الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة سطيف 1

كلية العلوم

قسم الفيزياء

أطروحة

للحصول على شهادة دكتوراه في العلوم

التخصص: الفيزياء الصلبة

من طرف: بري السعدي

العنوان

مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $X_2GdIn(X= Au, Ag, Cu)$

تاريخ المناقشة :2013/07/01

رئيس اللجنة	بوحمادو عبد المجيد	أستاذ	جامعة سطيف 1
المقرر	معوش جمال	أستاذ	جامعة سطيف 1
ممتحن	نويري عبد القادر	أستاذ	جامعة أم البواقي
ممتحن	بن عريوة يونس	أستاذ	جامعة المسيلة
ممتحن	سعد سعود فاطمة	أستاذ محاضر أ	جامعة برج بوعريريج
ممتحن	بوسته السعيد	أستاذ محاضر أ	جامعة سطيف 1

تشكرات

بادئ ببدء أشكر الله عزوجل على توفيقه لنا بإتمام هذا العمل المتواضع لقد تم بعون الله إنجاز هذا العمل، تحت إشراف الأستاذ **معوش جمال** الذي أشكره جزيل الشكر على إقتراحه للبحث وعلى كل ماقدمه لي من نصائح ومعلومات قيمة .

كما أخصص شكري الكبير إلى رئيس اللجنة: **بوحمادو عبد المجيد** -أستاذ - جامعة سطيف 1.

ونتقدم بالشكر الجزيل الى أعضاء اللجنة الأساتذة :

نويري عبد القادر- أستاذ - جامعة أم البواقي.

بن عريوة يونس - أستاذ - جامعة المسيلة.

سعد سعود فاطمة - أستاذ محاضر أ - جامعة برج بوعريريج.

بوسته السعيد -أستاذ محاضر أ- جامعة سطيف 1.

على قبولهم تقييم هذا العمل وكأعضاء في لجنة المناقشة.

كما أشكر الأستاذين زرارقة فارس ومدكور يوسف .

كما أشكر أيضا زملائي في الدراسة قوريش عثمان،شامي صباح،بن يونس نورة، عريوة كمال.

الاهداء

إلى ذكرى الوالد رحمه الله تعالى

إلى الوالدة الكريمة

إلى زوجتي سميحة و ابني محمد

إلى الإخوة يحي، خالد، عيسى، النذير

إلى الأخوات عبلة، زهور، زينة، نسيمة، أسيا

إلى أولاد اخوتي و أخواتي. ايمان ، رابح، نور الإسلام، إسراء، وفاء، سلسبيل، عبد الرحمان، دري فراس، دري إسحاق، دري غزال، برابري رتاج، برابري أسامة.

إلى الأصدقاء إبرير الميلود،موسى دغفل ،عريوة كمال، مجدل صهيب، بكري باديس، دري الميلود.

إلى الأقارب زين محمد، زين مسعودة، قدوري رشيدة

الفـهـرس

مقدمة عامة..... 01

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

1.I معادلة شرودينغر..... 05

2.I تقريب الأديابتيكي Born-Oppenhaier..... 07

3.I تقريب هارتري- فوك Hartree-Fock..... 08

4.I نظرية دالية الكثافة DFT 10

1. 4.I نظرية توماس- فارمي Tomas-Fermi 10

2. 4.I .نظرية هوهنبارغ- كهون Hohenberg - kohn 12

3. 4.I معادلة كهون- شام Kohn-Sham..... 13

4. 4.I حلول معادلة كهون- شام 14

5. 4.I تقريب كثافة الموضع LDA..... 17

6. 4.I تقريب التدرج المعمم GGA-WC..... 18

7. 4.I تقريب LSDA+*U*..... 18

8. 4.I تقريب GGA+*U* 19

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW

1.II طريقة APW..... 20

2.II مبدأ طريقة FP-LAPW..... 23

3.II دور الطاقات الخطية..... 24

4.II بنية الدوال الشعاعية 25

5.II الدوال الشعاعية اللانسبية 25

6.II الدوال الشعاعية النسبية 27

7.II تحديد الكمونات 30
8.II برنامج Wien2K 32

الفصل الثّالث

النتائج و المناقشة

1.III مقدمة..... 34
2.III الخصائص البنيوية 37
3.III الخصائص الالكترونية 41
1. 3.III عصابات الطاقة..... 42
2. 3.III كثافة الحالات الكلية والجزئية..... 45
4.III الخصائص المغناطيسية 48
1. 4.III السبين الالكتروني 48
2. 4.III العزم المغناطيسي 50
5.III خصائص المرونة 53
1. 5.III مقدمة 53
2. 5.III الطريقة الحسابية 55
2. 5.III تحليل النتائج..... 57
6.III الخصائص الترموديناميكية..... 61
1. 6.III مقدمة 61
2. 6.III تحليل النتائج..... 64
خلاصة عامة 71
المراجع 76
قائمة الجداول
قائمة الأشكال
قائمة المنشورات
ملخص

مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دوراً مهماً في التطبيقات التكنولوجية، بحيث طور هذا الدور في كثير من المجالات نذكر منها : التطبيقات الطبية، التحريك الكيميائي، علم السطوح البينية، البيوفيزياء.

من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية مركبات هسلر (Heusler) التي أكتشفت في سنة 1898م، ذات الصيغة الكيميائية X_2YZ، حيث العنصرين X و Y تنتميان للمعادن الانتقالية والعنصر Z هو عنصر لا مغناطيسي [1].

زاد الاهتمام بهذه المركبات السنوات الأخيرة بدافع خاصية التميز السبين الالكتروني[2-6]، و التي وجدت أيضا في حقل المواد المصنفة من رتبة النانوا وبعض المركبات الجزيئية.

واستخدمت مركبات هسلر في بناء الأجهزة الحساسة للحقل المغناطيسي مثلا المقاومات المغناطيسية[7-9]، وفي بناء خلايا الذاكرة مثل المركبات Ni_2FeGa [10]، Co_2NiGa [11] و Cu_2FeAl [12].

كما تتميز مركبات هسلر أيضا بخاصية الأنفاق الكمونية مثل مركب Co_2MnSi [13]، و وجدت هذه المركبات على أنها فائقة الناقلية اذا كان العنصر Y من العناصر الأرضية النادرة [14].

وتم من خلالها بناء أجهزة الترانسيسور spin-FET، مصدر ضوء الديود spin-LED ، جهاز التجاوب النفقي spin-RTD ، جهاز تحويل الرسالة الى رموز encoders، جهاز حل الشفرة Decoders، أجهزة وسائل الاتصال.

عموما مركبات هسلر Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn تتبلور في بنية متماسكة ومستقرة هي بنـيـة مكعبة L_{21} [15- 18].

لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و خصائص المرونة استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطـيًا والكمون الكامل (Full-potential linearised augmented-plane wave)[19] والتي تكون مبنية على كمون muffin-tin (MT) أو ما يسمى كمون خلية النحل، الذي يأخذ دالة موجة إلكترونات الحالة القلبية على شكل دالة شعاعيه وإلكترونات الحالة البينية كدالة موجة مستوية ، مع أخذ التقريب دالة الحالة النسبية، والذي يعتبر أن سرعة الإلكترونات تكون قريبة من سرعة الضوء، هذه الطريقة أدمجت في برنامج Wien2K [20].

وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية(DFT) حيث أنه لحسا ب كمون تـبا دل – إرتـباط استـخدمنا التقريبات التالية :

- تقريب التدرج المـعـمم(GGA-WC)[21] بعد إجراء كل التقسيمات على منطقة بريلوين تؤخذ بعين الاعتبار تدرج للكثافة الإلكترونية دون إهمال أي منطقة .

- تـقـريب كـثافة الـموضع (LSDA)[22] بحيث يأخذ هذا التقريب آخر تقسيم في منطقة بريلوين والذي يجعل من كثافة الإلكترونات ثابتة في تلك المنطقة.

- تقريبي U +(LSDA.GGA)[23-24] الهدف من هـذين التقريبان هو إعطاء نتائج جيدة خاصة في المركبات التي تحوي في ذراتها المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة .

خطة عملنا المقدمة في هذا البحث هي كما يلي:

في الفصل الأول تناولنا نظرية دالية الكثافة (DFT)، بتقريباتها: تـقـريب كـثافة الـموضع LSDA، LSDA+U، تقريب التدرج المـعـمم GGA-WC و GGA+U.

وفي الفصل الثاني قمنا بعرض تفصيلي لـطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطـيا(FP-LAPW).

أما في الفصل الأخير تناولنا مختلف النتائج المتحصل :

الخصائص البنيوية: ثابت الشبكة a(Å)، معامل الانظغاطية β والمشتقة الأولى لهذا المعامل β'.

الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية.

الخصائص المغناطيسية لهذه المركبات مع تحديد أصل العزم المغناطيسي.

أيضا حساب معاملات المرونة Cij وتحديد طبيعة الروابط بين المستويات الذرية المتجاورة.

وتم تحديد الخصائص الترموديناميكية للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn ، باستخدام نموذج ديباي المدمج في برنامج جيبس، و تم فيها دراسة تغيرات حجم الخلية الأولية، معامل الانظغاطية β، السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V، السعة الحرارية بثبوت الضغط C_p، معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها .

الفصل I

نظرية دالية الكثافة

Density functional theory

DFT

1.I معادلة شرودينغر للبلورة :

تعتبر معادلـة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + الكترونات) المتفاعلة بالـمعادلة شرودينغر التالية :

$$H\psi = E\psi \qquad (1.I)$$

H يمثل الهاملتونيان

ψ دالة الموجة

E طاقة النظام

الهميلتونيان الكلي للجملة يكون مُؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها و عند الإقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \qquad (2.\ I)$$

أين:

$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\nabla^2{}_i\right)$ طاقة الحركية للالكترونات .

$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\nabla^2{}_\alpha\right)$ طاقة الحركيـة لـلأنوية.

$V_{ee} = \sum_{i,j\neq i} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}.\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{\left|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j\right|}\right)$ طاقة تفاعل إلكترون- إلكترون.

$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Ze}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha\right|}$ طاقة تفاعل إلكترون- نواة.

$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{\left|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta\right|}$ طاقة تفاعل نواة- نواة.

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات .

المعاملات α و β خاصة بالأنوية.

M, m كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية.

$\left|R_\alpha - R_\beta\right|$ المسافة بين النواتين $\alpha;\beta$.

$\left|r_i - R_\alpha\right|$ المسافة بين النواة $\boldsymbol{\alpha}$ والإلكترون $\boldsymbol{i}$.

$\left|r_i - r_j\right|$ المسافة بين الإلكترونين i, j .

$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ مؤثر لابلاس.

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن .

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \qquad (3.I)$$

بحيث تمثل ψ دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم الذاتية الموافقة .

معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحوي 3(Z+1)N متغير, مثلاً عندما Z=14 في 1 سم^3 يصبح لدينا 2.10^{24} مجهول تقريبًا, أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

2.I التقريب الأديابتيكي (الكاظم) :

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات و كتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [25]. معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي : $V_{NN} = cte$ ،

$$T_{NN} = 0$$

أي يصبح الهميلتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان الكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل :

$$H = V_{NN} + H_e \qquad (4.\text{I})$$

بحيث

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \qquad (5.\text{I})$$

ويسمي H_e بهاميلتونيان الالكترونات .

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e\psi_e(r,R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}]\psi_e(r,R) \qquad (6.\text{I})$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هرتري- فوك.

I . 3. تقريب هارتري- فوك:

يعتمد تقريب هارتري [26]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الالكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد, وبالتالي يكتب الهاملتونيان للجملة بـ:

$$H = \sum_i H_i \qquad (7.\ I)$$

مع أن:

$$\mathrm{Hi} = \frac{-\lambda^2}{2\mathrm{m}}\Delta_i + \mathrm{U_i(r_i)} + \mathrm{V_i(r_i)} \qquad (8.\ I)$$

$U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\left|r_i - R_k^0\right|}$ تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K .

R_k^0 يمثل موضع الأنوية.

$V_i(r_i) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\left|r_i - r_j\right|}$ يمثل الكمون الفعال لهرتري.

وتكتب العادلة (I .8) بـ:

$$\mathrm{H_i} = -\frac{\hbar^2}{2\mathrm{m}}\Delta_i + \mathrm{V(r)} \qquad (9.\ I)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل :

$$\Psi(r_{1.}r_2.....) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \qquad (10.\ I)$$

و تكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \qquad (11.\ I)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح :

$$\left[\frac{-1}{2}\frac{\hbar^2}{m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right]\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \qquad (12.\ I)$$

حسن فوك [27]، تقريب هرتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونـات بحيث توجد !N إحتمال لوضع N إلكترون على N موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots\ldots\ldots\ldots, \vec{r}_N$.

مثلاً أول إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N) \qquad (13.\ I)$$

وثاني إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3)\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N) \qquad (14.\ I)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على !N حد لنفس النوع .

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين اللإعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محـدد يدعى محدد سلتر.

$$\psi(r_1, r_2, \ldots\ldots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_1) \\ \\ \psi_1(r_N)\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\psi_N(r_N) \end{vmatrix} \qquad (15.\ I)$$

و المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد.

و من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

4.I. نظرية دالية الكثافة DFT:

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون و دالة موجة لتحيد الطاقة E عنصر الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ ، و التي تكون كداله للإحداثيات (x, y, z) .

أي تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}(\rho) \qquad (16.\mathrm{I})$$

1.4.I. نظرية توماس- فارمي:

في1927 صاغ توماس- فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [28،29]، و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين, حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلوين المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$\mathrm{E} = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \qquad (17.\mathrm{I})$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}(\frac{2m_e}{h^2})^{\frac{2}{3}}\mathrm{E}_f^{3/2} \qquad (18.\mathrm{I})$$

E_f طاقة فارمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$\mathrm{T} = \tfrac{3}{5}\rho\mathrm{E}_f \qquad (19.\mathrm{I})$$

من المعادلتين (18.I) و(19.I) نجد:

$$\mathrm{T} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \quad \text{و} \quad \mathrm{E}_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}}(3\pi^{\frac{2}{3}})^{\frac{2}{3}} \qquad (20.\mathrm{I})$$

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي:

$$\mathrm{T}_{TF} = \int \mathrm{T}dr \Rightarrow \mathrm{T}_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)\int \rho^{\frac{5}{3}}dr \qquad (21.\mathrm{I})$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس- فارمي تأخذ الشكل التالي :

$$\mathrm{E}_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad (22.\mathrm{I})$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية :

أولا- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$\mathrm{E}_{TFD} = \mathrm{E}_{TF} - C_x\int \rho^{4/3}dr \qquad (23.\mathrm{I})$$

ثانيًا- فعل الإرتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$\mathrm{E}_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \qquad (24.\mathrm{I})$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس- فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

2.4.I .نظرية هوهنبارغ- كوهن:

أخذ هوهنبارغ- كوهن [30], الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي :

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}(\rho) \qquad (25.\mathrm{I})$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي ُتعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط, وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$\mathrm{E}(\rho_0) = Min\mathrm{E}(\rho) \qquad (26.\mathrm{I})$$

بحيث ُيعبر عن دالية الطاقة بـ

$$\mathrm{E}(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \qquad (27.\mathrm{I})$$

بحيث:

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \qquad (28.\mathrm{I})$$

أين T,U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد :

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2}\iint 2\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + \quad G(\rho) \qquad (29.I)$$

$$= F_{H.k}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري, كما أثبت هوهنبارغ- كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK}.

3.4.I .معادلة كوهن- شام:

في 1965 كتب كوهن-شام [31] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغاير للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \qquad (30.I)$$

دالية الطاقة الكلية للالكترونات $\mathrm{E}_e(\rho)$ و $\mathrm{E}_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري- فوك تعطى بـ :

$$\mathrm{E}_e = T + V \qquad (31.I)$$

$$\mathrm{E}_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \qquad (32.I)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V كون التفاعل إلكترون_إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ : $V_x = V - V_H$.

V_c كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف بـ : $V_c = T - T_0$.

إذن الدالية $F_{H.k}$ هي :

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 \qquad (33.I)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_C)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل- ارتباط .

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$\mathrm{E}(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \qquad (34.I)$$

معادلة كهون- شام هي :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \qquad (35.I)$$

4.4.I . حلول معادلة كوهن- شام :

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT و ترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون و مدارات كهون- شام [32]، الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تعتمد على مدارات كهون- شام, وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \qquad (36.I)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

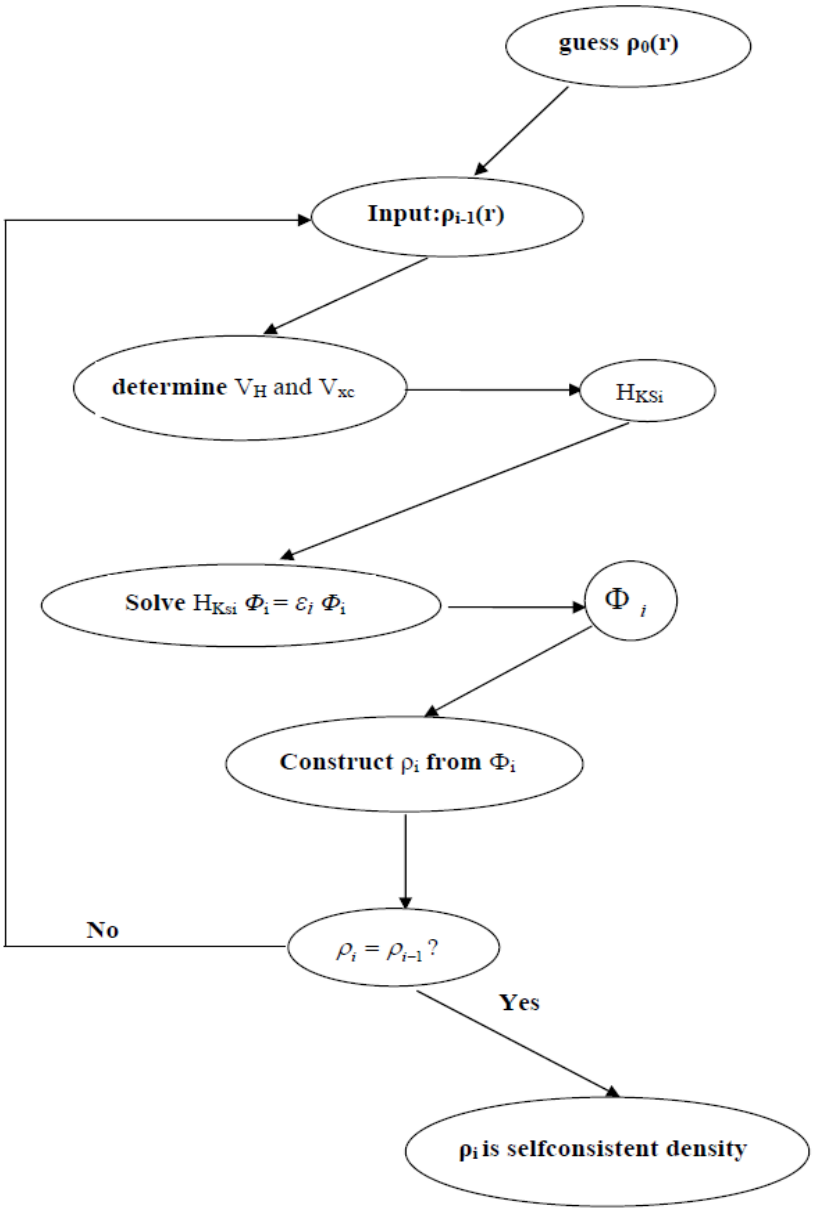
عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل(1.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حلول معادلة كهون- شام هي :

$$(H-\varepsilon_i O)C_i = 0 \qquad (37.I)$$

H هميلتونيان كهون- شام.

O مصفوفة التغطية



الشكل (1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

I.5.4 .تقريب كثافة الموضع LDA :

تقريب كثافة الموضع هـو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [22]، بحيث تعطى طاقة تبادل- إرتباط في هذا التقريب بـ :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr^3 \qquad (38.I)$$

و باستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط بـ :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho\uparrow,\rho\downarrow) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r))dr^3 \qquad (39.I)$$

مع العلم أن طاقة تبادل- إرتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (40.I)$$

طاقة تبادل هي : $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$ و ذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = (4\pi r_s^3/3)^{-1}$.

طاقة إرتباط هي : $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$.

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \qquad (41.I)$$

I.6.4. تقريب التدرج المعمم GGA:

تصحيحات LDA المستخدم حاليًا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [33 ، 34]، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S)DA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم L(S)DA.

إذن : طاقة تبادل- إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)) = \int f(\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow,\nabla\rho\downarrow)dr^3 \qquad (42.I)$$

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تد رج الكثافة الإلكترونية .

I.7.4. تقريب LSDA+*U* :

في كثير من الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة المعدنية' أثبت عدم نجاح تقريب LSDA في وصف الخصائص الالكترونية, تقريب LSDA+*U* نجح في وصف و معالجة الأنظمة الالكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة.

كما تم وبنجاح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقي, العزم المغناطيسي و معامل التبادل بين الذرات [24].

هذه التقريب يرتكز بالعمل على نظامين منفصلين:

النظام الأولى يركز على مساهمة السويان الطاقيان F,d والتفاعل الكولومبي بين المدارت d-d الموصوفة في نموذج هيرباد[35], والمعرفة بالحد: $\frac{1}{2}U\sum_{i\neq j}n_i n_j$ النظام الثاني يركز على مساهمة

الالكترونات المستقلة للسويان الطاقيان p,s و الموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد.

وتعطى دالية الطاقة الكلية بـ:

$$\mathrm{E}^{LSDA+U} = E^{LDA} - UN(N-1)/2 + \frac{1}{2}U\sum_{i\neq j} n_i n_j \qquad (43.I)$$

الحد الأول يصف الكترونات السويان p,s و المحصلة عنها في LDA, الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات d-d و المعلنة في نوذج هيبارد, هو التفاعل بين النظامين.

n_i الكترونات السوي الطاقي d.

U يمثل طاقة الفصل بين مدارات السفلية و العلوية لـ هيبارد .

8.4.I. تقريب GGA+*U* :

تقريبات DFT+*U* موضوعة أساسا لمعالجة الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة[23]' أي بمعنى الأنظمة المحتواة التفاعل الكولومبي بين مدرات d و F وذلك بإضافة حد هيبارد وتعطى الطاقة بـ:

$$\mathrm{E}^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\overline{U}}{2} - \frac{\overline{J}}{2}\right)\sum_{\sigma}\left[\left(\sum_{m} n^{\sigma}_{m,m}\right) - \left(\sum_{m,m'} n^{\sigma}_{m,m'}, n^{\sigma}_{m',m}\right)\right] \qquad (44.I)$$

$\overline{U}$ و $\overline{J}$ هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل الكولومبي

n المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة لسوي الطاقي 3d

m أو m' تأخذ القيم 2-, 1- , 0 , 1 , 2 تشير لمختلف المدارات d

σ=1 و σ=-1 تشير إلى حالات السبين.

الفصل II

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

و

الكمون الكامل

FP-LAPW

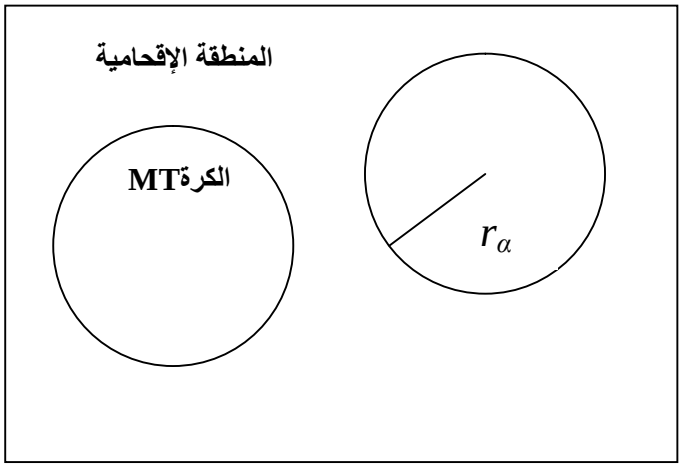
الفصل II

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

1.II . طريقة APW :

في 1937 م نشر سلتر [19] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بعد ذلك عرض أندرسون [35] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW، وهذه الطريقة هي أساسا تحسين لطريقة APW.

ولكتابة دالة الموجة الالكترونات أخذ سلتر شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية النحل), و الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (1.II):



شكل (1.II): شكل كمون M.T.

المنطقة الأولى داخل كرة M.T تشمل كل من الأنوية و الالكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الاقحامية تحيط بالكرات, وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث r_α يمثل نصف قطر كرة M.T.

والذي يعطى بالعلاقة:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \succ r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \prec r_\alpha \end{cases} \qquad (1.II)$$

أين:

Ω يمثل حجم الخلية الموحدة.

Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

C_G معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

-أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T.

-ثانيًا: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية .

في حين أن $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

$$\left\{ -\frac{d}{dr^2}^2 + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - \mathrm{E}_l \right\} r U_l(r) = 0 \qquad (2.II)$$

$V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و E_l تمثل الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (2.II) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدود

كرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1\frac{d^2U_2}{d^2r} \qquad (3.II)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة M.T تُنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغاير في الطريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(R_l)}\sum_G C_G\, j_l(|K+g|R_\alpha)Y_{lm}^*(K+G) \qquad (3.II)$$

الدوال الذاتية المعرفة بـ: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_s.

الدوال APW_s هي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l، أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ[36] وأندرسون[35] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW ترتكز أساسا على

تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$، سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW .

II .2 . مبدأ طريقة FP-LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW' الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ و تمتاز باشتقاق $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة، الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة APW (2.II) ، و الدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-\mathrm{E}_l\right\}r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad (4.II)$$

في الحالة اللانسبية الدوال $\dot{U}_l$ و U_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة ($\mathrm{LAPW_S}$) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW :

$$\phi(r)=\begin{cases}\dfrac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r\succ r_\alpha \\ \sum_{lm}\left\{A_{lm}U_l(r)+B_{lm}\dot{U}_l(r)\right\}Y_{lm}(r) & r\prec r_\alpha\end{cases} \qquad (5.II)$$

أين المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة $\dot{U}_l$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .

الدوال $LAPW_S$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW، داخل كرة M.T الدوال $LAPW_S$ أفضل من الدوال APW_S, باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_S و الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل :

$$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E,r) + 0((E - E_l)^2) \qquad (6.II)$$

أين $0(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي .

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T.

II. 3. دور الطاقات الخطية E_l :

الدوال U_l و $\dot{U}_l$ متعامدتان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة l ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW، إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم اختيار دقيق للطاقة E_l ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير E_l، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط و يختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه الخاصية غير واردة في كل البرامج.

مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الالكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة l .

II. 4. بنية الدوال الشعاعية:

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الإقحامية، و التي تنشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة M.T، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ :

أولا- دوال شعاعية $U_l(r)$ لها مشتقة بالنسبة للطاقة $\dot{U}(r)$.

ثانيا- المعاملات a_{lm} , b_{lm} تحقق الشروط الحدودية.

الشروط الحدودية تسمح بتحديد العزم الزاوي القطع $L_{\max}$ ، الممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، $G_{\max}$ يمثل أكبر طول موجة في كرة M.T من أجل نصف قطر الكرة r_α, من الملائم نختار حدود القطع المغلق *CutOff* بـ $r_\alpha G_{\max} = L_{\max}$ ، تقنيا التقارب مضمون في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW إذا كان $r_\alpha G_{\max}$ يتغير بين 7 و 9.

II.5. الدوال الشعاعية اللانسبية:

في الحالة اللانسبية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي و الطاقة الخطية E_l.

$$\left\{-\frac{d}{dr^2}^2+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-\mathrm{E}_l\right\}rU_l(r)=0 \qquad (7.\mathrm{II})$$

أين $V(r)$ هو جزء الكمون الكروي لكرة M.T في $L=0$. الشروط الحدودية $rU_l(0)=0$ حاليًا

مطبقة، الإشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{-\frac{d}{dr^2}^2+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-\mathrm{E}_l\right\}r\dot{U}_l(r)=rU_l(r) \qquad (8.\mathrm{II})$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة M.T:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2U_l^2(r)dr=1 \qquad (9.\mathrm{II})$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة لا متجانسة (8.II) على شكل :

$$h_l\dot{U}_l-E\dot{U}_l=U_l \qquad (10.\mathrm{II})$$

باستخدام شروط التقنين (9.II) يتضح أن الدالة U_l و مشتقاتها تكونا متعامدتان.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2U_l(r)\dot{U}_l(r)dr=0 \qquad (11.\mathrm{II})$$

و الدالة $\dot{U}_l$ تكون مقننة .

$$N_l\equiv\int_0^{R_\alpha} r^2\dot{U}_l^2(r)dr \qquad (12.\mathrm{II})$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية :

$$R_\alpha^2(U'_\alpha(R_\alpha)\dot{U}_\alpha(R_\alpha)-U_l(R_\alpha)\dot{U}'_\alpha(R_\alpha))=1 \qquad (13.\mathrm{II})$$

مع أن:

$$U_{\alpha}'(E,r) \equiv \frac{\partial U_l'(E,r)}{\partial r} \quad \text{و} \quad \dot{U}_l(E,r) \equiv \frac{\partial U_l(E,r)}{\partial E}$$

يمكن حلها المعادلة عدديا, الدوال U_l و $\dot{U}_l$ من شروط التقنين يمكن أن ننشر U_l على الشكل:.

$$U_l(E+\delta) = U_l(E) + \delta\dot{U}(E) + \ldots\ldots\ldots \quad . \qquad (14.II)$$

مع هذا الاختيار، تقنين $\dot{U}_l(r)$ أي $\left\|\dot{U}(r)\right\|$، يشير لرتبة عرض الطاقة E_l, الخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسن [35] عندما:

$$\left\|\dot{U}(r)\right\| E_l - E \leq 1$$

إذا كان هذا الاختيار غير ممكن، نلجأ إلى :

- يقسم المجال الطاقي إلى نوافذ طاقة ويعالج كل نافذة طاقية مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة .
- نستخدم النشر على مواضع المدارات.

6.II. الدوال الشعاعية النسبية :

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسبية إلى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحسبان داخل كرة M.T و تهمل في المنطقة الإقحامية, التغيرات النسبية تعتمد أساسا بتعويض (8.II) و (9.II) في معادلة ديراك المكافئة [37] تقنيًا تعرض عدة علماء [37-40] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين- مدار و إدراجه فيما بعد.

هاميلتونيان ديراك يعطى بـ:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \qquad (15.II)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \qquad (16.II)$$

ψ الشعاع الذاتي لهاملتونيان ديراك H_D و يكتب :

$$\Psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \qquad (17.II)$$

حيث ϕ: تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجة و χ المركبة الصغيرة .

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \qquad (18.II)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \qquad (19.II)$$

من المعادلتين(18.II) و(19.II) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2})^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \qquad (20.II)$$

باستخدام التقريب:

$$(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2})^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \qquad (21.II)$$

و مع العلاقة :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \qquad (22.II)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (23.II)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ:

$$\left[(1-\frac{\varepsilon - V}{2mc^2})\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi = \varepsilon\phi \quad (24.II)$$

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}.\vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (25.II)$$

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم السبين حلول معادلة ديراك داخل كرة M.T هي :

$$\Psi_{k\upsilon} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\upsilon} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\upsilon} \end{bmatrix} \quad (26.II)$$

في حين آن الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f_k' = \frac{1}{c}(V - E)g_k + (\frac{k-1}{r})f_k \quad (27.II)$$

$$\frac{df_k}{dr} \equiv g_k' = -\frac{(k-1)}{r}g_k + 2Mcf_k \quad (28.II)$$

7.II. تحديد الكمونات:

الكمون المستخدم في معادلة K.S يشتمل على حد تبادل-ارتباط و حد الكمون الكولبي $V_c(r)$، حد الكمون الكولمبي هو مجموع كمون هرتري $[V_H(r)]$، و كمون النواة $V_c(r)$ الذي يحسب من معادلة بواسن من كثافة الشحن (إلكترونات و أنويه) :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \qquad \textbf{(29.II)}$$

تكامل هذه المعادلة يكون وفقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة, طريقة الحل تسمى شبه-الشحنة [42,41] و تتركز على ملاحظتين :

أولا- كثافة الشحنة مستمرة و تتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية و سريعة جدا داخل الكرة.

ثانيا- الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية و متعددة الشحن داخل الكرة.

في المنطقة الإقحامية كثافة الشحن تنشر كسلسلة فوريه :

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \qquad (30.II)$$

دوال الموجة $e^{iG.r}$ تحسب انطلاقا من معادلة باسل J_e

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(G.r)d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3}\dfrac{J_l(G.r)}{Gr} & G \neq 0 \\ \dfrac{R^3}{3}\sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \qquad (32.II)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{iGr}\sum_{lm} i^l J_l(|G||r-r_\alpha|)Y_{lm}^*(G)Y_{lm}(r-r_\alpha) \qquad (33.II)$$

أين

r الإحداثيات الكروية

r_α نصف قطر كرة α

الكمون الكولومبي يصبح على الشكل

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \qquad (34.II)$$

فنحصل على (34.II) نكامل المعادلة :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_{V} V_V^{PW}(r) K_v(r) \qquad (35.II)$$

أين V_{PW} يمثل الكمون المنطقة الاقحامية.

لما

$$K_v(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \qquad (36.II)$$

نقوم بحساب الكمون داخل كرة MT باستخدام معادلة غرين.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r)\left[\frac{r}{R}\right]$$

$$+\frac{4\pi}{2l+1}\left\{\frac{1}{r^{l+1}}\int_0^x dr' r'^{l+2}\rho_v(r') + r^l\int_x^R dr' r'^{l-1}\rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}}\int_0^{R_x} dr' r'^{l+2}\rho_v(r')\right\} \qquad (37.II)$$

أين $\rho_v(r)$: يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة .

8.II . برنامج Wien2K :

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا المدمجة في برنامج Wien2K [20], البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل رقم (02.II) :

NN : يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.

LSTART : يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

SYMMETRY : يولد عمليات التناظر في الجملة, يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات, يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي .

KGEN : يولد المكعبات K في منطقة بريلوين.

DSTART : يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART .

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية :

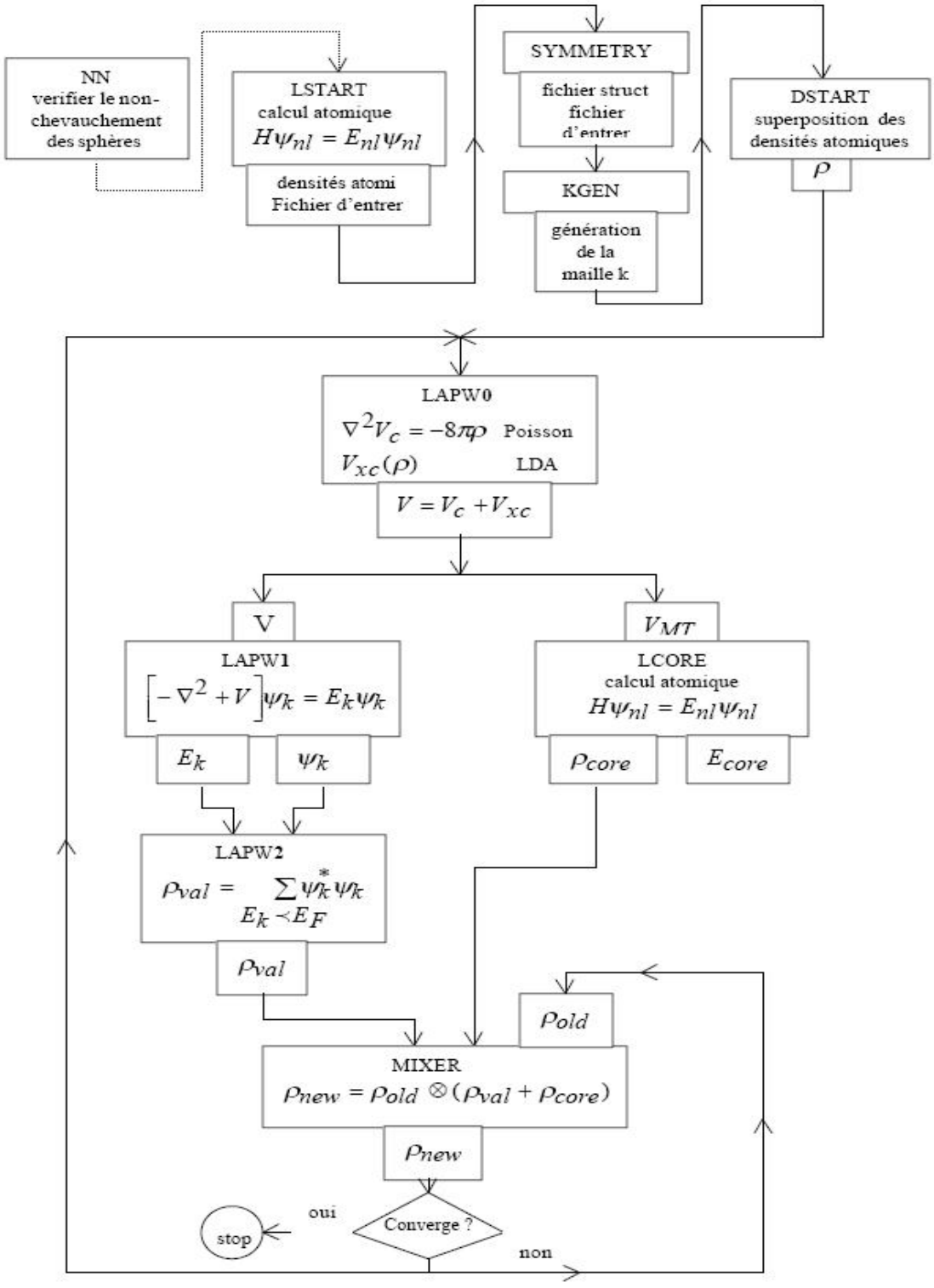
LAPW0 : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ, القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER : يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل(2.II): بنية برنامج Wien2K

الفصل III

النتائج و المناقشة

الفصل III

النتائج و المناقشة

1.III . مقدمة :

اهتم كثير من الباحثين في السنوات الأخيرة بدراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمركبات هسلر التي اكتشفت في سنة 1898م وهي ذات الصيغة الكيميائية X_2YZ، حيث أن العنصرين X و Y ينتميان للمعادن الانتقالية و Z هو عنصر لا مغناطيسي [1]، لتميزها عن كثير من المركبات بخاصية السبين الالكتروني[2-6]، و التي وجدت أيضا في حقل المواد المصنفة من رتبة النانوا وبعض الجزيئات. مركبات هسلر استعملت في بناء الأجهزة الحساسة للحقل المغناطيسي مثل المقاومات المغناطيسية [7-9] و في بناء خلايا الذاكرة مثل المركبات Ni_2FeGa [10]، Co_2NiGa [11] و Cu_2FeAl [12].

كما أنها تتميز أيضا بخاصية الأنفاق الكمونية مثل مركب Co_2MnSi [13].

كما وجدت هذه المركبات على أنها فائقة الناقلية إذا كان العنصر Y من العناصر الأرضية النادرة [14].

عموما تتبلور مركبات هسلر في بنية مكعبة متماسكة ومستقرة $L2_1$ [15- 18] الشكل (01.III) يمثل البنية البلورية لهذه المركبات.

في هذا العمل تم تحديد الخصائص البنيوية، الالكترونية، المغناطيسية، خصائص المرونة لكل من المركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn و الخصائص الترموديناميكة للمركبين Ag_2GdIn و Cu_2GdIn .

لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية، و خصائص المرونة استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطـيًا و الكمون الكامل(FP-LAPW) و المدمجة في برنامج Wien2k، وتم إجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT)، حيث أنه لحسا ب كمون تـبا دل – إرتـباط استـخدمنا التقريبات التالية :

تـقـريب كـثافة الـموضع (LSDA) تقريب (GGA-WC) الذي يأخذ من الكثافة الالكترونية كالتدرج، واستخدامنا التقريبين GGA+U و LSDA+U لأنهما الأحسن لـوصف المركبات التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الترابية النادرة مع أخذنا لحد هيبارد U=7.07 eV، كـما أخـذ التقـريب النسبي لـدالة الـموجة داخل كرة M.T ، و اختيارنا قيمة العزم الزاوي L_{max}=10 .

يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر الكيميائية على الشكل:

بالـنسبة لعنصر Gd التوزيع الإلكتروني هـو:

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 4d^{10} 5s^2 4d^{10} 4F^7 5d^{10} 6s^1$

و عـنصر Au التوزيع الإلكتروني هـو :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 4d^{10} 5s^2 4d^{10} 4F^{14} 5d^{10} 6s^1$

و عـنصر Ag التوزيع الالكتروني هـو :

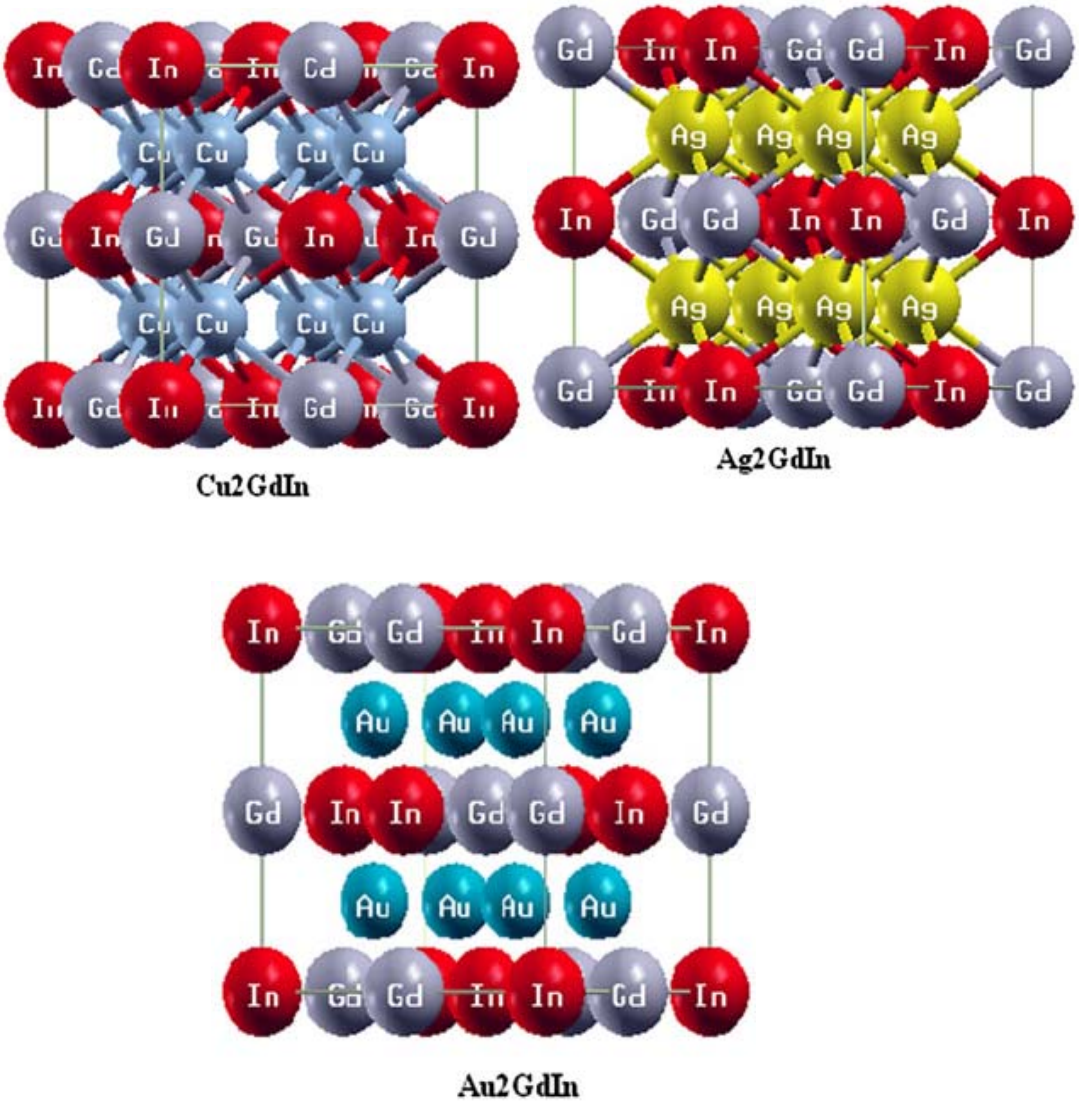
$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6 4d^{10} 5s^1$

أما عـنصر Cu فالتوزيع الالكتروني هـو :

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$.

وتم اختيار أنصاف أقطار كرة M.T لكل ذرة في كل التـقـريب السابقة على الشـكل الـتالي :

2.6 (u.a) للعنصرين Au و Gd أما العنصر الكيميائي Ag فكانت 2.5 (u.a) و 2.4 (u.a) لذرات Cu. وتم انتقاء اختباري للنقاط الخاصة $R_{mt}*K_{max}$ ، K_{point} وذلك حسب كل من تقريبي كثافة الموضع و التدرج المعمم وذلك باستخدام الحسا ب الذاتي (Self Consistent) .



الشكل (01.III) : البنية البلورية للمركبات Ag_2GdIn ، Au_2GdIn و Cu_2GdIn.

K_{point} في كل التقريبات السابقة كانــت 1500.

$R_{mt}*K_{max}=9.5$ للمركبات Ag_2GdIn، Cu_2GdIn و Au_2GdIn وفي كل التقريبات.

2.III. الخصائص البنيوية :

لقد تم حساب طاقا ت الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات Ag_2GdIn، Au_2GdIn و Cu_2GdIn في الحالة المغناطيسية الحديدية (FM) في كل التقريبات GGA-WC، GGA+*U*، LSDA، LSDA+*U* و المبينة في الشكل (02.III)، ولحساب لثـابت الشبكة البلـورية a(Å)، معامل الانضـغـاطية β والمشتقة الأولى لمعـامل الانضـغاطية β' استخدمنا معادلة الحالة لمرنقهان [43] و النتائج المتحصل عليها لثـابت الشبكة البلـورية a(Å)، معامل الانضـغـاطية β والمشتقة الأولى لمعـامل الانضـغاطية β' مسجلة في الجدول رقم (01) .

معظـم النتائــج المتحصل عليها لثـابت الشبكة البلـورية a(Å) كانت جيدة مقارنة مع القـيم التجريبية [15-18] .

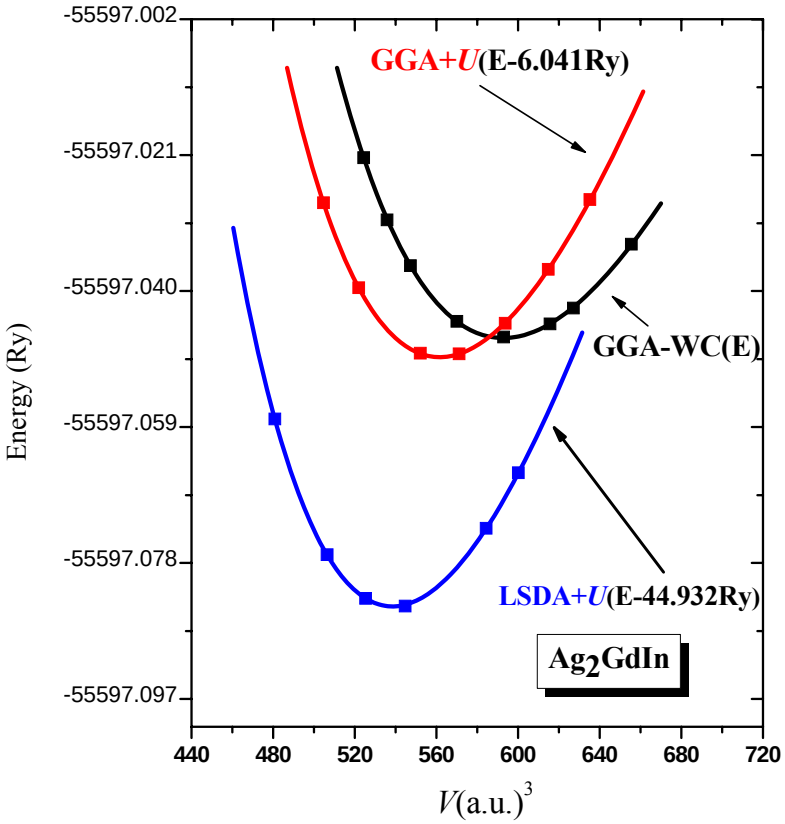
بالنسبة لمركـــبين Au_2GdIn و Ag_2GdIn كانت نتائج ثابــت الشبكة البلورية a(Å) في تقـريب GGA+*U* و مركب Cu_2GdIn في تقريب LSDA+*U* كانت أفضل من باقي التقريبات مقــارنة مـع القيم التجريبية، أما معامل الانضـغـاطية β والمشتقة الأولى لمعـامل الانضـغاطية β' فلم يثبت حتى اليوم أي قياس تجريبي أو حساب نظري لذلك اخترنا مجموعة القيم الخاصة بالمركبات Co_2CrBi [44] و Pd_2ZrAl، Pd_2ZrIn و Pd_2HfIn [45] من أجل المقارنة نظرا لتشابه الكبير من ناحية البنية.

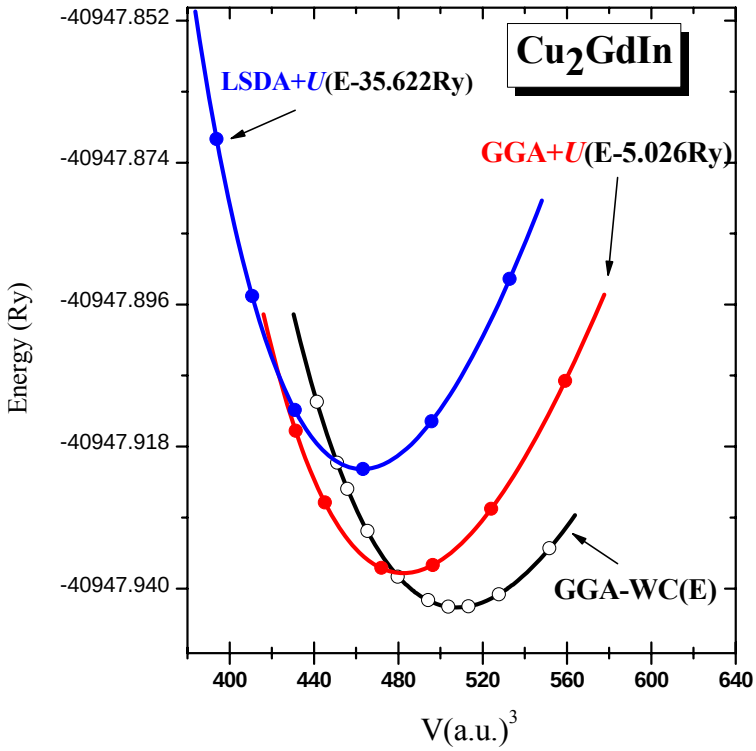
المركبات		LSDA+U	LSDA	GGA+U	(GGA-WC)	القيم التجريبية
Cu_2GdIn	a	6.498	6.50	6.587	6.70	[16] 6.447
						[17] 6.641
						[18] 6.6643
	B	106.209	109.32	95.234	82.60	-
	B'	4.692	5.52	5.029	4.47	-
[44] Co_2CrBi	B	-	-	-	132.7	-
	B'	-	-	-	5.20	-
[45] Pd_2ZrAl	B	-	-	-	151	-
[45] Pd_2ZrIn	B	-	-	-	141	-
[45] Pd_2HfAl	B	-	-	-	159	-
[45] Pd_2HfIn	B	-	-	-	150	-
Ag_2GdIn	a	6.834	6.84	6.903	7.06	[15] 6.965
	B	97.088	96.66	86.435	81.27	-
	B'	5.407	5.16	5.513	5.52	-
Au_2GdIn	a	6.857	6.86	6.938	7.06	[46] 6.94
	B	111.558	112.80	89.563	83.65	-
	B'	5.607	6.33	6.062	5.45	-

المرجع [44] باستخدام طريقة PP/PAW تقريب GGA

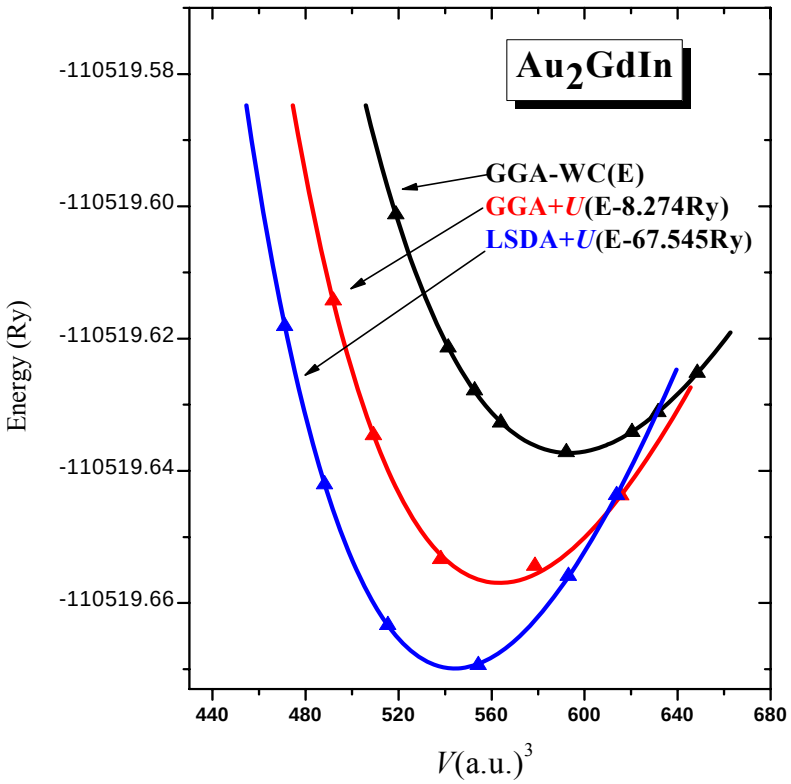
المرجع [45] قيم تجريبية.

الجدول (01) : قيم كـل من ثابــت الشــبكة a(Å) ومعامل الانضغاطية B و المشتقة الأولى لمعامل الانــضغاطـية B' ، للمركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn، Cu_2GdIn و مقارنة النتائج المتحصـل عليهـا مع بعض النتائج النظرية والتجريبية.





الشكل (02.III) : تغيرات الطاقة الكلية لمركبين Ag_2GdIn و Cu_2GdIn بدلالة الحجم.



الشكل (02.III) : تغيرات الطاقة الكلية لمركبات Au_2GdIn بدلالة الحجم.

III .3. الخصائص الالكترونية:

في هذا الجزء سنقوم بعرض ومناقشة عصابات الطاقة و كثافة الحالات الكلية للمركبات Ag_2GdIn، Au_2GdIn و Cu_2GdIn مع تحديد الطبيعة الالكترونية لهذه المواد، و لدراسة الطبيعة الالكترونية لهذه المركبات سنقوم بتحديد مساهمة كل من المدارات الالكترونية لذرات المشكلة لهذه المركبات في المجال الطاقي المحصور بين 6.0- إلى 5.0 eV.

باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW (حالة التقريب النسبي لدالة الموجة) تحصلنا على عصابات الطاقة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر في

منطقة بريلوين للمركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn في تقريبات GGA-WC، LSDA، GGA+U و LSDA+U .

علما أن منطقة بريلوين الأولى للبنية المكعبة $L2_1$ المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة، و المميزة بنقاط عالية التناظر الشكل (03.III) :

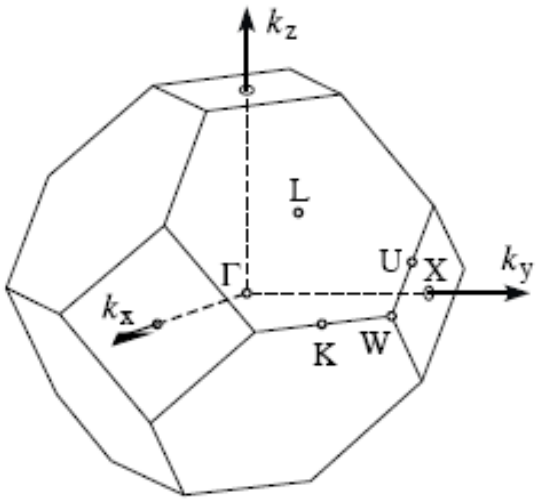
W(1/2.1/4.3/4)

L (1/2.1/2.1/2)

Γ(0.0.0)

X(1/2.0.1/2)

K(3/8.3/8.3/4) .



الشكل (03.III) :منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر.

III .3. 1. عصابات الطاقة :

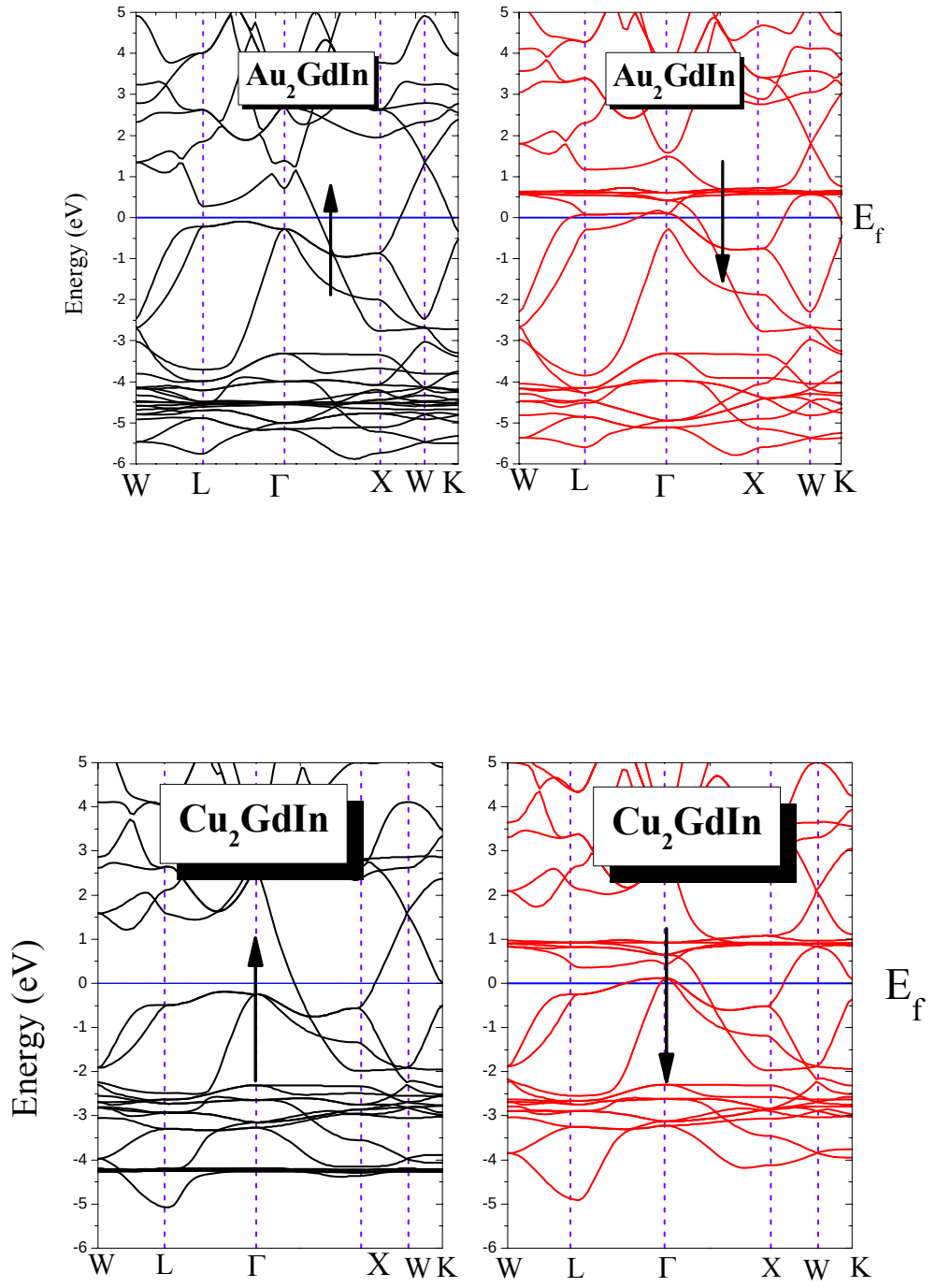
وجدنا أن كل المركبات السابقة هي مركبات معد نية سواء بالنسبة لسبين أعلى أو سبين أسفل أي التحام كل من عصابتي النقل و التكافؤ على النحو التالي:

كل المركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn كان الالتحام في عصابة سبين أعلى في الاتجاه (Γ-X) أي الالتحام مدارا لالكتروني In-s الموجدة في عصابة التكافؤ بمدارات الذرات (t2g و eg) Gd المتمركزة في عصابة النقل.

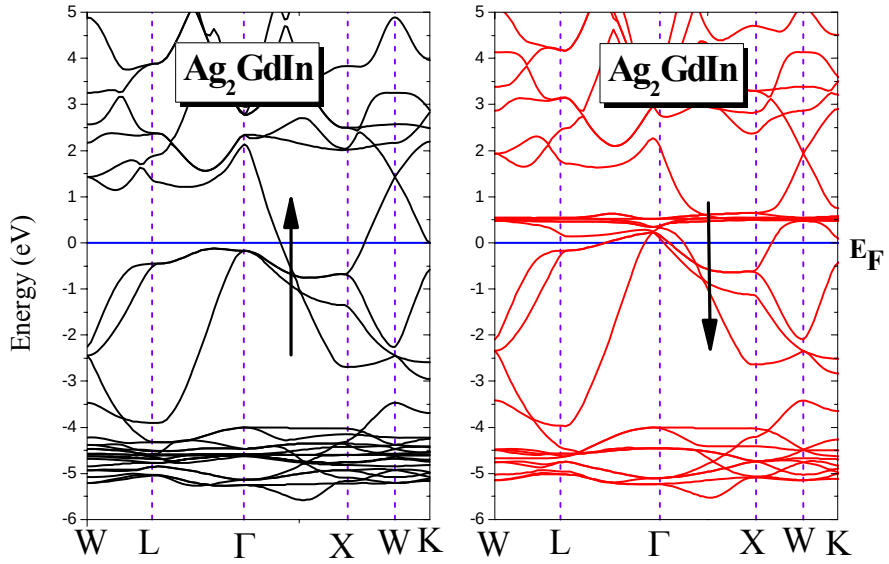
أما بالنسبة لسبين أسفل تلامس عصابتي النقل والتكافؤ، في الاتجاهين (Γ-L) و(L-X) للمركبين Au_2GdIn و Ag_2GdIn على التوالي، و أخيرا مركب Cu_2GdIn كان الالتحام بين عصابتي التكافؤ و النقل سبين أسفل في النقطة عالية التناظر Γ، أي التحام المدار الالكتروني In-s الموجود في عصابة التكافؤ بالمدار الالكتروني Gd-4F المتمركز في عصابة النقل.

وجدنا أن كل المركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn وفي كل من التقريبات GGA-WC، LSDA، GGA+U و LSDA+U هي من فئة النواقل الكهربائية، مع ذكر أنه حتى اليوم لم تثبت أي دراسة نظرية أو تجريبية للخصائص الالكترونية لهذه المركبات.

يوضح الشكل (04.III) بنية عصابات الطاقة سبين أعلى وسبين أسفل و الموضحة بسهمين (↑) و (↓) على الترتيب، و مستوي فارمي موجود عند 0.0 eV، لمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn في تقريبي التدرج المعمم GGA-WC .



الشكل (04.III): عصابة الطاقة للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn في تقريب التدرج المعمم GGA-WC.



الشكل (04.III): عصابة الطاقة لمركب Ag_2GdIn في تقريب التدرج المعمم GGA-WC

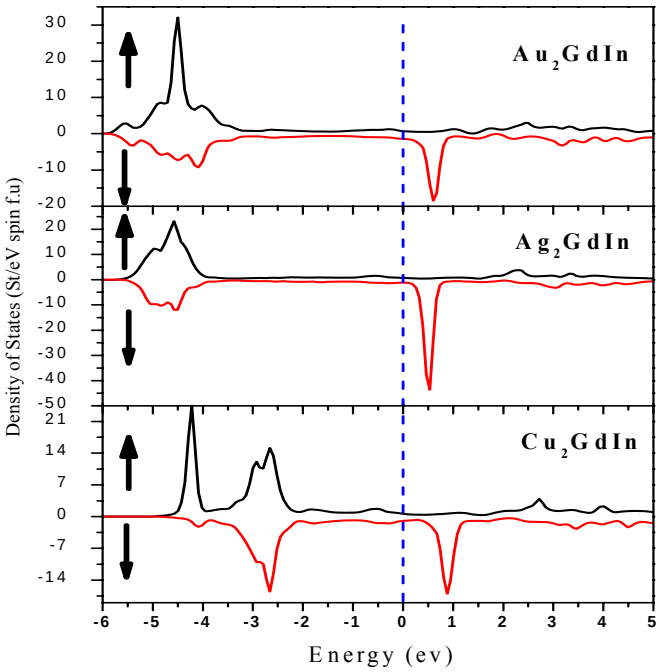
2.3.III. كثافة الحالات الكلية و الجزئية :

كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn حسبت بطريقة (Tetrahedron) حيث استخدمنا لحسابها عدد من النقاط الخاصة (56 نقطة لكل مركب).

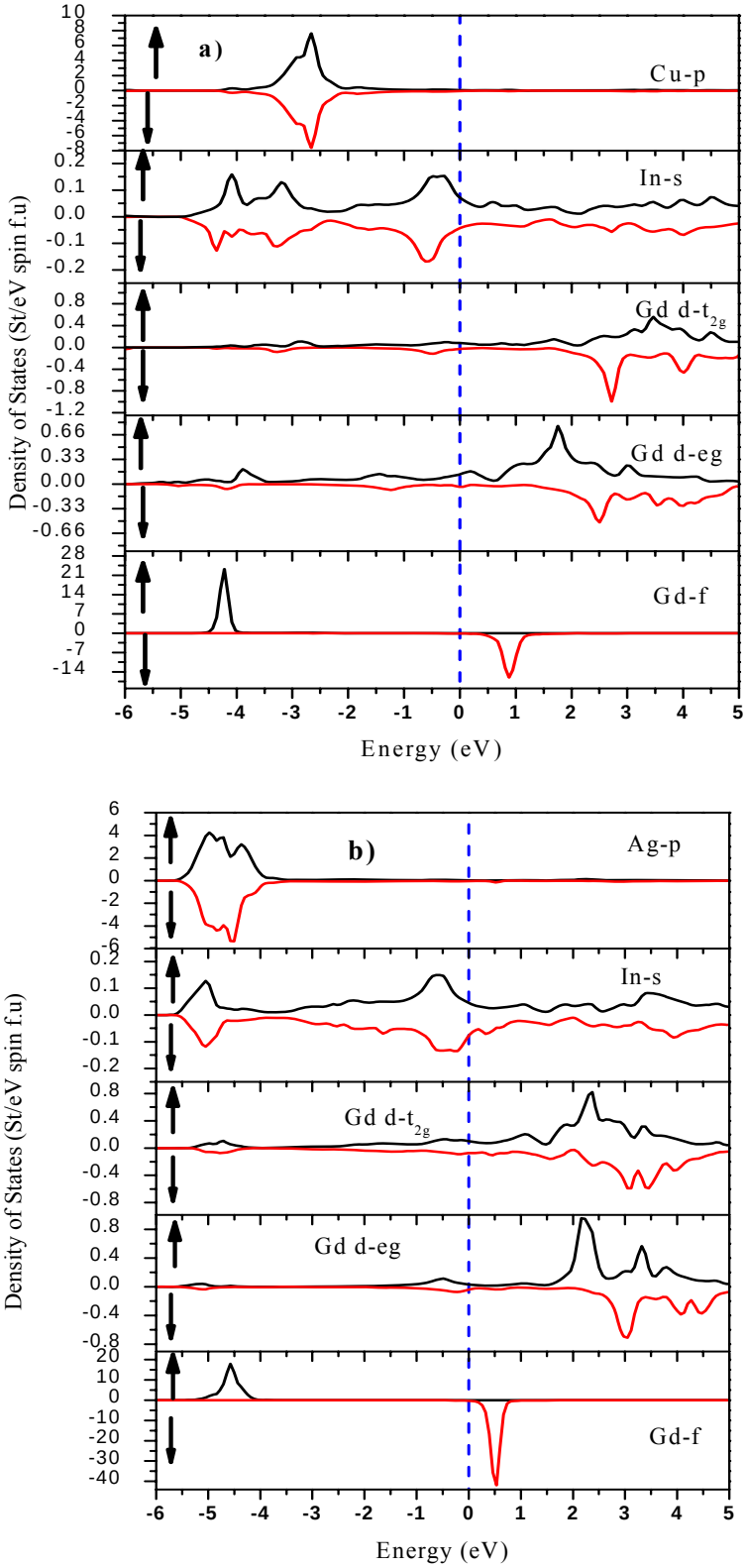
يبين الشكل (05.III) كثافة الحالات الكلية للمركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn على الترتيب وذلك في تقريب التدرج المعمم GGA-WC.

كل المركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn لهما نفس الشكل العام ، بوجود عصابة تكافؤ VB وحيدة، أي المجال الطاقي من -6.0 eV إلي مستوي فارمي E_f يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي ا لطاقي p لذرات Au و Ag والتحامه مع السوي الطاقي s لذرات In و 4F سبين أعلى لذرات Gd (كما تظهره كثافة الحالات الجزئية الشكل (06.III)).

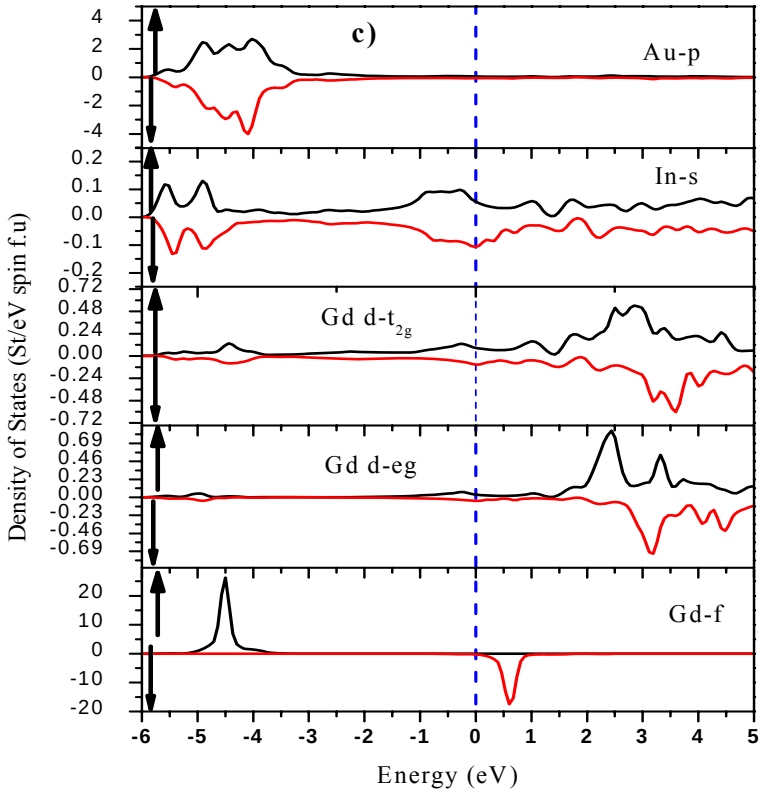
من مستوي فارمي إلى باقي المجال الطاقي في عصابة النقل CB بالقرب من مستوي فرمي يظهر جليا تواجد السوي الطاقي 4F سبين أسفل للذرات Gd، أما في باقي عصابة النقل فتكون مساهمة المستويات $d(e_g+t_{2g})$ لذرات Gd سبين أعلى و سبين أسفل.



الشكل (05.III) : كثافة الحالات الكلية لمركبات $(Au;Ag;Cu)_2GdIn$ في تقريب GGA-WC .



الشكل (06.III) : كثافة الحالات الجزئية لمركبات Cu_2GdIn a) و Ag_2GdIn b) في تقريب GGA-WC .



الشكل (06.III) : كثافة الحالات الجزئية لمركب Au_2GdIn(c في تقريب GGA-WC .

4.III. الخصائص المغناطيسية :

1.4.III . السبين الالكتروني:

في السنوات الأخيرة ظهر في مجال التكنولوجي مصطلح السبين الالكتروني، الذي لا يدرس شحنة الإلكترون فقط ولكن يهتم بمجال المعلومات الناتجة عن سبين الإلكترونات .

بحيث يكشف علاقة التفاعل بين الكترونات الناقل و الخصائص المغناطيسية للمواد على مستوى الميكروالكتروني، أي يضم درجة حرية السبين للقاعدة التقليدية لالكترونات أنصاف النواقل، و يظهر

ذلك في الدمج بين المجال الالكتروني، الضوئي و المغناطيسي (أي السبين متعدد الدوال)، وكمثال على ذلك حقيقة حقل الترانسيسور spin-FET، مصدر ضوء الديود spin-LED ، جهاز التجاوب النفقي spin RTD ، جهاز تحويل الرسالة الى رموز encoders، جهاز حل الشفرة Decoders، أجهزة وسائل الاتصال عموما، وفي أجهزة حفظ المعلومات.

واحدة من العوائق التقنية للأجهزة السابقة هو عملية التصنيع الجسيمي لأنصاف النواقل بقاعدة سبين الكتروني، البحث في المواد المغاطيسية و أنصاف النواقل يتطلب تحديات كثيرة للاختلاف الموجود في البنى البلورية والروابط الكيمائية [47،48]، فكثير من أنصاف النواقل المغناطيسية صنعت عن طريق التطعيم، ومن العوائق بعد التصنيع هو درجة الحرارة لإمكانية العبور من الحالة المادة المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية و المعروفة بدرجة حرارة كوري Tc، سنذكر على سبيل المثال درجة حرارة كوري لبعض مركبات هسلر Tc=228K للمركبين Mn_2FeSi و Fe_2MnSi، Tc=863K لمركب Fe_2FeSi، Tc=1023K لمركب Fe_2CoSi و Tc=1100K لمركب Co_2FeSi حسب المرجعين [49،50].

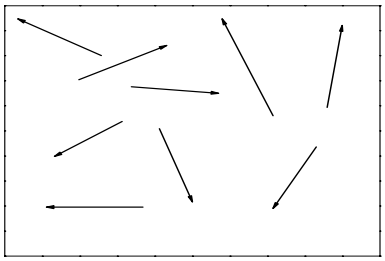
إن كثير من المواد الموجودة في الطبيعة هي مركبات لامغناطيسية و عند تطبيق حقل مغناطيسي خارجي تكتسب البعض منها خاصية التمغنط، على المستوى الالكتروني تصطف الالكترونات باتجاه الحقل المغناطيسي الخارجي فترتب على طريقتين و الموضحة في الشكل (III.06) :

الطريقة الأولى تسمى الحالة المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الالكترونات كلها في جهة الحقل (سبين

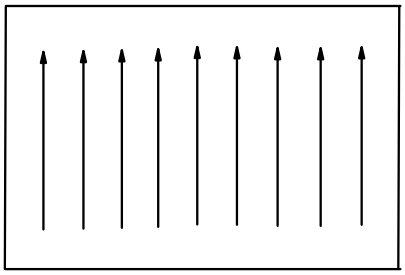
أعلى)، ومن بين الأمثلة مركبات هسلر التالية: Mn_2NiGa، $Mn_2Ni\ In$ ، Mn_2NiSn ، Mn_2NiSb و Mn_2NiAl [51–53]، Cr_2MnP ، Cr_2MnAs ، Cr_2MnSb و Cr_2MnBi [54].

الطريقة الثانية تسمى الحالة ضد المغناطيسية الحديدية وتكون جهة الالكترونات في جهة وعكس جهة الحقل التداول بترتيب، ومن بين الأمثلة: Pd_2CeIn [55] و $AlSi_2Ce$ [56].

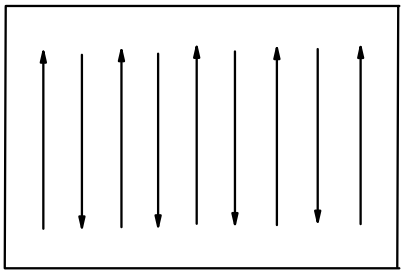
كما يجدر بالذكر أن كل المركبات السابقة يمكنها العبور من الحالة المغناطيسية و الضد مغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية إذا استخدام معامل درجة الحرارة.



الحالة اللامغناطيسية
(NM)



الحالة المغناطيسية الحديدية
(FM)



الحالة ضد مغناطيسية الحديدية
(AFM)

الشكل (07.III) : حالات تواجد سبين الإلكترونات المواد.

2.4.III . العزم المغناطيسي:

إن جهة استقطاب الالكترونات (P) عند مستوي فارمي (E_F) للمواد تعرف بالعلاقة [57]:

$$P = \frac{\rho\uparrow(E_F) - \rho\downarrow(E_F)}{\rho\uparrow(E_F) + \rho\downarrow(E_F)} \qquad (1.III)$$

أين يعرف $\rho\uparrow(E_F)$ و $\rho\downarrow(E_F)$ بدلالة كثافة حالات السبين المشغولة عند مستوي فارمي (E_F)، السهمين ↑ و ↓ إشارة سبين أعلى و سبين أسفل على التوالي، قيم P تؤول للصفر في حالة المواد اللامغناطيسية و المواد ضد مغناطيسية و تؤول للصفر عند العبور من الحالة المغناطيسية إلى الحالة اللامغناطيسية باستخدام درجة حرارة كوري (T_C)[58]، الالكترونات مستقطبة (P=100%) عند مستوي فارمي (E_F) إذا كانت الحالتين $\rho\uparrow(E_F)$ أو $\rho\downarrow(E_F)$ معدومة.

في عملنا تم دراسة الحالة المغناطيسية، حيث تم حساب العزم المغناطيسي الكلي، الجزئي و الخاص بالمنطقة البينية للمركبات هسلر Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn في حالة دالة الموجة النسبية، وباستخدام كل من التقريبات GGA-WC، LSDA، GGA+U، LSDA+U والمبينة في الجدول رقم (02) .

بالنسبة لكل المركبات في تقريب GGA-WC كانت قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي $\mu = 7.08\mu_\beta$ وباقي التقريبات الأخرى كانت محصورة في المجال [6.82-7.72]، ومن الملاحظ أيضا من خلال الجدول رقم (02) أنه عند تطبيق حد هيبارد Hubbard (U) العزم المغناطيسي الكلي يتناقص.

بالنسبة لمركب Cu_2GdIn قيمة العزم المغناطيسي الكلي المحصل عليها كانت جيدة مقارنة مع القيم التجريبية [17،46]، ولم يثبت حتى اليوم أي قياس تجريبي أو قيم محسوبة للمركبين الأخرين.

المركبات	التقريبات	المنطقة البينية	X	In	Gd	العزم المغناطيسي الكلي	القيم التجريبية
Cu_2GdIn	(GGA-WC)	0.11850	-0.00316	-0.01252	6.98155	7.08120	7.89 [17]
	GGA+*U*	0.09736	0.01018	-0.01114	6.67904	6.86233	7.98 [46]
	LSDA	0.09301	0.01078	-0.00968	6.95811	7.06300	-
	LSDA+*U*	0.08283	0.01230	-0.00458	6.78784	6.89071	-
Ag_2GdIn	(GGA-WC)	0.13266	-0.00310	-0.01562	6.97955	7.09040	-
	GGA+*U*	0.09886	-0.00027	-0.00557	6.75455	6.84730	-
	LSDA	0.10822	0.00304	-0.01234	6.95877	7.06073	-
	LSDA+*U*	0.09963	0.00139	-0.00442	6.73672	6.83470	-
Au_2GdIn	(GGA-WC)	0.16020	0.00052	-0.00538	6.96555	7.12142	-
	GGA+*U*	0.11580	0.00114	-0.00272	6.77229	6.88765	-
	LSDA	0.12219	0.00697	-0.00434	6.93454	7.06634	-
	LSDA+*U*	0.08211	0.00401	-0.00519	6.73515	6.82009	-

الجدول (02) : قيم العزم المغناطيسي الكلي، الجزئي و الخاص بالمنطقة البينية للمركبات هسلر Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn.

في المركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn أساس العزم المغناطيسي يعود للانقسام الذي يظهر على مستوى السوي الطاقي 4f للذرات Gd والمقدر تقريبا بـ : 5.0 eV، قيم العزم المغناطيسي

الجزئي الخاص بذرات Gd كانت جيدة مقارنة مع القيمة التجريبية $7.94\mu_\beta$ [46] والقيمة النظرية $7.94\mu_\beta$ [59] المحسوبة من العلاقة $\mu_{eff}^{th} = g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$ ومن الملاحظ أيضا أن قيمة العزم المغناطيسي للذرات Gd هي الأكبر مساهمة في العزم المغناطيسي الكلي لذلك تؤخذ ذرات العناصر الكيميائية Au، Ag، Cu و In على أنها غير مغناطيسية.

5.III . خصائص المرونة:

1.5.III . مقدمة:

خصائص المرونة للحالة الصلبة من أهم خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، حيث أنها تزودنا بمعلومات عن معادلة الحالة الأساسية (EOS)، السعة الحرارية، الضغط الخارجي، درجة حرارة ديباي، و نحدد أيضا من خلالها على طبيعة الروابط بين المستويات المتجاورة الذرية و قساوة وليونة المواد.

تعرف معاملات المرونة Cij على أنها الإجهاد المطبق على التشوه الناتج وتعطى بالعلاقة التالية:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_i \qquad (2.III)$$

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد و التشوه $\sigma = [\sigma]$ و $\varepsilon = [\varepsilon]$ على الشكل التالي:

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma 1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \qquad (3.III)$$

$$[\varepsilon]=\begin{bmatrix}\varepsilon 1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5\\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_6\\ \varepsilon_5 & \varepsilon_6 & \varepsilon_3\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \qquad (4.III)$$

ولوصف معاملات المرونة Cij نستخدم خصائص جداء المصفوفة.

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \sigma_4\\ \sigma_5\\ \sigma_6\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56}\\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \varepsilon_4\\ \varepsilon_5\\ \varepsilon_6\end{bmatrix} \qquad (5.III)$$

ونظرا لتناظرالعينات المكعبة عناصر المصفوفة Cij تصبح:

$$[C_{ij}]=\begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44}\end{bmatrix} \qquad (6.III)$$

إذن في حالة العينات مكعبة تكفي المعاملات C_{11}، C_{12} و C_{44} لتحديد معاملات المرونة .

2.5.III .الطريقة الحسابية :

نحسب المعاملات المرونة Cij من الطاقة الكلية باستخدام طريقة توماس شاربين المشروحة في المرجع[60] والتي تركز بشكل خاص على تغيرات الحجم بدلالة الضغط .

لحساب الفرق بين المعاملين C_{11}-C_{12} نطبق ممتد الإجهاد المعيني

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \gamma & 0 & 0 \\ 0 & \gamma & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+\gamma} - 1 \end{pmatrix} \qquad (7.III)$$

وبتطبيق هذا الإجهاد تتغير الطاقة الكلية بالنسبة للحالة الأولية بالمعادلة التالية:

$$E_{Tot} = E_{Tot}^{0} + P(V - V_0) + \phi_{elast} \qquad (8.III)$$

بحيث $P = -(\frac{\partial E_{Tot}^{0}}{\partial V})(V_0)$ $\qquad \phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} (i, j, k, l = 1,2,3)$

$$\phi_{elast} = \frac{V}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j (i, j = 1,2,3,4,5,6)$$

أين $C_{ij} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 E_{Tot}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}$

بالنسبة للعينات المكعبة [61] :

$$B(V_0) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) = V_0 (\frac{\partial^2 E_{Tot}}{\partial V^2})(V_0) \qquad (9.III)$$

بحيث $\frac{\phi_{tetra}}{V_0} = 3(C11 - C12)\gamma_1^2 + 0(\gamma_1^3)$

أين $P''(\gamma_1 = 0) = 6V_0(C_{11} - C_{12})$

و $\frac{\phi_{tetra}}{V_0} = \frac{\gamma^2}{3}(\frac{C_{11} + 2C_{12}}{2} + 2C_{44}) + 0(\gamma^3)$

$P''(\gamma = 0) = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44})$

بالنسبة للمعامل C_{44} نطبق الإجهاد أحادي الميلان:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\gamma}{2} & 0 \\ \frac{\gamma}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-\gamma^2)} \end{pmatrix} \qquad (10.III)$$

وبتطبيق هذا الإجهاد تتغير الطاقة الكلية بالنسبة للحالة الأولية بالمعادلة التالية:

$$E(\gamma) = \frac{V_0}{3}(C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}) + 0(\gamma^3) \qquad (11.III)$$

أين V_0 هو حجم الخلية في حالة الاستقرار وγ هو مقدار التشوه.

من المعادلتين (8.III) و (9.III) نحسب C_{11} و C_{12} ومن المعادلة (11.III) نحسب C_{44} .

3.5.III . تحليل النتائج:

بتطبيق طريقة ماهل تحصلنا على معاملات المرونة C_{11}، C_{12} و C_{44} للمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn، وفي كل التقريبات GGA-WC ، LSDA ، GGA+U ، LSDA+U والمبينة في الجدول رقم (03) .

قيم ثوابت المرونة المتحصل عليها لم يثبت حتى اليوم أي قياس تجريبي أو حساب نظري لهذه المركبات لذلك أرفقنا الجدول (04) بالقيم الخاصة بمعامل C_{44} لمركب Ni_2MnAl [62-65] من أجل المقارنة وذلك لتشابه من ناحية البنية البلورية.

المركبات	معاملات المرونة	LSDA+*U*	LSDA	GGA+*U*	(GGA-WC)
Cu_2GdIn	C_{11}	156.48	149.050	148.51	109.099
	C_{12}	84.20	86.944	85.42	70.011
	C_{44}	53.43	61.045	81.78	45.143
Ag_2GdIn	C_{11}	93.30	133.169	106.43	80.721
	C_{12}	103.51	81.903	98.35	65.816
	C_{44}	38.30	42.116	59.32	67.322
Au_2GdIn	C_{11}	107.32	119.770	125.39	89.301
	C_{12}	116.63	108.289	103.47	85.257
	C_{44}	45.91	50.572	51.70	57.101
[65-62] Ni_2MnAl	C_{44}	-	114.9^{c},7.3^{d}	-	102^{a}, 64^{b}

a المرجع [62] باستخدام طريقة PP/PAW تقريب GGA

b المرجع [63] باستخدام طريقة FLAPW تقريب GGA

c المرجع [64] باستخدام طريقة EMTO تقريب LSDA

d المرجع [65] باستخدام طريقة FP-LMTO تقريب LSDA

الجدول (03) : قيم معاملات المرونة Cij لمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn.

بتطبيق قاعدة الاستقرار التالية الخاصة بالعينات المكعبة [66] :

$$C_{11} - C_{12} > 0,\ C_{44} > 0,\ C_{11} + 2C_{12} > 0. \qquad (12.III)$$

نلاحظ من خلال الجدول (03) أن كل ثوابت المرونة موجبة وتخضع لشرط الاستقرار باستثناء معاملات المرونة الخاصة بالمركبين Au_2GdIn و Ag_2GdIn في تقريب LSDA+U.

تم أيضا حساب المعاملات التالية :

- معامل يونغ E، ومعاملات لامي μ و λ التي تحدد قساوة المادة .
- معامل بواسن ν من خلاله أيضا نحدد نوع الرابطة بين المستويات الذرية المتجاورة.
- ثابت القص ورمزه G و الذي يحدد قساوة المادة الصلبة لتغيرات أو انزلا قات المستويات الذرية بالنسبة للمستويات الأصلية.

من المعادلات التالية:

$$G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \qquad (13.III)$$

$$E = 9B \cdot G/(3B + G) \qquad (14.III)$$

$$\nu = (3B - E)/(6B) \qquad (15.III)$$

$$\mu = E/(2(1+\nu)) \qquad (16.III)$$

$$\lambda = \nu E/((1+\nu)(1-2\nu)) \qquad (17.III)$$

النتائج المحسوبة بالنسبة لكل المركبات وفي كل التقريبات مدونة في الجدول (04) .

إذا كانت قيم معامل بواسون ν أقل من 0.1 تكون الروابط بين الذرات تساهمية أما في حالة الروابط الأيونية تكون القيمة ν=0.25 [67] قيمنا كانت مقاربة لـ ν≈0.3 دلالة على أن نوع الرابطة بين الذرات أيوني، حتى اليوم لم يثبت أي قياس تجريبي أو حساب نظري لهذه المركبات لذلك أرفقنا الجدول (04) القيم الخاصة بمعامل القص G لمركب Ni_2MnAl [62-65]من أجل المقارنة.

نعود لنذكر القاعدة التجريبية الخاصة بقساوة أو هشاشة المادة المقترحة من طرف Pugh[68] و المحسوبة من معاملي الانضغاطية B ومعامل القص G ، اذا كانت قيمة B/G أكبر من 1.75 تصنف المواد على أنها قابلة لسحب و إذا كانت قيمة B/G أقل من 1.75 تكون سريعة الانكسار، النتائج الموجدة في الجدول (04) لكل المركبات المدروسة وفي كل التقريبات تدل على أن المركبات المدروسة قابلة لسحب.

المركبات		(GGA-WC)	GGA+*U*	LSDA	LSDA+*U*
Cu_2GdIn	*G*	34.903	61.686	49.048	46.514
	E	91.782	152.197	128.001	121.766
	ν	0.315	0.234	0.305	0.309
	μ	34.903	61.686	49.048	46.514
	λ	8.139	15.355	11.672	10.982
	B/G	2.366	1.883	2.228	2.283
Ag_2GdIn	*G*	43.374	37.208	35.523	20.938
	E	110.469	97.617	94.938	58.601
	ν	0.273	0.312	0.336	0.399
	μ	43.374	37.208	35.523	20.938
	λ	10.748	8.734	7.822	3.365
	B/G	1.873	2.323	2.721	4.637
Au_2GdIn	*G*	33.069	35.404	32.639	25.684
	E	87.657	93.846	89.305	71.560
	ν	0.325	0.324	0.368	0.393
	μ	33.069	35.404	32.639	25.684
	λ	7.516	8.047	6.341	4.317
	B/G	2.529	2.529	3.456	-
[65-62] Ni_2MnAl	*G*	32 [a], 10[b]	-	15.6[c], 18.8[d]	-

a المرجع [62] باستخدام طريقة PP/PAW تقريب GGA

b المرجع [63] باستخدام طريقة FLAPW تقريب GGA

c المرجع [64] باستخدام طريقة EMTO تقريب LSDA

d المرجع [65] باستخدام طريقة FP-LMTO تقريب LSDA

الجدول (04) : قيم كل من *G*، *E*، ν، μ، λ و *B*/*G* لمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn.

6.III . الخصائص الترموديناميكية:

1.6.III . مقدمة:

لتحديد الخصائص الترموديناميكية لمركبي هسلر Au2GdIn و Cu2GdIn استخدمنا نموذج الشبه الهرموني لديباي [69]، و دالة جيبس $G^*(V;P,T)$ والتي تكتب على الشكل التالي:

$$G^*(V;P,T)= E(V)+ PV+ A_{Vib}[\theta(V)\ ;T] \qquad (18.III)$$

أين $E(V)$ الطاقة الكلية كدالة لحجم الخلية الأولية، PV تكافئ ثابت الضغط الهيدروستاتيكي، $\theta(V)$ درجة حرارة ديباي، $Avib$ حد الاهتزاز، و الذي يمكن كتابته باستخدام نموذج كثافة الحالات الفونونية لديباي [70،71]

$$A_{vib}(\theta;T) = nkT\left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1-e^{-\theta/T}) - D(\theta/T)\right] \qquad (19.III)$$

أين n تمثل عدد ذرات الخلية الأولية، $D(\theta/T)$ يمثل تكامل ديباي، و

$$\theta_D = \hbar\left[6\pi^2 V^{1/2} n\right]^{1/3} f(\rho)\sqrt{\frac{B_S}{Mk_B^2}} \qquad (20.III)$$

حيث M الكتلة المولية لذرات الخلية الأولية، B_S معامل الانضغاطية الأديباتيكي، والذي يقرب أحصائيا [69].

$$B_S \cong B(V) = V\frac{d^2E(V)}{dV^2} \qquad (21.III)$$

$f(\rho)$ معرفة في المرجعين [72،73]، ومعامل بواسون $\nu \approx 0.3$ [74]، ودالة جيبس $G^*(V;P,T)$ بدلالة $(V;\ P,\ T)$ يمكن أن تقرب بدلالة الحجم V بـ:

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

حلول المعادلة (22.III) يمكن من خلالها دالة الحالة الأساسية بدلالة الضغط و درجة الحرارة $V(P,T)$ (EOS)، السعة الحرارية C_V، ومعامل التمدد الحراري α و المعطى بالعلاقة [75].

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

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \qquad (24.III)$$

أين γ معامل قرينزن و الذي يعرف بـ :

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

نذكر هنا أنه رغم استخدام كل التقريبات السابقة في حساباتنا، أن برنامج جيبس لم يعطي أي نتائج الخاصة بالمركب Ag_2GdIn.

2.6.III تحليل النتائج:.

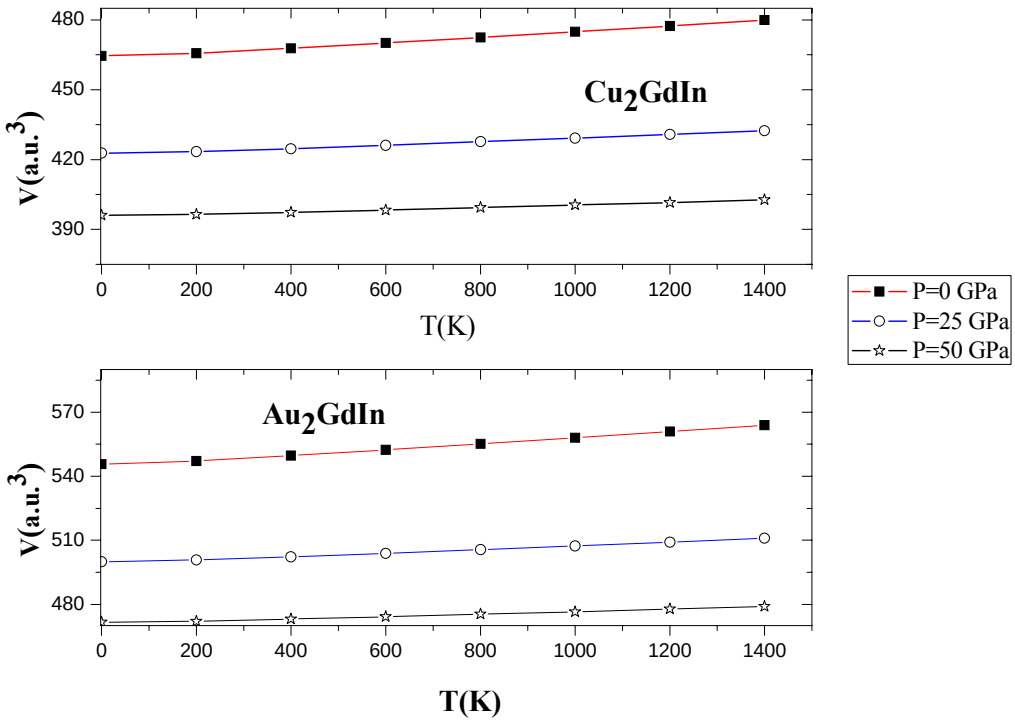
لغرض التحقق من الخصائص الترموديناميكية لمركبي هسلر Cu_2GdIn و Au_2GdIn، قمنا بتطبيق نموذج شبه الهرموني دييباي. الخطوة الأولى هو حساب الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية الأولية خارج نموذج دييباي. نتحصل على نتائج الخصائص البلورية في $P=0$ و $T=0$ ، ثم نستخدم معادلة الحالة الأساسية EOS لحساب الخصائص العيانية بدلالة الضغط P ودرجة الحرارة T من العلاقات الأساسية للخصائص الترموديناميكية.

في الشكل (8.III) قمنا بعرض البيان $V(P,T)$ حجم الخلية الأولية بدالة درجة الحرارة و الضغط للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn .

بثبات الضغط، حجم الخلية الأولية في تزايد ببطئ مع درجة الحرارة بحيث من درجة الحرارة 0K إلى درجة الحرارة 1400K ارتفع حجم بنسبة 3.2% و 3.6% للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn على التوالي، كما أنه في درجات الحرارة الأقل من 400K الحجم تقريبا ثابت.

بثبات درجة الحرارة، حجم الخلية الأولية يتناقص بزيادة قيمة الضغط الهيدروستاتيكي.

قيمة ثابت الشبكة a(Å) لـمركبات هسلر Au_2GdIn و Cu_2GdIn هي على التوالي 6.875 و6.485 على التوالي في درجة حرارة الغرفة T=300K وفي الضغط المنخفض P=0 GPa .

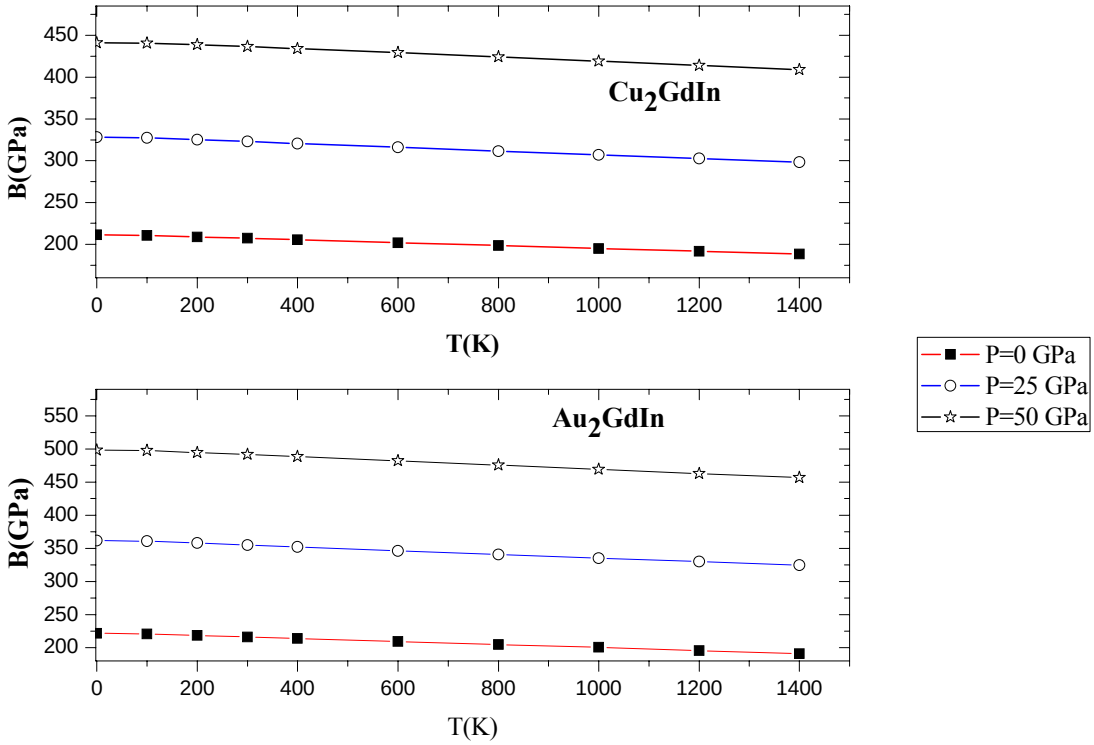


الشكل**(8.III) :** تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

في الشكل **(9.III)** علاقة بين معامل الانضغاطية B بدلالة درجة الحرارة في قيم الضغط الهيدروستاتيكي من 0 ، 25 و 50 GPa لمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn .

أولا معامل الانضغاطية B هو صفة تميز المواد و يعرف على أنه مقاومة تغيرات الحجم بالنسبة لضغط الخارجي، من درجة الحرارة 0K إلى 400K معامل الانضغاطية B يكون ثابت تقريبا وفي درجة الحرارة الأكبر من 400K يتناقص خطيا.

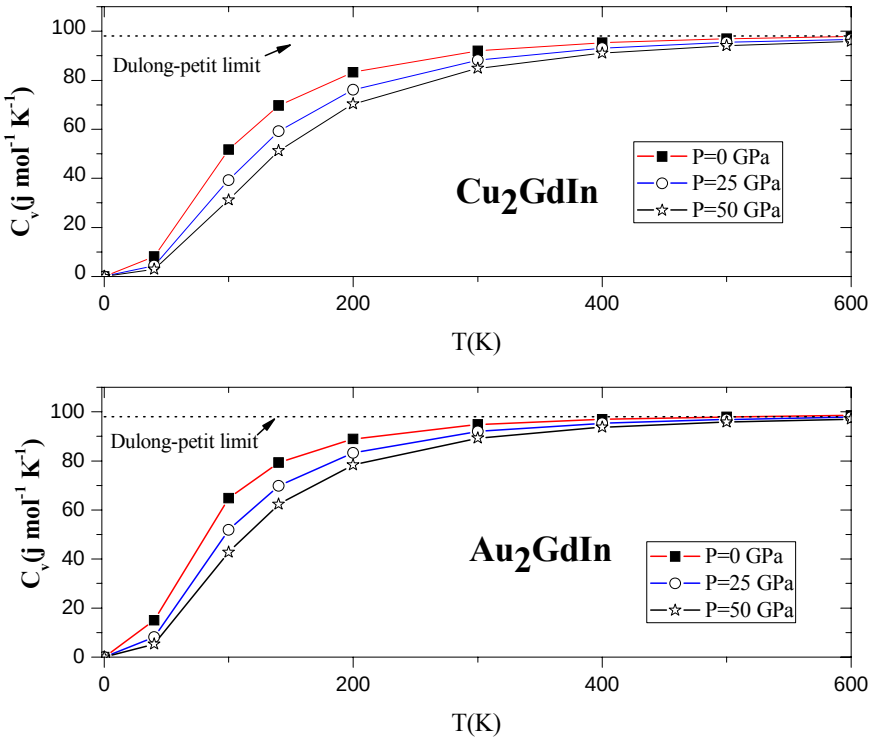
في درجة حرارة الغرفة T=300K وفي ضغط المنخفض P=0 GPa قيمة معامل الانضغاطية B لـ Au_2GdIn و Cu_2GdIn هو 216.26 GPa و 188.27 GPa على التوالي.



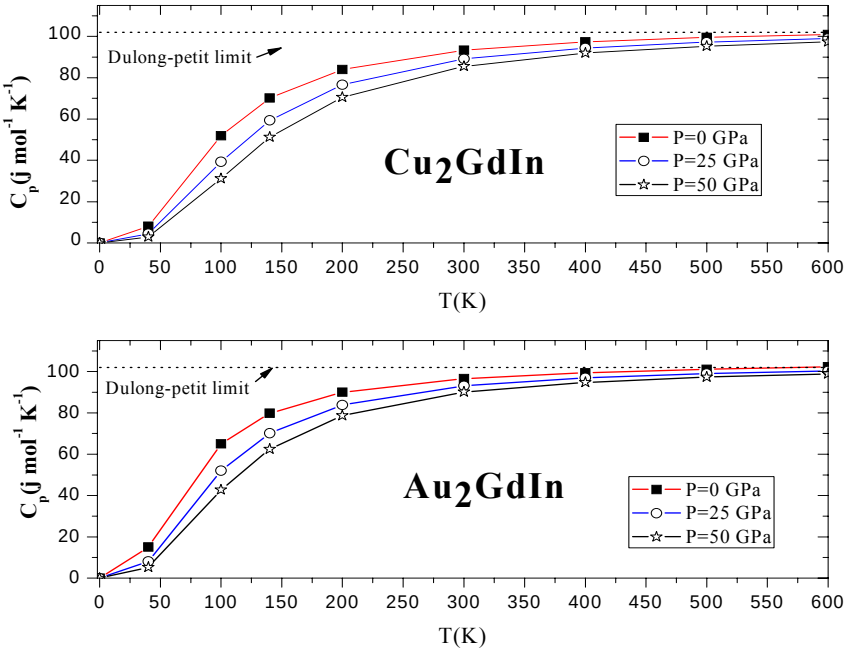
الشكل**(9.III) :** علاقة معامل الانضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V وبثبوت الضغط C_P الموافقة لقيم الضغط 0 ، 25 و 50 GPa، و الموضحة في الشكل (10.III) و الشكل (11.III).

في درجات الحرارة الدنيا، قيمة C_V و C_p تتزايد بسرعة وهي رياضيا تأخذ شكل المعادلة $Cv = Cp = \alpha T + \beta T^3$ ، كما تتزايد ببطئ في درجات الحرارة العالية، و تقترب من قيمة حدية [76]، مثل باقي المركبات الصلبة، وجدنا في درجة الحرارة الأقل من 150 K السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V تتعلق بدرجة الحرارة و الضغط على حد سواء، في درجات الحرارة العالية C_V تقترب من القيمة $Cv=3nN_AK_B=98(J/molK)$ ، حيث عدد الذرات في الجزئ، N_A عدد أفوقادروا، K_B ثابت بولتزمان.



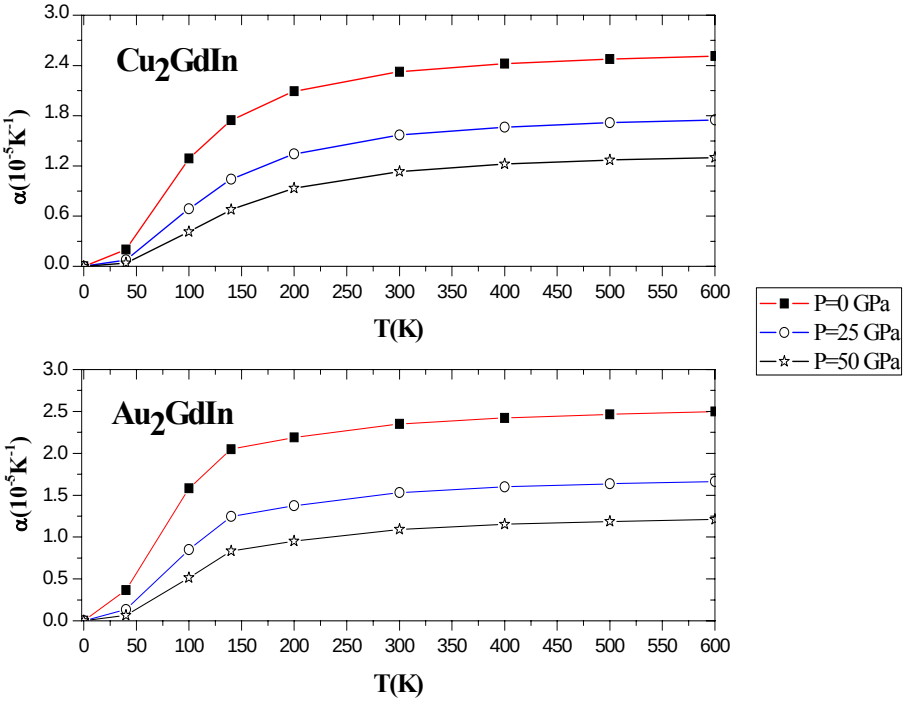
الشكل **(10.III) :** تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V بدلالة درجة الحرارة و الضغط.



الشكل **(11.III) :** تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط C_p بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

باستخدام النموذج شبه الهرموني لديباي، قمنا بحساب معامل التمدد لاضهار علاقة حجم الخلية بدرجة الحرارة في قيم الضغط الهيدروستاتيكي 0 ، 25 و 50 GPa، نتائج معامل التمدد الحراري للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn و المبينة في الشكل (12.III)، معامل التمدد الحراري α يزداد مع زيادة درجة الحرارة، بانعدام الضغط الزيادة في معامل التمدد الحراري α تكون كبيرة، وبزيادة الضغط معامل التمدد الحراري α يتناقص في درجة الحرارة معطاة. في قيم الضغط الهيدروستاتيكي 0 ، 25 و 50 GPa، في درجة الحرارة الأقل من T=200K الزيادة في معامل التمدد الحراري α تكون قوية، بعد

T=200K تكون الزيادة بطيئة و خطية، في درجة حرارة الغرفة T=300K و بانعدام الضغط، قيم معامل التمدد لحراري α للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn $2.36X10^{-5}$ K^{-1} و $2.32X10^{-5}$ K^{-1} على التوالي.



الشكل **(12.III) :** تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

في الجدول (05) قيم درجة حرارة ديباي θ_D في درجات الحرارة من 0K الى 1200K و قيم الضغط الهيدروستاتيكي 0 ، 25 و 50 GPa. في درجة الحرارة T=0K ، نلاحظ من خلال الجدول أنه بزيادة الضغط تزيد قيم درجة حرارة ديباي θ_D لكلا المركبين، قيم درجة حرارة ديباي هي 308.80K و 390.34K للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn على التوالي، حتى اليوم لم يثبت أي قياس تجريبي أو حساب نظري لدرجة حرارة ديباي، و عليه تم مقارنة القيم المتحصل عليها بالنتائج الخاصة بالمركبات

Ni_2TiAl، Ni_2ZrAl، Ni_2HfAl، Ni_2VAl، Ni_2NbAl و Ni_2TaAl [77].

				T (K)		
1200	900	600	300	0	P(GPa)	المركبات
367.86	374.14	380.41	386.57	390.34	0	Cu_2GdIn
460.61	466.16	471.68	476.83	479.71	25	
535.54	540.16	544.66	548.88	551.05	50	
287.23	293.16	299.09	304.86	308.80	0	Au_2GdIn
371.06	376.24	381.34	386.25	389.27	25	
438.34	442.63	446.87	450.77	453.03	50	
-	-	-	-	410±1.7	-	Ni_2TiAl
-	-	-	-	276±1.6	-	Ni_2ZrAl
-	-	-	-	287±1.6	-	Ni_2HfAl
-	-	-	-	356±1.9	-	Ni_2Val
-	-	-	-	300±1.9	-	Ni_2NbAl
-	-	-	-	299±1.9	-	Ni_2TaAl

الجدول (05) : درجة حرارة ديباي للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn.

خلاصة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، الخصائص المغناطيسية و خصائص المرونة و لمركبات هسلر Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn، معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيًا، المدمجة في برنامج wien2k في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية و ذلك في كل من التقريبي التدرج المعمم (GGA-WC)، تقريب كثافة الموضع(LSDA)، GGA+U و تقريب LSDA+U.

كما تم أيضا دراسة و مناقشة الخصائص الترموديناميكية لهذه المركبات، المحسوبة باستخدام النموذج شبه الهرموني لديباي الموجود في برنامج جيبس.

النتائج المبدئية لعملنا هذا مبينة كما يلي:

- بالنسبة للمركبات هسلر Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn، هي مركبات مغناطيسية السبين تمتاز ببنية مكعبة متما سكة ومستقرة هي البنية L_{21} .

معظم النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية a(Å) كانت جيدة مقارنة مع القيم التجريبية، بالنسبة لمركبين Au_2GdIn و Ag_2GdIn كانت نتائج ثابت الشبكة البلورية a(Å) في تقريب GGA+U و مركب Cu_2GdIn في تقريب LSDA+U كانت أفضل من باقي التقريبات مقارنة مع القيم التجريبية، و تم تحديد معامل الانضغاطية β والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' ولم يثبت حتى اليوم أي قياس تجريبي أو حساب نظري لهذين الأخيرين.

- أما الخصائص الالكترونية فوجدنا أن طبيعة المركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn هي من فئة النواقل في الحالتين السبين أعلى أو السبين أسفل.

- كثافة الحالات الكلية للمركبات السابقة تمتاز بوجود عصابة تكافؤ وحيدة VB في كل التقريبات السابقة، أي المجال الطاقي من 6.0 eV- إلي مستوي فارمي E_f يعود تشكل هذه العصابة إلى تجمع إلكترونات السوي الطاقي p لذرات Au و Ag والتحامه مع السوي الطاقي s لذرات In و 4F سبين أعلى لذرات Gd ، من مستوي فارمي إلى باقي المجال الطاقي في عصابة النقل CB بالقرب من مستوي فرمي يظهر جليا تواجد السوي الطاقي 4F سبين أسفل للذرات Gd، أما في باقي عصابة النقل فتكون مساهمة المستويات $d(e_g+t_{2g})$ لذرات Gd سبين أعلى و سبين أسفل.

بالنسبة للخصائص المغناطيسية، تم تحديد العزم المغناطيسي الكلي، الجزئي و الخاص بالمنطقة البينية للمركبات هسلر Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn، وباستخدام كل من التقريبات GGA-WC، LSDA، GGA+U، LSDA+U ، كل المركبات في تقريب GGA-WC كانت قيمة العزم المغناطيسي الكلي تساوي $\mu = 7.08\mu_\beta$ وباقي التقريبات الأخرى كانت محصورة في المجال [6.82-7.72]، و ملاحظة أنه عند تطبيق حد هيبارد (U) العزم المغناطيسي الكلي يتناقص .

بالنسبة لنتائج مركب Cu_2GdIn قيمة العزم المغناطيسي الكلي المحصل عليها كانت جيدة مقارنة مع القيم التجريبية [17،46]، ولم يثبت حتى اليوم أي قياس تجريبي أو قيم محسوبة للمركبات الأخرى.

في هذه المركبات أساس العزم المغناطيسي يعود للانقسام الذي يظهر على مستوى السوي الطاقي 4F للذرات Gd والمقدر تقريبا بـ : 5.0 eV، قيم العزم المغناطيسي الجزئي الخاص بذرات Gd كانت جيدة مقارنة مع القيمة التجريبية $7.94\mu_\beta$ [46] والقيمة النظرية $7.94\mu_\beta$ [59] المحسوبة من العلاقة $\mu_{eff}^{th} = g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$ ومن الملاحظ أيضا أن قيمة العزم المغناطيسي للذرات Gd هي الأكبر مساهمة في العزم المغناطيسي الكلي لذلك تؤخذ ذرات العناصر الكيميائية Au، Ag، Cu و In في المركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn على أنها غير مغناطيسية.

وقمنا ايضا بحساب المعاملات المرونة C11 ، C12 و C44 الخاصة بالبنية المكعبة باستخدام طريقة ماهل، مع تطبيق قاعدة الاستقرار فوجدنا أن كل ثوابت المرونة موجبة وتخضع لشرط الاستقرارباستثناء المعاملات الخاصة بالمركبين Au_2GdIn و Ag_2GdIn في تقريب LSDA+U.

وتم ايضا حساب معامل يونغ E، والمعاملات μ ، ثابت القص ورمزه G ، معامل بواسن v، ومن خلاله أيضا حددنا نوع الرابطة بين المستويات الذرية المتجاورة على أنها من طبيعة أيونية.

تناولنا ايضا القاعدة التجريبية الخاصة بقساوة أو هشاشة المادة المقترحة من طرف Pugh و المحسوبة من معاملي الانضغاطية B ومعامل القص G، و وجدنا أن كل المركبات المدروسة وفي كل التقريبات من طبيعة قاسية.

باستخدام نموذج ديباي، قمنا بدراسة الخصائص الترموديناميكية لمركبات هسلر Au_2GdIn و Cu_2GdIn، مع ذكر أنه رغم استخدام كل التقريبات السابقة في حساباتنا، أن برنامج جيبس لم يعطي أي نتائج الخاصة بالمركب Ag_2GdIn.

في دراسة حجم الخلية الأولية $V(P,T)$ بدالة درجة الحرارة و الضغط للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn ، بثبات الضغط، حجم الخلية الأولية في تزايد ببطئ مع درجة الحرارة بحيث من درجة الحرارة 0K إلى درجة الحرارة 1400K ارتفع حجم بنسبة 3.2% و 3.6% للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn على التوالي، كما أنه في درجات الحرارة الأقل من 400K الحجم تقريبا ثابت، بثبات درجة الحرارة، حجم الخلية الأولية يتناقص بزيادة قيمة الضغط الهيدروستاتيكي.

علاقة معامل الانضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط ، فمعامل الانضغاطية B من درجة الحرارة 0K إلى 400K معامل الانضغاطية B يكون ثابت تقريبا وفي درجة الحرارة الأكبر من 400K يتناقص خطيا.

تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V وبثبوت الضغط C_P ، في درجات الحرارة الدنيا، قيمة C_V و C_p تتزايد بسرعة وهي رياضيا تأخذ شكل المعادلة $Cv = Cp = \alpha T + \beta T^3$ ، كما تتزايد ببطئ في درجات الحرارة العالية، و تقترب من قيمة حدية، مثل باقي المركبات الصلبة، وجدنا في درجة الحرارة الأقل من 150 K السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V تتعلق بدرجة الحرارة و الضغط على حد سواء، في درجات الحرارة العالية C_V تقترب من القيمة $Cv=3nN_AK_B=98(J/molK)$.

معامل التمدد الحراري α يزداد مع زيادة درجة الحرارة، بانعدام الضغط الزيادة في معامل التمدد الحراري α تكون كبيرة، وبزيادة الضغط معامل التمدد الحراري α يتناقص في درجة الحرارة معطاة، في درجة الحرارة الأقل من T=200K الزيادة في معامل التمدد الحراري α تكون قوية، بعد T=200K تكون الزيادة بطيئة و خطية، في درجة حرارة الغرفة T=300K و بانعدام الضغط، قيم

معامل التمدد لحراري α للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn $2.36X10^{-5}\ K^{-1}$ و $2.32X10^{-5}\ K^{-1}$ على التوالي.

المراجع

[1] P.J. Webster and K.R.A. Ziebeck 1988 Magnetic Alloy and Compounds of d-Elements with Main Group Elements (Landolt-Börnstein New Series Group III, vol 19c) ed H P J Wijn (Berlin: Springer) p 75 (1988).K. R. A. Ziebeck and K-U. Neuman Magnetic Properties of Metals (Landolt-Börnstein New Series Group III,vol 32) ed H P J Wijn (Berlin: Springer) p 64 (2001).

[2] S. A. Wolf, D.D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova and D. M. Treger. Science 294 (2001)1488.

[3] G.A. Prinz, Science. 282 (1998) 1660.

[4] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, Nature. 402 (1999) 790.

[5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science. 287 (2000) 1019.

[6] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, Nature. 392, (1998) 794.

[7] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, R. Meservey, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 3273.

[8] J. S. Moodera, G. Mathon, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 248.

[9] A. Fert, J. Barnaoe, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 1058.

[10] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wua, X. X. Zhang,

Gang Xiao. Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 425.

[11] Mitsutaka Sato, Teiko Okazaki, Yasubumi Furuya, Yoichi Kishi , Manfred Wuttig. Materials Transactions, Vol. 45(2004) 204- 207.

[12] Ming Zhang, Yuting Cui, Zhuhong Liu, Guodong Liu, Jinglan Chen, Guangheng Wu, Yu Sui, Yuqiang Liu, Zhengnan Qian, E. Brück, and F. R. de Boer. phys. stat. sol. 201 (2004) 1570–1577.

[13] K. Nakajima, G. Fen, C. Caillol, L. S. Dorneles, M. Venkatesan, and J. M. D. Coey. J. Appl. Phys. 97 (2005) 105904.

[14] M. Ishikawa, J. L. Jorda, A. Junod, Superconductivity in d- and f-band metals 1982, W. W. Buckel and W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1982.

[15] R. M. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A.P. Murani, J. Less-Common Met. 97 (1984) 151.

[16] I. Felner, Solid State Commun. 56 (1985) 315.

[17] K.-U. Neumann, J. Crangle, D. Visser, N.K. Zayer, K.R.A. Ziebeck, Phys. Lett. A 177 (1993) 99.

[18] Z. M. Pu Wang, J. Stadnik, Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235.

[19] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.

[20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave + Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit¨ at, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.

[21] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.

[22] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.

[23] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.

[24] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943; V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.

[25] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.

[26] D.R. Hartree, Proc. Combridge philos. Soc. 24 (1928) 89.

[27] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) 795.

[28] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.

[29] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.

[30] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136 (1964) B864.

[31] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.

[32] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-bystep introduction BelguimAugust 6, 2004.

[33] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.

[34] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.

[35] J. Hubbard, Prec. Roy. Soc. (London), A276 (1963) 238.

[36] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.

[37] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.

[38] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.

[39] F. Rosicky, P.Weinberg and F. Mark, J. Phys. B 9 (1976) 2971.

[40] J.H. Wood and A.M. Boring, Phys. Rev. B18 (1978) 2701.

[41] T. Takeda, J. Phys. F 9 (1979) 815.

[42] A.H. Macdonald, W.E. Pickett and D.D. Koelling, J. Phys. C 13 (1980) 2675.

[43] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.

[44] G. Ökhan, G. Ökoğlu, Physica B 405 (2010) 2162–2165.

[45] J. Winterlik,G. H. Fecher, A. Thomas, C. Felser Phys. Rev. B (2009) 064508.

[46] M. J. Besnus, J. P. Kappler, M. F. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, G. Nieva, J. Sereni, Journal of the Less-Common Metals 120 (1986) 101.

[47] M. Tanaka, J. Cryst. Growth 202 (1999) 660.

[48] G. Prinz and K. Hathaway, Phys. Today 48 (1995) 24.

[49] L. Hongzhi, Z. Zhiyong, M. Li, X. Shifeng, L. Heyan, Q. Jingping, L. Yangxian, W. Guangheng, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 7121.

[50] B. Balke, S.Wurmehl, G.H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, Sci. Technol. Adv.Mater. 9 (2008) 014102.

[51] S.R. Barman, A. Chakrabarti, Phys. Rev. B 77 (2008) 176401.

[52] H. Luo, et al., Physica B: Condens. Matter 15 (2010) 405.

[53] H. Luo, et al., J. Magn. Magn. Mater. 24 (2009) 321.

[54] I. Galanakis, K. Ozdogan, E. Sasioglu, B. Aktas, Phys. Rev. B 75 (2007) 172405.

[55] A.D. Bianchi, E. Felder, A. Schilling, M.A. Chernikov, F. Hulliger, H.R. Ott, Z. Phys. B

99 (1995) 69.

[56] H. Flandorfer, D. Kaczorowski, J. Grbner, P. Rogl, R. Wouters, C. Godart, A. Kostikas, J. Solid State Chem. 137 (1998) 191.

[57] R.J. Soulen Jr., et al., Science 282 (1998) 85.

[58] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, arXiv:cond-mat/0611179v1 [cond- matm-matrl-sci] (2006).

[59] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, Oxford, 2001.

[60] Mehl. M. J. Phys. Rev.B 47 (1933) 2493.

[61] E.Schreiber, O.L.Anderson and N. Soga, << Elastic Constants and their Measurement >>. McGraw-Hill, New York, (1973).

[62] H.B. Luo , C.M. Li , Q.M. Hu, R. Yang , B. Johansson , L.Vitos. Acta Materialia 59 (2011) 971–980.

[63] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, A.H. Reshak, M. Rabah. Phys Status Solidi B 246 (2009)1580.

[64] T. Busgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, et al. Phys Rev B 70 (2004) 014111.

[65] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, J.: Phys Condens Matter 11 (1999) 2017.

[66] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johanson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev 59 (1999) 12777.

[67] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.

[68] S.F. Pugh, Philos. Mag 45 (1954) 823.

[69] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaňa, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 7.

[70] M.A. Blanco, A. Martín Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 (1996) 45.

[71] M. Flãrez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martìn Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 44112.

[72] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martìn Pendás, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595.

[73] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.

[74] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, Cambridge University Press, Oxford , (2000), 39.

[75] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 (1952) 49.

[76] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

[77] F.S. da Rocha, G. L. F. Fraga, D. E. Brandão, C. M. da Silva, A. A. Gomes, Physica B 269 (1999) 154-162.

قائمة الجداول

الجدول (01) : قيم كـل من ثابــت الشــبكة a(Å) ومعامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الانــضغاطـية β' ، للمركبـات Au_2GdIn، Ag_2GdIn، Cu_2GdIn و مقارنة النتائج المتحصـل عليهـا مع بعض النتائج النظرية والتجريبية. 38

الجدول (02) : قيم العزم المغناطيسي الكلي، الجزئي و الخاص بالمنطقة البينية للمركبات هسلر Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn. 51

الجدول (03) : قيم معاملات المرونة Cij لمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn. 56

الجدول (04) : قيم كل من G، E، ν، μ، λ و B/G لمركبات Au_2GdIn ، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn. 69

الجدول (05) : درجة حرارة ديباي للمركبين Au_2GdIn و Cu_2GdIn. 68

.

.

قائمة الأشكال

الشكل (1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT 16

شكل (1.II): شكل كمون M.T. 20

الشكل(2.II): بنية برنامج Wien2K. 33

الشكل (01.III) : البنية البلورية للمركبات Ag_2GdIn ، Au_2GdIn و Cu_2GdIn. 36

الشـــكل (02.III) :تغيــرات الطاقــة الكليــة لمركبــات Au_2GdIn، Ag_2GdIn و Cu_2GdIn بدلالة الحجم . 40-39

الشكل (03.III) :منطقة بريلوين الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر. 41

الشكل (04.III): عصابة الطاقة لمركبات Au_2GdIn، Ag_2GdIn وCu_2GdIn في تقريب التدرج المعمم GGA-WC 44-43

الشكل (05.III) : كثافة الحالات الكلية لمركبات $(Au;Ag;Cu)_2GdIn$ في تقريب GGA-WC . 46

الشكل (06.III) : كثافة الحالات الجزئية لمركبات ; c)Au_2GdIn; b)Ag_2GdIn a) Cu_2GdIn في تقريب GGA-WC . 47-46

الشكل (07.III) : حالات تواجد سبين الإلكترونات المواد. 49

الشكل**(8.III) :** تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط. 63

الشكل**(9.III) :** علاقة معامل الانضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط. 64

الشكل **(10.III) :** تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V بدلالة درجة الحرارة و الضغط. 65

الشكل **(11.III) :** تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط C_p بدلالة درجة الحرارة و الضغط. 66

الشكل **(12.III) :** تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة و الضغط. 67

Physica B 407 (2012) 3328–3334

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Ab initio study of the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn

Saadi Berri [a,*], Djamel Maouche [b], Fares Zerarga [a], Youcef Medkour [a]

[a] Department of Physics, Faculty of sciences, University of Setif, Algeria
[b] Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 December 2011
Received in revised form
31 March 2012
Accepted 5 April 2012
Available online 10 April 2012

Keywords:
First-principle calculations
Elastic constants
Electronic structure
Magnetic properties

ABSTRACT

We preformed first-principle calculations for the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme within the generalized gradient approximation by Wu and Cohen (GGA-WC), GGA+U, the local spin density approximation (LSDA) and LSDA+U. The lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative and the elastic constants were determined. Also, we present the band structures and the densities of states. The electronic structures of the ferromagnetic configuration for Heusler compounds (X_2GdIn) have a metallic character. The magnetic moments were mostly contributed by the rare-earth Gd 4f ion.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heusler compounds are ternary intermetallic compounds that have the general composition X_2YZ. In this class, X and Y represent d-electron transition metals, and Z denotes an sp-electron element [1]. In recent years, Heusler compounds have been extensively studied, motivated by their gained importance due to advancements in spintronics [2–6]. In contrast to half-metallic ferromagnets (HMFs) [7], only a few Heusler compounds (all of them with a rare earth metal at the Y position) have been successfully implemented as superconductors [8]. Pd_2YSn is the Heusler compound with the highest critical temperature (4.9 K) [9]. The coexistence of antiferromagnetism and superconductivity, demonstrating the manifoldness of the Heusler family, was reported for Pd_2YbSn [10] and Pd_2ErSn [11]. Many of the Heusler compounds have been reported to be HMFs [12,13], and several Co_2-based Heusler compounds have been used as electrodes in magnetic tunnel junctions [14,15]. The hexagonal compound Pd_2CeIn orders antiferromagnetically at 1.23 K [16]. D.B. de Mooij et al. [17] reported that Pt_2GdSn and Pt_2ErSn exhibit ferromagnetic (Tc=20 K) and paramagnetic behavior, respectively. Generally, Heusler compounds (X_2YZ) crystallize in the cubic $L2_1$ structure (space group $Fm\bar{3}m$), in which the lattice consists of interpenetrating fcc sublattices. The crystal structures of these compounds are shown in Fig. 1. Our paper is organized as follows. The theoretical background is presented in Section 2. The results and discussion are presented in Section 3. A summary of our results is given in Section 4.

2. Method of calculations

We have employed first-principles calculations [18,19] using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [20] as implemented in the WIEN2k code [21]. The exchange-correlation effects were described with the parameterization of the generalized gradient approximation (GGA) by Wu and Cohen (GGA-WC) [22], the local spin density approximation (LSDA) [23], GGA+U [24] and LSDA+U [25]. In the calculations reported here, we used the parameter $R_{mt}K_{max}$=9.5 to determine the matrix size (convergence), where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{mt} is the smallest atomic sphere radius. We have chosen a muffin-tin (MT) radius of 2.6 a.u. for the Gd and Au atoms. For the In and Ag atoms, the MT radius is 2.5 a.u., and it is 2.4 a.u. for Cu atoms. Within these spheres, the charge density and potential are expanded in terms of the crystal harmonics up to an angular momenta of L=10. A plane wave expansion has been used in the interstitial region. G_{max} was set to 14, where G_{max} is defined as the magnitude of the largest vector in the charge density Fourier expansion. The Monkorst-Pack special k-points were performed using 1500 special k-points in the Brillouin zone for the Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn compounds [26]. The convergence criteria for the total energy and force were set to 10^{-5} and 10^{-4} eV/Å, respectively. The GGA+U and LSDA+U calculations used an

* Corresponding author. Tel.: +21395115576; fax: +213 36 92 72 10.
E-mail address: berrisaadi12@yahoo.fr (S. Berri).

0921-4526/$ - see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.012

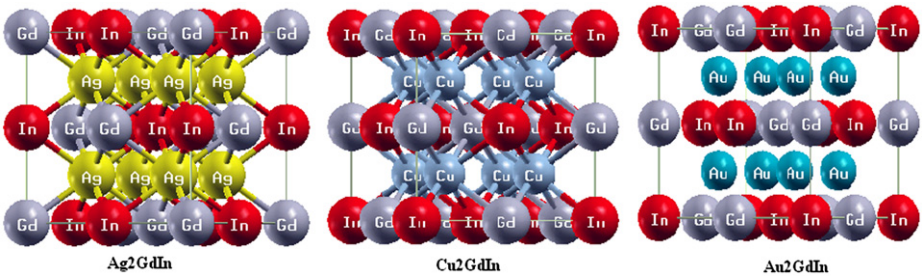


Fig. 1. The crystal structures of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn.

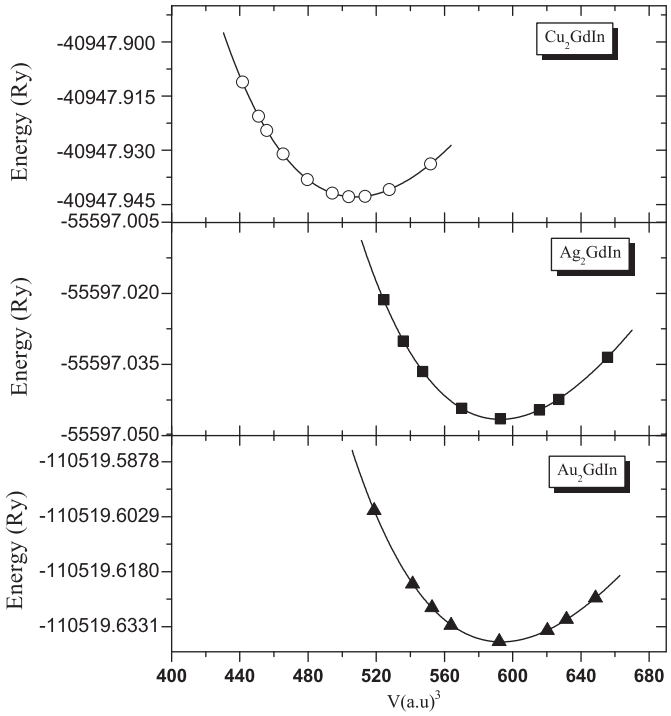


Fig. 2. The variations in the total energies as a function of the unit cell volumes of X2GdIn (X=Au, Ag or Cu).

Table 1
Lattice constant a (Å), bulk modulus B (in GPa), pressure derivative of bulk modulus B', elastic constants C_{ij} (in GPa), for Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn compounds.

Compound		(GGA-WC)	GGA+U	LSDA	LSDA+U	Expt
Cu_2GdIn	a	6.70	6.587	6.50	6.498	6.447 [29] 6.641 [30] 6.6643 [31]
	B	82.60	95.234	109.32	106.209	–
	B'	4.47	5.029	5.52	4.692	–
Co_2CrBi [33]	B	132.7	–	–	–	–
	B'	5.20	–	–	–	–
Pd_2ZrAl [34]	B	151	–	–	–	–
Pd_2ZrIn [34]	B	141	–	–	–	–
Pd_2HfAl [34]	B	159	–	–	–	–
Pd_2HfIn [34]	B	150	–	–	–	–
	C_{11}	109.099	148.51	149.050	156.48	–
	C_{12}	70.011	85.42	86.944	84.20	–
	C_{44}	45.143	81.78	61.045	53.43	–
Ag_2GdIn	a	7.06	6.903	6.84	6.834	6.965 [28]
	B	81.27	86.435	96.66	97.088	–
	B'	5.52	5.513	5.16	5.407	–
	C_{11}	80.721	106.43	133.169	93.30	–
	C_{12}	65.816	98.35	81.903	103.51	–
	C_{44}	67.322	59.32	42.116	38.30	–
Au_2GdIn	a	7.06	6.938	6.86	6.857	6.94 [32]
	B	83.65	89.563	112.80	111.558	–
	B'	5.45	6.062	6.33	5.607	–
	C_{11}	89.301	125.39	119.770	107.32	–
	C_{12}	85.257	103.47	108.289	116.63	–
	C_{44}	57.101	51.70	50.572	45.91	–
Ni_2MnAl[37–40]	C_{44}	102[a], 64[b]	–	114.9[c],7.3[d]	–	–

[a] Ref. [37], PP/PAW_GGA-PW91.
[b] Ref. [38], FLAPW_GGA-PBE.
[c] Ref. [39], EMTO_LSDA.
[d] Ref. [40], FP-LMTO_LSDA.

Table 2
Shear modulus G, Young's modulus E (in GPa), Poisson's ration ν and Lamé's coefficients μ, λ and B/G (in GPa) for Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn compounds.

Compound		(GGA-WC)	GGA+U	LSDA	LSDA+U
Cu_2GdIn	G	34.903	61.686	49.048	46.514
	E	91.782	152.197	128.001	121.766
	ν	0.315	0.234	0.305	0.309
	μ	34.903	61.686	49.048	46.514
	λ	8.139	15.355	11.672	10.982
	A	28.239	2.592	8.809	1.478
	B/G	2.366	1.883	2.228	2.283
Ag_2GdIn	G	43.374	37.208	35.523	20.938
	E	110.469	97.617	94.938	58.601
	ν	0.273	0.312	0.336	0.399
	μ	43.374	37.208	35.523	20.938
	λ	10.748	8.734	7.822	3.365
	A	9.033	14.683	1.643	–
	B/G	1.873	2.323	2.721	4.637
Au_2GdIn	G	33.069	35.404	32.639	25.684
	E	87.657	93.846	89.305	71.560
	ν	0.325	0.324	0.368	0.393
	μ	33.069	35.404	32.639	25.684
	λ	7.516	8.047	6.341	4.317
	A	2.309	4.717	1.965	4.343
	B/G	2.529	2.529	3.456	–
Ni_2MnAl [37–40]	G	32[a], 10[b]	–	15.6[c], 18.8[d]	–

[a] Ref. [37], PP/PAW_GGA-PW91.
[b] Ref. [38], FLAPW_GGA-PBE.
[c] Ref. [39], EMTO_LSDA.
[d] Ref. [40], FP-LMTO_LSDA.

effective parameter $U_{eff}=U-J$, where U is the Hubbard parameter and J is the exchange parameter. We set $U=7.07$ eV and $J=0.0$ eV. These parameters were sufficient to give good structural and elastic moduli.

3. Results and discussion

We have calculated the total energy as a function of the lattice constant for X_2GdIn in the ferromagnetic (FM) state. The plots of the calculated total energies versus the reduced volume of these compounds are given in Fig. 2. The total energies versus the changed volumes are fitted to Murnaghan's equation of state [27] to determine the ground state properties, such as the equilibrium lattice constant a, the bulk modulus B and its pressure derivative B'. The calculated structural parameters of these compounds are reported in Table 1. Our results for the lattice parameters are in good agreement with the experimental data [28–32]. Based on the experimental data, the equilibrium lattice constants for Ag_2GdIn and Au_2GdIn are best described by GGA+U, and Cu_2GdIn

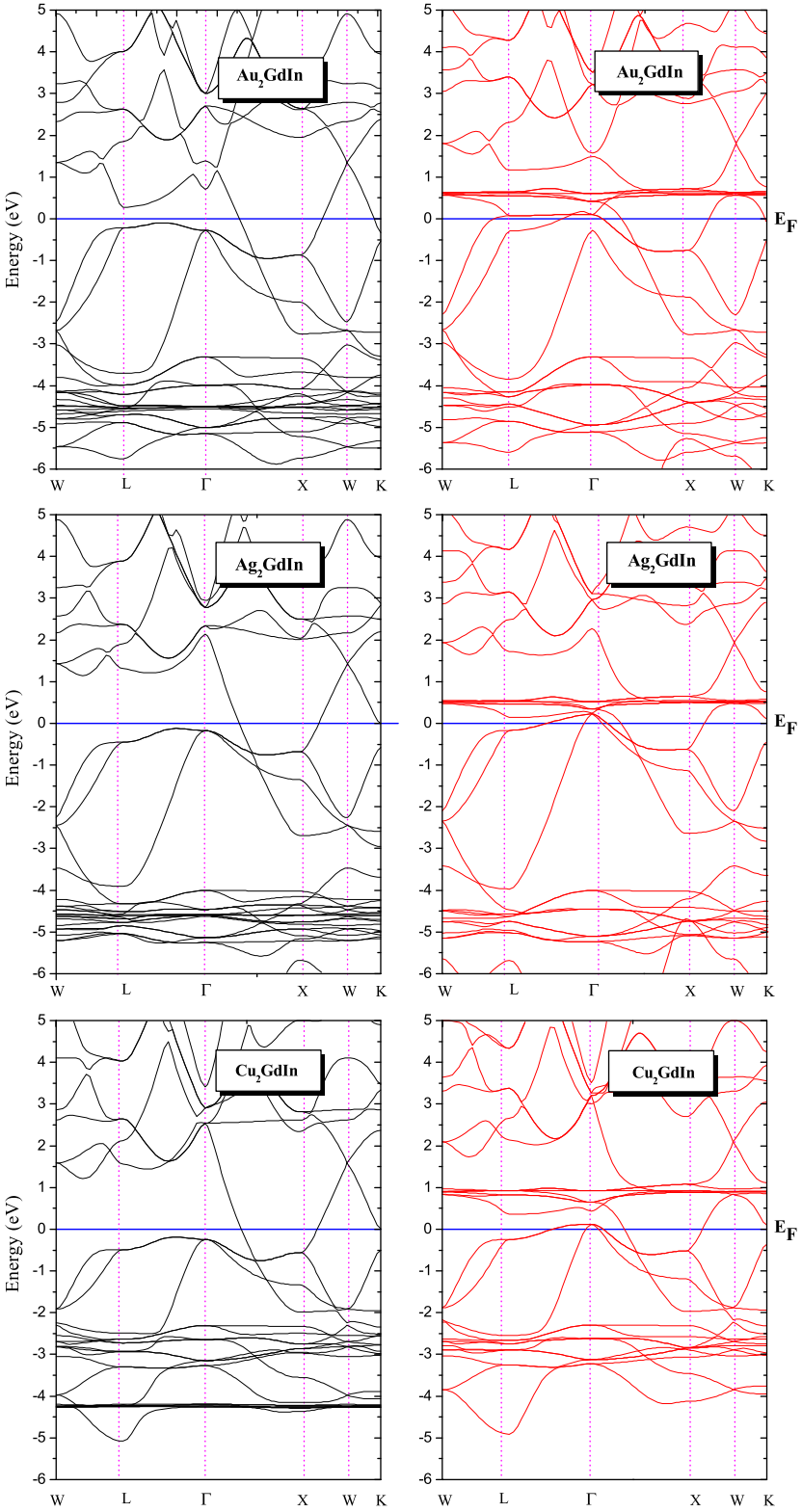


Fig. 3. The up- and down-spin band structures for X_2GdIn (X=Au, Ag or Cu) along the high-symmetry axes of the Brillouin Zone using GGA-WC.

is best described by LSDA+U, compared to the calculations by the GGA-WC and LSDA methods. To our knowledge, there are no previous experimental studies or theoretical calculations exploring the bulk modulus and its pressure derivative for these compounds. We also included the bulk modulus data for Co_2CrBi [33] and Pd_2ZrAl, Pd_2ZrIn, Pd_2HfAl and Pd_2HfIn [34] in Table 1 for comparison.

The elastic constants C_{ij} are the proportionality coefficients relating the applied strain to the stress, $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_i$. Hence, to study the stabilities of these compounds, we have calculated the elastic constants with the FP-LAPW method. A cubic crystal has only three independent elastic constants: C_{11}, C_{12} and C_{44}. Hence, a set of three equations is needed to determine all of constants. The first equation involves calculating the elastic constants C_{11} and C_{12}, which are related to the bulk modulus B.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}). \tag{1}$$

The second one involves applying volume-conserving tetragonal strains:

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+\varepsilon}-1 \end{pmatrix}. \tag{2}$$

The application of this strain changes the total energy from its initial value as follows:

$$E(\gamma) = (C_{11}-C_{12})6V_0\gamma^2 + 0(\gamma^3), \tag{3}$$

where V_0 is the volume of the unit cell. For the last type of deformation, we used the volume-conserving rhombohedral strain tensor that is given by

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\varepsilon}{2} & 0 \\ \frac{\varepsilon}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-\varepsilon^2)} \end{pmatrix}, \tag{04}$$

which transforms the total energy to the full elastic tensor.

$$E(\gamma) = \frac{V_0}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44}) + 0(\gamma^3) \tag{05}$$

The individual elastic constants C_{ij} cannot be measured. Instead, the isotropic bulk modulus B and the shear modulus G are determined. For this purpose, we have utilized the Voigt-Reuss-Hill approximations. With this approach, the actual effective modulus for polycrystals can be approximated from the arithmetic mean of the two well-known bounds for monocrystals according to Voigt and Reuss. The Hill approximation is then used to determine the average [35] and is given by

$$G = (C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5. \tag{06}$$

The Young's modulus E (which expresses the resistance of a material to unidirectional strain), Poisson's ratio v and the Lame coefficients (μ and λ) are frequently measured for polycrystalline materials to characterize their hardness.

These quantities are related to the elastic constants by the following equations:

$$E = 9\beta\cdot G/(3\beta+G) \tag{7}$$

$$v = (3\beta-E)/(6\beta) \tag{8}$$

$$\mu = E/(2(1+v)) \tag{9}$$

$$\lambda = vE/((1+v)(1-2v)) \tag{10}$$

The calculated elastic constants (C_{11}, C_{12} and C_{44}), the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio v and Lamé's coefficients (μ and λ) are given in Tables 1 and 2.

The value of Poisson's ratio is small (v=0.1) for covalent materials, whereas 0.25 is a typical value of v for ionic materials [36]. A value of $\approx$0.3 for v indicates that the compound is an ionic material. To our knowledge, there are no previous experimental studies or theoretical calculations exploring the elastic constants, the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio v and Lamé's coefficients (μ and λ). Thus, no experimental data for the elastic constants of these compounds are available. We included the shear modulus G and the C_{44} data of Ni_2MnAl [37–40] in the Tables 1 and 2 for comparison.

The requirement of mechanical stability in this cubic structure leads to the following restrictions on the elastic constants [41]:

$$C_{11}-C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11}+2C_{12} > 0. \tag{11}$$

The Heusler compounds investigated here are based on cubic structures. Our results satisfy all of the criteria in Eq. (11), and it follows that these materials are stable in rocksalt (B1) structures. Au_2GdIn and Ag_2GdIn were obtained by the LSDA+U method.

We have calculated the anisotropy factor A (Table 2) of the compounds using the following expression for cubic symmetry:

$$A = 2*C_{44}/(C_{11}-C_{12}). \tag{12}$$

For an isotropic crystal, A is equal to 1, while any value smaller or larger than 1 indicates anisotropy.

A simple relationship that empirically links the plastic properties of materials with their elastic moduli was proposed by Pugh [42]. The shear modulus G represents the resistance to plastic deformation, while B represents the resistance to fracture [43].

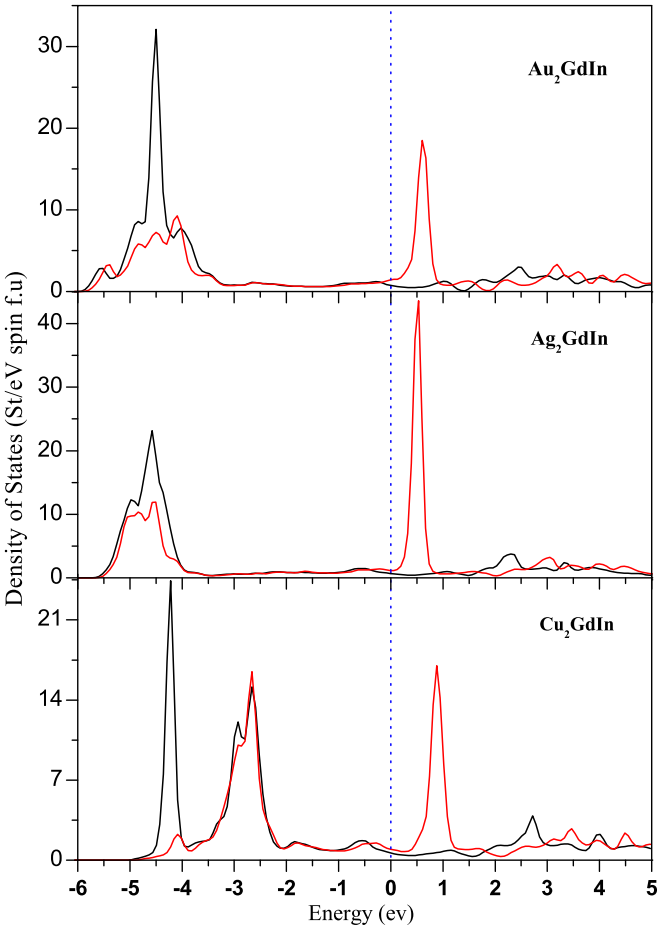


Fig. 4. The total density of states (TDOS) of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn using GGA-WC.

A high B/G ratio is associated with ductility, whereas a low value corresponds to a brittle nature. The critical value that separates ductile and brittle materials is approximately 1.75. If $B/G > 1.75$, then the material behaves in a ductile manner; otherwise the material behaves in a brittle manner. The calculated B/G for the X_2GdIn (X=Au, Ag or Cu) compounds are summarized in Table 2. These materials are classified as ductile.

The calculated spin-polarized band structures of the X_2GdIn (X=Au, Ag or Cu) compounds at the theoretical equilibrium lattice constant along the high-symmetry directions of the first

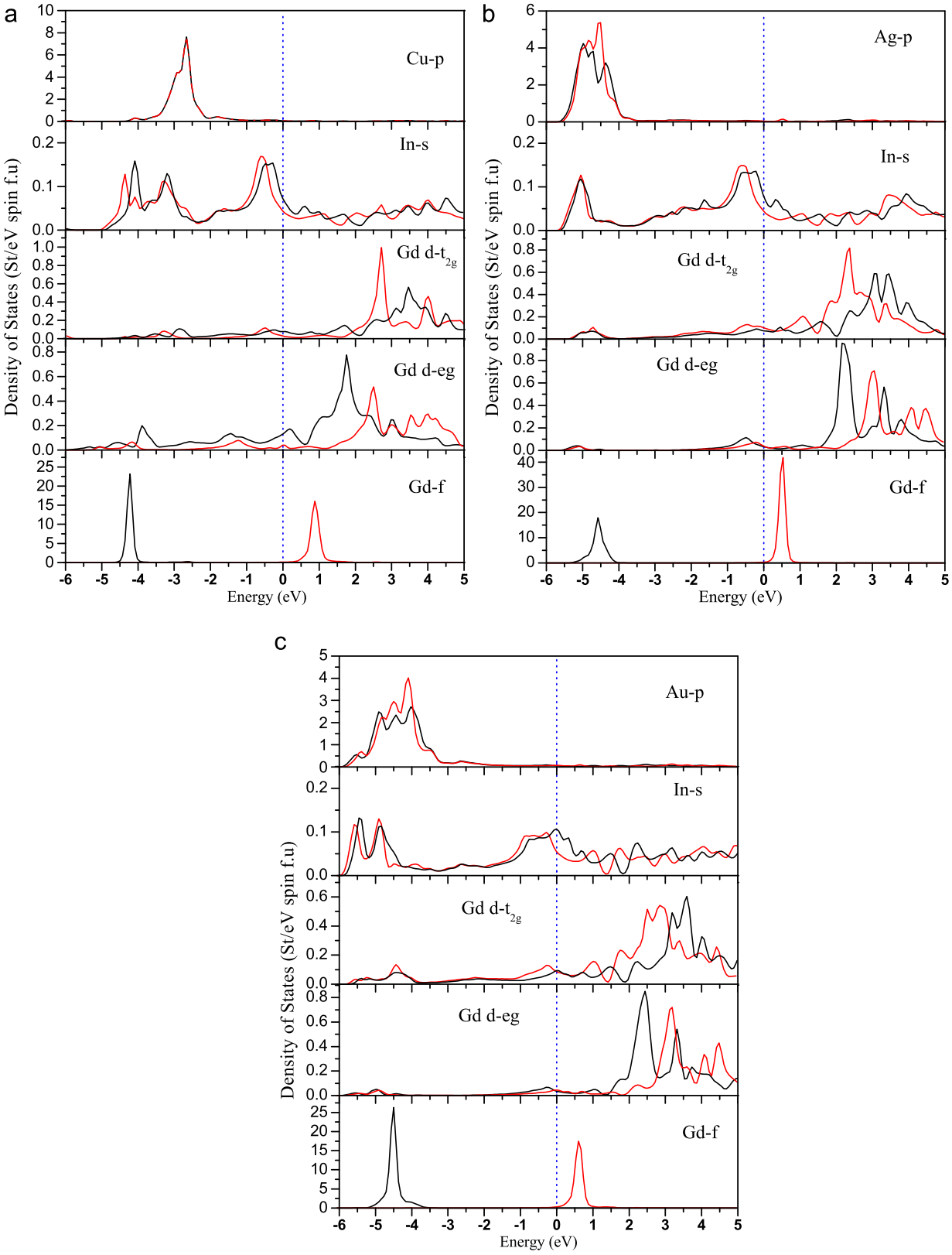


Fig. 5. The spin-polarized partial DOS of a) Cu2GdIn, b) Ag2GdIn and c) Au2GdIn using GGA-WC.

Table 3
Calculated total and partial magnetic moment (in μ_B) for X_2GdIn (X=Au, Ag and Cu) compounds.

Compound		Interstitial region	Gd	In	X	Total magnetic moment	Expt
Cu_2GdIn	(GGA-WC)	0.11850	6.98155	−0.01252	−0.00316	7.08120	7.89 [30]
	GGA+U	0.09736	6.67904	−0.01114	0.01018	6.86233	7.98 [32]
	LSDA	0.09301	6.95811	−0.00968	0.01078	7.06300	–
	LSDA+U	0.08283	6.78784	−0.00458	0.01230	6.89071	–
Ag_2GdIn	(GGA-WC)	0.13266	6.97955	−0.01562	−0.00310	7.09040	–
	GGA+U	0.09886	6.75455	−0.00557	−0.00027	6.84730	–
	LSDA	0.10822	6.95877	−0.01234	0.00304	7.06073	–
	LSDA+U	0.09963	6.73672	−0.00442	0.00139	6.83470	–
Au_2GdIn	(GGA-WC)	0.16020	6.96555	−0.00538	0.00052	7.12142	–
	GGA+U	0.11580	6.77229	−0.00272	0.00114	6.88765	–
	LSDA	0.12219	6.93454	−0.00434	0.00697	7.06634	–
	LSDA+U	0.08211	6.73515	−0.00519	0.00401	6.82009	–

Brillouin zone are displayed in Fig. 3. The total and partial densities of states, in which the spin-up and spin-down sub-bands are plotted with black and red lines, respectively, are shown in Figs. 3–5. The Fermi level was set to 0 eV.

In Fig. 3, the non-existence of a gap at the Fermi level for both compounds confirms the metallic behavior and indicates the presence of conducting features.

In Fig. 4 shows the total density of states (TDOS) as a function of energy for the lattice constant of X_2GdIn (X=Au, Ag or Cu). To illustrate the nature of the electronic band structures, we have plotted the partial density of states (DOS) of X-p, In-s, Gd (eg and t_{2g}) and Gd-4f for the spin-up and spin-down sub-bands in Fig. 5. For all of the cases, the figure indicates that band structures can be divided into three parts: (1) −6.0 eV to 0.0 eV, which represents the contribution of the majority spin of the 4f orbital of Gd atoms hybridized with X p states and In s electrons, (2) 0.0 to 1.5 eV, where the 4f orbital of Gd atoms creates fully unoccupied bands (the exchange-splitting between the spin-up and spin-down sub-bands of the Gd 4f states is approximately 5.0 eV, which is the main contributor in the magnetic moment of these compound) and (3) 1.5 to 5.0 eV, where strong Gd (eg and t_{2g}) states exist in the majority and minority spin states.

The calculated total and atom-resolved magnetic moments, using different approximations (GGA-WC, GGA+U, LSDA and LSDA+U), are summarized in Table 3. The present study shows that the total magnetic moment for all three compounds is $\approx 7.08\mu_B$ for the GGA-WC approximation. Here, the values of the total magnetic moment vary from 6.82 to 7.07. When we used the U-Hubbard term, the magnetic moment decreased significantly. For Cu_2GdIn, the total magnetic moment agrees with recent experimental data [30,32]. For these Heusler compounds, the magnetic moments originate from the exchange-splitting of the 4f states of the rare-earth ions. Our results for the magnetic moment of the Gd atom (Table 3) shows agreement between the experimental data of $7.94\mu_B$ [32] and the theoretical value $\mu_{eff}^{th} = g\mu_B\sqrt{j(j+1)}$ of $7.94\mu_B$ [44]. For the X_2GdIn compounds, most of the magnetic moment arises from Gd atoms, as expected, because gold, silver, copper and indium atoms carry no magnetic moment.

4. Conclusions

Here, using the FP-LAPW methods implemented in Wien2k (GGA-WC, GGA+U, LSDA and LSDA+U), the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn Heusler compounds were investigated. The electronic structures of the ferromagnetic configurations for X_2GdIn Heusler compounds are metallic in character. The calculated lattice constants are in good agreement with the experimental data. A numerical first-principles method was used to calculate the elastic constants C_{ij}, the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ration v and Lamé's coefficients (μ and λ). The values of the B/G ratios for the X_2GdIn compounds show that these materials are ductile. The magnetic moment contributions were primarily from the rare-earth Gd 4f ion. Our calculations show that Heusler compounds (X_2GdIn) are promising materials in future spintronic applications.

References

[1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Magnetic Alloy and Compounds of d-Elements with Main Group Elements (Landolt-Börnstein New Series Group III, vol 19c), in: H.P.J. Wijn (Ed.), Springer, Berlin, 1988, p. 75. K. R. A. Ziebeck and K-U. Neuman Magnetic Properties of Metals (Landolt-Börnstein New Series Group III,vol 32) ed H P J Wijn (Berlin: Springer) p 64 (2001).
[2] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294 (2001) 1488.
[3] G.A. Prinz, Science 282 (1998) 1660.
[4] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Nature 402 (1999) 790.
[5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.
[6] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, Nature 392 (1998) 794.
[7] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.v Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.
[8] M. Ishikawa, J.L. Jorda, A. Junod, Superconductivity in d- and f-band metals 1982, W. Buckel and W. Weber, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1982.
[9] J.H. Wernick, G.W. Hull, J.E. Bernardini, J.V. Waszczak, Mater. Lett. 2 (1983) 90.
[10] H.A. Kierstead, B.D. Dunlap, S.K. Malik, A.M. Umarji, G.K. Shenoy, Phys. Rev. B 32 (1985) 135.
[11] R.N. Shelton, L.S. Hausermann-Berg, M.J. Johnson, P. Klavins, H.D. Yang, Phys. Rev. B 34 (1986) 199.
[12] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1507.
[13] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 668.
[14] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 012508.
[15] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 252508.
[16] A.D. Bianchi, E. Felder, A. Schilling, M.A. Chernikov, F. Hulliger, H.R. Ott, Z. Phys. B 99 (1995) 69.
[17] D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow, J. Less-Comm. Met. 102 (1984) 113.
[18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
[19] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
[20] J.C. Slater, Adv. Quant. Chem. 1 (1964) 5564.
[21] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2001.
[22] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
[23] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244;
P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
[24] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.
[25] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943;
V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
[26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
[27] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.

[28] R.M. Galera, J. Pierre, E. Siaud, A.P. Murani, J. Less-Common Met. 97 (1984) 151.
[29] I. Felner, Solid State Commun. 56 (1985) 315.
[30] K.-U. Neumann, J. Crangle, D. Visser, N.K. Zayer, K.R.A. Ziebeck, Phys. Lett. A 177 (1993) 99.
[31] Z.M. Pu Wang, J. Stadnik, Phys.: Condens Matter 19 (2007) 346235.
[32] M.J. Besnus, J.P. Kappler, M.F. Ravet, A. Meyer, R. Lahiouel, J. Pierre, E. Siaud, G. Nieva, J. Sereni, Journal of the Less-Common Metals 120 (1986) 101.
[33] G. Ökhan, G. Ökoğlu, Physica B 405 (2010) 2162–2165.
[34] J. Winterlik, G.H. Fecher, A. Thomas, C. Felser Phys. Rev. B (2009)064508.
[35] J.F. Nye, Propriétés physiques des matériaux, Dunod, 1961.
[36] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31 (2001) 1.
[37] H.B. Luo, C.M. Li, Q.M. Hu, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos, Acta Materialia 59 (2011) 971–980.
[38] H. Rached, D. Rached, R. Khenata, A.H. Reshak, M. Rabah, Phys Status Solidi B 246 (2009) 1580.
[39] T. Busgen, J. Feydt, R. Hassdorf, S. Thienhaus, M. Moske, M. Boese, et al., Phys Rev B 70 (2004) 014111.
[40] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko, R.M. Nieminen, J.: Phys. Condens Matter 11 (1999) 2017.
[41] B. Holm, R. Ahuja, Y. Yourdshahyan, B. Johanson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. 59 (1999) 12777.
[42] S.F. Pugh, Philos. Mag 45 (1954) 823.
[43] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, R.S. Kumar, A.L. Cornelius, M.F. Nicol, A. Savane, A. Delin, B. Johansson, Phys. Rev. B 76 (2007) 014107.
[44] S. Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, Oxford, 2001.

Physica B 407 (2012) 3320–3327

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds

S. Berri [a,*], D. Maouche [b], Y. Medkour [a]

[a] Department of Physics, Faculty of sciences, University of Setif, Algeria
[b] Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:
Received 22 November 2011
Received in revised form
23 March 2012
Accepted 5 April 2012
Available online 25 April 2012

Keywords:
Chalcogenides
Antiperovskite
Ab initio calculations
Electronic structure
Elastic constants

ABSTRACT

In this paper, we study the structural, electronic and elastic properties of the ternary $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme and the pseudopotential plane wave (PP-PW) scheme in the frame of generalized gradient approximation (GGA). Results are given for the lattice parameters, bulk modulus, and its pressure derivative. The calculated lattice parameters are in good agreement with experimental results. We have determined the full set of first-order elastic constants, shear modulus, Young's modulus and Poisson's ratio of these compounds. Also, we have presented the results of the band structure, densities of states, it is found that this compounds metallic behavior, and a negative gap $\Gamma \rightarrow R$ for Pr_3AlC. The analysis charge densities show that bonding is of covalent–ionic and ionic nature for $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ compounds.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ternary chalcogenides $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ belong to the family of semiconductors with a disordered NaCl cubic structure; $AgSbTe_2$ is not only a good thermoelectric but is the end compound of several high-temperature, high-performance thermoelectric [1–4]. The electrical conductivity measurements [5] show a metallic behavior of $AgSbTe_2$, whereas the diffuse reflectance suggests an apparent band gap (0.35 eV). A similar observation in the diffuse reflectance spectrum of $AgSbSe_2$ has also been made (see Ref. [6]). $AgSbX_2$ (X=Se,Te) compounds are related to zinc-blende structures. Rock salt $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ were synthesized in 1957 [7]. The Ag compounds show an importance in thermoelectric, optical phase change, and frequency conversion applications [8,9]. In comparison with the classical GeSbTe phase change memory alloy, AgVInSbTe is reported to have better erasability and cyclability in memory switching [10–13]. Experimentally Kumar et al. [14,15] found that the compounds under study have undergone a transition phase from B1 to B2 between 17 and 26 GPa for $AgSbTe_2$ and 15 GPa for $AgSbSe_2$. A transition under temperature was observed from solids to liquids at $T=849$ K for $AgSbTe_2$ and $T=909.5$ K for $AgSbSe_2$ [16]. In recent years the perovskite ABX_3 type compounds have numerous technological applications due to their wide range of attractive properties, ferroelectricity [17–19], piezoelectricity [20,21], semiconductivity [22], catalytic activity [23], and thermoelectricity [24], superconductivity and metal–insulator transition [25]. Example ternary oxides of rare earth (Eu,Gd and Tb)CoO_3 are important materials because of their electrical, magnetic and catalytic properties. The perovskite type oxides in this series find extensive application in materials science and technology, some of the perovskite (Eu,Gd and Tb)CoO_3

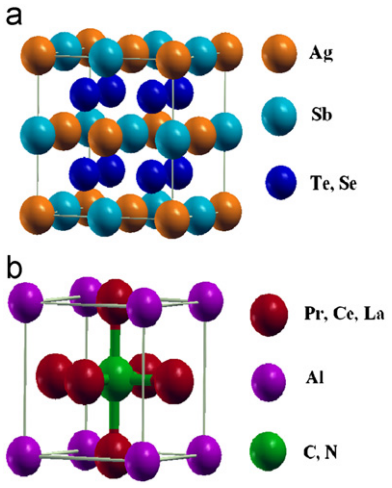


Fig. 1. Crystal structure of (a) $AgSbTe_2$ and $AgSbSe_2$, (b) Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds.

* Corresponding author. Tel.: +213 795115576; fax: +213 36 92 72 10.
E-mail address: berrisaadi12@yahoo.fr (S. Berri).

0921-4526/$ - see front matter © 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.011

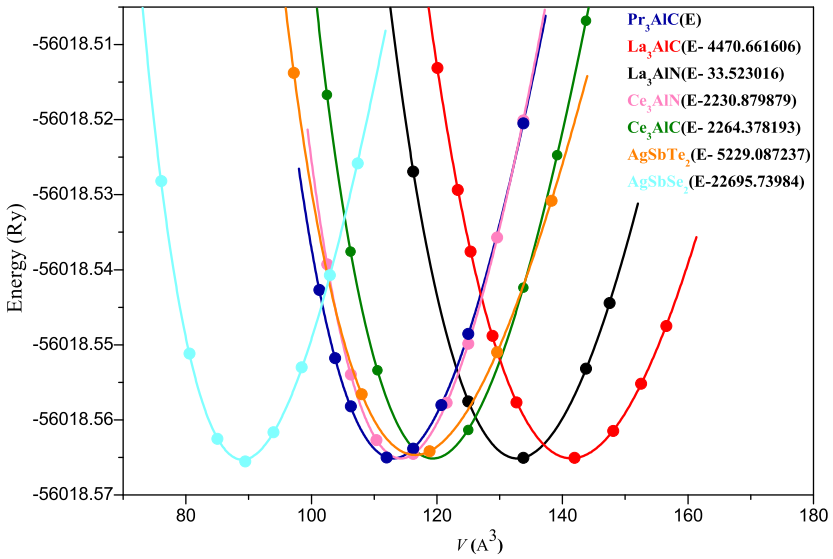


Fig. 2. Calculated total energies as a function of volume of $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds.

Table 1
Lattice constant a(Å), bulk modulus B (in GPa) pressure derivative of bulk modulus B' for $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$ Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds.

	Present work (FP-LAPW)	Present work (PW-PP)	Experiment	Others
$AgSbTe_2$				
a	6.4	7.4	6.2 [15] 6.078 [16]	5.93 [15] 5.676 [39] 6.29 [40]
B	51.34	56.87	45 [15]	44.5 [15]
B'	4.697	4.23	–	4.8 [15]
$AgSbSe_2$				
a	5.89	7.01	5.786 [16]	–
B	73.85	69.73	–	–
B'	4.33	4.12	–	–
La_3AlC				
a	5.21	4.979	5.109 [42]	–
B	55.241	72.715	–	–
B'	3.292	3.551	–	–
Ir_3WC [44]				
B	256	–	–	–
La_3AlN				
a	5.103	4.859	5.07 [41]	–
B	65.336	78.378	–	–
B'	3.559	4.102	–	–
Cu_3CdN[43]				
B	99.4	–	–	–
Ce_3AlN				
a	4.853	4.866	5.008 [41]	–
B	76.915	66.827	–	–
B'	4.201	3.927	–	–
Ce_3AlC				
a	4.924	4.917	5.007 [42]	–
B	68.608	71.648	–	–
B'	3.917	3.982	v	–
Pr_3AlC				
a	4.835	4.972	5.04 [42]	–
B	66.642	67.548	–	–
B'	3.805	3.975	–	–

Table 2
Calculated values of elastic constants Cij (in GPa).

	C_{11}	C_{12}	C_{44}
$AgSbTe_2$			
Present work (FP-LAPW)	55.32	43.38	2.51
Present work (PW-PP)	81.04 ± 4.12	44.5 ± 2.25	1.46 ± 0.09
$AgSbSe_2$			
Present work (FP-LAPW)	84.48	68.535	1.67
Present work (PW-PP)	100.9 ± 3.98	43.74 ± 1.55	2.95 ± 0.07
La_3AlC			
Present work (FP-LAPW)	97.15	35.88	29.14
Present work (PW-PP)	118.883 ± 4.82	40.568 ± 2.90	38.090 ± 0.10
La_3AlN			
Present work (FP-LAPW)	180	98	47
Present work (PW-PP)	209.441 ± 5.28	31.065 ± 2.87	48.397 ± 0.08
Ce_3AlN			
Present work (FP-LAPW)	259	120	33
Present work (PW-PP)	261.037 ± 4.18	64.127 ± 2.71	0.08 ± 42.335
$RuFe_3N$ [45]			
(PW-PP)	363	87.4	117
Ce_3AlC			
Present work (FP-LAPW)	269	125	88
Present work (PW-PP)	312.27 ± 3.98	197 ± 2.41	71.32 ± 0.05
Ir_3WC [44]			
(FP-LAPW)	355	207	17
Pr_3AlC			
Present work (FP-LAPW)	381	208	101
Present work (PW-PP)	412.117 ± 4.07	217.2 ± 2.99	97.12 ± 12

compounds are used as electrode materials for magnetohydrodynamic (MHD) generators [26] and for fuel cells [27]. In general, $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ compounds crystallize in the cubic space group Fm3m(#225) [16]. The Ag atom are positioned at the (0 0 0) position, the Sb atom at the (0.5 0.5 0.5) position and Se or Te atom at the (0.25 0.25 0.25) position. On the other hand the compounds ABX_3 crystallize in the cubic space group Pm3m(#221) [28]. The Al atom is positioned at the (0 0 0) position, the C or N atom at the (0.5 0.5 0.5) position, and Pr, Ce or La atom occupies the position (0 0.5 0.5). The crystal structure of these compounds is shown in Fig. 1. Today, there are no theoretical reports on the physical properties of Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds in the literature. Our paper is organized as follows. The theoretical background is presented in Section 2 and the results are presented in Section 3. Finally, a summary is given in Section 4.

2. Method of calculations

To obtain these results we have employed first principles calculations [29,30] with both the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method [31] as implemented in the WIEN2k code [32] and the pseudopotential plane wave (PP-PW) scheme in the frame of generalized gradient approximation (GGA). The exchange–correlation effects were described with the parameterization of Perdew et al. (GGA-PBE) [33]. In the calculations reported here, we use a parameter $R_{mt}K_{max}=9.5$, which determines the matrix size (convergence), where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{mt} is the smallest of all atomic sphere radii. We have chosen the muffin-tin radii (MT) for Ag, Sb, Te, Se, Pr, Ce, La, Al, N and C to be 2.2, 2.3, 2.4, 2.1, 2.45, 2.35, 2.3, 2.25, 1.9 and 1.8 (a.u) respectively. Within these spheres, the charge density and potential are expanded in terms of crystal harmonics up to angular momenta $L=10$, and a plane wave expansion has been used in the interstitial region. The value of $G_{max}=14$, where G_{max} is defined as the magnitude of largest vector in charge density Fourier expansion. The Monkorst–Pack special k-points were performed using 35 special k-points in an irreducible Brillouin zone (IBZ) [34]. The convergence criteria for total energy and force are taken as 10^{-5} and 10^{-4} eV/Å, respectively.

We have used the norm-conserving pseudopotential (NCP) method [35] and the generalized gradient approximation according to (PBE) [33] were performed using the computer program CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [36]. To calculate structural, elastic, and electronic properties for $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds. The kinetic cut-off energy for the plane wave expansion is taken to be 600 eV. The special points sampling integration over the Brillouin zone was employed by using the Monkhorst–Pack method with a $7\times7\times7$ special k-point mesh [34]. Based on the Broyden Fletcher Goldfarb Shenno (BFGS) [37] minimization technique, the system reached the ground state via self-consistent calculation when the total energy is stable to within 5×10^{-6} eV/atom, and less than 10^{-2} eV/Å for the force. These parameters were sufficient in leading to well converged total energy, geometrical configurations and elastic moduli.

Table 3
Shear modulus G, Young's modulus E (GPa), Poisson's ration v and Lamé's.

	G	E	v	μ	λ
$AgSbTe_2$					
Present work (FP-LAPW)	3.89	11.4	0.46	3.89	0.27
Present work (PW-PP)	1.46	49.49	0.35	1.46	78.12
$AgSbSe_2$					
Present work (FP-LAPW)	4.19	12.34	0.47	4.19	0.22
Present work (PW-PP)	2.94	74.44	0.3	2.94	95.01
La_3AlC					
Present work (FP-LAPW)	29.738	75.64	0.271	29.738	7.378
Present work (PW-PP)	38.09	98.239	0.254	38.09	42.702
La_3AlN					
Present work (FP-LAPW)	44.6	108.998	0.221	44.6	11.009
Present work (PW-PP)	48.397	201.416	0.129	48.397	112.647
Ce_3AlN					
Present work (FP-LAPW)	47.6	118.379	0.243	47.6	11.891
Present work (PW-PP)	64.78	146.87	0.133	64.78	12.62
$RuFe_3N$ [45]					
(PW-PP)	100.3	258	0.284	–	–
Ce_3AlC					
Present work (FP-LAPW)	81.6	175.301	0.074	81.6	10.306
Present work (PW-PP)	65.6	150.78	0.142	65.6	13.73
Pr_3AlC					
Present work (FP-LAPW)	95.2	193.472	0.16	95.2	2.971
Present work (PW-PP)	99.6	200.33	0.12	99.6	18.37

Coefficients μ and λ (GPa) for $AgSbSe_2$, $AgSbTe_2$, La_3AlC, La_3AlN, Ce_3AlN, Ce_3AlC, and Pr_3AlC compounds.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

We have calculated the total energy of $AgSbTe_2$ and $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN using FP-LAPW and PP-PW methods. The plots of calculated total energies versus reduced volume for these compounds are given in Fig. 2. The total energies versus changed volumes are fitted to Murnaghan's equation of state [38] in order to determine the ground state properties, such as equilibrium lattice constant a, bulk modulus B and its pressure derivative B'. The calculated structural parameters for these compounds are summarized in Table 1, together with the available experimental and theoretical results for comparison. Our results for lattice parameters and bulk modulus for $AgSbTe_2$ and $AgSbSe_2$ are in good agreement with previous theorical [9,15,39] and available experimental data [15,16]. The obtained results

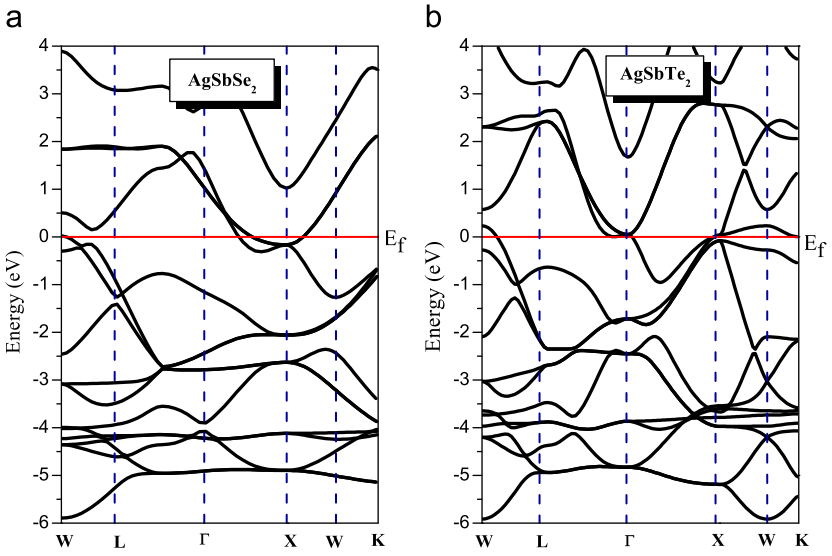


Fig. 3. Band structure for high-symmetry directions in the Brillouin zone of $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ compounds.

with the FP-LAPW method are in better agreement with the experimental data compared to those calculated by the PP-PW method. On the other hand, the results for lattice parameters of Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds are in agreement with the experimental data [40,41] for both methods. In our knowledge there are no experimental works or theoretical calculations exploring the bulk modulus and its pressure derivative of these compounds, We also include in Table 1, the bulk modulus and its pressure derivative data for Cu_3CdN [42], and Ir_3WC [43] for comparison purpose.

3.2. Elastic properties

The elastic constants of solids are among the most fundamental properties, and give important information, such as interatomic bonding characteristic between adjacent atomic planes, equations of

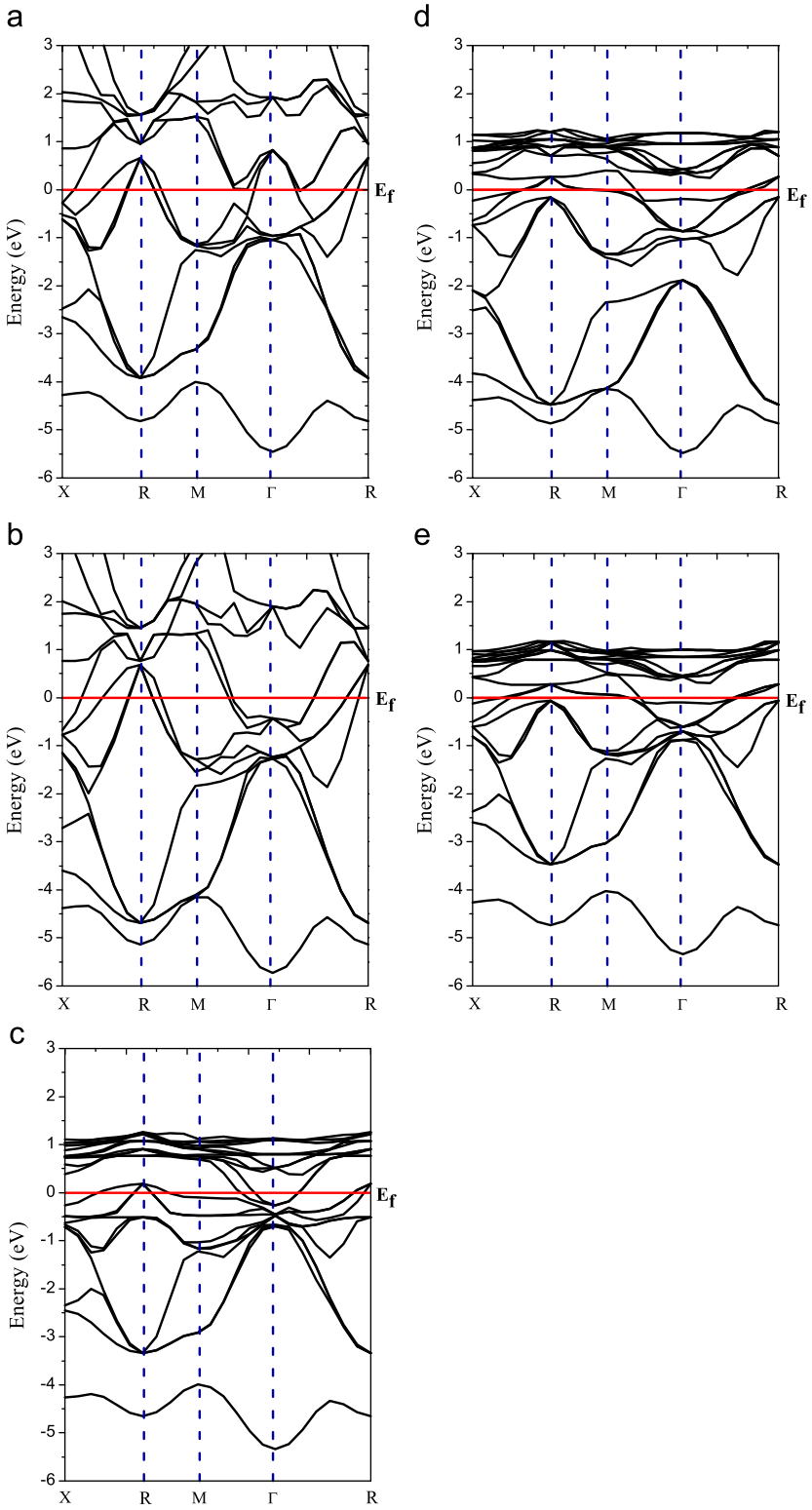


Fig. 4. Band structure for high-symmetry directions in the Brillouin zone of (a) La_3AlC, (b) La_3AlN, (c) Pr_3AlC, (d) Ce_3AlN and (e) Ce_3AlC compounds.

state, and phonon spectra [44]. That can be predicted from first-principles ground-state total-energy calculations. The elastic constants C_{ij} are the proportionality coefficients relating the applied strain to the computed stress, $\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_i$. So, to study the stability of these compounds, we have calculated the elastic constants with both methods. It is well known that a cubic crystal has only three independent elastic constants, C_{11}, C_{12} and C_{44}. Hence, a set of three equations is needed to determine all constants. The first equation involves calculating the elastic constants C_{11} and C_{12} which are related to the bulk modulus B.

$$B = \frac{1}{3}(C_{11}+2C_{12}) \tag{1}$$

The second one involves applying volume-conserving tetragonal strains

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1+\varepsilon}-1 \end{pmatrix} \tag{2}$$

Application of this strain changes the total energy from its initial value as follows:

$$E(\gamma) = (C_{11}-C_{12})6V_0\gamma^2 + 0(\gamma^3) \tag{3}$$

where V_0 is the volume of the unit cell. Finally, for the last type of deformation, we used the volume-conserving rhombohedral strain tensor given by

$$\bar{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{\varepsilon}{2} & 0 \\ \frac{\varepsilon}{2} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{4}{(4-\varepsilon^2)} \end{pmatrix} \tag{4}$$

which transform the total energy to the full elastic tensor.

$$E(\gamma) = \frac{V_0}{3}(C_{11}+2C_{12}+4C_{44}) + 0(\gamma^3) \tag{5}$$

We also calculate the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ration v and Lamé's coefficients (μ and λ), which are frequently measured for polycrystalline materials when investigating their hardness. These quantities are related to the elastic constants by the following equations:

$$E = 9\beta G/(3\beta+G) \tag{6}$$

$$G = (C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5 \tag{7}$$

$$v = (3\beta-E)/(6\beta) \tag{8}$$

$$\mu = E/(2(1+v)) \tag{9}$$

$$\lambda = vE/((1+v)(1-2v)) \tag{10}$$

The calculated elastic constants (C_{11}, C_{12} and C_{44}) are given in Table 2, the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio v and Lamé's coefficients (μ and λ) are given in Table 3.

The value of the Poisson's ratio is small ($v=0.1$) for covalent materials, whereas for ionic materials 0.25, i.e, is a typical value of v [45]. For Ce_3AlN and La_3AlN compounds, the values of the Poisson ratio v of about ≈ 0.22 for FP-LAPW and ≈ 0.12 for PP-PW methods. In the case of Pr_3AlC compound the values of the Poisson ratio v is equal to ≈ 0.12, which indicates that higher covalent contribution in inter-atomic bonding.

On the other hand,the $AgSbTe_2$ and $AgSbSe_2$ compounds, have the largest Poisson's ratio of about ≈ 0.4 for FP-LAPW and ≈ 0.3 for PP-PW methods, and $v \approx 0.25$ of La_3AlC for both methods, indicates that $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds as an ionic materials. We can observe that for Ce_3AlC, the values of the Poisson ratio v of about 0.074 for FP-LAPW and 0.142 for PP-PW methods.

Young's modulus is defined as the ratio of stress and strain, and is used to provide a measure of stiffness of the solid. When the value of E is large, the material is stiff [44].

Young's modulus of $AgSbSe_2$ is higher than that of $AgSbTe_2$, for two methods. For, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds, the value's of Young's modulus are found to be 201.416 GPa for La_3AlN and 193.472 GPa for Pr_3AlC by using PW-PP and FP-LAPW methods respectively.

From Table 2, we can observe that the shear modulus G decreases in the following sequence: $La_3AlC \rightarrow La_3AlN \rightarrow Ce_3AlN \rightarrow Ce_3AlC \rightarrow Pr_3AlC$ and $AgSbTe_2 \rightarrow AgSbSe_2$ in both methods. Since there are no results available for the elastic constants, the shear modulus G, Young's modulus E, Poisson's ratio v and Lamé's coefficients (μ and λ), a comparison was performed with the $RuFe_3N$ [46]. The difference in value the elastic constants between the two methods is mainly due to the difference in methods.

The requirement of mechanical stability in this cubic structure leads to the following restrictions on the elastic constants:

$$C_{11}-C_{12} > 0,\ C_{44} > 0,\ C_{11}+2C_{12} > 0 \tag{11}$$

The ternary $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds investigated here are based on cubic structures. Our results satisfy all the criteria, and it follows that these criteria in Eq. (11) are satisfied, and it follows that these materials are stable.

3.3. Electronic structure

3.3.1. Band structure

The band structures for those compounds have been calculated at the theoretical equilibrium lattice constant by using FP-LAPW and PP-PW methods along high-symmetry directions of the first Brillouin zone are plotted in Figs. 3 and 4. Note that, there is no difference in the band structure plot for the two methods.

The conduction band minimum (CBM) is found to be mixed with the valence band maximum (VBM) along the (XX) direction for $AgSbTe_2$ and $AgSbSe_2$ from the two methods. The experimental value of the band gap for $AgSbTe_2$ is 0.71 eV, obtained by using

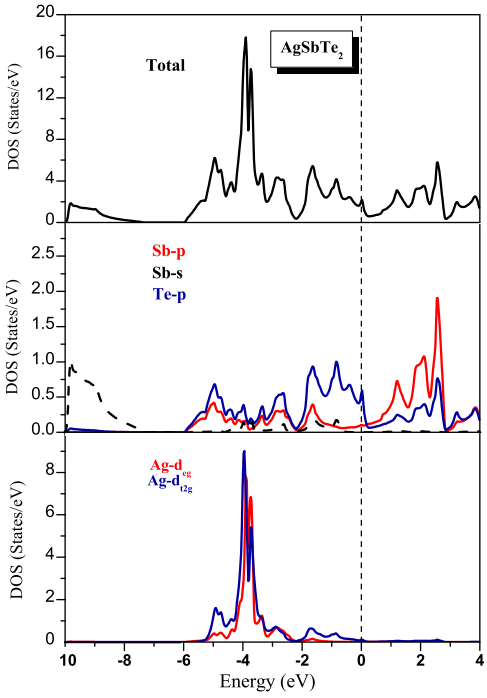


Fig. 5. Total and partial DOS of $AgSbTe_2$ compounds.

direct gap-optical measurements [47,48]. While Abdel-ghany et al. [49] found a band gap of 1.65 eV by using indirect gap-optical measurements. For $AgSbSe_2$, a band gap value of 0.091 eV and 0.34 eV was found using electrical measurements [39], but the agreement with the experiments is still not perfect. One reason of this discrepancy is that in our calculations, we have

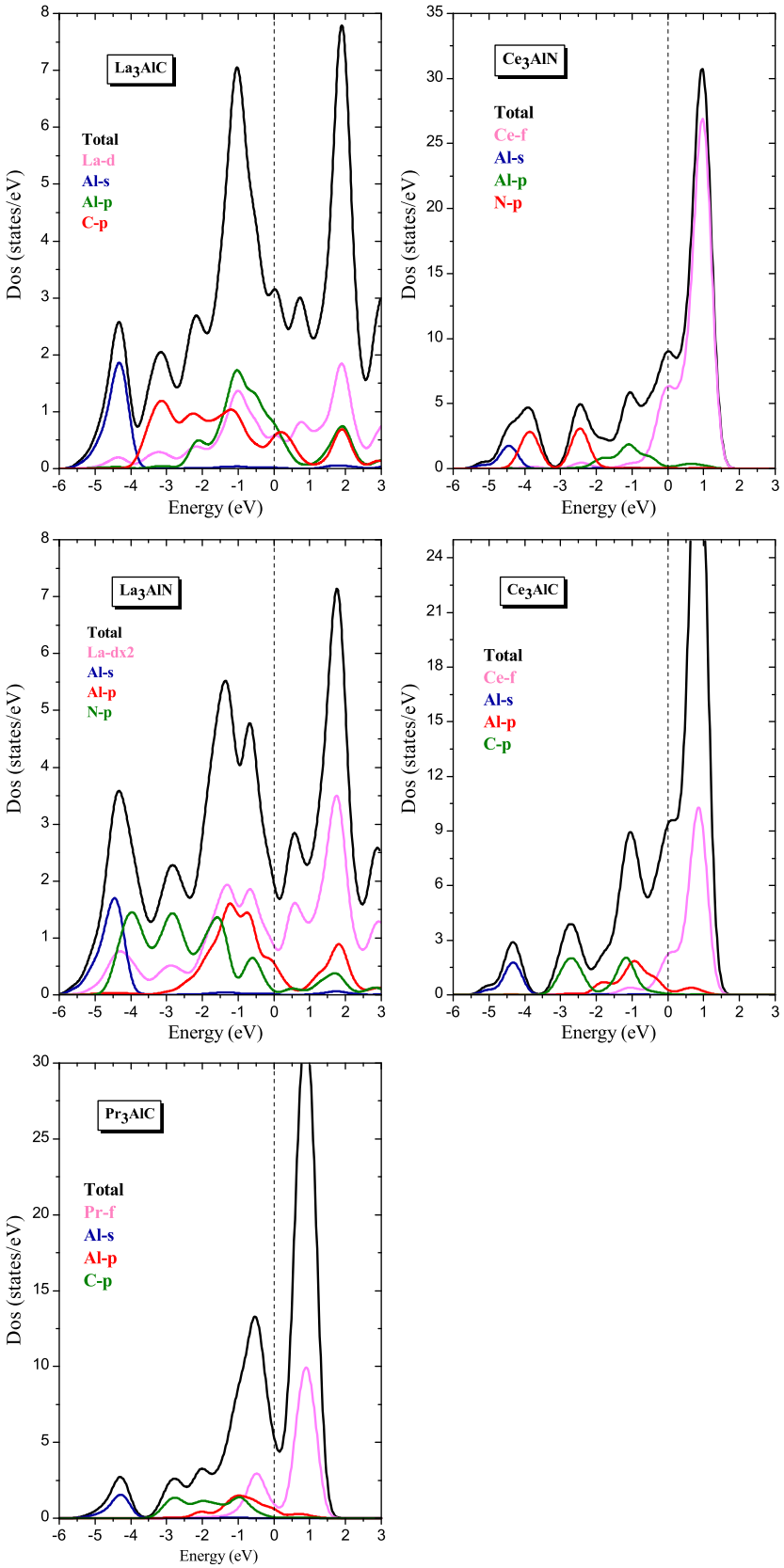


Fig. 6. Total and partial DOS of La_3AlC, La_3AlN, Pr_3AlC, Ce_3AlN and Ce_3AlC compounds.

assumed the crystal to be at $T=0$ K and thus do not include contributions from lattice vibrations that are present at room temperature measurements. On the other hand, from Fig. 4 we can see that La_3AlC, La_3AlN, Ce_3AlN and Ce_3AlC compounds have metallic behavior. In the case of Pr_3AlC phase the valence band maximum (VBM) is located at Γ point, whereas the conduction band minimum (CBM) is located at R point leads to a pseudogap of about −0.3 eV for FP-LAPW and −0.41 eV for PP-PW methods.

3.3.2. Total and partial density of states

To further elucidate the nature of the electronic band structure, we have calculated the total and the partial densities of states (DOS) of these compounds. These are displayed in Figs. 5 and 6. The density of states was presented only for $AgSbTe_2$ with the FP-LAPW method because it is similar to that of $AgSbSe_2$ and the PP-PW method with a small difference. It can be noted that the DOS of $AgSbTe_2$ can be mainly divided into three parts: the first part extending from −10 eV to −8 eV the contribution of Sb-s, the second part from −8 eV to 0 eV is of the combination of Ag (de_g and dt_{2g}) and Te-p and the third part extended from 0 eV to 4 eV, this structure originates from Sb-p states (see Fig. 5).

In the case La_3AlC, La_3AlN, Pr_3AlC, Ce_3AlN and Ce_3AlC compounds. The density of states was presented only with the FP-LAPW method because it is similar to that of the PP-PW method with a small difference, in Fig. 6. It can be noted that the DOS of La_3AlC, La_3AlN, Pr_3AlC, Ce_3AlN and Ce_3AlC compounds can be mainly divided into three parts: the first part extending from −6 eV to −4 eV is of the contribution of and Al-s states, the second part from −4 eV to 0 eV is the combination of p states of C or N Atom hybridized with Al-p orbital and the third part extended from 0 eV to 3 eV, this structure originates from La-d or f states of Ce or Pr atoms.

3.3.3. Charge density

In order to understand the nature of chemical bonding, we display, in Figs. 7 and 8, the contours of charge densities in the (1 1 0) plane for those compounds by using the FP-LAPW method. From Fig. 7, we can see that the near spherical charge distribution around the C and N atoms site are negligible and as a result the C and N atoms are fairly isolated, indicating that the bonding La–(C, N), Ce–(C, N) and Pr–C are expected to be some ionic character. On the other hand, the rare-earth (La, Ce and Pr) atoms hybridization with Al atom happens with a strong interaction between the rare-earth with Al atom. It is clear that a covalent interaction occurs between rare-earth (La, Ce and Pr) with Al atom. According to the correlation between the shear modulus, bulk modulus and

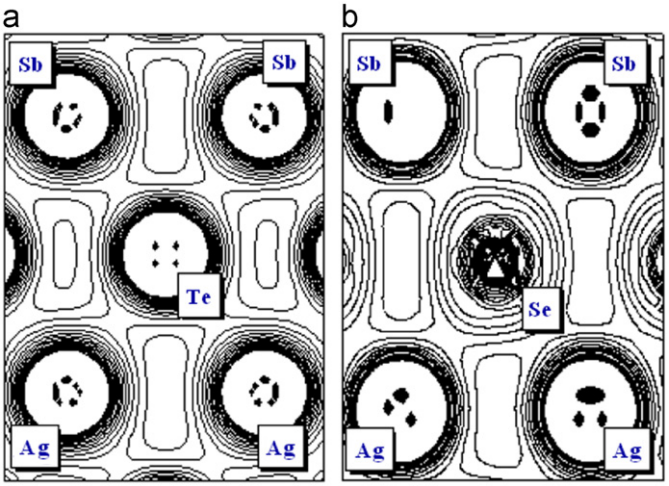


Fig. 8. Charge density distribution in the plan (1 1 0) of (a) $AgSbTe_2$, and (b) $AgSbSe_2$ compounds.

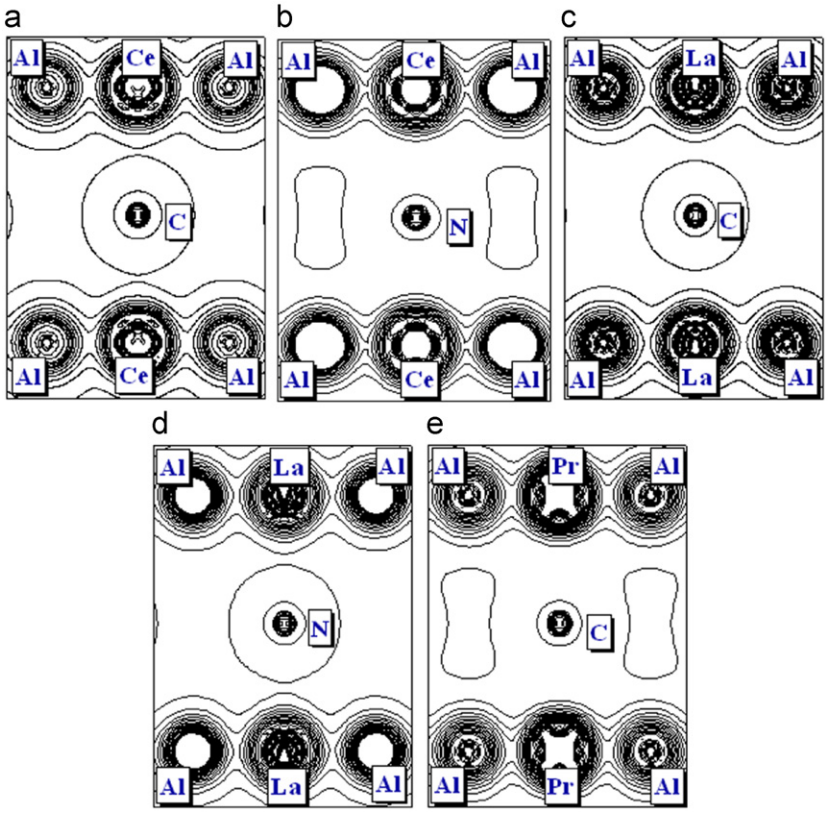


Fig. 7. Charge density distribution in the plan (1 1 0) of (a) Ce_3AlC, (b) Ce_3AlN, (c) La_3AlC, (d) La_3AlN and (e) Pr_3AlC compounds.

the hardness, it can be expected that Pr_3AlC will possess a high hardness compared to La_3AlC, La_3AlN, Ce_3AlN and Ce_3AlC compounds. The bonding character may be described as a mixture of covalent and ionic. In the case $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ compounds, the overall shape of the charge distributions suggests a partially ionic bonding in both Te–(Ag, Sb) and Se–(Ag, Sb) bonds (see Fig. 8). We can conclude that the bonding in $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ is a purely ionic character.

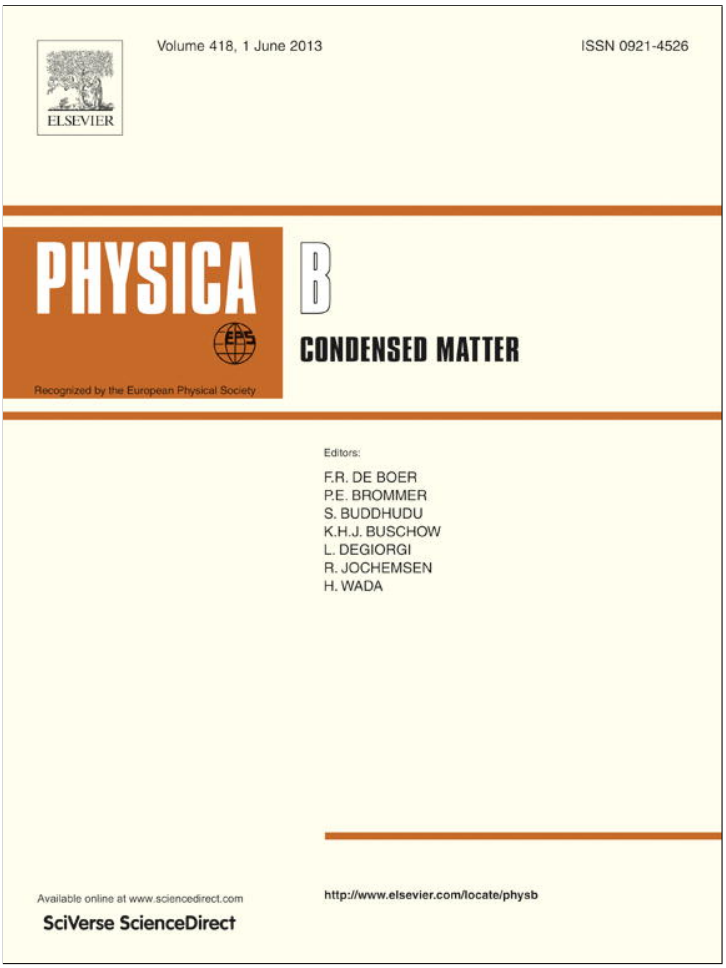
4. Conclusion

In the present work, we have used the FP-LAPW and PP-PW methods, implemented in the Wien2k and CASTEP within GGA, to obtain the structural, electronic and elastic properties of the ternary $AgSbTe_2$, $AgSbSe_2$, Pr_3AlC, Ce_3AlC, Ce_3AlN, La_3AlC and La_3AlN compounds. At $T=0$ K, the calculated lattice constants are in agreement with the experimental findings. The analysis of electronic structure showed that these compounds have a metallic character which allowed the Pr_3AlC compound to have an intermetallic behavior. We have calculated and analysis the elastic constants for these compounds, which have not been established previously theoretically and experimentally. The analysis of charge densities contours leads us to conclude that the bonding character in these compounds is a mixture between covalent–ionic and ionic nature for $AgSbSe_2$ and $AgSbTe_2$ compounds.

References

[1] C. Wood, Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459.
[2] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Science 303 (2004) 818.
[3] J. Androulakis, K.F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J.J.D. Angelo, A. Downey, T. Hogan, M.G. Kanatzidis, Adv. Mater. 18 (2006) 1170.
[4] J. Androulakis, R. Pcionek, E. Quarez, J.H. Do, H. Kong, O. Palchik, C. Uher, J.J. D'Angelo, J. Short, T. Hogan, M.G. Kanatzidis, Chem. Mater. 18 (2006) 4719.
[5] R.M. Ayral-Marin, G. Brun, M. Maurin, J.C. Tedenac, Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 27 (1990) 747.
[6] EPAPS Document No. E-PRLTAO-99-059741 for more details on the calculations, the structural properties, the energetics, the projected density of states analysis, sample preparation, and diffuse reflectance and magnetic susceptibility measurements that have not been given in the Letter. For more information on EPAPS, available from: 〈http://www.aip.org/pubservs/epaps.html〉.
[7] J.H. Wernick, K.E. Benson, Phys. Chem. Solids 3 (1957) 157.
[8] J. Feinleib, J. de Neufville, S.C. Moss, S.R. Ovshinsky, Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 254.
[9] R. Detemple, D. Wamwangi, M. Wuttig, G. Bihlmayer, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 2572.
[10] J. Tominaga, T. Kikukawa, M. Takahashi, R.T. Phillips, J. Appl. Phys. 82 (1997) 3214.
[11] W.K. Njoroge, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 90 (2001) 3816.
[12] J. Kalb, F. Spaepan, M. Wuttig, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2389.
[13] N. Nobukini, M. Takashima, T. Ohno, M. Horie, J. Appl. Phys. 78 (1995) 6980.
[14] R.S. Kumar, A. Sekar, N.V. Jaya, S. Natarajan, J, Alloys Compd. 285 (1999) 48.
[15] R.S. Kumara, A.L. Corneliusa, E. Kima, Y. Shena, S. Yoneda, Ch. Chena, M.F. Nicol, Phys. Rev. B 72 (2005) 060101(R).
[16] S. Geller, J.H. Wernick, Acta Crystallogr (1959) 46.
[17] J.G. Bednorz, K.A. Muller, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2289.
[18] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, Microelectron. J. 36 (2005) 725.
[19] C.B. Samantaray, H. Sim, H. Hwang, Physica B 351 (2004) 158.
[20] P. Baettig, C.F. Schelle, R. Lesar, U.V. Waghmare, N.A. Spaldin, Chem. Mater. 17 (2005) 1376.
[21] H. Wang, B. Wang, Q. Li, Z. Zhu, R. Wang, C.H. Woo, Phys.Rev. B 75 (2007) 245209.
[22] H.P.R. Frederikse, W.R. Thurber, W.R. Hosler, Phys. Rev. 134 (1964) A442.
[23] C.S. Koonce, M.L. Cohen, J.F. Schooley, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, Phys. Rev. 163 (1967) 380.
[24] V.E. Henrich, Rep. Prog. Phys. 48 (1985) 1481.
[25] L. Xiao-Juan, W. Zhi-Jian, H. Xian-Feng, X. Hong-Ping, J. Meng, Chem. Phys. Lett. 416 (2005) 7.
[26] D.B. Meadowcraft, P.G. Meier, A.C. Warren, Energy Convers. 12 (1972) 145.
[27] H.S. Spacil, C.S. Tedmon Jr., J. Electrochem. Soc. 116 (1969) 1618.
[28] F. Zhenbao, H. Haiquan, C. Shouxin, B. Chenglin, Solid State Commun. 148 (2008) 472.
[29] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
[30] W. Kohn, L.S. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 113.
[31] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. 1 (1994) 5564.
[32] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. vasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
[33] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
[34] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
[35] L. Klienman, D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48 (1982) 1425.
[36] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
[37] T.H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.
[38] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
[39] M. Luo, Adv. Mater. 16 (2004) 439.
[40] J.C. Schuster, J. Less-Common Met. 105 (1985) 327.
[41] T.M. Gesing, K.H. Wachtmann, W. Jeitschko, Z. Naturforsch. 52b (1997) 176.
[42] M.G. Moreno-Armenta, W.L. Pérez, N. Takeuchi, Solid State Sci. 9 (2007) 166.
[43] D.V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Solid State Sci. 12 (2010) 814.
[44] E. Deligoz, H. Ozisik, K. Colakoglu, G. Surucu, Y.O. Ciftci, J. Alloys Compd. 509 (2011) 1711.
[45] V.V. Bannikov, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Phys. Status Solidi 3 (2007) 89.
[46] E. Zhao, H. Xiang, J. Meng, Z. Wu, Chem. Phys. Lett. 449 (2007) 96.
[47] K. Wojciechowski, J. Tobola, M. Schmidt, R. Zybala, J. Phys. Chem. Solids 69 (2008) 2748. and references therein.
[48] H.A. Zayed, A.M. Ibrahim, L.I. Soliman, Vacuum 47 (1) (1996) 49.
[49] A. Abdel-ghany, S.N. El-sayed, D.M. Abdel-wahab, A.H. Abou El-Ela, N.H. Mousa, Electrical conductivity and thermoelectric power of $AgSbSe_2$, Mater. Chem. Phys. 44 (1996) 277.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

http://www.elsevier.com/authorsrights

Author's personal copy

Physica B 418 (2013) 58–64

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Physica B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/physb

Study of structural, electronic and magnetic properties of Rh_2MnX (X=Al, Ge and Sn) Heusler alloys using GGA-WC and GGA+U approaches

Saadi Berri [a,*], D. Maouche [b], M. Ibrir [c], F. Zerarga [a], L. Louail [b], Y. Medkour [d]

[a] Department of Physics, Faculty of sciences, University of Setif, Algeria
[b] Laboratory for Developing New Materials and their Characterizations, University of Setif, Algeria
[c] Department of Physics, Faculty of sciences, University of Msila, Algeria
[d] Laboratoire d'Etudes des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS), Université de Sétif, Algérie

ARTICLE INFO

Article history:
Received 8 September 2012
Received in revised form
27 February 2013
Accepted 3 March 2013
Available online 14 March 2013

Keywords:
First principle calculations
Electronic structure
Magnetic properties

ABSTRACT

We have performed first-principle calculations of the structural, electronic and magnetic properties of Rh_2MnAl, Rh_2MnGe and Rh_2MnSn Heusler alloys, using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) scheme within the GGA-WC and GGA+U. Results are given for the lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative. The total magnetic moments increase with increasing atomic number X. Also, we presented results of the band structure and the density of states. The electronic structure in the ferromagnetic configuration shows metallic character.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Heusler compounds are ternary intermetallic compounds that have the general composition X_2YZ. In this class, X and Y represent d-electron transition metals, and Z denotes an sp-electrons element [1]. In recent years, Heusler compounds have been extensively studied, motivated by their gained importance due to advancement in spintronics [2–6]. In contrast to half-metallic ferromagnets (HMFs) [7], only a few Heusler compounds (all of them with a rare earth metal at the Y position) have been successfully implemented as superconductors [8]. Pd_2YSn is the Heusler compound with the highest critical temperature (4.9 K) [9]. The coexistence of antiferromagnetism and superconductivity, demonstrating the manifoldness of the Heusler family, as reported for Pd_2YbSn [10] and Pd_2ErSn [11]. Many of the Heusler compounds have been reported to be HMFs [12,13]. In addition, several Co-based Heusler compounds have been used as electrodes in magnetic tunnel junctions [14,15]. The hexagonal compound Pd_2CeIn orders antiferromagnetically at 1.23 K [16]. De Mooij et al. [17] have reported that Pt_2GdSn and Pt_2ErSn exhibit ferromagnetic–paramagnetic behavior with $Tc=20$ K. Adachi et al. [18] have reported the effect of hydrostatic pressure on the Curie temperature of the Heusler alloys Rh_2MnX (X=Sn, Ge). Large local magnetic moments have been predicted for Rh_2MnGe [19]. Kurtulus and Dronskowski [20] have applied first principles density functional theory within the TB-LMTO-ASA and have studied the electronic structure and magnetic exchange coupling of Heusler alloys Co_2MnZ (Z=Ga, Si, Ge, Sn), Rh_2MnZ (Z=Ge, Sn, Pb), Ni_2MnSn, Cu_2MnSn and Pd_2MnSn. Pugachiva et al. [21] used the TB-LMTO-ASA method to study the electronic structure and magnetic properties of Rh_2MnZ (Z=Al, Ga, In).

Generally, Heusler compounds (X2YZ) crystallize in the cubic L*21* structure (spacegroup Fm3m), in which the lattice consists of interpenetrating fcc sublattices. The atomic coordinates, for Rh2MnX(X=Al, Ge, Sn) are listed in Table1. Our paper is organized as follows. The theoretical background is presented in Section 2. Results and discussion are presented in Section 3. A summary of the results is given in Section 4.

2. Method of calculations

We have carried out first principles calculations [22,23] with both full potential and linear augmented plane wave (FP-LAPW) methods [24] as implemented in the WIEN2k code [25]. The exchange-correlation effects were described with the parameterization of the generalized gradient approximation (GGA) by Wu and Cohen (GGA-WC) [26] and GGA+U [27]. In the calculations reported here, we use a parameter $R_{mt}K_{max}=9$, which determines the matrix size (convergence), where K_{max} is the plane wave cut-off and R_{mt} is the smallest of all atomic sphere radii. We have chosen the muffin-tin radii (MT) for Al, Mn, Ge, Rh and Sn to be 2,

* Corresponding author. Tel.: +213 95 115576; fax: +213 36 92 72 10.
E-mail address: berrisaadi12@yahoo.fr (S. Berri).

0921-4526/$ - see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2013.03.002

Author's personal copy

Table 1
Atomic coordinates for Rh_2MnX(X=Al, Ge, Sn) compounds within the L2*1* structure.

	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	8c (1/4,1/4,1/4)
Rh_2MnAl	Al	Mn	Rh
Rh_2MnGe	Ge	Mn	Rh
Rh_2MnSn	Mn	Sn	Rh

2.1, 2.2, 2.3 and 2.4 a.u respectively. Within these spheres, the charge density and potential are expanded in terms of crystal harmonics up to angular momenta $L=10$, and a plane wave expansion has been used in the interstitial region. $G_{max}=14$, where G_{max} is defined as the magnitude of largest vector in charge density Fourier expansion. The Monkhorst–Pack special k-point scheme with a 1500 special k-points in the Brillouin zone for Rh_2MnAl, Rh_2MnGe and Rh_2MnSn compounds [28]. The convergence criteria for the total energy and force have been taken as 10^{-5} eV and 10^{-4} eV/Å, respectively. In the GGA+U calculations, the effective parameter $U_{eff}=U-J$, where U is the Hubbard parameter and J *is* the exchange parameter. We have used $U=7.07$ eV, and $J=0.0$ eV.

3. Results and discussion

We have calculated the total energy as a function of lattice constant of Rh_2MnX compounds for the ferromagnetic (FM) state. The plot of calculated total energies versus reduced volume of these compounds is given in Fig.1. the total energies versus changed volumes have been fitted to Murnaghan's equation of state [29] in order to determine the ground state properties, such as equilibrium lattice constant a, bulk modulus B and its pressure derivative B'. The calculated structural parameters of these compounds are reported in Table 2. Our result for the lattice parameters are in good agreement with experimental data [18,30–33] and previous theoretical calculations [33,34]. Based on the experimental data, the equilibrium lattice constants for Rh_2MnSn and Rh_2MnGe are best described by GGA-WC, compared with the GGA+U method. To our knowledge there are no experimental data or theoretical calculations on the bulk modulus and its pressure derivative of these compounds. For comparison purpose, we also include in Table 2 the bulk modulus data for Fe_2Mn(Al, Ge) [35] and Co_2CrBi [36].

The calculated spin-polarized band structures of Rh_2MnX (X=Al, Ge and Sn) compounds, at the theoretical equilibrium lattice constant, along high-symmetry directions of the first Brillouin zone are displayed in Fig. 2 within the GGA-WC and GGA+U approaches. One can observe the absence of a gap at Fermi level, for Rh_2MnX (X=Al, Ge and Sn) compounds, which confirms the metallic behavior found for both the GGA-WC and GGA+U approaches. On the other hand, using the GGA+U method, the band structures for the minority electrons are similar for all compounds under study, and they are very close to the structure reported for Mn_2CoB in Ref [37].

The total and partial densities of states are shown in Figs. 3 and 4, in which the spin-up and spin-down sub- bands are plotted with black and red lines, respectively. The Fermi level is set at 0 eV. Fig. 3 shows the total density of states (TDOS) as a function of energy for the lattice constant of the Rh_2MnX compound. To illustrate the nature of the electronic band structures, we have plotted the partial density of states (DOS) of Rh eg and t2g, X-s, Mn eg and t2g for both spin-up and spin-down sub-bands in Fig. 4. Our results reveal that the band structures can be divided into three parts:(1) from −6.0 eV to 1.0 eV, which represents the

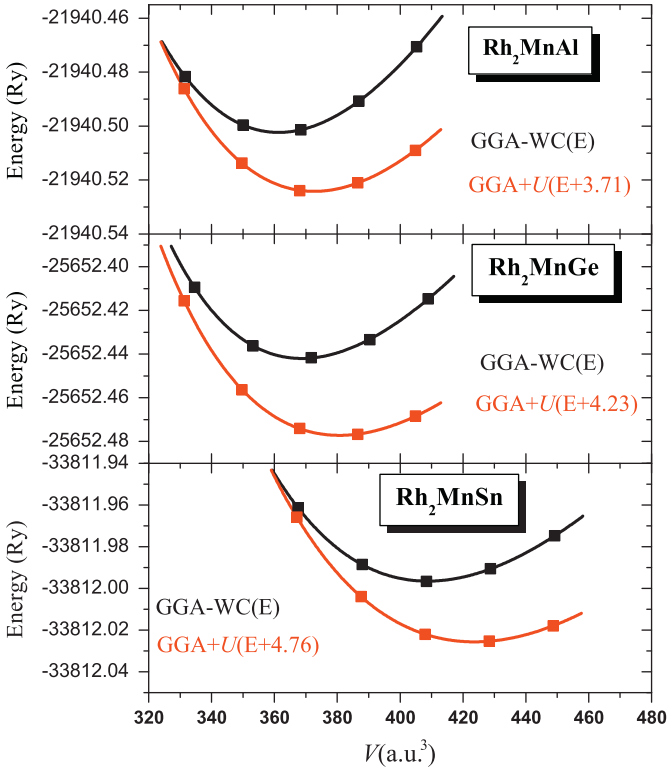


Fig. 1. Variation of total energies as a function of the unit-cell volume of Rh_2MnX (X=Al, Ge and Sn).

contribution of the majority spin of the eg and t2g orbitals of Mn atoms hybridized with Rh eg and t2g states, (2) from 1.0 to 3.0 eV, where the eg and t2g orbitals of Mn atoms create fully unoccupied bands (the exchange-splitting between the spin-up and spin-down sub-bands of the Mn eg and t2g states, that are the main contributor in the magnetic moment of these compounds) and (3) from 3.0 and till 7.0 eV,were s states of X atoms contribute to the majority and minority spin states.

The calculated total and atom-resolved magnetic moments, using GGA-WC and GGA+U, of these compounds, are summarized

Table 2
Lattice constant a(Å), bulk modulus B (in GPa), pressure derivative of bulk modulus. B' for Rh_2MnAl, Rh_2MnGe and Rh_2MnSn compounds.

compound		(GGA-WC)	GGA+U	Expt.	Previous
Rh_2MnAl	a	5.98	6.04	6.022 [30]	–
	B	213.01	189.85	–	–
	B'	4.30	5.16	–	–
Fe_2MnAl [35]	B	209	–	–	–
Co_2CrBi [36]	B	132.7	–	–	–
	B'	5.20	–	–	–
Rh_2MnGe	a	6.02	6.09	6.03 [18]	6.102 [34]
		–	–	6.044 [31]	–
		–	–	5.992 [32]	–
		–	–	5.993 [33]	–
	B	234.89	195.56	–	–
	B'	6.63	6.49	–	–
Fe_2MnGe [35]	B	217.6	–	–	–
Rh_2MnSn	a	6.23	6.31	6.24 [18]	6.239 [34]
		–	–	6.232 [30]	–
		–	–	6.252 [33]	–
	B	195.55	171.82	–	–
	B'	5.55	5.20	–	–

Author's personal copy

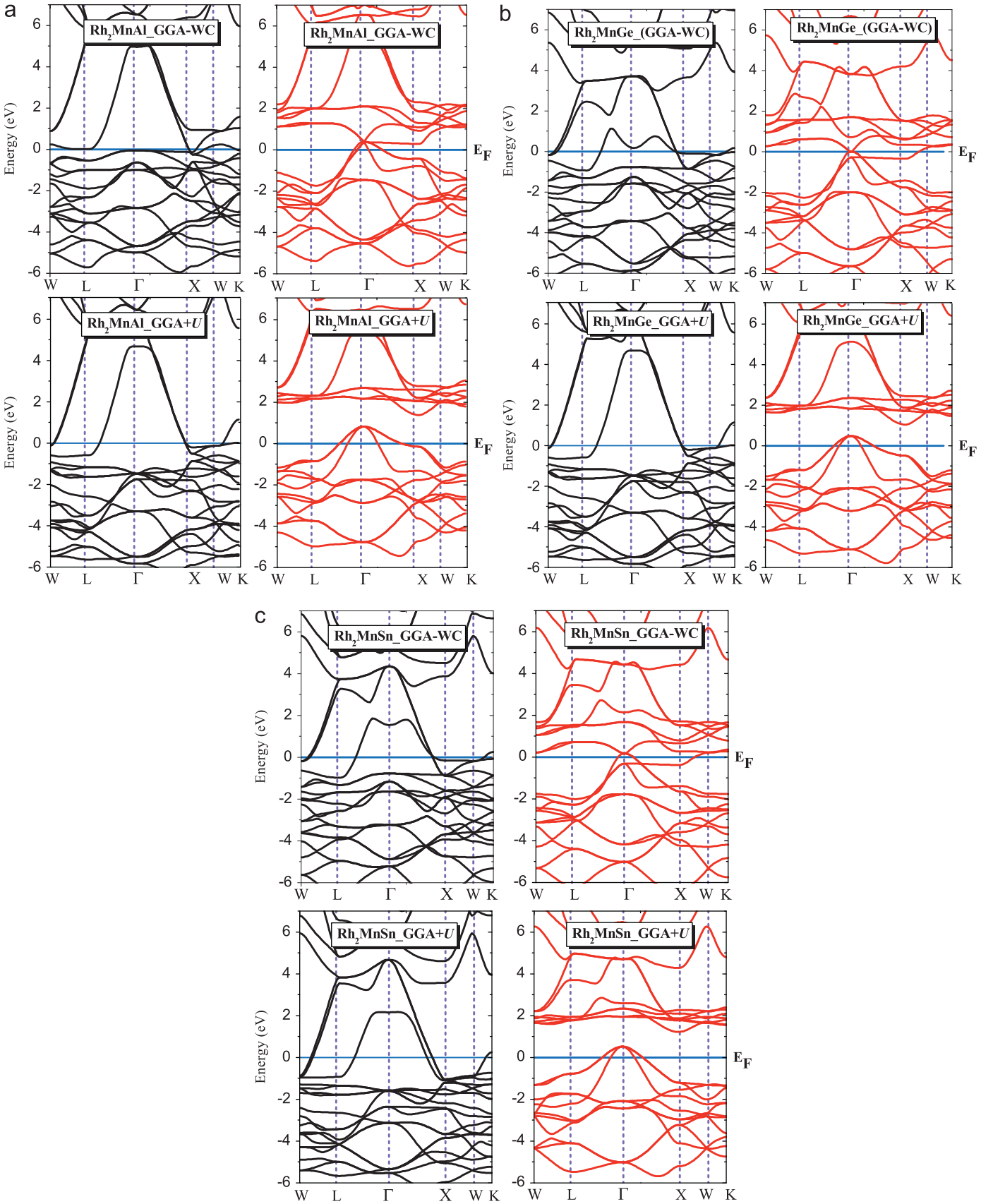


Fig. 2. Up- and down-spin band structures for (a) Rh_2MnAl, (b) Rh_2MnGe and (c) Rh_2MnSn along the high-symmetry axes of the Brillouin zone.

Author's personal copy

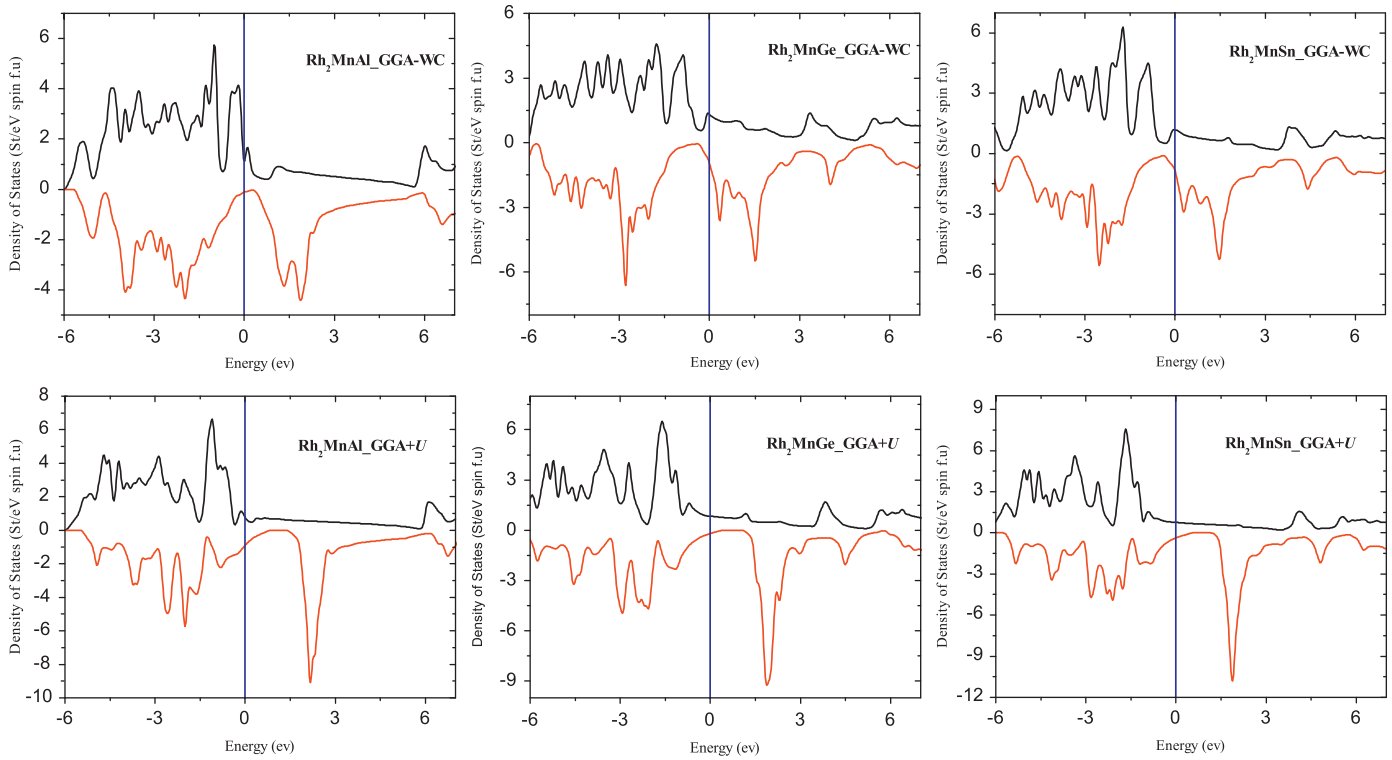


Fig. 3. Total density of states (TDOS) of Rh_2MnX (X=Al, Ge and Sn) compounds.

Table 3
Calculated total and partial magnetic moments (in μ_B) for Rh_2MnAl, Rh_2MnGe. and Rh_2MnSn compounds.

Compound		Interstitial region	X	Rh	Mn	Total magnetic moment
Rh_2MnAl	GGA-WC	−0.01	−0.03	0.34	3.40	4.04
	GGA+U	−0.27	−0.13	0.74	3.50	4.58
	Previous [38]	–	−0.04	0.32	3.38	4.00
Rh_2MnGe	GGA-WC	0.07	0.01	0.45	3.70	4.68
	GGA+U	−0.23	−0.11	0.93	3.542	5.05
	Exp. [33]	–	0.007	0.37	3.61	4.36
	Previous [20]	–	–	0.42	3.67	4.49
	Previous [34]	–	0.004	0.39	3.69	4.47
	Previous [38]	–	0.01	0.42	3.67	4.52
Rh_2MnSn	GGA-WC	0.04	−0.01	0.43	3.81	4.72
	GGA+U	−0.28	−0.10	0.93	3.69	5.18
	Exp. [33]	–	−0.01	0.38	3.77	4.51
	Previous [20]	–	–	0.45	3.69	4.58
	Previous [34]	–	−0.01	0.38	3.77	4.51
	Previous [38]	–	−0.01	0.39	3.83	4.60

in Table 3. The present study shows that the total magnetic moment of the studied compounds varies from 4.04 to 5.18 μ_B. Our results for the magnetic moments of Rh_2MnX compounds are in good agreement with previous theoretical and experimental data [20,33,34,38]. The results obtained with the GGA-WC method are in better agreement with the experimental data compared to those calculated by the GGA+U method. When we use the U-Hubbard term, the magnetic moment increases significantly. The magnetic moments of the Mn atoms (Table 3) are in agreement with the available experimental and theoretical data [20,33,34,38], the partial magnetic moments of the Rh atoms are very small.

In Fig. 5, we present detailed information on the atomic and total magnetic moments for the range of pressures up to 25.0 GPa. We observe a linear decrease of the total magnetic moments versus increasing pressures with different rates. The dependence of the Mn magnetic moments on pressure is well represented by a linear function with a negative slope. The calculated magnetic moments of the Rh atoms decrease with increasing pressures, while the magnetic moments of the X atoms increase with pressure. For the Rh_2MnX alloys, most of the total magnetic moment arises from Mn and Rh atoms, as expected, because aluminum, germanium and tin atoms do not carry a magnetic moment.

4. Conclusions

Using FP-LAPW methods as implemented in the Wien2k within (GGA-WC) and GGA+U approaches, we have calculated and

Author's personal copy

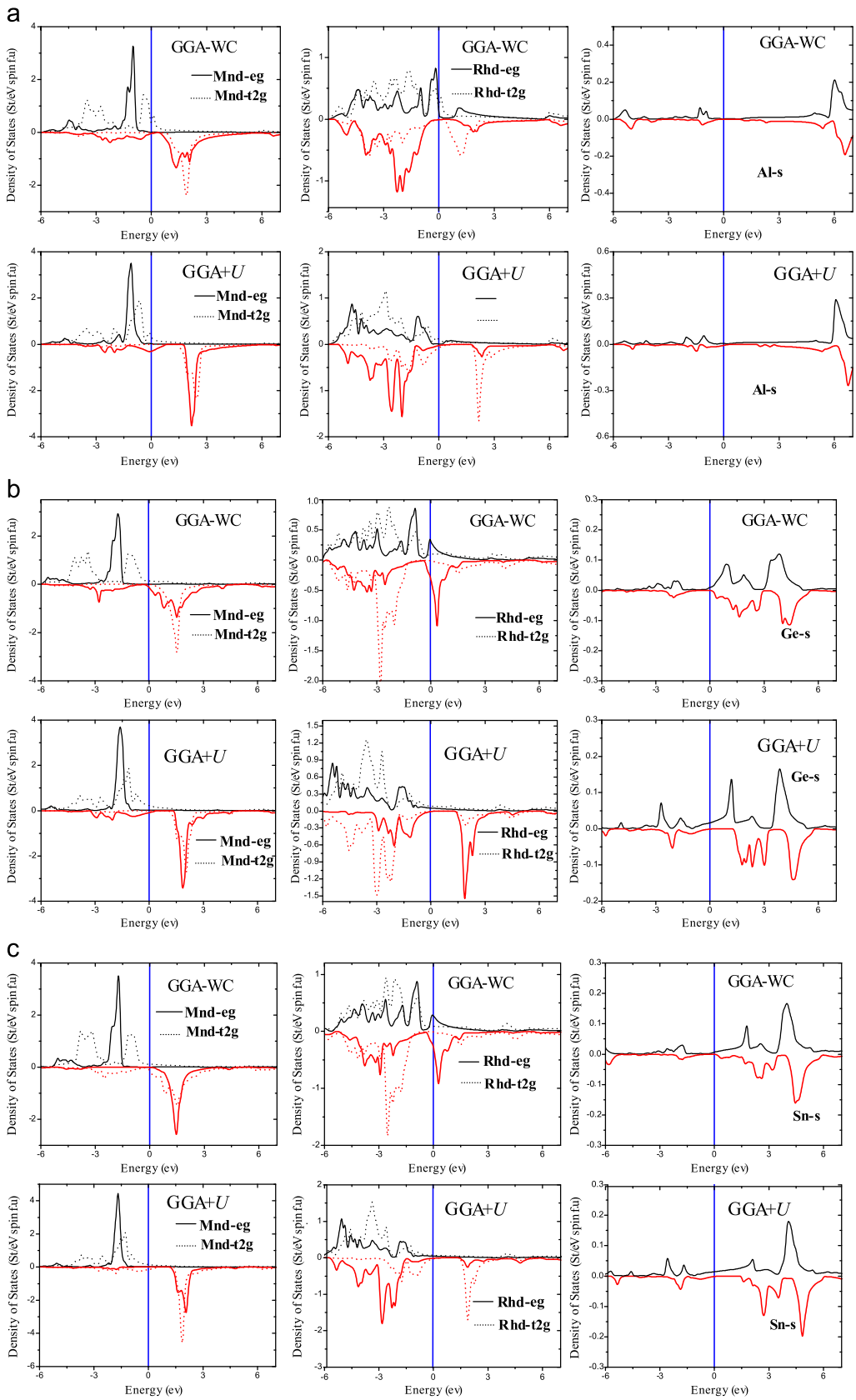


Fig. 4. Spin-polarized partial DOS of: (a) Rh_2MnAl, (b) Rh_2MnGe and (c) Rh_2MnSn compounds.

analyzed the structural, electronic and magnetic properties of Rh_2MnAl, Rh_2MnGe and Rh_2MnSn Heusler alloys. The electronic structure of the ferromagnetic configuration for Rh_2MnX Heusler alloys has metallic character. The calculated lattice constants are in good agreement with experimental data. For these compounds, the magnetic moments are predominantly due to the Mn-3d and

Author's personal copy

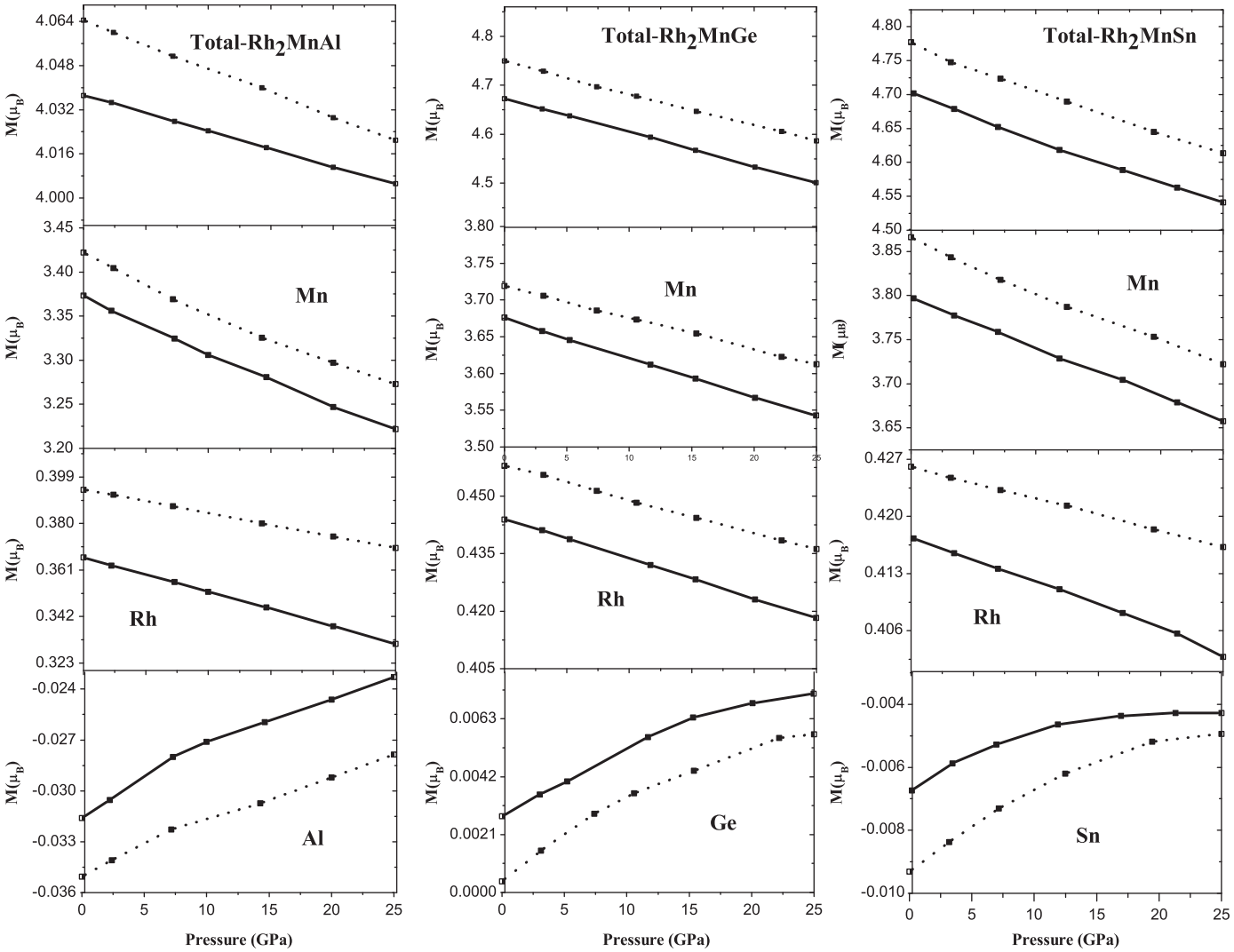


Fig. 5. Pressure dependence of the magnetic moments in Rh_2MnX Heusler alloys, GGA-WC(solid line) and GGA+U (dashed line).

Rh-4d electrons. Our calculations show that Rh_2MnX alloys are candidate materials for future spintronic applications.

References

[1] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in: H.P.J. Wijn (Ed.), Magnetic Alloy and Compounds of d-Elements with Main Group Elements (Landolt-Börnstein New Series Group III), vol. 19c, Springer, Berlin, 1988, p 75.K.R.A. Ziebeck, K.-U. Neuman, in: H.P.J. Wijn (Ed.), Magnetic Properties of Metals (Landolt-Börnstein New Series Group III), vol. 32, Springer, Berlin, 2001, p 64.

[2] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, Science 294 (2001) 1488.

[3] G.A. Prinz, Science 282 (1998) 1660.

[4] Y. Ohno, D.K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, Nature 402 (1999) 790.

[5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, Science 287 (2000) 1019.

[6] J.H. Park, E. Voscovo, H.J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesh, Nature 392 (1998) 794.

[7] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 2024.

[8] M. Ishikawa, J.L. Jorda, A. Junod, Superconductivity in d- and f-band metals. In: Proc. 4th conf. W. Buckel, W. Weber, (Eds.), Kernforschungszentrum Karlsruhe, Germany, 1982, pp. 141–144.

[9] J.H. Wernick, G.W. Hull, J.E. Bernardini, J.V. Waszczak, Mater. Lett. 2 (1983) 90.

[10] H.A. Kierstead, B.D. Dunlap, S.K. Malik, A.M. Umarji, G.K. Shenoy, Phys. Rev. B 32 (1985) 135.

[11] R.N. Shelton, L.S. Hausermann-Berg, M.J. Johnson, P. Klavins, H.D. Yang., Phys. Rev. B 34 (1986) 199.

[12] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1507.

[13] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 668.

[14] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 012508.

[15] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 252508.

[16] A.D. Bianchi, E. Felder, A. Schilling, M.A. Chernikov, F. Hulliger, H.R. Ott, Z. Phys. B 99 (1995) 69.

[17] D.B. de Mooij, K.H.J. Buschow, J. Less-Common Met. 102 (1984) 113.

[18] Y. Adachi, H. Morita, T. Kanomata, A. Sato, H. Yoshida, T. Kaneko, H. Nishihara, J. Alloys Compd. 383 (2004) 37.

[19] P. Klaer, M. Kallmayer, H.J. Elmers, L. Basit, J. Thöne, S. Chadov, C. Felser, J. Phys. D 42 (2009) 084001.

[20] Y. Kurtulus, R. Dronskowski, Phys. Rev. B 71 (2005) 014425.

[21] M. Pugacheva, A. Szajek, A. Jezierski, Acta Phys. Slovaca 46 (1996) 133.

[22] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.

[23] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.

[24] J.C. Slater, Adv. Quantum Chem. 1 (1964) 5564.

[25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001.

[26] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.

[27] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.

[28] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

[29] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.

[30] H. Masumoto, K. Watanabe, J. Phys. Soc. Jpn. 32, 1972, 281–281.

[31] K.H.J. Buschow, P.G. van Engen, R. Jongebreur, J. Magn. Magn. Mater. 38 (1983) 1.

Author's personal copy

[32] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Alloys and compounds of d-elements with main group elements Part 2, in: H.R.J. Wijn (Ed.), Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol. 19/c, Springer, Berlin, 1988, pp. 75–184.
[33] J.C. Suits, Phys. Rev. B 14 (1976) 4131.
[34] M. Pugacheva, A. Jezierski, J. Magn. Magn. Mater. 151 (1995) 202.
[35] S.M. Azar, A. Hamad, J.M. Khalifeh, J. Magn. Magn. Mater. 324 (2012) 1776.
[36] G. Ökhan, G. Ökoğlu, Physica B 405 (2010) 2162.
[37] M. Pugaczowa-Michalska, Intermetallics 24 (2012) 128.
[38] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic and magnetic properties of Cu_2GdIn, Ag_2GdIn and Au_2GdIn. The aim of this project is the investigation of physical properties such as the equilibrium lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative of bulk modulus, density of state, band strucuure, elastic constants Cij and the magnetic moment. We have used the FP-LAPW method. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of Cu_2GdIn and Au_2GdIn are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant, bulk modulus, volume expansion coefficient, heat capacities and Debye temperature with pressure and temperature in the ranges of 0–25 GPa and 0–1400 K.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales, électronique, élastique et magnétique des Cu_2GdIn, Ag_2GdIn et Au_2GdIn. Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que le pas de réseau à l'équilibre, le module de compressibilité, la densité d'état, la structure de bande électronique**,** constant elastique, le moment magnetique. La méthode de calcul utilisée c'est FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les propriétés thermodynamiques ont été calculées par le programme *GIBBS*, basé sur les données E-V comme les seuls données d'entrée. L'effet de la température (jusqu'à 1400 K) pour différentes valeurs de pressions sur le module de compression, l'expansion du volume, les capacités calorifiques et la température *Debye* a été discuté.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الالكترونية، خصائص المرونة و الخصائص المغناطيسية للمركبات Cu_2GdIn، Ag_2GdIn و Au_2GdIn. الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية مثل ثابت التوازن، كثافة الحالات، بنية عصابات، ثوابت المرونة و العزم المغناطيسي. الطريقة المستخدمة هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل المدمجة في برنامج WIEN2K و ذلك في إطار نظرية دالية الكثافة. تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام النموذج شبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس، وتحديد حجم الخلية الأولية، معامل الانضغاطية، درجة ديباي، السعة الحرارية بثبوت الحجم و الضغط و معامل التمدد في درجات الحرارة الأقل من 1400K وفي قيم مختلفة للضغط.