



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  
Department of Process Engineering



*Department of Process Engineering*

The Date

Ref : ...../U.M/F.S.T/2023

قسم هندسة الطرائق

التاريخ :

رقم : ..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option : Génie des procédés des matériaux**

### Thème

*Etude ab-initio des propriétés Structurales, Electroniques, Magnétiques, élastiques et Thermoélectrique des matériaux Heusler*

Présenté par

1- Abdallah bensalloua Said

2-BAININE Hamou

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



*Remerciements*

## **Remerciements**

*Nous tenons à remercier en premier lieu ALLAH le tout puissant qui nous a donné force et patience pour suivre notre formation à l'université et pour accomplir ce travail.*

*J'aimerais bien exprimer mon profond respect et ma reconnaissance à Dr ZITOUNI ALI, maitre de conférences a à l'université de Mostaganem, qui nous a encadré et de nous guider pendant l'élaboration de ce travail, on le remercie chaleureusement pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines.*

*Nous exprimons notre gratitude à tous les enseignants du département des Génie des Procèdes qui nous ont beaucoup donné de leur savoir tout au long de cette formation et aux membres du Laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem là ou ce travail a été réaliser.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

**ABELAH BENSALOUA Said & BAININE Hamou**



# *Dédicaces*

## **Dédicaces**

*Je dédie ce mémoire à :*

*A mes chers parents,*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon grand respect, et amour pour tous les sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma réussite. J'espère que vous retrouverez dans cet ouvrage le témoignage de ma profonde reconnaissance et j'implore Dieu le tout puissant de vous accorder bonne santé et longue vie.*

*A mes sœurs*

*Vous êtes mes confidentes et l'exemple même de la fraternité. On dit toujours qu'on ne choisit pas sa famille, mais si on pouvait le faire, vous auriez été mon choix sans hésitation.*

*A mes meilleurs amis Ilyes, Kacimou, Hamza et Ahmd*

*Avec vous, j'ai appris ce que signifie le mot amitié ; vous avez toujours été là pour moi, dans les bons et mauvais moments et je vous porterai toujours dans mon cœur.*

*A tous mes enseignants depuis le primaire, et à toute personne qui m'a appris un jour quelque chose.*

*A mes camarades de la classe GPM2, 2022/2023 ; sans oublier mon binôme ABALAH BENSALOUA Said*

*Et à tous ceux que je porte dans mon cœur*

**BAININE HAMOU**

## ***Dédicaces***

***Je dédie ce modeste ouvrage***

***A mes chers parents,***

*Pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,*

***A mes chers frères,***

*pour leurs appuis et leurs encouragements.*

***A mes chères sœurs,***

*Pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon*

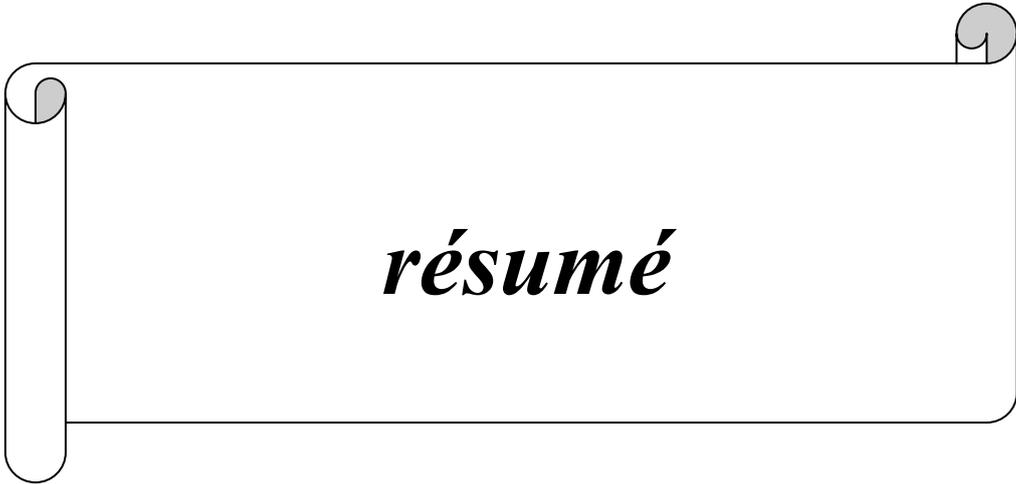
***A mes meilleurs amis,***

*J'ai appris ce que signifie le mot amitié, vous avez toujours été là pour moi, dans les bons et mauvais moments, je vous porterai toujours dans mon cœur.*

***A mes camarades de la classe GPM2, 2022/2023.***

*Et spécialement mon binôme BAININE Hamou .ET à tous ceux que je porte dans mon cœur.*

***ABELAH BENSALOUA Said***



***résumé***

## Résumé

Dans cette étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) implémentée dans le code Wien2K pour étudier les alliages demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si). Nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de ces matériaux, en examinant les deux composés CrNiAl et CrNiSi dans trois phases différentes phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) pour traiter le potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats obtenus pour la structure de bande, la densité d'états et le moment magnétique total ont révélé que nos composés ont un caractère demi-métallique. Les propriétés structurelles ont montré que CrNiAl et CrNiSi sont stables dans la phase  $\gamma$ , et les deux composés ont adopté un état ferromagnétique (FM) avec des constantes de réseau optimisées. En outre, nous avons examiné les propriétés thermoélectriques en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Les résultats obtenus indiquent que le demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) peut être considéré comme une source d'énergie applicable à basse température, en particulier dans le domaine de la spintronique. Ces résultats fournissent des informations importantes sur les propriétés des alliages demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) et mettent en évidence leur potentiel en tant que source d'énergie et leur applicabilité dans des domaines tels que la spintronique.

**Mots-clés :** Ab-initio, Théorie de la fonctionnelle de la densité, Demi-Heusler, Propriétés thermoélectriques.

## Abstract

In this study, we used the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the Wien2K code to study the half-Heusler CrNiZ (Z = Al and Si) alloys. We investigated the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of these materials, examining the two compounds CrNiAl and CrNiSi in three different phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$ ). We used the generalized gradient approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA-PBE) to treat the potential for exchange and correlation. The results obtained for the band structure, the density of states and the total magnetic moment revealed that our compounds have a half-metallic character. Structural

properties showed that CrNiAl and CrNiSi are stable in the phase  $\gamma$ , and both compounds adopted a ferromagnetic (FM) state with optimized lattice constants. Furthermore, we examined the thermoelectric properties using the semi-classical Boltzmann theory implemented in the BoltzTraP code. The results obtained indicate that the half-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  and  $\text{Si}$ ) can be considered as an energy source applicable at low temperature, in particular in the field of spintronics. These results provide important information on the properties of half-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  and  $\text{Si}$ ) alloys and highlight their potential as an energy source and their applicability in fields such as spintronics.

**Keywords:** Ab-initio, Density functional theory, Half-Heusler, Thermoelectric properties.

### ملخص

في هذه الدراسة ، استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود Wien2K لدراسة سبائك نصف هوسلر CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  ,  $\text{Si}$ ) . لقد درسنا الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية لهذه المواد ، وفحصنا المركبين CrNiSi و CrNiAl في ثلاث مراحل مختلفة ( $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$ ). استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) لكل من Perdew و Burke و Ernzerhof للتعامل مع إمكانيات التبادل والارتباط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها لهيكل النطاق وكثافة الحالات والعزم المغناطيسي الكلي أن مركباتنا لديها صفة نصف معدنية. أظهرت الخصائص البنيوية أن CrNiSi و CrNiAl مستقران في الطور  $\gamma$  ، وأن كلا المركبين تبنوا حالة مغناطيسية حديدية (FM) مع ثوابت شبكية محسنة. علاوة على ذلك ، قمنا بفحص الخصائص الكهروحرارية باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية المطبقة في كود BoltzTraP ، تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى أن نصف هوسلر CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  ,  $\text{Si}$ ) يمكن اعتباره مصدر طاقة قابل للتطبيق في درجات حرارة منخفضة ، ولا سيما في مجال spintronics ، وتوفر هذه النتائج معلومات مهمة عن خصائص سبائك نصف هوسلر CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  ,  $\text{Si}$ ) وتسلط الضوء على إمكانياتها كمصدر للطاقة وقابليتها للتطبيق في مجالات مثل spintronics.

**الكلمات المفتاحية :** ab-initio ، نظرية الكثافة الوظيفية ، سبيكة نصف هوسلر ، الخواص الكهروحرارية.



*Liste des  
abréviations*

Abréviations les plus couramment utilisées :

- **ZB** Zinc blende.
- **BZ** Zone de Brillouin (*Brillouin zone*).
- **MT** Muffin-Tin.
- **FP-LAPW** Méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (Full Potential-Linearized Augmented Plane Waves).
- **DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density functional theory)
- **GGA** Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*).
- **GGA-PBE** Approximation proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof.
- **mBJ** Becke-Jonshon modifiée.
- **LDA** Approximation de la densité locale (*Local density approximation*).
- **LSDA** Approximation de densité de spin locale.
- **KS** Kohn-Sham.
- **FM** Ferromagnétique (*Ferromagnetic*).
- **NM** Non-magnétique (*Non-magnetic*).
- **AFM** Anti-magnétique (*Anti-magnetic*).
- **EF** Niveau de Fermi (*Fermi level*).
- **E<sub>f</sub>** Energie de formation.
- **DOS** Densité d'états (*Density of States*).
- **ΔH<sub>form</sub>** Enthalpies de formation (*Formation enthalpy*).
- **B** Module de compressibilité (*Bulk modulus*).
- **u.a** Unité atomique.



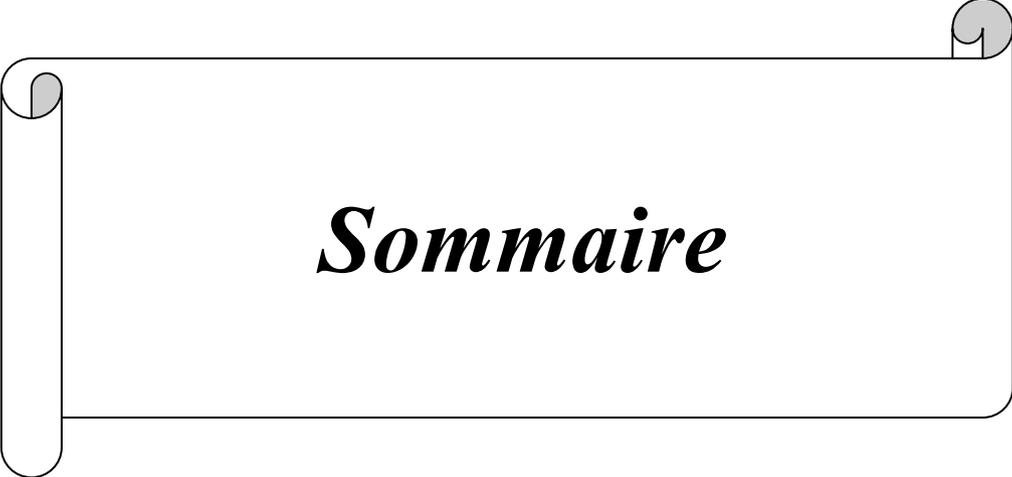
*Liste des figures*

<b>Figure I -1 :</b> 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.	6
<b>Figure I -2:</b> La structure Heusler L21 (Full-Heusler).	8
Figure I -3 Structure cristalline des alliages Half-Heusler	8
<b>Figure II -1 :</b> Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	25
<b>Figure II -2 :</b> Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques: sphères et de rayons « Muffin-Tin » (MT) et , respectivement.	27
<b>Figure II -3 :</b> Organigramme du programme WIEN2K	40
Figure III -1 Structure cristalline du Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .	44
<b>Figure III -2 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les phases cubiques $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$	46
<b>Figure III -3 :</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) pour Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour le phase $\gamma$ cubique.	48
<b>Figure III -4 :</b> Structure de bande du semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour la phase $\gamma$ au paramètre de réseau d'équilibre en utilisant l'approximation PBE-GGA.	52
<b>Figure III -5:</b> Densités totale (TDOS) et partielle (PDOS) des semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour la phase $\alpha$ en utilisant l'approximation GGA.	54
<b>Figure III -6 :</b> Coefficient de Seebeck en fonction de la température des semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si)	55
<b>Figure III -7 :</b> La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si).	56
<b>Figure III -8</b> La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si).	57
<b>Figure III -9:</b> La variation du facteur de mérite en fonction de la température des demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si)..	58



***Liste des liste  
des tableaux***

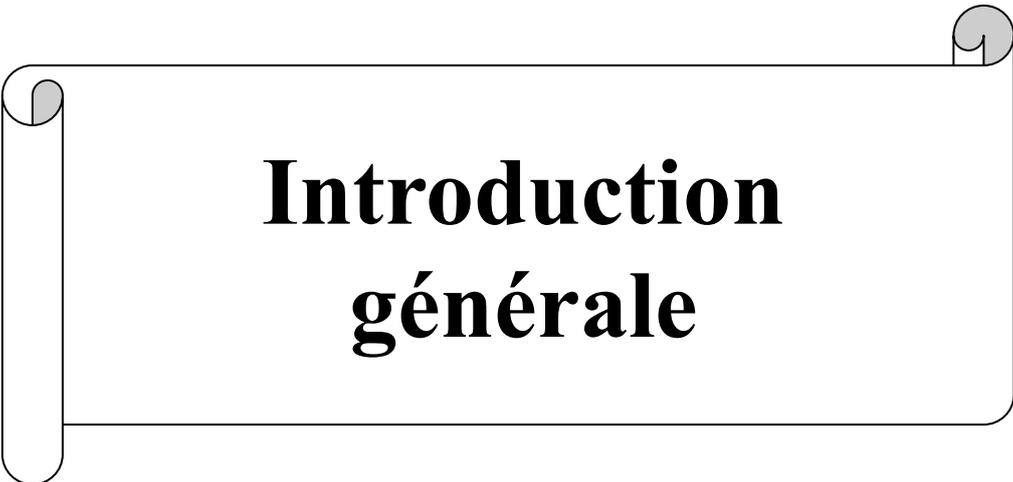
Tableau I -1 : Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b	9
Tableau III -1 : Les sites occupés par les atomes Cr, Ni et Z dans les phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ . Le site 4d est vacant.	44
Tableau III -2 : Valeurs calculées du paramètre de réseau $a_0$ , module de compressibilité $B_0$ sa dérivée $B'_0$ , l'énergie de gap $E_g$ et la différence d'énergie EAFM – EFM entre l'état antiferromagnétique (AFM) et l'état ferromagnétique (FM) pour semi-Heusler CrNiZ ( $Z = Al$ et S	48
Tableau III -3 : Moment magnétique total et partiel en $\mu_B$ pour les composés CrNiZ ( $Z = Al$ et Si) à leur volume d'équilibre pour la phase $\gamma$ .	55



***Sommaire***

Remerciements.....	.....
Dédicace.....	.....
Liste des abréviations .....	.....
Liste des figure .....	.....
Liste des liste des tableaux.....	.....
sommaire.....	.....
Introduction générale .....	1
Références.....	3
<b>Chapitre I : Généralités sur les alliages heusler .....</b>	
I.1 Introduction.....	5
I.2 Généralités sur les alliages Heusler.....	6
I.2.1 Heusler complet (Full-Heusler).....	6
I.2.2 Demi-Heusler (Half-Heusler).....	6
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler .....	7
I.2.3.1 Alliage Heusler complets.....	7
I.2.3.2 Alliages semi-Heusler .....	8
I.2.4 Application des Heusler .....	9
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	10
<b>Chapitre II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL .....</b>	
II.1 Introduction.....	12
II.2 Equation de Schrödinger .....	12
II.3 Approximation de Born-Oppenheimer.....	14
II.4 Approximation de Hartree .....	14
II.5 Approximation de Hartree-Fock .....	14
II.6Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) .....	16
II.6.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn .....	17
II.6.1.1 <i>Premier théorème de Hohenberg et Kohn</i> .....	17
II.6.1.2 <i>Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn</i> .....	18
II.6.2Approche de Khon et Sham .....	18
II.6.3Fonctionnelles d'échange-corrélation .....	20
II.7 Approximations utilisées en DFT .....	21
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	21
II.7.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	23

II.7.3	Résolution des équations de Kohn-Sham .....	24
II.8	Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW).....	25
II.8.1	Introduction.....	25
II.8.2	La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	26
II.8.3	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	29
II.8.4	Développement en orbitales locales .....	31
II.8.4.1	La méthode LAPW+LO.....	31
II.8.4.2	La méthode APW+lo .....	32
II.8.5	Le concept de la méthode FP-LAPW .....	33
II.8.6	Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ ) .....	34
II.8.7	La résolution de l'équation de Poisson.....	34
II.9	Le code Wien2k .....	37
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	40
<b>Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS .....</b>		
III.1.	Introduction : .....	43
III. 2.	Détails de calcul.....	43
III. 3.	Structure cristalline .....	44
III.4.	Propriétés structurales .....	44
III. 5.	Propriétés électroniques .....	48
III. 5. 1.	Structures de bandes d'énergie .....	48
III.5.2.	Densité d'états .....	51
III.6.	Propriétés magnétiques : .....	53
III.7.	Propriétés thermoélectriques : .....	54
III.8.	Conclusion.....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	60
	Conclusion générale .....	61



# **Introduction générale**

## Introduction générale

Le Dr Heusler [1] a découvert les alliages Heusler en 1903 lorsqu'il a rapporté que l'ajout d'éléments sp (Al, In, Sn, Sb ou Bi) transformait un alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique même si l'alliage ne contenait pas d'éléments ferromagnétiques. Ces dernières années, les composés Heusler ont été largement étudiés en raison de leur grande importance due aux progrès de la spintronique [2–7]. Les ferromagnétiques demi-métalliques (HFM) sont une nouvelle classe de matériaux aux propriétés physiques intéressantes. A l'énergie de Fermi, ils ont une bande interdite pour une bande de spin et sont métalliques pour l'autre ; cela les caractérise avec une polarisation en spin de 100% à  $T = 0$  K. Quatre types de HMF ont été théoriquement prédits : les composés d'oxyde, les pérovskites, les composés de mélange de zinc et les alliages de Heusler [8]. Le premier alliage Heusler qui a été prédit comme étant un demi-ferromagnétique, était l'alliage semi-Heusler NiMnSb, il a été découvert par de Groot et ses collaborateurs en 1983 [9]. La même année, on prévoyait que les composés de Heusler avaient une température de Curie élevée au-dessus de la température ambiante et une bande interdite relativement importante à l'énergie de Fermi [10-12]. À partir de calculs théoriques, un gap d'énergie pour les électrons minoritaires dans le composé semi-Heusler NiMnSb [13,14], qui a ensuite fait l'objet de controverses [15–17], a été prédit par Kubler et al. [18], qui ont trouvé que les densités de spin minoritaires à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) s'annulent presque pour  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  [19]. Généralement, les alliages Heusler complets et semi-Heusler ont des formules chimiques  $X_2YZ$  et  $XYZ$ , respectivement, où X et Y sont des métaux de transition ou des éléments de terres rares et Z est un élément du groupe principal. Le premier alliage cristallise dans la structure cubique  $L2_1$  de groupe d'espace  $Fm-3m$  (n° 225), mais le second cristallise dans la structure cubique à faces centrées (fcc)  $C1_b$  de groupe d'espace  $F-43m$  (n° 216) [20]. Selon les positions des atomes X, Y et Z, nous pouvons avoir trois types de structures fcc. Les positions de Wyckoff correspondantes sont  $r_1 = (0,5, 0,5, 0,5)$ ,  $r_2 = (0, 0, 0)$  et  $r_3 = (0,25, 0,25, 0,25)$ . Généralement, les atomes X, Y et Z peuvent occuper l'un des sites  $r_1$ ,  $r_2$  et  $r_3$ . En interchangeant les positions des atomes dans la structure cubique, seules trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) sont formées. Les atomes X, Y et Z sont disposés à différentes positions  $\alpha$  ( $r_1, r_2, r_3$ ),  $\beta$  ( $r_3, r_1, r_2$ ) et  $\gamma$  ( $r_2, r_3, r_1$ ), respectivement [21, 22].

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

## Introduction générale

---

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 [23-26]. 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. Dans notre travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) [27] tel qu'implémenté dans le code WIEN2k [28] basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dans l'approximation du gradient généralisée (GGA). Notre travail se fait du fait du manque d'information dans la littérature concernant ces composés, notamment concernant leurs propriétés thermoélectriques.

Notre travail se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre introduit des notions principales sur la généralité 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. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

## Références

- [1] F. Heusler, *Verh Dtsch Physikalischen Ges* 5, 219 (1903).
- [2] S. A. Wolf *et al.*, *Science* 294, 1488 (2001).
- [3] G. A. Prinz, *Science* 282, 1660 (1998).
- [4] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beshoten, F. Matsukura, H. Ohno and D. D. Awschalom, *Nature* 402, 790 (1999).
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287, 1019 (2000).
- [6] J. H. Park, E. Voscovo, H. J. Kim, C. Kwon, R. Ramesh and T. Venkatesh, *Nature* 392, 794 (1998).
- [7] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail and Y. Medkour, *Physica. B* 418, 58 (2013).
- [8] M. I. Katsnelson, V. Yu. Irkhin, L. Chioncel, A. I. Lichtenstein and R. A. de Groot, *Rev. Mod. Phys* 80, 315 (2008).
- [9] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen and K. H. J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983).
- [10] S. Ishida, T. Masaki, S. Fujii and S. Asano, *Physica. B* 245, 1 (1998).
- [11] A. Ayuela, J. Enkovaara, K. Ullakko and R. M. Nieminen, *J. Phys. Condens. Matter* 11, 2017 (1999).
- [12] I. Galanakis and P. H. Dederichs. *Phys. Rev. B* 66, 134428 (2002).
- [13] J. S. Kang, J. H. Hong, S. W. Jung and J. G. Park, *Solid. State. Comm* 88, 653 (1993).
- [14] S. J. Youn and M. Bi, *Phys. Rev. B* 51, 10436 (1995).
- [15] D. Ristoiu, J. P. Nozieres, C. N. Borca, B. Borca and P. A. Dowben, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2349 (2000).
- [16] D. Ristoiu, J. P. Nozieres, C. N. Borca, T. Komesu, H. K. Jeong and P. A. Dowben, *Europhys. Lett.* 49, 624 (2000).
- [17] W. Zhu, B. Sinkovic, E. Vescovo, C. Tanaka and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* 64, R060403 (2001).
- [18] J. Kübler, A. R. Williams and C. B. Sommers, *Phys. Rev. B* 28, 1745 (1983).
- [19] B. Balke, G. H. Fecher and C. Felser. *Applied Physics Letters* 90, 242503 (2007).
- [20] B. R. K. Nanda and I. Dasgupta, *J. Phys. Condens. Matter* 15, 7307 (2003).
- [21] R. Umamaheswari, M. Yogeswari and G. Kalpana, *J. of Magn. Magn. Mater* 350, 167 (2014).
- [22] X-P. Wei, Y-D. Chu, X-W. Sun, J-B. Deng and Y-Z. Xing. *Supperlattices and Microstructures* 74, 70 (2014).

## Introduction générale

---

- [23] K. Özdoğan, E. Şaşoğlu, I. Galanakis, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 193903.
- [24] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 105 (2008), 7.
- [25] H. Wang, Y. Pei, A.D. Lalonde, G.J. Snyder, *Thermoelectric Nanomaterials*, vol. 182, Springer Series in Material Science, 2013.
- [26] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616.
- [27] D. Singh, *Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994).
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Hvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, Austria, 2001).



# **Chapitre I : Les alliages heusler**

**I.1 Introduction**

Les alliages de Heusler ont récemment suscité un regain d'intérêt scientifique en tant que nouveaux candidats prometteurs pour des applications futures. Ces composés intermétalliques Heusler sont des composés ternaires ferromagnétiques de formule générale (X<sub>2</sub>YZ). Ils ont été découverts il y a environ un siècle par l'ingénieur allemand Friedrich Heusler en 1903. En étudiant l'alliage (Cu<sub>2</sub>MnSb), Heusler a observé qu'il présentait un comportement ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas intrinsèquement magnétiques, car ils ne présentent pas d'aimantation significative individuellement [1, 2].

Cette vaste famille de matériaux remarquables, qui compte actuellement plus de 1000 composés identifiés, présente une grande variété de comportements magnétiques. Ces composés sont communément connus sous le nom d'alliages Heusler.

Les alliages Heusler ferromagnétiques demi-métalliques peuvent agir en tant que semi-conducteurs en fonction de l'orientation du spin. On distingue deux classes principales : les alliages dits "full Heusler" de formule X<sub>2</sub>YZ et les alliages dits "demi-Heusler" de formule XYZ. Dans les deux cas, X et Y représentent des métaux de transition, tandis que Z est l'élément non magnétique [3]. La figure. I.1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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

**Figure I. 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. [4].

### I.2 Généralités sur les alliages Heusler

Les alliages Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$  où  $X$  et  $Y$  sont souvent des métaux de transition et  $Z$  est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

Dans des rares cas, l'élément  $Y$  peut être un élément des terres rares, ou un métal alcalinoterreux. Généralement, l'atome doublé  $X$  se situe au début de la formule, et l'atome  $Z$  du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique [5, 6]. Les alliages ternaires Heusler sont divisés en deux catégories principales : les demi-Heusler et les full-Heusler.

#### I.2.1 Heusler complet (Full-Heusler)

Les alliages Full-Heusler appartiennent à la deuxième famille d'alliages Heusler. Ils ont une composition chimique de la forme  $X_2YZ$  et sont classés parmi les composés intermétalliques. Dans cette famille,  $X$  et  $Y$  représentent des métaux de transition, tandis que  $Z$  est un élément provenant des groupes III, IV ou V du tableau périodique de Mendeleïev. 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  $Fm3\bar{m}$  (225) [7]. 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) Ces alliages sont généralement bien caractérisés, mais il existe quelques cas exceptionnels qui se distinguent : comme les éléments  $Y$  un métal alcalino-terreux, ou un élément de terre rare, l'exemple de  $Co_2MnSi$ , et  $Fe_2VAl$  [8,9] montre que le métal ( $X$ ) existe en deux temps, placé au début de la formule (le plus électropositif), tandis que le l'élément le plus électronégatif  $Z$  est placé en dernier.

#### I.2.2 Demi-Heusler (Half-Heusler)

La définition chimique de cette classe d'alliages est  $XYZ$  est une nouvelle classe de matériaux découverte et proposée par Groot et ses collaborateurs en 1983[10]. La famille des alliages demi-Heusler a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années en raison de la diversité de leurs propriétés physiques. Ces propriétés comprennent le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-

conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-Heusler, représentés par la formule  $XYZ$ , sont des composés intermétalliques ternaires où  $X$  et  $Y$  sont deux métaux de transition différents, et  $Z$  peut être considéré comme l'équivalent anionique. Ils cristallisent dans une structure cubique de type  $MgAgAs$  cubique ou  $C1b$  (groupe d'espace  $F4/3m$  (216)). Cette structure est composée de trois sous-réseaux fcc (cubiques à faces centrées) interpénétrant et remplis. La troisième structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire par rapport à la diagonale du corps de la structure du sel de roche ( $NaCl$ ) [11]. En principe, les alliages demi-Heusler peuvent être considérés comme une variante "farci-farci" des semi-conducteurs classiques à coquilles électroniques fermées, tels que  $GaAs$ , qui cristallisent dans une structure de type Zinc blende ( $ZnS$ ). Dans ces alliages, les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les sites octaédriques vacants dans le réseau de type  $ZnS$ . Cette configuration conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux avec une interaction de liaison ionique [12].

### I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler

#### I.2.3.1 Alliage Heusler complets

Ces alliages, ayant une composition de type  $X_2YZ$ , cristallisent dans le groupe d'espace  $Fm-3m$  (numéro d'espace 225), et le composé  $Cu_2MnAl$ , souvent appelé prototype  $L2_1$ , est souvent utilisé pour représenter cette structure [13,14]. Dans cette structure, les atomes  $X$  occupent la position  $8c$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), tandis que les atomes  $Y$  et  $Z$  occupent respectivement les positions  $4a$  ( $0, 0, 0$ ) et  $4b$  ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), selon la notation de Wyckoff. La structure  $L2_1$  est composée de quatre sous-réseaux cfc (cubiques faces centrées) interpénétrés, parmi lesquels deux sont occupés par des atomes  $X$ .

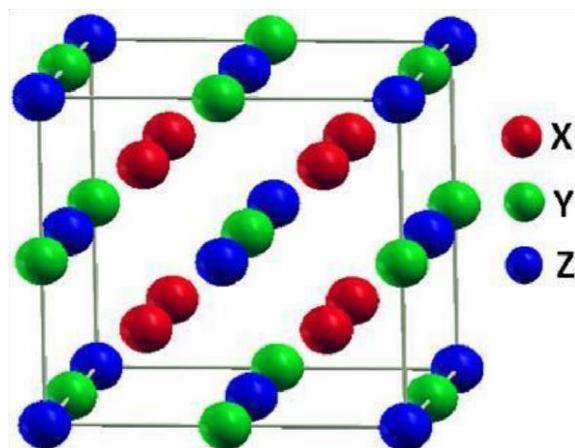
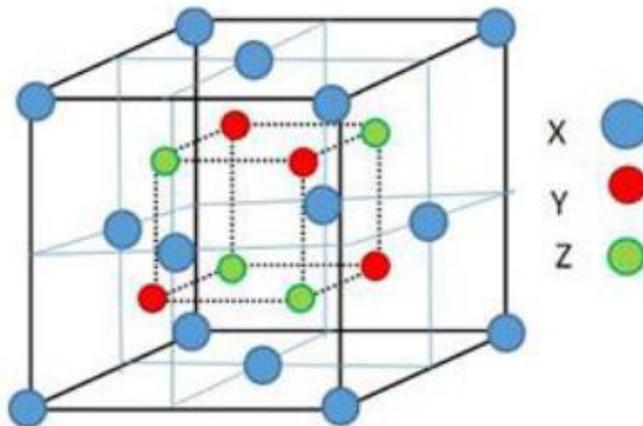


Figure I.2: La structure Heusler  $L2_1$  (Full-Heusler).

Dans ce cas, la structure de ZnS est formée par les sites tétraédriques réservés aux atomes X, quant à la structure NaCl est formée à partir des éléments Y (moins électropositif) et Z (plus électropositif) qui occupent les sites octaédriques.

### I.2.3.2 Alliages semi-Heusler

Les alliages demi-Heusler, ayant une composition stœchiométrique de (1:1:1) et une formule générale XYZ, adoptent une structure cubique non-centrosymétrique de type  $C1_b$ . Cette structure appartient au groupe d'espace F-43m (216) [15]. En général, la structure des alliages demi-Heusler se caractérise par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc). À l'origine, cette structure était décrite en se basant sur le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y adoptent une structure de maille de type NaCl, tandis que les éléments Y et Z forment un sous-réseau de type ZnS [16]. Cependant, il a été observé que cette description ne correspond pas à la majorité des alliages demi-Heusler [34]. En réalité, la structure des alliages demi-Heusler s'approche davantage du composé MgCuSb [17, 18]. Dans cette structure, les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, tandis que les éléments X, étant les plus électropositifs, et Y, étant les plus électronégatifs, forment une maille de type NaCl. La structure des alliages demi-Heusler est représentée dans la figure I.3 [19].



**Figure I. 3:** Structure cristalline des alliages Half-Heusler [18].

Les positions atomiques occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Il est important de noter qu'il existe trois arrangements atomiques non équivalents possibles dans cette structure, comme résumé dans le Tableau I.1 [20]. Tableau I.1 les types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C1_b$ .

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.2.4 Application des Heusler

Depuis leur découverte en 1903, les composés Heusler ont suscité un vif intérêt en raison de leurs multiples propriétés dans divers domaines technologiques. Parmi ces propriétés qui ont stimulé de nombreuses recherches, on peut mentionner leur caractère semi-métallique. Ces alliages présentent un phénomène de ferromagnétisme semi-métallique, où un gap énergétique se forme dans une direction de spin au niveau de Fermi, tandis que l'autre direction reste fortement conductrice. Cette particularité permet une polarisation des électrons de conduction en fonction de leur spin. Les semi-métaux Heusler, grâce à leur courant 100% polarisé en spin, peuvent être utilisés comme des injecteurs de spin dans des dispositifs tels que les mémoires magnétiques MRAM et les jonctions tunnel magnétiques [21]. De plus, la largeur de la bande interdite de ces alliages peut être ajustée entre 0 et 4 eV en modifiant la différence d'électronégativité des éléments constitutifs. Le magnétisme peut également être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou en effectuant un dopage électronique.

Par ailleurs, les défis actuels tels que la crise énergétique et la pollution de l'environnement ont conduit à une activité de recherche accrue dans le développement de nouveaux matériaux thermoélectriques de haute qualité. Outre leurs applications en spintronique, les alliages Heusler trouvent également des applications dans d'autres domaines tels que la supraconductivité [22] et les mémoires à forme magnétique [23].

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 113, 014304 (2013).
- [2] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, *J. Appl. Phys.* 114, 034901(2013).
- [3] Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien. Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 1903. 5: p. 219-232.
- [4] S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B* 54, 16470 (1996).
- [5]. Ritchie, L., et al., Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co<sub>2</sub>MnSi and NiMnSb. *Physical Review B*, 2003. 68(10): p. 104430.
- [6]. Nishino, Y., et al., Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe<sub>2</sub>VAI compound. *Physical review letters*, 1997. 79(10): p. 1909.
- [7] K. Seema, N. M. Umran, Ranjan Kumar, *J Supercond Nov Magn* (2015). DOI 10.1007/s10948-015-3271-7
- [8] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, *Phys. Rev. Lett*, 57, pp. 2442–2445(1986).
- [9] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, *Phys. Rev. Lett*, 64, pp. 2304–2308 (2004).
- [10] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. *Phys. Rev. Lett*, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [11]. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 2011. 39(1): p. 1-50.
- [12]. Casper, F., et al., Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2012. 27(6): p. 063001.
- [13]. Winterlik, J., et al., Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn<sub>2</sub>CoSn. *Physical Review B*, 2011. 83(17): p. 174448.
- [14] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, *J. Less-Common Met*, 116, pp. 271–278 (1986).
- [15] H. ABBASSA,« Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [16] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [17] 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).
- [18] J.Nusset M.Jansen, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 628, pp. 1152–1157 (2002).

- [19] 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).
- [20] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [21]. Felser, C., C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, HA Dürr, H.-J. Elmers, GH Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, SA Nepijko, A. Gloskovskii, G. Jakob, G. Schönhense, and W. Eberhardt, J. Phys.: Condens. Matter 15, 7019 (2003). J. Phys.: Condens. Matter, 2003. 15: p. 7019.
- [22]. Winterlik, J., J. Winterlik, GH Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, KL Holman, and RJ Cava, Phys. Rev. B 78, 184506 (2008). Phys. Rev. B, 2008. 78: p. 184506.
- [23]. Blum, C.G., et al., Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn<sub>2</sub>NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements. Applied Physics Letters, 2011. 98(25): p. 252501.



**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 poly électroniques 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,

$\psi$  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 entre deux, ou plus, configurations électroniques (corrélation 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  $\rho$ , ni comment déterminer  $\rho$  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  $\rho_0$  [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

## CHAPITRE II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL

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.

## CHAPITRE II : CONCEPTS ET METHODES DE CALCUL

L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$  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 de corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut  $\rho^\uparrow$  et spin bas  $\rho^\downarrow$  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 enchaque point, mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$ . L'énergie d'échange et 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  $\rho_{in}$  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  $\rho_{out}$  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  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante :

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

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

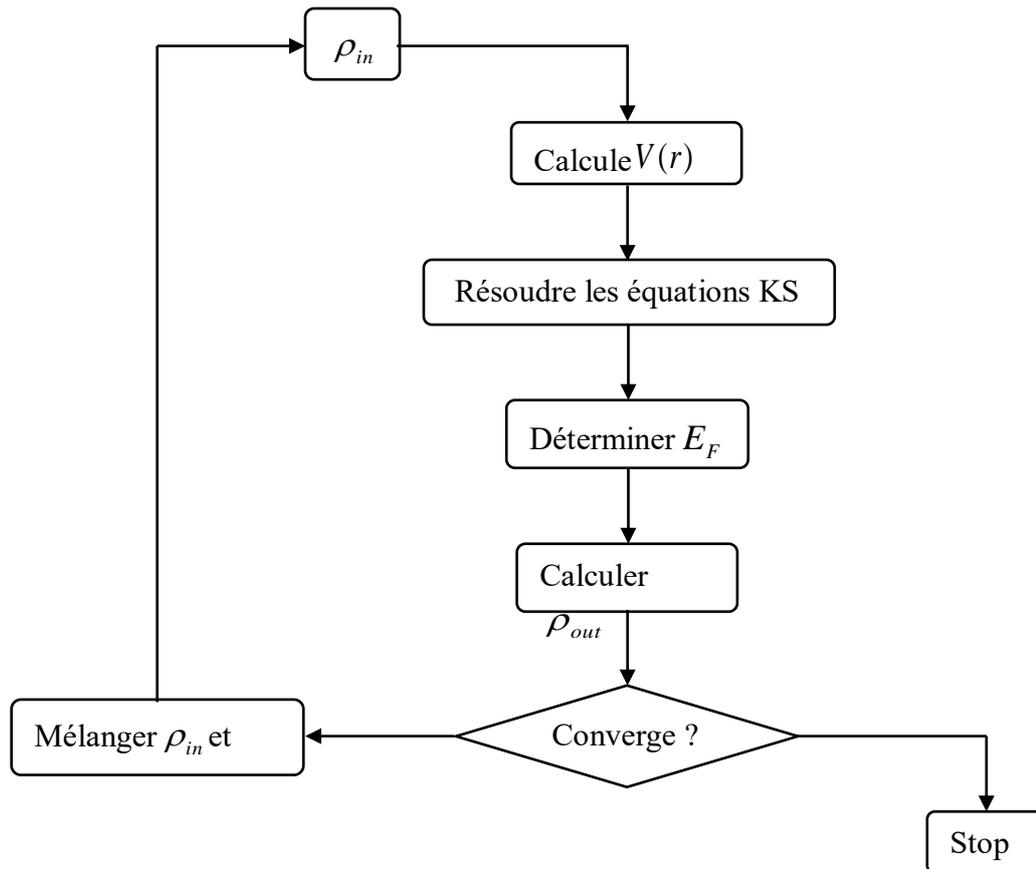


Fig II.1 Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## 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 nécessitent 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)

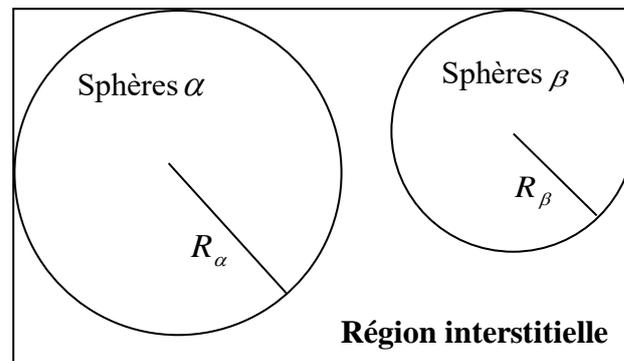
La méthode des ondes planes augmentées APW (Augmented Plane Wave) a été développée par Slater en 1937 [41]. Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale.

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  $R_a$ . 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 lesquelles 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  $\phi_I(r)$  :

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



**FigII.2** Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères  $\alpha$  et  $\beta$  de rayons « Muffin-Tin » (MT)  $R_{\alpha}$  et  $R_{\beta}$ , respectivement.

Où :

$R_{\alpha}, R_{\beta}$  : le rayon de la sphère *MT*  $\alpha$  et  $\beta$ .

$\Omega$  : 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.

$U_\ell^\alpha$  la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

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

$E_\ell$  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 :

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

$U_1$  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  $E_\ell$  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 :

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

$J_\ell$  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  $E_\ell$  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  $E_\ell$ . En conséquence, l'énergie  $E_\ell$  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  $E_\ell$ ,  $U_\ell(R_\alpha)$  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 continuées 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  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode APW, mais avec l'énergie  $E_\ell$  constante. Les fonctions de base sont alors données par :

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

$B_{\ell m}$  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  $U_\ell$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_\ell(r)$  et de l'énergie  $E_\ell$ .

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

$o((E - E_\ell)^2)$  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  $E_\ell$ , 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  $U_\ell$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_\ell$  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  $E_\ell$  [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  $E_\ell$  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  $\ell$  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 LAPWest 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  $E_\ell$  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  $E_\ell$  fixées :

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

- 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 :

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

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 ( $E_\ell$ )

Les fonctions  $U_\ell$  et  $\dot{U}_\ell$  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  $\ell$ , 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  $E_\ell$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_\ell$ .

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  $E_\ell$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_\ell$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $\ell$ .

### II.8.7 La résolution de l'équation de Poisson

La densité de charge est donnée par un développement sur les harmoniques de 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  $J_\ell$

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

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

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 :

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

$\ell$  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.

**KGEN** : 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.



### 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, *AttidellaAccademiaNazionale dei Lincei, Classe di ScienzeFisiche, MatematicheeNaturali, 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 :

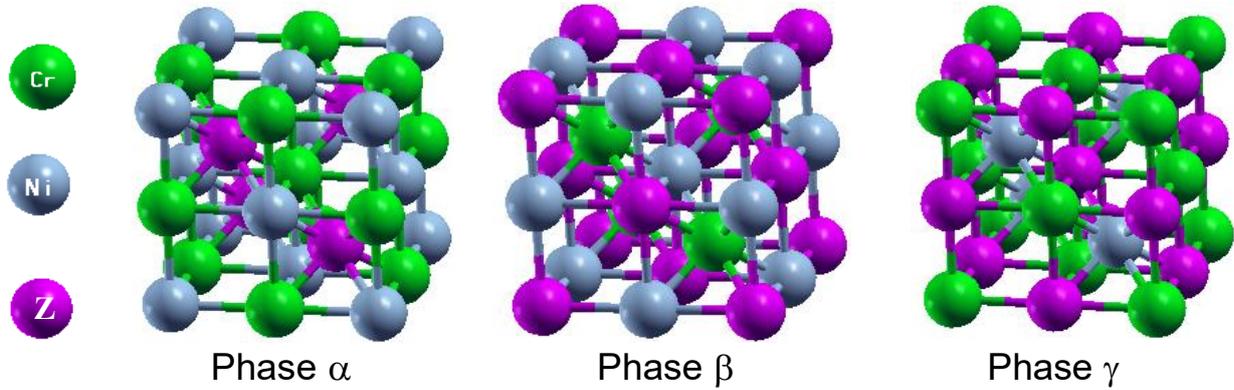
Dans ce chapitre, nous avons appliqué la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FP-LAPW) [1] implémentée dans le code Wien2K [2] dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3] pour étudier les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) 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 et les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique et le facteur de mérite de semi- Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) dans les trois phases (phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) en utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA) ) décrite par Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) [4]. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées à l'aide de la théorie semi-classique de Boltzmann telle que mise en œuvre dans le code BoltzTraP [6].

### III. 2. Détails de calcul

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des semi- Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) ont été calculées en utilisant les premiers principes de les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [7] implémentée dans le code WIEN2K [8] dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) [9, 10] a été utilisée pour pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Dans cette méthode, l'espace est divisé en sphères muffin-tin (MT) non superposées séparées par une région interstitielle. Le rayon muffin-tin ( $R_{MT}$ ) utilisé dans les calculs est de 2.2 a.u pour Cr et Ni et de 2.0 a.u pour Al et Si. La convergence de l'ensemble de base a été contrôlée par le paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{max} = 8$  où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon sphérique (MT) et  $K_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde de coupure dans l'espace réciproque (ou cut-off des ondes planes). Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères muffin-tin sont étendues jusqu'à  $l_{max} = 10$  tandis que la densité de charge de Fourier est étendue jusqu'à  $G_{max} = 12$  (a.u)<sup>-1</sup> [11]. Les calculs auto-cohérents sont convergés lorsque l'énergie totale du système est stable à  $10^{-4}$  Ry. Une grille de dimension  $12 \times 12 \times 12$  k-points, résultant en 72 k-points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin (2000 k-points dans la ZB), a été utilisée pour effectuer l'intégration sur la première zone de Brillouin, comme dans Monkhorst-Pack [12]. Ces paramètres ont assuré une bonne convergence de l'énergie totale. Dans nos calculs, nous avons traité la configuration électronique de chaque élément : Cr [Ar]  $3d^5 4s^1$ , Ni [Ar]  $3d^8 4s^2$ , Al [Ne]  $3s^2 3p^1$  et Si [Ne]  $3s^2 3p^2$ , respectivement.

### III. 3. Structure cristalline

La structure cristalline du Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) est présentée sur la figure III. 1, et les positions des atomes Cr, Ni,Al et Si pour le trois phases sont répertoriées dans le tableau 1.



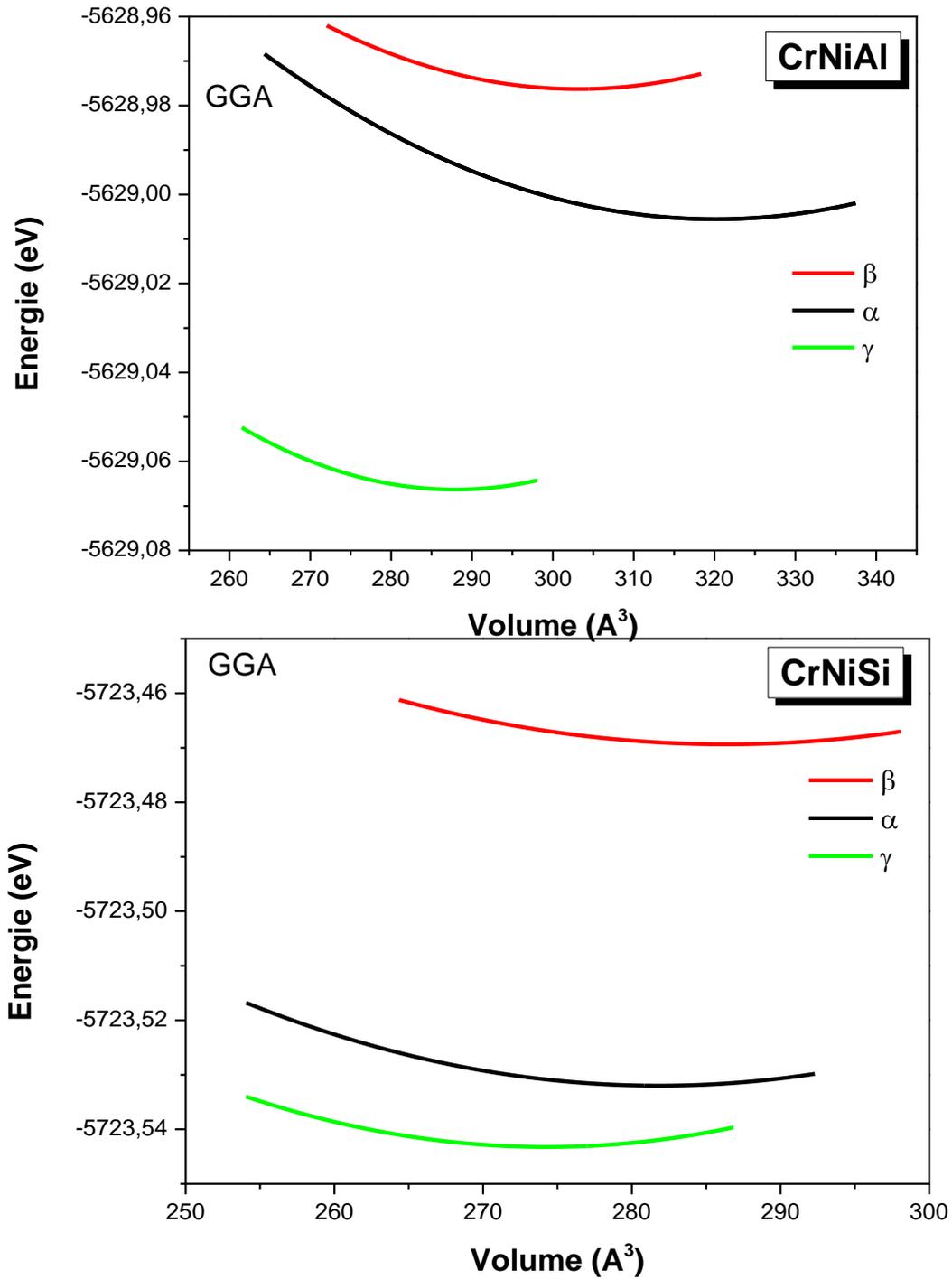
**Figure III. 1 :** Structure cristalline du Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

**Tableau III. 1 :** Les sites occupés par les atomes Cr, Ni et Z dans les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Le site 4d est vacant.

Compounds	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Z</i>
$\alpha$ phase	$4b(1/2, 1/2, 1/2)$	$4a(0, 0, 0)$	$4c(1/4, 1/4, 1/4)$
$\beta$ phase	$4c(1/4, 1/4, 1/4)$	$4b(1/2, 1/2, 1/2)$	$4a(0, 0, 0)$
$\gamma$ phase	$4a(0, 0, 0)$	$4c(1/4, 1/4, 1/4)$	$4b(1/2, 1/2, 1/2)$

### III.4. Propriétés structurales

Dans la première étape et afin de déterminer les paramètres de réseau d'équilibre, telles que le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et la dérivée du module de compressibilité ( $B'_0$ ) pour le semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si), nous effectuons une optimisation structurale en fonction du volume de maille unitaire pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) (voir Figure III. 2).



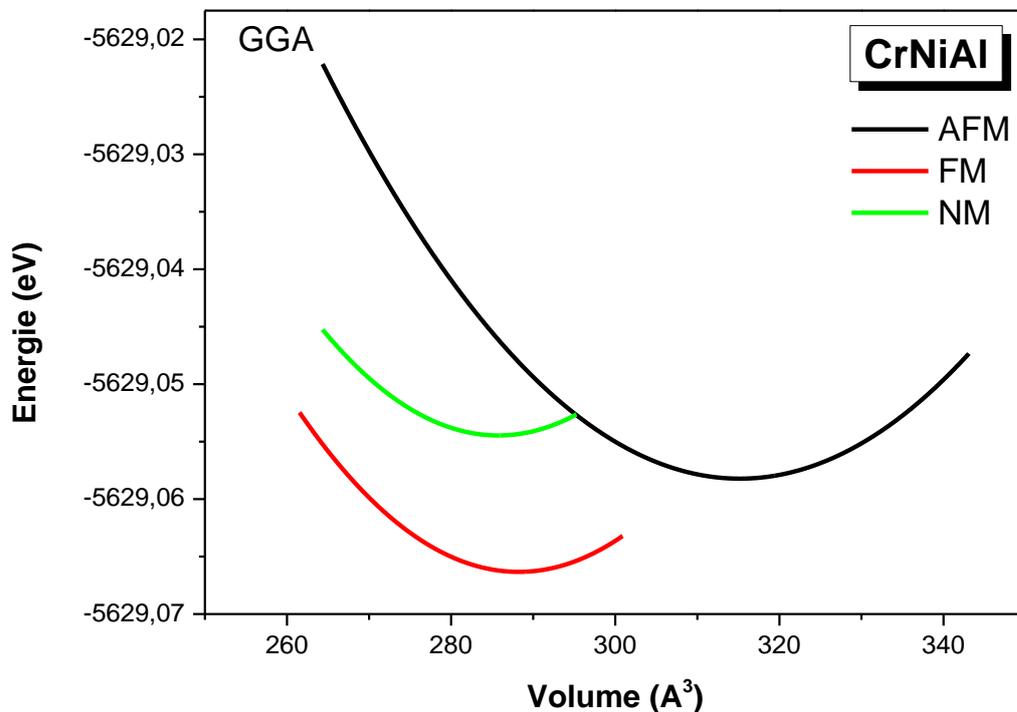
**Figure III. 2 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les phases cubiques  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$

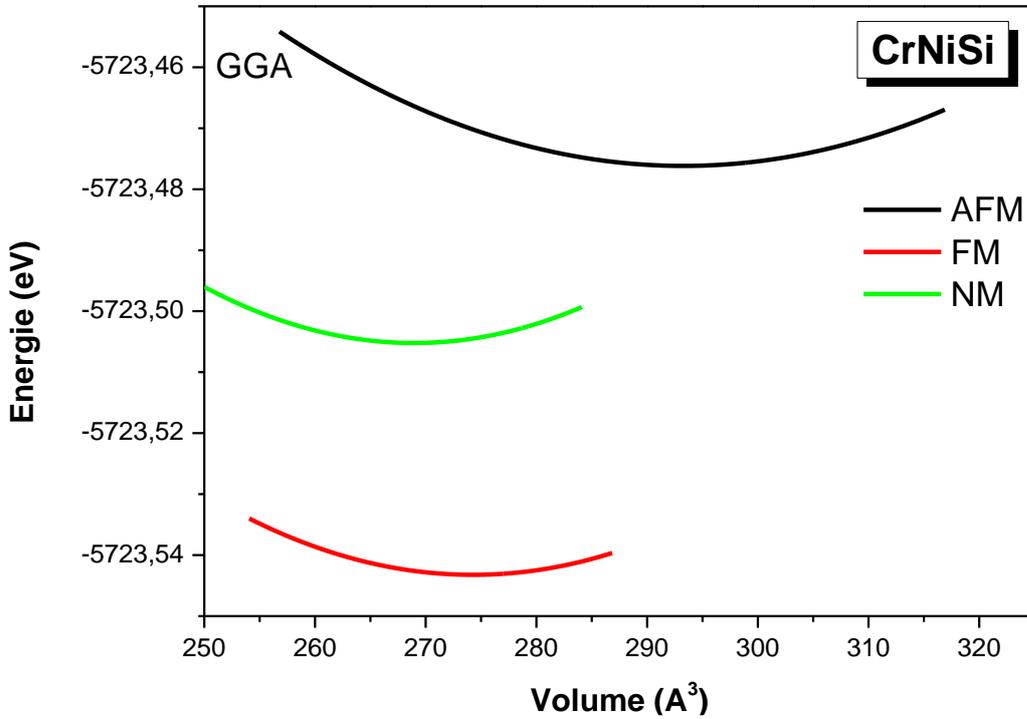
### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans une seconde étape, nous calculons l'énergie totale en fonction du volume par unité de formule pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) ; les résultats sont présentés sur la figure III.3. Les valeurs des énergies totales par rapport aux volumes de cellule unitaire sont ajustées à l'équation d'états empirique de Birch-Murnaghan (EOS) [13,14] définie par :

$$E_T(V) = \frac{B_0 \cdot V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} + 1 \right] + E_0 + \frac{B_0 \cdot V_0}{B'_0 - 1} \quad (\text{III.1})$$

Où  $E_0$  est l'énergie totale minimale,  $V_0$  est le volume de la cellule unitaire,  $B_0$  est le module de compressibilité à pression nulle et  $B'_0$  est la dérivée du module de compressibilité avec la pression. Nos résultats montrent que la phase  $\gamma$  pour les deux composés étudiés est la plus stable et indiquent que toutes les phases ont des énergies plus faibles à l'état ferromagnétique. Par conséquent, l'état FM est plus favorable pour ces composés.





**Figure III. 3 :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les états ferromagnétique (FM), antiferromagnétique (AFM) et non magnétique (NM) pour Semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour le phase  $\gamma$  cubique.

Nous calculons également la différence d'énergie entre l'état ferromagnétique et l'état antiferromagnétique  $E_{AFM} - E_{FM}$  et constatons qu'elle a une valeur positive, ce qui confirme nos découvertes précédentes. Les résultats calculés pour les paramètres structuraux sont donnés dans le tableau III. 2.

**Tableau III.2.** Valeurs calculées du paramètre de réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  sa dérivée  $B'_0$ , l'énergie de gap  $E_g$  et la différence d'énergie  $E_{AFM} - E_{FM}$  entre l'état antiferromagnétique (AFM) et l'état ferromagnétique (FM) pour semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) pour les phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  ainsi que l'énergie de formation  $\Delta H$  (Ry).

phase	Compounds	$a_0$	$B_0$	$B'_0$	$E_g$	$E_{AFM} - E_{FM}$	$\Delta H$
$\alpha$ phase	CrNiAl	5.75	82.21	3.48	-	-	
	CrNiSi	5.50	136.19	4.45	-	-	
$\beta$ phase	CrNiAl	5.63	115.91	4.50	-	-	
	CrNiSi	5.49	152.04	4.98	-	-	
$\gamma$ phase	CrNiAl	5.54	142.76	4.51	0.34	0.009	-0.40
	CrNiSi	5.45	170.34	3.69	0.88	0.070	-0.45

Afin de vérifier la stabilité et la des composés proposés, nous calculons l'énergie de formation par atome à température nulle en appliquant la relation suivante [15] :

$$\Delta H = E_{formation}^{CrNiZ} = E_{total}^{CrNiZ} - (2E_{Bulk}^{Cr} + E_{Bulk}^{Ni} + E_{Bulk}^Z) \quad (III.2)$$

où  $E_{total}^{CrNiZ}$  est l'énergie totale de l'état fondamental des composés CrNiZ de la maille élémentaire,  $E_{Bulk}^{Cr}$ ,  $E_{Bulk}^{Ni}$  et  $E_{Bulk}^Z$  sont les énergies totales de l'état fondamental des atomes Cr, Ni et Z (Z = Al et Si).

Les valeurs négatives obtenues pour l'énergie de formation (voir tableau III. 2) de chaque composé confirment la stabilité des alliages dans leurs structures demi-heusler ce qui implique que les composés ne se décomposent pas spontanément en d'autres phases binaires ou élémentaires [16–19] et qu'ils peuvent être synthétisé expérimentalement [20].

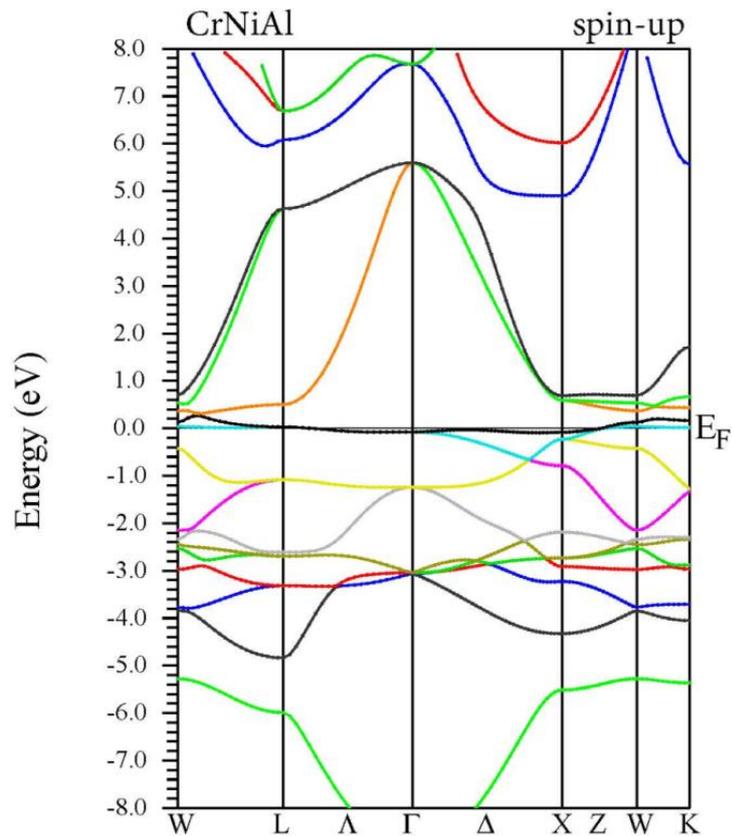
### III. 5. Propriétés électroniques

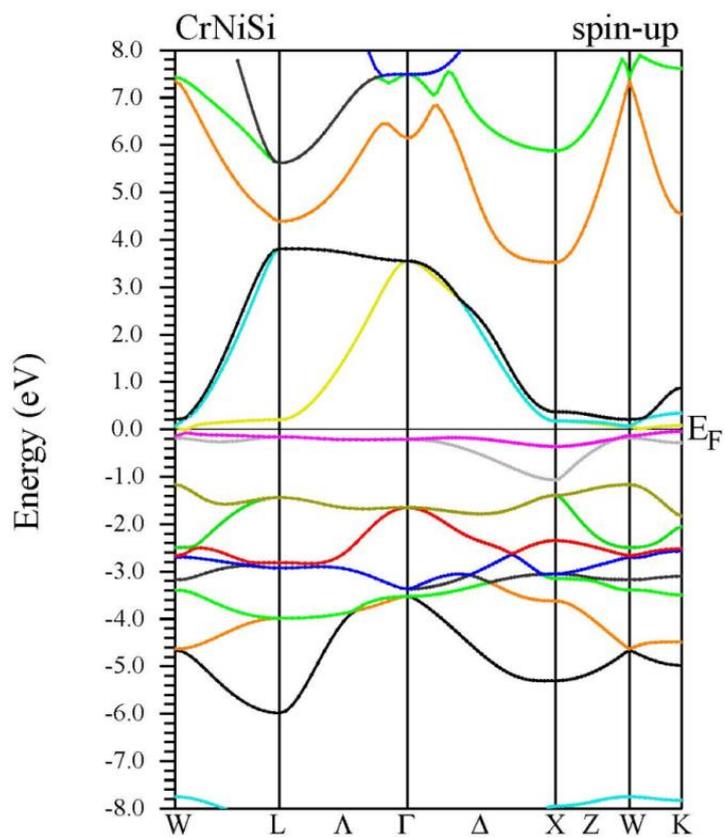
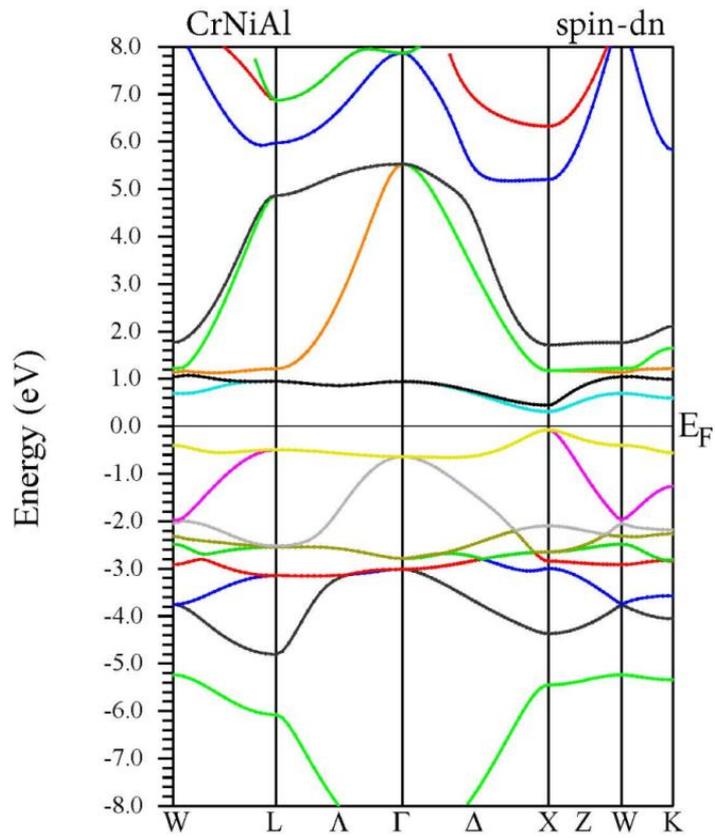
#### III. 5. 1. Structures de bandes d'énergie

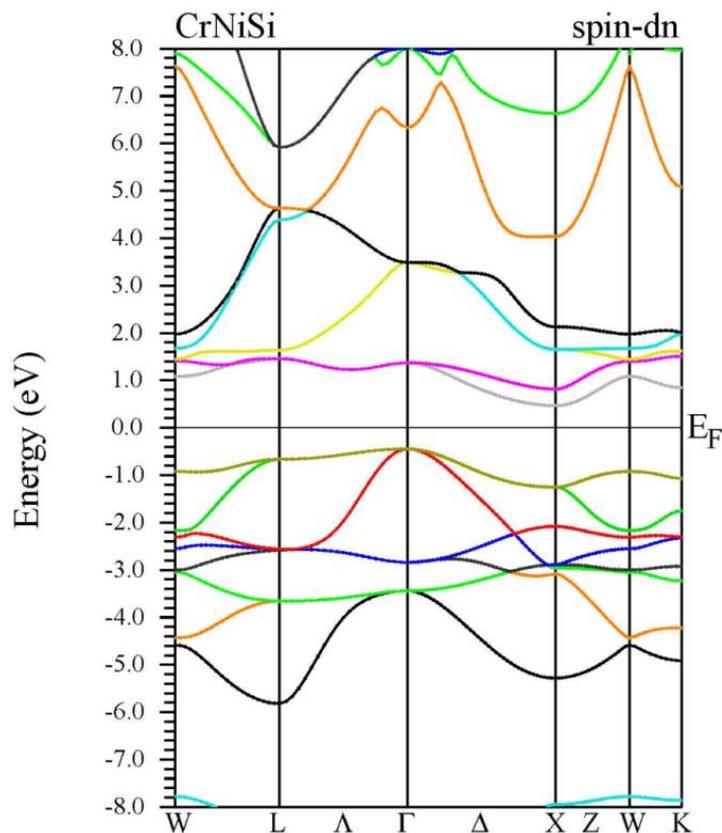
Les structures de bande polarisées calculées des semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) ont été étudiées pour la phase  $\gamma$  à l'état ferromagnétique (FM) illustrée à la Figure III.4. D'après la figure III. 4, nous notons que la bande de spin majoritaire (spin up) a un caractère métallique

### CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

tandis que la bande de spin minoritaire (spin down) présente un comportement semi-conducteur. Dans le canal de spin minoritaire, le composite CrNiSi présente une bande interdite indirecte ( $\Gamma \rightarrow X$ ) de 0,88 eV, où le maximum de la bande de valence est situé au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est situé au point X de la haute symétrie du Région de Brillouin. Pour CrNiAl, nous observons une bande interdite directe ( $X \rightarrow X$ ) de 0,88 eV. Cela signifie que CrNiAl est un candidat potentiel pour une application optoélectronique.



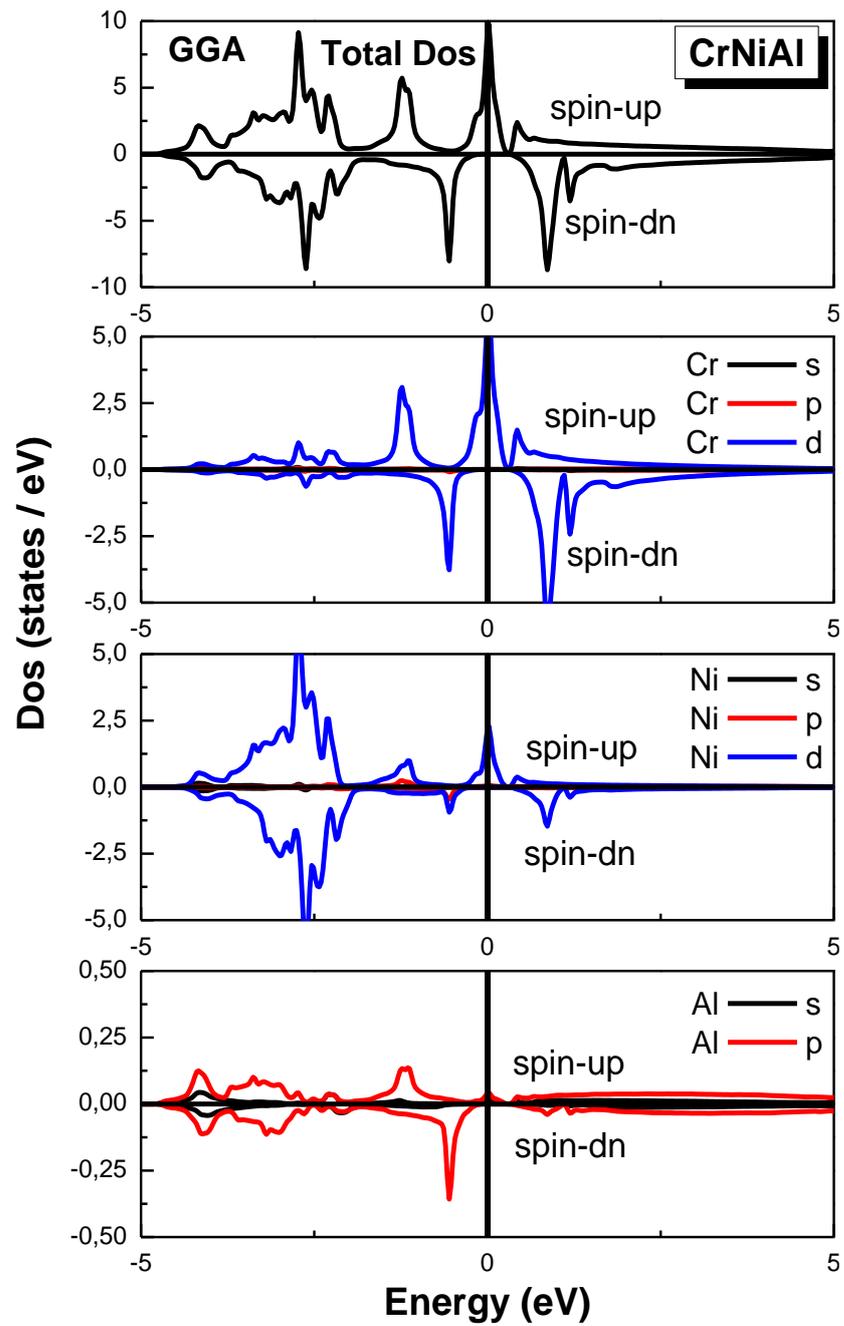


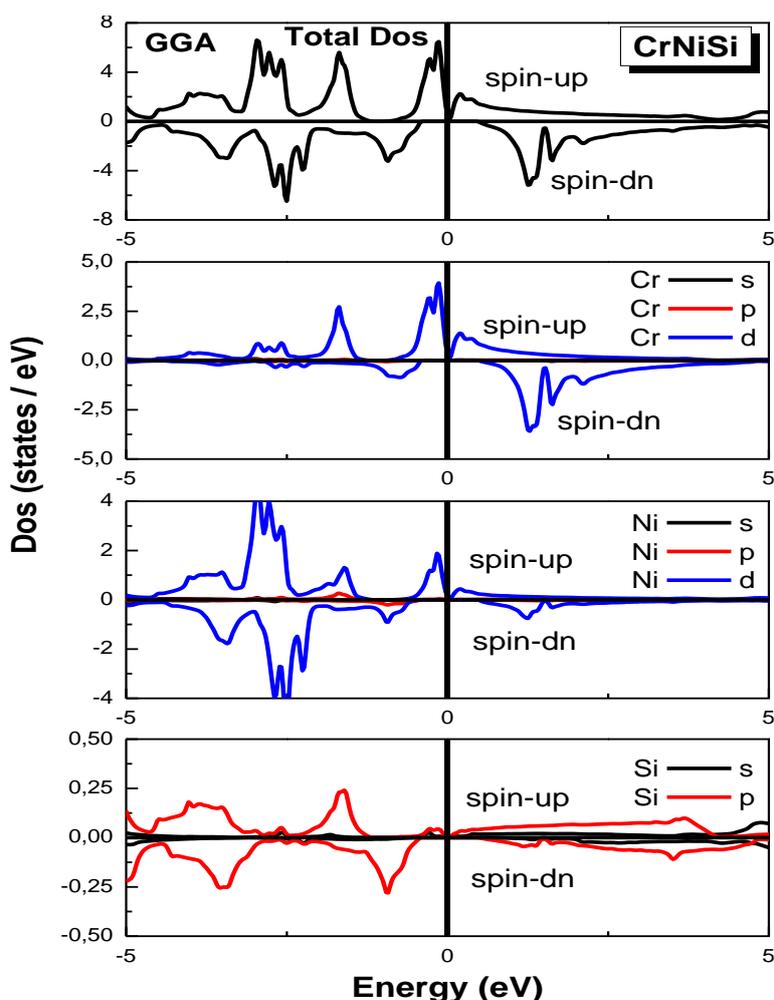


**Figure III.4 :** Structure de bande du semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) pour la phase  $\gamma$  au paramètre de réseau d'équilibre en utilisant l'approximation PBE-GGA.

### III.5.2. Densité d'états

Pour étudier les distributions électroniques des différents états, nous utilisons l'approximation PBE-GGA pour calculer la densité totale (TDOS) et la densité partielle (PDOS) des états des composés semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) à leur constante de réseau d'équilibre. Nous montrons les résultats sur la figure III. 5. Les états de valence électronique de ces composés sont les suivants : 3d pour Cr et Ni et 3p pour Si. Les courbes du PDOS montrent que les pics observés autour du niveau de Fermi sont principalement dus à la forte hybridation entre Cr (3d) et Ni (3d) pour le spin majoritaire et sont principalement dus à Cr (3d) avec un faible impact de Ni (3d) pour le spin minoritaire. Les deux composés présentent un comportement demi-métallique avec un spin majoritaire conducteur et minoritaire isolant. Cette propriété rend ces composés adaptés aux applications de spintronic.





**Figure III. 5 :** Densités totale (TDOS) et partielle (PDOS) des semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et Si) pour la phase  $\gamma$  en utilisant l'approximation GGA.

### III.6. Propriétés magnétiques :

Nous calculons le moment magnétique total et interstitiel pour le semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et Si) pour chaque site; les résultats obtenus sont listés dans le tableau III. 3. Le moment magnétique total  $M_t$  varie linéairement avec le nombre d'électrons de valence  $Z_t$ , tel que  $M_t = Z_t - 24$  pour les alliages Heusler (Full-Heusler) et  $M_t = Z_t - 18$  pour les alliages semi-Heusler (Half-Heusler) [21]. Nous obtenons respectivement  $1,0 \mu\text{B}$ ,  $2,0 \mu\text{B}$  pour CrNiAl et CrNiSi. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que CrNiAl et CrNiSi sont faiblement magnétiques. Les valeurs entières obtenues pour le moment magnétique total des deux composés confirment leurs comportements demi-métalliques. D'après les résultats répertoriés dans le tableau III. 3, nous observons que le moment magnétique est principalement localisé sur l'atome de chrome (Cr) en raison de la grande division d'échange des états Cr-3d et que le moment magnétique total pour les deux semi-Heusler étudiés s'accordent bien avec la règle de Slater Pauling [22].

Nous pouvons également voir que les atomes Al et Si ont un moment magnétique local négligeable.

**Tableau 3 :** Moment magnétique total et partiel en  $\mu\text{B}$  pour les composés  $\text{CrNiZ}$  ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) à leur volume d'équilibre pour la phase  $\gamma$ .

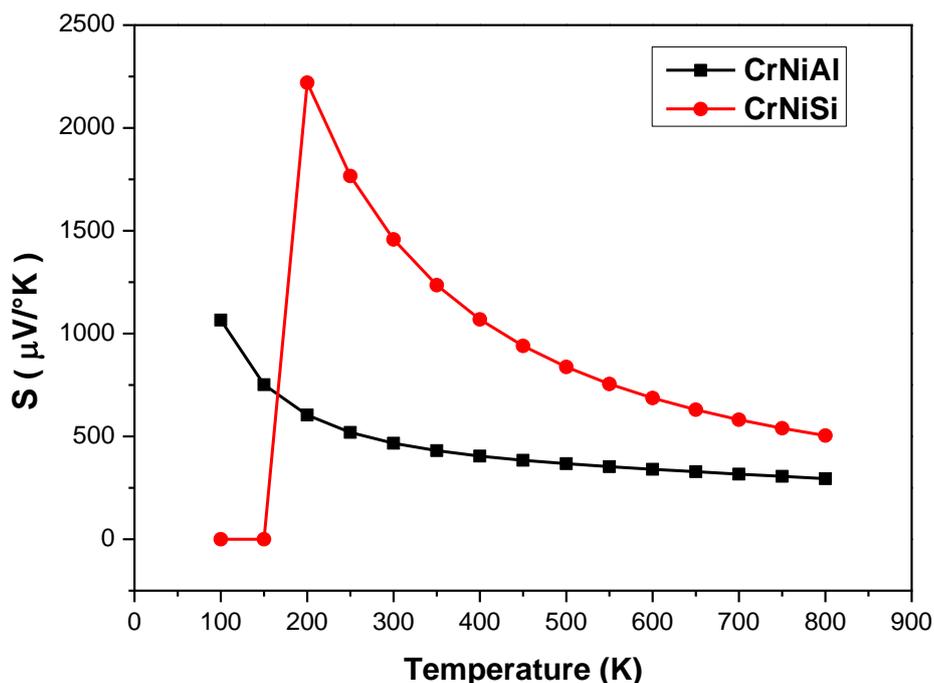
Compounds	$\mu_{tot}$	$\mu_{int}$	$\mu_{Cr}$	$\mu_{Ni}$	$\mu_Z$
CrNiAl	0.9958	-0.058	1.10	-0.002	-0.05
CrNiSi	2.00	0.05935	1.91533	0.12121	-0.08873

### III.7. Propriétés thermoélectriques :

Dans cette section, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques du matériau semi-Heulser  $\text{CrNiZ}$  ( $Z=\text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) uniquement en spin minoritaire (spin down), qui contient un gap contrairement au spin majoritaire (spin up) qui représente un caractère métallique. Pour cela, nous avons calculé le coefficient de Seebeck ( $S$ ), la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ) ( $\tau$  est le temps de relaxation) et le facteur de mérite ( $ZT$ ) en fonction de la température représenté sur les III.5, III.6, III.7 et III.8. Pour obtenir ces propriétés thermoélectriques (TE), l'approche semi-classique de la théorie de Boltzmann [23, 24] a été utilisée sous constante de temps de relaxation.

#### III.7. 1 Le coefficient de Seebeck ( $S$ )

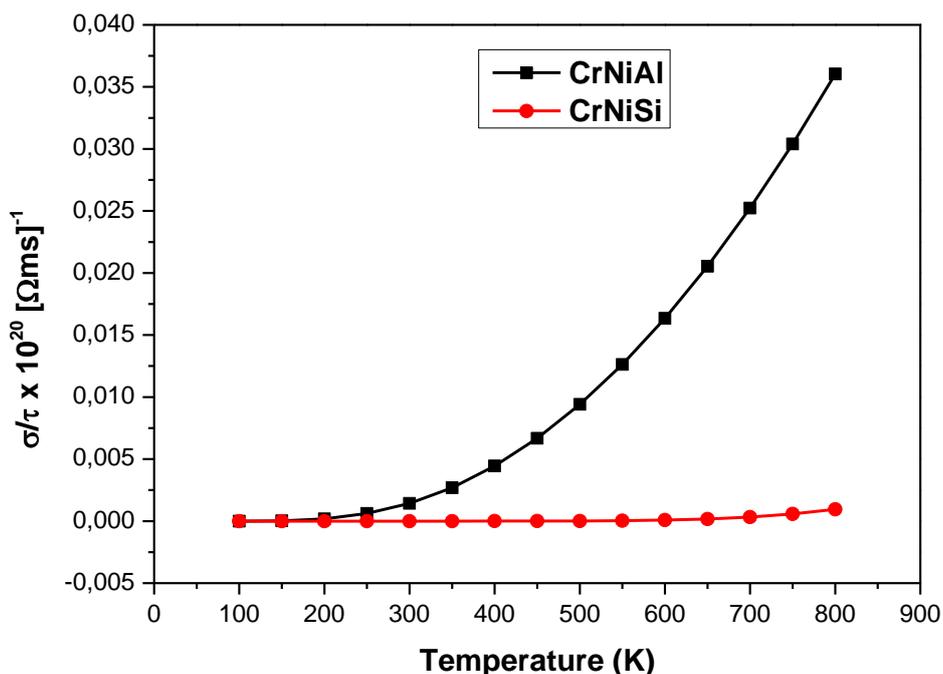
Le coefficient Seebeck ( $S$ ) comme le montre la figure III.5 est un descripteur majeur de la thermo-puissance, c'est-à-dire la capacité à produire des potentiels électriques par rapport à la température. Selon la figures III.5, le coefficient Seebeck ( $S$ ) est diminué avec l'augmentation de la température, il est positif dans toute la gamme de température, confirmant la présence de porteurs de charge de type P. Ces matériaux 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  $466.67 \mu\text{V} / \text{K}$  et  $1458.1766 \mu / \text{K}$  pour  $\text{CrNiAl}$  et  $\text{CrNiSi}$ , respectivement.



**Figure III. 6 :** Coefficient de Seebeck en fonction de la température des semi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si).

### III.7. 2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est une grandeur physique qui décrit dans quelle mesure un matériau conduit le courant électrique. Elle détermine si une substance convient comme isolant ou comme semi-conducteur. Elle est également utilisée pour identifier la nature des matériaux. La figure III. 6, montre la variation de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour les deux matériaux. Il ressort clairement, que la conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à  $0.0094 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})^{-1}$  et  $0.00012 \times 10^{20} (\Omega \text{ m s})$  à 500 K pour CrNiAl et CrNiSi, respectivement. Ensuite, dans ce sens ces alliages indiquent 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. 8 :** La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si).

### III.7. 3 Conductivité thermique

En sciences physiques, la conductivité thermique d'un matériau est définie comme une grandeur physique qui caractérise sa capacité à diffuser la chaleur dans les milieux sans déplacement microscopique du matériau. La figure III. 7 représente la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $\kappa_e/\tau$ ) en fonction de la température pour les demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si). 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  $\kappa_e$  représente la partie électronique (les électrons et les trous qui transfèrent la chaleur) tandis que  $\kappa_l$  représente la partie des vibrations du réseau (la contribution des phonons), le code BoltzTraP ne calcule que la partie électronique  $\kappa_e$ . On peut voir que la conductivité thermique d'un électron augmente de façon exponentielle. Par conséquent, nous pouvons dire que la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ) augmente avec l'augmentation de la température.

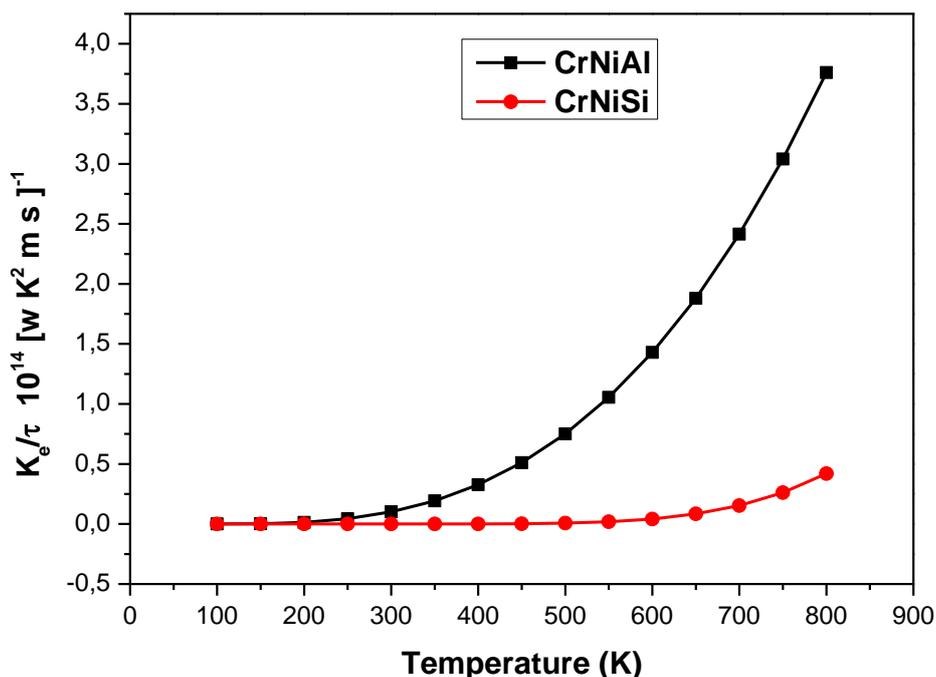


Figure III. 7 : La variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour les demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si).

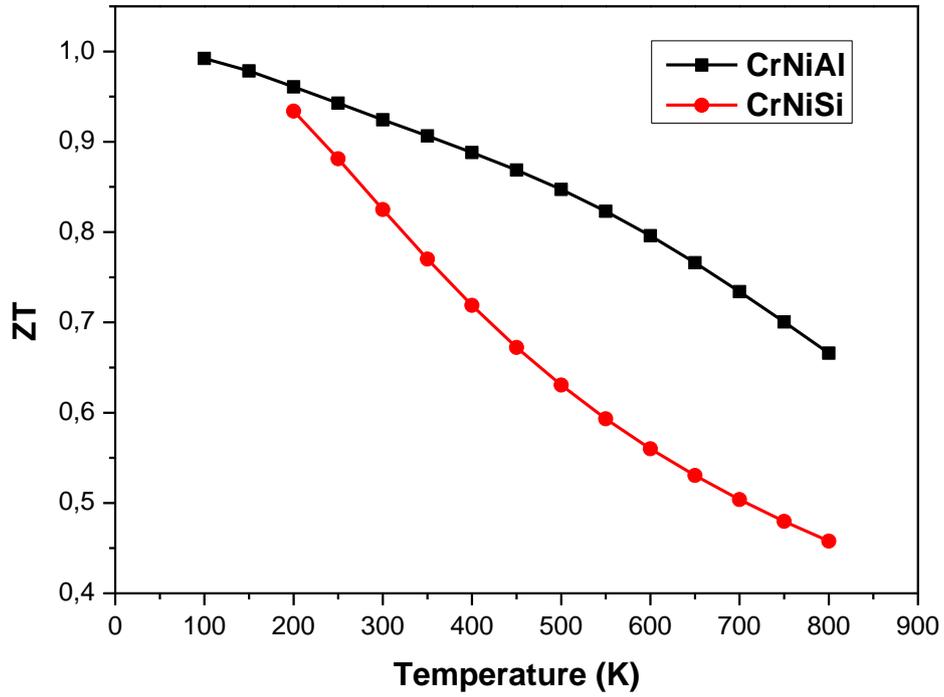
### III.7. 4 Facteur de mérite :

Le facteur de mérite sans dimension ( $ZT$ ) est le paramètre de transport thermique le plus important qui peut être utilisé pour déterminer l'efficacité thermique des matériaux,  $ZT$  est directement proportionnel au coefficient de Seebeck élevé et aux niveaux de conductivité électrique, alors qu'il est inversement proportionnel aux niveaux de conductivité thermique, qu'il est donné par l'équation [27-31] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k_e + k_l} \quad (III.3)$$

Où :  $S$  désigne le coefficient Seebeck,  $\sigma$  la conductivité électrique,  $T$  la température absolue et  $K$  la conductivité thermique. Pour d'excellentes applications thermoélectriques, les matériaux doivent avoir une valeur  $ZT$  égale à l'unité [32]. La Figure III. 8 montre la variation du facteur de mérite en fonction de la température des demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si). Nous notons que  $ZT$  diminue de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Il atteint la valeur la plus élevée de 0,99 et 0,94 à basse température (100 K) pour CrNiAl et CrNiSi, respectivement. Finalement, nous pouvons conclure que les des demi-Heusler CrNiZ (Z = Al et Si) 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. 9 :** La variation du facteur de mérite en fonction de la température des demi-Heusler  $\text{CrNiZ}$  ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ).

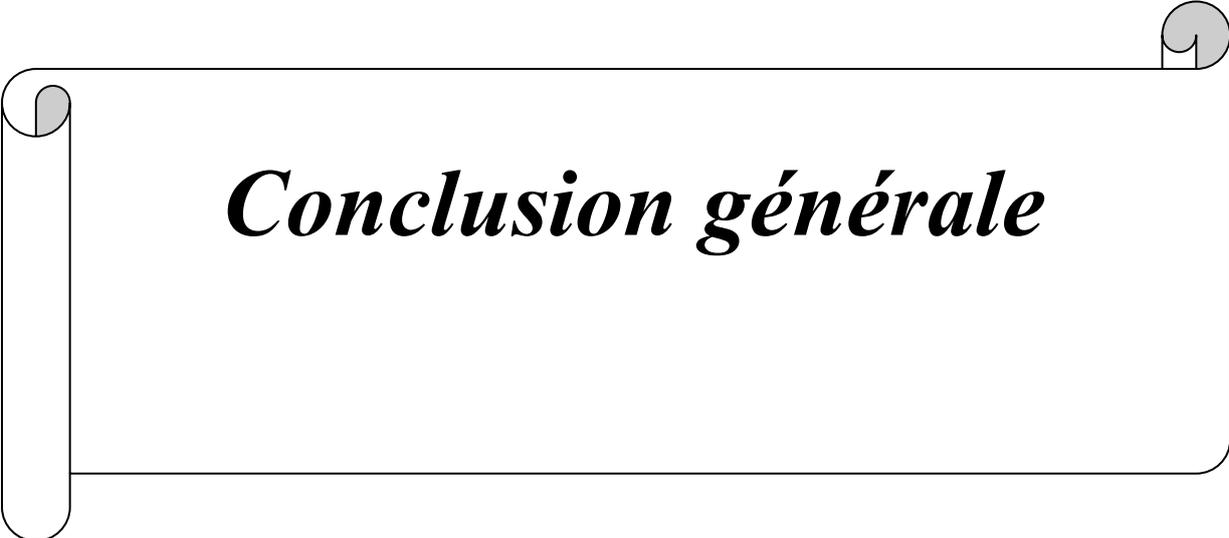
### III.8. Conclusion

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) 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). Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) pour déterminer le Potentiel d'échange et de corrélation. A partir des propriétés structurales, nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée et l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Nous avons trouvé que les deux composés sont les plus stables dans la phase  $\gamma$  et ont un état ferromagnétique à des constantes de réseau optimisées. De plus, nous avons calculé les propriétés électroniques ces deux semi-Heusler et montré que tous les composés ont des caractères demi-métalliques avec un moment magnétique entier. Enfin, nous avons examiné les propriétés thermoélectriques 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 le semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) peut être considéré comme une source d'énergie à basse température pour produire de l'électricité et pourrait également être applicable pour des applications spintroniques.

### REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [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] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67, [https://doi.org/ 10.1016/j.cpc.2006.03.007](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007).
- [7] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 1994.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit Wien, Austria, 2001, ISBN:3-9501031-1-2.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
- [10] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [11] G. Pagare, S.S. Chouhan, P. Soni, S.P. Sanyal, M. Rajagopalan, Solid Stat Sci. 18 (2013) 141–148.
- [12] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [13] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
- [14] F. D. Murnaghan. Acad. Sci. **30**, 244 (1944).
- [15] N. Karimian and F. Ahmadian, Solid States Comm. **223**, 60 (2015).
- [16] H. Rozale, M. Khetir, A. Amar, A. Lakdja, A. Sayede and O. Benhelal, Supperlattices and Microstructures **74**, 146 (2014).
- [17] X. P. Wei, Y. L. Zhang, Y. D. Chu, X. W. Sun, T. Sun, P. Guo and J. B. Deng, J. of Physics and Chemistry of Solids **82**, 28 (2015).
- [18] G. Hautier, S. P. Ong, A. Jain, C. J. Moore and G. Ceder, Phycical Review B **85**, 155208 (2012).
- [19] S. Berri, M. Ibrir, D. Maouche and M. Attallah, Computational Condensed Matter **1**, 26

- (2014).
- [20] S. Ohta, T. Kumada, T. Fukushima, S. Matsuyama and K. Sugiyama, *J. Magn. Magn. Mater* **139**, 292 (1995).
- [21] I Galanakis, Ph Mavropoulos and P H Dederichs. *Journal of Physical D: Applied Physics*, Volume 39, Number 5 (2006)
- [22] J.C. Slater, *J. Phys. Chem.* 41 (1964) 3199.
- [23] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [24] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140.
- [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.
- [27] J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616.
- [28] A.D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, G.J. Snyder, *Mater. Today* 14 (2011) 526.
- [29] S. Yousuf, D.C. Gupta, *Mat. Chem. Physics* 192 (2017) 33.
- [30] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [31] G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140.
- [32] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotani, T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 3218–3221.



# ***Conclusion générale***

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel total (FP-LAPW) basée sur le DFT au sein de l'approximation du gradient généralisée GGA. A partir des propriétés structurales, nous avons calculé les constantes de réseau d'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée et l'énergie totale en fonction du volume pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Les résultats obtenus de notre étude peuvent être résumés comme suit :

✓ Propriétés structurales :

L'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. D'après les calculs nos composés sont stables dans la phase  $\gamma$  à l'état ferromagnétique, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que le paramètre de réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B_0$ ) et la dérivée du module de compressibilité ( $B'_0$ ). Pour examiner la stabilité structurale des alliages Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti}$  et  $\text{Fe}$ ), 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.

✓ Propriétés électroniques :

L'analyse de la structure de bande électronique montre que ces matériaux sont des caractères demi-métalliques de sorte qu'il se comporte comme un métal pour le spin majoritaire et un semi-conducteur pour le spin minoritaire, avec des polarisations en spin égales à 100%. L'analyse de la densité totale (TDOS) et la densité partielle (PDOS) indique des fortes hybridations entre les orbitales 3d de Co et Ni.

✓ Propriétés magnétiques :

Le moment magnétique total calculé pour les semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ), est un nombre entier, égale à 1,0  $\mu\text{B}$  et 2,0  $\mu\text{B}$  pour CrNiAl et CrNiSi qui est en bon accord avec la règle de Slater – Pauling. Les valeurs entières des deux composés confirment leurs comportements demi-métalliques. Les propriétés électroniques et magnétiques obtenues à l'essai que ces composés peuvent être applicables pour la technologie spintronique.

✓ Propriétés thermoélectriques

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 semi-Heusler CrNiZ ( $Z = \text{Al}$  et  $\text{Si}$ ) qui sont essentiellement des matériaux demi-métalliques. Un bon

## Conclusion générale

---

matériau thermoélectrique présentera un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante, une conductivité thermique faible et  $ZT$  est proche de l'unité ou supérieure à l'unité, Et c'est ce que nous avons trouvé dans nos calculs.