



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Process Engineering Department of



Department of Process Engineering
The Date
Ref :...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

قم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
DEMASTER ACADEMIQUE**

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

**Contribution à l'Etude de Premier Principe des Propriétés Structurales,
Electroniques, Magnétiques et Thermoélectrique des alliages Heusler**

Présenté par

1- Chaib Mohamed Amine

2- Bourahla Mohamed Oussama

Soutenu le 22 /06 / 2023 devant le jury composé de :

Président :	Cherid Samira	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	Matougui Mohamed	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	Zitouni Ali	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023



Remerciements

*Nous tenons à remercier vivement notre encadreur **Dr .**
ZITOUNI Ali et lui énoncer notre gratitude, pour son
soutien, son aide utile, ses indications réalistes et sa
vision précise qui nous a beaucoup aidés à réaliser ce
mémoire. Nous tenons à remercier également les
membres du jury qui nous ont fait l'honneur de
participer à la soutenance et au jugement de ce travail.
Nous remercions particulièrement nos familles pour son
soutien et ses encouragements continus.*

Chaib Mohamed Amine & Bourahla Mohamed Oussama



Dédicaces

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la
flamme de mon cœur, ma vie et mon
bonheur, qui n'a pas cessé de m'encourager ; maman
que j'adore,*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source de
joie et de bonheur, celui qui s'est
toujours sacrifié pour me voir réussir ; à toi mon père,*

A toute ma famille,

A toute mes amies,

A tous ceux qui me sont chers,

*A tous ceux qui utilisent la science pour le bonheur et la
prospérité de l'humanité*

Chaib mohamed amine

Je dédie ce travail, tout d'abord :

*A mes parents qui m'ont soutenu et pousser à aller
plus loin et surmonter tous les obstacles.*

A mes sœurs et mes frères.

A mes grands parents, paix à leurs âmes.

Bourahla mohamed oussama



Résumé

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) ont été calculées par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation. Nous avons appliqué une version modifiée du potentiel proposé par Becke-Johnson (mBJ) à nos composés afin d'améliorer les bandes interdites et de les approcher pour des résultats expérimentaux. Les structures de bandes calculées montrent que les composés Co_2TiPb et Co_2FePb sont des composés demi-métalliques (HMF) avec un moment magnétique total de $2\mu\text{B}$ et $6\mu\text{B}$ respectivement, qui sont bien accord avec la règle de Slater-Pauling. Enfin, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Les résultats obtenus indiquent que alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) peut être considéré comme des bons candidats pour les applications spintroniques.

Mots-clés : Alliages Heusler, FP-LAPW, DFT, Demi-métallicité, propriétés thermoélectriques,

Abstract

The structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties for the Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ and Fe) alloys were calculated by the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method which is based on the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2K code. We used the generalized gradient approximation GGA for the term of the exchange and correlation potential. We applied a modified version of the potential proposed by Becke-Johnson (mBJ) to our compounds to improve the band gaps and approximate them for experimental results. The calculated band structures show that the compounds Co_2TiPb and Co_2FePb are half-metallic compounds (HMF) with a total magnetic moment of $2\mu\text{B}$ and $6\mu\text{B}$ respectively, which are in good agreement with the Slater-Pauling rule. Finally, we calculated the thermoelectric properties using the semi-classical Boltzmann theory implemented in the BoltzTraP code. The results obtained indicate that Heusler Co_2YPb alloys ($Y = \text{Ti}$ and Fe) can be considered as good candidates for spintronic applications.

Keywords: Heusler alloys, FP-LAPW, DFT, Half-metallicity, thermoelectric properties,

ملخص

تم حساب الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية لسبائك هوسلر Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ و Fe) بواسطة طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود Wien2K. استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA لمصطلح إمكانات التبادل والارتباط. طبقنا نسخة معدلة من الإمكانيات التي اقترحها Becke-Johnson (mBJ) على مركباتنا لتحسين فجوات النطاق وتقريبها للحصول على نتائج تجريبية. تُظهر هياكل النطاق المحسوبة أن المركبين Co_2TiPb و Co_2FePb عبارة عن مركبات نصف معدنية (HMF) مع عزم مغناطيسي إجمالي قدره $2\mu_B$ و $6\mu_B$ على التوالي ، والتي تتفق جيدًا مع قاعدة سلاتر بولينج. أخيرًا ، قمنا بحساب الخصائص الكهروحرارية باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية المطبقة في كود BoltzTraP. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن سبائك هوسلر Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ و Fe) يمكن اعتبارها مرشحة جيدة للتطبيقات سبنترونيك.

الكلمات الرئيسية : سبائك هوسلر ، FP-LAPW ، DFT ، نصف معدنية ، خواص كهروحرارية .



Liste des figures

Figure I. 1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	07
Figure I.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler	08
Figure I.3 Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complet	09
Figure I.4 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) (d'après Wikimedia Commons)	11
Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
Figure II .2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères α et β de rayons « Muffin-Tin » (MT) R_α et R_β , respectivement	30
Figure II .3 : Organigramme du programme WIEN2K	41
Figure III. 1: Structures cristallines des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) : (a) structure de type Cu_2MnAl ; (b) Structure de type Hg_2CuTi	47
Figure III. 2: Variation de l'énergie totale des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en fonction du volume de cellule unitaire pour les deux types de structure Cu_2MnAl et Hg_2CuTi pour les états FM et NM suivant l'approximation GGA	49
Figure III. 3 : Structure de bande électronique des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA dans le cas de spin haut et de spin bas	52
Figure III. 4 : Densités totale (TDOS) et partielle (PDOS) des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA	55
Figure III. 5 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe)	57
Figure III. 6 : La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe)	58
Figure III. 7 : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe)	59
Figure III. 8 : La variation du facteur de mérite en fonction de la température des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe)	60



Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1.	08
Tableau III.1 Paramètres de maille (a), module de compression (B) sa dérivée (B'), le volume d'équilibre de la maille a_0 (\AA^3) l'énergie totale minimale E_0 (Ry) pour Co_2YPb (Y = Ti et Fe)	50
Tableau III.2 : Les valeurs de gap d'énergie calculées pour les alliages Heusler Co_2YPb (Y = Ti et Fe) en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA	53
Tableau III.3 : les valeurs calculées du moment magnétique total, interstitiel et partiel (en μ_B) pour les alliages Co_2YPb (Y=Ti et Fe) en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA	56



Sommaire

Remerciements	
Dédicace	
Liste des figure	
Liste des liste des tableaux	
sommaire	
Remerciements	
Dédicace	
Liste des figure	
Liste des liste des tableaux	
sommaire	
Introduction générale	01
Références.	03

Chapitre I : Généralités sur les alliages heusler

I.1 Introduction	06
I.2 Généralités sur les alliages Heusler	06
I.2.1 Heusler complet (Full-Heusler)	06
I.2.2 Demi-Heusler (Half-Heusler)	06
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler	07
I.2.3.1 Alliage semi-Heusler	07
I.2.3.2 Alliages Heusler complets	09
I.2.4 Application des Heusler	10
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	12

CHAPITRE II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL

II.1 Introduction	15
II.2 Equation de Schrödinger	15
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	17
II.4 Approximation de Hartree	17
II.5 Approximation de Hartree-Fock	17
II.6 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT)	19
II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	20
II.6.1.1 <i>Premier théorème de Hohenberg et Kohn</i>	20
II.6.1.2 <i>Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn</i>	21
II.6.2 Approche de Khon et Sham	21

II.6.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation	23
II.7 Approximations utilisées en DFT	24
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	24
II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	25
II.7.3 Résolution des équations de Kohn-Sham	26
II.8 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)	28
II.8.1 Introduction	28
II.8.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	29
II.8.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	32
II.8.4 Développement en orbitales locales	34
II.8.4.1 La méthode LAPW+LO	34
II.8.4.2 La méthode APW+lo	35
II.8.5 Le concept de la méthode FP-LAPW	36
II.8.6 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)	37
II.8.7 La résolution de l'équation de Poisson	37
II.9 Le code Wien2k	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	42
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Introduction	46
III. 2. Détails de calcul	46
III. 3. Structure cristalline	47
III.4. Propriétés structurales	48
III. 5. Propriétés électroniques	50
III. 5. 1. Structures de bandes d'énergie	50
III.5.2. Densité d'états	53
III.6. Propriétés magnétiques	55
III.7. Propriétés thermoélectriques	56
III.8. Conclusion	60
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	62
Conclusion générale	64



Introduction générale

Introduction générale

Les composés Heusler ont été découverts pour la première fois en 1903 par l'ingénieur chimiste allemand Friedrich Heusler [1] qui a fabriqué Cu_2MnAl . Il se rend compte que ce composé avait un caractère ferromagnétique (FM), alors qu'aucun des atomes constitutifs n'est FM. En 1934, une étude aux rayons X menée par Bradley et Rodger a montré que la phase FM de ce type d'alliage cristallise dans une structure ordonnée à température ambiante [2]. Depuis sa découverte, il a suscité un intérêt croissant de la part des chercheurs scientifiques en raison des applications technologiques potentiellement énormes dans les dispositifs spintroniques, tels que Tunneling Magneto Resistance (TMR), Giant Magneto Résistance (GMR) [3, 4], Magnetic Random Access Memories (MRAM), capteurs magnétiques [5, 6] et autres applications. En 1983, le ferromagnétisme demi-métallique (HMF) a été prédit pour la première fois dans l'alliage half-Heusler NiMnSb et PtMnSb par de Groot et al. [7] et dans l'alliage full-Heusler Co_2MnSn par Kübler et al [8, 9]. Les premiers alliages Heusler étudiés cristallisaient dans la structure L21, qui se compose de quatre sous-réseaux fcc. Par la suite, il a été découvert que certains des alliages adoptent la structure C1b, dans laquelle l'un des quatre sous-réseaux reste vacant. Les aimants demi-métalliques (HMM) sont définis comme des aimants puissants dont le spectre présente un comportement métallique pour un sous-système de spin (la densité de porteurs au niveau de Fermi $N \uparrow (E_f)$ mais contient un gap d'énergie pour la projection de spin opposée $N \downarrow (E_f)$) [10]. Dans les matériaux demi-métalliques, il existe deux canaux de spin avec un comportement différent. Le canal de spin majoritaire montre un comportement métallique, tandis que le canal de spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur avec un gap au niveau de Fermi (E_f). L'existence de gap d'énergie conduit une polarisation de spin de 100 % au niveau de Fermi (E_f) et donc un courant entièrement polarisé en spin devraient être réalisables dans ces composés maximisant l'efficacité des dispositifs magnéto électroniques [11, 12]. Les alliages Heusler, qui sont des ferromagnétiques demi-métalliques, sont des matériaux prometteurs pour la spintronique en raison de polarisations de spin élevées [13]. Cependant, les propriétés électroniques et magnétiques des alliages Heusler X_2YZ sont principalement déterminées à la fois par l'hybridation X-Y et le type de l'élément sp Z [14]. Généralement, il existe deux groupes principaux pour alliages Heusler : le half-Heusler avec la forme générale XYZ et le full-Heusler avec la forme générale X_2YZ , où X et Y sont des éléments de métaux de transition et Z est un élément du groupe principal III-V [15]. Le premier cristallise dans la structure cubique à faces centrées C1_b avec le groupe d'espace (n° 216) [16] tandis que le second

cristallise en deux structures possibles : le type Hg_2CuTi qui appartient au groupe d'espace (216) et Cu_2MnAl - type qui appartient au groupe d'espace (225) [17], tandis que le troisième cristallise dans le type LiMgPdSn avec le groupe d'espace (216) avec trois structures cristallines éventuellement différentes (ici, nommées type-1, type-2 et type- 3) [18]. Ces structures peuvent être caractérisées par l'interpénétration de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcc) avec des positions décrites avec les coordonnées de Wyckoff comme A (0, 0, 0), B (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2) et D (3/4, 3/4, 3/4). Dans la structure de type Cu_2MnAl , les atomes X occupent le site (A, C), mais dans la structure de type Hg_2CuTi , ils occupent les sites (A, B). Parmi ces composés, les alliages entièrement Heusler à base de cobalt (Co) ont été largement étudiés en raison de leur température de Curie relativement élevée et de leur polarisation de spin élevée [19-24]. L'étude des propriétés des matériaux thermoélectriques (propriétés de transport) est d'une grande importance pour de nombreuses applications. Ces matériaux transforment la chaleur en électricité plus efficacement que tout ce qui est disponible aujourd'hui. Ces dernières années, les matériaux thermoélectriques ont été largement étudiés pour des applications dans la réfrigération et la production d'électricité, car ils sont considérés comme des sources d'énergie alternatives en raison de leur capacité à convertir la chaleur résiduelle en électricité et à réduire les émissions de gaz à effet de serre [25-28]. Afin d'obtenir les meilleures performances des matériaux thermoélectriques, il doit avoir un bon coefficient Seebeck, une conductivité électrique élevée, une faible conductivité thermique et un facteur de mérite proche ou égal à l'unité. A notre connaissance, aucune étude théorique ou expérimentale concernant Co_2YPb (Y = Ti et Fe) n'est actuellement disponible dans la littérature, c'est pourquoi nous avons étudié dans ce présent travail les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de la série d'alliages Co_2YPb (Y = Ti et Fe) à structure de type Cu_2MnAl en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), traitement de l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisée (GGA) et l'approximation modifiée de Beck-Johnson (mBJ).

Cette mémoire est composée de trois chapitres :

Le premier chapitre introduit les notions principales sur la Généralités sur les alliages Heusler. Le deuxième chapitre décrit les concepts et les méthodes de calcul utilisés dans notre étude. Le troisième chapitre présente les résultats obtenus avec leurs interprétations.

Références

- [1] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 12, 219 (1903).
- [2] A. J. Bradley and J. Rodgers, Proc. R. Soc. London, Ser. A 144, 340 (1934).
- [3] S. Chadov, T. Graf, K. Chadova, X. Dai, F. Casper, G. H. Fecher, and C. Felse, Phys. Rev. Lett. 107, 047202 (2011).
- [4] M. Hara, J. Shibata, T. Kimura, and Y. Otani, Appl. Phys. Lett. 88, 082501 (2006).
- [5] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. Daughton, V. S. von Molnár, M. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. Treger, Science (Washington, DC, U. S.) 294, 1488 (2001).
- [6] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [7] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, S. Lowitzer, D. Ködderitzsch, H. Ebert, and E. Ikenaga, Phys. Rev. B 82, 085108 (2010).
- [8] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983).
- [9] J. Kübler, A. R. Williams, and C. B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983).
- [10] R. Shein, V. L. Kozhevnikov, and A. L. Ivanovskii, JETP Lett. 82, 220 (2005).
- [11] E. Bayar, N. Kervan, and S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011).
- [12] J. de Boeck, W. van Roy, J. Das, V. Motsnyi, Z. Liu, L. Lagae, H. Boeve, K. Dessen, and G. Borghs, Semicond. Sci. Technol. 17, 342 (2002).
- [13] M. G. Kostenko, A. V. Lukoyanov, and E. I. Shreder, JETP Lett. 107, 126 (2018).
- [14] V. A. Ivanshin, T. O. Litvinova, A. A. Sukhanov, D. A. Sokolov, and M. C. Aronson, JETP Lett. 90, 116 (2009).
- [15] Y. Miura, H. Uchida, Y. Oba, K. Abe, and M. Shirai, Phys. Rev. B 78, 064416 (2008).
- [16] M. Julliere, Phys. Lett. A 54, 90174 (1975).
- [17] K. Seema, N. M. Umran, and R. Kumar, J. Supercond. Novel Magn. 29, 401 (2016).
- [18] S. Benatmane and S. Cherid, JETP Lett. (2020).
- <https://doi.org/10.1134/S0021364020120012>
- [19] J. de Boeck, W. van Roy, V. Motsnyi, Z. Liu, K. Dessen, and G. Borghs, Thin Solid Films 412, 3 (2002).
- [20] J. Kubler, G. H. Fecher, and C. Felser, Phys. Rev. B 76, 024414 (2007).
- [21] X. Q. Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, J. Appl. Phys. 100, 113901 (2006).

- [22] T. Block, C. Felser, G. Jakob, J. Ensling, B. Muhling, P. Gutlich, and R. J. Cava, *J. Solid State Chem.* 176, 646 (2003).
- [23] T. Marukame, T. Ishikawa, S. Hakamata, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* 90, 012508 (2007).
- [24] Z. Q. Bai, Y. H. Lu, L. Shen, V. Ko, G. Han, and Y. Feng, *J. Appl. Phys.* 111, 093911 (2012).
- [25] K. Özdoğan, E. Şaşoğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [26] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 105 (2008), 7.
- [27] H. Wang, Y. Pei, A.D. Lalonde, G.J. Snyder, *Thermoelectric Nanomaterials*, vol. 182, Springer Series in Material Science, 2013.
- [28] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616.

A decorative scroll graphic with a white background and a black border, featuring a grey shadow on the left and right sides to give it a 3D effect. The scroll is positioned horizontally across the middle of the page.

Chapitre I : Généralités sur les alliages heusler

I.1 Introduction :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type CuMnAl (XYZ) se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [1,2]. Cette classe de matériaux remarquable comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin (spintronique). Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés [3]. Les alliages Heusler se divisent en deux catégories qui diffèrent par leurs stœchiométries: les Heusler complet (Full Heusler) et les semi-Heusler (Half-Heusler). D'une composition à l'autre les matériaux Heusler présentent des spectres d'application très variés. Parmi les quels nous pouvons citer : la supraconductivité, les isolants topologiques, les propriétés magnétiques tel que la magnétooptique, magnétocalorique et magnétoélectrique et bien évidemment les propriétés thermoélectriques [4].

I. 2 Généralités sur les alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont classés en deux familles : les Heusler complet et les semi-Heusler.

I.2.1 Heusler complet (Full Heusler):

Les alliages Heusler complet ou Full-Heusler sont connus par une formule générale de type X_2YZ , dont X et Y sont des métaux de transition où les éléments X sont les atomes les plus électropositifs se trouvant en deux fois au début de la formule et les atomes Z qui appartiennent au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau de Mendeleïev sont les éléments les plus électronégatifs placés à la fin de la formule. Notons qu'il existe des cas où les atomes les plus électropositifs sont mis au début comme par exemple les composés LiCu_2Sb et YPd_2Sb [5].

I.2.2 Semi-Heuslers (Half-Heuslers)

Les alliages de cette classe ont une formule chimique de type XYZ, généralement, ces alliages sont constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, alors que Z peut être considéré comme anionique [6]. L'électronégativité de ces éléments est prise comme un bon paramètre pour les trier dont l'élément le plus électropositif se place au début de la formule, et l'élément le plus électronégatif se trouve en fin de la formule. Les éléments X et Y peuvent être des éléments

d'un groupe principal, des métaux de transitions ou des éléments des terres rares. L'élément Z est aussi un élément d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique comme le Ge, Sn, Sb. Exemples de ces composés: LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [7]. La figure. I.1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

X₂YZ 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. 1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [8].

I.2.3 Structure cristalline :

Les alliages Heusler peuvent être classés en deux classes selon leur structure cristalline et la structure de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et les quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau qui provoquent des changements considérables dans leurs structures électroniques, et aussi dans leurs propriétés magnétiques en particulier celles du transport [9].

I.2.4 Structure cristalline des alliages semi-Heusler :

Les alliages Half-Heusler avec une stoechiométrie (1 :1 :1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique C1b qui appartient au groupe d'espace F-43m N° 216. En général, la structure des semi-Heusler est caractérisée par

l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous réseau de type ZnS [10]. Mai réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages semi-Heuslers [11] qui s'arrange selon le composé MgCuSb[12], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des demi-Heusler est représentée dans la figure I.2 [13].

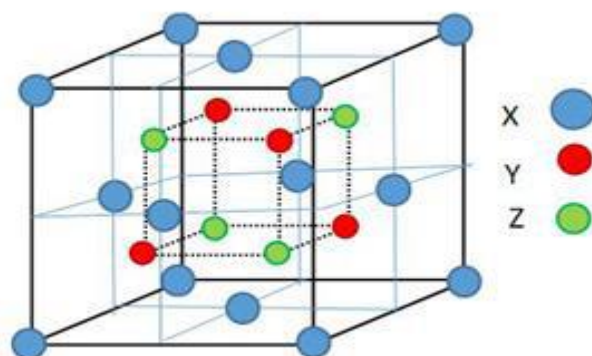


Figure I.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler [13].

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Ce type de structure est déduit de la structure Full-Heusler L21 en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centro symétrique (groupe spatial F43m, C1b numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1.

Arrangement	4a	4b	4c
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

Tableau I. 1 : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b

I.2.5 Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stoechiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Les alliages Heusler complets X_2YZ sont généralement cristallisés en deux structures cubiques : Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $Fm\bar{3}m$ (N 225) [14]. Les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z, Figure I. 3 (a). La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $F\bar{4}3m$ (N 216) [15]. Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0, 0, 0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement. Figure I. 3 (b)

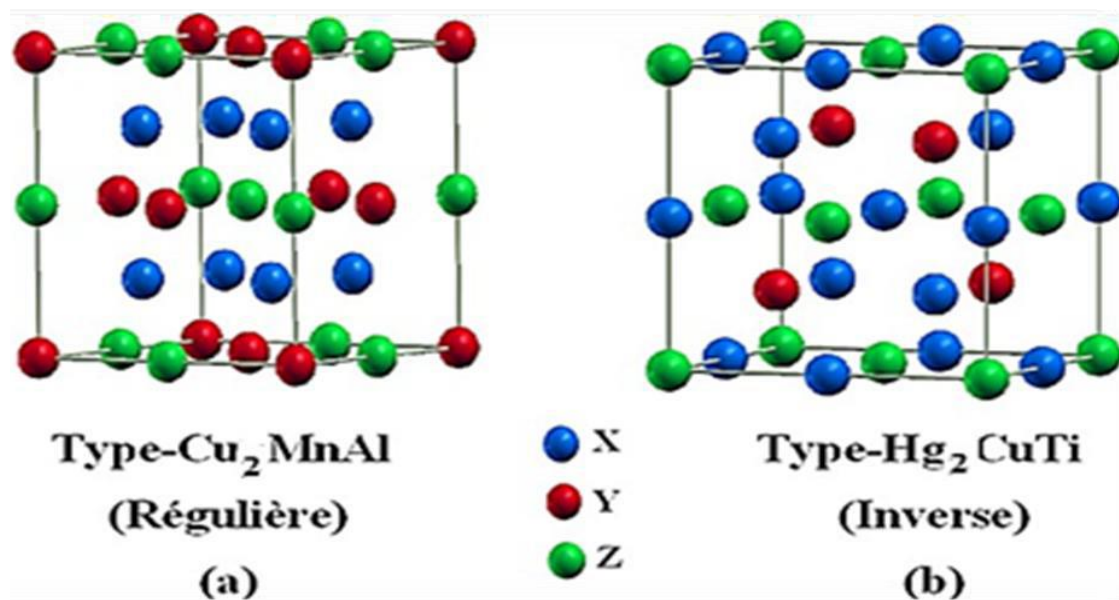


Figure I.3 Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complet

I.2.4 Application des Heusler

Ces dernières décennies, les alliages Heusler présentent un grand intérêt pour différentes applications et qui peut s'expliquer par leurs différentes propriétés et qui sont bien adaptées aux dispositifs spintroniques. L'une des propriétés qui a contribué à ce intérêt croissant pour ces alliages est leur caractère demi-métallique. Ces applications ont débuté en 1988, année de la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert [16] et de Peter Grunberg [17], et pour laquelle le prix Nobel de Physique 2007 leur a été attribué. Cet effet était observé dans une structure composée des multicouches ferromagnétiques et il est réellement le point de départ de la spintronique qui peut se décrire comme une électronique qui contrôle non seulement la charge, mais aussi le spin des électrons, simultanément afin de traiter et sauvegarder les informations. Le concept général de la spintronique est de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux.

Cette influence, d'abord suggérée par Mott en 1936 [18], a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [19]. Aujourd'hui la spintronique possède des applications importantes, les plus répandues étant la lecture des disques durs par la magnétorésistance géante (GMR), la magnétorésistance tunnel (TMR : Tunnel Magneto Resistance) et l'écriture des mémoires magnétiques (MRAM : Magnetoresistive Random Access Memories) dans nos ordinateurs.

en 2002, Galanakis et al. [20,21] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque les met en valeur comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs exploitent les propriétés de magnétorésistance géante pour des assemblages spécifiques de ces matériaux, entre autre celle que l'on appelle une vanne de spin et qui est très utilisée industriellement. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Le principe de la magnétorésistance géante est illustré par la figure I.9.

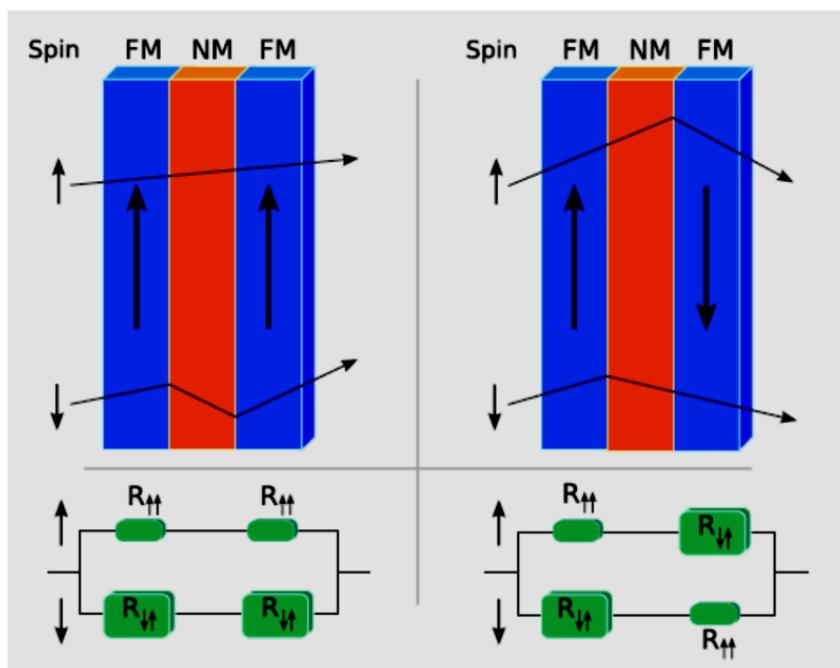


Figure I.4 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) (d'après Wikimedia Commons [22]).

Dans ce cas le courant est porté par deux canaux : un canal pour des électrons de spin up et l'autre canal pour ceux de spin down, pour un conducteur classique ces canaux sont semblables mais dans un matériau ferromagnétique au contraire, il y a une nette différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas, où le matériau est un semi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Référence

- [1] Resta, R., Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. *Review of Modern Physics*, p. 899-915, (1994).
- [2] F. Heusler, *VerhDPG* 5, 219, (1903).
- [3] R. A. de Groot et F. M. Mueller, New Class of materials :Half-metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.* Vol. 50, no, (1983).
- [4] Haouam Marwa, Etude des propriétés structurales et électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Mémoire, Université de Guelma, Juin, p62 (2019).
- [5] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim. Acta.*, 52, 5339 (2007).
- [6] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [7] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, *Z Naturforsch B* 31, 1540 (1976)
- [8] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [9] Y. Miura, K. Nagao and M. Shirai, *Phys. Rev. B* 69, pp. 144413(1-7) (2004).
- [10] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391-394 (1941).
- [11] P. Villars and L.D. Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1-3258 (1991).
- [12] J. Nusselt, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, pp. 1152-1157 (2002).
- [13] M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).
- [14] De Groot, R., RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, and KHJ Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. 50: p. 2024.
- [15] Pušelj, M. and Z. Ban, Ternäre Phasen des Typs MIVMIB (IIB) Hg₂. *Journal of the Less Common Metals*, 1975. 42(3): p. 279-283.
- [16] M.N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [17] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [18] N. F. Mott, *Proc Roy. Soc. A* 153 (1936) 699.
- [19] A. Fert et I. A. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* 21 (1968) 1190, *J. physique* 32 (1978), C1 46, *J. phys. F* 6(1976) 849.

[20] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.

[21] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.

[22] Wikimedia commons, <http://commons.wikimedia.org/>.



Chapitre II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier. La Théorie de la Fonctionnel de la Densité (DFT) s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur un certain nombre de résultats formels, essentiellement les théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK) et Khon et Sham (KS).

Pour décrire l'évolution de cette méthode qui a commencé au début par l'approximation de Born-Oppenheimer ou l'approximation adiabatique, qui se base sur la séparation du mouvement des électrons de celui des noyaux à cause de leur différence de masses.

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn consiste à remplacer le nombre d'Avogadro N_A qui est un nombre très élève ($\sim 10^{23}$) pour résoudre le système, car à chaque particule on associe un état quantique.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn permet d'affirmer que la résolution de l'équation de la densité électronique peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie ou l'état fondamentale.

Le dernier théorème est celle de Kohn-Sham. Cette approximation consiste à résoudre l'équation de Schrödinger de particules sans interaction électroniques et qui donne la même densité que celle d'un système de particules avec interaction. Donc il ne reste qu'à déterminer l'état fondamental ou le minimum d'énergie.

II.2 Equation de Schrödinger

La mécanique quantique est basée essentiellement sur les méthodes basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], qui décrit le mouvement d'un système constitué par une association de particules élémentaires : Les ions et les électrons. Cette équation dans le cas stationnaire indépendante du temps s'écrit :

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

Où H est l'opérateur hamiltonien non relativiste du système,

ψ est la fonction d'onde (fonction propre) du système,

E est l'énergie totale du système.

Cette équation de base, permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires pour les systèmes simples. La description de systèmes plus complexes nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre d'approximations [2].

L'hamiltonien total pour un système de N noyaux et n électrons, s'écrit:

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{T}_e \quad (\text{II.2})$$

Où

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{est l'énergie cinétique des noyaux.} \quad (\text{II.3})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{m_e} : \text{est l'énergie cinétique des électrons.} \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{\left| \vec{R}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons.} \quad (\text{II.5})$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{\left| \vec{r}_i - \vec{r}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{\left| \vec{R}_i - \vec{R}_j \right|} : \text{est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.} \quad (\text{II.7})$$

avec

\vec{R}_i, M_n la position et la masse du noyau.

\vec{r}_j, m_e la position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger (II.1) d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer (*Born-Oppenheimer Approximation, BOA*)(1927) [3] est basée sur le fait que les électrons, dont la masse est beaucoup plus faible que celle des noyaux, le principe de cette approximation consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. On commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons dans le réseau rigide périodique. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux ($\hat{T}_n = 0$) et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies et l'équation (II.2) devient :

$$\hat{H}_{Total} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II.8})$$

Cette approximation consiste à simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans le réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

II.4 Approximation de Hartree

L'approximation orbitélaire, introduite par Hartree en 1928[4], consiste à chercher les fonctions d'onde sous forme de produit de spin-orbitales monoélectroniques supposées normalisées :

$$\psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{II.9})$$

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

II.5 Approximation de Hartree-Fock

Cette approximation a été généralisée par Hartree et Fock (HF) [5] en écrivant la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater(II.10) construit sur la base des fonctions d'onde de chaque électron pour satisfaire le principe de Pauli [6]. Il est possible,

dans ce cas, d'évaluer la meilleure fonction d'onde, pour un tel système en minimisant, l'énergie à l'aide du principe variationnel.

$$\psi_i(r_i) = \frac{1}{\sqrt{n_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \psi_3(1) & \dots & \psi_{n_e}(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \psi_3(2) & \dots & \psi_{n_e}(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(n_e) & \psi_2(n_e) & \psi_3(n_e) & \dots & \psi_{n_e}(n_e) \end{vmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n_e!}}$ est le facteur de normalisation.

Malgré les résultats très satisfaisants obtenus, cette approche négligeant le terme de corrélation, présente une limitation majeure : elle surestime la distance moyenne entre les électrons puisque l'on suppose que chaque électron se trouve dans un champ moyen créé par tous les autres sans tenir compte des interactions interélectroniques et elle surestime l'énergie de répulsion électronique. Pour décrire correctement le système, Löwdin [7] a défini l'énergie de corrélation E_{corr} comme étant la différence entre l'énergie définie par la méthode Hartree-Fock (E_{HF}) et l'énergie exacte non relativiste du système.

$$E_{corr} = E_{exacte} - E_{HF} \quad (\text{II.11})$$

Les méthodes les plus importantes dans l'utilisation courante, pour introduire la corrélation électronique sont d'une part les méthodes appelées *post-HF* avec l'interaction de configuration (CI) [8,9], les méthodes multi-configuration SCF (MC-SCF) [10,11], la perturbation Moller-Plesset (MP) [12] et les méthodes Coupled-Cluster (CC) [13,14,15] et les "many-body perturbation theory" (MP2, MP4, ...) et, d'autre part, les méthodes qui dérivent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La résolution des équations d'HF donne une fonction d'onde de référence sous la forme d'un déterminant de Slater [16]. Cependant, ces méthodes sont très faramineuses en terme de temps et en puissance de calculs et ne sont, par conséquent, applicables que pour de petits systèmes [17].

La fonction d'onde de la méthode CI est une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentant l'état fondamental et des configurations excitées.

La méthode multi-configuration SCF (MC-SCF) prend en compte correctement la partie d'énergie de corrélation qui provient des effets de quasi dégénérescence entredeux, ou plus, configurations électroniques (corrélacion non dynamique).

Les méthodes "coupled cluster" (CC) sont actuellement les plus puissantes des méthodes *ab initio*. La théorie CC commence par un postulat sur la fonction d'onde à n électrons à savoir que cette fonction d'onde est multipliée par une exponentielle naturelle d'une somme d'opérateurs d'excitation d'électrons (T); T2 implique une double substitution.

L'approximation MP2 comprend des substitutions simples et doubles, la théorie des perturbations d'ordre 4 (MP4) ajoute des substitutions triples et quadruples.

II.6 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont acquis une popularité grandissante pendant ces dernières années. Elles utilisent la densité électronique au lieu de la fonction d'onde à N électrons comme variable du système.

L'énergie électronique totale $E[\rho]$ s'écrit sous forme d'une somme de fonctionnelles : énergies cinétique et potentielle d'interaction électron-noyaux et de répulsion électron-électron :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{n-e}[\rho] + E_{e-e}[\rho] \quad (\text{II.12})$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été introduite à l'origine par Thomas [18] et Fermi [19] en 1927 qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur.

En 1930, Dirac [20] a amélioré cette théorie, en introduisant une fonctionnelle d'échange. Mais le terme de corrélation électronique est toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[21].

II.6.1.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

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

La conséquence de ce théorème fondamental de la DFT est que la variation du potentiel externe implique alors une variation de la densité :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) v_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.13})$$

$v_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Où $F_{HK}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes (interaction électron-électron) à l'énergie avec :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II.14})$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est une fonctionnelle additionnelle représente l'énergie d'échange-corrélation, apparait comme la différence entre l'énergie cinétique exacte et celle d'un gaz d'électrons sans interaction d'une part et la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree.

$T[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interactions et de même densité électronique. Ce terme vient d'une construction artificielle, et n'est qu'une approximation du système réel.

II.6.1.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La fonctionnelle de l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité :

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II.15})$$

Pour un potentiel externe \hat{V}_{ext} , la fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | \left(\hat{T} + \hat{V} \right) | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (\text{II.16})$$

avec $\langle \psi | \left(\hat{T} + \hat{V} \right) | \psi \rangle = F_{HK}[\rho(r)]$

Le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune information en ce qui concerne la forme de $F_{HK}[\rho(r)]$.

II.6.2 Approche de Kohn et Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent pas une procédure pour calculer l'énergie de l'état fondamental E_0 à partir de la densité électronique ρ , ni comment déterminer ρ sans déterminer, au préalable, la fonction d'onde. C'est Kohn et Sham, en 1965, qui ont élaboré une méthode pratique pour calculer E_0 à partir de ρ [22].

Ils ont considéré un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. L'approche de Kohn et Sham remplace le système réel interactif par un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système fictif placé dans un potentiel effectif \hat{V}_{eff} et le système réel à plusieurs particules. Dans ce cas la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également.

Pour le système réel la fonctionnelle de la densité électronique $F[\rho(r)]$ est donnée par l'expression :

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.17})$$

Où $T_s[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique de n électrons non interagissant avec la même densité que le système réel.

$E_H[\rho(r)]$ désigne le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons décrite à travers leur densité de charge défini par :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.18})$$

$V_{ext}[\rho(r)]$ inclut l'interaction coulombienne électrons-noyaux, soit du potentiel externe.

$E_{xc}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation électronique.

L'équation de Schrödinger à résoudre par l'approche de Kohn et Sham s'écrit :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Où $V_{eff}(r)$ représente le potentiel effectif, il est donné par :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \hat{V}_{xc} \quad (\text{III.20})$$

Tel que \hat{V}_{xc} représente le potentiel d'échange et corrélation. Il est défini comme la dérivée fonctionnelle de $E_{xc}[\rho(r)]$ en fonction de la densité électronique:

$$\hat{V}_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.21})$$

La densité électronique en tout point de l'espace est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.22})$$

Le problème pour trouver $\vec{\rho}(r)$ est toujours présent avec les équations de Kohn-Sham, la fonctionnelle $E_{KS}(\rho)$ exacte n'est pas connue, notamment la partie dite d'échange et de corrélation. Cela signifie qu'une fonctionnelle approchée doit être utilisée dans les calculs moléculaires, comme celle décrite par Dirac pour un gaz homogène d'électrons.

II.6.3 Fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel.

Généralement la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit comme la somme d'une fonctionnelle d'échange et une fonctionnelle de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{II.23})$$

avec la fonctionnelle d'échange :

$$E_x[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1) \rho_x(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.24})$$

et la fonctionnelle de corrélation :

$$E_c[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1) \rho_c(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.25})$$

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations on peut citer la LDA et la GGA.

II.7 Approximations utilisées en DFT

La théorie DFT est, au stade des équations de Kohn-Sham, une théorie parfaitement exacte (mises à part l'approximation de Born-Oppenheimer et les approches numériques discutées précédemment) dans la mesure où la densité électronique qui minimise l'énergie totale est exactement la densité du système de N électrons en interaction. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange-corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

Plusieurs types d'approximations existent à savoir : *l'approximation de la densité locale* ou LDA et *l'approximation du gradient généralisé* ou GGA ainsi que les méthodes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation LDA est la plus simple et consiste à considérer la densité électronique comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons uniforme.

L'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho]$ est écrite avec l'approximation de la densité locale (LDA) sous la forme :

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

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz uniforme de densité électronique $\rho(r)$ qui peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange $\varepsilon_x[\rho(r)]$ et de corrélation $\varepsilon_c[\rho(r)]$:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.27})$$

avec

$$\varepsilon_c[\rho(r)] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.28})$$

L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA ou LSD (*Local Spin Density Approximation*). Cette approche a été initialement proposée par John C. Slater (1900-1976) [23] et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants. En prenant en compte l'approximation LSDA, l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut ρ^\uparrow et spin bas ρ_\downarrow s'écrit sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho^\uparrow(r), \rho_\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{II.29})$$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 70. Les plus anciennes sont celles de Dirac [20], Wigner [24], Von Barth et Hedin [25,26]. Ainsi les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [27], et de J. P. Perdew et Y. Wang [28]. Mais la fonctionnelle approchée la plus utilisée est celle proposée par S. H. Vosko et collaborateurs [29]. Elle est basée sur une interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques très précis sur un gaz uniforme d'électrons réalisés par Ceperley et Alder [30].

En pratique, cette approximation surestime les énergies de liaisons et a donc tendance à raccourcir les longueurs de liaison. Elle reste, cependant, efficace et fournit de bonnes propriétés pour les atomes et les molécules.

II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante en LDA est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [31], parfois aussi appelées méthodes non locales. Dans cette approximation considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la

densité électronique en chaque point, mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} prend une forme générale :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr \quad (\text{II.30})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

De nombreuses fonctionnelles ont été développées depuis, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [32] et de Perdew et Wang (PW91) [33].

Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86) [34], de Lee, Yang et Parr (LYP) [35]. Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA.

II.7.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II.19) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham* (*KS*) écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{ij} \phi_j(r) \quad (\text{II.31})$$

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

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-

cohérent illustré par l'organigramme de la Figure II.1. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement. Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (II.22).

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.33})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

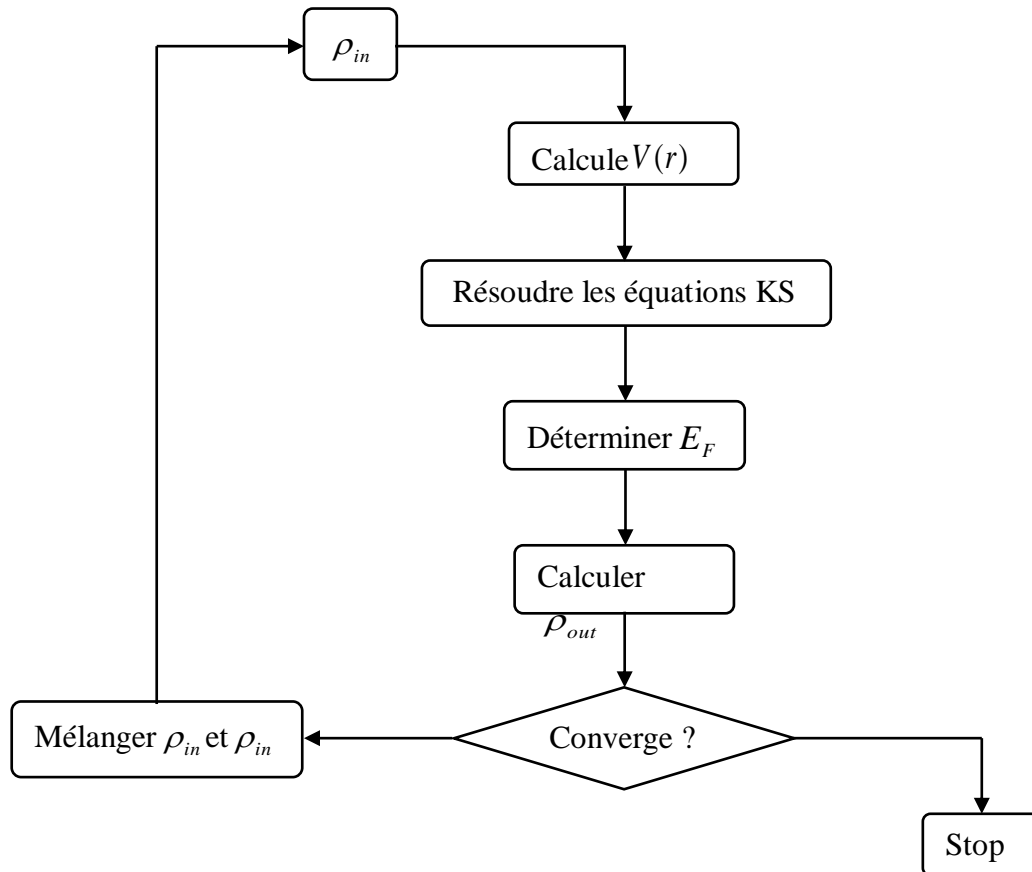


Figure II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

II.8 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

II.8.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés de la physique de la matière condensée, comme la détermination des structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, ...etc., est l'un des problèmes les plus difficiles que préoccupe les scientifiques. Cependant, Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ✓ Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ✓ Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ✓ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

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

- ✓ La méthode des liaisons fortes (LCAO) (combinaison linéaire des orbitales atomiques)[36], utilisables où les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- ✓ La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [37], qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel cristallin au delà du cœur ionique. Elle est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Phillips (1958) [38].
- ✓ La méthode des ondes planes augmentées (APW) et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [39, 40], applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes ayant émergées de l'approche (APW) sont : la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) et la méthode linéaire des orbitales *Muffin-Tin* (LMTO).

Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales.

II.8.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [41]. Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «*Muffin-Tin* » (*MT*) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère *MT* de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. Selon cette approximation (*MT*), la cellule unitaire est divisée en deux régions (voir la figure II.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans les quels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes.

Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes $\phi_s(r)$ et $\phi_l(r)$:

$$\phi(r) = \begin{cases} \phi_s(r) = \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_{\ell}^{\alpha}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \\ \phi_l(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})r} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

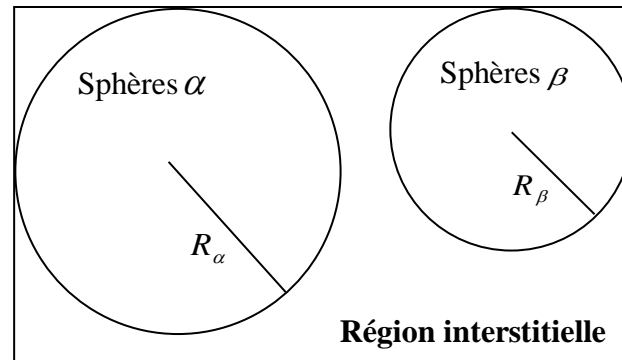


Figure II.2 Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères α et β de rayons « Muffin-Tin » (MT) R_{α} et R_{β} , respectivement.

Où :

R_{α}, R_{β} : le rayon de la sphère MT α et β .

Ω : le volume de la cellule unitaire de simulation.

C_G et $A_{\ell m}$: les coefficients du développement.

$Y_{\ell m}$: l'harmonique sphérique.

r : la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

\vec{k} : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

\vec{G} : le vecteur de l'espace réciproque.

U_ℓ^α la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_\ell \right\} rU_\ell(r) = 0 \quad (\text{II.35})$$

E_ℓ représente l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel.

L'équation précédente définit la fonction radiale orthogonale à n'importe quel état propre du même Hamiltonien. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [42] comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2) rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.36})$$

U_1 et U_2 sont les solutions radiales aux énergies E_1 et E_2 respectivement.

Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_ℓ est une valeur propre. L'approximation «Muffin-Tin» (MT) est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients $A_{\ell m}$ doivent être définis en fonction des coefficients C_G et complètement déterminé par les coefficients des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi i^\ell}{\sqrt{\Omega} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G J_\ell(|K+g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K+G) \quad (\text{II.37})$$

J_ℓ représente la fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère et les coefficients $A_{\ell m}$ sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_ℓ sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, indiquées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_ℓ . En conséquence, l'énergie E_ℓ doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_\ell(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.36). En effet, suivant la valeur de E_ℓ , $U_\ell(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT , entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [43] et Andersen [44]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode FPLAPW.

II.8.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1975, Anderson a proposé la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués en les égalisant pour une énergie fixe. Ce choix résout les problèmes rencontrés dans la méthode APW.

Dans le cas de la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère *Muffin-tin* sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_\ell^\alpha(r)Y_{\ell m}$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_\ell^\alpha(r)Y_{\ell m}$. Les U_ℓ sont définies comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie E_ℓ constante. Les fonctions de base sont alors données par :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_{\ell}^{\alpha}(r) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}^{\alpha}(r) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

$B_{\ell m}$ sont les coefficients de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie comme les coefficients $A_{\ell m}$ pour la fonction radiale.

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Par conséquent, la fonction U_{ℓ} peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_{\ell}(r)$ et de l'énergie E_{ℓ} .

$$U_{\ell}(E, r) = U_{\ell}(E_{\ell}, r) + (E - E_{\ell}) \dot{U}_{\ell}(E, r) + o((E - E_{\ell})^2) \quad (\text{II.39})$$

$o((E - E_{\ell})^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_{\ell})^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_{\ell})^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_{ℓ} , d'obtenir toutes les bandes de valence dans un grand intervalle d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

En général, si U_{ℓ} est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_{ℓ} sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode FP-LAPW.

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

1. la détermination des fonctions radiales $U_\ell(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_\ell(r)$ par rapport à l'énergie.
2. la détermination des coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ qui satisfaisant les conditions aux limites.

II.8.4 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_ℓ [44]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_ℓ n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales $4f$ [45,46] et les métaux de transition [47,48]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on fait recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.8.4.1 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh[49] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{\ell m} U_\ell(r, E_\ell) + B_{\ell m} \dot{U}_\ell(r, E_\ell) + C_{\ell m}(r, E_\ell) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

ici les coefficients $C_{\ell m}$ sont de la même nature que les coefficients $A_{\ell m}$ et $B_{\ell m}$ définis précédemment.

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

II.8.4.2 La méthode APW+lo

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

Sjösted, Nordström et Singh [50] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_\ell(r)$ pour une énergie E_ℓ fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_{\ell}^{\alpha}(r) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}^{\alpha}(r) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})r} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} \left[A_{\ell m} U_{\ell}(r, E_{\ell}) + B_{\ell m} \dot{U}_{\ell}(r, E_{\ell}) \right] Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états $3d$ des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [51].

II.8.5 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i\vec{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{\ell m} V_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} \rho_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.44})$$

II.8.6 Les rôles des énergies de linéarisation (E_ℓ)

Les fonctions U_ℓ et \dot{U}_ℓ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT . Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même ℓ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la nonorthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_ℓ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_ℓ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_ℓ devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_ℓ doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même ℓ .

II.8.7 La résolution de l'équation de Poisson

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_s \rho_s(r) \phi_s(r) \\ \sum_v \rho_v(r) K_v(r) \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

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

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi \rho(r) \quad (\text{II.46})$$

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

$$V_c(G) = \frac{4\pi \rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.47})$$

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

$$q_{\ell m} = \sum_v C_{v,m} \int_0^{R_s} r^{\ell+2} \rho_v(r) \delta_{\ell,\ell_v} dr \quad (\text{II.48})$$

Malheureusement, dans la méthode LAPW la densité $\rho(r)$ contient la densité de cœur qui varie rapidement, le développement de Fourier pour $\rho(G)$ ne converge pas.

Wienert [53] a développé une méthode hybride, basée sur trois critères :

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

Cette méthode est appelée la méthode de pseudo-charge.

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

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (\text{II.49})$$

et les ondes planes e^{iGr} sont calculées à partir de la fonction de Bessel J_ℓ

$$\int_0^R r^{\ell+2} J_\ell(Gr) = \begin{cases} \frac{R^{\ell+3} J_\ell(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{\ell,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iGr_\alpha} \sum_{\ell m} i^\ell J_\ell(G|r-r_\alpha| Y_{\ell m}^*(G)) Y_{\ell m}(r-r_\alpha) \quad (\text{II.51})$$

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

$$\hat{\rho}_\alpha(r) = \sum_{\ell m} Q_{\ell m} \frac{1}{R^{\ell+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha} \right)^\ell \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right) Y_{\ell m}(\hat{r}) \quad (\text{II.52})$$

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

$$\hat{q}_{\ell m} = Q_{\ell m} \frac{\Gamma\left(\ell + \frac{3}{2}\right) \Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(\ell + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{\ell m} \frac{2^N N!(2\ell+1)!!}{(2\ell+2N+3)!!} \quad (\text{II.53})$$

ℓ correspond à K_v .

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

$$V_v(r) = V_{\ell m}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^\ell + \frac{4\pi}{2\ell+1} \left\{ \frac{1}{r^{\ell+1}} \int_0^r dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') + \int_r^R dr' r'^{1-\ell} \rho_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^\ell}{(2\ell+1)R^{2\ell+1}} \int_0^R dr' r'^{\ell+2} \rho_v(r') \quad (\text{II.54})$$

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

II.9 Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce code est réalisé par une équipe de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche), dirigé par les professeurs, Blaha, K. Schwarz, et P. Sorantin. [54]. Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (figure II.3) qui sont liés par C. Shell Script.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

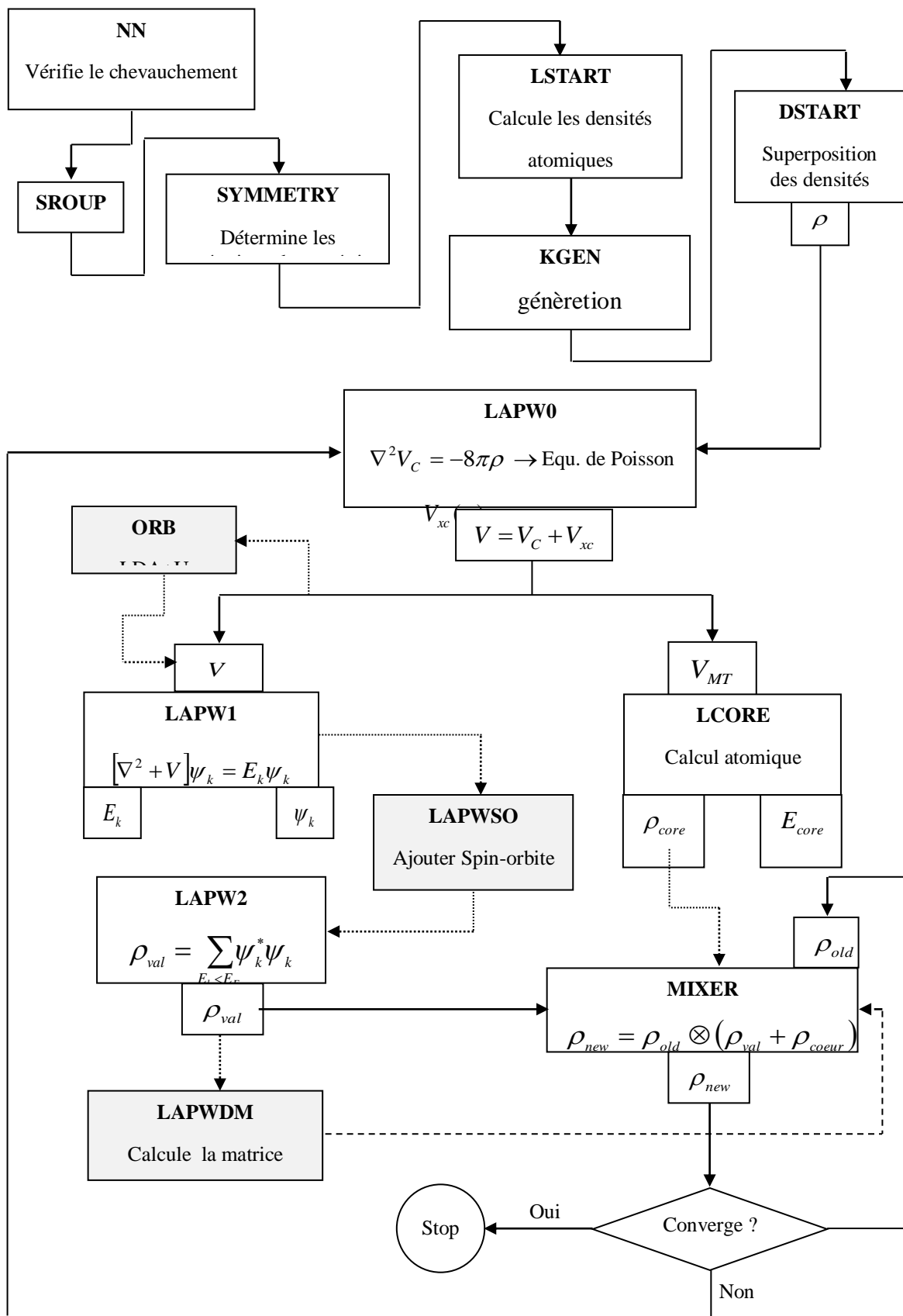


Figure II.3 Organigramme du programme WIEN2K

Referances

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys*, 1926, 79, 361.
- [2] T. Epstein, *The Variation Method in Quantum Chemistry*, Academic Press: New-York, 1974.
- [3] M. Born, J. Oppenheimer, *Ann. Phys*, 1927, 84, 361.
- [4] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 426.
- [5] V. Z. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6] J. L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, Inter-Editions/ Editions du CNRS: Paris, 1989 et références citées.
- [7] P.-O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.* 1959, 2, 207.
- [8] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 1950, 201, 125.
- [9] J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1976, 10, 1.
- [10] A. Sinanoglu, K. A. Brueckner, *Three Approches to Electron Correlation in Atoms* ; New Haven, Connecticut : Yale-University Press, 1970.
- [11] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* ; Macmillan : New-York, 1982.
- [12] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* 1934, 46, 61.
- [13] F. Coester, H. Kummel, *Nucl. Phys.* 1960, 17, 477.
- [14] J. Cizek, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 4256.
- [15] G. D. Purvis, R. J. Barlett, *J. Chem. Phys.* 1978, 68, 2114
- [16] M. Hafied. « Etude des aspects théoriques de la conversion des petits hydrocarbures en milieu acide : Corrélation entre hydroisomérisation, hydrocraquage et hydrotraitement ».Thèse de Doctorat en Sciences (2012).
- [17] N.Nebbache. « Analyse de la structure électronique et du mode de liaison dans des clusters octaédriques de métaux de transition à l'aide de calculs quantiques ».

Thèse de Doctorat en Sciences (2013).

- [18] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927, 23, 713.
- [19] E. Fermi, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, 1927, 6, 602.
- [20] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1930, 26, 376.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev. A* 140 1133, 1965.
- [23] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 385, (1951).
- [24] E. Wigner, *Phys. Rev.* 46, (1934) 1002.
- [25] L. Hedin, et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C : Solid St. Phys.* 4, (1971) 2064.
- [26] U. Von Barth et L. Hedin, *J Phys. C* 5, (1972) 1629.
- [27] J.P. Perdew, A. Zunger. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. *Phys. Rev. B* 45, (1981) 5048–5079.
- [28] J.P. Perdew, Y. Wang. “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy”. *Phys. Rev. B* 45, (1992) 13244–13249.
- [29] S.H. Vosko, et L. Wilk, *Phys. Rev. B* 22, (1980) 3812.
- [30] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 566.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [32] A. D. Becke, *Phys, Rev.* 1988 ,B38, 3098.
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys, Rev.* , 1986 , B33, 8800. *Electronic structure of solid's* 91, Academic Verlag (P. Ziesche and H. Eschrig, Berlin), (1991).
- [34] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 8822.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 1988, 37, 785.
- [36] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, (1928) 555.

- [37] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [38] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. Lett. 116, 287 (1959).
- [39] J. Koringa, Physica 13, (1947) 392.
- [40] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, (1961) 1786.
- [41] C. Slater, The Self-Consistent Field for S. Molecules and Solids (McGraw-Hill, New York, 1974).
- [42] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [43] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [44] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [45] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, (1991) 7451.
- [46] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, (1990) 8858.
- [47] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, (1991) 1441.
- [48] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, (1992) 5849.
- [49] D. Singh, Phys. Rev. B 43, (1991) 6388.
- [50] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, (2000) 15.
- [51] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [52] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, (1979) 662.
- [53] M. Wienert: J. Math. Phys. 22. 2433 (1981)
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).



Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et son dérivé (B'), les propriétés électroniques telles que la structure de bandes, la densité d'états totale (TDOS) et partielles (PDOS), les propriétés magnétiques pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe). Les calculs que nous avons effectués sont de type *ab-initio* méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [1] implémentée par le code Wien2K [2], basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. On a utilisé deux approximations à savoir l'approximation du gradient généralisé GGA [4] et l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [5,6]. À la fin de ce travail, les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique et le facteur de mérite de ces matériaux ont été calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code BoltzTraP [7].

III.2. Détail de calcul

Dans notre travail, nous avons étudié des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant la méthode hybride basée sur les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). Cette méthode de premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est implémentée dans le code Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation et le potentiel Becke-Johnson modifié (mBj), où l'approximation mBj a été conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans cette méthode l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) qui ne se chevauchent pas et en région interstitielle. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques et en série de Fourier dans la région interstitielle. Dans ce travail, les valeurs des rayons muffin-tin (R_{MT}) des atomes Co, Ti, Fe et Pb utilisées dans le calcul sont respectivement 2.4, 2.32, 2.34 et 2.2 u.a. En plus, nous avons considéré le produit $R_{MT} \times K_{max} = 8$ d'où R_{MT} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{max} le cut-off des ondes planes (ou le maximum du vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque) et le développement des fonctions d'ondes se fait jusqu'à $l_{max} = 10$ à l'intérieur des sphères muffin-tin. Les calculs auto-cohérents sont convergés lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-4} Ry. Pour l'intégration nous avons utilisé 2000 points k dans la première zone de Brillouin (72 Points spéciaux à réduire la taille correspondant à une maille de $12 \times 12 \times 12$). Cette valeur

de k points est obtenue après un test de convergence de l'énergie. Les calculs auto-cohérents sont convergés lorsque l'énergie totale du système est stable à 10^{-4} Ry. Dans nos calculs, nous avons traité la configuration électronique de chaque élément : Co [Ar] $3d^74s^2$, Ti [Ar] $3d^24s^2$, Fe [Ar] $3d^64s^1$ et Pb [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$.

III.3. Structure cristalline

Les alliages Heusler ont une composition de X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément du groupe général [8]. Elles cristallisent dans la structure L21 à faces centrées (cfc) en deux structures possibles, le premier type Hg_2CuTi qui appartient au groupe d'espace $F43\bar{m}$ (216) et le second type Cu_2MnAl qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) [9]. Ces structures peuvent être décrites comme constituées de quatre réseaux cubiques à faces centrées (fcc) interpénétrés avec des positions décrites avec les coordonnées de Wyckoff comme A (0, 0, 0), B (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2) et D (3/4, 3/4, 3/4). Dans la structure de type Cu_2MnAl , les atomes X occupent le site (A, C), mais dans la structure de type Hg_2CuTi , ils occupent les sites (A, B) (voir figure III. 1).

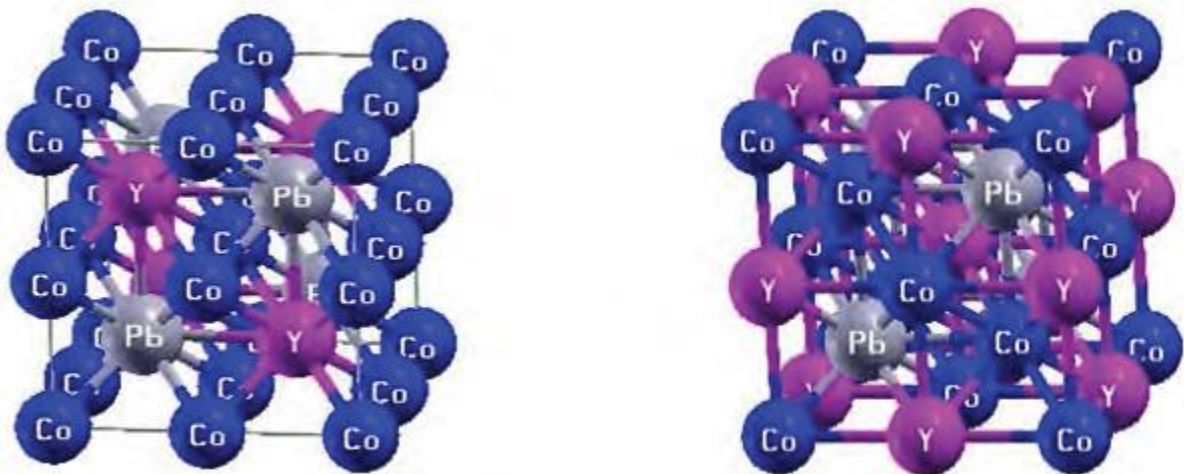


Figure III. 1: Structures cristallines des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = Ti$ et Fe) : (a) structure de type Cu_2MnAl ; (b) Structure de type Hg_2CuTi .

III.4. Propriétés structurales

Pour déterminer les paramètres de réseau d'équilibre dans les propriétés de l'état fondamental du composé, telles que la constante de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), sa première dérivée de pression (B_0') et l'énergie totale minimale (E_0), il est nécessaire d'utiliser les variations de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule cristalline est ajusté à l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre qui est donnée par [10,11] :

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

Où E_0 est l'énergie minimale à $T = 0\text{k}$, V_0 est le volume de la cellule unitaire, B_0 est le module de compressibilité à la pression zéro et (B_0') est la première dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. La pression est une fonction du volume V_0/V est obtenue à partir de la relation thermodynamique suivante:

$$P(V) = -\frac{dE}{dV} = \frac{B_0}{B_0'} \times \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0-1} \quad (\text{III.2})$$

Le module de compressibilité donnée comme suit:

$$B = -V \frac{dP}{dV} = V \frac{d^2E}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) pour les deux types de structure Cu_2MnAl et Hg_2CuTi pour deux états à la fois, l'état ferromagnétiques (FM) et l'état non magnétiques (NM) sont illustrés à la figure III. 3. Il nous apparaît clairement de la figure 2 que la configuration (FM) de la structure de type Cu_2MnAl est plus stable énergétiquement par rapport à la structure de type Hg_2CuTi , de sorte que la configuration (FM) de la structure de type Cu_2MnAl est utilisée dans le reste de nos calculs.

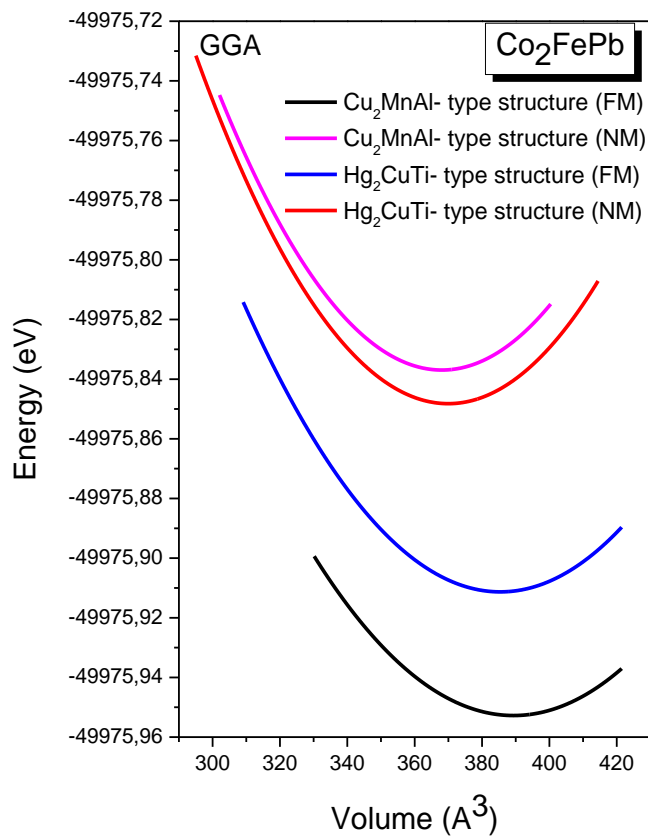
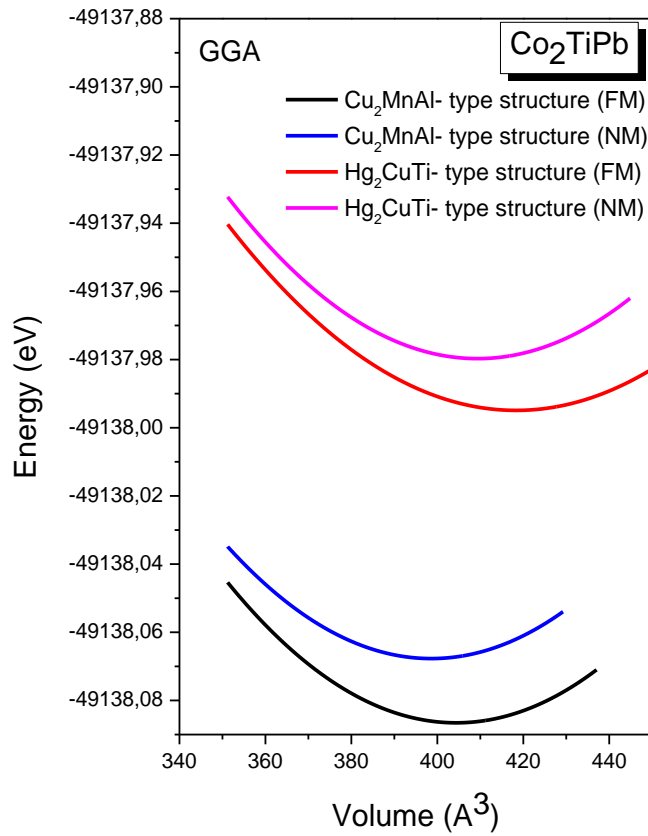


Figure III. 2: Variation de l'énergie totale des alliages Heusler Co₂YPb (Y = Ti et Fe) en fonction du volume de cellule unitaire pour les deux types de structure Cu₂MnAl et Hg₂CuTi pour les états FM et NM suivant l'approximation GGA.

Afin d'étudier la stabilité de ces composés, nous avons calculé l'énergie de formation par atome à température nulle en appliquant la relation suivante [12] :

$$\Delta H = E_{formation}^{Co_2YPb} = E_{total}^{Co_2YPb} - (2E_{Bulk}^{Co} + E_{Bulk}^Y + E_{Bulk}^{Pb}) \quad (III.4)$$

où $E_{total}^{Co_2YPb}$ est l'énergie totale de l'état fondamental des composés Co_2YPb de la maille élémentaire, E_{Bulk}^{Co} , E_{Bulk}^Y et E_{Bulk}^{Pb} sont les énergies totales de l'état fondamental des atomes Co, Y (Y = Ti et Fe) et Pb. Les valeurs détaillées des paramètres structuraux et des énergies de formation des alliages Heusler Co_2YPb (Y = Ti et Fe) sont également présentées dans le tableau III.1. Nous avons trouvé que l'énergie de formation de l'enthalpie a une valeur négative qui indique que le matériau est thermiquement stable.

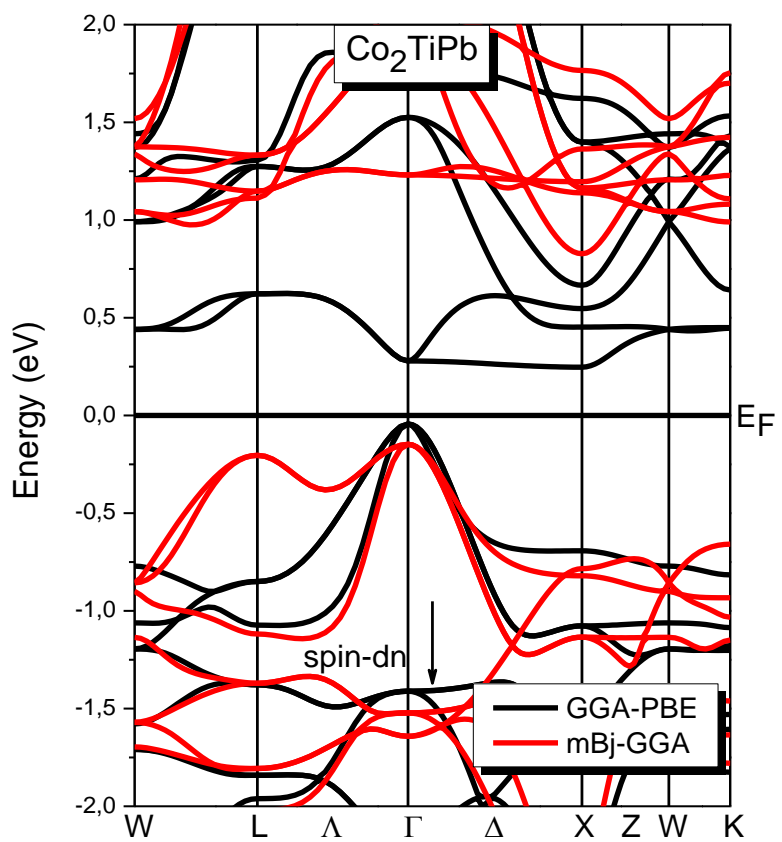
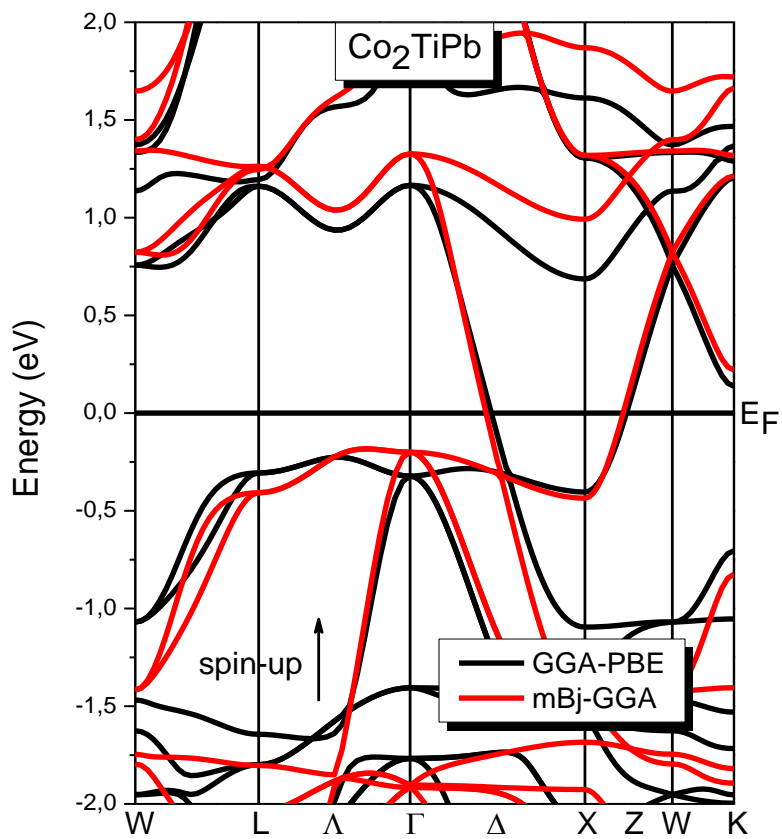
Tableau III.1 Paramètres de maille (a), module de compression (B) sa dérivée (B'), le volume d'équilibre de la maille V_0 (\AA^3) l'énergie totale minimale E_0 (Ry) pour Co_2YPb (Y = Ti et Fe) en utilisant l'approximation GGA.

Composé		a_0	B (GPa)	B'	ΔH	V_0 (\AA^3)	E_0 (Ry)
Co₂TiPb	FM	6.20	149.73	4.32	- 0.77	402.1605	-49138.085771
	NM	6.34	152.66	4.19	-	396.6284	-49138.067171
Co₂FePb	FM	6.12	140.25	4.63	- 0.87	387.1879	-49975.951502
	NM	6.30	170.9960	4.51	-	366.1800	-49975.834451

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structures de bandes d'énergie

Pour étudier les propriétés électroniques, nous avons d'abord calculé la structure de bande électroniques des alliages Heusler Co_2YPb (Y = Ti et Fe) dans l'état ferrimagnétique (FM) d'une structure stable de type Cu_2MnAl suivant les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin en utilisant deux approximations GGA et le potentiel de Beck-Johnson modifié mBJ-GGA et sont donnés dans la figure III. 3. Pour identifier la nature d'un matériau, il faut connaître la valeur du gap. Par définition, le gap d'énergie est pris comme la différence entre le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) [13].



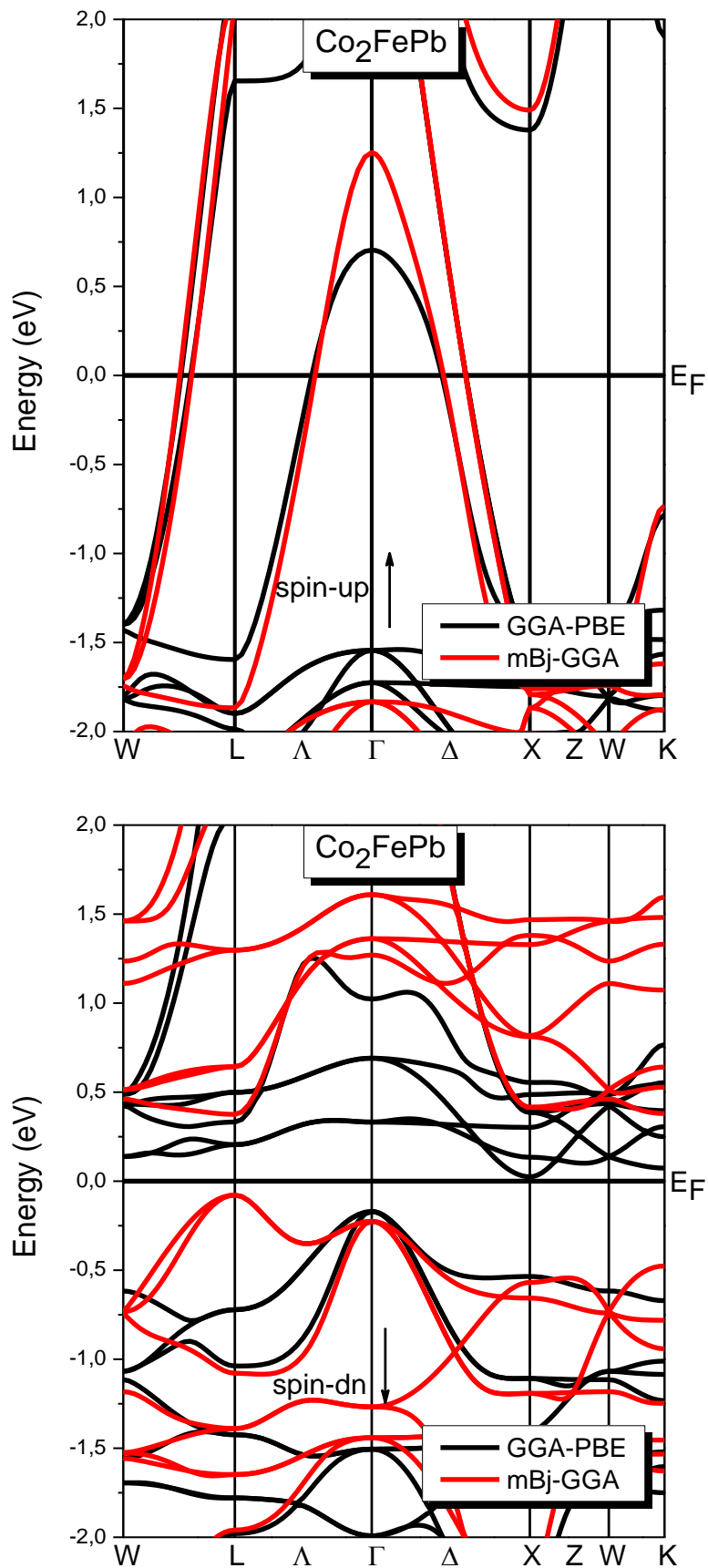


Figure III. 3 : Structure de bande électronique des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA dans le cas de spin haut et de spin bas.

Nous savons que l'approximation GGA sous-estime généralement la bande interdite [14,15] et pour obtenir les écarts d'énergie exacts, il a été constaté que l'approximation mBJ donne des résultats proches de l'expérience [16].

À partir de la figure.3, on peut voir que la structure de bande pour le spin minoritaire est caractérisée par un chevauchement des bandes de valence et de conduction, ce qui signifie un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul), tandis que la structure de bande de spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur. Dans le cas de spin minoritaire, pour le composé Co_2TiPb nous remarquons qu'il y a un gap d'énergie directe où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au point Γ de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Quant à l'autre composé Co_2FePb , on note qu'il y a un gap d'énergie indirecte où le maximum de la bande de valence situé au point L et le minimum de la bande de conduction situé au point X de haute symétrie dans la zone de Brillouin. Dans ce cas pour la structure de bande de spin minoritaire montre un comportement semi-conducteur. On peut donc dire que les deux composés indiquant un caractère demi-métallique. Les valeurs de gap d'énergie calculées pour les composés étudiés en utilisant les deux approximations GGA et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA) sont regroupés dans le tableau III.2.

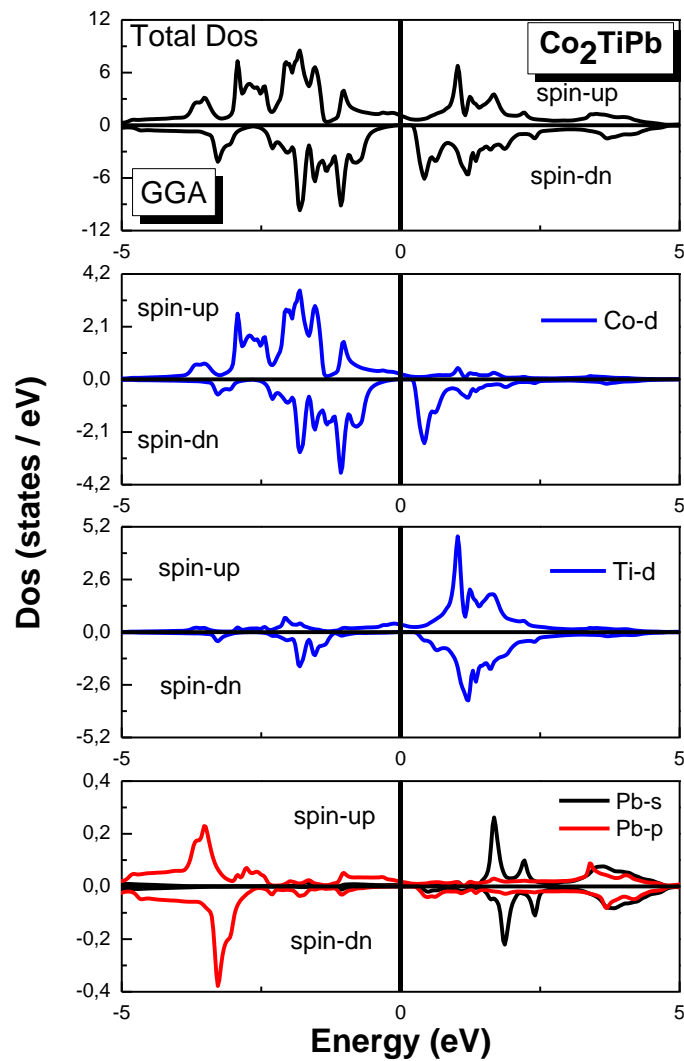
Tableau III.2 : Les valeurs de gap d'énergie calculées pour les alliages Heusler Co_2YPb (Y = Ti et Fe) en utilisant les deux approximations GGA et mBJ-GGA.

	Energie du gap (eV)	
	Co_2TiPb	Co_2FePb
GGA-PBE	0,29	0,19
mBj-GGA	0,97	0,45

III.5.2. Densité d'états

Pour mieux comprendre la structure de bande, il est également intéressant de déterminer la densité d'états totale et partielle afin de savoir quel type d'hybridation et quels sont les états responsables des liaisons et par conséquent le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau. La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des alliages Heusler Co_2YPb (Y = Ti et Fe) dans la configuration ferromagnétique en utilisant la structure de type

Cu₂MnAl par nos calculs via l'approximation PBE-GGA sont représentés sur la figure III. 4. D'après la figure III. 4, on note une asymétrie entre le spin majoritaire et le spin minoritaire qui prouve que ces matériaux ont un caractère magnétique. On peut en déduire que le haut de la bande de valence est dominé par la contribution des états Co-3d et des états Pb-6p. Le bas de la bande de conduction est formé par la contribution des états Ti-3d et Fe-3d des atomes Ti et Fe.



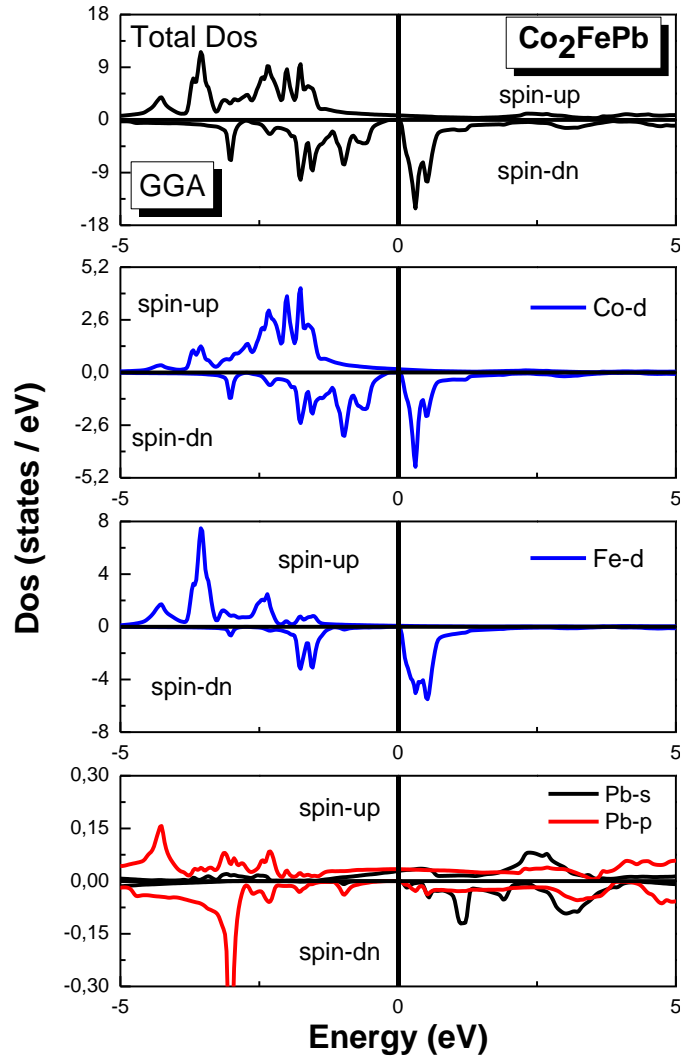


Figure III. 4 : Densités totale (TDOS) et partielle (PDOS) des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA.

III.6. Propriétés magnétiques :

Le tableau III.3 montre les moments magnétiques total M_{tot} , interstitiel M_{int} et partiel (M_{Co} , M_Y , M_{Pb}) et calculés pour les alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA. Galanakis et al, ont montré que dans le cas des alliages Heusler, le moment magnétique total est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling [17] qui est décrite par la formule suivante :

$$M_{tot} = N_V - 24 \quad (\text{III.5})$$

Où N_V et le nombre total d'électrons de valence par cellule unitaire [18,19]. Si nous suivons la règle précédente, le N_V pour Co_2TiPb est $2\text{Co} (3d^74s^2) + \text{Ti} (3d^24s^2) + \text{Pb} (6s^26p^2)$ égal à 26 électrons, et le N_V pour le composé Co_2FePb est $2\text{Co} (3d^74s^2) + \text{Fe} (3d^44s^2) + \text{Pb} (6s^26p^2)$ égal à 30 électrons. Ces composés possèdent donc respectivement un moment magnétique total de 2 μB et 6 μB . Le même résultat a été obtenu en utilisant mBJ-GGA confirmant la demi-métallicité de ces matériaux. Le moment magnétique total devient un entier ce qui confirme le caractère demi-métallique, donc les moments magnétiques totaux de tous les alliages full-Heusler étudiés sont en bon accord avec la règle de Slater-Pauling. D'après les résultats obtenus dans le tableau III.3, on peut dire que le moment magnétique total est principalement dû aux deux atomes Co et Fe. On peut aussi dire que les atomes de Ti et Pb ont un moment magnétique partiel négligeable.

Tableau III.3 : les valeurs calculées du moment magnétique total, interstitiel et partiel (en μB) pour les alliages Co_2YPb (Y=Ti et Fe) en utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA.

Composé		M_{tot}	M_{int}	M_{Co1}	M_{Co2}	M_Y	M_{Pb}
Co ₂ TiPb	GGA	2.00	-0.100	1.086	1.086	-0.078	0.002
	mBj	2.00	-0.302	1.319	1.319	-0.338	0.001
Co ₂ FePb	GGA	6.00	-0.140	1.519	1.519	3.096	0.004
	mBj	6.00	-0.392	1.642	1.643	3.114	-0.008

III.7. Propriétés thermoélectriques :

Nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des alliages Heusler Co_2YPb (Y=Ti et Fe) uniquement en spin bas, qui contient un gap énergétique contrairement au spin haut qui représente un caractère métallique. Pour cela, nous avons utilisé en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann, telle qu'implémentée dans le code BoltzTraP [20,21]. Dans cette étude, nous avons calculé le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ/τ) (τ est le temps de relaxation) et le facteur de mérite (ZT) en fonction de la température. Généralement, l'efficacité du matériau

thermoélectrique pour convertir la chaleur perdue en énergie électrique bénéfique est décrite par le facteur de mérite donné par l'équation [22-26]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_e + k_l} \quad (\text{III.6})$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 respectivement. Selon la figures III.5, le coefficient Seebeck de Co_2TiPb diminue avec l'augmentation de la température, il est positif dans toute la gamme de température, confirmant la présence de porteurs de charge de type P. Quant au Co_2FePb , le coefficient Seebeck augmente progressivement jusqu'à atteindre la valeur maximale de $-201.94 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à 800°K , où il prend des valeurs négatives, indiquant la présence de porteurs de charge de type N. Ces composés peuvent donc être considérés comme de bons candidats pour les matériaux thermoélectriques. La valeur du coefficient Seebeck à température ambiante ($T=300\text{K}$) est $366.11 \mu\text{V} / \text{K}$ et $-355.50 \mu / \text{K}$ pour Co_2TiPb et Co_2FePb , respectivement.

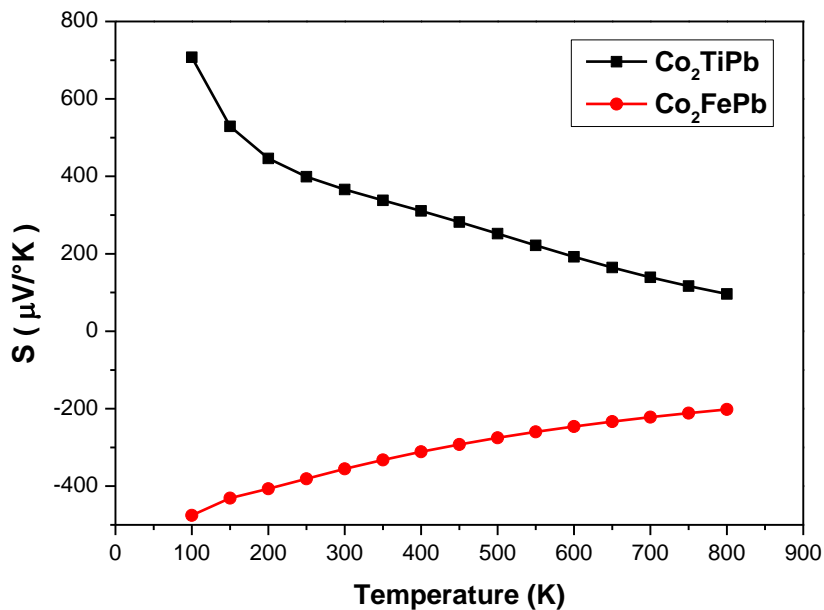


Figure III. 5 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe).

La figure III. 6, montre la variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour les deux matériaux. Il ressort clairement, que la conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à $0.010 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ et $0.061 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})$ à 500 K pour Co_2TiPb et Co_2FePb , respectivement . Ensuite, dans ce spin ces alliages indiquant le comportement semi-conducteur par ailleurs confirmé par la structure de

bande. Ainsi, la tendance globale de la variation de la conductivité électrique confirme la nature demi-métallique de ces alliages. Enfin, ces résultats signifient que les deux composés ont des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

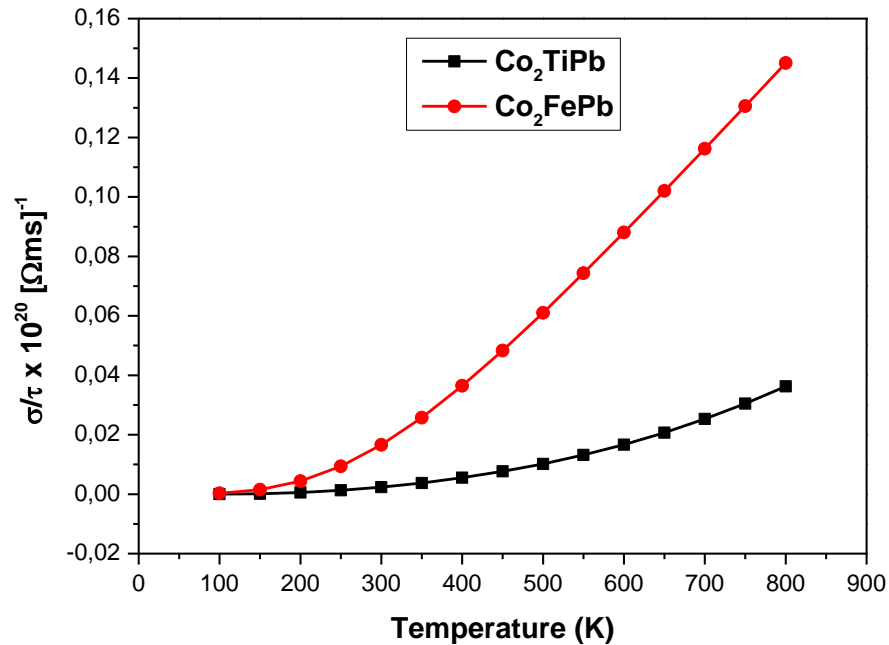


Figure III. 6 : La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les alliages Heusler Co₂YPb (Y = Ti et Fe).

La figure III. 7 représente la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (κ_e/τ) en fonction de la température pour les alliages Heusler Co₂YPb (Y = Ti et Fe). Rappelons que la conductivité thermique est la somme de la contribution des électrons et des vibrations du réseau telles que $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ où κ_e représente la partie électronique (les électrons et les trous qui transfèrent la chaleur) tandis que κ_l représente la partie des vibrations du réseau (la contribution des phonons), le code BoltzTraP ne calcule que la partie électronique κ_e . On peut voir que la conductivité thermique d'un électron augmente de façon exponentielle. Par conséquent, nous pouvons dire que la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) augmente avec l'augmentation de la température.

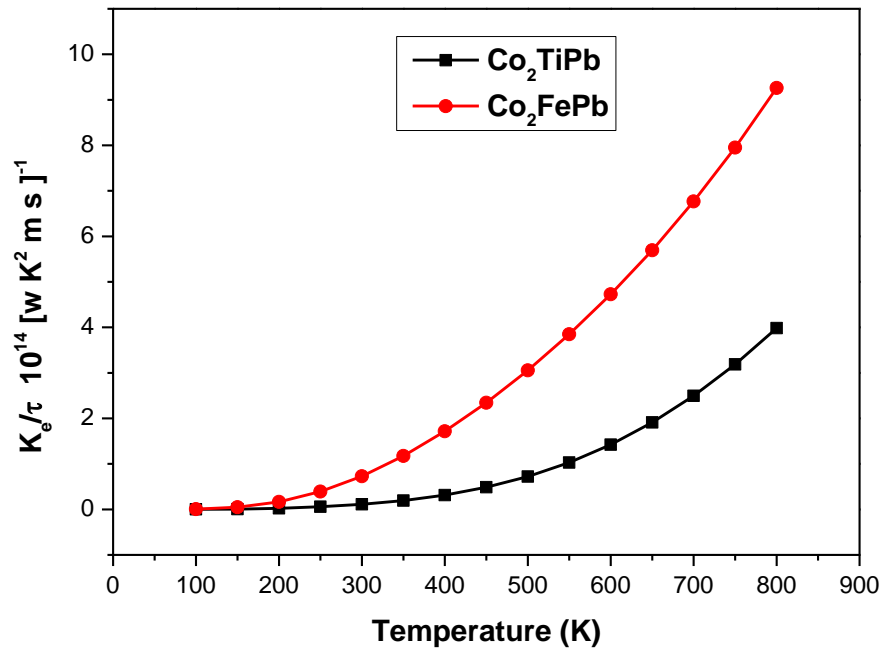


Figure III. 7 : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les alliages Heusler Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ et Fe).

Enfin, nous avons calculé le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) en fonction de la température pour les deux alliages étudiés, comme illustré à la Figure III. 8. Nous notons que ZT diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Il atteint la valeur la plus élevée de 0,97 et 0,90 à basse température (100 K) pour Co_2TiPb et Co_2FePb , respectivement. Finalement, nous pouvons conclure que les alliages Heusler Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ et Fe) ont d'excellentes prédispositions pour les applications thermoélectriques dans le canal de spin bas et pour les basses températures en raison de la valeur de ZT proche de l'unité à cette température.

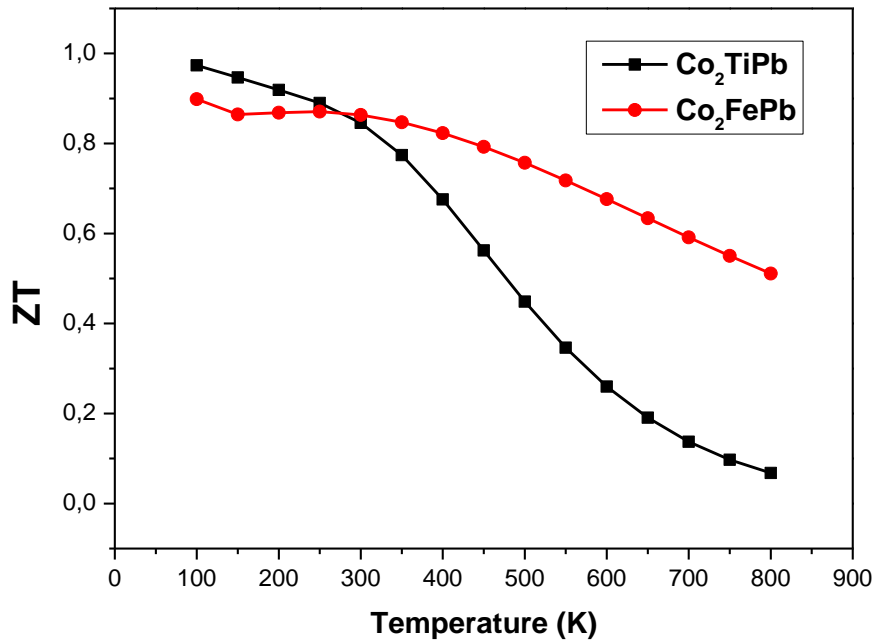


Figure III. 8 : La variation du facteur de mérite en fonction de la température des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = \text{Ti}$ et Fe).

III.8. Conclusion

Dans cette étude, nous avons effectué des calculs ab initio pour étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du alliages Heusler Co_2YPb complet ($Y = \text{Ti}$ et Fe) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée par le code Wien2K, basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les énergies d'échange et de corrélation ont été traitées par l'approximation généralisée du gradient (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) et l'approche d'approximation mBJ conçue pour optimiser les valeurs des bandes interdites d'énergie pour se rapprocher des valeurs expérimentales. Nous avons constaté que ces composés sont plus stables dans la structure de type Cu_2MnAl à l'état FM plutôt que dans la structure de type Hg_2CuTi . À partir des propriétés structurales, nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée, en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'EOS de Birch-Murnaghan du troisième ordre. Cependant, l'étude de la structure de bande électronique et les calculs de densité d'états (TDOS et PDOS) montrent que ces composés ont un comportement demi-métallique. Le moment magnétique total pour les semi- Heusler étudiés est un nombre entier, ce qui est en bon accord avec la règle de Slater-Pauling. De plus, l'étude des propriétés thermoélectriques ont été étudiées en utilisant la

théorie semi-classique de Boltzmann telle qu'implémentée dans le code BoltzTraP. Nous avons obtenu un coefficient Seebeck très élevé, une conductivité électrique élevée et un facteur de mérite proche de l'unité à basse température. Par conséquent, les résultats obtenus indiquent que les alliages Heusler Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ et Fe) peut être considéré comme des facteurs tures sources renouvelables prometteuses car ils sont capables de convertir la chaleur perdue en énergie électrique et pourrait également être applicable pour des applications spintronics.

Références

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [5] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [6] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, J. Phys.: Condens. Matter 19, 196208 (2007).
- [7] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [8] Dahmane, F., Mogulkoc, Y., Doumi, B., Tadjer, A., Khenata, R., Omran, S.B., et al. Journal of magnetism and magnetic materials. 407 (2016) ,167-74.
- [9] K. Seema, N. M. Umran, Ranjan Kumar, J Supercond Nov Magn (2015). DOI 10.1007/s10948-015-3271-7
- [10] F. Birch, Phys. Rev. 71 (1947) 809.
- [11] F.D. Murnaghan, Acad. Sci. 30 (1944) 244.
- [12] N. Karimian, F. Ahmadian, Solid States Comm. 223 (2015) 60.
- [13] C. Kittel, Physique de l'état solide, Cours et Problèmes, 7ème édition, éditions Dunod (1996).
- [14] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids, Phys. Rev. B 50 (11) (1994) 7279.
- [15] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Phys. Rev. B 47 (20) (1993) 13164.
- [16] J. Camargo-Martínez, R. Baquero, Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors, Phys. Rev. B 86 (19) (2012) 195106.
- [17] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429.
- [18] N. Zheng and Y. Jin, J. Magn. Magn. Mater. **324**, 3099 (2012).
- [19] A. Birsan, Curr. Appl. Phys. **14**, 1434 (2014).

- [20] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [21] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140.
- [22] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616.
- [23] A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder, *Mater. Today* 14 (2011) 526.
- [24] S. Yousuf, D.C. Gupta, *Mat. Chem. Physics* 192 (2017) 33.
- [25] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [26] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140.

A decorative scroll graphic with a white background and a black outline. The scroll is unrolled in the middle, with the top and bottom edges curled up. It is positioned horizontally across the center of the page.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce mémoire, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes ab-initio en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et implémentée dans le code Wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des alliages Heusler (X_2YZ). Les effets d'échange-corrélation ont été traités dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA).

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés structurales telles que la constante de réseau, le module de compressibilité et sa première dérivé ainsi que l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) du troisième ordre d'équilibre, et les propriétés électroniques telles que la structure de bande, la densité d'états, les propriétés magnétiques et les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique et le facteur de mérite des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = Ti$ et Fe).

La première étape de nos calculs consiste à déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. L'alliage Heusler Co_2YPb ($Y = Ti$ et Fe) peut cristalliser dans la structure face centrée (fcc) L21 en deux structures possibles, le premier type Hg_2CuTi et le second type Cu_2MnAl .

D'après nos calculs, nos composés sont stables en phase ferromagnétique type Cu_2MnAl , ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa première dérivé B'_0 .

Pour examiner la stabilité structurale des alliages Heusler Co_2YPb ($Y = Ti$ et Fe), nous avons calculés l'énergie de formation (E_f) de chaque composé, Nous avons obtenu une valeur E_f négatif pour les deux composés ; cela signifie que ces composés sont énergétiquement stables et pourraient être expérimentalement synthétisés.

D'après le calcul de la structure de bande électronique, nous avons constaté la présence du gap direct pour le composé Co_2TiPb et un gap indirect pour le composé Co_2FePb dans le spin minoritaire ce qui signifie un comportement semi-conducteur, tandis que pour le spin majoritaire, il y a un chevauchement des bandes de valence et de conduction ce qui montre clairement le caractère métallique. On peut donc dire que les deux composés indiquant un caractère demi-métallique.

L'analyse de la densité d'états donne une explication détaillée de la contribution des caractères atomiques des différentes orbitales dans les bandes d'énergie. Nous avons procédé au calcul des densités d'états totales pour comprendre d'une façon générale la structure de bande électronique d'un composé. Par conséquent, Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ et Fe) a un comportement demi-métallique et sa densité d'états est dominée par les états Co-3d , Ti-3d , Fe-3d et Pb-6p des atomes Co , Ti , Fe et Pb respectivement,

Le moment magnétique total est de $1\mu\text{B}$ et situé principalement en atome de cobalt (Co) dans le composé Co_2TiPb et en atome de fer (Fe) dans le composé Co_2FePb . Alors que les atomes de Ti et de Pb ne contribuent pas de manière significative au moment magnétique total, leur moment magnétique partiel est presque négligeable. Le moment magnétique total calculé est soumis à la règle de Slater-Pouling $M_t = Z_t - 24$.

À la fin de ce travail, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques en tant que le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique et électrique et le facteur de mérite pour les alliages Heusler Co_2YPb ($\text{Y} = \text{Ti}$ et Fe) qui sont essentiellement des matériaux demi-métalliques. Un bon matériau thermoélectrique présentera un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible. Nous avons d'abord étudié le coefficient de Seebeck, puis discuté les conductivités thermiques et électriques et enfin le facteur de mérite. Dans notre étude, nous avons trouvé que le facteur de mérite est proche à l'unité ce qui confirme que nos matériaux sont des bons matériaux thermoélectriques.