique, dite "approximation du gradient généralisé" (Generalized Gradient Approximations (GGA)), dans cette approximation l'énergie d'échange et de corrélation, est déterminée en fonction de la densité électronique locale, et de son gradient ; selon l'expression suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (2.16)$$

Perdew et al (1992) [36], et Perdew et al. (1996) [37], ont développé les paramétrisations nouvelles utilisées pour la GGA. Les versions de Perdew et Wang [38], et Perdew [39], sont les

plus utilisées pour la GGA.

Mais notons que, parfois l'application de la LDA et GGA, donne des résultats qui ne sont pas en concordance totale avec l'expérimental, comme l'énergie de gap pour les semi-conducteurs, et les isolants qui sont par fois sous-estimé, ou complètement absente, de nos jours, une nouvelle fonctionnelle a été proposée pour plus d'amélioration, que nous verrons ci-dessous.

Calculs et Résultats

3.1 Introduction

La compréhension profonde des propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler exige l'étude et la connaissance parfaite du milieu physique qui est le siège du déplacement des porteurs de charges, c'est-à-dire connaître la façon avec laquelle les atomes sont placés et disposés. À ce moment, la connaissance des propriétés structurales des matériaux est d'une importance capitale dans les calculs pour la prédiction et compréhension de leurs différentes propriétés physique du point de vu microscopique.

L'objectif de ce chapitre et l'étude des propriétés structurales des composés $XSrB$ ($X = K, Rb$) telles que : le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée, ainsi que les propriétés électroniques telles que : la structure de bande, la densité d'états totale et partielle et la densité de charge. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW+Lo) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité et pour déterminer le potentiel d'échanges et corrélation, on a utilisé l'approximation GGA.

3.2 Choix de la Méthode

Trois principaux types se présentent, selon qu'elle soit désignée pour les travaux et résultats expérimentaux, ou des données fondamentales :

- Les méthodes empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, des résultats expérimentaux.
- Les méthodes semi-empiriques, qui nécessitent dans leurs calculs, à la fois des résultats expérimentaux, et des données fondamentales.
- Les méthodes de premier principe, leurs calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

La résolution des équations de Kohn et Sham, de façon auto-cohérente, reste le point commun, de toutes les méthodes de calculs de structures électroniques, et la forme de représentation du potentiel demeure leur spécification respective, la densité électronique et en particulier les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham.

Les méthodes les plus utilisées pour le calcul théorique sont : la LMTO, la FP-LAPW et la PW/PP.

LMTO : signifie orbitales de type Muffin-Tin linéarisées.

FP-LAPW : cette méthode utilise, un potentiel complet, et une base constituée d'ondes planes augmentées linéarisées.

PW/PP : signifie que les fonctions de bases sont des ondes planes, avec l'utilisation des pseudo-potentiels.

L'efficacité, la simplicité et l'exactitude, sont les trois fameux critères qui qualifient la vigilance et la fiabilité d'une base. Ces trois grandes caractéristiques se retrouvent dans les détails de calcul tel que :

- Nombre de fonctions de base nécessaires, pour atteindre la convergence.
- L'efficacité de la base dans certaines régions de l'espace par rapport à d'autres (par exemple plus flexible près des noyaux).
- La difficulté de calculer les éléments de matrice des différents opérateurs.
- L'adaptation de la base doit être améliorée continuellement, selon les besoins, et le développement des phénomènes physiques ; par l'ajout arbitraire des fonctions nouvelles de même type.

Dans notre travail, en vue d'avoir des résultats précis, nous utiliserons la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées, plus les orbitales localisées ($FP - LAPW + l_o$).

3.3 Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW utilisée avec un potentiel complet, donne naissance à la méthode FP-LAPW, qui résulte d'une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), élaborée par Slater [40]. En premier lieu, il est nécessaire de définir, et donner quelques aspects de la méthode APW, puis la description de la méthode FP-LAPW.

3.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave), a été formulée par Slater, dans son article [41], où il montre que le potentiel et les fonctions d'ondes, ont l'aspect d'une forme "Muffin-Tin" (MT), au voisinage du noyau atomique, et présentent aussi une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α , alors que dans l'espace éloigné restant du solide le potentiel peut être considéré constant. Ainsi, les électrons sont considérés libres, et seront décrits par des ondes planes, lorsqu'ils sont éloignés des noyaux, par contre les électrons seront décrits plus efficacement par des fonctions atomiques, auprès du noyau, où ils auront le même comportement que dans un atome libre.

3.3.2 Principe de la méthode LAPW

La combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie, dans les fonctions de base dans les sphères MT représente le principe de la

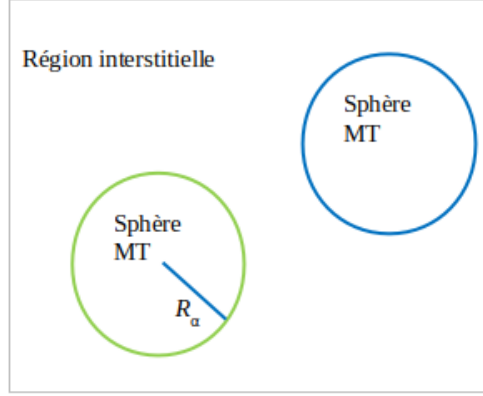


FIGURE 3.1 – Potentiel "Muffin-Tin"

méthode LAPW. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW, mais les fonctions $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r). \quad (3.1)$$

La continuité avec les ondes planes de l'extérieur, à la surface de la sphère MT, est assurée par les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ dans le cas non relativiste. En résultat, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (3.2)$$

où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction \dot{U}_l , et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles. Mais à l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale, que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale, dans la condition où E_l diffère un peu de l'énergie de bande E . Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2, \quad (3.3)$$

où : $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique sur l'énergie.

3.3.2.1 La méthode LAPW+LO :

Les états électroniques sont classés en trois grandes catégories : les états de cœur, les états semi-cœurs et les états de valence. À l'intérieur de la sphère "Muffin-Tin", on trouve les états du cœur complètement enfermés, et cela leur donne des caractères différents, où ils ne participent pas directement dans la liaison chimique avec les autres atomes, et ils sont considérés ou traités comme s'ils étaient dans un atome libre, mais ils restent toujours soumis à un potentiel extérieur, du aux états de valence.

Les états de valence sont situés à l'extérieur de la sphère "Muffin-Tin" et participent directement à la liaison chimique.

Les états semi-cœur sont des états intermédiaires entre ceux du cœur et ceux de valence, leur énergie est plus haute que celle des états du cœur, mais avec un nombre quantique principal plus faible que celui des états de valence.

3.4 Code Wien2K

1 - Première Étape :

L'initialisation : c'est la construction de la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Une série de programmes auxiliaires assurent le déroulement de toutes ces opérations de calculs, et génèrent :

- **NN** : un sous-programme permettant de vérifier le non chevauchement des sphères (distance entre les plus proches voisins), et les positions équivalentes, ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.
- **LSTART** : les densités atomiques sont générées à ce niveau, ainsi que le traitement des différentes orbitales atomiques, dans le calcul de la structure de bande.
- **SYMMETRY** : la génération des opérations de symétrie du groupe spatial, et la détermination du groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- **KGEN** : le nombre de points k dans la zone de Brillouin seront générés à ce stade.
- **DSART** : pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), on génère une densité de départ, en superposant les densités atomiques générées dans LSTART.

2 - Deuxième Etape :

Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) : selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), seront calculées les énergies et la densité électronique de l'état fondamental, dans cette étape. Les sous programmes utilisés sont :

- **LAPW0** : où il génère le potentiel pour le calcul de la densité.
- **LAPW1** : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres, et les vecteurs propres.
- **LAPW** : à cette étape, s'effectue le calcul des densités de valence pour les vecteurs propres.
- **LCORE** : il calcule les états, et les densités de cœur.
- **MIXER** : le mélange des densités d'entrée et de sortie est effectué à cette étape (de départ, de valence et de cœur).

3 - Détermination des propriétés :

La détermination des propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, propriétés optiques...etc), s'effectue une fois le calcul auto-cohérent achevé.

3.5 Détails de calculs

Les composés demi-Heusler, ayant la formule chimique XYZ, cristallisant dans la structure Clb cubique à faces centrées avec le groupe d'espace F-34m [42].

Dans la première partie du calcul, nous avons étudié les propriétés de chaque matériaux (KSrB, RbSrB) traités en configuration spin non polarisé (NSP) en trois différents types : type(1), type(2) et type(3).

Dans la deuxième partie, nous avons considérés les configurations spin polarisé et ferromagnétique(FM). Nous avons effectué des calculs non relativistes en utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation du gradient généralisé GGA [43].

Dans la méthode (FP-LAPW), le calcul unitaire est divisé en deux régions :

- Les sphères (Muffin-Tin sphères) de rayon R_{mt} , les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon(R_{mt}).
- la région interstitielle (la région qui reste).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison d'harmonique sphérique multipliée par la fonction radiale autour des sites atomiques. C'est-à-dire dans les sphères Muffin-Tin avec un rayon de coupure (cut-off) de $l_{max} = 8$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{mt}^{min} * K_{max}$ (ou R_{mt}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT, K_{max} et cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes).

En premier lieu dans ce genre de calcul, on doit préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur les calculs en terme de précision et durée du calcul.

1. Les rayons de Muffin-Tin (R_{mt}), en unités atomique ($u.a^3$), la valeur de R_{mt}^{min} que nous avons utilisé pour K et Rb est égale à 2.0, cette valeur représente un bon choix pour notre calcul qui est basé sur deux critères :
 - ✓ Assurer l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-Tin)
 - ✓ Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin)
2. Nous avons choisi $R_{mt}^{min} * K_{max} = 8$ pour l'extension de la base et en fin, améliorer la précision de calcul.
3. Le nombre de points K considérés dans la zone irréductible de Brillouin, sachant que la convergence de l'énergie totale de la maille du cristal dépend du nombre de points K utilisés dans le calcul. L'échantillonnage de la zone irréductible de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de onkhorst Pack mesh [44].

L'idée de base est que les fonctions d'onde ne varient pas très rapidement au voisinage d'un point K, de sorte qu'il soit possible de condenser l'information sur toute une région de la ZB en un point unique.

3.6 Les Propriétés Structurales

Nous avons établi le calcul pour plusieurs paramètres de réseaux au voisinage du paramètre théorique pour déterminer les propriétés d'équilibre statique : le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa première dérivée.

Nous ajoutons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [45]

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B'}} \quad (3.4)$$

Qui doit être ajoutée aux points $E_{tot}(a)$, où B et B' sont respectivement, le module de compressibilité et sa première dérivée.

B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.5)$$

Et B' est déterminé par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (3.6)$$

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

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E_{tot}(a)$. Les états d'énergies fondamentaux calculés, en fonction des volumes des composés KSrB, et RbSrB dans la structure CI_b cubique à faces centrées avec le groupe d'espace F-3m sont représentés respectivement dans la figure 1.2. Les constantes de réseau à l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes des énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [45].

Tout d'abord il est nécessaire de définir l'agencement correct des positions des atomes dans le cristal, dans les structures de type demi-Heusler adoptant trois arrangements possibles à savoir le type(1), le type(2) et le type(3), comme indiqué dans le tableau 3.1, et la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés RbSrB et KSrB à l'état ferromagnétique est représentée ci-dessous sur les figures (3.3, 3.4), sachant que pour l'état non-magnétique, on a trouvé les mêmes résultats que l'état FM tel qu'il est illustré sur les deux figures.

| | $X_{position}$ (X= K,Rb) | $Sr_{position}$ | $B_{position}$ | État Fondamentale |
|---------|---|---|---|----------------------|
| Type(A) | $4b(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | $4a(0,0,0)$ | $4c(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ | NM |
| Type(B) | $4a(0,0,0)$ | $4c(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ | $4b(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | NM |
| Type(C) | $4c(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$ | $4b(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ | $4a(0,0,0)$ | NM |

TABLE 3.1 – Position de Wyckoff des trois arrangements atomiques pour les composés ternaires demi-Heusler XSrB (X= K, Rb)

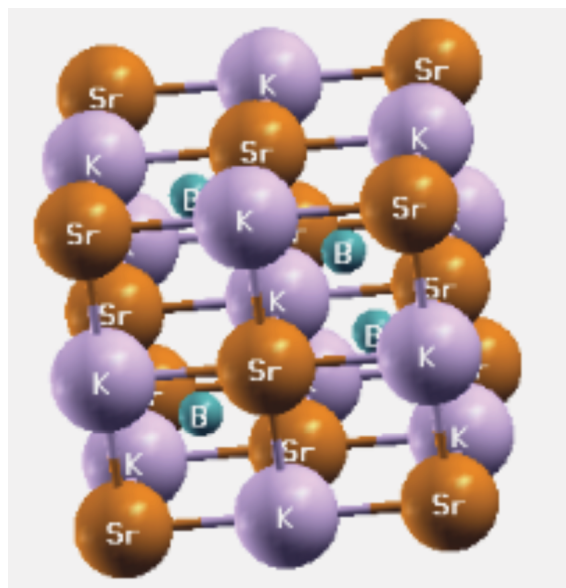


FIGURE 3.2 – Phase semi-Heusler de composé XSrB (X= K, Rb) de type(1).

| | $R_{mt} * K_{max}$ Type (A,B,C) | K points | K points IBZ | R_{mt} de X (X=K,Rb) | R_{mt} de Sr | R_{mt} de B |
|-------|------------------------------------|-------------|-----------------|---------------------------|-------------------|------------------|
| KSrB | 8 | 2000 | 72 | 2.27 | 2.27 | 2 |
| RbSrB | 8 | 2000 | 72 | 2.27 | 2.27 | 2 |

TABLE 3.2 – Les valeurs de $R_{mt} * K_{max}$, K points, R_{mt} de Sr et B, R_{mt} de X (X= Rb, B) ternaires demi-Heusler XSrB (X= K, Rb) notés type(1), type (2), type(3).

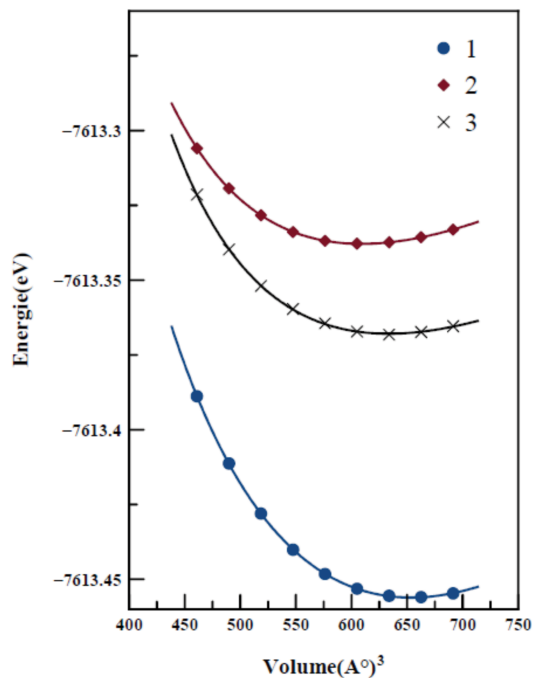


FIGURE 3.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($a.u^3$) pour le composé K Sr B : type(1), type(2), type(3) dans les phases ferromagnetique.

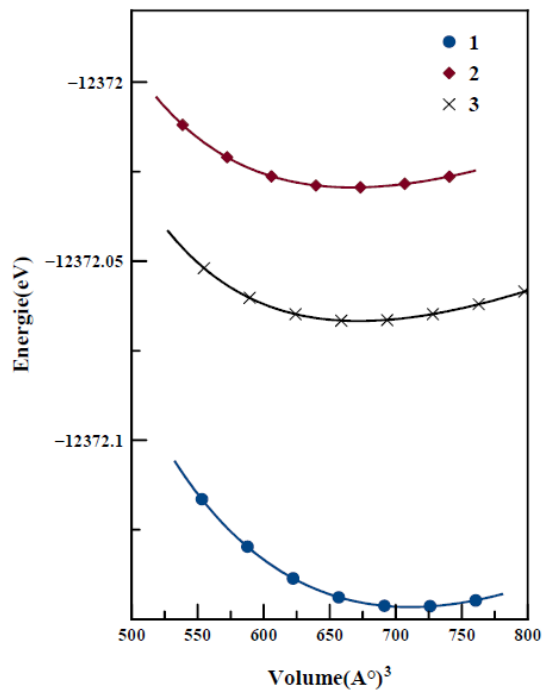


FIGURE 3.4 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume ($a.u^3$) pour le composé R b Sr B : type(1), type(2), type(3) dans les phases ferromagnetique.

Le calcul de l'énergie totale révèle que les deux composés ont la plus basse énergie dans le type (1) plutôt que le type (2) ou (3) tel qu'il est représenté sur les figures(3.3, 3.4); et pour vérifier avec quel caractère FM ou NM nos structure des composés XSrB (X=K, Rb) possèdent la plus stable, nous effectuons les calculs d'énergie totale pour les deux composés dans les configurations ferromagnétique et non magnétique.

Les figures (3.5 et 3.6) représentent l'énergie totale en fonction du volume à différents agencements atomiques, les résultats obtenus montrent que la configuration type (1) se révèle énergétiquement plus favorable à l'état ferromagnétique (FM) pour les deux composés étudiés. Dans l'état ferromagnétique, les paramètres de réseau calculés sont surestimés d'environ 5% comparativement à d'autres résultats théoriques [44].

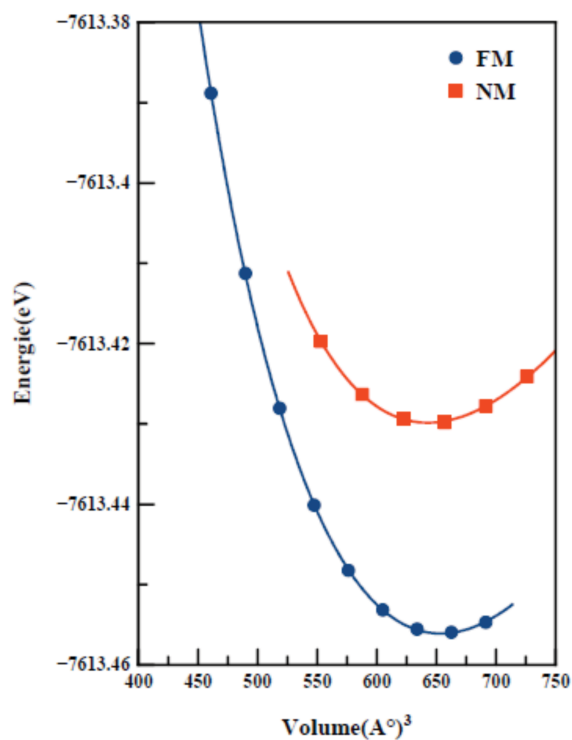


FIGURE 3.5 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume du KSrB dans les phases cubiques à faces centrées pour les deux états FM et NM pour le type(1) avec la GGA.

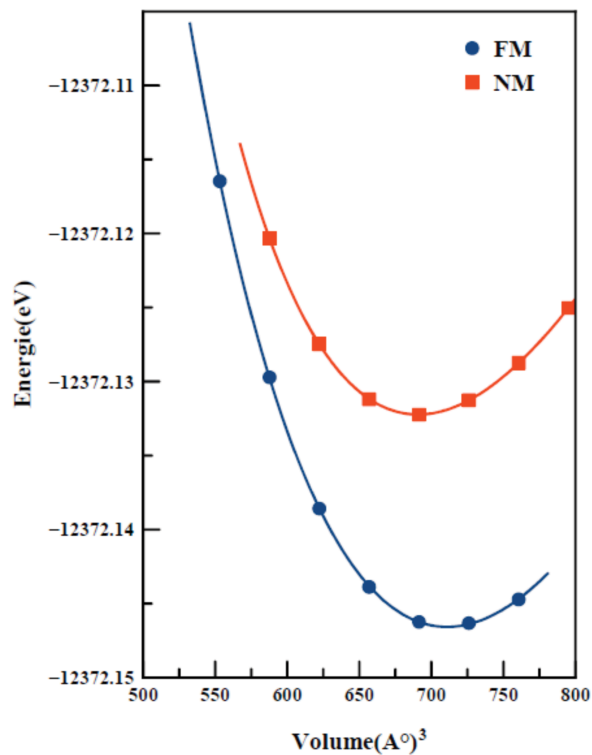


FIGURE 3.6 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume du RbSrB dans les phases cubique à faces centrées pour les deux états FM et NM pour le type(1) avec GGA.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.5, et il montre que les paramètres du réseau augmentent avec la diminution du numéro atomique Z des atomes, et en conséquence le module de compressibilité augmente, ce qui donne lieu à une plus faible hybridation entre les atomes [46, 47].

| Matériaux | | | a(Å) | V_0 | B(GPa) | B' | E_0 |
|-----------|---------------------------|------------------------|--------|----------|---------|--------|---------------|
| RbSrB | nos calculs GGA(NM) | Structure 1 Type(1) | 7.4256 | 690.7615 | 17.0535 | 4.1986 | -12372.132228 |
| | | Structure 2 Type(2) | 7.2849 | 652.2342 | 15.0743 | 3.6784 | -12372.015693 |
| | | Structure 3 Type(3) | 7.3266 | 663.4592 | 15.2764 | 3.9490 | -12372.053808 |
| KSrB | nos calculs GGA(NM) | Structure 1 Type(1) | 7.2502 | 642.9531 | 18.7149 | 3.6834 | -7613.429853 |
| | | Structure 2 Type(2) | 7.0871 | 600.5429 | 15.6498 | 3.9690 | -7613.319616 |
| | | Structure 3 Type(3) | 7.1941 | 628.1614 | 15.1920 | 3.4960 | -7613.352564 |

TABLE 3.3 – Valeurs structurales obtenues par la FP-LAPW : GGA les deux composés (RbSrB, KSrB) pour l'état non magnétique (type(1), type(2), type(3)).

| Matériaux | | | a(Å) | V_0 | B(GPa) | B' | E_0 |
|-----------|---------------------------|------------------------|--------|----------|---------|---------|---------------|
| RbSrB | nos calculs GGA(FM) | Structure 1 Type(1) | 7.4966 | 710.7763 | 17.5100 | 3.5112 | -12372.146569 |
| | | Structure 2 Type(2) | 7.3403 | 667.2288 | 13.5433 | 4.6744 | -12372.029422 |
| | | Structure 3 Type(3) | 7.3575 | 671.9420 | 14.2810 | 4.9603 | -12372.066720 |
| KSrB | nos calculs GGA(FM) | Structure 1 Type(1) | 7.2899 | 653.5878 | 21.5502 | 3.01514 | -7613.456105 |
| | | Structure 2 Type(2) | 7.1203 | 609.0193 | 13.6901 | 4.2157 | -7613.33871 |
| | | Structure 3 Type(3) | 7.2137 | 633.2993 | 15.3834 | 4.6102 | -7613.367903 |

TABLE 3.4 – Valeurs structurales obtenues par la FP-LAPW : GGA les deux composés (RbSrB, KSrB) pour l'état ferromagnétique (type(1), type(2), type(3)).

| Materiaux | | Paramètre de maille | | V_0 | B (GPa) | B autres calculs (GGA) | B' | E_0 |
|-----------|----|---------------------|-------------------|----------|------------|------------------------------|---------|---------------|
| | | Nos calculs | Autres calculs | | | | | |
| RbSrB | NM | 7.4256 | / | 690.7615 | 17.0535 | / | 4.1986 | -12372.132228 |
| | FM | 7.4966 | 7.042 [48] | 710.7763 | 17.5100 | 12 [48] | 3.5112 | -12372.146569 |
| KSrB | NM | 7.2502 | / | 642.9531 | 18.7149 | / | 3.6834 | -7613.429853 |
| | FM | 7.2899 | 6.995 [48] | 653.5878 | 21.5502 | 22[48] | 3.01514 | -7613.456105 |

TABLE 3.5 – Valeurs des paramètres de maille en (Å), pour les états NM et FM type (1) respectivement, le volume et les modules de compressibilité B en (GPa) et sa dérivée première pour les deux états NM et FM.

| $\Delta E_{(eV)}[\Delta F_{NM-FM}]$ | | | |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| KSrB | | RbSrB | |
| Nos calculs GGA | Autres calculs GGA | Nos calculs GGA | Autres calculs GGA |
| 0.026 | 0.108 [48] | 0.014 | 0.107 [48] |

TABLE 3.6 – Différence d'énergie entre les états NM et FM .

3.7 Les propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau nous permettent de spécifier la nature des liaisons chimiques qui existe dans ce matériau et calculer le taux d'occupation de chaque état atomique qui spécifie le transfert des charges entre les atomes, qui se résume en trois importantes propriétés : les structures de bande, les densités d'états et les densités de charge.

3.7.1 Structure de bande électronique

En utilisant le calcul scalaire relativiste basé sur la méthode FP-LAPW, on a obtenu les propriétés des états fondamentales de nos matériaux, tout en traitant l'énergie d'échange et corrélation par l'approximation "GGA".

Sachant que les bandes d'énergie donnent les énergies possibles de l'électron en fonction du vecteur d'onde et sont représentées dans la première zone de Brillouin.

Les figures (3.7 et 3.8) illustrent les structures de bandes électroniques pour les composés RbSrB ; KSrB, avec spin up et spin down, avec l'approximation GGA.

En analysant les résultats obtenus, nous constatons que les électrons de spin up (majoritaires) pour nos composés possèdent un comportement semi-conducteur avec un Gap direct (Z-Z).

On définit le Gap d'énergie direct comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction, tel que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se trouvent sur le même point K de la première zone de Brillouin, dans notre cas, au point Z pour le maximum et le point Z pour le minimum. et celui indirect tel que le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence ne se trouvent pas sur le même point K de la première zone de Brillouin, d'autre part, pour le spin down nous remarquons que les bandes de valence et de conduction se recouvrent considérablement et il n'existe aucun Gap au niveau de Fermi, ce qui implique qu'on est en présence du caractère métallique.

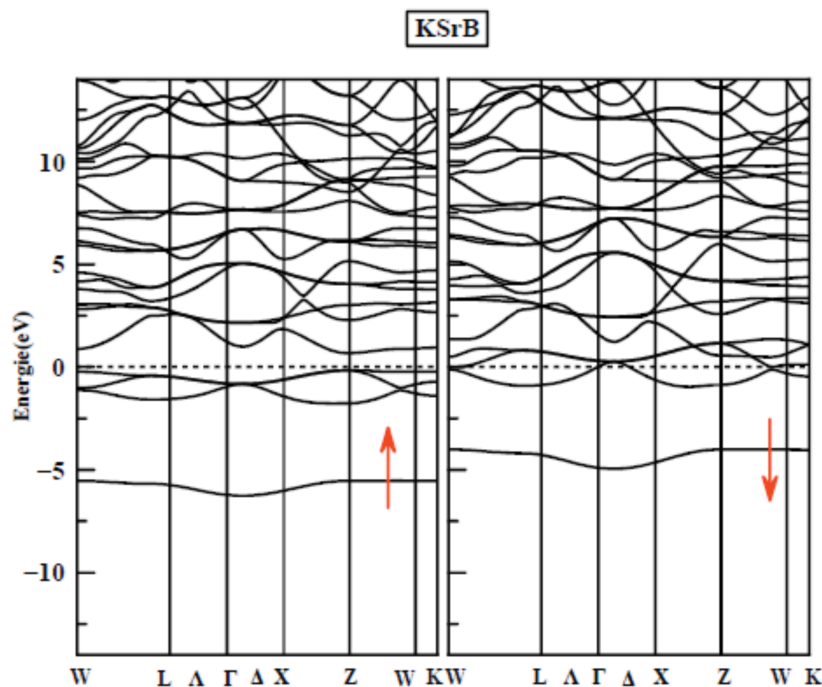


FIGURE 3.7 – Valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour KSrB.

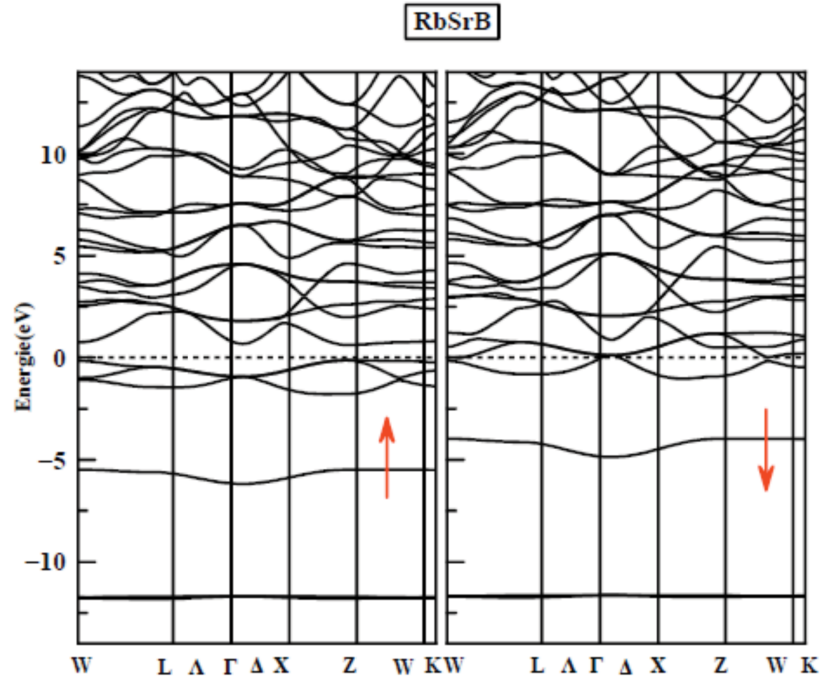


FIGURE 3.8 – Valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour RbSrB.

| Matériaux | V_{xc} | E_g (eV) | | E_{HM} | | Bande de transition |
|-----------|----------|-------------|----------------|-------------|----------------|---------------------|
| | | Nos calculs | Autres calculs | Nos calculs | Autres calculs | |
| KSrB | GGA | 0.84 | 0.718 [48] | -0.16218 | 0.035 [48] | Z – Z |
| RbSrB | GGA | 0.8 | 0.761 [48] | -0.12660 | -0.020 [48] | Z – Z |

TABLE 3.7 – valeurs des énergies des bandes interdites directes et du gap demi-métalliques calculés avec la GGA pour XSrb (X = Rb, K)

3.7.2 Densités d'états totales et partielles

Pour bien comprendre la structure électronique d'un composé on doit calculer la densité d'état, toujours en tenant compte de spin up et down, on calcule les densités d'état totales (TDOS) et partielles (PDOS) de nos alliages dans la phase ferromagnétique dans leurs états d'équilibre par l'approximation GGA qui seront illustrés sur les figures(3.9 et 3.10).

Il existe un large échange de fission entre les états de spin-up et spin-down autour du niveau de fermi ; les électrons des spins minoritaires ont un caractère métallique pour nos deux composés, tandis que l'apparition d'un Gap au niveau de fermi dans le cas des spins majoritaires indique le

caractère demi-métallique de nos alliages, à savoir que le gap demi-métalliques " E_{HM} " représente l'énergie minimale pour que les électrons changes de spin

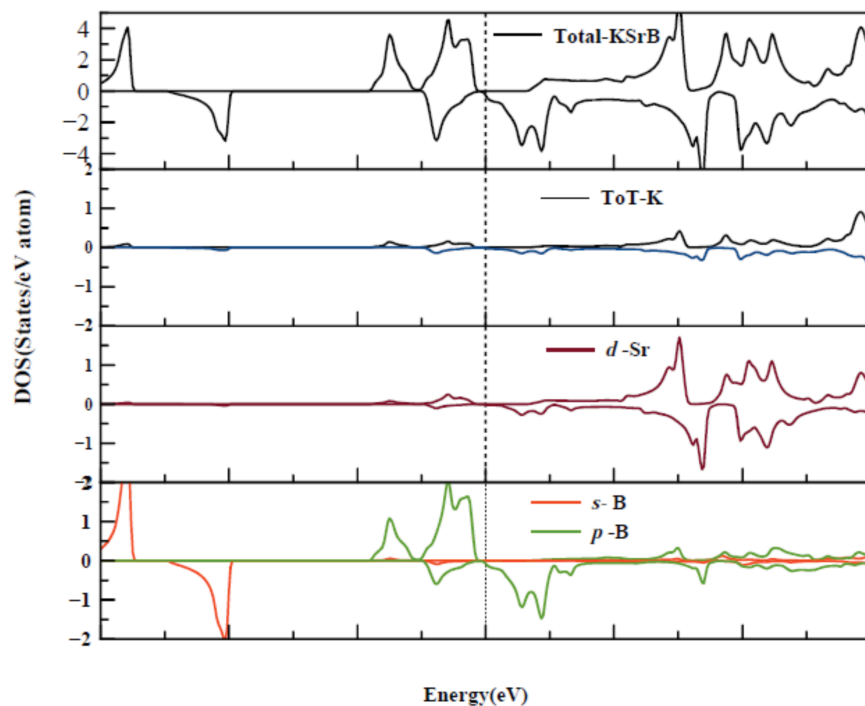


FIGURE 3.9 – Densité d'état totale et partielle du KSrB obtenue par l'approximation GGA.

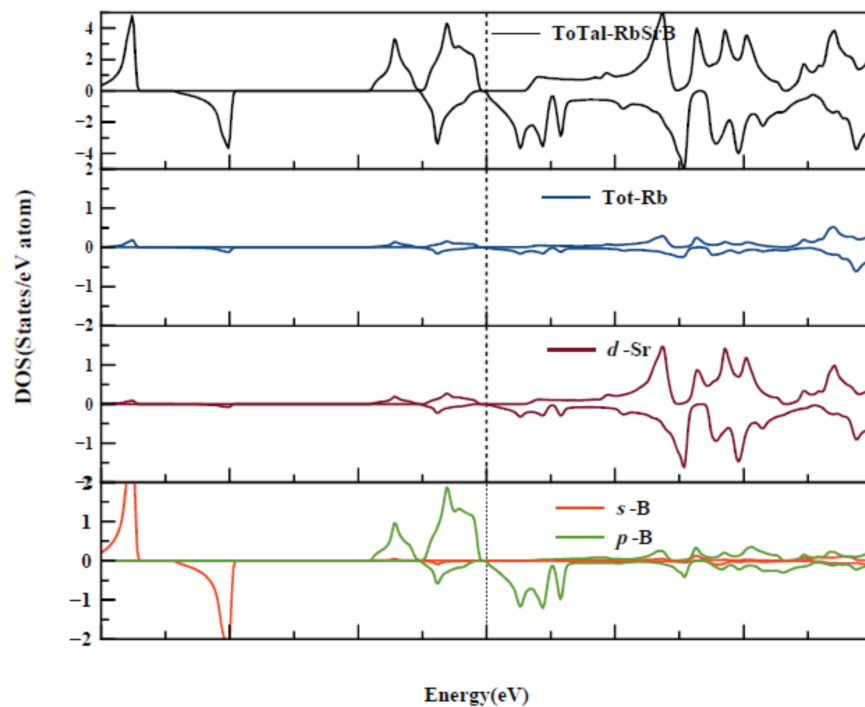


FIGURE 3.10 – Densité d'état totale et partielle du RbSrB obtenue par l'approximation GGA.

3.8 Les Propriétés Magnétiques

Le moment total magnétique (MT) pour nos alliages dans la structure demi-Heusler et le moment total (atomique) des Sr, B, K, et Rb pour chaque alliage ont été aussi effectués à l'aide de l'approximation GGA, et sur le tableau 3.8 sont récapitulées les valeurs obtenues.

En faisant une lecture sur les résultats obtenus, on remarque que le moment magnétique de chaque alliage est majoritairement contribué par l'élément de transition du matériau métalloïde "B" avec une légère contribution venant des éléments (X= Rb, B) et aussi de Sr.

| Composés | KSrB | | RbSrB | |
|---------------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|
| | Nos calculs | Autres calculs | Nos calculs | Autres calculs |
| $m_{interstitiel}(\mu B)$ | 0.77725 | -0.007 | 0.79678 | 0.07 |
| m_K | 0.0565 | 0.21 | | |
| m_{Sr} | 0.10847 | 0.35 | 0.09921 | 0.16 |
| m_B | 1.05855 | 1.44 | 1.04509 | 1.39 |
| m_{Rb} | | | 0.05841 | 0.16 |
| $m_{total}(\mu B/f.u)$ | 2 | 2 | 1.99947 | 2 |

TABLE 3.8 – Valeurs des moments magnétiques totaux des composés XSrB (X= Rb, B), et les moments magnétiques partiels.

Conclusion générale

Pour les résultats obtenus dans ce travail, par la méthodes des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) avec l'approximation GGA, mise en application dans le code Wien2K pour l'étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages XSrB (X= Rb , K), peuvent être résumés dans les points suivants :

- On a pu, avec ce calcul, spécifier les propriétés structurales et l'état le plus stables dans la phase demi-Heusler, tout en obtenant les paramètres de mailles, les modules de compressibilités et leurs dérivés et en fin, l'énergie minimale en utilisant la GGA, et nos résultats restent en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature.
- Dans le calcul de l'énergie totale des composés RbSrB, KSrB en fonction du volume en utilisant la GGA, on constate que la configuration (type 1) est la plus stable, et par la comparaison entre les deux configurations NM et FM, on a pu confirmer que la configuration FM (type 1) est la plus stable, d'où le caractère ferromagnétique de nos composés, ce qui présente des résultats en bon accord avec les autres calculs dans la littérature.
- L'étude des structures de bandes électroniques de nos composés KSrB, RbSrB, dénote la présence d'un gap direct (Z-Z), et le moment magnétique total obtenu par la GGA est $2\mu_B/\text{fu}$.

Bibliographie

- [1] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt , *Verh DPG* 5, (1903)220.
- [2] F. Heusler , *Verh. DPG* 5, (1903)219.
- [3] Brooks and J. S Williams. *JM Phys.Stat.Sol.A32*, (1975)413.
- [4] P. G. Van Engen, K. H.J. Buschow, R. Jongebreur, and M. Erman *Appl Phys Lett* 42, (1983)202.
- [5] R. A. de Groot and F. M. Mueller, P.G. van Engen. K.H.J. Buschow *Phys Rev Lett* 50, (1983)2024.
- [6] T. Graf and al in *Handbook of Magnetic Materials*, 21(2013)1.
- [7] S. Sakurada and N. Shutoh , *Appl Phys Lett* 86, (2005)082105.
- [8] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, and L. Manosa , *Nat Mat* 4, (2005)450.
- [9] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, and O. Kitakami , *Nature* 439, (2006)957.
- [10] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke , *Angew Chem Int Ed* 46, (2007)668.
- [11] S. Wurmehl, G. H. Fecher, H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, and H. J. Lin *Appl Phys Lett* 88, (2006) 032503.
- [12] W. Wang, E. Liu, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, and E. Jedryka , *Phys Rev B* 81, (2010) 140402.
- [13] A. Lakdja, H. Rozale, A. Sayede, and A. Chahed , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 354, (2014)235.
- [14] A. Lakdja, H. Rozale, A. Chahed, and O. Benhelal *Journal of Alloys and Compounds* 464, (2013)8.
- [15] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, and A. Chahed *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 336, (2013)83.
- [16] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edstrom, J. T Vaughey, and M. M. Thackeray *Electrochim Acta* 52, (2007)5339.
- [17] H. Rozale, A. Lakdja, A. Amar, A. Chahed, and O. Benhelal *Computational Materials Science* 69, (2013)229.
- [18] J. P. Webster, K.R.A. Ziebeck. Landolt-Börnstein-Group III Condensed Matter vol 19c. Berlin :Springer, (1988)75.

- [19] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede, and O. Benhelal, *Superlattices and Microstructures* 74, (2014)146.
- [20] A. Lakdja, H. Rozale, and A. Chahed, *Computational Materials Science* 67, (2013)287.
- [21] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. Van Dau, and F. Petroff, *Phys. Rev. Lett* 61, (1988)2472.
- [22] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* 39, (1989)4828.
- [23] X. Blace, “Dft-les fondements,” *École SEMAT*, (2000).
- [24] W. Koch and M. C. Holthausen, “A chemist’s guide to density functional theory,” Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [25] H. Razafinjanahary, “Etude théorique de propriétés électroniques de molécules inorganiques,” *Thèse, Lyon*, (1995).
- [26] L. H. Thomas. Proc. *Cambridge Philos. Soc.* 23, (1927)542.
- [27] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, (1928)73.
- [28] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A1133, (1965).
- [29] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [30] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics Ed. Holt-Saunders Japan*, (1981).
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys Rev B* 45, 13244, (1992).
- [32] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [33] E. Wimmer, *Phys. Rev.* 46, 1001, (1934).
- [34] P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, (1981).
- [35] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* 4, 2064, (1971).
- [36] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, (1992).
- [37] J. P. Perdew, S. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [38] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800, (1986).
- [39] J. P. Perdew in, “Electronic structure of solids,” *Academie Verlag, Berlin*, 11, (1991).
- [40] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35, (1964).
- [41] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846, (1937).
- [42] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys. Condens. Mater.* 15(2003)7307.
- [43] J. B. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [44] Umamaheswari, R. Yogeswari, and M. Kalpana G, *J. Magn. Magn. Mater.* 350, 167-173(2014).
- [45] F. D. Murnaghan, *Prok. Acad. Sci. USA* 30, 5390, (1944).
- [46] Umamaheswari, R. Vijayalakshmi, and D. Kalpana G, *Physica B* 448, 256-259(2014).
- [47] Xu and B. Zhang. *MJ :MJ : Magn. Magn. Mater.* 323, 939(2011).
- [48] F. Birch, “Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K,” *Journal of Geophysical Research* 83, 1257, 1268(1978).