



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة محمد الحميد بن باديس - مستغانم  
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem  
فakلة العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : D /GPM/2022

**THÈSE**  
Présentée pour obtenir le  
**DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES**

En

**Génie des procédés**  
**Spécialité : Génie des procédés des matériaux**  
**Par**

**M<sup>lle</sup> HAMMOU MANSOURIA**

*Etude des propriétés structurales, thermoélectriques,  
thermodynamiques et mécaniques des composés Heuslers*

**Soutenue le 14 / 07 / 2022 devant le jury composé de :**

<b>Président :</b>	Chouaih AEK	<b>Grade</b> Professeur	<b>U - Mostaganem</b>
<b>Examineur :</b>	Bentata Samir	<b>Grade</b> Professeur	<b>U - Mascara</b>
<b>Examineur :</b>	Abbar Boucif	<b>Grade</b> Professeur	<b>U - Sidi Bel Abbés</b>
<b>Examineur :</b>	Madouri Djamel	<b>Grade</b> Professeur	<b>U - Oran</b>
<b>Encadrante :</b>	Bendahma Fatima	<b>Grade</b> MCA	<b>U - Mostaganem</b>
<b>Co-encadrant :</b>	Aziz Zoubir	<b>Grade</b> Professeur	<b>U - Mostaganem</b>

**Année Universitaire : 2021 / 2022**

## Remerciements



*Ce travail a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Mes vifs et chaleureux remerciements vont à ma directrice de thèse docteur **Bendahma Fatima**, pour la confiance qu'elle m'a témoignée tout au long de ma thèse ce qui m'a permis d'acquérir une certaine autonomie, ainsi que pour sa disponibilité et le suivi constant de ce travail.*

*Je remercie très particulièrement, professeur **Aziz Zoubir** pour son aide et ses précieux conseils. Je tiens à remercier chaleureusement le professeur **Benderdouche Noureddine** pour son intervention qui a largement influencé le dénouement d'une situation fort délicate pour moi.*

*J'exprime également mes remerciements à monsieur **Chouaih Abdelkader**, professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de soutenance. Mes vifs remerciements s'adressent aux Professeurs **Bentata Samir**, **Abbar Boucif** et **Madouri Djamel** d'avoir accepté d'examiner mon travail de recherche.*

*Enfin j'adresse un grand merci aux enseignantes **Terkhi Sabria** et **Sefir Yamina** pour leurs aides et les discussions qui m'ont beaucoup aidé pour bien maîtriser le code *Wien2k*.*

## Dédicaces



*Je dédie ce travail*

*A mes chers parents pour l'éducation qu'ils m'ont  
prodiguée ; avec tous les moyens et au prix de tous les  
sacrifices qu'ils ont consenti à mon égard, pour le sens du  
devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance.*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin*

*où de près à réaliser ce travail.*

*"La chose la plus belle qui soit est le mystère de l'Univers, berceau de l'art et de  
la science"*

*Albert Einstein*

## Résumé

Nous avons réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes à potentiel complet linéarisé augmenté (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques, thermodynamiques et mécaniques des alliages demi-Heuslers RbYC (Y = V, Cr et Mn). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant les approximations du gradient généralisée (GGA-PBE96) et l'approche de Becke – Johnson modifié (mBJ). Pour confirmer la stabilité de ces composés, des constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte – déformation.

Le programme de Gibbs qui se base sur le modèle quasi-harmonique de Debye, a été utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques. En plus, la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code Boltz-TraP est utilisée pour étudier les propriétés thermoélectriques (TE). Les résultats obtenus montrent que les trois composés sont ferromagnétiques demi-métalliques, ductiles et anisotropes. L'étude des propriétés thermiques à différentes températures et pressions montrent la stabilité thermodynamique des trois matériaux. Finalement, les valeurs élevées des facteurs de mérite des composés demi-Heusler étudiés donnent un choix évident pour des applications thermoélectriques.

**Mots-clés:** Heusler, demi-métallique, WIEN2k, (GGA-PBE96), mBJ, spintronique, applications thermoélectriques.

## **Abstract**

We performed a theoretical calculation using the Linearized Full Potential Plane Wave Method (FP-LAPW) based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the WIEN2k code, to determine structural, electronic, thermoelectric, thermodynamic and mechanical properties of half-Heuslers RbYC alloys (Y = V, Cr and Mn). The exchange and correlation potential was treated using the following approximations: the generalized gradient approximation (GGA-PBE96) and the modified Becke - Johnson approach (mBJ). To confirm the stability of this compound, the elastic constants ( $C_{ij}$ ) are calculated using the stress - strain method. Gibbs' program, which is based on Debye's quasi-harmonic model, was used to estimate thermodynamic properties. In addition, Boltzmann's semi-classical theory implemented in the Boltz-TraP code is used to study thermoelectric properties (TE). The results obtained show that the three compounds are semi-metallic ferromagnetic, ductile and anisotropic. The thermal properties study at different temperatures and pressures shows the thermodynamic stability of the three materials. Finally, the high values of figure of merit possessed by our Half-Heusler compounds give an obvious choice for thermoelectric applications.

**Keywords:** Heusler, Half metallic (HM), WIEN2k, (GGA-PBE96), mBJ, spintronic and thermoelectric applications.

## ملخص

أجرينا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الموجة المستوية الكاملة المحتملة الخطية (FP-LAPW) استنادًا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في رمز WIEN2k، لتحديد الخصائص الهيكلية، الكهربائية، الحرارية والديناميكا الحرارية والميكانيكية لسبائك نصف هيسلر RbYC (Cr Mn) Y = V. تمت معالجة إمكانات التبادل والارتباط باستخدام التقريبات التالية: تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE96) ونهج Becke-Johnson المعدل (mBJ). لتأكيد ثبات هذا المركب، يتم حساب الثوابت المرنة (Cij) باستخدام طريقة الإجهاد والانفعال. تم استخدام برنامج جيبس، الذي يعتمد على نموذج ديبياي شبه التوافقي، لتقدير الخصائص الديناميكية الحرارية. بالإضافة إلى ذلك، يتم استخدام نظرية Boltzmann شبه الكلاسيكية المطبقة في كود Boltz-TraP لدراسة الخصائص الكهروحرارية (TE). بينت النتائج المتحصل عليها أن المركبات الثلاثة عبارة عن مركبات حديدية مغناطيسية شبه معدنية، مطيلة ومنباينة الخواص. توضح دراسة الخصائص الحرارية عند درجات حرارة وضغوط مختلفة الثبات الديناميكي الحراري للمواد الثلاثة. أخيرًا، تعطي القيم العالية لعوامل الجدارة التي تمتلكها مركباتنا خيارًا واضحًا للتطبيقات الكهروحرارية.

**الكلمات المفتاحية:** Heusler، شبه المعدنية، WIEN2k، (GGA-PBE96)، mBJ، الإلكترونيات والتطبيقات الكهروحرارية.

# Sommaire

Remerciements .....	i
Dédicaces .....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	vi
Liste des figures.....	x
Liste des tableaux.....	xii
Nomenclature .....	xiii
Introduction générale.....	1
Références.....	3

## *Chapitre I*

### *Magnétisme et alliages Heusler*

I.1 Introduction.....	5
I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques.....	5
I.2.1 Electronique de spin (Spintronique) .....	5
I.2.2 Origine du magnétisme.....	5
I.2.3 Matériaux demi-métalliques .....	6
I.3 Alliages Heusler.....	8
I.3.1 Généralités sur les Alliages Heusler .....	8
I.3.2 Nomenclature des alliages Heuslers .....	9
I.3.2.1 Alliages Heusler (Full-Heusler).....	9
I.3.2.2 Alliages demi-Heuslers (Half-Heusler).....	12
I.3.3 Synthèse des alliages Heusler.....	15
I.3.4 Effet de spin dans les alliages Heusler.....	16
I.3.4.1 Magnétorésistance géante (MRG) .....	16

I.3.4.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT) .....	17
I.3.5 Effet thermodynamique dans les alliages Heusler .....	18
I.3.6 Effet thermoélectrique dans les alliages Heusler.....	18
I.4 Conclusion.....	19
Références.....	20

## *Chapitre II*

### *Méthodes de calcul*

II.1 Introduction .....	25
II.2 Equation de Schrödinger .....	25
II.3 Approximations relatives à la résolution de l'équation de Schrödinger .....	26
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	26
II.3.2 Approximation de Hartree .....	27
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	28
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	30
II.4.1 Densité électronique .....	30
II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn.....	31
II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn.....	31
II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn.....	32
II.4.3 Equations de Kohn et Sham .....	33
II. 5 Traitement d'échange-corrélation .....	36
II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA .....	37
II.5.2 Approximation des Gradients Généralisée GGA .....	37
II.5.3 Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin .....	38
II.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	38
II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées.....	40
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	41
II.6.2 Principe de la méthode LAPW .....	43

II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW .....	44
II.7 Outil de calcul -Code Wien2K.....	44
II.8 Logiciel BoltzTraP2.....	47
II.8.1 Fondement de la théorie semi-classique de transport .....	47
II.8.2 Coefficients de transport.....	48
II.9 Conclusion .....	50
Références.....	51

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

III.1 Introduction.....	55
III.2 Détails et techniques de calcul .....	55
III.3 Propriétés structurales .....	56
III.3.1 Énergies totales et paramètres structuraux.....	56
III.4 Propriétés élastiques .....	59
III.4.1 Coefficients élastiques et critères de stabilité .....	59
III.5 Propriétés électroniques .....	60
III.5.1 Structure de bande.....	61
III.5.2 Densité d'état électronique.....	62
III.6 Propriétés magnétiques .....	68
III.6.1 Influence de la déformation uniforme et de la déformation tétragonale sur les propriétés magnétiques et demi-métalliques.....	69
III.7 Propriétés thermodynamiques.....	72
III.7.1 Module de compressibilité (B) .....	73
III.7.2 Chaleur spécifique à volume constant (Cv) .....	73
III.7.3 Température de Debye ( $\theta_D$ ).....	76
III.7.4 Coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ).....	76
III.8 Propriétés thermoélectriques .....	79
III.8.1 Effet Seebeck .....	79
III.8.2 Effet Peltier.....	79

<b>III.8.3 Effet Thomson .....</b>	<b>79</b>
<b>III.8.4 Performance d'un matériau thermoélectrique.....</b>	<b>80</b>
<b>III.8.5 Applications des matériaux thermoélectriques .....</b>	<b>80</b>
<b>III.8.5.1 Mode de génération d'électricité .....</b>	<b>80</b>
<b>III.8.5.2 Mode de dégagement d'énergie (Réfrigération).....</b>	<b>81</b>
<b>III.8.6 Résultats et discussion .....</b>	<b>82</b>
<b>III.8.6.1 Coefficient de Seebeck (S) .....</b>	<b>82</b>
<b>III.8.6.2 Conductivité électrique (<math>\sigma/\tau</math>).....</b>	<b>82</b>
<b>III.8.6.3 Conductivité thermique (<math>K/\tau</math>) .....</b>	<b>85</b>
<b>III.8.6.4 Facteur de mérite (ZT) .....</b>	<b>85</b>
<b>III.9 Conclusion .....</b>	<b>88</b>
<b>Références.....</b>	<b>89</b>
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>92</b>

# LISTE DES FIGURES

Figure N°	Titre de la figure	Page
I.1	Différents ordres magnétiques de la matière : a) ferromagnétisme, b) antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme	6
I.2	Illustration schématique de la densité d'état	7
I.3	Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.	8
I.4	Principales combinaisons de formation d'alliages Heusler.	9
I.5	Structure CsCl (a) et structure Heusler décalée de (1/4,1/4,1/4) (b).	10
I.6	Types de désordre dans la structure Heusler : (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF <sub>3</sub> , (c) désordre de type tungstène et (d) désordre de type NaTl tungstène.	11
I.7	Structure rock salt (a), Structure zinc blende (b) et leurs relations avec les structures Semi Heusler (c) et Heusler (d).	12
I.8	Types de désordre dans la structure demi-Heusler : (a) désordre de type CaF <sub>2</sub> , (b) désordre de type BiF <sub>3</sub> , (c) désordre de type Cu <sub>2</sub> MnAl, et (d) désordre de type CsCl.	14
I.9	Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.	15
I.10	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).	16
I.11	Principe de fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (TMR).	17
II.1	Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.	36
II.2	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en régions.	41
II.3	Organigramme du code WIEN2K.	46
III.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de RbYC (Y=V, Cr et Mn).	57
III.2	Structure des bandes d'énergie.	61
III.3	Structure de bande du RbVC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.	63
III.4	Structure de bande du RbCrC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.	64
III.5	Structure de bande du RbMnC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.	65
III.6	Densité des états totale et partielle de RbVC calculée par GGA-PBE et mBJ.	66

<b>III.7</b>	Densité des états totale et partielle de RbCrC calculée par GGA-PBE et mBJ.	<b>67</b>
<b>III.8</b>	Densités des états totale et partielle de RbMnC calculée par GGA-PBE et mBJ.	<b>67</b>
<b>III.9</b>	Moments magnétiques de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction du paramètre de maille.	<b>70</b>
<b>III.10</b>	Moments magnétiques de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction du rapport $c / a$ .	<b>71</b>
<b>III.11</b>	Evolution du module de compressibilité RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>74</b>
<b>III.12</b>	Evolution de la chaleur spécifique $C_v$ de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>75</b>
<b>III.13</b>	Evolution de la température de Debye de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>77</b>
<b>III.14</b>	Evolution du coefficient de dilatation thermique de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>78</b>
<b>III.15</b>	Mode de génération d'électricité.	<b>81</b>
<b>III.16</b>	Mode de dégagement d'énergie (Réfrigération).	<b>81</b>
<b>III.17</b>	Variation du coefficient de Seebeck de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>83</b>
<b>III.18</b>	Variation de la conductivité électrique de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>84</b>
<b>III.19</b>	Variation de la conductivité thermique de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>86</b>
<b>III.20</b>	Variation du facteur de mérite ZT de RbYC (Y= V, Cr et Mn) en fonction de la température.	<b>87</b>

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau N°	Titre du tableau	Page
I.1	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler.	11
I.2	Occupations des sites inéquivalents dans la structure C1b.	13
I.3	Occupation des sites et formules générales des ordres atomiques des composés demi Heusler.	14
III.1	Paramètres structuraux des alliages RbYC (Y= V, Cr et Mn) obtenus par l'approximation GGA.	58
III.2	Constantes élastiques calculées $C_{ij}$ (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), coefficient de Poisson $\nu$ , facteur d'anisotropie A et module de Young E (GPa) des composés RbYC (Y= V, Cr et Mn).	60
III.3	Moments Magnétiques Partiels ( $\mu_B$ ), Totaux ( $\mu_B$ ), Interstitiels ( $\mu_B$ ) et énergies de gap (eV) de RbYC (Y= V, Cr et Mn).	68

# NOMENCLATURE

<b>HH</b>	Demi Heusler
<b>DFT</b>	Théorie de la fonctionnelle de densité
<b>HF</b>	Hartree- Fock
<b>HK</b>	Hohenberg et Kohn
<b>KS</b>	kohn-sham
<b>LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées
<b>FP-LAPW</b>	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé
<b>MT</b>	Muffin-tin
<b>RMT</b>	Rayon de sphère Muffin-Tin
<b>DOS</b>	Densité d'état
<b>TDOS</b>	Densité d'état total
<b>PDOS</b>	Densité des états partielles
<b>FM</b>	Ferromagnétique
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>BV</b>	Bande de valence
<b>E<sub>F</sub></b>	Niveau de Fermi
<b>C<sub>ij</sub></b>	Constantes élastiques
<b>TE</b>	Thermoélectriques

## Introduction Générale

La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur dans le monde entier pour des raisons économiques et de sécurité, car une grande partie d'énergie produite est perdue de plusieurs manières, y compris la chaleur. La valorisation énergétique est devenue un défi aigu à relever. Une voie prometteuse consiste à utiliser des générateurs thermoélectriques (GTEs) pour l'énergie future combinée [1, 2]. Le défi actuel dans ce domaine de recherche est de développer des matériaux hautement efficaces, respectueux de l'environnement et à faible coût. En général, le rendement d'un matériau thermoélectrique (TE) peut être décrit par son facteur de mérite ( $ZT$ ) définie par  $ZT = (S^2\sigma T)/\kappa$ . L'augmentation du  $ZT$  devient donc un véritable défi, cependant, différentes stratégies ont été utilisées pour améliorer les performances thermoélectriques des matériaux. Le coefficient Seebeck ( $S$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma$ ) peuvent être améliorés tandis que la conductivité thermique ( $\kappa$ ) peut être réduite par le choix d'un matériau avec une structure cristalline spécifique [3, 4] ou par l'introduction d'impuretés [5-7].

Récemment, les alliages Heusler ont été largement étudiés dans le domaine thermoélectrique en raison de leurs nombreux comportements tels que les semi-métaux, les isolants et le ferromagnétisme semi-métallique [8-11] où un caractère semi-conducteur peut être vu dans l'un des états de spin tandis que l'autre est métallique [12, 13]. En particulier, plusieurs études ont été orientées vers le traitement de la demi-métallicité et des propriétés thermoélectriques dans différents alliages demi-Heusler tels que  $ZrFeSi$  [14],  $XLiSn$  ( $X = Ce, Nd$ ) [15],  $CrYSn$  ( $Y = Ca, Sr$ ) [16],  $LiBaX$  ( $X = Si, Ge$ ) [17] et  $XScZ$  ( $X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge$ ) [18]. Notez que ces matériaux sont considérés comme des candidats potentiels avec un grand facteur de mérite ( $ZT$ ) pour une utilisation dans des matériaux thermoélectriques à haute température car ils ont une forte densité d'états (DOS) améliorant le coefficient de Seebeck ( $S$ ) au voisinage du niveau de Fermi. Les résultats encourageants obtenus grâce à ces travaux nous ont incités dans cette thèse à étudier les différentes propriétés de ces nouveaux composés prometteurs demi-Heusler  $RbYC$  ( $Y = V, Cr$  et  $Mn$ ). Les alliages demi-Heusler de formule chimique générale  $XYZ$  ( $X = Rb =$  métal alcalin,  $Y = V, Cr$  et  $Mn$  métaux de transition et  $Z = C =$  élément  $s p$ .) cristallisent dans la structure cubique  $C_{16}$  à faces centrées [19]. Pour identifier et analyser la stabilité de ces nouveaux composés, une étude détaillée sur la structure électronique, les propriétés thermodynamiques et élastiques a été réalisée en utilisant les premiers principes de calcul fonctionnel de la densité. En outre, les coefficients de transport thermoélectrique sont aussi

prédits en utilisant la théorie du transport de Boltzmann sous l'approximation de relaxation constante, ils peuvent aider les expérimentateurs à concevoir de nouveaux matériaux thermoélectriques efficaces.

Aujourd'hui, les méthodes ab-initio sont devenues un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très dangereuses. Dans ce contexte, l'utilisation du code Wien2k qui repose sur un traitement trous-électrons du matériau, constitue pour nous un logiciel complet pour le calcul des propriétés structurales, électromagnétiques et élastiques du l'alliage Heusler RbYC (Y= V, Cr et Mn).

Ce travail est donc structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous présentons les alliages Heuslers, leurs propriétés ainsi que leur domaine d'application.
- Le second chapitre est consacré à une présentation des principales méthodes de calcul, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k.
- Le troisième chapitre regroupe les résultats trouvés et leurs discussions.

Finalement, une conclusion générale récapitulera l'essentiel des points abordés, l'ensemble des résultats les plus marquants. Pour clôturer ce travail, quelques perspectives ont été envisagées.

## **Références**

- [1] D. Champier, *Energy Convers. Manag.* 140, 167 (2017).
- [2] B. Orr, M. Mochizuki, R. Singh, *Appl. Therm. Eng.* 101, 490 (2016).
- [3] G. A. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, 1995), p. 407.
- [4] L. D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid and M.G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 6, 3346 (2013).
- [5] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* 47, 12727 (1993).
- [6] G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial, and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* 48, 45 (2003).
- [7] J. G. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, 105 (2008).
- [8] M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, N. Hamada, *J. Appl. Phys.* 104, 013703 (2008).
- [9] L. E. Bell, *Science.* 321, 1457 (2008).
- [10] A. I. Hochbaum, *Nature.* 451, 163 (2008).
- [11] S. Chen, *Z. Ren, Mater. Today.* 16, 10 (2013).
- [12] T. M. Bhat, D. C. Gupta, *J. Electron. Mater.* 45, 11 (2016).
- [13] S. Datta, B. Das, *Appl. Phys. Lett.* 56, 665 (1990).
- [14] S. Yousuf, D.C. Gupta, *Physica B: Condensed Matter.* 534, 5 (2018).
- [15] S. Singh, D. C. Gupta, *J. Supercond Nov Magn.* 32, 2009 (2019).
- [16] B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz, S. Bentata, *Spin.* 10, 2050010 (2020).
- [17] R. Bentata, S. Cherid, S. Terkhi, B. Bouadjemi, D. Chenine, M. Houari, M. Matougui, S. Bentata, Z. Aziz, *J Comput Electron* 20, 1072 (2021).
- [18] P K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, AS. Verma, *Physica B: Condensed Matter.* 615, 412536 (2021),
- [19] H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem, A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.* 336, 83 (2013).

# *Chapitre I*

## *Alliages Heusler et Magnétisme*

**I.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous allons évoquer en premier lieu un aperçu général sur le magnétisme, les matériaux magnétiques ainsi que les alliages Heusler, présentant également une récapitulation de quelques travaux effectués dans ce domaine.

**I.2 Magnétisme et matériaux magnétiques****I.2.1 Electronique de spin (Spintronique)**

La spintronique, ou électronique de spin, est l'exploitation du spin sur la conduction électrique, provenant des recherches théoriques sur les propriétés de transport des matériaux ferromagnétiques. Cette branche s'est développée grâce à la découverte de la Magnétorésistance Géante (GMR) en 1988, par le physicien français Albert Fert et allemand Peter Grünberg et ne cessant aujourd'hui de s'accroître. Parmi ses applications les plus importantes, c'est son intégration dans les capteurs de champ ultrasensible utilisés pour les têtes de lecture des disques durs d'ordinateurs, depuis 1997. Pour cette découverte, les deux chercheurs ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 [1].

Aujourd'hui, la spintronique progresse sur de nombreuses branches. Par exemple, l'aimantation d'un ferromagnétique peut être manipulée par le transfert de spin, c'est-à-dire par transfert de moment angulaire de spin, sans application de champ magnétique externe mais nécessitant seulement un courant polarisé en spin. Il sera prochainement appliqué à l'écriture de mémoires magnétiques (MRAM) et impliqué dans le domaine de la télécommunication (génération d'ondes hyperfréquence). La spintronique qui associe les matériaux magnétiques et semi-conducteurs se développe ainsi que la spintronique moléculaire. D'autres applications de la spintronique existent, notamment en électronique médicale pour la mesure des champs magnétiques du cerveau [2].

**I.2.2 Origine du magnétisme**

Le magnétisme représente un ensemble de phénomènes physiques dans lesquels les objets exercent des forces attractives ou répulsives sur d'autres matériaux. Les courants électriques et les moments magnétiques des particules élémentaires fondamentales sont à l'origine du champ magnétique qui engendre ces forces [3].

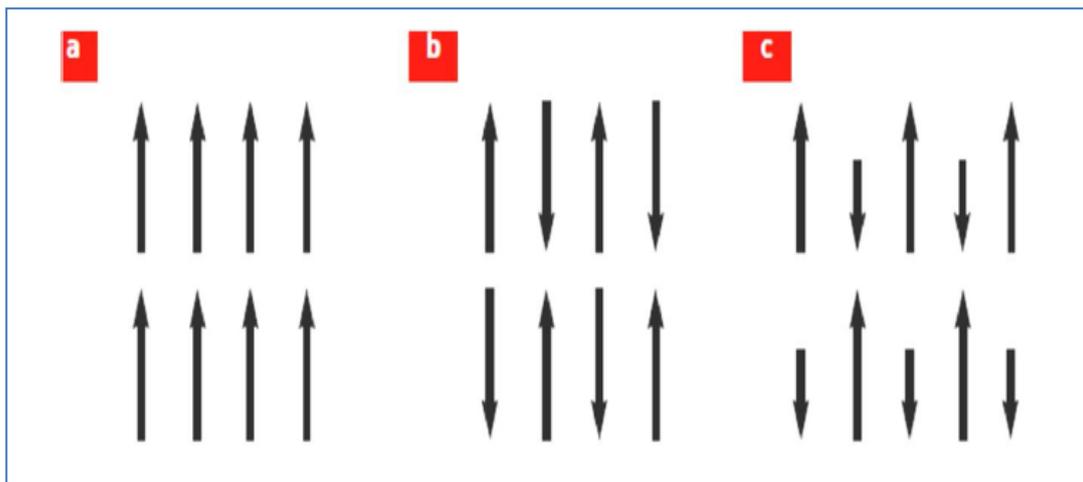
Il existe deux types de sources externes de champ magnétique :

- le moment magnétique propre des particules, dit spin (d'où proviennent les aimants permanents).
- le courant électrique, c'est-à-dire le déplacement d'ensemble de charges électriques.

Le couplage entre les spins et la structure du cristal détermine le type du magnétisme.

- **ferromagnétisme** est un comportement des matériaux (fer, cobalt, nickel) qui sont attirés par des aimants ou forment des aimants permanents, c'est-à-dire qui possèdent des moments magnétiques permanents.
- **ferrimagnétisme** est un comportement des matériaux dont les moments magnétiques sont antiparallèles ayant d'amplitude différente.
- **antiferromagnétisme** est un comportement des matériaux dont le moment magnétique résultant est nul.

La figure I. 1 représente les différents ordres magnétiques de la matière.



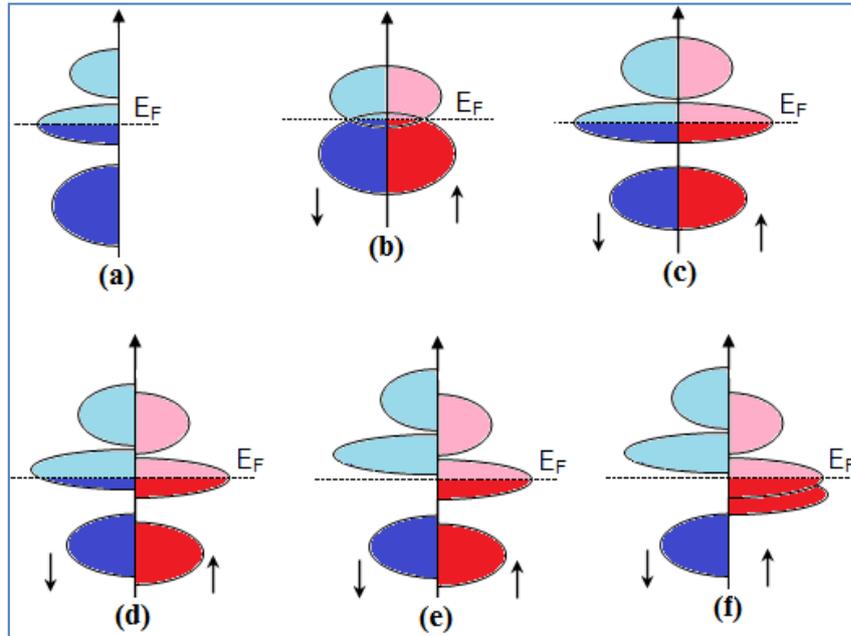
**Figure I.1** : Différents ordres magnétiques de la matière : a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.

### I.2.3 Matériaux demi-métalliques

Un demi-métal est un matériau qui se comporte comme un métal dans une direction de spin «Spin-Up» ou «Spin-Down» et comme un isolant électrique ou un semi-conducteur dans la direction opposée [4]. La majorité des composés ferromagnétiques ne sont pas nécessairement des demi-métaux, mais les demi-métaux sont obligatoirement ferromagnétiques.

Pour la première fois, la demi-métallicité a été introduite en 1983, par Groot et ses collaborateurs, pour calculer la structure de bande d'alliage demi-Heusler NiMnSb [5], et dans Co<sub>2</sub>MnSn par Kübler et al. [6].

La figure I.2 schématise la densité d'état des différents matériaux : (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un chevauchement, (c) un métal avec polarisation en spin, (d) un matériau ferromagnétique avec un décalage des états majoritaires et minoritaires, (e) un demi-métal ferromagnétique et (f) un demi-métal ferrimagnétique.



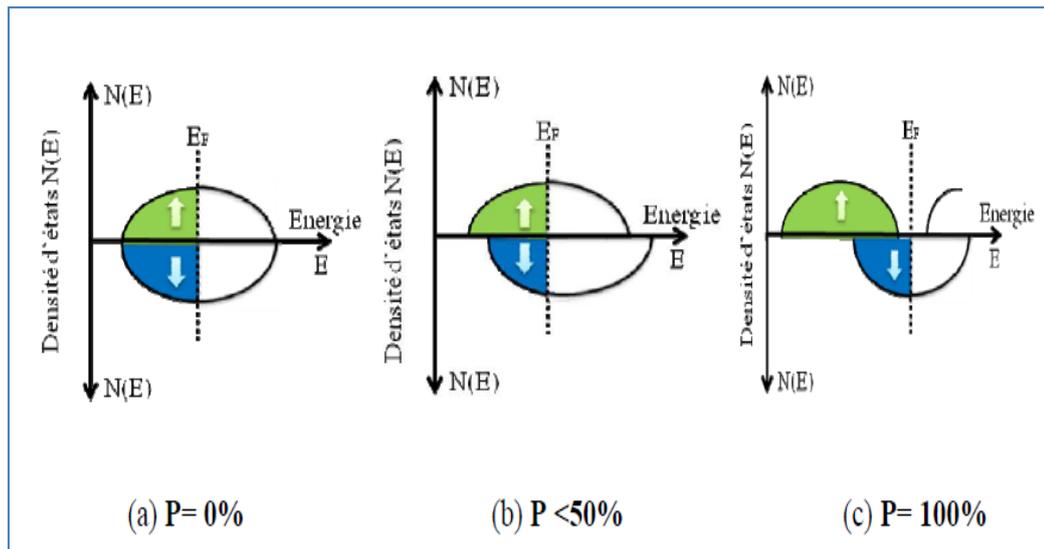
**Figure I.2 :** Illustration schématique de la densité d'états.

Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique au niveau de Fermi  $E_F$  pour les électrons de spin majoritaires up ( $N\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires down ( $N\downarrow(E_F)$ ). La polarisation  $P$ , qui mesure l'asymétrie en spin, peut être définie par l'expression [7] :

$$P = \frac{\rho\uparrow(E_f) - \rho\downarrow(E_f)}{\rho\uparrow(E_f) + \rho\downarrow(E_f)} \times 100\% \quad (\text{I.1})$$

avec  $\rho$  : La densité d'état

Pour les matériaux demi-métalliques, les propriétés de conduction diffèrent complètement entre les états de spins minoritaires et majoritaires, présentant ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (Figure I.3). C'est-à-dire, l'une des deux orientations de spin ne contribue pas à la conduction. Cette caractéristique est appelée ferromagnétisme semi-métallique [8].



**Figure I.3 :** Représentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un matériau (a) non ferromagnétique, (b) ferromagnétique et (c) demi-métallique ferromagnétique.

### I.3 Alliages Heusler

#### I. 3.1 Généralités sur les Alliages Heusler

Les Alliages Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903, a rapporté que  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique [9]. Sa structure cristalline a été déterminée par Bradley et Rodgers en 1934 [10]. Ce matériau magnétique a une température de Curie élevée, ayant des propriétés complètement différentes de ces éléments constitutifs [11]. L'alliage  $\text{TiNiSn}$  ayant un comportement semi-conducteur bien qu'il se compose de trois métaux [12,13]. Plusieurs recherches ont montré que le Manganèse est antiferromagnétique à l'état pur, mais il contribue fortement dans le moment magnétique total de l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$  [14].

Par conséquent, le phénomène du ferromagnétisme est dû à l'arrangement des atomes entre eux, ce qui affecte les propriétés magnétiques des composés Heusler et donc la structure cristalline du composé lui-même. Un nombre infini de composés Heusler peut être conçu. Le tableau périodique donne un aperçu des combinaisons possibles d'éléments (Figure I.4). Sous le symbole de l'élément, la valeur d'électronégativité de Pauling est donnée, ce qui aide à comprendre la structure et les propriétés résultantes des composés.

X <sub>2</sub> YZ Heusler compounds																		
H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.4 : Principales combinaisons de formation d'alliages Heusler.

### I.3.2 Nomenclature des alliages Heuslers

#### I.3.2.1 Alliages Heusler (Full-Heusler)

##### a) Formule générale

Les alliages Heuslers sont des composés intermétalliques souvent connus sous le nom de full-Heuslers, ayant la formule générale X<sub>2</sub>YZ, où les éléments X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal (III, IV ou V). Y pourrait être remplacé par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux. Les exemples Co<sub>2</sub>MnSi, et Fe<sub>2</sub>VAl [15] montrent que X existant en deux fois, est placé au début de la formule alors que l'élément du groupe principal est placé à sa fin. Il existe des exceptions dans les composés LiCu<sub>2</sub>Sb et YPd<sub>2</sub>Sb [16], où l'élément électropositif est mis au début selon la nomenclature IUPAC.

##### b) Structure cristalline

Ces alliages cristallisent selon le système cubique Fm $\bar{3}$ m (groupe d'espace N° 225) prenant comme prototype le composé Cu<sub>2</sub>MnAl (L2<sub>1</sub>) [17], où les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y les positions 4a (0, 0, 0) et les atomes Z les positions 4b (1/2, 1/2, 1/2).

La structure L2<sub>1</sub> se constitue de quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, dont deux entre eux sont occupés par le constituant X. Un réseau de type rock salt est constitué par l'élément le moins électropositif Y et le plus électropositif Z. Ayant un caractère ionique, ces deux derniers éléments remplissent les sites octaédriques, tandis que tous les trous tétraédriques sont couverts par les

atomes X. Nous pouvons aussi considérer cette structure en tant qu'un sous-réseau de type zinc blende, composé d'un X et de Z, le second X loge les trous tétraédriques restants, alors que Y occupe les sites octaédriques. Ayant la possibilité d'être une superstructure de type CsCl, et en déplaçant les arêtes de la cellule unitaire de ces alliages de  $(1/4, 1/4, 1/4)$  par rapport à la cellule standard  $Fm\bar{3}m$ , la structure  $L2_1$  acquiert un désordre sur les sites Z et Y, ce qui confirme cette hypothèse. La combinaison des deux réseaux fcc du site X amène à la formation d'un réseau cubique simple, où les atomes Y et Z occupent les centres de ce réseau; ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est fréquemment constaté dans les composés semi-métalliques mais affecte les caractéristiques des matériaux de manière peu importante. La cellule de Heusler décalée, ainsi que la structure CsCl, sont représentées sur la figure I.5, où la combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent selon la structure de type CsCl amène à la formation des composés Heusler.

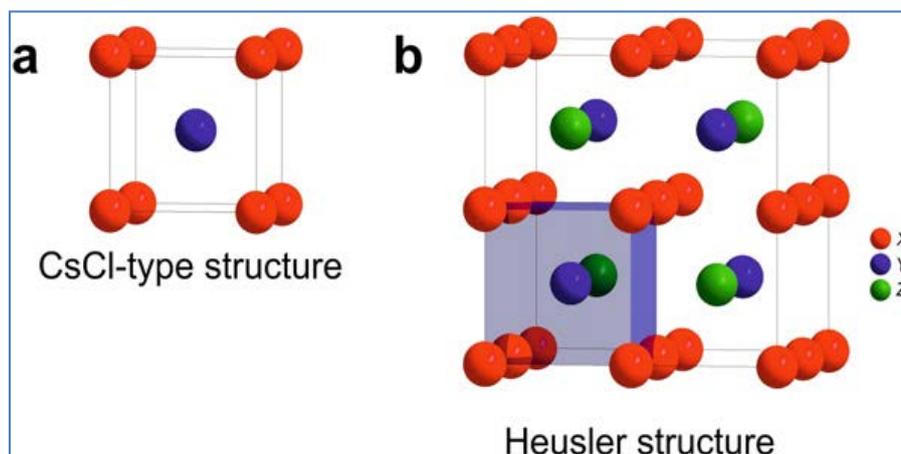


Figure I.5 : Structure CsCl (a) et (b) structure Heusler décalée de  $(1/4, 1/4, 1/4)$ .

### c) phénomènes ordre-désordre

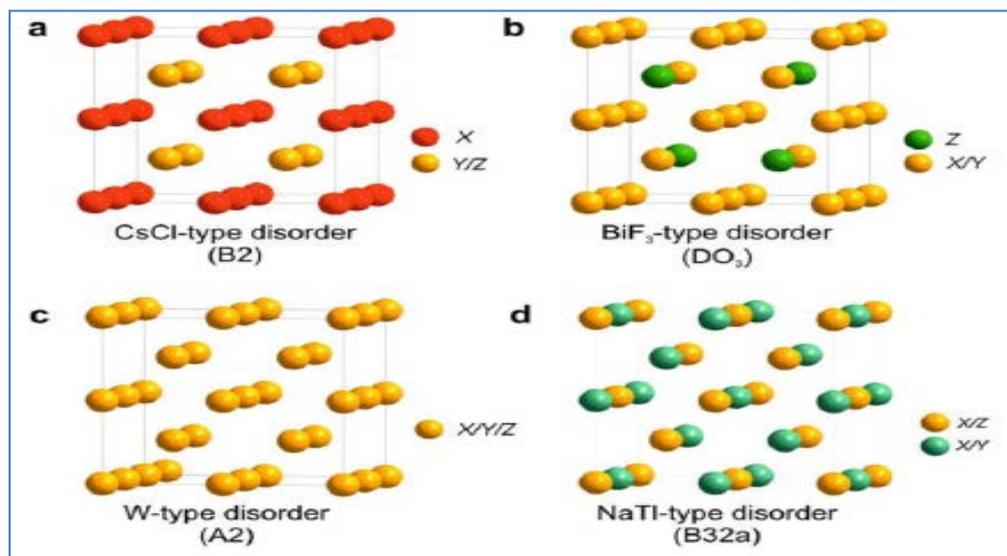
Les propriétés des composés Heusler dépendent de l'ordre atomique, dont un petit désordre au niveau de la distribution des atomes sur les sites du réseau cause des changements remarquables dans les propriétés électroniques, magnétiques et de transport [18,19]. Les différents types de désordre atomique sont présentés sur le tableau I.1 et dans la figure I.6 [20-24].

Si les atomes Y et Z occupent des positions semblables 4a et 4b, une structure de type CsCl ou B2 sera produite, ayant le groupe d'espace  $Pm\bar{3}m$  (n° 221). De plus, une distribution aléatoire de X et Y ou X et Z amène à un désordre de type  $BiF_3$  ou  $DO_3$ , ayant le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , (n° 225).

Tableau I.1 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°.216)
X=X, Y, Z	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	cF16	Fm-3m(N.225)
X, X'=Y, Z	XX' <sub>2</sub> Z	CuHg <sub>2</sub> Ti	X	cF16	F-43m(N°.216)
X=X'=Y, Z	X <sub>3</sub> Z	BiF <sub>3</sub>	DO <sub>3</sub>	cF16	Fm-3m(N.225)
X=X', Y=Z	X <sub>2</sub> Y <sub>2</sub>	CsCl	B <sub>2</sub>	cP2	Pm-3m(N°. 221)
X=Y, X'=Z	X <sub>2</sub> X' <sub>2</sub>	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N.227)
X=X'=Y=Z	X <sub>4</sub>	W	A2	cI2	Im-3m(N.229)

La structure de type NaTl ou B32a, ayant le groupe d'espace (Fd3m, n° 227) se produit rarement, dont les atomes X mélangés avec les atomes Y, occupent l'un des sous-réseaux fcc, alors que les atomes X mélangés avec les atomes Z occupent l'autre, où les atomes X occupent la position Wyckoff 8a (0, 0, 0), alors que Y et Z se répartissent sur la position 8b (1/2, 1/2, 1/2), d'une manière aléatoire (Figure I.6).



**Figure I.6** : Types de désordre dans la structure Heusler : (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF<sub>3</sub>, (c) désordre de type tungstène et (d) désordre de type NaTl tungstène.

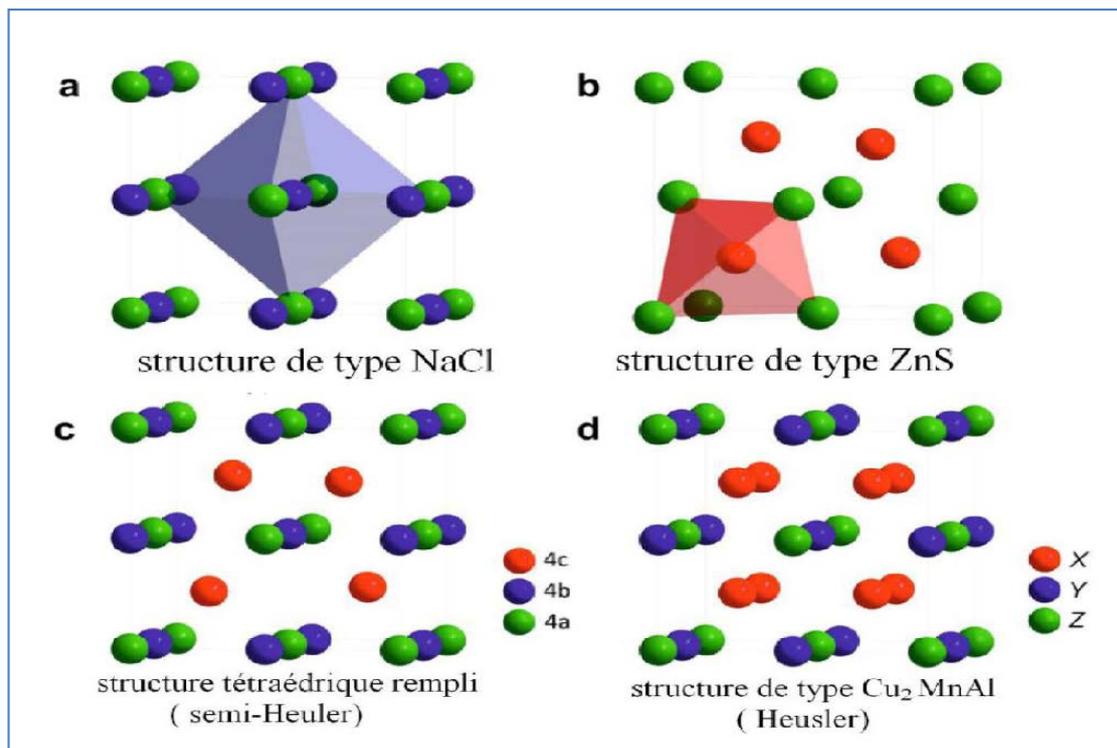
### I.3.2.2 Alliages demi-Heuslers (Half-Heusler)

#### a) Formule générale

Les demi-Heuslers sont des composés ternaires, ayant la formule générale XYZ, constitués de deux parties: partie covalente (caractère cationique pour X et Y) et partie ionique (caractère anionique pour Z). En général, la nomenclature suit le degré de l'électronégativité des éléments, où l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, et qui peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rare. L'élément le plus électronégatif se trouvant à la fin de la formule est considéré comme un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple le cas des LiAlSi, ZrNiSn, et LuAuSn [25-27].

#### b) Structure cristalline

Ces alliages cristallisent selon le système cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n° 216, F-43m, C1<sub>b</sub>), qui est une variante ternaire ordonnée de la structure CaF<sub>2</sub> et pouvant être dérivé de la structure tétraédrique de type ZnS, en remplissant les sites octaédrique du réseau, formant trois sous-réseaux fcc interpénétrés, dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z [28] (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Structure rock salt (a), Structure zinc blende (b) et leurs relations avec la structure Semi Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Les atomes ayant les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), comme indiqué sur le Tableau I.2, ont la possibilité d'avoir trois arrangements atomiques inéquivalents.

**Tableau I.2 :** Occupations des sites inéquivalents dans la structure  $C1_b$ .

Type	4a (0,0, 0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	X
Type III	Y	Z	Y

En général, cette structure peut être considérée comme un réseau ZnS (positions Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques sont occupés (4b), ayant un fort caractère covalent, où les atomes en position 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl ayant un fort caractère ionique. L'ordre atomique de types I et II est souvent observé.

Dans le composé MgAgAs, l'Argent et l'Arsenic anionique bâtissent un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que le Magnésium et l'Argent composent un réseau de type NaCl. Pour cette raison, l'Arsenic est coordonné huit cations monovalents et divalents. Cité comme prototype, ce composé cristallise selon un ordre atomique différent de la plupart des autres composés [29].

En revanche, MgCuSb explique l'arrangement atomique de la plupart des alliages Semi-Heusler [30], d'où le cuivre et l'antimoine anionique constitue le sous réseau ZnS, tandis que le magnésium (électropositif) et l'antimoine (électronégatif) remplissent le sous-réseau ionique de type NaCl. De plus, le cuivre est encerclé par quatre atomes de magnésium et quatre atomes d'antimoine formant par conséquent un cube idéal.

Le choix entre ces deux arrangements atomiques dépend de la différence de taille entre les atomes et du type d'interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est peu importante (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette surface sphérique et chaque cation est cerné de quatre anions. Certains métaux comme Mg, Ag et Li ont une forte tendance à former des liaisons covalentes et donc une maille de type ZnS. LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs étant des exemples représentatifs. Toutefois, si la différence de taille entre les cations est significative comme c'est le cas dans MgCuSb, l'interaction métal-métal est dominante : l'anion Sb est contourné par quatre cations Cu, Cu par quatre anions et quatre cations et Mg par quatre cations.

Dans la littérature, les deux variantes de composés Half-Heusler contenant deux métaux de transition sont classées selon le prototype LiAlSi, or il existe des composés contenant deux métaux de transition qualifiés selon le type MgAgAs.

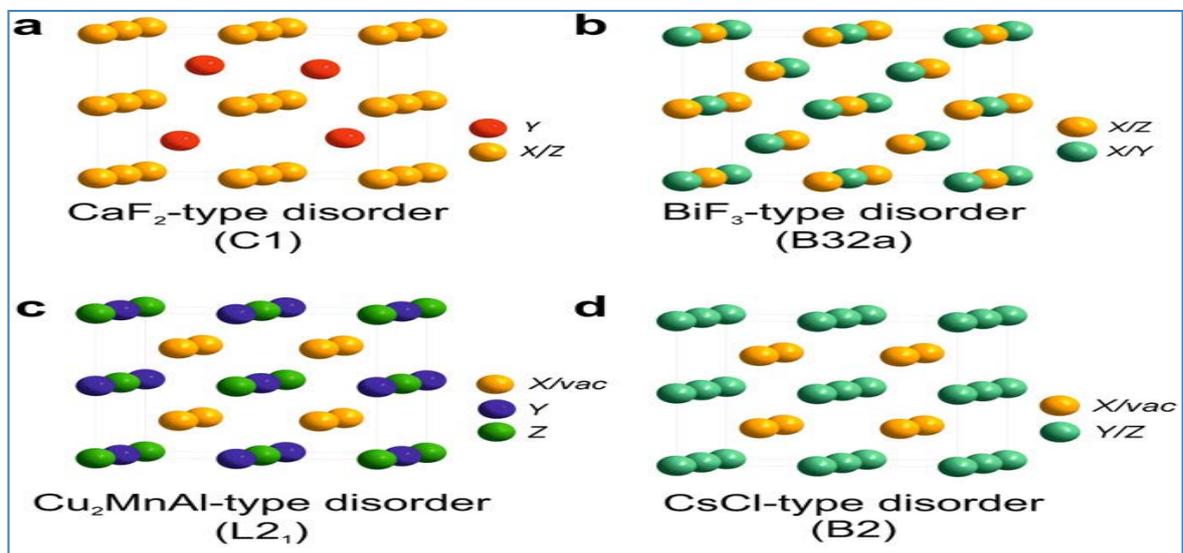
**b) Phénomènes ordre-désordre**

Les différents types de désordre atomique sont présentés sur le tableau I.3 et dans la figure I.8 [31].

Un mélange des atomes, dans les positions de Wyckoff 4a et 4b engendre une structure de type CaF<sub>2</sub> (C1, groupe d'espace Fm-3m, n° 225). Aussi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne naissance à une structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl (L2<sub>1</sub>, groupe d'espace Fm-3m, n° 225).

**Tableau I.3 :** Occupation des sites et formules générales des ordres atomiques des composés demi Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a,4b,4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs)	C1 <sub>b</sub>	cF16	F-43m(N°.216)
4a=4b,4c	XZ <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	C1	cF12	Fm-3m(N.225)
4a,4b,4c=4d	X <sub>2</sub> YZ	Cu <sub>2</sub> MnAl	L2 <sub>1</sub>	cF16	Fm-3m(N.225)
4a=4b,4c=4d	XZ	CsCl	B <sub>2</sub>	cP2	Pm-3m(N.221)
4a=4c,4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N.227)
4a=4b=4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m(N.229)



**Figure I.8 :** Types de désordre dans la structure demi-Heusler : (a) désordre de type CaF<sub>2</sub>, (b) désordre de type BiF<sub>3</sub>, (c) désordre de type Cu<sub>2</sub>MnAl, et (d) désordre de type CsCl.

De même, un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b aboutit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n° 221); comme si le site vacant d est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b, accompagné d'un mélange de positions 4a et 4c, une structure de type NaTl (B32a, Fd-3m, n° 227) sera décrite.

Finalement, une distribution aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles livre un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n° 229).

### 1. 3.3 Synthèse des alliages Heusler

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composés Heuslers, tels que la fusion à l'arc de quantités stoechiométriques d'éléments de haute pureté et le frittage flash.

Le frittage flash (frittage au plasma à étincelles) ou «Spark Plasma Sintering», identifiée par SPS, est une technique de frittage et de synthèse, apparait pour la première fois en 1930, et qui consiste à faire passer un courant continu pulsé, activé par pression, à basse tension, pour fritter rapidement des matériaux en poudre de taille nanométrique. De nos jours, la technique FAST/SPS est largement utilisée [32]. C'est un système de chargement mécanique, agit en même temps qu'un circuit électrique de haute puissance, placé dans une atmosphère contrôlée, où les basses tensions produisent des courants élevés. Grâce à la géométrie compacte de la matrice, des cycles de frittage avec des vitesses de chauffage aussi élevées que  $1000\text{ C}^\circ\text{ min}^{-1}$  sont possibles. Des vitesses de refroidissement standard jusqu'à  $150\text{ C}^\circ\text{ min}^{-1}$  sont possibles (Figure I.9) [33].

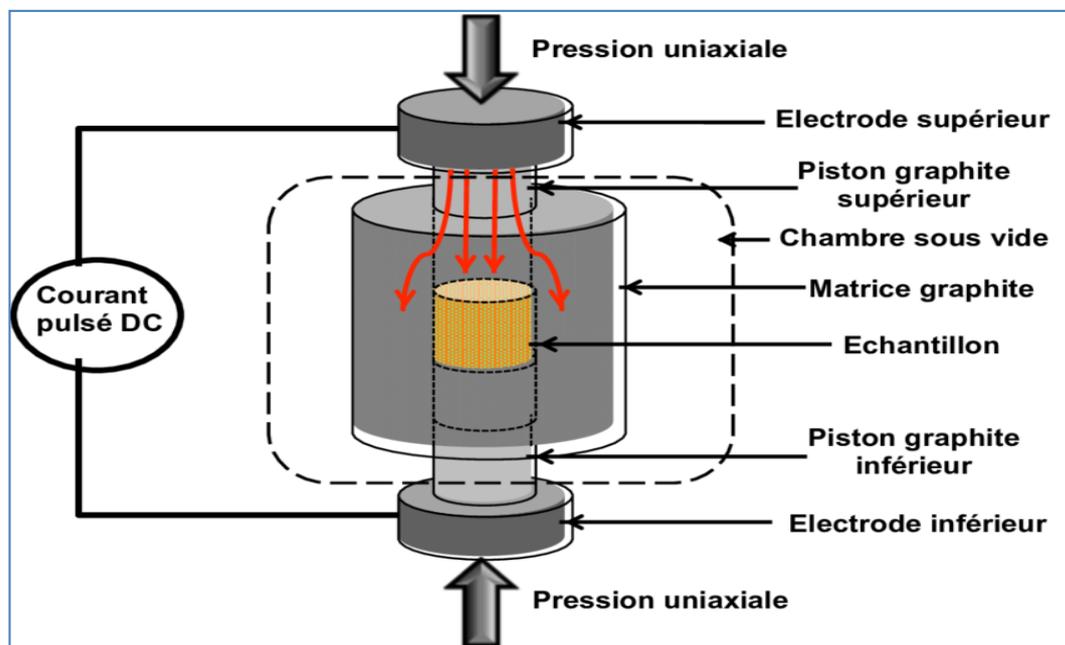


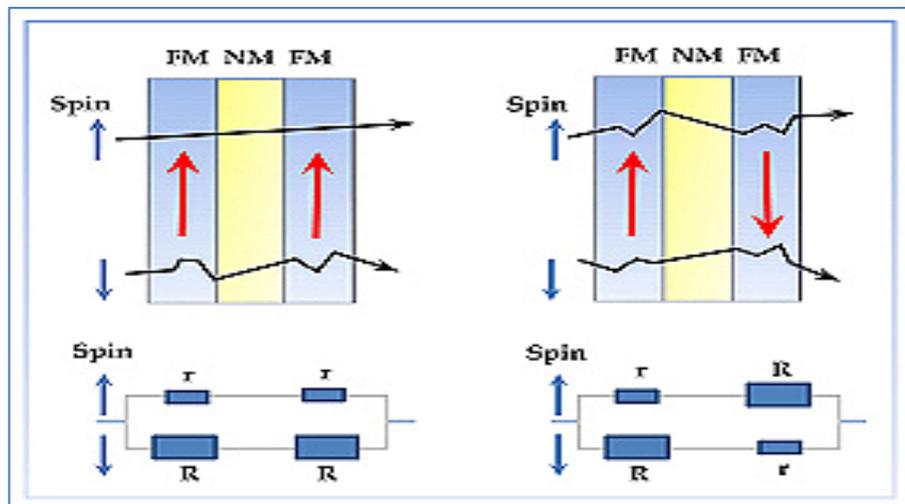
Figure I.9 : Schéma représentant le principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

### I.3.4 Effet de spin dans les alliages Heusler

#### I.3.4.1 Magnétorésistance géante (MRG)

La MRG peut être observée dans un empilement de type Ferro/Métal/Ferro. La première manifestation d'un effet caractéristique de spintronique a été la magnétorésistance géante (Giant Magneto-Resistance, ou GMR), découverte en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud - Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne [34, 35]. La MRG apparaît comme la différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, et une configuration où les aimantations sont antiparallèles.

Le principe de fonctionnement de la (MRG) est illustré sur la figure I.10. Deux canaux portent le courant : un canal pour les électrons de spin up et l'autre canal pour les électrons de spin down.



**Figure I.10** : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).

Galanakis et ses collaborateurs [36] ont prévu que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux, ayant un avenir luisant dans l'industrie spintronique, employant ainsi les propriétés de magnétorésistance géante, où la plus utilisée dans le domaine industriel est la vanne de spin, donnant aussi une performance aux têtes de lecture des disques durs actuels, autrement dit, disque à semi-conducteurs, ou matériel informatique permettant le stockage de données sur de la mémoire flash [37]. Un petit élément magnétorésistif détecte la variation du champ magnétique généré par les transitions entre bits de données dans un support d'information (e.g. disque dur,

floppy, bande, ...) et transcrit l'information sous la forme de pulses électriques images du changement de résistance. En parallèle, les applications comme capteurs de champ ultra sensibles pour l'automobile et l'aéronautique sont également en plein essor.

### I.3.4.2 Magnétorésistance Tunnel (MRT)

Un effet de magnétorésistance similaire à la magnétorésistance géante, appelé magnétorésistance tunnel (MRT), a été observé dans des jonctions tunnel métal/isolant/métal, dans lesquelles les deux électrodes métalliques sont magnétiques [38].

La magnétorésistance tunnel est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel sous une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices, c'est-à-dire deux couches métalliques magnétiques où le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière, dont l'épaisseur est comprise entre 1 et 2 nanomètres (Figure I.11).

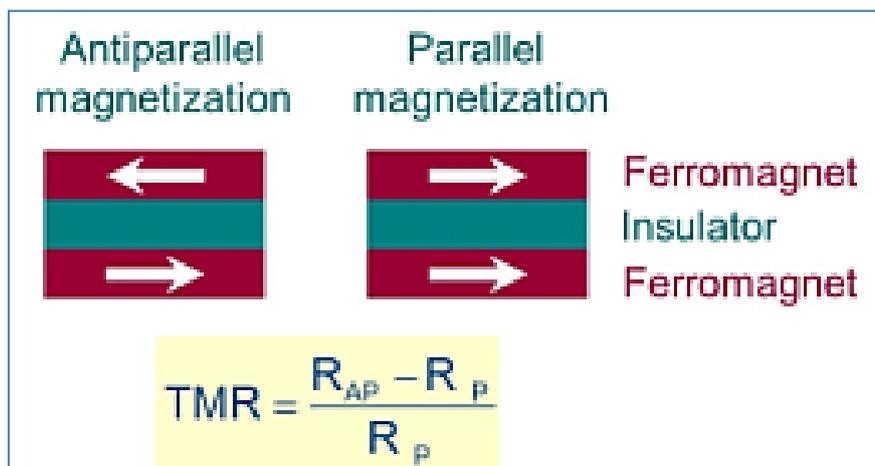


Figure I.11 : Principe de fonctionnement de la magnétorésistance tunnel (TMR)

La fabrication des jonctions tunnel épitaxiales à base du composé Heusler  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishikawa et al [39] et Hakamata et al [40] a permis de réaliser des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de 185% à 4,2 K et 83% à température ambiante. De plus, Wang et al ont remarqué moins de 10 % de polarisation en spin sur  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [41]. D'autre part, Jourdan et al ont observé la polarisation la plus élevée au niveau de Fermi de 93 % sur  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [42].

Dans les mémoires à base de ces composés, appelées MRAM (Magnetic Random Access Memories), l'information n'est plus stockée sous la forme d'une charge dans une capacité, comme c'est le cas des mémoires semi-conductrices de type DRAM ou Flash, mais sous la forme d'une direction d'aimantation dans la jonction tunnel magnétique.

### I.3.5 Effet thermodynamique dans les alliages Heusler

La thermodynamique a un rôle important dans la détermination des propriétés physiques des matériaux et précisément de l'énergie de ses transformations.

Dans ce contexte, Yin Ming [43] a déterminé les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques, à des températures allant de l'ambiante à 1500K pour les composés Heusler  $X_2YZ$  ( $X = \text{Co, Fe, Ni, Pd, Rh, Ru, Y} = \text{Co, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Ti, V, Zr, Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$ ) et les composés demi-Heusler  $XYSn$  ( $X = \text{Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Y} = \text{Hf, Mn, Ti, Zr}$ ). Les enthalpies mesurées ont été comparées à celles prédites à partir des calculs ab initio et du modèle semi-empirique de Miedema. Ensuite, A. Bouabça et ses collaborateurs [44] ont étudié les propriétés thermodynamiques des alliages Heusler quaternaires des composés  $\text{CsSrCZ}$  ( $Z = \text{Si, Ge, Sn, P, As}$  et  $\text{Sb}$ ) qui présentent une capacité calorifique  $C_V$  proche de la limite de Dulong-Petit [45]. Par l'utilisation du modèle quasi-harmonique de Debye, M. Maatougui et al ont étudié l'effet de la pression  $P$  (0 à 9 GPa) et de la température  $T$  (0 à 1200 K) sur le volume  $V$ , la capacité calorifique  $C_V$ , l'entropie  $S$  et la température de Debye  $\theta_D$  dans les composés Heusler  $\text{Ba}_2\text{AuZ}$  ( $Z = \text{Bi}$  et  $\text{Sb}$ ) [46]. En 2019, S. Singh et ses collaborateurs ont étudié la stabilité thermodynamique en fonction de la température et de la pression des demi-Heuslers  $\text{CeLiSn}$  et  $\text{NdLiSn}$  [47].

### I.3.6 Effet thermoélectrique dans les alliages Heusler

Les matériaux thermoélectriques (MTEs) deviennent intéressants en raison de leur capacité à convertir directement la chaleur en électricité [48-50]. Ce phénomène physique a motivé les chercheurs à trouver de meilleurs matériaux ayant un facteur de mérite élevé ( $ZT$ ) s'approchant de 1, y compris les trois paramètres importants décrivant les matériaux thermoélectriques qui sont : la conductivité électrique ( $s/t$ ), le coefficient Seebeck ( $S$ ), et conductivité thermique ( $k/t$ ) [51, 52]. Les alliages Heusler ont été énormément étudiés en ce qui concerne l'effet thermoélectrique en raison de leurs propriétés uniques comme le ferromagnétisme semi-métallique, l'isolation topologique, et la semi-métallicité de Weyl [53-56].

Les alliages demi-Heuslers comme le  $\text{MCoSb}$  ( $M = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) et  $\text{MNiSn}$  sont considérés comme des matériaux thermoélectriques efficaces en raison de leur faible conductivité thermique, meilleure résistance mécanique et stabilité chimique par rapport aux autres composés disponibles [57, 58]. Expérimentalement, il a été observé que dans le composé  $\text{ZrNiSn}$  pur, le facteur de mérite adimensionnel maximal est de 0,3 à 900 K [59]. R. Gautier et al. [60] ont rapporté les performances thermoélectriques du matériau récemment synthétisé le  $\text{ZrNiPb}$  et a conclu que ce matériau a une valeur élevée de facteur de puissance par rapport à  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ .

D. Wang et al. [61] ont révélé que dans le ZrPdPb dopé par Ni, la conductivité thermique du réseau passe de 26,4 W/mK à 6,37 W/mK à la température ambiante. C.G. Fu et al. [62] ont trouvé que FeNiSb dopé par Ti atteignait un ZT égal à 1,1 en termes de magnitude.

#### **I.4 Conclusion**

Ce premier chapitre constitue un état de l'art sur le magnétisme, les matériaux magnétiques et une généralité sur les matériaux Heusler du point de vue de leurs structures cristallines, leurs classifications et leur propriétés thermodynamique et thermoélectrique. Les matériaux Heusler ont acquis un énorme intérêt et sont devenus l'un des sujets le plus motivant dans le domaine de la recherche scientifique en raison de la simplicité de leur structure cristalline.

**Références**

- [1] A. Fert, Les débuts de la spintronique Travaux précurseurs et magnéto résistance géante, reflets de la physique, n<sup>o</sup> 15, <http://dx.doi.org/10.1051/refdp/2009015>.
- [2] O. Boule, Précession de l'aimantation par transfert de spin dans des nanopiliers magnétiques, Thèse de Doctorat en physique, Paris VI (2008).
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Magnétisme>
- [4] C.M. Fang, G.A. Wjjs and R.A. Groot, *J.Appl. Phys.* 91, 8340 (2002).
- [5] R.A. de Groot and F.M.Mueller, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [6] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers. *Phys Rev B*, 28, 1745, (1983).
- [7] M. Hehn, F.Montaigne, and A.Schuhl, Magnéto résistance géante et électronique de spin. Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence (2002).
- [8] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. *Phys Rev Lett.* 50, 2024 (1983).
- [9] F. Heusler, Verh DPG 5, pp. 219 (1903).
- [10] A.J. Bradley and J.W. Rodgers, Proc. R. Soc, 57, pp. 115–133 (1934).
- [11] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt and Verh, *DPG.* 5, 220 (1903).
- [12] P.J. Webster, *J.Phys.Chem.Solids*, 32, 1221 (1971).
- [13] U.Hartmann, "Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance ", ed. Dr.Uwe Hartmann (Berlin: Springer). pp. 1–323 (2000).
- [14] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, et al. *Phys Rev B*, 68, 104330 (2003).
- [15] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani. *Phys Rev Lett*, 79, 1909 (1997).
- [16] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc. *Electrochim Acta*;52:5339e45 (2007).
- [17] O. Heusler. *Ann Phys*, 19 :155e201 (1934).
- [18] P.J. Webster, Ziebeck KRA. Landolt-Börnstein e group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 75e184 (1988).
- [19] Y. Miura, K. Nagao, M. Shirai. *Phys Rev B*, 69:144413 (2004).
- [20] H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, Felser. *J Phys D Appl Phys*, 40:1587e92 (2007).
- [21] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman. *Phys Rev B*, 69:094423 (2004).
- [22] Webster P.J. *Contemp Phys*, 10:559e77 (1969).

- [23] R.A. Ziebeck, K.U. Neumann. Landolt-Börnstein e group III condensed matter, vol. 32C. Berlin: Springer; 64e314 (2001).
- [24] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Z Felser Anorg Allg Chem 635:976 (2009).
- [25] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G.Z. Will Naturforsch B, 31:1540e1 (1976).
- [26] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher. J Phys Condens Matter 11:1697e709 (1999).
- [27] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen. Solid State Sci 8:560e6 (2006).
- [28] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck. Landolt-Börnstein e group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer, 75e184 (1988).
- [29] Nowotny H, Sibert W. Z. Metallkunde 33:391e4 (1941).
- [30] P. Villars, L.D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; (1991).
- [31] G.E. Bacon, J.S. Plant. J Phys F Met Phys, 1:524e32 (1971).
- [32] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. Advanced Engineering Materials, 16 (7) 830 (2013).
- [33] L. Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [34] M. N.Baibich, J. M. Broto, et al. "Giant Magnetoresistance of (001) Fe/ (001) Cr Magnetic Superlattices." Phys. Rev. Lett. 61: 2472 (1988).
- [35] G.Binash, P. Grünberg, et al. Phys. Rev. B 39: 4828 (1989).
- [36] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. Phys Rev B; 66:174429 (2002).
- [37] M. Jullière, Phys. Lett. A 54, 225 (1975).
- [38] T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys. 99 (3) 08J110 (2006).
- [39] S. Hakamata, T. Ishikawa, T. Marukame, K. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto. J. Appl. Phys., 101 (2) 09J513 (2007).
- [40] W. Wang, M. Przybylski, W. Kuch, L. Chelaru, J. Wang, Y. Lu, J. Barthel, H. Meyerheim, and J. Kirschner, Phys. Rev. B 71, 144416 (2005).
- [41] M. Jourdan, J. Minár, J. Braun, A. Kronenberg, S. Chadov, B. Balke, A. Gloskovskii, M. Kolbe, H.J. Elmers, G. Schönhense, H. Ebert, C. Felser, and M. Kläui, Nat. Commun. 5, 3974 (2014).

- [42] Yin Ming, Thermodynamic properties and phase equilibria of selected Heusler compounds, Thesis Ph.D, Illinois Institute of Technology (2015).
- [43] A. Bouabça, H. Rozale, A. Amar, X.T. Wang, A. Sayade and A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.*, 419, 210 (2016).
- [44] P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789 (1912).
- [45] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs and Z. Aziz, *Chin. J. Phys.* 57, 195 (2019).
- [46] S. Singh, D C. Gupta, *J Supercond Nov Magn* 32, 2009 (2019).
- [47] F.J. DiSalvo, Thermoelectric cooling and power generation, *Science* 285, 703e706 (1999).
- [48] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2), 105 (2008).
- [49] X. Zhang, L.-D. Zhao, Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity, *J. Materiomics* 1 (2) 92e105 (2015).
- [50] K. Biswas, et al, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nature* 489 (7416), 414 (2012).
- [51] K. Kaur, R. Kumar, D.P. Rai, A promising thermoelectric response of HfRhSb half Heusler compound at high temperature: a first principle study, *J. Alloy. Comp.* 763, 1018e1023 (2018).
- [52] M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanashi, T. Imai, N. Hamada.: *J. Appl. Phys.* 104, 013703 (2008)
- [53] L.E. Bell : *Science.* 321, 1457 (2008)
- [54] A.I. Hochbaum : *Nature.* 451, 163 (2008)
- [55] S. Chen, Z. Ren: *Mater. Today.* 16, 10 (2013)
- [56] S. R. Culp, J. W. Simonson, S.J. POON, V. Ponnambalam, (Zr, Hf) Co (Sb, Sn) half-Heusler phases as high-temperature (> 700° C) p-type thermoelectric materials." *Appl. Phys. Lett.* 93.2 022105 (2008).
- [57] L. L. Wang, L. Miao, Z. Y. Wang, W. Wei, R. Xiong et al, Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb." *J. Appl. Phys.* 105.1, 013709 (2009).
- [58] H. Muta, T. Yamaguchi, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of ZrNiSn based half Heusler compounds." Thermoelectrics, 2005. ICT 2005. 24th International Conference on. IEEE, (2005).

- [59] R. Gautier, X. Zhang, L.Hu, L. Yu, A. Zunger, "Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds." *Nat. Chem* 7.4 308 (2015).
- [60] D. Wang, G. Wang and W. Li. Ni substitution enhanced thermoelectric properties of ZrPd<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Pb (x= 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)." *J. Alloy. And comp* 692, 599 (2017)
- [61] C. G. Fu, Y. T. Liu, H. H. Xi et al, Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit  $zT > 1$ ." *Energy Environ. Sci* 8.1, 216 (2015).

# *Chapitre II*

## *Méthodes de calcul*

## II.1 Introduction

Dans ce présent chapitre, nous avons présenté une description de la théorie de l'état fondamental, qui est la base du formalisme des méthodes ab-initio, à présent, les plus utilisées dans le domaine de la chimie théorique, qui ne font appel à aucun paramètre empirique et ne se basent que sur les lois de la mécanique quantique. Et alors, nous allons exposer une description succincte sur les logiciels utilisés dans notre travail qui permettent de déterminer les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques tels que : Wien2k et Boltztrap2.

## II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est la base de la physique théorique des solides, permettant ainsi de calculer les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Cette théorie suppose que : tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux).

Cette équation est décrite par [1] :

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

$\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien,  $E$  l'énergie totale des coordonnées des électrons et des noyaux contenant toutes les informations du système et  $\Psi$  la fonction d'onde du système.

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots \dots) \quad (\text{II. 2})$$

$$r_i (i = 1, \dots \dots N_e) \quad ; \quad R_i (i = 1, \dots \dots N_\alpha)$$

$r_i$  décrit les coordonnées des électrons et  $N_e$  le nombre de ces électrons.  $R_i$  exprime les coordonnées des noyaux et  $N_\alpha$  le nombre de ces noyaux. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut être écrit par [2]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II. 3})$$

où  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  sont des opérateurs liés à l'énergie cinétique et potentielle respectivement.

Pour un système constitué d'électrons et de noyaux, nous avons :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II. 4})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II. 5})$$

où:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) \quad (\text{II. 6})$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et  $m_e$  la masse de l'électron.

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (\text{II. 7})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et  $M_\alpha$  la masse du noyau.

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 8})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II. 9})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 10})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux et les électrons.

Par suite, l'équation de Schrödinger peut être décrite sous la forme:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) \psi = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2,) \quad (\text{II. 11})$$

L'équation II.11 contient toutes les propriétés possibles du système électrons-noyaux.

Pout résoudre cette équation, pour un système de l'ordre de  $10^{23}$  électrons, il faut recourir à des méthodes approximatives, qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

## II.3 Approximations relatives à la résolution de l'équation de Schrödinger

### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation [3] est fondamentale dans le domaine de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [4, 5]. La solidité de cette approximation est fondée sur la différence entre l'état d'inertie d'une part et l'état de mouvements d'autre part, entre les électrons et les noyaux. Pour cette raison, dans la première phase, nous devons traiter

uniquement le mouvement des électrons dans le champ moyen, en supposant les noyaux complètement immobiles.

La fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique :

$$\psi(\vec{R}, \vec{r}) = \psi_N(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 12})$$

où  $\vec{R}$  et  $\vec{r}$  désignent les coordonnées  $(\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta, \dots, \vec{R}_{N\alpha})$  des noyaux et  $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne})$  des électrons respectivement.

La fonction électronique  $\psi_e$  dépend explicitement des coordonnées  $\vec{r}$  et paramétriquement des coordonnées  $\vec{R}$ , c'est-à-dire ne dépend que de la position des noyaux et pas de leur dynamique, en s'adaptant instantanément aux changements de positions des noyaux ; ce qui l'a nommée adiabatique.

L'équation de Schrödinger sera écrite sous la forme suivante :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) (\psi_N \psi_e) = E (\psi_N \psi_e) \quad (\text{II. 13})$$

Premièrement, nous résolvons l'équation électronique en supposant les noyaux fixes :

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}) \psi_e = E_e(\vec{R}_\alpha) \psi_e \quad (\text{II. 14})$$

Avec

$E_e$ : l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

Deuxièmement, nous résolvons l'équation nucléaire dans le potentiel créé par les électrons :

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN}) \psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha)) \psi_N \quad (\text{II. 15})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer sépare le mouvement des électrons à celui des noyaux, de telle sorte que les transitions électroniques de ces noyaux seront négligées.

En fixant les paramètres  $\vec{R}_\alpha$  pendant les calculs, nous pouvons résoudre l'Hamiltonien électronique, cependant, il faut recourir à des approximations supplémentaires, étant donné que les N électrons sont inabordables directement par résolution de l'équation de Schrödinger.

### II.3.2 Approximation de Hartree

Le grand nombre de particules faisant partie de l'équation (II.14), ne permet pas sa résolution ; ce qui implique une réduction des N corps à celui d'une seule particule; en considérant la fonction d'onde du système électronique  $\psi_e$  comme le produit direct des fonctions d'onde  $\varphi_i(\vec{r}_i)$ :

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II. 16})$$

Cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants d'un point de vue statistique, où l'équation (II.16) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 17})$$

Cette équation est nommée équation de Hartree, où  $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$  exprime simultanément le potentiel résultant des interactions noyaux-noyaux et électrons-noyaux [6,7].

$$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{P_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (\text{II. 18})$$

est le potentiel de Hartree impliquant l'interaction coulombienne avec les autres électrons. La densité d'électrons  $P_i(\vec{r}')$  dans cette expression s'écrit sous la forme suivante:

$$P_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II. 19})$$

Où la somme est calculée à partir des  $Ne$  états mono-électroniques occupés. La relation (II.17) introduit une interaction de chaque électron avec lui-même; cela est incorrect et s'oppose au principe d'exclusion de Pauli, qui interdit à tout électron ou proton appartenant à un système de fermions d'avoir exactement les mêmes nombres quantiques qu'un autre fermion du système.

### II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'irrégularité principale de l'équation de Hartree c'est qu'elle ignore le principe de Pauli; ce qui conduit les deux physiciens Hartree et Fock à écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant appelé, déterminant de Slater [8-10]; ce qui permet de généraliser ce concept.

$$\psi_e(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 20})$$

$1/\sqrt{Ne!}$  et  $\vec{\sigma}$  représentent le facteur de normalisation et le spin, respectivement.

$\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$  Nommée fonction d'onde mono-électronique, dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

De l'équation (II.20), la fonction d'onde  $\psi_e$  aboutit à une multitude d'équations de Hartree-Fock pour un système à une seule particule.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} \delta_{\varphi_i \varphi_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 21})$$

A l'encontre de la méthode de Hartree, l'approximation Hartree-Fock prend en considération l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'exister dans le même état quantique, permettant ainsi de remplir ce manque, en intégrant ces effets quantiques correspondant le dernier terme de l'équation (II.21). Chaque électron a tendance à être entouré d'un trou d'électrons ; ce qui diminue l'énergie du système, causée par répulsion entre électrons.

La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir de l'équation (II.20) et (II.21) est considérée comme l'énergie d'échange. Les interactions entre les électrons sont considérées, comme une interaction de chaque électron avec un champ moyen résultant des autres électrons, tout en omettant la forte corrélation existant entre deux électrons de spins opposés et qui les tiennent à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de l'équation (II.21) correspond à l'énergie de corrélation. Pour se faire, un traitement de Slater [11] permet de compenser le manque par l'introduction d'une corrélation selon l'expression du potentiel d'échange sous la forme suivante :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 22})$$

Où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  représente la densité de charge. Slater a déposé  $\alpha = 1$ , une valeur correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater pose deux points essentiels : Ce potentiel présente une certaine simplicité par rapport à l'approximation de Hartree-Fock, donnant ainsi une forme simple du terme d'échange-corrélation. Cependant, le choix de ce potentiel de manière intuitive amène à des résultats qui ne sont pas toujours acceptables. Quand le nombre des électrons augmente, l'approximation de Hartree-Fock-Slater devient dispendieuse numériquement. Les différents termes s'introduisant dans la résolution de l'équation de Schrödinger (énergie cinétique d'un système

d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été pris en considération dans la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ces termes seront repris dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory), abrégée par (DFT), qui est peu coûteuse numériquement.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [12-13] est un instrument théorique prenant une place considérable parmi les méthodes employées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes ayant un grand nombre d'électrons [14], au cours de ces dernières années. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, utilisant uniquement la densité électronique comme fonction fondamentale à la place de la fonction d'onde employée dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. Cette théorie débute par l'idée originale des travaux de Llewellyn Thomas [15] et Enrico Fermi [16]. En se basant sur le postulat référencé à la fin des années 1920, cette théorie explique le mode de fonctionnement de la DFT, encore que leurs approximations soient peu appropriées pour des calculs de la structure électronique. Dans les premiers travaux de Thomas et Fermi, les interactions entre les électrons ont été éloignées, estimant par conséquent le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité locale. Les deux chercheurs ont ignoré les effets d'échange-corrélation qui peuvent surgir entre les électrons ; ce qui amène Dirac [17] à corriger ce défaut en 1930, qui a intégré l'approximation d'échange locale. Le but de la DFT, c'est définir, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, interagissant avec les noyaux ponctuels.

### II.4.1 Densité électronique

Comme cité précédemment, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et imperceptibles. En fait, un électron ne peut être localisée individuellement ; au contraire, sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée et est équivalente à la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

Les électrons ne doivent être considérés que dans leur aspect collectif c'est-à-dire sous forme de nuage et c'est la densité électronique qui rend possible la connaissance de l'espace de séjour souvent occupé par les électrons. La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  est une fonction positive qui dépend seulement de trois coordonnées (x,y,z) de l'espace. Cette quantité garde la neutralité

à l'infini et correspond à  $N_e$  qui est le nombre total des électrons, quand elle est intégrée sur tous l'espace [18].

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{r}) dr = N_e \end{cases} \quad (\text{II. 23})$$

$\rho(\vec{r})$  est la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire  $dr$  défini par  $\vec{r}$ .

Et alors, la densité électronique contrairement à la fonction d'onde, est une observable pouvant être estimée par des méthodes expérimentales notamment par diffraction des rayons X. Enfin, nous constatons que  $\rho(\vec{r})$  contient suffisamment d'informations pour la description d'un système donné, alors que  $\psi$  a assez d'informations, qui ne sont certainement pas, toutes nécessaires à la description de la liaison chimique [19].

Tous ces arguments affirment que la densité électronique est suffisante pour déterminer toutes les propriétés d'un système atomique ; par suite, des essais de mise en œuvre d'un formalisme quantique basé sur cette mesure ont été proposés ; cependant Hohenberg et Kohn proposent un formalisme exact c'est-à-dire sans approximations, sous la forme de deux postulats.

#### II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Ces deux postulats proposent un cadre théorique qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger à travers la densité électronique comme étant un variable essentiel.

##### II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier postulat de ce théorème [20] sert à expliquer la théorie qui admet que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , c'est-à-dire champ créé par les noyaux ou un champ appliqué...etc; est une fonctionnelle appartenant seulement à la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ . Comme  $\rho(\vec{r})$  fixe le nombre d'électrons, il s'en résulte que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  conduit uniquement à la fonction d'onde ainsi que toutes les propriétés électroniques du système. Et alors, pour un système déterminé par un nombre d'électron  $N$ , des positions  $\vec{R}_\alpha$  des charges nucléaires  $Z_\alpha$  et en ajoutant la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , l'Hamiltonien relatif peut être obtenu et ainsi aboutit à la fonction d'onde  $\psi_{fond}$  et à l'énergie fondamentale convenable à ce système:  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, R_\alpha, Z_\alpha\} \Rightarrow H \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow E$ . Et par conséquent, l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ ,  $E = E[\rho]$ . Cela permet de séparer nettement les parties dépendantes du système ( $N, V_{ext}$ ) de celles qui sont indépendantes.

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

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 25})$$

$$E_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 26})$$

Les termes indépendants du système sont, dans ce cas, réunis sous forme d'une fonction appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn, abrégée par *FHK*.

Cette fonctionnelle regroupe l'énergie cinétique électronique  $T_e[\rho]$  et l'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$  résultant de l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles demeurent inconnues. Mais,  $V_{ee}$  peut être extraite de la partie classique de l'énergie de Hartree.

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (\text{II. 27})$$

#### II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn

Nous avons vu précédemment que la densité de l'état fondamental suffit théoriquement pour avoir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique; mais, comment s'assurer qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental souhaité.

Hohenberg et Kohn ont trouvé la réponse par un second postulat, formulé comme suit :

L'énergie  $E[\rho_{test}]$ , accouplée, d'une part, à toute densité d'essai, remplissant les conditions limites nécessaires :

$$\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0 \text{ et } \int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N_e \quad (\text{II. 28})$$

et d'autre part à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ . Ce théorème, est le principe variationnel même énoncé pour des énergies fonctionnelles d'une densité  $E(\rho)$  et non pas d'une fonction d'onde  $E(\psi)$ . Et par conséquent, une analogie est entre le principe variationnel dans ses deux versions : fonction d'onde et densité électronique de façon que:

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II. 29})$$

En bref, toutes les propriétés d'un système déterminé par un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  ont la possibilité d'être définies de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  parvient à sa valeur minimale, à condition que, la densité électronique est celle de l'état fondamental, c'est-à-dire, le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho_0(\vec{r})]$  correspond à la densité  $\rho_0(\vec{r})$  à l'équilibre.

Ce deuxième postulat garantit l'originalité d'une densité électronique pour tout système à l'état fondamental. Cette approche variationnelle vise à chercher exclusivement l'énergie de l'état fondamental.

Ce théorème présente un concept très simple, résolvant ainsi tous les problèmes de la mécanique quantique, pour obtenir les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En fait, Ce principe remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes qui dépendent de  $3N_e$  variables ;  $N_e$  étant le nombre total d'électrons, par une description plus pratique en tant que densité électronique, dépendant des trois coordonnées spatiales seulement. L'inconvénient majeur pour ce postulat c'est que la forme de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  est inconnue, ce qui présente un grand problème pour son implication directe dans la réalité pratique.

Pour cette raison, Kohn et Sham [21], ont recouru à des approximations pour résoudre ce problème.

#### II.4.3 Equations de Kohn et Sham

Considéré le problème sous un autre aspect, Kohn et Sham ont supposé, qu'il est de première importance d'avoir une expression pareille au terme d'énergie cinétique, ressemblant ainsi à celle de l'énergie potentielle classique connue sous le nom d'«*énergie de Hartree*», en introduisant la notion du système fictif d'électrons sans interaction ayant la même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction.

Ce système de référence a permis d'avoir une expression exacte à l'énergie cinétique pour  $N$  électrons non interagissant comme étant une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ .

Cette correspondance entre les deux systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a réellement, des effets multiples :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons ( $\psi$ ) à  $N$  fonctions d'ondes à un électron ( $\varphi_i$ ) ; détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\varphi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $\vec{r}$  ; l'énergie cinétique ( $T_e$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{ee}$ ) des  $N$  électrons en interaction sont divisées en deux parties: classique et non classique.

L'énergie cinétique classique  $T_e^{ind}$  provenant du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique  $V_{ee}^{cla}$  se sont une autre forme de l'énergie de Hartree. Les énergies cinétiques et potentielles non classiques qui restent, ont été réunies dans un nombre nommé énergie d'échange-corrélation  $E_{xc} \rho(\vec{r})$ , qui est également une autre

forme d'une fonctionnelle de la densité électronique [22-26]. Cette nouvelle fonctionnelle regroupe convenablement tous les inconnus, sous la forme:

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = (T_e^{dep} + V_e^{dep}) \quad (\text{II. 30})$$

Ce terme d'échange-corrélation se présente au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK); universelle, c'est-à-dire indépendante de  $V_{ext}(\vec{r})$  pour tous les systèmes.

En se déplaçant, par conséquent, d'une expression dont la forme mathématique des deux fonctionnelles  $V_{ext}[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  sont inconnues à une expression où les fonctionnelles  $T_e^{ind}[\rho]$  et  $V_{ee}^{cla}[\rho]$  sont connues, où le terme  $E_{xc}$  présente l'inconnu, c'est-à-dire l'énergie d'échange et de corrélation. Ce terme est nécessaire pour faire des approximations autant fiables que possible. Par cette approche, Kohn et Sham ont transféré l'inconnu dans le terme le plus petit: Exc. Pour cette raison, l'erreur commise contribue légèrement à l'énergie totale du système, qui passe des contributions indépendantes (FHK) et dépendantes du potentiel  $V_{ext}(\vec{r})$ , à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes  $T_e^{ind}$  avec un terme qui dépend du potentiel effectif ( $V_{eff}$ ), qui comprend le potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$ , la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange-corrélation formulé selon:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 31})$$

La possibilité de recourir à un système fictif de N électrons sans interaction nécessite la résolution de N équations de Schrödinger «mono-électroniques». Ce qui conduit à reformuler la question sous forme de trois équations indépendantes, appelées: équations de Kohn–Sham:

1-La première équation définit le potentiel effectif où les électrons baignent:

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 32})$$

2-La seconde emploie ce potentiel dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques pour obtenir les  $\varphi_i$ :

$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II. 33})$$

3-La troisième représente la manière d'aboutir à la densité à partir des  $N_e$  fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\varepsilon\varphi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{II. 34})$$

Ces trois équations interdépendantes ont à une solution auto-cohérente. La résolution de ces trois équations s'effectue de manière itérative : à partir de la densité électronique, nous évaluons  $V_{eff}(\vec{r})$  de l'équation (II.32) permettant la solution de l'équation différentielle (II.33) pour  $\varphi_i$ , et en fin, à une nouvelle densité par l'équation (II.34) permettant d'estimer un nouveau potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ ...etc, jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental s'effectue par des algorithmes numériques classiques de minimisation (Figure II.1).

La résolution de ces équations sert de fondation pour les calculs de la DFT, bien que la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  demeure alors inconnue ; pour cette raison, les chercheurs suggèrent des approximations adéquates pour résoudre ces problèmes.

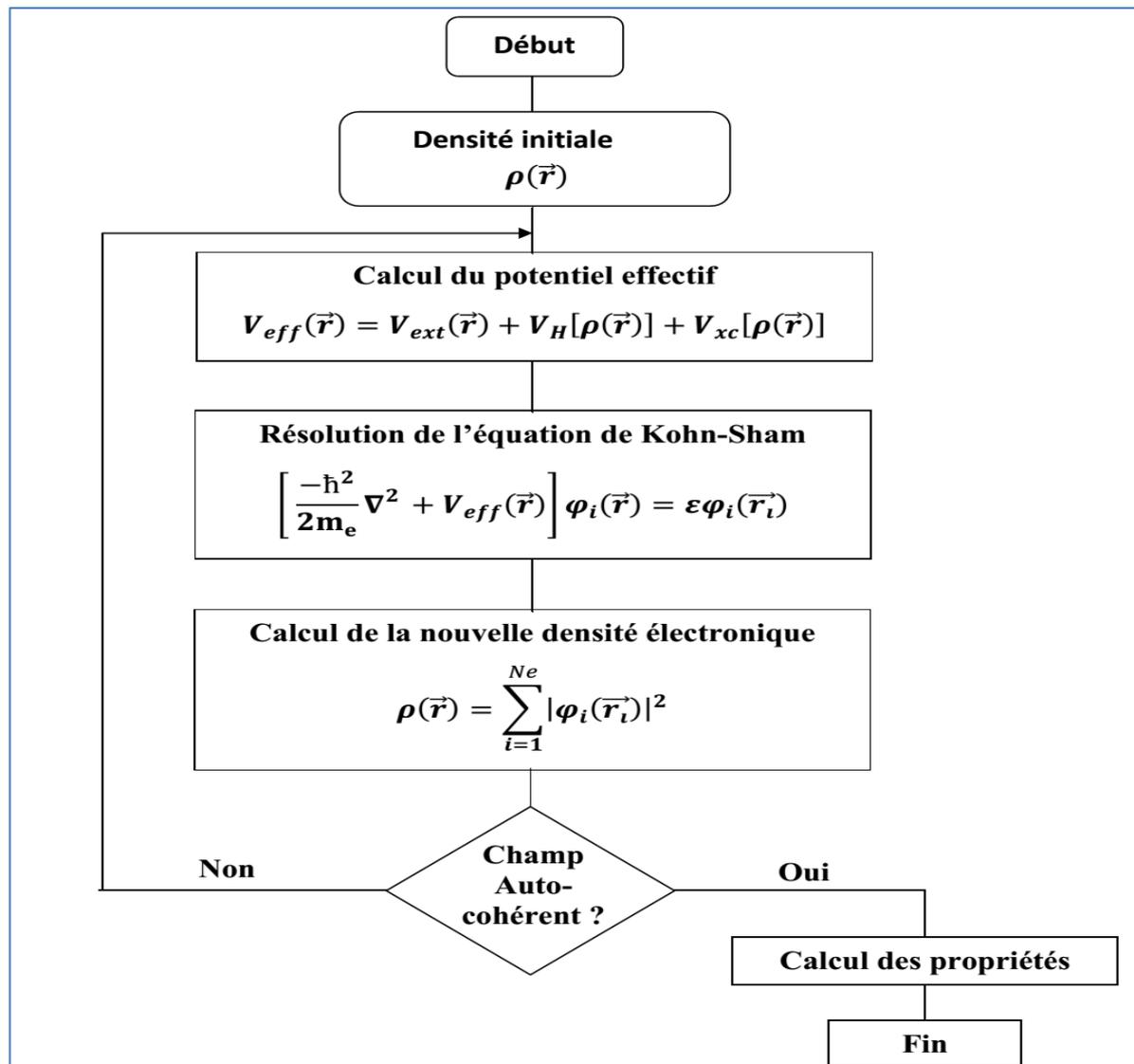


Figure II.1 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [27].

## II. 5 Traitement d'échange-corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham reste valable dans son formalisme. Graduellement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été transformée à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$ , puis à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, il est essentiel de faire des approximations au niveau de l'expression de la fonctionnelle d'échange et de corrélation, afin qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

### II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA

C'est une approximation qui aura aussi de l'importance; ce qui la rend de plus en plus employée pour la résolution des problèmes de la fonctionnelle d'échange-corrélation, d'une manière absolue, estimant que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc} [\rho(\vec{r})]$  d'un électron à une position  $\vec{r}$  dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point  $\vec{r}$ . Cette approximation présentée primitivement par Kohn et Sham [28], admet que la densité subit des fluctuations assez lentes en prenant la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})][\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 35})$$

où  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité  $\rho(\vec{r})$ : c'est-à-dire un gaz uniforme d'électrons interagissant.

Des calculs bien estimés ont été faites, en 1980, par Ceperley et Alder [29], suivis par les travaux de Perdew-Zunger [30] ou Ortiz-Ballone [31], qui ont pour but de préciser, modifier et corriger ces valeurs, d'une manière légère. Ces chercheurs sont arrivés à des résultats notablement comparables.

Cette approximation néglige entièrement les corrections d'échange-corrélation quand la densité électronique n'est plus localement homogène.

Toutefois, la LDA demeure fonctionnelle dans le domaine numérique, concernant les atomes et les molécules et ne cessant de prendre de l'ampleur dans cette spécialité.

### II.5.2 Approximation des Gradients Généralisée GGA

Pour développer la LDA, il faudrait prendre en considération l'inhomogénéité de la densité électronique par introduction des termes dépendant du gradient de la densité électronique, au niveau de l'énergie d'échange-corrélation.

Pour représenter la combinaison entre les termes locaux et les termes qui dépendent du gradient, La GGA [32] indique plusieurs manières possibles, par l'introduction d'une fonction générale qui englobe ces deux termes :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) d^3r \quad (\text{II. 36})$$

Pour expliquer la fonctionnelle GGA, des expressions multiples existent selon les types de procédures adoptés : empiriques ou rationnels ; nous citons alors les fonctionnelles de Becke [33], de Perdew et Wang [34] et la plus populaire de Perdew, Burke et Ernzerhoft [35]. Et

enfin, la fonctionnelle GGA fournit une énergie d'échange-corrélation plus faible que celle de la LDA, se traduisant ainsi par un accord comparable avec les valeurs expérimentales, pour une meilleure surévaluation du paramètre de maille et du gap par rapport aux valeurs calculées par la méthode LDA.

Néanmoins, cette amélioration n'est pas toujours méthodique ; cela nous ramène à faire des comparaisons avec les résultats obtenus avec les différentes approximations et avec les valeurs expérimentales probablement disponibles.

### II.5.3 Approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques résultent de la polarisation du spin, dont  $\rho \uparrow$  est différente de  $\rho \downarrow$ , où  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire. L'énergie d'échange-corrélation est présentée par les formules, qui vont suivre, d'après la présence ou l'absence des corrections introduites au niveau du gradient [36-38].

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II. 37})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla} \rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla} \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 38})$$

### II.5.4 Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Tran et Blaha [39] ont dernièrement fait paraître une nouvelle version du potentiel d'échange-corrélation, présentée pour la première fois par Becke et Johnson [40], abrégé par mBJ «modified Becke Johnson», appelé également potentiel Tran-Blaha (TB), qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k. Tran et Blaha [41] ont testé le potentiel d'échange-corrélation proposé par Becke et Johnson (BJ), désigné spécialement pour reproduire la forme du potentiel d'échange exacte, autrement dit, le potentiel effectif optimisé (PEO) «the optimized effective potential (OEP)».

Ces deux chercheurs ont remarqué que la combinaison du potentiel BJ à celui de la LDA aboutit, constamment, à des énergies de gap mal évaluées.

Pour développer ces résultats, Tran et Blaha ont recouru à des modifications simples du potentiel BJ original, ayant un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses, à cause de leur grande auto-cohérence ; telles que les fonctionnelles hybrides [42-44] et la méthode Goodwill (GW) [45-47]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha s'écrit comme suit :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cU_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II. 39})$$

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad (\text{densité des électrons}) \quad (\text{II. 40})$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r) \quad (\text{II. 41})$$

$$U_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II. 42})$$

Cette dernière équation exprime le potentiel de Becke-Roussel (BR) [48], désigné pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

Le terme  $x_\sigma$  dans l'équation (II.42) a été défini à partir de  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2\rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$ ; alors que  $b_\sigma(r)$  s'évalue selon la formule qui va suivre :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi\rho_\sigma(r)} \right]^{1/3} \quad (\text{II. 43})$$

Où l'indice  $\sigma$  dénote le spin.

Dans l'équation (II. 39),  $c$  dépend d'une façon linéaire de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{\nabla\rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma}$

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II. 44})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres adaptables ( $\alpha = 0,012$  (sans dimension),  $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$  et  $V_{cell}$  est le volume de la maille unitaire.

Le but de l'équation (II.41) est de rénover le potentiel d'échange de la LDA, pour une densité d'électrons constante, quel que soit la valeur accordée à  $c$ .

$$U_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (2\rho_\sigma(r))^{1/3} \quad (\text{II. 45})$$

particulièrement,  $U_{x,\sigma}^{BR}(r)$  qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [49], est considéré comme égal au potentiel de Slater  $U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ , de sorte que  $U_{x,\sigma}^{BR}(r) \approx U_{x,\sigma}^{Slater}(r)$ . Il

s'ensuit que le potentiel  $U_{x,\sigma}^{BR}$  se réduit à 3/2 du potentiel  $U_x^{LDA}$ , et le second terme de l'équation (II.41) (sans (3c-2)) se réduit en  $-\frac{1}{2}U_x^{LDA}$ , pour une densité constante.

$$t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) (3\pi^2)^{2/3} \times (2\rho_\sigma)^{5/3} \quad (\text{II. 46})$$

Pour  $c=1$ , le potentiel BJ original se reproduit. Pour de différentes valeurs de  $c$ , et pour un matériau bien déterminé, il a été remarqué pour différents solides, que l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à  $c$ , c'est-à-dire, varie lentement et dans le même sens que  $c$ . Typiquement, pour les solides possédant des petits gaps, c'est-à-dire valeur menant à un accord parfait par rapport à l'expérience,  $c_{opt}$  s'étend de 1.1 à 1.3; tandis que, pour les solides d'un gap plus large,  $c_{opt}$  varie de 1.4 à 1.7, valeur plus grande par rapport à la première. D'après le principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional) [50], Tran et Blaha ont recouru à l'équation II.48 pour ajuster la valeur de  $c$  par rapport à son optimal  $c_{opt}$ . Par conséquent, l'équation II.48 peut être considérée comme un model du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange «exacte» dépend de  $c$ .

## II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une approche efficace pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, mais le choix convenable d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham est une phase très essentielle qu'il faut accomplir. Citons quelques méthodes :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) [51] dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- la méthode des ondes plane orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [52] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au-delà du cœur ionique, basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips 1958 [53].
- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [54] qui reposent sur le principe où le potentiel est représenté dans une forme appelée «Muffin-tin» possédant une symétrie sphérique.

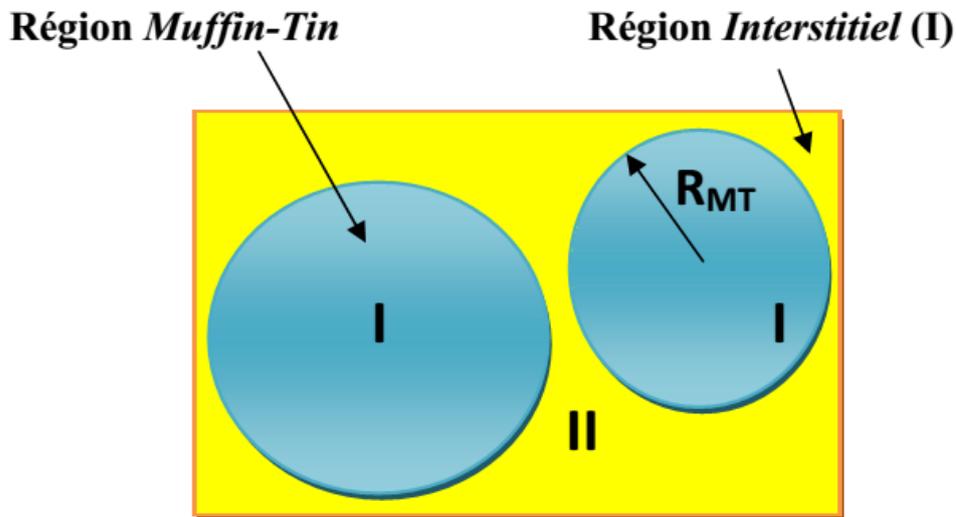
Les méthodes linéarisées mises au point par Anderson [55] sont : les ondes planes augmentés linearisées (LAPW) et les orbitales «Muffin-tin» linéarisées (LMTO) et les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FPLAPW) [56].

**II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)**

En 1937, Slater a établi une nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) pour caractériser le potentiel cristallin, en exposant une étape radiale, introduite par l'approximation Muffin-tin.

Selon cette approximation, la cellule unitaire sera divisée en deux types de région (Figure II.2):

$\frac{3}{4}$  de la région Muffin-tin (MT) est prise près du noyau atomique, et est défini par des sphères «Muffin-tin» (MT) de rayon  $R_a$ , où le potentiel est d'une symétrie sphérique et les fonctions d'ondes utilisées sont des fonctions radiales, prises comme «solution de l'équation de Schrödinger».  $\frac{3}{4}$  de la région interstitielle (I) est située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes employées sont des ondes planes.



**Figure II.2 :** Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région

Et alors, la fonction d'onde suit la forme suivante :

$$\varphi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) \dots \dots \dots r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \dots \dots \dots r \in II \end{array} \right\} \tag{II. 47}$$

où  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  le volume de la maille unitaire et  $U_l(r)$  la solution radiale de l'équation de Schrödinger s'écrivant sous la forme suivante:

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 48})$$

où  $E_l$  et  $V(r)$  sont respectivement l'énergie de linéarisation et la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales selon l'équation (II.46) sont orthogonales de manière automatique à tout état propre du même Hamiltonien, qui disparaît aux limites de la sphère, d'après l'équation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 49})$$

où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

En utilisant l'équation (II-49), le recouvrement sera composé, par intégration partielle.

Dans cette méthode, et pour décrire le potentiel cristallin, Slater a employé l'approximation muffin-tin, en présentant les fonctions de base, selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin, expliquant ainsi que, les ondes planes sont des solutions pour l'équation de Schrödinger, pour un potentiel généralement constant; alors que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Cette approximation convient bien aux matériaux cristallisés dans le système cubique à faces centrées, et lorsque la symétrie des matériaux diminue, elle exprime certaine divergence. Néanmoins, pour justifier la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  déterminés en termes de coefficients des ondes planes CG existantes dans les régions interstitielles, sont énoncés selon la formule qui va suivre :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^{1/2} U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 50})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine se situe au centre de la sphère.

Alors, les  $A_{lm}$  sont aussi déterminés par les paramètres de l'énergie  $E_l$ , qui sont variationnels dans la méthode APW.

Les fonctions individuelles représentées par l'indice  $G$  consistant à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères, sont appelées désormais ondes planes augmentées (APW). La fonction radiale présente des difficultés pour la méthode APW à cause des coefficients  $A_{lm}$ , contenant le terme  $U_l(r)$  au dénominateur ; ce qui rend probable de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$ , qui annule la fonction  $U_l(R)$ , à la surface de la sphère MT, et par conséquent, les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées, à cause

du problème de l'asymptote. L'insuffisance de la liberté variationnelle causée par la fixation de  $E_l$ , amène à multiplier la diagonalisation pour obtenir les bandes d'énergie. Pour triompher de tous ces problèmes, Koelling [57] et Andersen [58], ont proposé quelques modifications à cette méthode.

### II.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont formées par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie.

L'énergie  $E_l$  est fixe, et les fonctions définies comme dans la méthode APW, devant remplir la condition suivante:

$$\varphi(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l'(r)] Y_{lm}(r) \dots \dots r \in I \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \dots \dots r \in II \end{array} \right\} \quad (\text{II. 51})$$

où les fonctions radiales doivent satisfaire l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II. 52})$$

Alors que leurs dérivées doivent satisfaire:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l' \quad (\text{II. 53})$$

où les coefficients  $B_{lm}$  et  $A_{lm}$ , correspondant à la fonction  $U_l$  sont de la même nature.

Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes seulement dans les zones interstitielles.

Les fonctions LAPW sont beaucoup plus convenables que les fonctions APW, à l'intérieur des sphères. Effectivement, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire réitérera mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale.

Pour cette raison, la fonction  $U_l$  peut être progressée en fonction de sa dérivée  $U_l'$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$U(r) = U_l(\varepsilon, r) + (\varepsilon - E_l) r U_l'(r) + 0(\varepsilon - E_l)^2 \quad (\text{II. 54})$$

Où :  $0(\varepsilon - E_l)^2$  exprime l'erreur quadratique énergétique.

Par rapport à l'APW, cette méthode est moins précise. Les erreurs incorporées dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$  et  $(\varepsilon - E_l)^4$ , respectivement. Les fonctions LAPW sont considérées comme une base permettant, avec un seul  $E_l$ , d'avoir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [59]. Dans le cas où, les solutions sont impossibles, la fenêtre énergétique peut être en général divisée en deux parties; ce qui simplifie les calculs, par rapport à l'APW.

En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $U_1'$  sera différente de zéro. Par suite, dans la méthode LAPW, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne survient pas.

### II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [60], l'approximation pour la forme du potentiel et la densité de charge n'est pas faite.

Ces deux derniers, sont de préférence, développés en harmonique de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle; de sorte que la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT est garantie et développée selon:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_K V_K e^{iKr} \end{cases} \quad (\text{II. 55})$$

Egalement, la densité de charge évolue de la manière suivante:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} \end{cases} \quad (\text{II. 56})$$

### II.7 Outil de calcul-Code Wien2K

Le code WIEN2k est un programme permettant de calculer la structure électronique des solides, en se basant sur la méthode FP-LAPW. Développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz, de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne située à l'Autriche [61], ce code permet, heureusement, le traitement des systèmes supraconducteurs

à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules et enfin, le gradient du champ électrique [62-64].

Les différents programmes indépendants qui peuvent être liés au code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT, et pouvant être exécutés en utilisant une architecture séquentielle ou parallèle, en passant par trois étapes :

**1. L'initialisation** : consiste à édifier la configuration spatiale ou la géométrie, les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Ces opérations sont réalisées à l'aide d'une suite de programmes auxiliaires qui sont :

**NN** : C'est un programme qui établit des distances entre les voisins les plus proches, pour déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

**LSTART** : admet la génération des densités atomiques et à déterminer la manière dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY** : produit les opérations de symétrie du groupe spatial et définit le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN** : permet de calculer le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

**DSART** : entraîne une densité de départ pour le cycle auto-cohérent SCF, par la superposition des densités atomiques produites, dans LSTART.

**2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)** : les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées d'après un critère de convergence (énergie, densité de charge, force), en utilisant les sous programmes suivants :

**LAPW0** : Génère le potentiel à partir de la densité.

**LAPW1** : Calcule les bandes de valence, les valeurs et les vecteurs propres.

**LAPW2** : Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE** : Calcule les états du cœur et les densités.

**MIXER** : combine les densités d'entrée et de sortie.

Le schéma explicatif est illustré sur la figure II. 3.

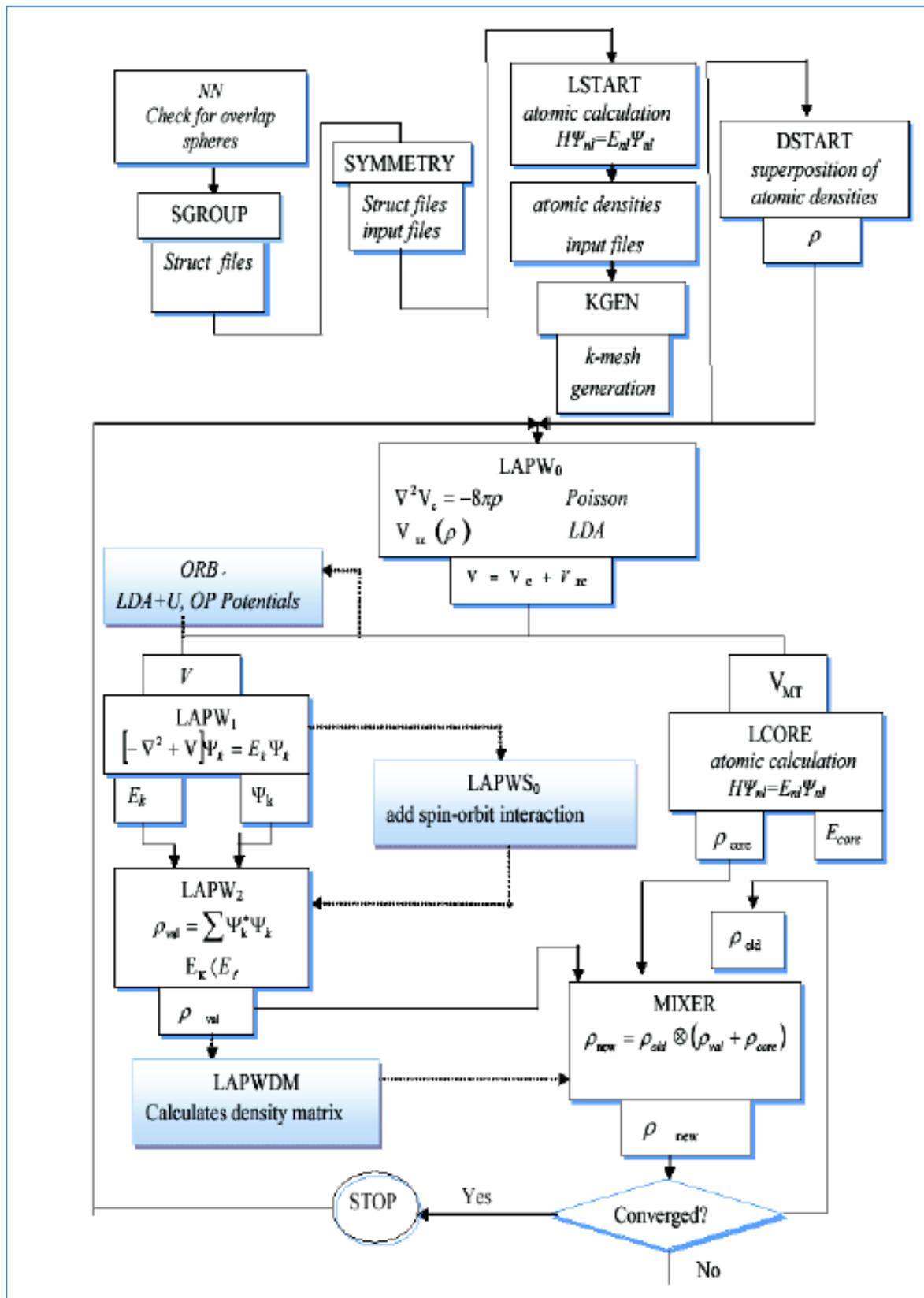


Figure II.3 : Organigramme du code WIEN2K [65].

## II.8 Logiciel BoltzTraP2

BoltzTraP2 est un ensemble d'algorithmes homogènes de Fourier pour les bandes électroniques formant la base originale de ce code, qui permet typiquement de calculer les coefficients de transport thermoélectrique en fonction de la température et du potentiel chimique dans l'image en bande rigide.

En plus, plusieurs fonctionnalités sont prêtes à utiliser, comme les tracés 3D des surfaces de Fermi basés sur les bandes reconstruites.

Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons), conduits par les champs externes, résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finies, existent. Il faut signaler que, les interactions et la conduction des porteurs ne s'effectuent pas dans leurs états d'équilibre.

### II.8.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport

Cette théorie est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , évoluant ainsi, la probabilité d'existence des particules dans la région  $(\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$  et  $(\mathbf{k}+d\mathbf{k})$  au temps  $t$ .

Les moments de la fonction de distribution transmettent des informations sur la densité des particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons, en introduisant la fonction de distribution de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre ; et dépend explicitement de la bande  $n$  et du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$ , qui représentent les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, cette fonction dépend également des coordonnées spatiales  $\mathbf{r}$  et du temps  $t$ , et sera caractérisée par  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , qui peut changer au voisinage de  $\mathbf{r}$ , à cause des mécanismes suivants :

1. La diffusion : les électrons de vitesse  $v(\mathbf{k})$  restent au voisinage de  $\mathbf{r}$  des régions adjacentes, alors que les autres partent, par suite de la diffusion.
2. Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, engendrées par le champ électrique et le gradient de température.
3. Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par des interactions différentes, telles que : les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté et ainsi de suite.

Le total de la variation de la fonction de distribution est défini comme suit :

$$f = f_{diff} + f_{champ} + f_{coll} \quad (\text{II. 57})$$

Dans l'état d'équilibre  $f$  disparaît, et nous obtenons :

$$f_{diff} + f_{champ} = -\frac{df}{dt_{coll}} \quad (\text{II. 58})$$

Si nous introduisons le temps de relaxation  $\tau(k)$  pour décrire les effets de diffusion et nous supposons que  $f_n(r, k, t)$  s'approche de la distribution d'équilibre  $f^0(k)$ , alors :

$$\frac{\partial f}{\partial t_{coll}} = -\frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} \quad (\text{II. 59})$$

puisque  $f$  est une fonction de  $(r, k, t)$ , le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe s'écrit comme suit:

$$f_{diff+champ} = -\frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{e\varepsilon}{\hbar} \quad (\text{II. 60})$$

Avec

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{II. 61})$$

$f$  est légèrement différente de  $f^0$ , qui peut la remplacer dans l'équation citée au paravent.

Par suite, nous obtenons aisément la relation de  $\partial f / \partial r$  à partir de la définition de  $f^0$

$$\frac{\partial f}{\partial r} = \frac{\partial f^0}{\partial E} \left( \Delta\mu + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \quad (\text{II. 62})$$

De nouveau, par substitution de l'équation (II. 62) dans l'équation (II. 60), puis l'équation (II. 60) dans l'équation (II. 59), la fonction de distribution peut s'écrire comme suit :

$$f(k) = f^0(k) - \left( \frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left\{ e\varepsilon - \left( \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (\text{II. 63})$$

### II.8.2. Coefficients de transport

Le déplacement des charges sous l'effet d'un champ électrique, génère un courant électrique, de sorte que la densité s'écrit comme suit :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{II. 64})$$

où  $f(k)$  est calculée à partir de l'équation (II. 63), constituant ainsi la fonction de distribution de Fermi Dirac.

De la même manière, la densité de courant de chaleur engendrée par les électrons, peut être obtenue à partir de :

$$J_Q = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{II. 65})$$

où  $\mu$  représente le potentiel chimique.

En remplaçant l'équation (II.63) dans les deux équations (II.64) et (II.65), successivement, et en négligeant le terme  $f^0$  dans l'équation (II.63), nous obtenons les équations suivantes :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) v(k) \tau(k) - \left( \frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[ e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E - \mu}{T} (-\nabla T) \right] \int [E - \mu] dk \quad (\text{II. 66})$$

L'intégrale s'écrit comme suit :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k) v(k) \tau(k) (E - \mu)^n \left( \frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \quad (\text{II. 67})$$

Où les équations (II.65) et (II.66) s'écrivent en fonction de  $K_n$

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 68})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T) \quad (\text{II. 69})$$

Lorsque le gradient de température est nul, c'est-à-dire  $\nabla T = 0$  dans l'équation II.68, nous obtenons :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{II. 70})$$

où  $\sigma$  est la conductivité électrique, représentée par :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{II. 71})$$

Quand un gradient de température existe seul, en absence de champ électrique externe, la conductivité thermique pourrait être considérée comme le coefficient du gradient thermique dans l'équation (II.71). Pour cette raison, il faut s'assurer qu'il n'y a pas un passage de courant électrique à travers le matériau.

Donc, la relation  $J_e = 0$  dans l'équation (II.68) reste valable. En remplaçant l'équation (II.68) dans l'équation (II. 69), nous éliminons les rendements des champs électriques.

$$J_Q = K(-\nabla T) \quad (\text{II. 72})$$

où  $K$  représente la conductivité thermique électronique :

$$K = \frac{1}{T} K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \quad (\text{II. 73})$$

En présence d'un gradient de température à travers le matériau, et pour un circuit ouvert, il se produit un champ électrique, et cela en absence de courant électrique :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{e T K_0} \nabla T \quad (\text{II. 74})$$

D'après le coefficient de Seebeck, nous obtenons alors :

$$S = \frac{K_1}{e T K_0} \quad (\text{II. 75})$$

## II. 9 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie de calcul qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique basée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Ensuite, nous avons brièvement exposé le code de calcul WIEN2k avec le fonctionnement des ses sous-programmes où l'ensemble de ces packages est un outil d'exploitation fondamental de la méthode FPLAPW. Finalement, nous avons mentionné le code BoltzTraP2 qui permet de calculer les propriétés thermoélectriques.

**Références**

- [1] W. Heisenberg, *Z. Physik* 43, 172 (1927).
- [2] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2ème édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, *Zur Quant en théorie der Molekeln*, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci* 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas, *the calculations of Atomic fields*, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [6] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 89 (1928).
- [7] J.C.Slater, *the Self-Consistent Field For Molecules and Solids*, Mc Graw - Hill.N. Y (1974).
- [8] M. J. S. Dewar, *The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Mc Graw-Hill Ed., 57 (1969).
- [9] R.G. Parr, *The quantum Theory of Molecular Electronic Structure*, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [10] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1951).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*46, 6671 (1992).
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [15] L.H. Thomas, *Proc. Cam. Phil. Soc.*, 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [17] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Roy. Soc.*, Vol 26, 376 (1930).
- [18] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2<sup>nd</sup> ed, Wiley (2001).
- [20] J. C. Slater, *Advances in quantum chemistry* 1, 35 (1964).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, *Phys. Rev. A* 137, 1697 (1965).
- [22] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F*4, 1170 (1974).
- [23] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).

- [24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [27] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by-step-introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).
- [28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22:807, (1969).
- [29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, p 5048 (1981).
- [31] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B. 50, p 1391 (1994).
- [32] W. Kohn, Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [33] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
- [34] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
- [36] S. Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen 2013).
- [37] J.P. Pedrew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45, 13244 (1992).
- [38] J.P. Pedrew and A.Zunger, Phys.Rev.B 23(10), 5048-5079 (1981).
- [39] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.
- [40] A.D. Becke and E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [41] F. Tran, P. Blaha and K. Schwars, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208.
- [42] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria and R.L. Martin, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101.
- [43] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber and J.G. Angyan, J. Chem.Phys. 124 (2006) 154709.
- [44] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber and J.G. Angyan, J. Chem.Phys. 125 (2006) 249901.
- [45] W.G. Aulbur, M. Städele, and M. Görling A, Phys. Rev. B 62 (2000) 7121
- [46] S.V. Faleev, M.V. Schilfgaarde and T. Kotani, phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406
- [47] M. Shishkin, M. Marsman and G. Kresse, Phys. Rev. Lett. 99 (2007) 246403.
- [48] A.D. Becke and M.R. Roussel, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761
- [49] R.G. Parr, The quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964)

- [50] A.V. Krukau, G.E. Scuseria, J.P. Perdew and A. Savin, J. Chem. Phys, 129 (2008)124103
- [51] F. Bloch, Z. Puys. 52, 555 (1928).
- [52] C. Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, Phys. Rev.57, 1169-1177 (1940).
- [53] J.C. Phillips and L. Kleinman, Phys.Rev.Lett.116, 287 (1959).
- [54] J.C.Slater, wave functions in periodic potential, Phys.Rev.51, 846-851 (1937).
- [55] O.K.Anderson, lineaire methods in band theory, Phys.Rev.B12, 3060-3083 (1975).
- [56] D.R.Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudo-potenbtiels, Phys.Rev.Lett.42, 662-665(1979).
- [57] D.D. Koelling and G.O. Arbmán, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [58] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [59] A. MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [60] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond.Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
- [61] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387(1995).
- [62] K.C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>*. Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [63] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field gradient tensors of for sterite*. American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
- [64] X.G. Wang, et al., *The Hematite (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
- [65] P. Blaha, K. Schwartz, G .K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz. WIEN2K, An augmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn . Universitat,Wien Austria, (2001).

## **Chapitre III**

### ***Résultats et discussions***

### III.1 Introduction

Les Heusler demi-métalliques ferromagnétiques ont fait l'objet d'une attention particulière puisqu'ils présentent une polarisation de spin de 100% au niveau d'énergie de Fermi [1]. Ces alliages jouent un rôle clé dans les applications spintronique en raison de leurs températures de Curie [2] très élevées et donc une bonne stabilité thermique du composé ainsi que leur similarité structurale avec les semi-conducteurs binaires largement utilisés cristallisant dans la structure zinc-blende. L'objectif de ce chapitre est dédié à l'étude des différents propriétés physiques pour les alliages demi-Heuslers RbYC (Y = V, Cr et Mn).

### III.2 Détails et techniques de calcul

Pour identifier et analyser la stabilité de ces nouveaux matériaux, une étude détaillée des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques ont été réalisées en utilisant les premiers principes de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3,4] et de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité en utilisant les approximations suivantes : l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE96) [6] et l'approche de Becke – Johnson modifié (mBJ) [7].

Les rayons muffin tin (RMT) ont été choisis pour assurer la proximité des sphères et minimiser l'espace interstitiel.  $RMT \times K_{max} = 8$  (où RMT est le rayon moyen des sphères de muffin-tin et  $K_{max}$  présente l'amplitude du plus grand vecteur K dans l'onde plane) a été utilisé pour le nombre d'ondes planes. L'expansion des fonctions d'onde a été fixé à  $l_{max} = 10$  à l'intérieur des sphères de muffin-tin, tandis que la densité de charge a été étendue à Fourier jusqu'à  $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$ , où  $G_{max}$  est le plus grand vecteur dans l'expansion de Fourier. Le nombre de points k qui sera utilisé dans le présent travail est  $K=2000$ , cette valeur correspond à une mesh de (12x12x12) est suffisante pour converger l'énergie totale. Dans cette prédiction, nous avons choisi respectivement les rayons muffin-tin (RMT) de 2.50 u.a pour chacun des atomes Rb et y, et 2.00 u.a pour C,. Les propriétés élastiques sont calculées avec le code Runwien [8], le programme de Gibbs [9] qui se base sur le modèle de Debye quasi-harmonique, a été utilisé pour estimer les propriétés thermodynamiques. Enfin, la théorie semi-classique de Boltzmann telle implémentée dans le code Boltz-TraP est utilisée pour étudier les propriétés thermoélectriques (TE) [10]. A notre connaissance, jusqu'à présent aucune étude théorique ni expérimentale sur les composés ternaires RbYC (Y = V, Cr et Mn) a été rapportée, par conséquent, nos résultats peuvent être considérés comme des prédictions.

### III.3 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Donc, il est indispensable de déterminer les paramètres structuraux des matériaux Heusler RbVC, RbCrC et RbMnC, en particulier leurs paramètres de maille ( $a_0$ ), leurs modules de compressibilité ( $B$ ) et leurs dérivés ( $B'$ ). Cette première procédure permet de prédire la phase la plus stable du matériau. RbYC (Y = V, Cr et Mn) cristallise dans le type MgAgAs d'une structure cubique (fcc) avec le groupe d'espace F43m (N° 216). Pour des raisons de symétrie, seulement trois arrangements atomiques à savoir les types I, II et III sont formés dans la structure  $C_{1b}$ . Type I tel que 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4a (0, 0, 0) 4c (1/4, 1/4, 1/4), Type II: 4c (1/4, 1/4, 1/4) 4b (1/2, 1/2, 1/2) 4a (0, 0, 0) et Type III: 4a (0, 0, 0) 4c (1/4, 1/4, 1/4) 4b (1/2, 1/2, 1/2). Ces paramètres sont déduits systématiquement à partir des courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume. En effet on ajuste les courbes obtenues par nos calculs par l'équation d'état de Murnaghan [11] donnée par la relation suivante:

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

Où :

$E_0$  : L'énergie de l'état fondamental.

$V_0$  : le volume à l'état fondamental.

$B$  : le module de compressibilité est déterminé par:

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

#### III.3.1 Énergies totales et paramètres structuraux

L'énergie totale en fonction du volume de cellule unitaire pour les trois types est représentée sur la figure III.1. Puisque les états non magnétique (NM) et antiferromagnétique (AFM) ont des différences d'énergie sont relativement élevées par rapport à l'état ferromagnétique (FM), seuls les résultats de l'état FM sont présentés. Comme on peut le voir sur la figure III.1, la configuration de type I est la structure de l'état fondamental la plus stable pour les trois composés RbVC, RbCrC et RbMnC.

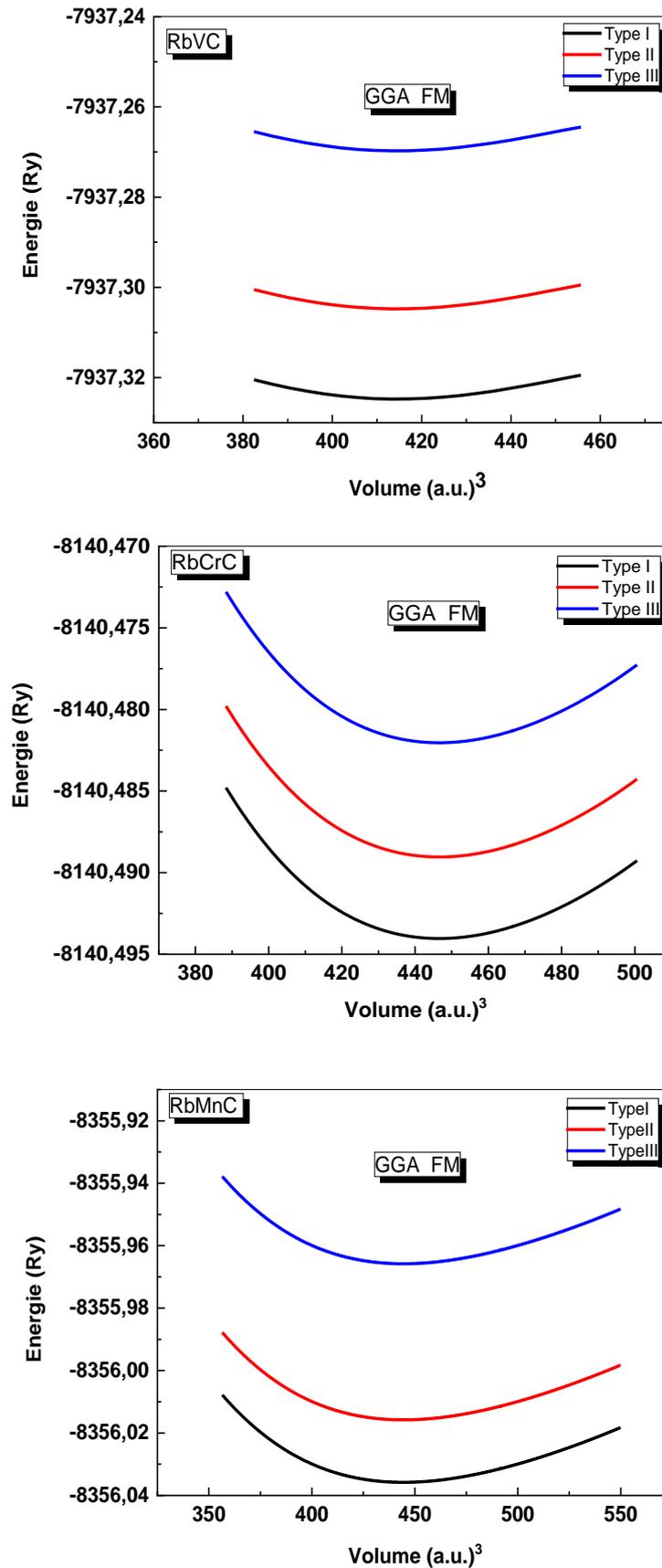


Figure III. 1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume de RbYC (Y=V, Cr et Mn).

Les composés à base des métaux de transition sont étroitement liés à leur structure électronique. Pour cela, Il est important de calculer les énergies de formation ( $E_f$ ) et les énergies de cohésion ( $E_c$ ) de nos matériaux afin de vérifier leurs stabilités et la possibilité de leur synthèse en utilisant les relations suivantes [12]:

$$E_f^{RbYC} = E_{tot}^{RbYC} - (E_{bulk}^{Rb} + E_{bulk}^Y + E_{bulk}^C) \quad (\text{III. 3})$$

Où  $E_{tot}^{RbYC}$  est l'énergie totale d'équilibre;  $E_{bulk}^{Rb}$ ;  $E_{bulk}^Y$  et  $E_{bulk}^C$  sont les énergies totales des composants atomiques dans la structure en vrac.

$$E_c^{RbYC} = (E_{atom}^{Rb} + E_{atom}^Y + E_{atom}^C) - E_{tot}^{RbYC} \quad (\text{III. 4})$$

Où  $E_{tot}^{RbYC}$  est l'énergie totale du matériau;  $E_{atom}^{Rb}$ ;  $E_{atom}^Y$  et  $E_{atom}^C$  sont les energies totales des atomes libres.

Le tableau III.1 montre l'énergie totale calculée ( $E_0$ ), les constantes de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), les premières dérivées ( $B'$ ), l'énergie de formation ( $E_f$ ) et l'énergie cohésive ( $E_c$ ) des trois composés à 0 K et 0 GPa.

**Tableau III.1** : Paramètres structuraux des alliages RbVC, RbCrC et RbMnC obtenus par l'approximation GGA.

Composé	$a_0$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$E_0$ (Ry)	$E_f$ (Ry)	$E_c$ (Ry)
<b>RbVC</b>	6.26	36.16	4.90	-7937.324716	-0.96	0.67
<b>RbCrC</b>	6.42	26.70	4.82	-8140.494058	-0.75	0.82
<b>RbMnC</b>	6.44	20.12	4.37	-8356.035842	-0.47	0.98

Comme il est observé dans le tableau III.1, les valeurs ( $a_0$ ) des trois composés augmentent dans l'ordre suivant:  $a_0$  (RbVC) <  $a_0$  (RbCrC) <  $a_0$  (RbMnC). Comme les atomes Rb et C sont les mêmes dans les trois composés, ce résultat peut être expliqué en tenant compte des rayons atomiques de V, Cr et Mn:  $R(V) = 1,35 \text{ \AA}$ ,  $R(Cr) = 1,39 \text{ \AA}$  et  $R(Mn) = 1,40 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire le paramètre de maille augmente avec l'augmentation de la taille atomique de l'élément Y dans le composé RbYC. Alors que les valeurs  $B$  diminuent dans cet ordre :  $B$  (RbVC) >  $B$  (RbCrC) >  $B$  (RbMnC), c'est-à-dire en séquence inverse de  $a_0$ , qui en accord avec la relation bien connue entre  $B$  et le volume de la cellule unitaire:  $B \sim V_0^{-1}$ .

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.1, on remarque que les valeurs négatives et positives obtenues pour  $E_f$  et  $E_c$ , respectivement, confirment la stabilité thermodynamique des composés étudiés dans la structure cubique  $C_{1b}$  (fcc) [13,14]. Nous concluons donc que ces composés pourraient être synthétisés expérimentalement. Malheureusement, aucune mesure théorique ou expérimentale des paramètres de maille, de module de compressibilité ( $B$ ) et sa première dérivée ( $B'$ ) par rapport à la pression n'est disponible afin de faire une comparaison avec ceux trouvés pour nos composés.

### III.4 Propriétés élastiques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet d'exprimer une relation entre le comportement mécanique et dynamique des cristaux, et de donner des informations importantes sur la nature des forces qui agissent dans les solides. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, en modifiant les paramètres qui le décrivent, ce sont les déformations homogènes du cristal. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation : c'est la loi de Hooke. Cette relation est définie grâce aux constantes élastiques [15]. En particulier, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

#### III.4.1 Coefficients élastiques et critères de stabilité

Pour confirmer la stabilité de nos composés, les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) sont calculées à l'aide de la méthode contrainte-déformation selon l'approche (GGA-PBE). Pour un cristal cubique, il n'y a que trois constantes élastiques indépendantes :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , où les conditions de stabilité mécanique doivent être ( $C_{11} - C_{12} > 0$ ;  $C_{11} + 2 C_{12} > 0$ ;  $C_{44} > 0$  et  $C_{12} < B < C_{11}$ ) [16].

Selon les valeurs obtenues dans le Tableau III.2, les critères ci-dessus sont satisfaits, confirmant la stabilité mécanique des matériaux RbVC, RbCrC et RbMnC en phase cubique. D'autres paramètres macroscopiques tels que le module de cisaillement ( $G$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), le facteur d'anisotropie ( $A$ ) et le module de Young ( $E$ ) peuvent être calculés en utilisant l'approximation de Voigt – Reuss – Hill [17, 18] selon aux expressions suivantes:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5; \quad G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})] \quad (\text{III. 5})$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (\text{III. 6})$$

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

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)]; A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{III. 8})$$

**Tableau III.2:** Constantes élastiques calculées  $C_{ij}$  (GPa), module de compressibilité  $B$  (GPa), module de cisaillement  $G$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , facteur d'anisotropie  $A$  et module de Young  $E$  (GPa) des composés RbYC (Y= V, Cr et Mn).

Composé	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$B/G$	$\nu$	$A$	$E$
<b>RbVC</b>	75.10	15.06	8.12	35.07	14.17	2.47	0.34	0.27	37.47
<b>RbCrC</b>	60.21	9.65	2.76	26.50	6.37	4.16	0.38	0.11	17.69
<b>RbMnC</b>	45.32	7.14	1.17	19.87	5.11	3.89	0.39	0.06	14.11

Nous observons que les valeurs calculées du ( $B$ ) à partir des constantes élastiques sont conformes aux résultats obtenus à partir des ajustements de l'équation de Birch Murnaghan d'état (voir tableau III. 1).

Le rapport de Pugh ( $B/G$ ) supérieur à 1,75 correspond à un matériau ductile, pour une valeur inférieure ; il devient fragile [19]. Pour les matériaux RbVC, RbCrC et RbMnC, le rapport  $B/G$  est respectivement égal à 2.47, 4.16 et 3.89. Il est en résulte que ces composés sont classés comme des matériaux ductiles. De plus, le coefficient de Poisson peut également être utilisé pour définir la ductilité ou la fragilité du matériau [20]. Ainsi, ces derniers sont considérés comme ductiles si le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est supérieur à 1/3. Dans cette étude,  $\nu$  est respectivement égal à 0.34, 0.38 et 0.39 pour RbVC, RbCrC et RbMnC, corroborant les résultats ci-dessus. Un autre indice sert d'indication la ductilité de nos composés est les valeurs positive de pression de Cauchy, qui est définie comme la différence entre les deux constantes élastiques ( $C_{12} - C_{44}$ ) [21]. Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie  $A$  sont différentes de l'unité (tableau III. 2), ce qui indique que les trois matériaux sont anisotropes. De plus, une valeur élevée du module de Young ( $E$ ) indique un matériau rigide [22, 23]; dans notre cas, la valeur plus grande de  $E$  (37.47 Gpa) indique que le composé Heusler RbVC est le plus dur.

### III.5 Propriétés électroniques

L'importance de cette section réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie et la densité d'état à  $T=0$  K et  $P=0$  GPa.

### III.5.1 Structure de bande

Dans un solide, l'énergie d'un électron peut avoir des valeurs comprises dans certains intervalles. On parle alors de bandes d'énergies permises. Elles sont séparées par des bandes interdites (figure III.2).

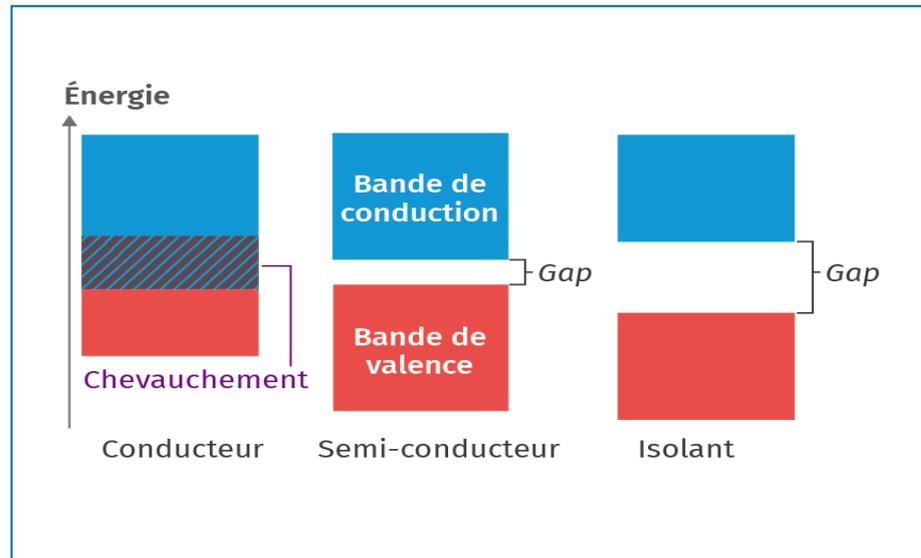


Figure III. 2 : Structure des bandes d'énergie.

Dans la limite où la température tend vers 0K, deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés du solide. La dernière bande complètement remplie est appelée bande de valence (BV). La bande d'énergie permise au-dessus est appelée bande de conduction (BC). Elle peut être vide ou partiellement remplie. L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le gap ( $E_g$ ). Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale du cristal (entre atomes voisins). Ces électrons sont dans des états localisés. Ils ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. À l'inverse, les états de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont ces électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques du solide dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap. Il existe une énergie caractéristique, le niveau de Fermi ( $E_F$ ), qui représente le potentiel chimique du système. Son positionnement dans le diagramme des bandes d'énergie est relié à la façon dont les bandes sont occupées.

Nous avons calculé les structures de bandes des composés ternaires RbYC (Y = V, Cr et Mn) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB) en utilisant les approches GGA et mBJ.

Les figures III.3, III.4 et III.5 représentent les structures de bandes d'énergie respectivement pour le RbVC, RbCrC et RbMnC par GGA et mBJ.

Il est évident que les structures de bandes de spins majoritaires (spin-up) ont une polarisation de 100% de spin autour du niveau de Fermi pour le cas des trois composés. Cela indique que ces structures électroniques ont un caractère purement métallique, tandis que les spins minoritaires (spin-down) présentent un comportement semi-conducteur. Le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point X, signifiant la présence d'un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ -X) pour le matériau RbCrC, tandis que les deux composés RbVC et RbMnC possèdent un gap direct dans la direction (X-X), ce qui confirme que ces alliages sont typiquement ferromagnétiques demi-métalliques (FM-DM) par GGA et mBJ.

Les valeurs des énergies du gap, à partir du diagramme de la structure de bande par la méthode GGA, sont égales à 1.25, 1.84 et 1.02 eV pour les alliages RbYC (Y = V, Cr, et Mn), respectivement, tandis que la méthode mBJ a réussi de prévoir un gap dans la minorité de spin mais avec des valeurs remarquables d'environ 2.13, 3.91 et 2.05 eV pour les alliages RbYC (Y = V, Cr, et Mn), respectivement.

On remarque que les valeurs du gap d'énergies calculées sont différentes pour chaque matériau avec un écart important qui augmente considérablement lors du passage de GGA à mBJ. Cette dernière a une grande efficacité pour donner des résultats pour les gaps énergétiques très proches de l'expérience [24]. Il faut noter que la modification apportée par mBJ apparait surtout dans les matériaux contenant des métaux de transitions.

### III.5.2 Densité d'état électronique

La densité d'état électronique (DOS) permet l'analyse visuelle rapide de la structure électronique et de connaître le taux d'occupation de chaque état électronique des atomes. Les densités d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS) des Heusler RbYC (Y = V, Cr et Mn) ont été calculées en utilisant le paramètre de maille optimisé lors des calculs des propriétés structurales et à l'aide des deux approximations GGA et mBJ.

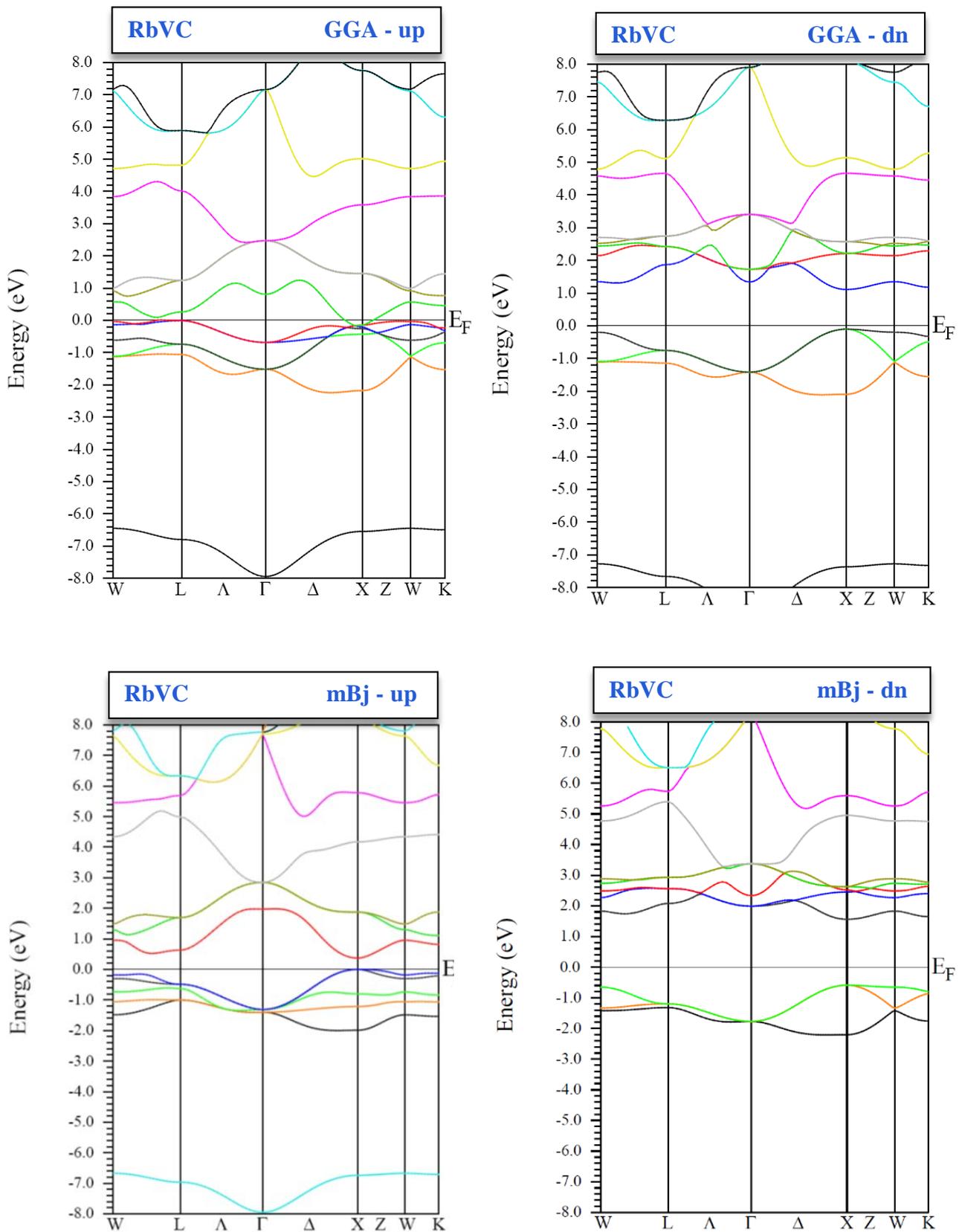


Figure III.3 : Structures de bandes du RbVC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.

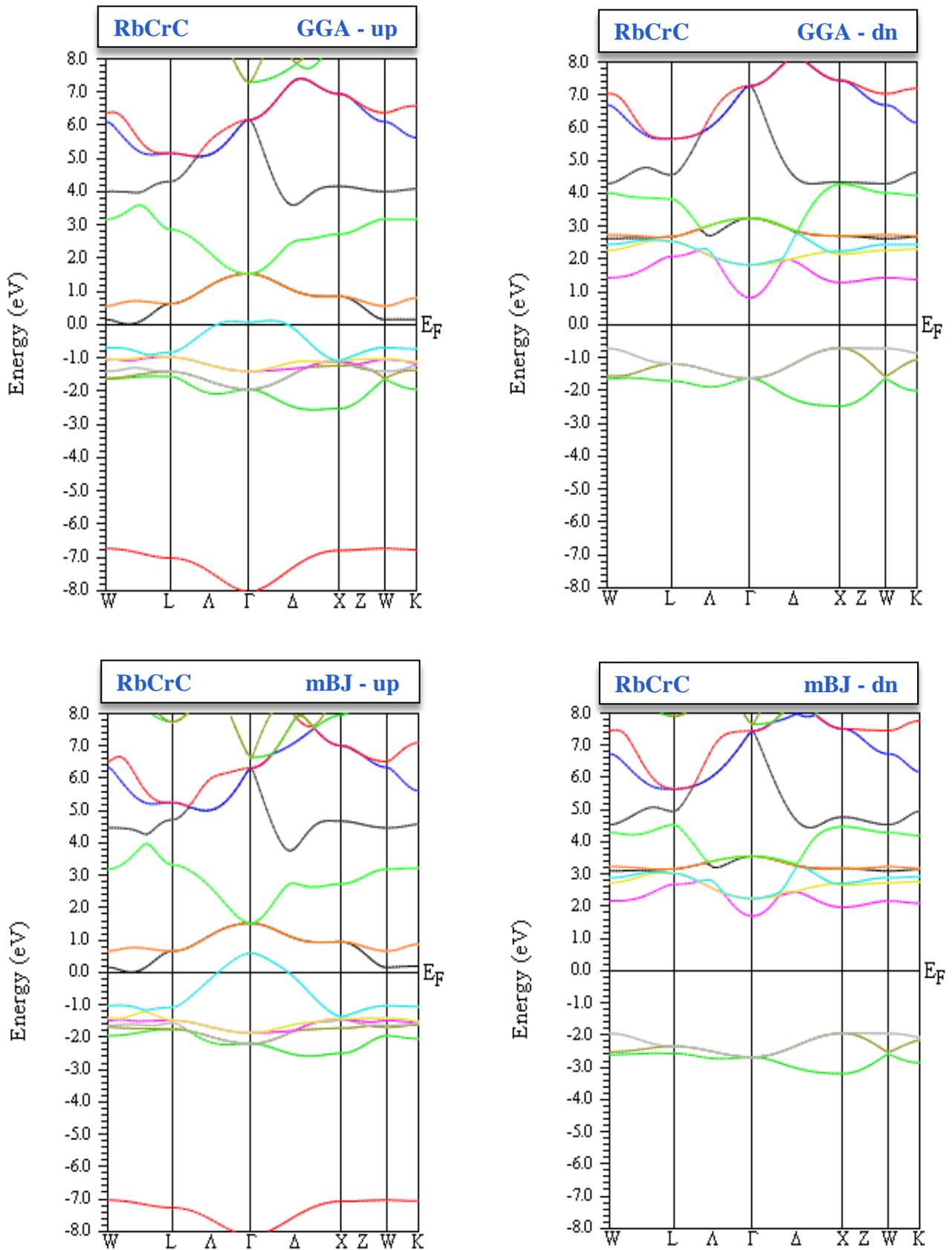


Figure III.4 : Structures de bandes du RbCrC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.

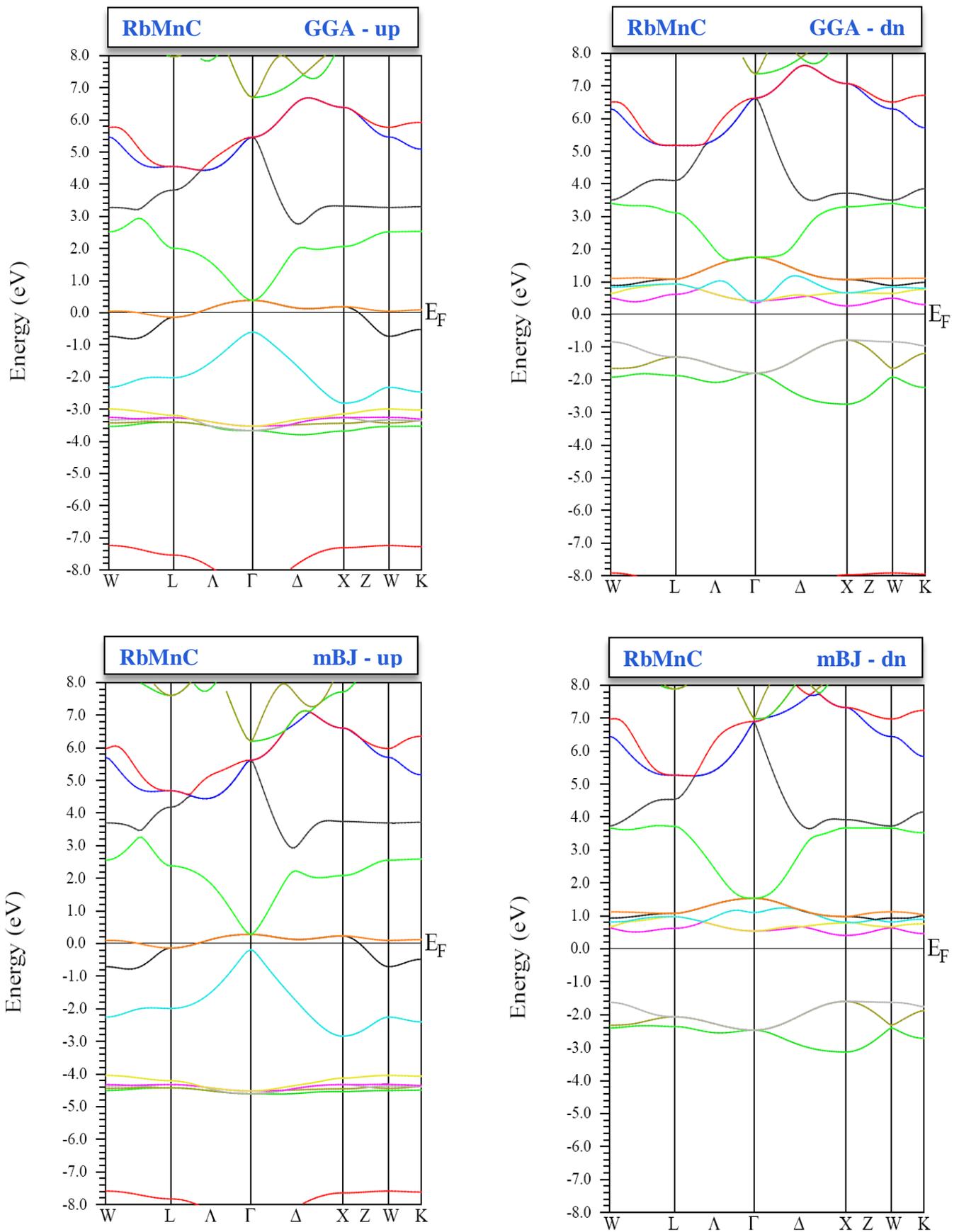


Figure III.5 : Structures de bandes du RbMnC (up/dn) obtenue par GGA-PBE et mBJ.

Les densités d'états électroniques sont représentées dans les figures III.6, III.7 et III.8. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est pris comme origine (0 eV) des énergies est montré par des lignes verticales discontinues. Les allures de la densité d'états des composés Heusler RbYC (Y = V, Cr et Mn) sont similaires, de légères différences qualitatives peuvent être tirées.

La continuité du DOS au niveau de Fermi pour les spins majoritaires et la présence d'un gap en spins minoritaires, est un facteur indiquant le caractère demi métallique des composés RbVC, RbCrC et RbMnC par les deux approches utilisées. Pour le spin majoritaire (spin-up), les états de PDOS situés dans la gamme : [-2.5, 0 eV] (GGA) / (TB-mBJ) pour RbVC et RbMnC, [-2.5, -0.6 eV] (GGA) et [-2.5, -1 eV] (TB-mBJ) pour RbCrC sont principalement dus à une forte contribution des orbitales (3d) du (V), Cr et Mn, avec une faible contribution de l'orbitale (2p) du C. Dans la gamme [0, 5 eV] (GGA) / (TB-mBJ), les états sont essentiellement formés par l'orbitale C (2p). Pour le spin minoritaire (spin-down), dans l'intervalle [-2.5, 0 eV] (GGA) et [-2.5, -0.6 eV] (TB-mBJ) pour RbVC, [-2.5, -0.6 eV] (GGA) et [-2.5, -1 eV] (TB-mBJ) pour RbCrC et RbMnC, les (TDOS) observés autour du niveau de Fermi viennent principalement d'une contribution importante de l'atome C. Au dessus du niveau de Fermi, dans les bandes de conduction, les états électroniques sont dus à une contribution majeure des états (3d) du Vanadium, Chrome et du Manganèse.

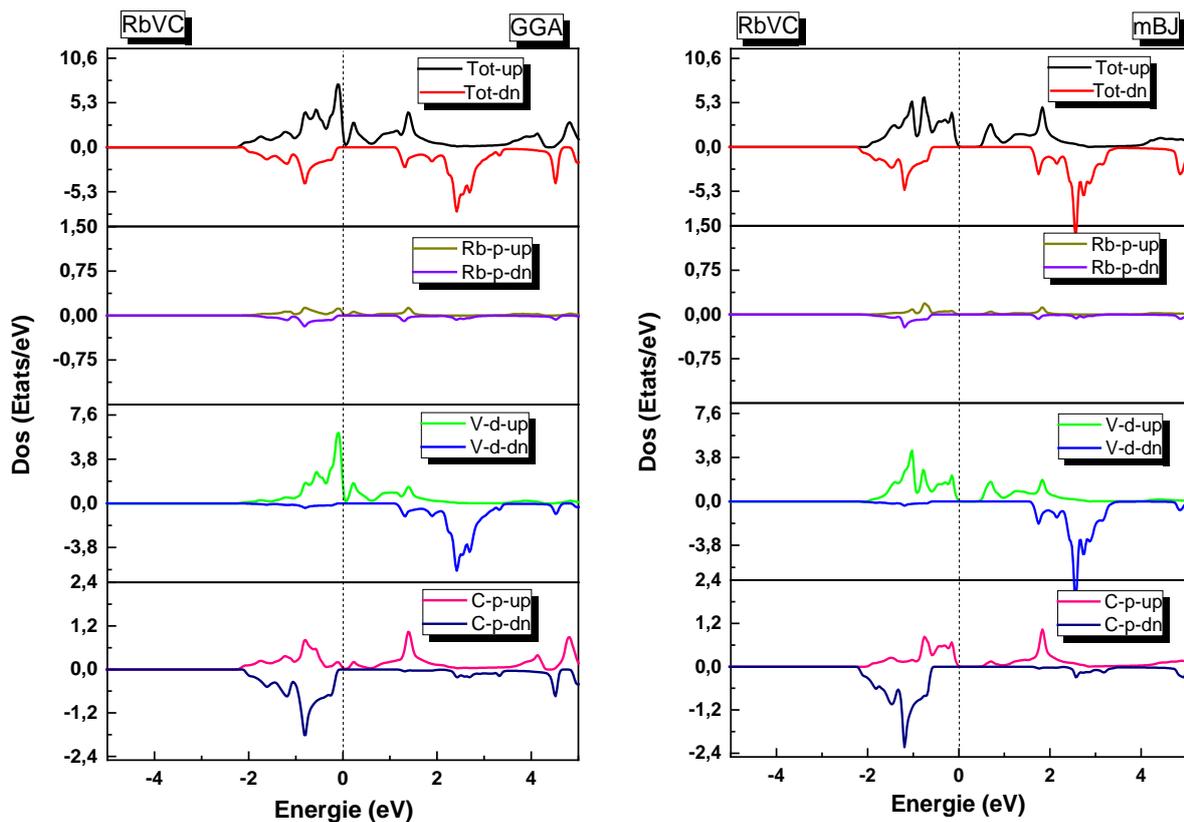


Figure III.6 : Densités des états totale et partielle de RbVC calculée par GGA-PBE et mBJ.

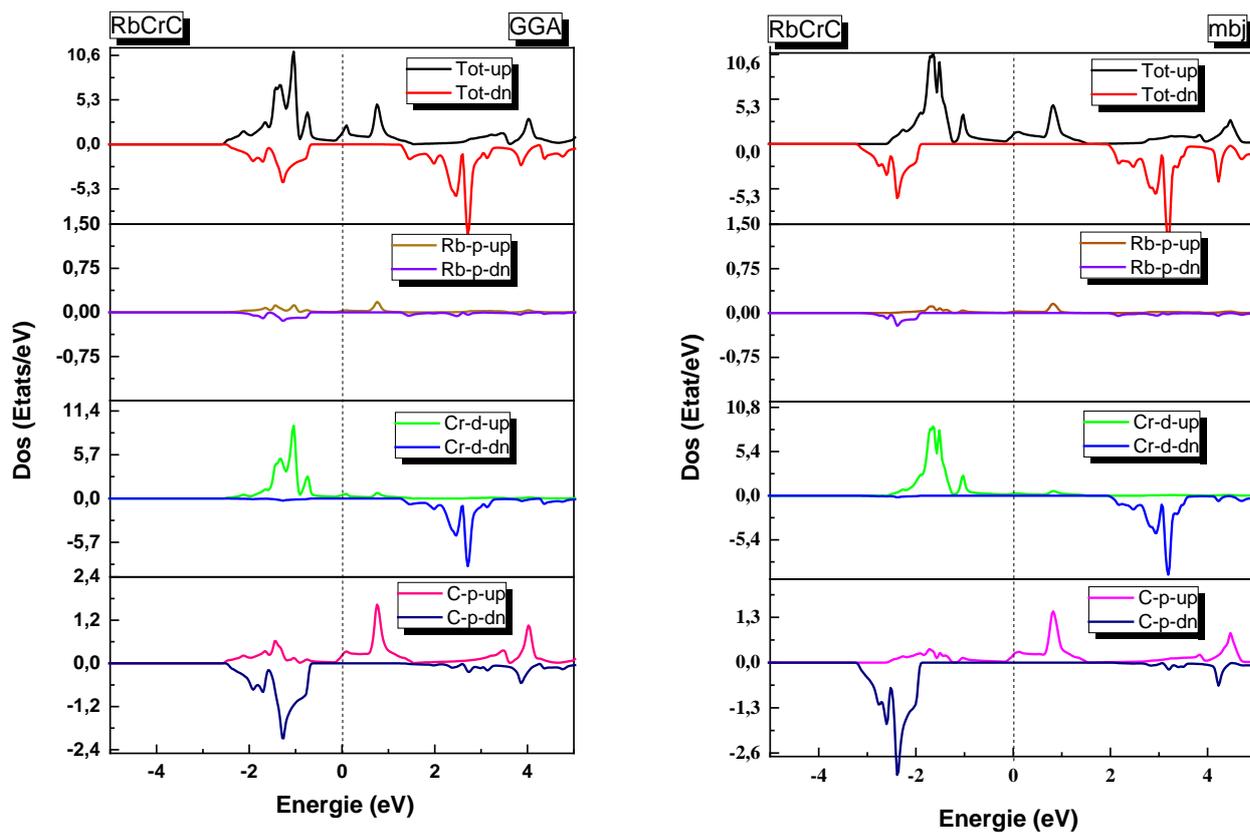


Figure III.7 : Densités des états totale et partielle de RbCrC calculée par GGA-PBE et mBJ.

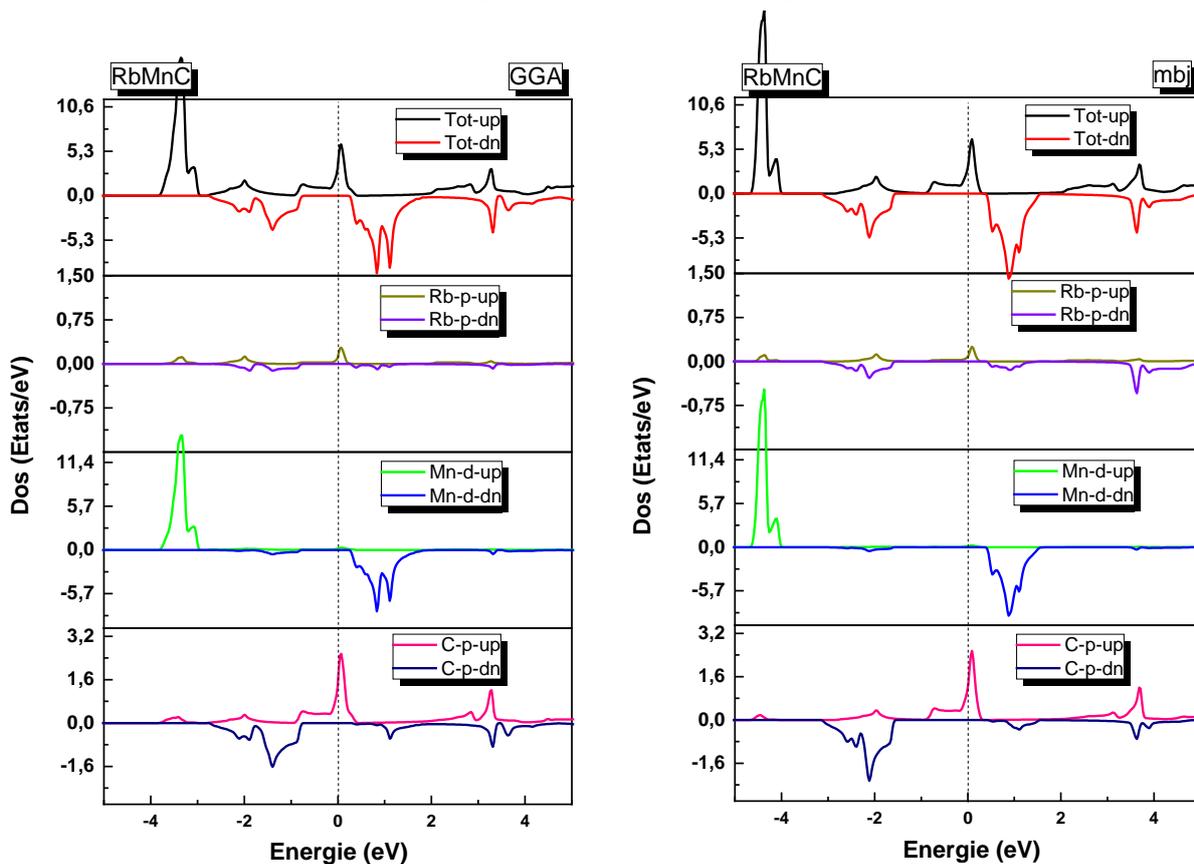


Figure III.8 : Densités des états totale et partielle de RbMnC calculée par GGA-PBE et mBJ.

### III.6 Propriétés magnétiques

Afin de déterminer le comportement magnétique des trois composés étudiés, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et partiels en utilisant la méthode DFT en spin polarisé avec les approximations GGA et mBJ (Tableau III. 3). La principale contribution au moment magnétique total ( $M_{tot}$ ) provient des atomes de Vanadium (V), Chrome (Cr) et Manganese (Mn) avec des moments magnétiques partiels respectivement égaux à 2.57, 3.95 et 4.4  $\mu\text{B}$  (GGA), et 2.68, 4.23 et 4.63  $\mu\text{B}$  (mBJ). La magnétisation provient principalement des électrons 3d de V, Cr et Mn en raison de la grande division des échanges d'états t<sub>2g</sub> responsables du ferromagnétisme dans ces composés. De plus, le moment magnétique total  $M_{tot}$  de l'alliage RbYC a une relation linéaire avec le nombre d'électrons de valence ( $Z_{tot}$ ) obéissant à la règle de Slater-Pauling [25].

$$M_{tot} = Z_{tot} - 8 \quad (\text{III. 9})$$

Où RbVC a 10 électrons de valence: Rb ( $1s^1$ ), V ( $4s^2 3d^3$ ) et C ( $2s^2, 2p^2$ ), RbCrC a 11 électrons de valence: Rb ( $1s^1$ ), Cr ( $4s^1 3d^5$ ) et C ( $2s^2, 2p^2$ ) et RbMnC a 12 électrons de valence: Rb ( $1s^1$ ), Cr ( $4s^2 3d^5$ ) et C ( $2s^2, 2p^2$ ).

Selon l'équation (III. 9), le  $M_{tot}$  obtenu est respectivement égal à 2, 3 et 4  $\mu\text{B}$  pour RbVC, RbCrC et RbMnC, ce qui est en bon accord avec les résultats calculés par le code Wien2k (du tableau III.3).

**Tableau III.3 :** Moments Magnétiques Partiels ( $\mu\text{B}$ ), Totaux ( $\mu\text{B}$ ), Interstitiels ( $\mu\text{B}$ ) et energies de gap (eV) de RbYC (Y= V, Cr et Mn).

Composé	Méthode	$M_{\text{Rb}}$	$M_{\text{X}}$	$M_{\text{C}}$	$M_{\text{inter}}$	$M_{\text{tot}}$	$E_g$
RbVC	GGA	-0.06	2.57	-0.56	0.05	2	1.25
	mBJ	-0.02	2.68	-0.68	0.02	2	2.13
RbCrC	GGA	-0.02	3.95	-0.95	0.02	3	1.84
	mBJ	-0.01	4.23	-1.24	0.02	3	3.91
RbMnC	GGA	-0.01	4.40	-0.52	0.13	4	1.02
	mBJ	-0.03	4.63	-0.63	0.03	4	2.05

Pour les autres atomes, les moments magnétiques positifs indiquent que l'interaction des spins s'aligne dans le même sens tandis que les valeurs négatives suggèrent des interactions ferri ou antiferromagnétiques. La règle de polarisation de spin (P) au niveau de Fermi ( $E_F$ ) est la suivante :

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_f) - \rho \downarrow (E_f)}{\rho \uparrow (E_f) + \rho \downarrow (E_f)} \times 100\% \quad (\text{III. 10})$$

Où  $\rho \uparrow (E_F)$  et  $\rho \downarrow (E_F)$  sont les valeurs du DOS majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi ( $E_F$ ). On note qu'avec les deux approches (GGA) et (mBJ), les composés RbYC (Y = V, Cr et Mn) sont des demi-métaux et ont ainsi un rapport de polarisation de spin de 100% autour du niveau de Fermi.

### III.6. 1 Influence de la déformation uniforme et de la déformation tétragonale sur les propriétés magnétiques et demi-métalliques

Généralement, la plupart des matériaux perdent leur comportement demi-métallique pendant la croissance épitaxiale dans la recherche expérimentale. Dans ce travail, nous utilisons systématiquement la déformation uniforme et la déformation tétragonale pour analyser les propriétés demi-métalliques. La figure III.9 montre que les moments magnétiques totaux des trois alliages sont bien maintenus dans une large gamme de valeurs de paramètres de réseau [5,4 - 8 Å]. Ensuite, avec les constantes de réseau croissantes, les valeurs des moments magnétiques restent stables dans les atomes interstitiels, Rb, Y et C, montrant que la déformation uniforme n'a aucun effet sur les propriétés magnétiques des composés étudiés.

En raison de la similitude entre les structures demi-Heusler et zinc blende (ZB) [26], nous considérons la faisabilité de la croissance épitaxiale de RbYC sur des substrats semi-conducteurs ZB, tels que CdTe ( $a_0 = 6,42 \text{ \AA}$ ) et HgTe ( $a_0 = 6,429 \text{ \AA}$ ) [27, 28]. L'inadéquation du réseau entre ces matériaux est très faible, ce qui rend possible la croissance à grande échelle du RbYC (Y= V, Cr et Mn) avec une mobilité élevée des porteurs de charge. De plus, les valeurs des gaps équivalentes à 1.25, 1,84 et 1.02 eV pour RbVC, RbCrC et RbMnC, sont relativement proches à celles de CdTe (1,60 eV) et de pour le HgTe (1,21 eV) doués d'un fort confinement électronique [29, 30].

Pour examiner l'effet de la déformation tétragonale sur les moments magnétiques et la demi-métallicité, nous modifions le rapport  $c / a$ , tandis que le volume de cellule unitaire est fixé au volume d'équilibre ( $V_0$ ). Le moment magnétique atomique total en fonction de la déformation tétragonale est présenté sur la figure III.10.

Les résultats montrent que les moments magnétiques totaux d'environ 2, 3 et 4  $\mu_B$  sont préservés malgré le rapport  $c / a$  allant de 0,8 à 1,2, où le rapport  $c / a = 1$  de la phase cubique est équivalent à 1.

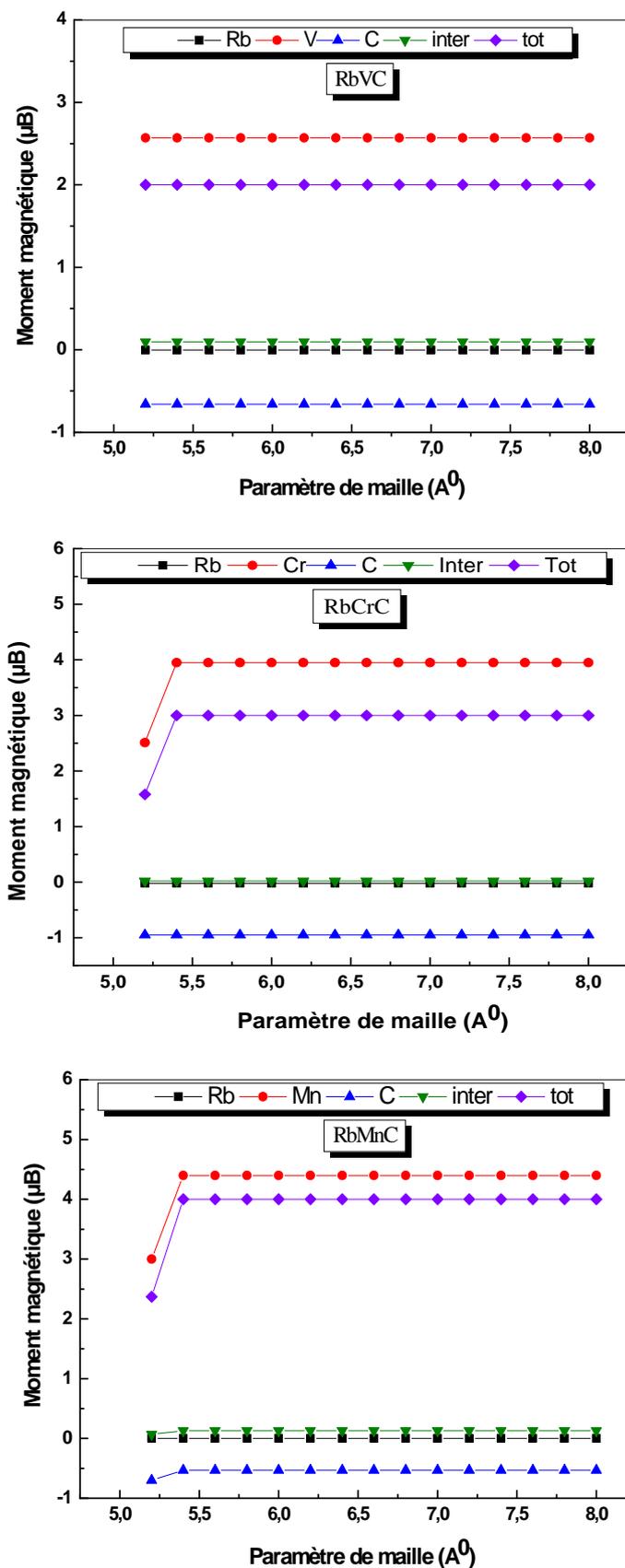


Figure III.9 : Moments magnétiques en fonction du paramètre de maille de RbYC (Y= V, Cr et Mn).

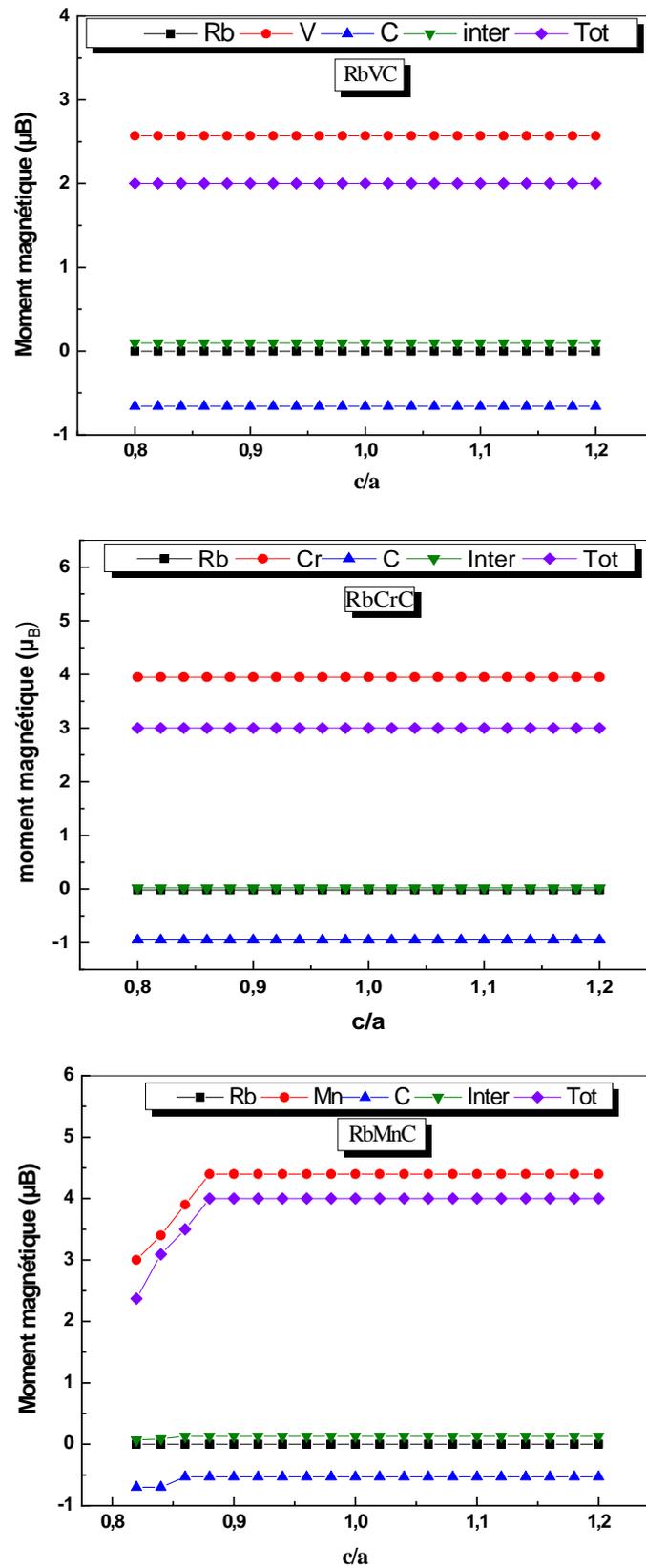


Figure III.10 : Moments magnétiques en fonction du rapport  $c/a$  de RbYC (Y= V, Cr et Mn).

### III.7 Propriétés thermodynamiques

L'étude des paramètres thermodynamiques sous différentes pressions et températures via le modèle quasi-harmonique de Debye (MQHD) est très importante pour vérifier la stabilité thermique de nos composés en phase cubique. L'influence de la température et de la pression entraîne une vibration du réseau et par conséquent affecte la densité du matériau ce qui entraîne une dilatation ou contraction thermique et par conséquence les propriétés thermodynamiques vont être modifiées. Le (MQHD) implémenté dans le programme Gibbs [31], est un modèle simple qui ne nécessite pas les calculs de supercellules, car il ne dépend que des calculs de l'énergie en fonction du volume de cellule unitaire [32].

Dans cette approximation, la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(p, V, T)$  est donnée par la relation suivante :

$$G^*(p, V, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_{D,T}] \quad (\text{III. 11})$$

où  $E(V)$  est l'énergie totale par cellule unitaire,  $PV$  correspond à la constante de pression hydrostatique,  $A_{vib}$ , le terme vibrationnel et  $\theta_D$ , la température de Debye. Dans le modèle Debye de la densité d'états de phonons,  $A_{vib}(\theta_D, T)$  s'écrit sous la forme suivante [33]:

$$A_{vib}(\theta_{D,T}) = nk_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{III. 12})$$

où  $n$  est le nombre d'atomes par unité de formule,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ , l'intégrale de Debye.

La température de Debye  $\theta_D$  distingue le comportement des phonons entre la mécanique quantique et les méthodes classiques. Elle correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal à basse température. Il est calculé en utilisant la relation classique suivante [34]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{2}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 13})$$

Où  $\sigma$  est le coefficient de Poisson,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $M$  la masse moléculaire par maille unitaire et  $B_S$  le module de volume adiabatique.

$f(\sigma)$  est exprimé par [35]:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 14})$$

Le module de compressibilité isotherme  $B_T$  est donné par:

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P,T} \quad (\text{III. 15})$$

La capacité thermique ( $C_V$ ) et le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) sont calculés comme suit [36]:

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right] \quad (\text{III. 16})$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{\partial V(T)}{\partial T} \quad (\text{III. 17})$$

### III.7. 1 Module de compressibilité ( $B$ )

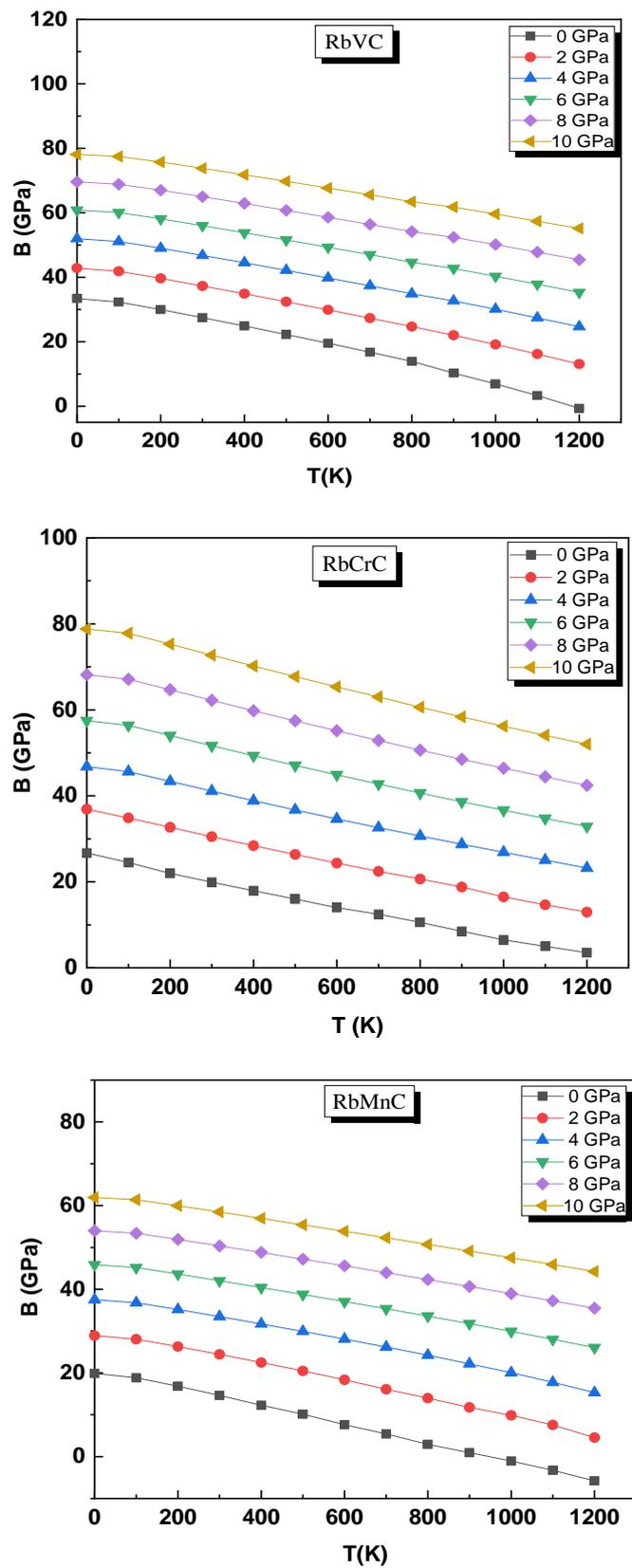
Le module de compressibilité décrit la réponse d'un matériau à une contrainte ou une déformation. Les variations du module de compressibilité ( $B$ ) en fonction de la température (0 - 1200) K à différentes pressions (0 - 10) Gpa sont représentés sur la figure III.11, pour les trois composés. On remarque que le module ( $B$ ) diminue linéairement avec la température et la pression, ce qui provoque une réduction de la rigidité du matériau. Aux conditions initiales (0 K et 0 GPa), les valeurs calculées du ( $B$ ) sont respectivement d'environ 34.05, 27.07 et 19.57 Gpa pour RbVC, RbCrC et RbMnC, ce qui est en bon accord avec les valeurs déterminées précédemment en utilisant les propriétés structurales et élastiques. La valeur élevée du module de compressibilité obtenue pour le RbVC (27.75 GPa à 300 K) permet de classer ce composé comme matériau dur. Cette dureté est directement liée à sa rigidité du réseau qui a été confirmée dans plusieurs travaux [37-40] indiquant que ces matériaux durs présentent toujours un module de compressibilité élevé et ne se déforment pas plastiquement.

### III.7. 2 Capacité thermique à volume constant ( $C_V$ )

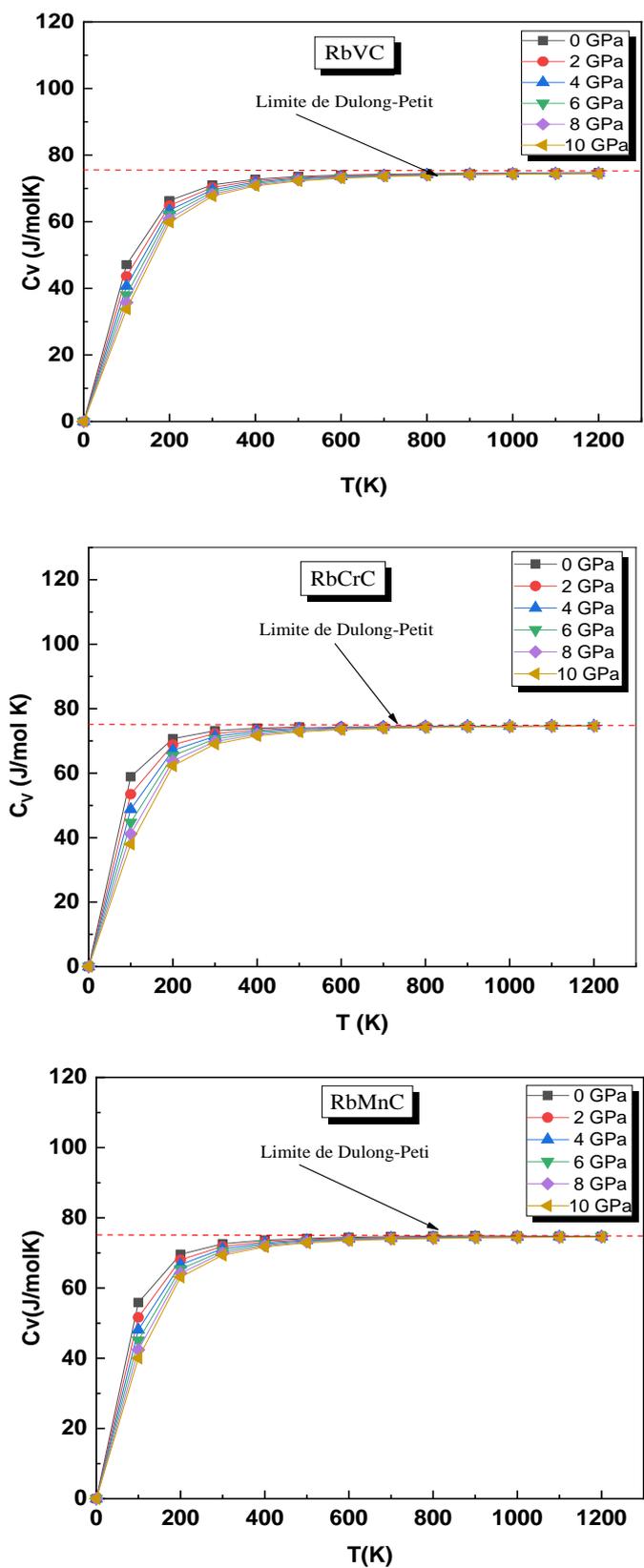
La capacité thermique d'un corps est une grandeur qui mesure la chaleur qu'il faut lui transférer pour augmenter sa température.

L'évolution de la capacité thermique à volume constant  $C_V$  sous l'effet de la température pour différentes pressions est schématisée sur la figure III.12. On peut remarquer pour les trois matériaux que  $C_V$  présente le même comportement sous pression et température.  $C_V$  augmente rapidement avec la température et suit la loi de Debye ( $C_V \propto T^3$ ) [41]. A partir de  $T = 600$  K,  $C_V$  augmente lentement avec la température jusqu'à atteindre une valeur de 75 J / mol.K, en se rapprochant de la limite classique de Dulong-Petit, phénomène courant dans tous les solides [42]. On peut également observer que les effets de la température et de la pression sur les capacités calorifiques sont opposés avec une influence de la température sur le  $C_V$  plus importante que celle de la pression.

La valeur élevée (73.38 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) pour RbMnC obtenues à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa, lui permet de l'utiliser comme un matériau destiné au stockage de la chaleur [43].



**Figure III.11** : Evolution du module de compressibilité de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température à différentes pressions.



**Figure III.12** : Evolution de la chaleur spécifique  $C_v$  de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température à différentes pressions.

Les valeurs obtenues pour les trois matériaux sont purement prédictives puisque nous ne disposons aucune donnée expérimentale.

### III.7. 3 Température de Debye ( $\theta_D$ )

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides à partir des vibrations atomiques du réseau. La figure III.13 montre qu'une augmentation de la pression de 0 à 10 GPa entraîne une augmentation de  $\theta_D$  à température constante, tandis que la température de Debye diminue presque linéairement avec la température. En plus, à 0 GPa et 300 K, les valeurs obtenues de  $\theta_D$  (K) sont respectivement 306.53, 198.02 et 184.21K pour RbVC, RbCrC et RbMnC. A partir des résultats obtenus, nous remarquons que la température de Debye de RbMnC est inférieure à celle de RbVC et RbCrC dans l'intervalle de températures de 0 à 600 K. Ce qui confirme que la température de Debye diminue en augmentant la masse et le nombre atomique de l'élément Y.

### III.7. 4 Coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ )

Le coefficient de dilatation thermique d'un solide notée ( $\alpha$ ) est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure). Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déformera. Les variations du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température et la pression des composés RbYC (Y = V, Cr et Mn) sont schématisées sur la figure III.14.

Le coefficient de dilatation thermique augmente linéairement en fonction de la température, en particulier à 0 GPa. Les valeurs moyennes respectives du coefficient ( $\alpha$ ) à 0 GPa et 300 K sont d'environ  $22,6 \times 10^{-5}$ , et  $24 \times 10^{-5}$  et  $18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour RbVC, RbCrC et RbMnC. Ceci est notamment dû au terme harmonique dans l'énergie cohésive pour les petits déplacements de l'atome autour de sa position d'équilibre pour chaque matériau.

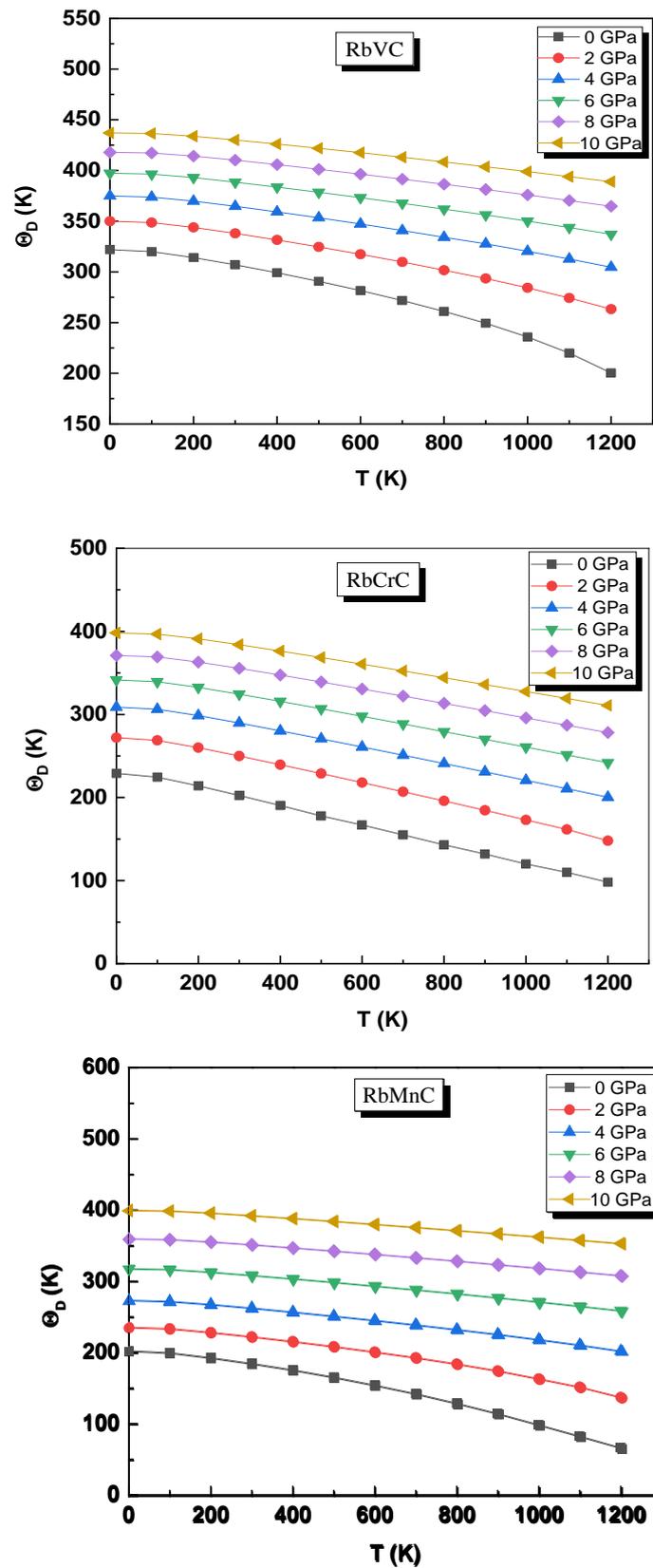


Figure III.13 : Evolution de la température de Debye de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température à différentes pressions.

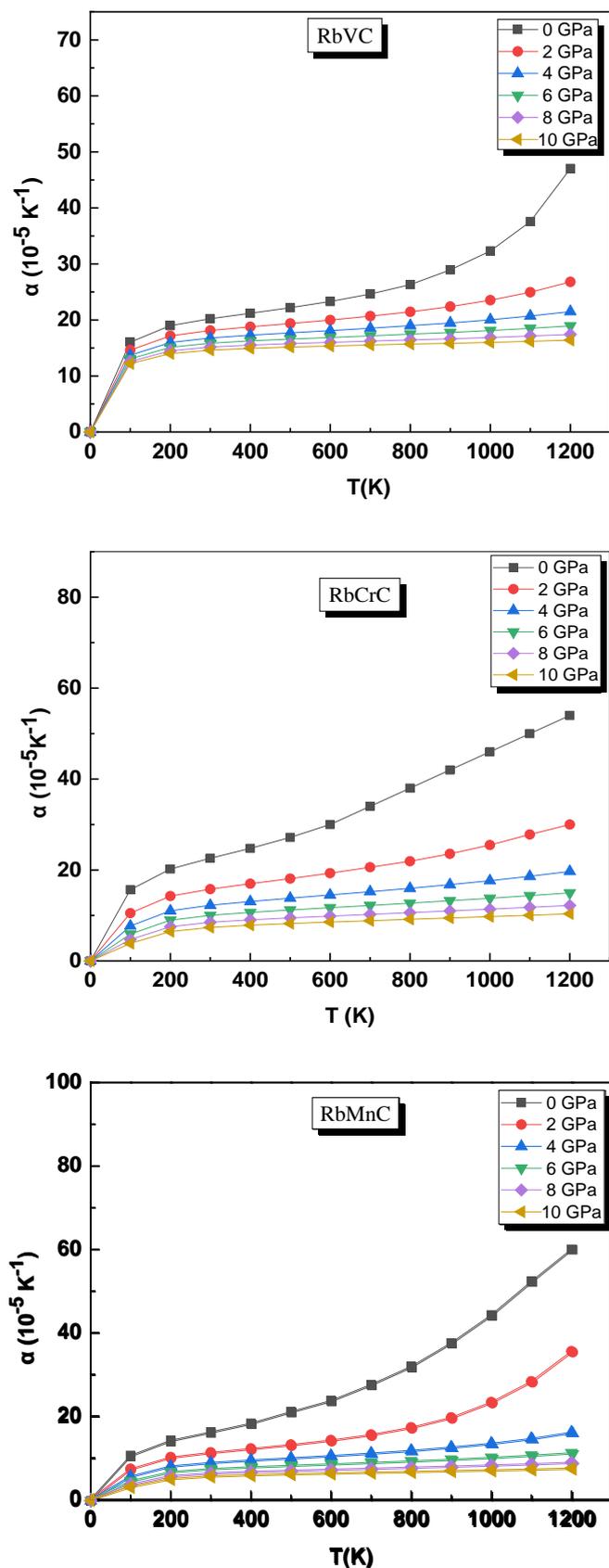


Figure III.14 : Evolution du coefficient de dilatation thermique de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température à différentes pressions.

### III.8 Propriétés thermoélectriques

La recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue un enjeu majeur de nos futures économies depuis les engagements internationaux (réduction des gaz à effet de serre) signés lors du protocole de Kyoto (1997). C'est pourquoi la génération d'électricité à partir de la chaleur perdue par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie propre. La thermoélectricité permet la conversion directe entre énergies thermique et électrique, d'où les modules thermoélectriques peuvent permettre la récupération des énergies perdues (cheminées d'incinérateurs, poêles domestiques, pot d'échappement de voitures,...). Ils constituent une source d'énergie non polluante (aucune production de CO<sub>2</sub>), pouvant fonctionner durant de très longues périodes sans entretien particulier.

#### III.8.1 Effet Seebeck

En 1822, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck a noté l'apparition d'un courant continu dans un circuit fermé constitué de deux conducteurs de nature différente dont les jonctions sont à des températures différentes ( $\Delta T_{AB} = T_A - T_B$ ) [44]. On observe alors une différence de potentiel  $\Delta V_{AB} > 0$ . Celle-ci nous donne l'expression du coefficient de Seebeck sous la forme suivante:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III. 18})$$

#### III.8.2 Effet Peltier

Le physicien français, Jean Peltier découvre l'effet réciproque en 1834, en observant des variations de température à proximité de la jonction entre des matériaux conducteurs différents lorsqu'un courant ( $I$ ) est appliqué. Ce qui entraîne une libération de chaleur ( $Q$ ) à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre [45]. Le coefficient de Peltier  $\Pi_{AB}$  est alors donné par:

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (\text{III. 19})$$

#### III.8.3 Effet Thomson

En 1851 William Thomson a observé que les effets Seebeck et Peltier sont liés ; un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant  $I$  est le siège d'un échange de chaleur proportionnel à  $I$  et au gradient de température  $dT/dx$  qui règne dans une

portion  $dx$  du conducteur [46, 47]. Le coefficient de Thomson,  $h$  est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx} \quad (\text{III. 20})$$

Après, il a démontré la relation principale qui relie les trois coefficients :

$$\Pi_{AB} = ST \quad (\text{III. 21})$$

$$\Delta h = h_A - h_B = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{III. 22})$$

### III.8.4 Performance d'un matériau thermoélectrique

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité, ou déplace de l'énergie thermique par l'application d'un courant électrique. La performance d'un matériau thermoélectrique pour un écart de température donné, aussi nommée « facteur de mérite (ZT) » est notée [48-50]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K_e + K_l} \quad (\text{III. 23})$$

S : Pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck

T : Température absolue

$\sigma$  : Conductivité électrique

La conductivité thermique totale peut donc s'écrire comme la somme des contributions électroniques ( $K_e$ ) et du réseau ( $K_l$ ) :  $K = K_e + K_l$

Pour avoir un ZT élevé, il faut simultanément un coefficient de Seebeck important pour convertir un flux de chaleur en électricité, une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique.

### III.8.5 Applications des matériaux thermoélectriques

#### III.8.5.1 Mode de génération d'électricité

Transformer de la chaleur en électricité avec un dispositif aussi simple représente un énorme potentiel (Figure III.15) L'effet découvert par Seebeck, n'est guère exploité mais soulève d'immenses espoirs. Grâce à lui, il est envisageable de produire de l'électricité en puisant dans les sources de chaleur perdue pour tout le monde, dans les maisons, les moteurs ou les usines. On parle donc de thermoélectricité. Les premiers générateurs d'électricité ont trouvé ses applications dans l'espace « Radio-isotope Thermoelectric Generators ». De plus, l'utilisation de la thermoélectricité pour des applications prometteuses en matière

économique et environnementale n'est encore qu'un rêve, c'est parce que les matériaux thermoélectriques sont coûteux et peu efficaces. C'est pour cette raison, le matériau doit très bien conduire le courant mais doit faire obstacle au flux de chaleur qui vient réduire l'effet recherché.

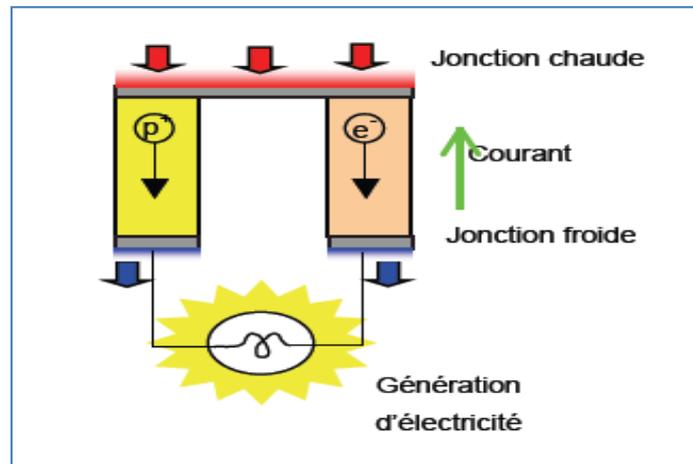


Figure III.15 : Mode de génération d'électricité

### III.8.5.2 Mode de dégagement d'énergie (Réfrigération)

Le module Peltier est alimenté par un courant et présente deux faces, l'une dite froide et l'autre chaude. L'objet à refroidir doit se mettre sur la face froide, tandis qu'il est nécessaire d'avoir un mécanisme d'évacuation de la chaleur de l'autre côté (ventilateur...) (Figure III.16). L'effet Peltier est resté cantonné à quelques applications marginales de réfrigération, qui ne font appel qu'au phénomène découvert par Peltier : le refroidissement de circuits électroniques (les astronomes l'apprécient beaucoup dans leur caméra CCD) ou les réfrigérateurs de voiture.

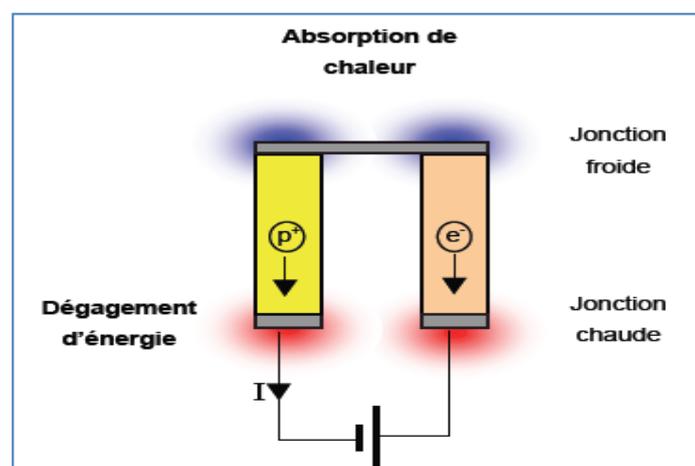


Figure III.16 : Mode de dégagement d'énergie (Réfrigération)

### III.8.6 Résultats et discussions

Les propriétés de transport étaient calculées par la théorie semi-classique de Boltzmann intégré au logiciel BoltzTraP [10]. Nous avons analysé les coefficients de transport en utilisant la constante de relaxation du temps ( $\tau = 10^{-15}$  s).

#### III.8.6.1 Coefficient de Seebeck (S)

L'évolution du coefficient de Seebeck (S) pour le spin (up), (dn) et (tot) en fonction de la température, pour les trois matériaux, est donnée par la figure III.17. Dans le canal spin-up, le coefficient de Seebeck diminue avec la température, indiquant la nature métallique, comme indiqué précédemment dans la structure de bande calculée. A température ambiante, le coefficient Seebeck atteint une valeur positive significative de 24, 40, 22 et 25.93  $\mu\text{V} / \text{K}$  respectivement, pour RbVC, RbCrC et RbMnC confirmant la nature de type p des trois alliages. Dans le canal spin-down, (S) augmente avec la température confirmant la présence d'un caractère semi-conducteur. Dans la bande de conduction, la position du niveau de Fermi est responsable de l'augmentation de l'amplitude du coefficient de Seebeck de 50 K à 800 K pour spin-down et spin-tot. Entre les états au-dessus et au-dessous du niveau de Fermi, le TDOS présente une asymétrie, ce qui est une caractéristique importante pour les matériaux ayant de très bonnes propriétés thermoélectriques.

#### III.8.6.2 Conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ )

La variation de conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma / \tau$ ) en fonction de la température est représentée sur la figure III.18. Pour les états de spin-up, on observe la diminution de la conductivité électrique avec la température, ce qui confirme la présence d'un caractère métallique. Pour le spin-down, la conductivité électrique augmente avec la température, ceci est directement lié au comportement semi-conducteur de nos composés prédit par la structure de bande et le TDOS. De plus, la distribution épaisse de TDOS au voisinage du niveau de Fermi est un facteur crucial pour une meilleure détermination des performances thermoélectriques (TE) [51, 52]. Dans le cas de RbYC (Y= V, Cr et Mn), le type de cette distribution TDOS est principalement dû aux électrons 3d des métaux de transition (V, Cr et Mn).

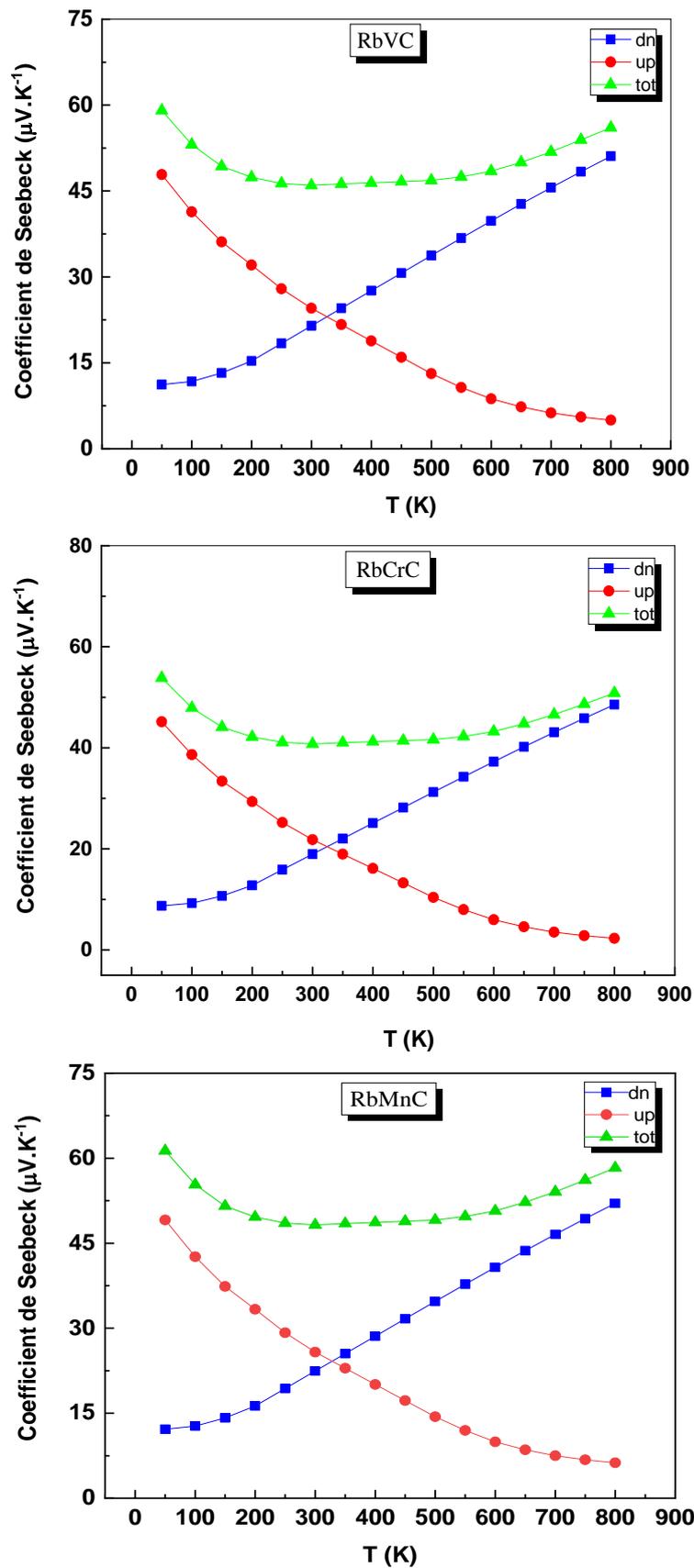
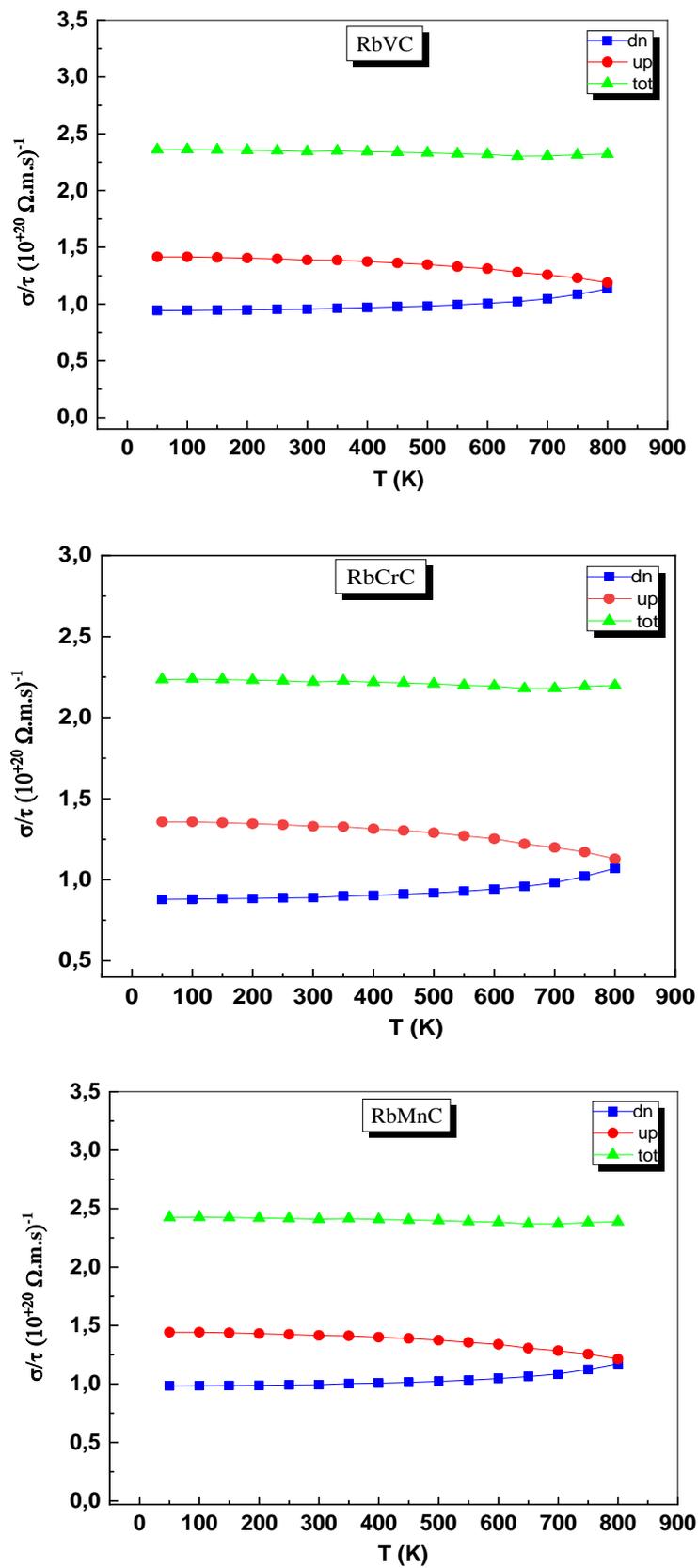


Figure III.17 : Variation du coefficient de Seebeck de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température.



**Figure III.18** : Variation de la conductivité électrique de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température.

### III.8.6.3 Conductivité thermique ( $K/\tau$ )

La conductivité thermique totale ( $\kappa / \tau$ ) est la somme de la contribution électronique ( $K_e$ ) et de la vibration du réseau ( $K_l$ ). La contribution photonique provient de la vibration du réseau due à l'augmentation de la température, alors que la partie électronique provient de la contribution du porteur libre [53]. Pour clarifier, comme le code BoltzTraP néglige la partie vibrations du réseau ( $K_l$ ), seule la conductivité thermique électronique ( $K_e / \tau$ ) est traitée [54]. La figure III. 19 montre un profil quasi-linéaire entre la conductivité thermique et la température pour le spin-up, le spin-down et le spin-tot. L'augmentation de la conductivité thermique est associée aux températures élevées, qui provoquent la conduction thermique grâce à la contribution photonique. Au voisinage de la température ambiante, les valeurs de conductivité thermique inférieures se situent respectivement autour de  $6.8 \times 10^{13}$ ,  $14.93 \times 10^{13}$  et  $2.54 \times 10^{13}$  W / m.K.s pour RbVC, RbCrC et RbMnC. Ceci est principalement liée au gap des trois composés :  $E_g = 1.25$  eV (RbVC), 1.84 eV (RbCrC) et 1.02 eV (RbMnC).

### III.8.6.4 Facteur de mérite ( $ZT$ )

Le facteur de mérite ( $ZT$ ) est un test final pour une bonne efficacité TE. Pour une meilleure performance d'un générateur d'énergie thermoélectrique (GETE), une valeur  $ZT$  élevée approchant  $\sim 1$  est une clé [55, 56]. La figure III.20 représente le  $ZT$  calculé des matériaux étudiés à différentes températures. La variation du  $ZT$  montre un profil presque identique que celui du coefficient du Seebeck pour RbYC (Y= V, Cr et Mn).

De plus, les valeurs élevées du facteur de mérite sont dûes aux valeurs élevées du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, ainsi aux faibles valeurs de la conductivité thermique. Les valeurs maximales du  $ZT$  à 800K sont respectivement 1.05, 0.94 et 1.11 pour RbVC, RbCrC et RbMnC.

Les résultats obtenus confirment que le RbYC (Y= V, Cr et Mn) est un candidat prometteur pour les applications thermoélectriques, car dans l'intervalle de températures (50 - 800) K, ses valeurs de mérite restent comprises entre 0,89 et 1.11. Les valeurs maximales de  $ZT$  trouvées pour RbYC (Y= V, Cr et Mn) sont plus élevées que celles rapportées pour les composés HH, par exemple, ZrNiSn<sub>0.99</sub>Sb<sub>0.01</sub> ( $\sim 0.8$ ) à 875 K [57], NbCoSb ( $\sim 0.4$ ) à 700 K [58], VCoSb ( $\sim 0,5$ ) à 700 K [59], ScRhTe ( $\sim 0,63$ ) à 1200 K [60], TaIrSn ( $\sim 0,61$ ) à 900 K [61], PdZrGe ( $\sim 0,77$ ) à 100 K [62] et NbFe<sub>0,94</sub>Ir<sub>0.06</sub>Sb ( $\sim 0,5$ ) à 1000K [63].

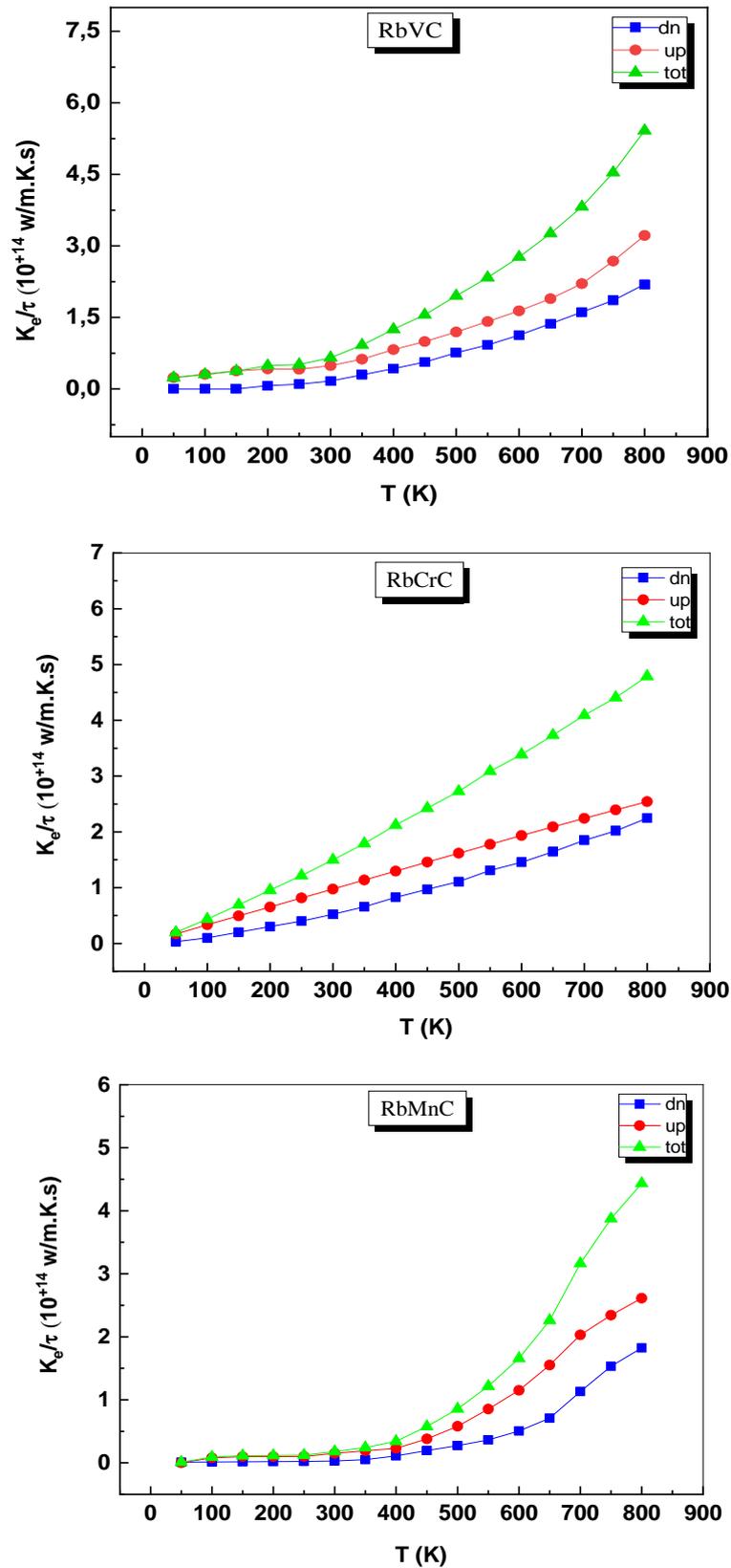


Figure III.19 : Variation de la conductivité thermique de RbYC (Y=V, Cr et Mn) en fonction de la température.

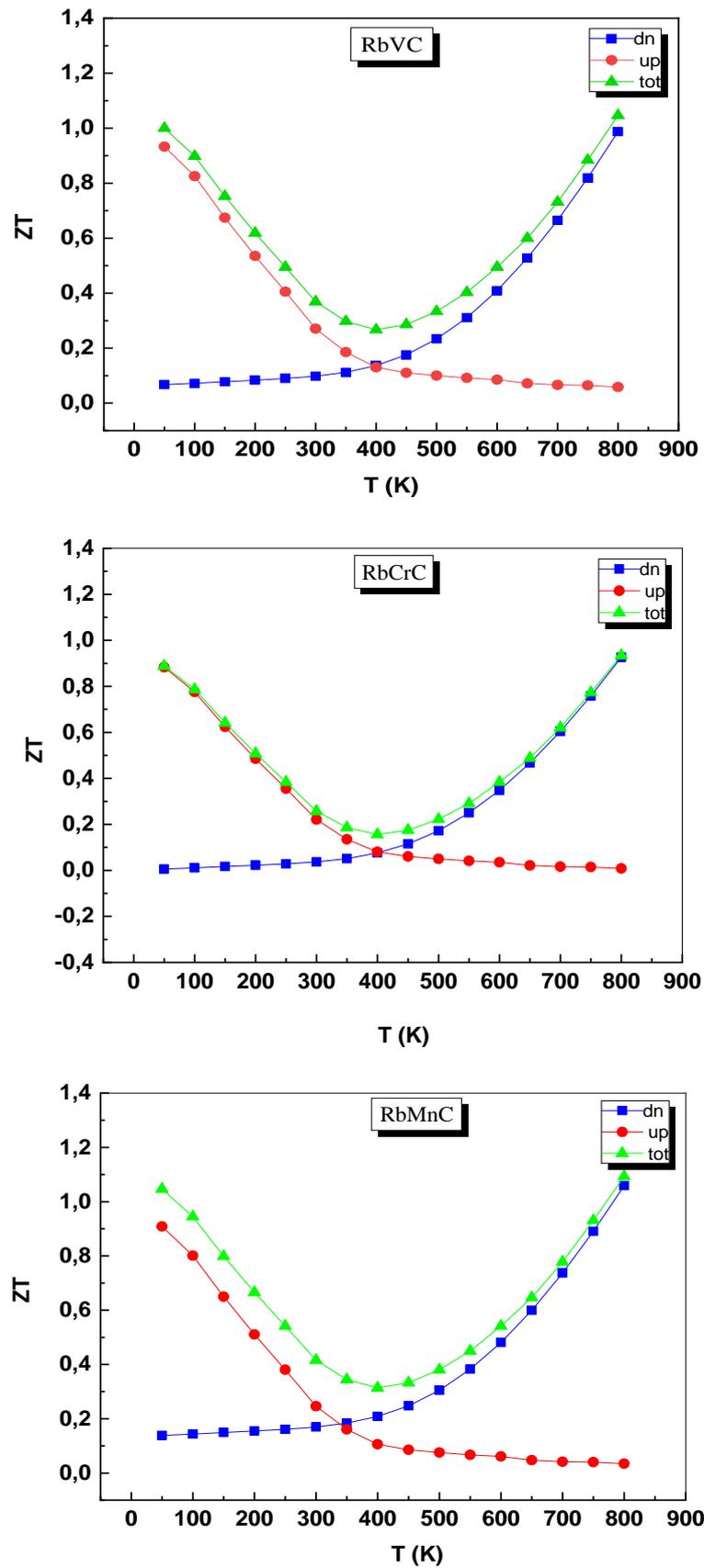


Figure III.20 : Variation du facteur de mérite  $ZT$  de  $RbYC$  ( $Y=V, Cr$  et  $Mn$ ) en fonction de la température.

**III.9 Conclusion**

Dans ce troisième chapitre, nous avons exposé les différents résultats obtenus pour l'étude des trois matériaux à savoir le RbVC, RbCrC et le RbMnC. L'éventail des propriétés autour du RbYC étant défini, nous avons pu présenter succinctement les modifications des propriétés par l'introduction d'un métal de transition. L'état ferromagnétique des composés ternaires, la stabilité thermodynamique, la nature anisotropique, le comportement demi-métallique ainsi que l'efficacité thermoélectrique sont confirmés, ce qui laisse présager de nombreuses applications en spintronique et dans le domaine thermoélectrique.

**Références**

- [1] R.A. de Groot, F.M. Müller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [2] W. E. Pickett and J. S. Moodera, *Physics Today* 54, 39 (2001).
- [3] S. C. Lee et al. *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 732 (2007).
- [4] F. Mei et al. *Journal of Crystal Growth.* 353, 162 (2012).
- [5] A. G. García et al. *Computational Materials Science.* 55, 171 (2012).
- [6] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys.Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [7] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [8] Otero-de-la Roza, A. and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.*, 180, 800 (2009).
- [9] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys Commun.*, 158, 57 (2004).
- [10] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
- [11] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390, (1944).
- [12] N. Karimian and F. Ahmadian, *Solid States Comm.* 223, 60 (2015).
- [13] S. Ohta, T. Kumada, T. Fukushima, S. Matsuyama and K. Sugiyama, *J. Magn. Magn Mater.* 139, 292 (1995).
- [14] X.P. Wei, Y. L. Zhang, Y. D. Chu, X. W. Sun, T. Sun, P. Guo and J. B. Deng, *J. of Physics and Chemistry of Solids.* 82, 28 (2015).
- [15] BENHAMIDA. M, Thèse de doctorat, Université de SETIF (2014).
- [16] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London* 65, 350 (1952).
- [17] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.
- [18] A. Reuss, *Z. Angew, Math. Mech.* 9, 49 (1929).
- [19] S. F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 43 (1954).
- [20] R. Majumder, Md. Moazzem Hossain and D. Shen, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950378 (2019).
- [21] O.Youb, Z. Aziz, F.Z. Meghoufel, B. Bouadjemi, D. Chenine, T. Lantri and S. Terkhi, *Mod. Phys. Lett. B* 33, 1950362 (2019).
- [22] N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz and S. Aydin, *J. Alloys. Compd.* 546 (2013) 157.
- [23] G. Chen and P. Zhang, *Defence. Tech.* 9, 131 (2013).
- [24] Rai, D. P., Shankar, A., Ghimire, M. P., Khenata, R. and Thapa, R. K. *J. Magn. Magn. Mater.* 417, 313-320 (2016).

- [25] J. Kübler, *Physica B*. 127, 257 (1984).
- [26] A. Lakdja, H. Rozale, A. Sayede, A. Chahed. *J. Magn. Magn. Mater.* 354, 235 (2014).
- [27] A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert, H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* 92, 333 (2005).
- [28] R. W. G. Wyckof, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).
- [29] B. Gil, D. J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* 6, 428 (1991).
- [30] M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* 35, 6182 (1987).
- [31] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182, 1708 (2011).
- [32] C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, Md Jong, M. Asta, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* 90, 174107 (2014).
- [33] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* 66, 144112 (2002).
- [34] M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 368, 245 (1996).
- [35] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63, 094107 (2001).
- [36] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 182, 2232 (2011).
- [37] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovich and M. L. Cohen, *Phys Rev.* B38, 9483- 9489 (1988).
- [38] M. Ashizuka and M. Murkami, *Journal of the Japan Institute of Metals.* 53, 88 (1989).
- [39] H. Neumann, *Crystal research and technology.* 23, 97 (1988).
- [40] C. Sung and M. Sung, *Materials chemistry and Physics.* 43, 1(1996).
- [41] P. Debye, *Ann. Phys.* 39, 789 (1912).
- [42] R. Fox, *The British journal for the history of science*, 4 (1), 1 (1968).
- [43] MW. Oh, DM. Wee, SD. Park, BS. Kim, and HW. Lee, *Phys Rev B*, 77, 165119 (2008).
- [44] G.S.Nolas, J.Sharp, and H.J.Goldsmid. *Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments.* (2001).
- [45] D.M.Rowe, C.M.Bhandari, *modern thermoelectric* (Holt, Rinehart and Winston) (1983).
- [46] R.D.Barnard; *Thermoelectricity in metals and alloys* London: Taylor et Francis LTD (1982).
- [47] Luis David Patiño López, *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation*, thèse de doctorat, université Bordeaux 1-France (2004).
- [48] G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, 1995), p. 407.

- [49] L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 6, 3346 (2013).
- [50] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yana and P. Zhang, *Phys. Chem.* 19, 4411 (2017).
- [51] D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, R. Khenata and R. K. Thapa, *RSC Adv.* 6, 13358 (2016).
- [52] K. Kaur, D. P. Rai, R. K. Thapa and S. Srivastava, *J. Appl. Phys.* 122, 045110 (2017).
- [53] J. He, M. Amsler, Y. Xia, S. S. Naghavi, V. I. Hegde, S. Hao, S. Goedecker, V. Ozoliņš and C. Wolverton, *Phys. Rev. Lett.* 117, 046602 (2016).
- [54] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafis and Z. Aziz, *Chin. J. Phys.* 57, 195 (2019).
- [55] K. Kaur, R. Kumar and D. P. Rai, *J. Alloys Compd.* 763, 1018 (2018).
- [56] M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz and B. Bouhafis, *SPIN.* 4, 2050029 (2020).
- [57] H. Xie, H. Wang, C. Fu, Y. Liu, G. J. Snyder, X. Zhao and T. Zhu, *Sci. Rep.* 4, 6888 (2014).
- [58] L. Huang, R. He, S. Chen, H. Zhang, K. Dahal, H. Zhou, H. Wang, Q. Zhang and Z. Ren, *Mater. Res. Bull.* 70, 773 (2015).
- [59] H. Zhang, Y. Wang, L. Huang, S. Chen, H. Dahal, D. Wang and Z. Ren, *J. Alloys Compd.* 654, 321 (2016).
- [60] S. Singh, *Comput. Condens. Matter.* 13, 120 (2017).
- [61] K. Kaur and R. Kumar, *Phys. Lett. A.* 381, 3760 (2017).
- [62] A. Besbes, R. Djelti, B. Bestani and O. Akel, *Chin. J. Phys.* 56, 2926 (2018).
- [63] J. Shen, L. Fan, C. Hu, T. Zhu, J. Xin, T. Fu, D. Zhao and X. Zhao, *Mater. Today Phys.* 8, 62 (2019).

## Conclusion Générale et perspectives

Dans cette thèse, nous avons effectué un calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour cela, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisée GGA-PBE et TB-mBJ comme potentiel d'échange-corrélation afin de déterminer les propriétés structurales, élastiques électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de nouveaux demi-Heusler RbYC avec (Y= V, Cr et Mn).

Un de nos objectifs est de traiter en profondeur ces principaux matériaux, leurs propriétés ainsi que leurs applications en spintronique et thermoélectricité. La multiplicité des paramètres qui peuvent intervenir ainsi que la diversité des combinaisons offrent de larges perspectives de développement.

Les résultats obtenus lors de cette étude montrent que :

- Les trois alliages sont stables dans la structure ferromagnétique de type I (fcc)  $C_{1b}$ , cela est dû à la présence des métaux de transition : le Vanadium, le Chrome et le Manganèse.
- Les valeurs négatives de l'énergie de formation  $E_f$  montrent que ces matériaux peuvent être facilement produits expérimentalement avec des processus de formation exothermiques.
- Les constantes élastiques calculées ( $C_{ij}$ ) obéissent aux conditions de stabilité cubique et révèlent que les composés étudiés sont ductiles et anisotropes.
- La structure électronique indique que RbYC avec (Y= V, Cr et Mn) présente une nature semi-métallique avec un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ -X) pour le matériau RbCrC, tandis que les deux composés RbVC et RbMnC possèdent un gap direct dans la direction (X-X) du canal spin-down.
- Les valeurs entières des moments magnétiques total obéissent à la règle de Slater-Pauling qui est due principalement au moment magnétique du métal de transition (Y= V, Cr et Mn). Les trois matériaux sont de très bons candidats pour l'application dans la spintronique. Le calcul de déformation uniforme et tétragonale montrent que la semi-métallicité peut être préservée dans l'intervalle des constantes de réseau de 5,4 à 7,4 Å et dans la plage du rapport  $c/a$  de 0,8 à 1,2.
- Les propriétés thermodynamiques étudiées à l'aide de l'approximation quasi-harmonique de Debye, approuvent la stabilité du RbYC (Y= V, Cr et Mn).

- Les valeurs du module de compressibilité ( $B$ ) obtenues en utilisant les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques sont similaires.
  - La capacité thermique à volume constant ( $C_V$ ) augmente rapidement avec la température et suit la loi de Debye ( $C_V \propto T^3$ ). A partir de  $T = 600$  K,  $C_V$  augmente lentement avec une température approchant, atteignant la limite classique de Dulong-Petit de , phénomène courant dans tous les solides.
  - La température de Debye de RbMnC est inférieure à celle de RbVC et RbCrC dans l'intervalle de température de 0 à 600 K. Ce qui confirme que la température de Debye diminue en augmentant la masse et le numéro atomique de l'élément Y.
  - Le RbMnC possède un coefficient de dilatation thermique faible ( $18 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) indique que ce matériau ne se déformera pas facilement.
- Les propriétés thermoélectriques sont calculées dans l'intervalle de 50 à 800 K.
- Les valeurs positives du coefficient de Seebeck confirmant la nature type p des trois alliages.
  - la conductivité électrique augmente avec la température, ceci est directement lié au comportement semi-conducteur de nos composés prédit par la structure de bande et le TDOS.
  - L'augmentation de la conductivité thermique est associée aux températures élevées, qui provoquent la conduction thermique grâce à la contribution photonique.
  - Les valeurs maximales de ZT font des composés RbVC, RbCrC et RbMnC des bons candidats pour les dispositifs de transport à basses et à hautes températures.

Enfin, par cette multitude de résultats, ce travail apporte un ensemble d'aboutissements originaux. Les objectifs visés au début de ce travail ont été atteints et, même largement dépassés. Toutefois, certains résultats obtenus doivent être approfondis au moyen des expériences à développer au niveau du laboratoire. Un effort particulier devra être porté sur cet aspect, qui constitue un domaine de recherche très ouvert.

Comme perspective à ce travail, nous pouvons :

- Etudier les mêmes composés en leur appliquant cette fois-ci l'approximation GGA+U (afin d'améliorer les propriétés électromagnétiques et thermoélectriques).
- Entamer d'autres propriétés physiques comme les propriétés optiques pour les deux composés ayant des gaps directs tels que le RbVC et le RbMnC.
- Faire des études similaires pour d'autres composés à base de terre rare.

## Production scientifique

### Publications Internationales :

Thermoelectric and half-metallic behavior of the novel Heusler alloy RbCrC: Ab-initio DFT study SPIN, 2020 - World Scientific.

**M. Hammou**, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, N. Benderdouche, Z. Aziz and B. Bouhafs

### Communications Internationales:

1. F. Bendahma, **M. Hammou**, Z.Aziz, S. Terkhi, O. Lakel, R. Bentata, M. Benidris, MA. Bennani, S. Benatmane, N. Mehtougui .Study of structural and electronic properties of FeTiSn half-Heusler alloy. International Workshop on Applied Chemistry December 12-14, 2018, Chlef, Algeria.
2. Fatima BENDAHMA, Mohamed MANA, Nabila MEHTOUGUI, **Mansouria HAMMOU**. AB INITIO STUDY OF STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF TERNARY NiMnGe HALF-HEUSLER ALLOY. Conférence Internationale sur les Sciences des Matériaux et leurs Impacts sur L'environnement (ICMSE-19). Sidi Bel-Abbès, 26-28 novembre 2019.
3. F. Bendahma, M. MANA, **M. Hammou**, S. Terkhi, Z.Aziz, Y. Sefir, S. Bentata. Structural and electronic properties of FeTiSn Half- Heusler compound. XIII<sup>ème</sup> Journées Maghrébines des Sciences des Matériaux JMSM'2020 tenues le 09-11 Mars 2020 à l'Université Oran1 Ahmed Ben Bella, Oran, Algérie.
4. F. Bendahma, M. Mana, **Hammou Mansouria**, Terkhi Sabria, Sefir Yamina. First principles study of electronic and thermoelectric properties of the heusler compound PdHfGe. 2<sup>nd</sup> International Symposium on Material Chemistry. 16-20 May 2021, Boumerdès-Algeria.
5. **Hammou Mansouria**, Bendahma Fatima, Mana Mohamed. Thermodynamic and Thermoelectric Properties of Heusler alloy. SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021 Oran.

6. Bendahma Fatima, Mana Mohamed, Hammou Mansouria, Terkhi Sabria, Bouldiab Yasmine. Calculation of Structural, Electronic and thermodynamic Properties of Heusler alloy. *SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021 Oran.*
7. Mana Mohamed, Bendahma Fatima, Djilali Karim, Hammou Mansouria. DFT study of Optoelectronic Properties of codoped ZnO with Sn and F. *SÉMINAIRE INTERNATIONAL SUR LES SCIENCES DE LA MATIERE (PHYSIQUE ET CHIMIE) en ligne (webinaire), organisé par Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism le 17 et 18 Septembre 2021 Oran.*
8. Bendahma Fatima, Mana Mohamed, Hammou Mansouria, Terkhi Sabria, Bentata Rachida, Bouldiab Yasmine. *HIGH THERMOELECTRIC EFFICIENCY IN ENVIRONMENTALLY FRIENDLY COMPOUNDS. 1st International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation IC-CMEP'22 February 22 – 23, 2022, Ouargla, ALGERIA.*

### **Communications Nationales :**

1. M. Hammou, F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, Z. Fares, Y. Bouldiab. *LES COMPOSES HEUSLER SONT DES MATERIAUX ECOLOGIQUES ET ECONOMIQUES. Journée Nationale du Génie des procédés, Mostaganem, 03 Juin 2021.*
2. F. Bendahma, M. Mana, M. Hammou, S. Terkhi, S. Cherid, Z. Fares, Y. Bouldiab. *Application des Matériaux Heusler dans la Prévention de la Crise Energétique et la Réduction des Emissions des Gaz à Effet de Serre. Journée Nationale du Génie des procédés, Mostaganem, 03 Juin 2021.*
3. Bendahma Fatima, Mana Mohamed, Hammou Mansouria, Terkhi Sabria, Bouldiab Yasmine. *Application of Heusler Materials in the Reduction of Greenhouse Gas Emissions. THE 1St National Virtual Conference chemical process and Environmental Engineering. 15-16 December 2021, University of Biskra, Algeria.*

4. Bendahma Fatima, Mana Mohamed, Hammou Mansouria, Terkhi Sabria, Bentata Rachida and Bentata Samir. Thermoelectric performance of ternary Heusler alloy. 1st National Conference On Science & Technology MASCARA 27th-28th JUNE 2022.

## Thermoelectric and Half-Metallic Behavior of the Novel Heusler Alloy RbCrC: *Ab initio* DFT Study

M. Hammou\*, F. Bendahma\*<sup>¶</sup>, M. Mana<sup>†</sup>, S. Terkhi\*,  
N. Benderdouche<sup>‡</sup>, Z. Aziz\* and B. Bouhaf<sup>§</sup>

*\*Laboratory of Technology and Solid Properties  
Abdelhamid Ibn Badis University  
27000 Mostaganem, Algeria*

*†Abdelhamid Ibn Badis University  
27000 Mostaganem, Algeria*

*‡Laboratory of Structure  
Development and Application of Molecular Materials (SEA2M)  
Abdelhamid Ibn Badis University  
27000 Mostaganem, Algeria*

*§Modeling and Simulation in Materials Science Laboratory  
Physics Department Djillali Liabès University  
22000 Sidi Bel-Abbès, Algeria  
<sup>¶</sup>f.bendahma@yahoo.fr*

Received 8 June 2020

Accepted 24 September 2020

Published 10 December 2020

### Research Highlights

- Electronic, magnetic, elastic and thermoelectric properties of RbCrC alloy are investigated.
- Material is half-metallic, ductile and anisotropic in nature.
- The total magnetic moment ( $3 \mu\text{B}$ ) obeys the Slater–Pauling rule.
- The HM RbCrC compound is identified as potential candidate for spintronic applications.
- $ZT$  calculated values of 0.89 and 0.94 make RbCrC a promising thermoelectric material candidate for use in future devices.

The aim of this work is to investigate the half-metallicity behavior, elastic, thermodynamic and thermoelectric (TE) properties of the Heusler compound RbCrC using the generalized gradient approximation (GGA-PBE96) and the modified Becke–Johnson (mBJ) approach. The electronic band structures and density of states reveal that RbCrC is a half-metallic ferromagnet (HMF). The calculated total magnetic moment of  $3 \mu\text{B}$  follows the Slater–Pauling rule ( $M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 8$ ). The half-metallicity character can be maintained in the 5.4–7.4 Å lattice constants range and the 0.8–1.2  $c/a$  ratio range. Existence of half-metallic ferromagnetism in RbCrC makes it a promising material for practical applications in the spintronic field. Also, the RbCrC exhibits a ductile and anisotropic behavior. The quasi-harmonic Debye model (QHDM) is used to calculate the

<sup>¶</sup>Corresponding author.

thermodynamic properties. The BoltzTraP code which is based on semi-classical Boltzmann theory (SCBT) is applied for calculating TE properties. According to the obtained figure of merit values ( $ZT$  between 0.89 and 0.94 from 50 K to 800 K), the RbCrC alloy remains a good candidate for thermoelectric applications.

*Keywords:* Half-Heusler; half-metallicity; elastic; thermodynamic; thermoelectric properties.

## 1. Introduction

Energy concerns have been the focal point worldwide for the last 50 years for security and economic reasons as a large part of the energy produced is lost in several ways including heat. Energy recovery has become an acute challenge to be met. One promising way is to use thermoelectric generators (TEGs) for future's energy production.<sup>1,2</sup> The current challenge in this area of research is to develop highly efficient, environmentally friendly and low cost materials. In general, the efficiency of a thermoelectric (TE) material can be described by its figure of merit ( $ZT$ ) defined as  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ . So increasing the  $ZT$  therefore becomes a real challenge, however, different strategies have been used to improve the TE performance of the materials. The Seebeck coefficient ( $S$ ) and the electrical conductivity ( $\sigma$ ) can be improved while the thermal conductivity ( $\kappa$ ) can be reduced by the choice of a material with a specific crystal structure<sup>3,4</sup> or by introducing impurities.<sup>5-7</sup> Recently, the Heusler alloys have been widely studied in TE field due to their properties such as semimetals, insulators and half-metallic ferromagnetism<sup>8-11</sup> where a semiconducting character can be seen in one of the spin states while the other is metallic.<sup>12,13</sup> In particular, several studies have been oriented towards the treatment of half-metallicity and TE properties in different half-Heuslers such as ZrFeSi,<sup>14</sup> XLiSn ( $X = \text{Ce, Nd}$ )<sup>15</sup> and CrYSn ( $Y = \text{Ca, Sr}$ ) alloys.<sup>16</sup> Note that these materials are considered as potential candidates with large figure of merit ( $ZT$ ) for use in high temperature TE materials because they have a sharp density of states (DOS) enhancing the Seebeck coefficient ( $S$ ) in the vicinity of the Fermi level. The encouraging results obtained through these works prompted us in this paper to investigate different properties of this promising novel Half-Heusler (HH) compound RbCrC. The so-called HH alloy with the general chemical formula XYZ ( $X = \text{Rb} = \text{alkali metal, } Y = \text{Cr} = \text{transition metal and } Z = \text{C} = \text{s, p element}$ ) crystallize in the face-centered cubic  $C1_b$  structure.<sup>17</sup> To identify

and analyze the stability of this new compound, a detailed investigation on electronic structure, thermodynamic and elastic properties was performed using first principles density functional calculations. Furthermore, TE transport coefficients are predicted using the Boltzmann transport theory under constant relaxation approximation, they may help experimentalists to design new, efficient TE materials. To our knowledge, no theoretical or experimental studies on the ternary HH compound RbCrC have been reported yet, therefore, our results may be considered as predictions.

## 2. Computational Method

Calculations are done using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method<sup>18</sup> within the Wien2K code.<sup>19</sup> The computations are performed according to the density functional theory (DFT) method,<sup>20</sup> where the exchange and correlation energies are calculated considering the generalized gradient approximation (GGA-PBE96)<sup>21</sup> and the modified Becke-Johnson (mBJ) approach.<sup>22</sup> The radii of the muffin-tin sphere RMT are 2.5, 2.5 and 2.0 Bohr for Rb, Cr and C, respectively. The plane wave cut-off (Kmax) is chosen as 8/RMT for wave functions expansion in the interstitial region. The partial waves maximum value for inside atomic spheres is lmax = 10. The largest vector in the charge density Fourier expansion, Gmax, is set to be 12 and the self-consistent cycles calculations are considered to be converged when the total energy is stable within  $10^{-4}$  Ry. Finally, the semi-classical Boltzmann theory<sup>23</sup> as implemented in the BoltzTraP code is used to study the TE properties.

## 3. Results and Discussions

### 3.1. Structural properties

RbCrC crystallizes in the cubic (fcc) MgAgAs-type structure with space group  $F43m$  (No. 216). For symmetry reasons, only three atomic arrangement

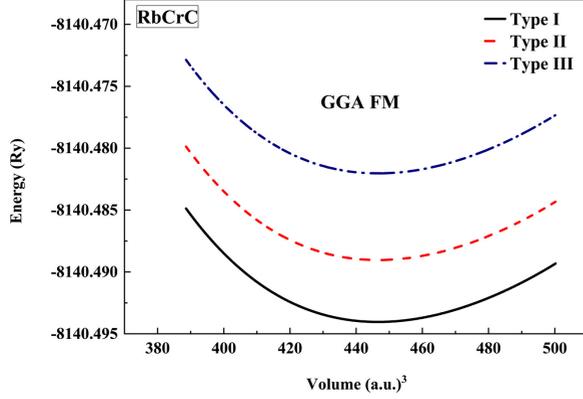


Fig. 1. Volume optimization of RbCrC compound.

types I, II and III are formed in the  $C1_b$  structure. Type I such as 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4a (0, 0, 0), 4c (1/4, 1/4, 1/4); Type II: 4c (1/4, 1/4, 1/4) 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4a (0, 0, 0) and Type III: 4a (0, 0, 0), 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4b (1/2, 1/2, 1/2). The total energy as a function of unit cell volume for the three types is fitted into the Murnaghan equation of state (EOS)<sup>24</sup> and shown in Fig. 1. Since the nonmagnetic (NM) and anti-ferromagnetic (AFM) states have relatively high energy differences compared to the ferromagnetic (FM) state, only the FM state results are presented. As can be seen from Fig. 1, type I configuration is the ground state structure for the RbCrC compound.

It is important to calculate the formation and the cohesive energies of RbCrC in order to verify its stability using the following relations<sup>25</sup>:

$$E_f^{\text{RbCrC}} = E_{\text{tot}}^{\text{RbCrC}} - (E_{\text{bulk}}^{\text{Rb}} + E_{\text{bulk}}^{\text{Cr}} + E_{\text{bulk}}^{\text{C}}), \quad (1)$$

where  $E_{\text{tot}}^{\text{RbCrC}}$  is the equilibrium total energy;  $E_{\text{bulk}}^{\text{Rb}}$ ,  $E_{\text{bulk}}^{\text{Cr}}$  and  $E_{\text{bulk}}^{\text{C}}$  are the total energies of atomic components in bulk structure.

$$E_c^{\text{RbCrC}} = (E_{\text{atom}}^{\text{Rb}} + E_{\text{atom}}^{\text{Cr}} + E_{\text{atom}}^{\text{C}}) - E_{\text{tot}}^{\text{RbCrC}}, \quad (2)$$

where  $E_{\text{tot}}^{\text{RbCrC}}$  is the equilibrium total energy,  $E_{\text{atom}}^{\text{Rb}}$ ,  $E_{\text{atom}}^{\text{Cr}}$  and  $E_{\text{atom}}^{\text{C}}$  are the total energies of the isolated atoms.

Table 1 provides the calculated total energy per cell ( $E_0$ ), lattice constants ( $a_0$ ), bulk modulus ( $B$ ), first derivatives ( $B'$ ), formation energy ( $E_f$ ) and cohesive energy ( $E_c$ ) of RbCrC compound at 0 K and 0 GPa.

The obtained negative and positive values for  $E_f$  and  $E_c$ , respectively, confirm the stability of the compound investigated in the (fcc) cubic  $C1_b$  structure<sup>26,27</sup> and its experimental synthesizability.

### 3.2. Elastic properties

To further confirm the stability of this compound, the elastic constants ( $C_{ij}$ ) are calculated using the stress-strain method under the GGA-PBE approach. For a cubic crystal, there are only three independent elastic constants:  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $C_{44}$ , where the mechanical stability conditions should be  $C_{11} - C_{12} > 0$ ;  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ ;  $C_{44} > 0$  and  $C_{12} < B < C_{11}$ .<sup>28</sup> According to the obtained values presented in Table 2, the above criteria are satisfied, confirming the mechanical stability of RbCrC in the cubic phase. Other macroscopic parameters such as shear modulus ( $G$ ), bulk modulus ( $B$ ), Poisson's ratio ( $\nu$ ), anisotropy factor ( $A$ ) and Young's

Table 1. Calculated equilibrium lattice constant  $a_0$  (Å), bulk modulus  $B$  (GPa) and its first derivative  $B'$ , ground state energy  $E_0$  (Ry), formation energy  $E_f$  (Ry) and cohesive energy  $E_c$  (Ry) of RbCrC compound.

Compound	$a_0$	$B$	$B'$	$E_0$	$E_f$	$E_c$
RbCrC	6.42	26.70	4.82	-8140.494058	-0.75	0.82

Table 2. Calculated elastic constants  $C_{ij}$ , bulk modulus  $B$  (GPa), shear modulus  $G$  (GPa), Poisson's ratio  $\nu$ , anisotropy factor  $A$  and Young's modulus  $E$  (GPa) of HH RbCrC compound.

Compound	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$B/G$	$\nu$	$A$	$E$
RbCrC	60.21	9.65	2.76	26.50	6.37	4.16	0.38	0.11	17.69

modulus ( $E$ ) can be calculated using Voigt–Reuss–Hill approximation<sup>29,30</sup> according to the following expressions:

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

$$G_R = 5C_{44}(C_{11} - C_{12})/[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})],$$

$$G = (G_V + G_R)/2, \quad (4)$$

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3, \quad (5)$$

$$\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)];$$

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}); \quad (6)$$

$$E = 9BG/(3B + G).$$

We observe that the calculated value of the bulk modulus ( $B$ ) from the elastic constants is in accordance with the result obtained from fits of Birch Murnaghan EOS (see Table 1).

Pugh's ratio ( $B/G$ ) greater than 1.75 corresponds to a ductile material while a lower value is linked to a brittle one.<sup>31</sup> Table 2 shows a calculated  $B/G$  ratio of 4.16 corresponding to a ductile RbCrC alloy. Moreover, Poisson's ratio can also be used to define the ductility or brittleness of material.<sup>32</sup> So, the latter is considered ductile if Poisson's ratio ( $\nu$ ) is larger than 1/3. In this study,  $\nu$  is equal to 0.38 corroborating the above results. Another index related to ductility is Cauchy pressure, defined as the difference between the two elastic constants ( $C_{12} - C_{44}$ ).<sup>33</sup> A positive calculated Cauchy pressure value of 6.89 GPa for RbCrC is obtained.

The calculated value of anisotropy  $A$  is approximately 0.11. It significantly deviates from unity (Table 2), which accounts for the anisotropy of RbCrC. In addition, a high value of Young's modulus ( $E$ ) is indicative of a stiff material.<sup>34,35</sup> The calculated Young's modulus of 17.69 GPa suggests a flexible material.

### 3.3. Electronic properties

The spin-polarized band structures are calculated using the optimized lattice constants with GGA and mBJ approximations (Fig. 2).

The results obtained show a metallic behavior for spin-up states and a semiconducting nature with an indirect gap of 1.84 eV (GGA) for spin-down states. This shows that RbCrC is a half-metallic ferromagnetic compound (HM-FM) with a 100% spin polarization at the Fermi level. The conduction band minimum (CBM) and the valence band

maximum (VBM) are located on the symmetric points 'Γ' and 'X' at 1.23 eV and 0.61 eV, respectively. According to the mBJ approximation, the observed VBM is 1.89 eV at the 'X' point while the CBM is 2.02 eV at the 'Γ' point; generating an increase in the bandgap of 3.91 eV for the spin down states. For this reason, the magnetic, thermodynamic and TE properties are calculated using GGA instead of mBJ because the latter overestimates the bandgap and is unsuitable for describing the band structure of half-metallic (HM) Heusler compounds and bands are shifted around erroneously.<sup>36</sup>

To further elucidate the nature of the electronic band structure, the total and partial densities of states (TDOS, PDOS) of RbCrC HH compound are investigated and shown in Fig. 3. The Fermi level ( $E_f$ ) is set at 0 eV. For the majority spin (spin-up), the states of PDOS located in the range  $[-2.5, -0.6$  eV] (GGA) and  $[-2.5, -1$  eV] (TB-mBJ) are mainly due to a high contribution of the Cr (3d) orbital, with a small contribution of the C (2p) orbital. In the range  $[0, 5$  eV] (GGA)/(TB-mBJ), the states are essentially formed by the C (2p) orbital. For the minority spin (spin-down), in the range  $[-2.5, -0.6$  eV] (GGA) and  $[-2.5, -1$  eV] (TB-mBJ), the TDOS observed around the Fermi level come principally from an important contribution of C atom with (2p) orbital. The states located in the range  $[1.2, 5$  eV] (GGA)/(TB-mBJ) are mainly due to a major contribution of Cr states with (3d) orbital.

### 3.4. Magnetic properties

In order to determine the magnetic behavior of the HH RbCrC, we calculate the total and the partial magnetic moments using spin-polarized DFT method with GGA and mBJ approximations (Table 3). The main contribution to the total magnetic moment ( $M_{\text{tot}}$ ) stems from the Cr atom with a partial magnetic moment of  $3.95 \mu\text{B}$  (GGA) and  $4.23 \mu\text{B}$  (mBJ). Magnetization originates mainly from the 3d electrons of Cr, due to the large exchange splitting of t2g states responsible for ferromagnetism in this compound. In addition, the total magnetic moment  $M_{\text{tot}}$  of RbCrC alloy has a linear relationship to the number of valence electrons ( $Z_{\text{tot}}$ ) obeying the Slater–Pauling rule.<sup>37</sup>

$$M_{\text{tot}} = Z_{\text{tot}} - 8, \quad (7)$$

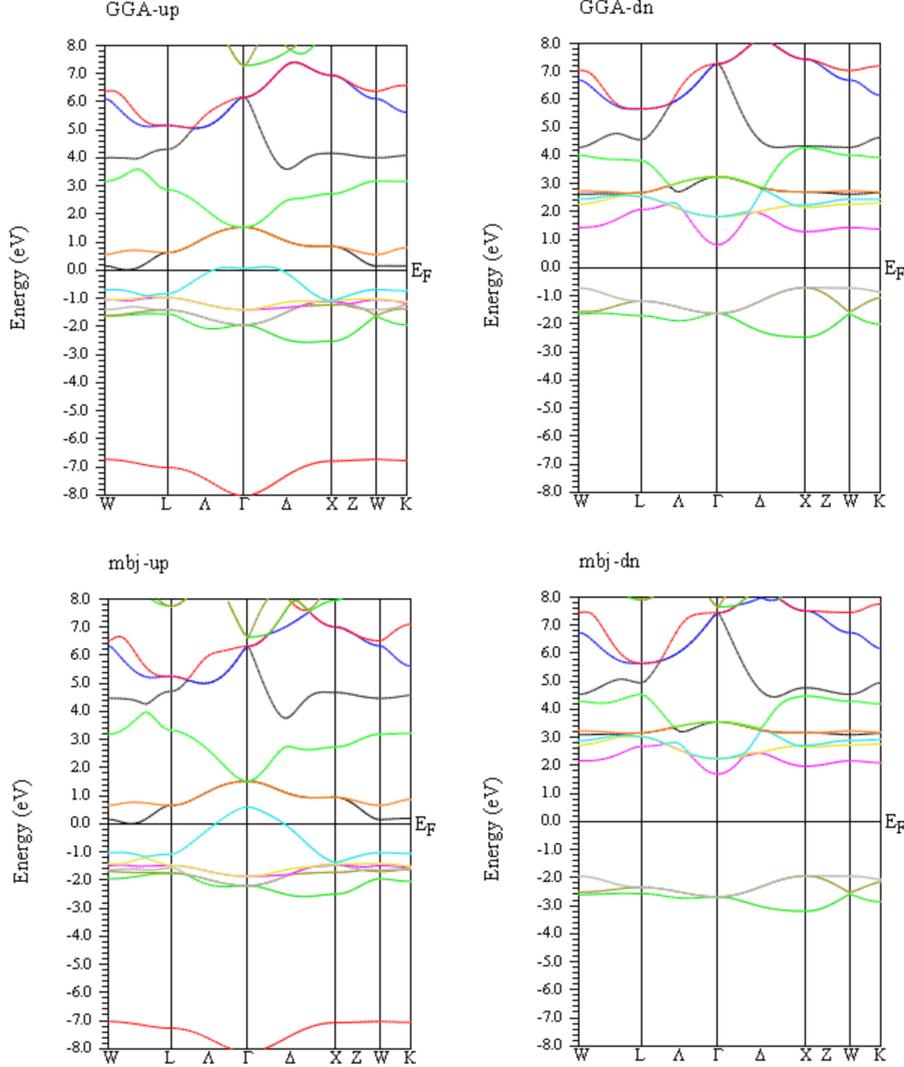


Fig. 2. Spin-polarized band structure for RbCrC using GGA and mBJ-GGA.

where RbCrC has 11 valence electrons: Rb ( $1s^1$ ), Cr ( $4s^1 3d^5$ ) and C ( $2s^2, 2p^2$ ).

According to Eq. (7), the  $M_{\text{tot}}$  obtained is equal to  $3 \mu\text{B}$  for RbCrC, which is in good agreement with the calculated results of Table 3. For the other atoms, the positive magnetic moments indicate that the interaction of spins aligns in the same direction while the negative values hint at FM or AFM interactions.

The spin polarization ( $P$ ) rule at Fermi level ( $E_f$ ) is as follows:

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_f) - \rho \downarrow (E_f)}{\rho \uparrow (E_f) + \rho \downarrow (E_f)} \times 100\%, \quad (8)$$

where  $\rho \uparrow (E_f)$  and  $\rho \downarrow (E_f)$  are the values of the majority and minority DOS at the Fermi level ( $E_f$ ).

It is noted that with both GGA and mBJ approaches, RbCrC alloy is half-metal and thus have a spin-polarization ratio of 100% around the Fermi level.

### 3.4.1. Influence of uniform strain and tetragonal deformation on the magnetic and HM properties

Generally, most of the HM materials lose their HM behavior during epitaxial growth in experimental research. In this work, we systematically use the uniform strain and tetragonal deformation to analyze the HM properties. Figure 4(a) shows that the total magnetic moment of  $3 \mu\text{B}$  for RbCrC alloy is well maintained in a wide range of lattice parameter values 5.4–8 Å. Next, with the increasing lattice

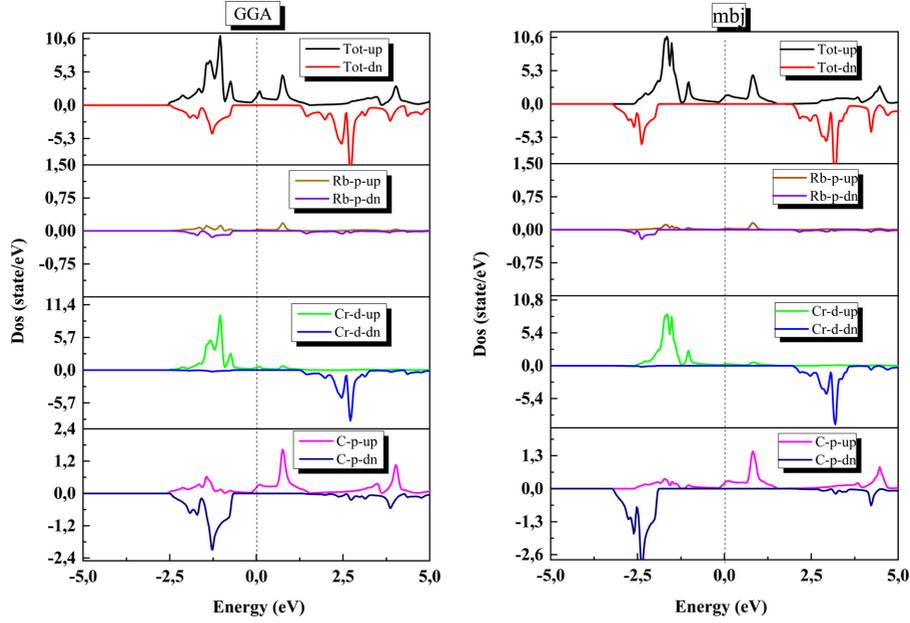


Fig. 3. Spin-polarized total and partial DOS of RbCrC compound using GGA and mBJ-GGA.

Table 3. Magnetic moment per atom (Rb, Cr and C), interstitial magnetic moment ( $M_{inter}$ ), total magnetic moment ( $M_{tot}$ ) (in  $\mu B$ ) and energy gap  $E_g$  (in eV) of HH RbCrC compound calculated by GGA-PBE and mBJ-GGA-PBE approximations.

Method	$M_{Rb}$	$M_{Cr}$	$M_C$	$M_{inter}$	$M_{tot}$	$E_g$
GGA-PBE	-0.02	3.95	-0.95	0.02	3	1.84
mBJ-GGA-PBE	-0.01	4.23	-1.24	0.02	3	3.91

constants, the atomic magnetic moments values remain stable in the interstitial, Rb, Cr and C atoms, showing that the uniform strain has no effect on the magnetic properties of the compound studied.

In order to verify the effect of uniform strain on the electronic band structure of the RbCrC compound in the spin-down direction, the energy values of the CBM and the VBM as a function of the lattice

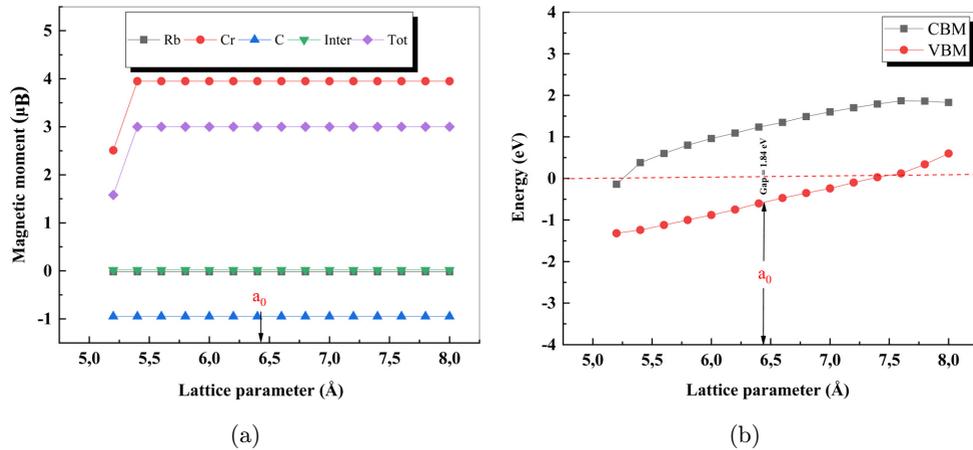


Fig. 4. (a) Calculated total and atomic spin magnetic moments. (b) The CBM and VBM as a function of lattice constant of RbCrC.

constant for both materials are plotted in Fig. 4(b). RbCrC maintains an HM behavior in the region of 5.4–7.4 Å with a positive value of CBM and a negative one of VBM. Furthermore, the maximum width gap is located at the equilibrium lattice parameter at  $a_0 = 6.42$  Å, Gap = 1.84 eV.

Due to the similarity between the HH and zinc blende (ZB) structures,<sup>38</sup> we consider the feasibility to epitaxially grow RbCrC on ZB semiconductor substrates, such as CdTe ( $a_0 = 6.42$  Å) and HgTe ( $a_0 = 6.429$  Å).<sup>39,40</sup> The lattice mismatch between these materials is very small making large-scale growth of RbCrC possible along with high carrier mobility. Moreover, the large bandgap of 1.84 eV as compared to the values 1.60 eV for CdTe and 1.21 eV for HgTe ensures strong electronic confinement.<sup>41,42</sup>

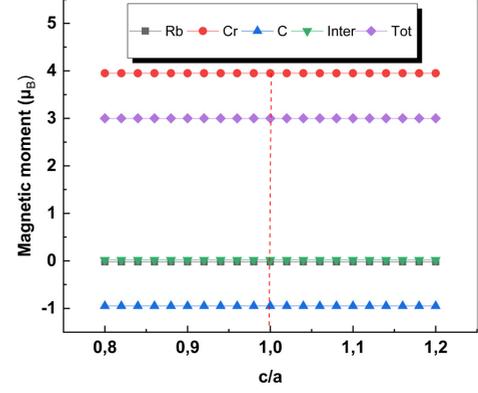
To examine the effect of tetragonal deformation on magnetic moments and half-metallicity, we change the  $c/a$  ratio, while the unit cell volume is fixed at the equilibrium volume ( $V_0$ ). The total atomic magnetic moment as a function of tetragonal deformation is presented in Fig. 5(a). The results show that the total magnetic moment of about  $3 \mu_B$  is preserved despite the  $c/a$  ratio ranging from 0.8 to 1.2, where the ratio  $c/a = 1$  presents the cubic phase. On the other side, the relationship between CBM and VBM as a function of  $c/a$  ratio which as plotted in Fig. 5(b) shows that the half-metallicity can be kept in the  $c/a$  ratio range of 0.8–1.2. This confirms that the HM behavior of RbCrC HH is not sensitive to tetragonal deformation effects.

### 3.5. Thermodynamic properties

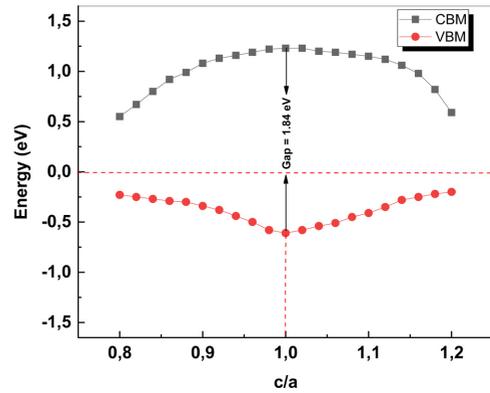
The study of the thermodynamic parameters under different pressures and temperatures via the quasi-harmonic Debye model (QHDM)<sup>43</sup> is important to verify the thermal stability of our compound in the cubic phase. The quasi harmonic Debye as implemented in the Gibbs program<sup>44</sup> is a simple model that does not require the supercell calculations, since it depends only on the calculations of the energy versus unit cell volume.<sup>45</sup> In this approximation, the nonequilibrium Gibbs function  $G^*(p, V, T)$  is given by the following relation:

$$G^*(p, V, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_{D,T}], \quad (9)$$

where  $E(V)$  is the total energy per unit cell,  $PV$  is the Constant Hydrostatic Pressure condition,  $A_{\text{vib}}$  is the vibrational term and  $\theta_D$  is the Debye



(a)



(b)

Fig. 5. (a) Calculated total and atomic spin magnetic moments. (b) The CBM and VBM as a function of the tetragonal deformation of  $c/a$  ratio of RbCrC.

temperature. In the Debye model of the phonon DOS,  $A_{\text{vib}}(\theta_{D,T})$  is written in the following form<sup>46</sup>:

$$A_{\text{vib}}(\theta_{D,T}) = nk_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right], \quad (10)$$

where  $n$  is the number of atoms per formula unit,  $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$  the Debye integral.

The Debye temperature  $\theta_D$  distinguishes the behavior of phonons between quantum mechanical and classical methods. It corresponds to the upper limit of phonon frequency in a crystal at low temperature. It is calculated using the following classical relation<sup>47</sup>:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (11)$$

where  $\sigma$  is Poisson's ratio,  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $M$  is the molecular mass per unit cell and  $B_S$  is the adiabatic bulk modulus.

$f(\sigma)$  is expressed as follows<sup>48</sup>:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (12)$$

The isothermal bulk modulus  $B_T$  is given by

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T}. \quad (13)$$

The heat capacity ( $C_v$ ) and the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) are calculated as follows<sup>49</sup>:

$$C_V = 3nk \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right], \quad (14)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{\partial V(T)}{\partial T}. \quad (15)$$

The bulk modulus ( $B$ ) versus temperature 0–1200 K plots at different pressures 0–10 GPa as shown in Fig. 6(a) decreases linearly with temperature. At initial conditions 0 K and 0 GPa, the calculated ( $B$ ) value is about 27.07 GPa, which is in good agreement with the previously determined value using the structural and elastic properties.

The specific heat capacity ( $C_v$ ) is an important quantity to provide more information about the motion of molecules, lattice vibration and phase transitions in crystal. Figure 6(b) shows the ( $C_v$ )–temperature relationship at different pressure values for the RbCrC compound.  $C_v$  increases rapidly with temperature and follows the Debye law ( $C_v \propto T^3$ ).<sup>50</sup> Starting from  $T = 600$  K,  $C_v$  increases slowly with temperature approaching 75 J/mol.K,

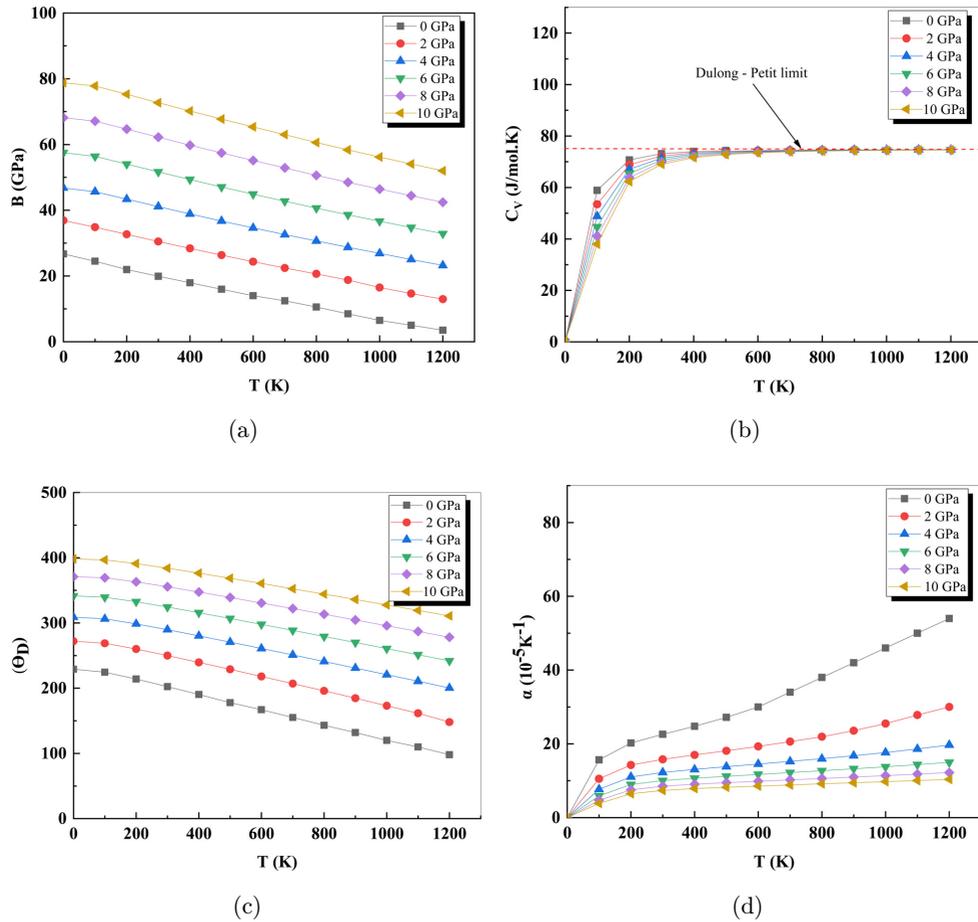


Fig. 6. (a) Predicted bulk modulus, (b) specific heat, (c) Debye temperature and (d) thermal expansion coefficient as a function of temperature for different pressure values.

achieving the Dulong–Petit classical limit, a common phenomenon in all solids.<sup>51</sup>

The highest parameter of crystal vibration in the QHDM is the Debye temperature ( $\theta_D$ ). Figure 6(c) shows that an increase in pressure from 0 GPa to 10 GPa results in an increase in  $\theta_D$  at a constant temperature, while  $\theta_D$  decreases linearly with temperature.  $\theta_D$  value is found to be room temperature and 0 GPa is found to be around 201.65 K.

The variation of thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) as a function of the temperature in the pressure range from 0 GPa to 10 GPa is shown in Fig. 6(d). The coefficient of thermal expansion increases linearly against temperature, particularly at 0 GPa. The average thermal expansion coefficient values at 0 GPa are about  $22.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  and  $54 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  from ambient temperature to 1200 K, respectively. This is especially due to the harmonic term in the cohesive energy for the atom small displacements around its equilibrium position.

### 3.6. TE properties

The TE properties of the novel HH compound RbCrC has been calculated using the GGA-PBE approach in combination with Boltzmann transport theory.

#### 3.6.1. Seebeck coefficient

The Seebeck coefficient ( $S$ ) is a measure of the magnitude of an induced TE voltage in response to a temperature difference across the material. Moreover, its calculation is a sensitive test of the electronic structure of a material in the vicinity of the Fermi level. The change of the Seebeck coefficient as function of temperature for spin-up, spin-down and spin-tot is shown in Fig. 7. In the spin-up channel, the Seebeck coefficient decreases with temperature, indicating the metallic nature, as previously shown in the calculated band structure. At ambient temperature, the Seebeck coefficient reaches significant positive value of  $22 \mu\text{V/K}$  confirming the p-type nature of RbCrC alloy. In the spin-down channel,  $S$  increases with temperature confirming the presence of a semiconductor character. In the conduction band, the position of the Fermi level is responsible for the increase in the magnitude of the Seebeck coefficient from  $8.66 \mu\text{V/K}$  and  $53.87 \mu\text{V/K}$  at 50 K to  $48.69 \mu\text{V/K}$  and  $51.42 \mu\text{V/K}$  at 800 K for spin-down and spin-tot, respectively. Between states

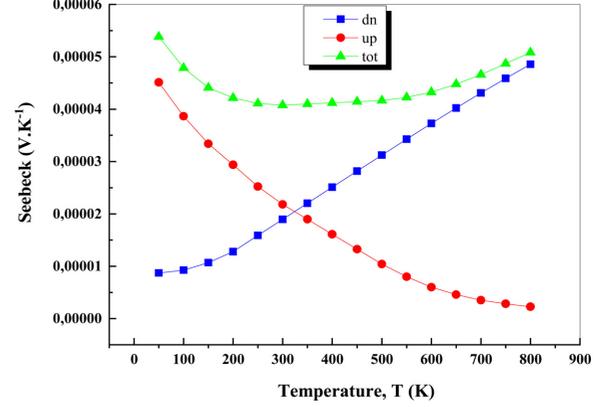


Fig. 7. Seebeck coefficient as a function of temperature for RbCrC.

above and below the Fermi level, the TDOS has an asymmetric structure, which is an important characteristic of materials having very good TE properties.

#### 3.6.2. Electrical conductivity

The variation of electrical conductivity ( $\sigma/\tau$ ) per relaxation time as a function of temperature is depicted in Fig. 8. For spin-up state, we observe the decrease in electrical conductivity with temperature, which confirms the presence of a metallic character. In this state, the room temperature value of electrical conductivities nears  $1.34 \times 10^{20} (\Omega.\text{m.s})^{-1}$ . For the spin-down state, electrical conductivity increases with temperature, which can be directly related to the semiconducting behavior as predicted by the band structure and the TDOS. Moreover, the thick distribution of TDOS at the vicinity of the Fermi level is a crucial factor for the better

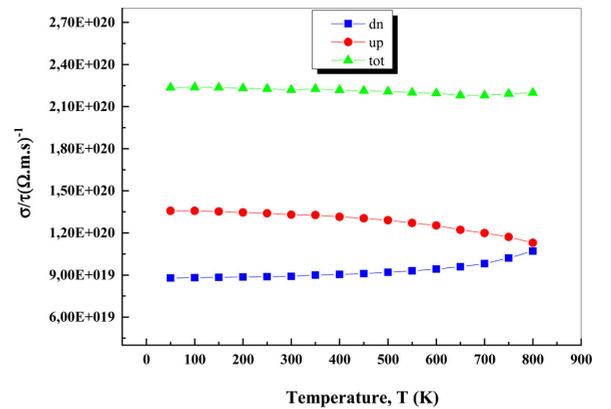


Fig. 8. Electrical conductivity as a function of temperature for RbCrC.

determination of the TE performance.<sup>52,53</sup> In the RbCrC case, the type of this TDOS distribution is mainly due to the 3d-electrons of transition metal (Cr) at high temperatures, the maximum value of  $\sigma/\tau$  in spin-tot state is  $\sim 2.2 \cdot 10^{20} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  at 800 K.

### 3.6.3. Thermal conductivity

Total thermal conductivity ( $\kappa/\tau$ ) is the sum of electron contribution ( $K_e$ ) and lattice vibration ( $K_l$ ). The photonic contribution comes from the lattice vibration due to the rise of temperature, whereas the electronic part arises from the free carrier's contribution.<sup>54</sup> For clarification, since the BoltzTraP code neglects the lattice vibrations part ( $K_l$ ), only the electronic thermal conductivity ( $K_e/\tau$ ) is treated.<sup>55</sup> Figure 9 shows a quasi-linear profile between thermal conductivity and temperature for the spin-up, the spin-down and the spin-tot. The increase in thermal conductivity is associated with the elevated temperatures, which improve the heat conduction through electronic contribution. At ambient temperature, lower thermal conductivity values are found to be around  $5.20 \times 10^{13} \text{ W/m.K.s}$ ,  $9.73 \times 10^{13} \text{ W/m.K.s}$  and  $14.93 \times 10^{13} \text{ W/m.K.s}$  for spin-down, spin-up and spin-tot states, respectively.

### 3.6.4. Figure of merit

The figure of merit ( $ZT$ ) is a final test for good TE efficiency. For a better performance of a TEG, a high  $ZT$  value approaching  $\sim 1$  is a key.<sup>56</sup> Figure 10 depicts the calculated  $ZT$  of the material investigated at different temperatures. The obtained results confirm that RbCrC is a promising candidate for TE applications, because in the 50–800 K

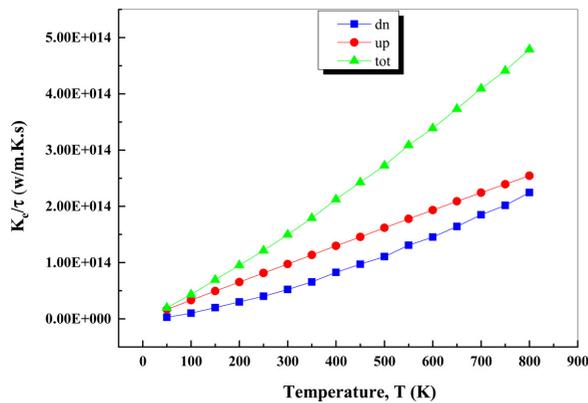


Fig. 9. The variation of thermal conductivity as a function of temperature for RbCrC.

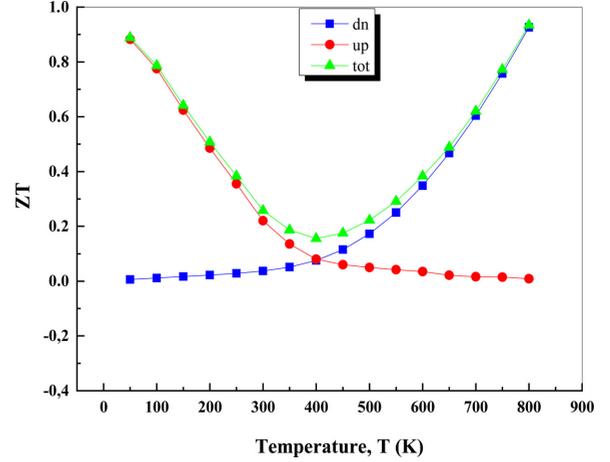


Fig. 10. Figure of merit  $ZT$  versus temperature of RbCrC.

temperature range, its figure of merit remains between 0.89 and 0.94. The two maximum  $ZT$  values found for RbCrC are higher than those reported for HH compounds, for instance, ZrNiSn<sub>0.99</sub>Sb<sub>0.01</sub> ( $\sim 0.8$ ) at 875 K,<sup>57</sup> NbCoSb ( $\sim 0.4$ ) at 700 K,<sup>58</sup> VCoSb ( $\sim 0.5$ ) at 700 K,<sup>59</sup> ScRhTe ( $\sim 0.63$ ) at 1200 K,<sup>60</sup> TaIrSn ( $\sim 0.61$ ) at 900 K,<sup>61</sup> PdZrGe ( $\sim 0.77$ ) at 100 K<sup>62</sup> and NbFe<sub>0.94</sub>Ir<sub>0.06</sub>Sb ( $\sim 0.5$ ) at 1000 K.<sup>63</sup>

## 4. Conclusion

Using first-principle calculations with GGA-PBE and TB-mBJ approximations, we investigated the structural, elastic, electro-magnetic, half-metallicity, thermodynamic and TE properties of a new HH compound RbCrC. The obtained results show that RbCrC alloy is structurally stable in the type I FM (fcc) C1<sub>b</sub> structure with a lattice constant of 6.42 Å. The negative value of the formation energy  $E_f$  shows that this material can be easily produced experimentally with exothermic formation processes. The calculated elastic constants ( $C_{ij}$ ) obey the cubic stability conditions and reveal that the compound studied is ductile and anisotropic.

The electronic structure denotes that RbCrC exhibits a half-metallic ferromagnetic (HMF) nature with an indirect bandgap in spin-down channel of 1.84 eV (GGA-PBE) and 3.91 eV (TB-mBJ). The integer value of the total magnetic moment ( $3 \mu_B$ ) obeys the Slater–Pauling rule and confirms the half-metallicity of the compound. The uniform strain and tetragonal deformation calculations show that half-metallicity can be preserved in the 5.4–7.4 Å

lattice constants range and the 0.8–1.2  $c/a$  ratio range. The thermodynamic properties investigated corroborate RbCrC stability through quasi-harmonic approximation. TE properties are computed within the 50–800 K range. The high Seebeck coefficient values ( $53.87 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  and  $51.42 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ) with the maximum ZT values (0.89 and 0.94) make the RbCrC compound a good candidate for transport devices at low and high temperatures.

### Conflict of Interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### References

1. D. Champier, *Energy Convers. Manag.* **140**, 167 (2017).
2. B. Orr, M. Mochizuki and R. Singh, *Appl. Therm. Eng.* **101**, 490 (2016).
3. G. A. Slack, *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC Press, Boca Raton, 1995), p. 407.
4. L. D. Zhao, H. J. Wu, S. Q. Hao, C. I. Wu, X. Y. Zhou, K. Biswas, J. Q. He, T. P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* **6**, 3346 (2013).
5. L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 12727 (1993).
6. G. Chen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. P. Fleurial and T. Caillat, *Int. Mater. Rev.* **48**, 45 (2003).
7. J. G. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mater.* **7**, 105 (2008).
8. M. Akasaka, T. Iida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takashi, T. Imai and N. Hamada, *J. Appl. Phys.* **104**, 013703 (2008).
9. L. E. Bell, *Science* **321**, 1457 (2008).
10. A. I. Hochbaum, *Nature* **451**, 163 (2008).
11. S. Chen, Z. Ren, *Mater. Today* **16**, 10 (2013).
12. T. M. Bhat and D. C. Gupta, *J. Electron. Mater.* **45**, 11 (2016).
13. S. Datta and B. Das, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 665 (1990).
14. S. Yousuf and D. C. Gupta, *Phys. B: Condens. Matter* **534**, 5 (2018).
15. S. Singh and D. C. Gupta, *J. Supercond. Nov. Magn.* **32**, 2009 (2019).
16. B. Bouadjemi, T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz and S. Bentata, *SPIN* **10**, 2050010 (2020).
17. H. Rozale, A. Amar, A. Lakdja, A. Moukadem and A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.* **336**, 83 (2013).
18. S. E. Kulkova, S. V. Eremeev and S. S. Kulkov, *Solid State Commun.* **130**, 793 (2004).
19. P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, Wien2k, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, Vienna University of Technology (2018).
20. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133A (1965).
21. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
22. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
23. G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
24. F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
25. N. Karimian and F. Ahmadian, *Solid States Commun.* **223**, 60 (2015).
26. S. Ohta, T. Kumada, T. Fukushima, S. Matsuyama and K. Sugiyama, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, 292 (1995).
27. X. P. Wei, Y. L. Zhang, Y. D. Chu, X. W. Sun, T. Sun, P. Guo and J. B. Deng, *J. Phys. Chem. Solids* **82**, 28 (2015).
28. R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952).
29. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (B. G. Teubner, Germany, Leipzig, 1928) (in German).
30. A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49 (1929).
31. S. F. Pugh, *Philos. Mag.* **45**, 823 (1954).
32. R. Majumder, M. M. Hossain and D. Shen, *Mod. Phys. Lett. B* **33**, 1950378 (2019).
33. O. Youb, Z. Aziz, F. Z. Meghoufel, B. Bouadjemi, D. Chenine, T. Lantri and S. Terkhi, *Mod. Phys. Lett. B* **33**, 1950362 (2019).
34. N. Korozlu, K. Colakoglu, E. Deligoz and S. Aydin, *J. Alloys Compd.* **546**, 157 (2013).
35. G. Chen and P. Zhang, *Defence Tech.* **9**, 131 (2013).
36. M. Meinert, *Phys. Rev. B* **87**, 045103 (2013).
37. J. Kübler, *Physica B* **127**, 257 (1984).
38. A. Lakdja, H. Rozale, A. Sayede and A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater.* **354**, 235 (2014).
39. A. E. Merad, M. B. Kanoun, G. Merad, J. Cibert and H. Aourag, *Mater. Chem. Phys.* **92**, 333 (2005).
40. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures* (Wiley, New York, 1963).
41. B. Gil and D. J. Dunstan, *Semicond. Sci. Technol.* **6**, 428 (1991).
42. M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev. B* **35**, 6182 (1987).
43. M. A. Blanco, M. E. Francisco and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).

44. A. Otero-de-la-Roza and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 1708 (2011).
45. C. Toher, J. J. Plata, O. Levy, M. de Jong, M. Asta, M. B. Nardelli and S. Curtarolo, *Phys. Rev. B* **90**, 174107 (2014).
46. M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, *Phys. Rev. B* **66**, 144112 (2002).
47. M. A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **368**, 245 (1996).
48. E. Francisco, M. A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* **63**, 094107 (2001).
49. A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **182**, 2232 (2011).
50. P. Debye, *Ann. Phys.* **39**, 789 (1912).
51. R. Fox, *Br. J. Hist. Sci.* **4**(1), 1 (1968).
52. D. P. Rai, A. Shankar, Sandeep, M. P. Ghimire, R. Khenata and R. K. Thapa, *RSC Adv.* **6**, 13358 (2016).
53. K. Kaur, D. P. Rai, R. K. Thapa and S. Srivastava, *J. Appl. Phys.* **122**, 045110 (2017).
54. J. He, M. Amsler, Y. Xia, S. S. Naghavi, V. I. Hegde, S. Hao, S. Goedecker, V. Ozoliņš and C. Wolverton, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 046602 (2016).
55. M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafis and Z. Aziz, *Chin. J. Phys.* **57**, 195 (2019).
56. K. Kaur, R. Kumar and D. P. Rai, *J. Alloys Compd.* **763**, 1018 (2018).
57. H. Xie, H. Wang, C. Fu, Y. Liu, G. J. Snyder, X. Zhao and T. Zhu, *Sci. Rep.* **4**, 6888 (2014).
58. L. Huang, R. He, S. Chen, H. Zhang, K. Dahal, H. Zhou, H. Wang, Q. Zhang and Z. Ren, *Mater. Res. Bull.* **70**, 773 (2015).
59. H. Zhang, Y. Wang, L. Huang, S. Chen, H. Dahal, D. Wang and Z. Ren, *J. Alloys Compd.* **654**, 321 (2016).
60. S. Singh, *Comput. Condens. Matter* **13**, 120 (2017).
61. K. Kaur and R. Kumar, *Phys. Lett. A* **381**, 3760 (2017).
62. A. Besbes, R. Djelti, B. Bestani and O. Akel, *Chin. J. Phys.* **56**, 2926 (2018).
63. J. Shen, L. Fan, C. Hu, T. Zhu, J. Xin, T. Fu, D. Zhao and X. Zhao, *Mater. Today Phys.* **8**, 62 (2019).