



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../IP/2020

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

**Filière : Industries pétrochimiques**

**Option: Génie pétrochimique**

### Thème

**Investigation théorique des propriétés structurales,  
magnétiques et thermoélectriques des alliages heusler**

Présenté par

1-Belghazi Abdelkader

Soutenu le ... /06/ 2020 devant le jury composé de :

|              |               |     |                          |
|--------------|---------------|-----|--------------------------|
| Président :  | MEKIBES Zohra | MAA | Université de Mostaganem |
| Examineur :  | MAHREZ Nouria | MCB | Université de Mostaganem |
| Rapporteur : | CHERID Samira | MCA | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2019/2020

# Remerciements

Nous aimerons tout d'abord remercier notre directeur de mémoire, docteur S. CHERID maître de Conférences à l'université de Mostaganem, pour nous avoir guidés dans notre travail de recherche. Son soutien, ses connaissances techniques et théoriques, à grande disponibilité ont fait le succès de ce travail.

Nous remercions docteur Z. MEKIBES, maître de Conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir assuré la présidence du jury. Nos vifs remerciements s'adressent au docteur N. MAHREZ maître de Conférences à l'université de Mostaganem, d'être l'examinatrice de ce travail.

Sans oublier tous nos Enseignants Et toute la promotion M2 Génie Pétrochimique 2019-2020 On Vous remercie tous pour cette incroyable année Et Un grand merci à tous ce qui nous a aidés de près ou de loin.

## Résumé :

Dans notre étude on a porté un intérêt au matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  comme alliages Full-Heusler en se basant sur le code wien2k qui fonctionne sous une plateforme UNIX, il est écrit en Fortran et composé de plusieurs programmes liés par des scripts c-shell plus une interface graphique appelée Wien2web pour faciliter la manipulation. Le wien2k permet de calculer différents propriétés : structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques thermodynamiques et etc.... Notre matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  est stables dans la phase FM type 2, et se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. Pour les propriétés

électroniques, la structure de bande du  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , montre la présence d'un gap indirect pour le spin bas où le minimum de la bande de conduction est situé au point gamma et le maximum de la bande de valence est situé au point X avec une valeur de gap égale à 0.4631 eV pour la GGA, et 1.4339 eV pour l'mBJ. Cependant, pour le spin haut un chevauchement de band au niveau de Fermi est observé. En conséquence, le spin bas possède un caractère semi-conducteur et le spin haut possède un caractère métallique. Le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. La génération de puissance thermoélectrique (P) augmente avec la température donc notre matériau donne de bons résultats pour une application thermoélectrique.

**Mots clés :** Alliage Heusler, DFT, conductivité, moment magnétique, approximation GGA.

### **Abstract :**

In our study we took an interest in the  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  material as Full-Heusler alloys based on the wien2k code which works on a UNIX platform, it is written in Fortran and composed of several programs linked by c-shell scripts plus an interface graphic called Wien2web for easy handling. The wien2k allows to calculate different properties: structural, elastic, electronic, magnetic, thermodynamic optics and etc.... Our  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  material is stable in the FM type 2 phase, and behaves as semi-metallic significantly with temperature. For the electronic properties, the band structure of  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , shows the presence of an indirect gap for the low spin where the minimum of the conduction band is located at the gamma point and the maximum of the valence band is located at the point X with a gap value equal to 0.4631 eV for the GGA, and 1.4339 eV for the mBJ. However, for the high spin a band overlap at the Fermi level is observed. Consequently, the low spin has a semiconductor character and the high spin has a metallic character. The compound  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  has potential applications in the thermoelectric industry. The generation of thermoelectric power (P) increases with temperature therefore our material gives good results for a thermoelectric application.

**Key words:** Heusler alloy, DFT, conductivity, magnetic moment, GGA approximation.

## **LISTE DES FIGURES**

### **CHAPITRE I : *Le magnétisme et les alliages d'Heusler***

**Figure I.1.** Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  .....06

**Figure I.2.** Configurations magnétiques .....06

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.3.</b> Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau..... | 09 |
| <b>Figure I.4.</b> Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blend et Semi-Heusler.....                                                                                                                  | 10 |
| <b>Figure I.5.</b> Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.....                                                                                                                                                   | 11 |
| <b>Figure I.6.</b> : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.....                                                                    | 12 |
| <b>Figure I.7.</b> Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques .....                                                                                                                 | 13 |

## CHAPITRE II : *Formalise et méthodes de calculs*

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure II.1.</b> Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.....                                          | 28 |
| <b>Figure II.2</b> Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».....       | 31 |
| <b>Figure II.3.</b> Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.....                                                                         | 35 |
| <b>Figure II.4.</b> Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes..... | 37 |

## CHAPITRE III : *Résultats et discussions*

|                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.1.</b> Structure cristalline de $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .....                                                                        | 44 |
| <b>Figure III.2.</b> Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume du composé $\text{HfNiSn}$ .....                                      | 45 |
| <b>Figure III.3.</b> Structure de bandes pour $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .....                                                                        | 47 |
| <b>Figure III.4.</b> Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.....                                                                  | 48 |
| <b>Figure III.5.</b> Variation de conductivité électronique $\sigma$ par temps de relaxation $\tau$ en fonction de la variation de température..... | 49 |
| <b>Figure III.6.</b> Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation $\tau$ en fonction de la variation de température.....        | 50 |

# TABLE DES MATIÈRES

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Introduction Générale..... | 01 |
|----------------------------|----|

## **Chapitre I : *Le magnétisme et les alliages d'Heusler***

|              |                                                           |           |
|--------------|-----------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I. 1.</b> | <b>Introduction.....</b>                                  | <b>04</b> |
| <b>I. 2.</b> | <b>Rappel sur les différents types de magnétisme.....</b> | <b>04</b> |
| <b>I.2.1</b> | Le diamagnétisme.....                                     | 05        |
| <b>I.2.2</b> | Le paramagnétisme.....                                    | 05        |
| <b>I.2.3</b> | Le ferromagnétisme.....                                   | 05        |
| <b>I.2.4</b> | Le ferrimagnétisme.....                                   | 06        |
| <b>I.2.5</b> | L'antiferromagnétisme.....                                | 07        |
| <b>I. 3.</b> | <b>Définition d'un alliage.....</b>                       | <b>07</b> |
| <b>I. 4.</b> | <b>Classification des alliages semi-conducteurs.....</b>  | <b>07</b> |
| <b>I.4.a</b> | Alliage binaire.....                                      | 08        |
| <b>I.4.b</b> | Alliage ternaire .....                                    | 08        |
| <b>I.4.c</b> | Alliage quaternaire.....                                  | 08        |
| <b>I. 5.</b> | <b>Généralité sur les alliages heusler.....</b>           | <b>08</b> |
| <b>I.5.1</b> | Alliage semi heusler XYZ (half-heusler).....              | 09        |
| <b>I.5.2</b> | Alliage heusler complets $X_2YZ$ (full-heusler).....      | 10        |
| <b>I.5.3</b> | Composés Heusler Quaternaires.....                        | 12        |
| <b>I. 6.</b> | <b>Demi-métallicité des alliages heusler.....</b>         | <b>12</b> |
| <b>I. 7.</b> | <b>Les applications.....</b>                              | <b>13</b> |
| <b>I.7.1</b> | magnétorésistance Géante (GMR).....                       | 14        |
| <b>I.7.2</b> | Magnétorésistance Tunnel (TMR).....                       | 15        |
| <b>I. 8.</b> | <b>Conclusion .....</b>                                   | <b>16</b> |
| <b>I. 9.</b> | <b>Références.....</b>                                    | <b>17</b> |

## **Chapitre II : *Formalise et méthodes de calculs***

|             |                                                                                  |           |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>II.1</b> | <b>Introduction.....</b>                                                         | <b>20</b> |
| <b>II.2</b> | <b>Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger.....</b> | <b>20</b> |
| <b>II.3</b> | <b>Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).....</b>         | <b>22</b> |

|                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------|----|
| II.4 Les systèmes à spin polarisés.....                                | 26 |
| II.5 La procédure de calcul dans la DFT .....                          | 27 |
| II.6 Succès et limites de la DFT.....                                  | 29 |
| II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)..... | 29 |
| II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....                 | 30 |
| II.9 Les bases de (FP-LAPW).....                                       | 32 |
| II.10 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....              | 33 |
| II.11 Construction des fonctions radiales.....                         | 34 |
| II.12 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....                       | 34 |
| II.13 Les fenêtres d'énergies multiples.....                           | 34 |
| II.14 Développement en orbital local.....                              | 35 |
| II.15 Le code Wien2k.....                                              | 35 |
| II.16 Conclusion.....                                                  | 38 |
| Références .....                                                       | 39 |

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| III.1. Introduction .....     | 42 |
| III.2. Détail de calcul ..... | 42 |

|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| <b>III.3. Les propriétés structurales .....</b>      | <b>43</b> |
| III.3.1. La structure cristalline.....               | 43        |
| III.3.2. Les paramètres d'équilibre.....             | 44        |
| <b>III.4. Propriétés électroniques .....</b>         | <b>46</b> |
| III.4.1. Structure de bandes.....                    | 46        |
| <b>III.5. Les propriétés thermoélectriques .....</b> | <b>47</b> |
| III.5. 1. Le coefficient de Seebeck (S).....         | 48        |
| III.5. 2. Conductivité électrique.....               | 49        |
| III.5. 3. La Conductivité Thermique.....             | 50        |
| <b>III.6. Conclusion.....</b>                        | <b>51</b> |
| <b>Bibliographies .....</b>                          | <b>52</b> |
| <b>Conclusion générale .....</b>                     | <b>54</b> |

# *Introduction Générale*



# Introduction Générale

L'électronique repose sur une propriété principale de l'électron basée sur l'exploitation des charges électriques contrôlant ainsi le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. En effet, la spintronique (électronique de spin) permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est le moment magnétique (ou  $\text{---spin}$ ). En fait, Le spin de l'électron est une sorte de minuscule aimant qui peut s'orienter soit vers le haut, soit vers le bas (états  $\text{---up}$  ou  $\text{---down}$ ) .

Les applications de la spintronique s'avèrent importantes dans le domaine du stockage des données (stocker l'information de manière beaucoup plus dense et compacte que l'électronique traditionnelle), des applications en enregistrement magnétique, en électronique et en information quantique.

La découverte de la magnétorésistance géante (giant magnetoresistance, GMR) par A. Fert et P. Grünberg a déclenché le développement de la spintronique, par la suite une expansion continue tel que la magnétorésistance tunnel (tunnel magnetoresistance, TMR). Néanmoins, la spintronique est confrontée à plusieurs défis.

Un des défis de la spintronique est la désadaptation de conductivité entre les deux types de matériaux (matériaux ferromagnétiques métalliques et les semi-conducteurs). Ce problème peut être résolu en utilisant des jonctions tunnel à forte polarisation en spin.

Une technologie clé qui permettrait de résoudre tous ces défis serait basée sur des matériaux avec une très forte polarisation en spin et de faibles paramètres d'amortissement.

Cependant les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques (de nouvelles caractéristiques des matériaux doivent être prises en compte : la polarisation de spin, la bande de conduction, la symétrie des porteurs polarisés, le magnétisme des interfaces...). L'une des applications électroniques essentielles de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi métallicité »:

Les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène est d'un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques .

## Conclusion Générale

---

Dans notre étude on a porté un intérêt au matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  comme alliages Full-Heusler. Ces derniers forment une catégorie particulière des composés intermétalliques nommés d'après Fridrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la semi métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage  $\text{NiMnSb}$ , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de  $\text{NiMnSb}$ , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des semi-métaux.

- Notre travail est subdivisé en trois chapitres :
- Le premier chapitre est consacré à une présentation des principales propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler, plus précisément les alliages Full-Heusler.
- Dans le second chapitre nous rappelons le cadre théorique, que nous utilisons pour étudier certaines propriétés structurales, thermoélectrique de composé Full-Heusler  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .
- Les résultats de nos calculs, leurs interprétations constituent l'objectif du troisième chapitre.
- Finalement nous terminons par une conclusion générale.

# ***Chapitre I***

---

***Le magnétisme et les alliages  
d'Heusler***

**I.1 Introduction**

Depuis les premières observations des faits magnétiques par les forces attractives entre la magnétite et le fer, ces phénomènes ont constamment attiré l'attention de l'homme en générale et en particulier les scientifiques surtout après les grandes avancées dans la théorie du magnétisme durant le XIX<sup>e</sup> siècle, notamment après la découverte des phénomènes de para-, dia- et ferro- magnétisme par Curie et la détermination du moment magnétique intrinsèque de l'électron par Dirac. Les recherches dans ce domaines ne cessent pas à développer jusqu'à ce jour où on trouve les matériaux magnétiques partout dans notre vie quotidienne, ils sont présentés presque dans toutes les machines, en partant de l'appareil le plus simple qui est la boussole vers les dispositifs les plus complexes comme les ordinateurs. Dans ce chapitre on va donner quelques notions de base concernant le magnétisme et on va décrire les différents comportements des matériaux en présence d'un champ magnétique extérieur, puis on va définir les alliages d'Heuslers, leurs types et leurs propriétés, et on finit cette partie par les applications de ces matériaux en domaine de la spintronique.

**I.2 Rappel sur les différents types de magnétisme**

Le magnétisme trouve essentiellement son origine dans les propriétés des électrons telles qu'elles sont expliquées par la physique quantique. Leur état quantique de spin avait deux parties responsables : la première partie c'est le magnétisme de spin et une deuxième partie est imputable au mouvement orbital des électrons autour du noyau de l'atome (magnétisme orbital) et également au magnétisme du noyau lui-même (magnétisme, nucléaire) on trouve ça dans les techniques d'imagerie médicale par résonance magnétique nucléaire. Le magnétisme est donc produit par des charges électriques en mouvement. La force agissant sur ces charges ce que nous appelle la force de Lorentz, traduit la présence d'un champ magnétique.

La manifestation de différents types de magnétisme peut être associée à cinq grandes familles: Diamagnétisme, Paramagnétisme, Ferromagnétisme, Ferrimagnétisme et Antiferromagnétisme. Les matériaux dans deux premiers groupes sont ceux qui ne montrent aucune interaction magnétique collective et n'ont pas un ordre magnétique.

Les matériaux dans les trois derniers groupes montrent à longue portée un ordre magnétique au-dessous d'une certaine température critique.

**I.2.1 le diamagnétisme**

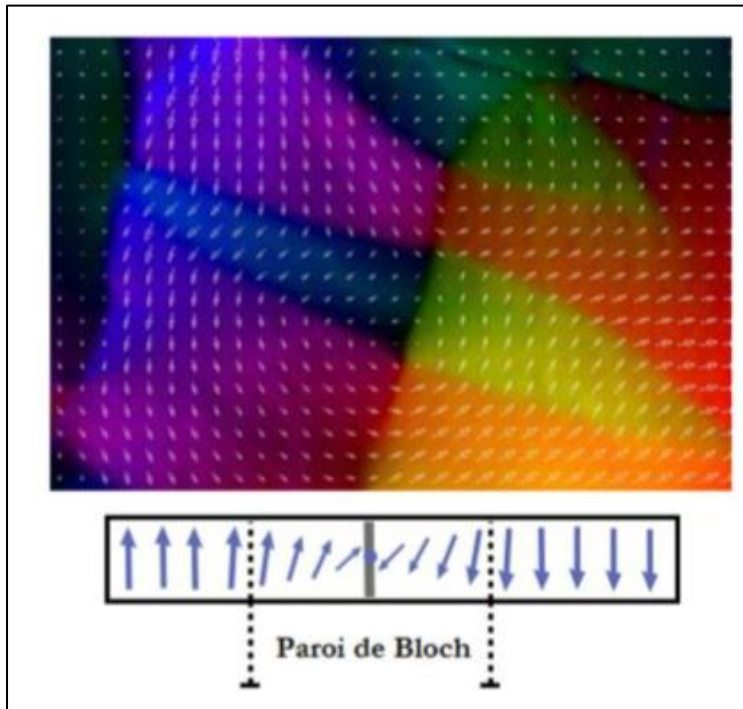
Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un champ, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, ce dernier est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

**I.2.2 Le paramagnétisme**

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

**I.2.3 Le ferromagnétisme**

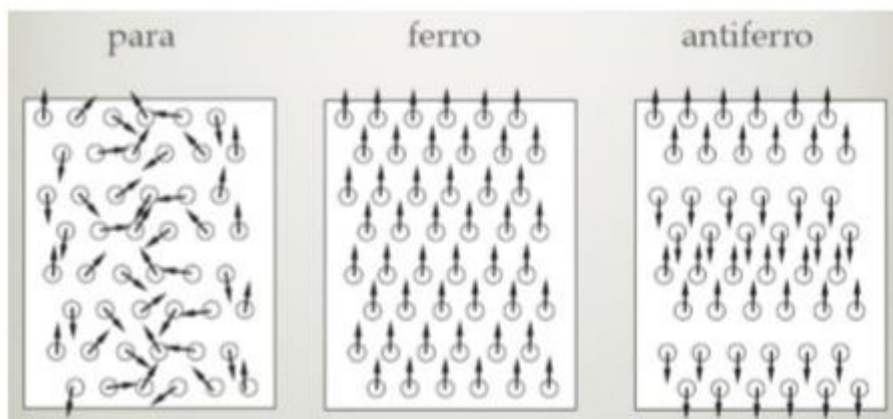
Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique exciteur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (voir Figure I.1). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée  $\mu \gg 1$  et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certains métaux : Fer, Nickel, Cobalt, Gadolinium...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie qui atteint 747(K) pour le  $\text{Co}_2\text{CrSi}$  [1].



**Figure I.1 :** Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [2].

#### I.2.4 Le ferrimagnétisme

Les matériaux Ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les Antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différents, au-delà l'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué. Les ferrites comme la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et  $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3] sont des exemples de matériaux Ferrimagnétiques.



**Figure I.2:** Configurations magnétiques

### **I.2.5 L'antiferromagnétisme**

Les matériaux antiferromagnétiques se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé, au-delà l'aimantation magnétique résultante est nulle. Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations Antiferromagnétiques comme le cas de la structure cubique qui possède trois types de configuration Antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [4] qui atteint 350 (K) pour le  $\text{Pt}_2\text{MnGa}$  [5]. Les alliages ErAs,  $\text{Ru}_2\text{CrGe}$  et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

### **I.3 Définition d'un alliage**

Le terme alliage désigne un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce terme était réservé durant une bonne période aux métaux, cette définition s'est très vite associée à d'autres matériaux, plus particulièrement la céramique et les polymères.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline, et la purification des semi-conducteurs a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires ternaires et quaternaires.

Un alliage semi-conducteur est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autre paramètres physique afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électronique et optoélectronique.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et technologistes à contribuer efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs.

### **I.4 Classification des alliages semi-conducteurs**

En combinant deux semi-conducteurs A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage en :

**I.4.a Alliage binaire**

Il est de la forme  $A^N B^{8-N}$

**I.4 .b Alliage ternaire**

Si deux éléments binaires  $A^N B^{8-N}$  et  $A^N C^{8-N}$  sont associés le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

**I.4 .b.1 Un alliage ternaire anionique**

Il est de la forme  $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$

**I.4.b.2 Un alliage ternaire cationique**

Il est de la forme  $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$

Un alliage ternaire est caractérisé par le coefficient stœchiométrique x

**I.4 .c Alliage quaternaire**

On a également dans la gamme des alliages semi-conducteurs les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type est caractérisé par deux coefficients stœchiométriques x et y. Ces alliages peuvent être soit.

**I.4 .c.1 Des solutions quadratiques**

Ont la forme suivante  $A_{1-x}^N B_x^N C y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$

**I.4 .c.2 Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes****I.4 .c.2.1 Des solutions purement anioniques**

Ont la forme suivante  $A^N B_{8-x}^N C y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$

**I.4 .c.2.2 Des solutions purement cationiques**

Ont la forme suivante  $A_x^N B y^N C_{1-x-y}^N D^{8-N}$

Le critère qui concerne l'accord de paramètres dans tout type d'alliages semi-conducteur est un outil purement technologique conditionnant la réalisation du matériau, cependant le nouveau composé doit alors avoir des caractéristiques intermédiaires entre les composés de bases (les constituants).

**I.5 Généralité sur les alliages heusler**

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [6]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $Cu_2MnAl$  [7]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le



comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées sur la figure I.3.

|    |    |                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be | Composés Heusler $XX'YZ$ |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg |                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Sc                       | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y                        | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba |                          | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra |                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|    |    |                          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
| La | Ce | Pr                       | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |    |    |    |
| Ac | Th | Pa                       | U  | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |    |    |    |

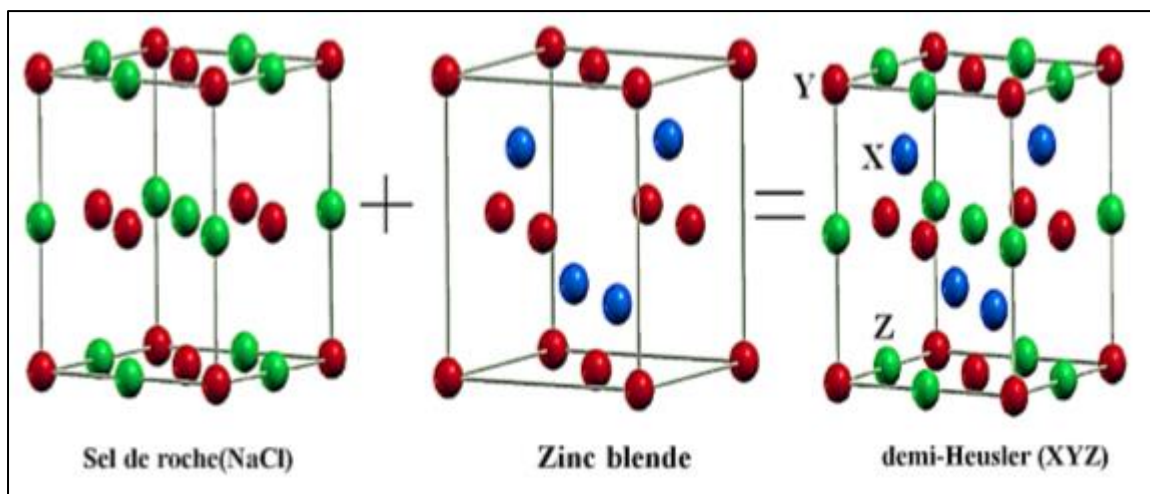
**Figure I.3 :** Tableau périodique des éléments. Les éléments X et X' en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [8].

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence [9]. Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique. Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [10]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [11].

### I.5.1 Alliage semi heusler XYZ (half-heusler)

La famille des alliages semi-Heusler a été largement étudiée ces dernières années et sont connus pour la richesse de leurs propriétés physiques, qui comprennent : le ferromagnétisme demi-métallique, les propriétés de la mémoire de forme, les propriétés semi-conductrices et thermoélectriques. Les alliages demi-heusler XYZ sont intermétalliques ternaires impliquant deux TM différents X et Y, et Z est un élément à sp valence et cristallisé dans la structure cubique du type MgAgAs cubique ou du type C1b (groupe de l'espace  $F4 / 3m (216)$ ). Cette

structure se compose de trois sous-réseaux fcc interpénétrant et remplis. La troisième structure fcc est décalée d'un quart de la cellule unitaire de la diagonale du corps de la structure du sel de roche (NaCl) [12]. En principe, les alliages demi-Heusler forment une variante farci et farci de semi-conducteurs classiques à coquilles fermées d'électrons qui cristallisent dans un réseau de Zinc blende (type ZnS) tel que GaAs. Les huit électrons de valence sont répartis entre trois atomes au lieu de deux. Le troisième atome occupe les espaces vacants octaédriques dans le réseau de type ZnS. Ce fait conduit automatiquement à la formation d'un sous-réseau de type rocheux caractérisé par une interaction de liaison ionique [13]. La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la (figure I.3) La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ), formant le rock- arrangement de structure de sel. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) laissant l'autre position 4d ( $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}$ ) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [14].



**Figure I.4:** Une représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blend et Semi-Heusler.

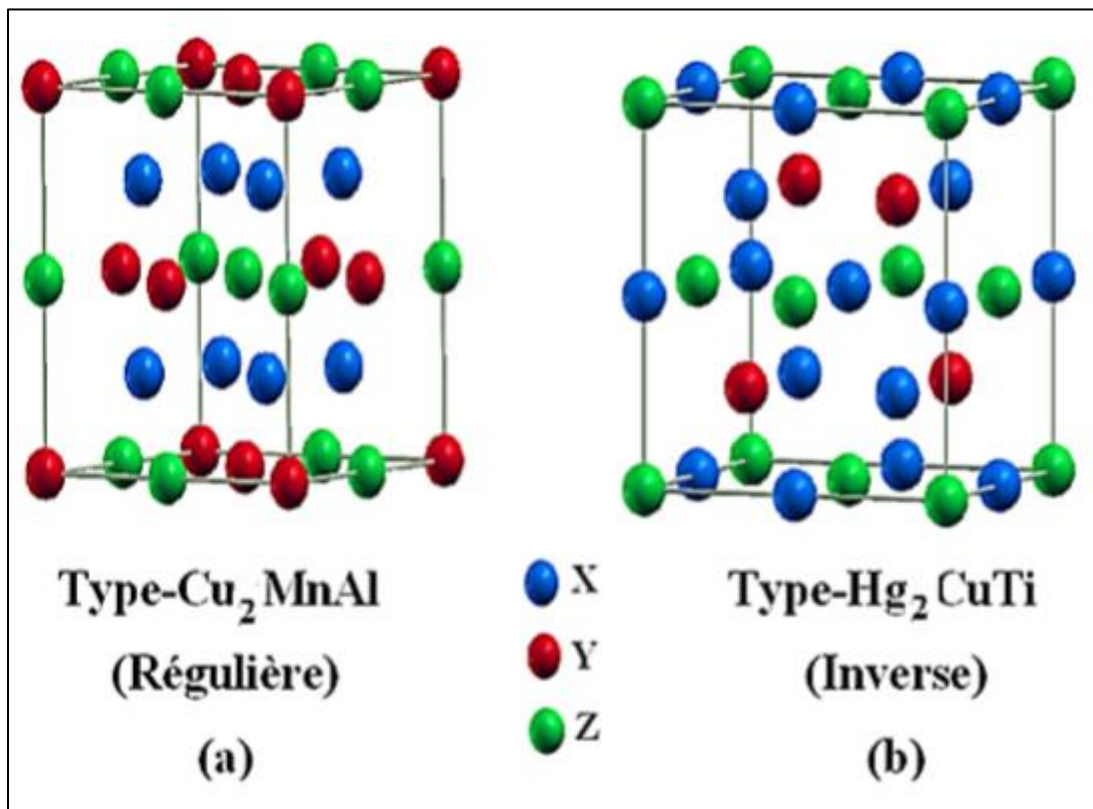
### I.5.2 Alliage heusler complets $X_2YZ$ (full-heusler)

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique  $X_2YZ$ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V.  $Cu_2MnSn$  a été le premier alliage Heusler découvert

par Heusler [15]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets  $X_2YZ$  sont généralement cristallisés en deux structures cubiques :

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ ) avec groupe spatial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  (N 225), [16]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ( $Z(\text{X}) > Z(\text{Y})$ ), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements  $(0,0,0)$  et  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  pour les atomes Y et  $(3/4, 3/4, 3/4)$  pour les atomes Z (Figure I.5(a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ ) avec le groupe spatial  $\text{F}\bar{4}3\text{m}$  (N 216) [17]. Si  $Z(\text{Y}) > Z(\text{X})$  Les atomes X sont placés sur les positions 4a  $(0,0,0)$  et 3d  $(3/4, 3/4, 3/4)$  alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b  $(1/2, 1/2, 1/2)$  et 4c  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , respectivement. (Figure I.5(b))

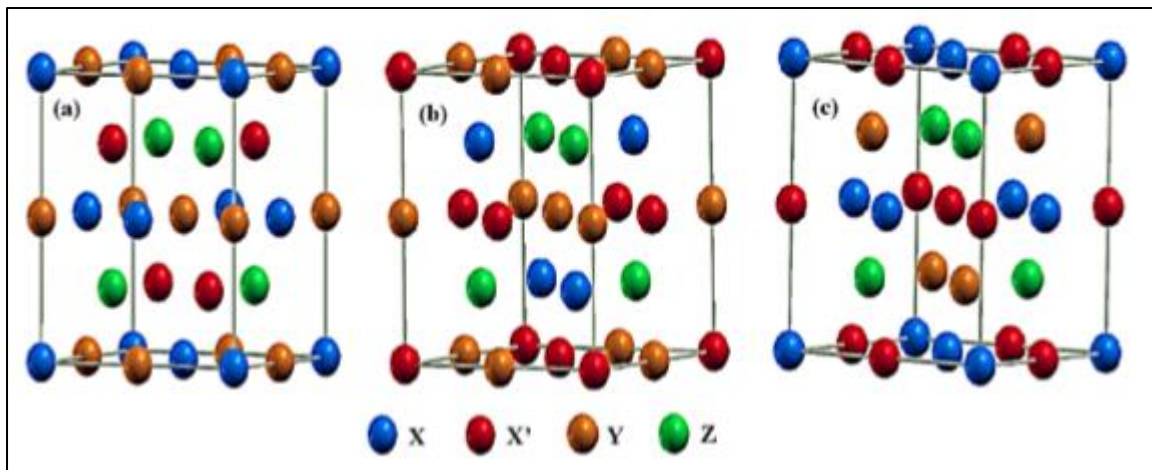


**Figure I.5:** Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

### I.5.3 Composés Heusler Quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [18]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés  $X_2YZ$  (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent  $X'$ , un composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  peut désigner pour Heusler quaternaire, où X,  $X'$  et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments de groupe principal.  $XX'YZ$  cristallise dans un  $\text{LiMgPdSn}$  (Figure I.6).

Pour les composés de Heusler quaternaires de type  $\text{LiMgPbSb}$ , il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [19]. La responsabilité de cette profession portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [20].

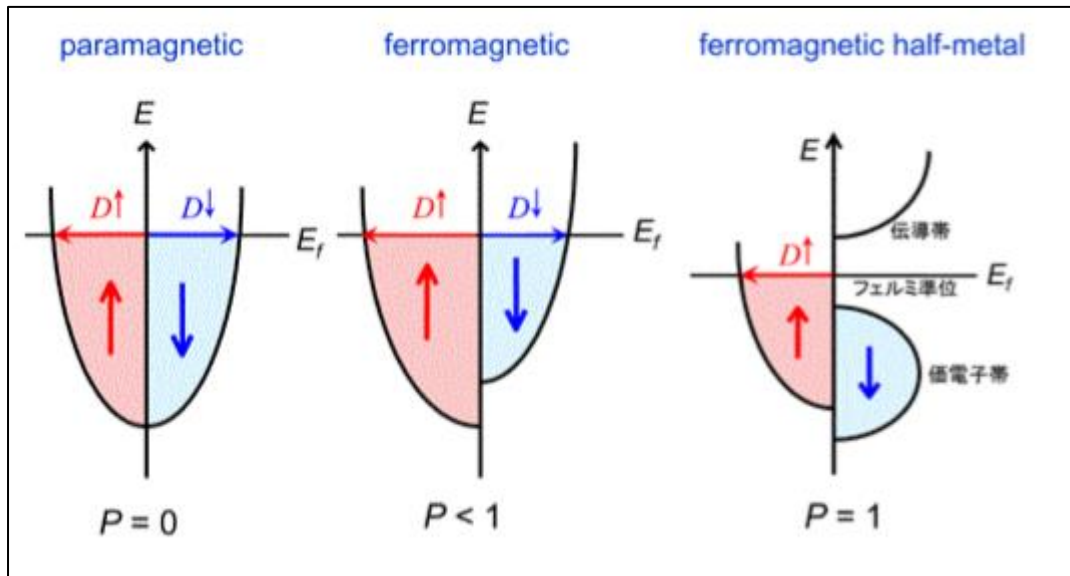


**Figure I.6 :** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles de composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

### I.6 Demi-métallicité des alliages heulser

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al, en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi Heusler :  $\text{NiMnSb}$  [21]. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up :  $N_\uparrow(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down :  $N_\downarrow(E_F)$ ). Nous pouvons alors définir la polarisation P en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [22] :

$$P = \frac{D\uparrow(E_F) - D\downarrow(E_F)}{D\uparrow(E_F) + D\downarrow(E_F)} \quad (I.1)$$



**Figure I.7:** Densité d'états de paramagnétique, matériaux semi-métalliques ferromagnétiques et ferromagnétiques [23].

Les matériaux semi-métalliques ( $P=1$ ) montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100%.

Depuis l'étude de Groot [21] un grand nombre de composés, tels que les alliages Heusler  $\text{CrO}_2$  [24] ou le graphène [25] sont prédits comme étant des demi-métaux. Grâce aux propriétés de conduction, les matériaux semi-métalliques peuvent potentiellement posséder une polarisation en spin de 100%, envisageant alors de ports effets magnéto résistifs (magnétorésistance tunnel et magnétorésistance géante).

## I.7 Les applications

Ces dernières années, la Spintronique, ou électronique de spin, est devenue incontournable dans le domaine du stockage de l'information.

La spintronique est une nouvelle technologie qui met à profit le spin de l'électron et plus précisément, le phénomène de courant polarisé en spin. Les travaux fondateurs de la spintronique concerne la Magnétorésistance Tunnel (TMR pour Tunneling Magnétorésistance), découverte par Jullière en 1975 [26], l'injection de courant polarisé en

spin d'un matériau ferromagnétique vers un métal non-magnétique, observe par Johnson and Silsbee en 1985 [27], et notamment, la Magnétorésistance Géante (GMR pour Géant Magnétorésistance) découvert par Fert. Et al. En 1988 [28], et Grunber et al. En 1989 [29].

Dans les matériaux ferromagnétiques comme le Fe ou le Co, les bandes d, des électrons up et des électrons down, sont dissymétriques, c'est-à-dire que la densité d'états électroniques pour les spins up et pour les spins down sont différentes. On parle alors de spin majoritaires et spin minoritaires. Cela implique qu'un électron traversant un matériau ferromagnétique aura une probabilité de diffusion différente selon son état de spin, se traduisant par une différence de résistivité électrique des spins up et des spins down. Ainsi, un courant électrique, passant à travers un matériau ferromagnétique, voit sa quantité d'électrons avec spin up et spin down modifiée : on dit que le courant est polarisé en spin. Cet effet est à la base des phénomènes de Magnétorésistance Géante (GMR) et de Magnétorésistance Tunnel (TMR).

### **I.7.1 magnétorésistance Géante (GMR)**

La GMR elle est observée dans un empilement de type Ferro Métal Ferro. Elle se manifeste comme une différence de résistance électrique entre une configuration où les aimantations des couches ferromagnétiques sont parallèles, est une configuration où les aimantations sont antiparallèles.

GMR est un effet quantique observé dans les structures de films minces composées d'une alternance de couches ferromagnétiques et de couches non magnétiques communément appelées multicouches. Elle se manifeste sous forme d'une baisse significative de la résistance observée sous l'application d'un champ magnétique externe. Dans la découverte initiale, les deux couches ferromagnétiques adjacentes ont en l'absence de champ magnétique appliqué une aimantation antiparallèle qui résulte d'un couplage antiferromagnétique. Un champ magnétique externe induit un renversement d'aimantation : les aimantations respectives des deux couches s'alignent et la résistance de la multicouche décroît brutalement. L'effet se produit parce que le spin des électrons du métal non magnétique se répartit équitablement de façon parallèle et antiparallèle, et subit ainsi une diffusion magnétique moins importante lorsque les couches ferromagnétiques sont aimantées de façon parallèle.



### **I.7.2 Magnéto-résistance Tunnel (TMR)**

La TMR peut être observé dans les systèmes Ferro Isolant Ferro. Elle se manifeste comme une variation de résistance électrique, d'un courant traversant l'isolant par effet tunnel, en fonction de la configuration de matériaux ferromagnétiques. La conduction purement quantique entre les deux matériaux ferromagnétiques implique que la TMR est liée à la différence d'états disponibles pour les spins up et les spins down, de part et d'autre et d'autre de la barrière.

Les têtes de lecture des disques durs modernes fonctionnent sur la base de jonctions tunnel magnétiques. La TMR, ou plus précisément la jonction tunnel magnétique, est également à la base de MRAM, un nouveau type de mémoire non volatile. Les technologies de 1ère génération se sont appuyées sur la création de champs magnétiques à points croisés sur chaque bit pour écrire les données, bien que cette approche ait une limite d'échelle autour de 90 -130 nm. Deux techniques de 2ème génération sont en cours de développement : la commutation à assistance thermique (TAS) et le transfert par rotation de spin (STT). Les jonctions tunnel magnétiques sont également utilisées pour des applications de détection. Par exemple, un capteur TMR peut mesurer des angles dans les girouettes modernes de haute précision, utilisées dans l'industrie éolienne.

La magnéto-résistance géante (GMR) et la magnéto-résistance tunnel, sont les premières manifestations de la spintronique. Cette découverte a entraîné un bouleversement technologique majeur dans le domaine de la microinformatique.

Cela se reflète évidemment dans le développement de nouvelles architectures de têtes de lecture de disque dur moderne basées sur ce principe qui ont permis d'accroître la densité des disques durs des ordinateurs ce qui augmente leurs capacités de manière immense pouvant atteindre le Téraoctet.

D'autres applications ont vu le jour. Ainsi la MRAM (Magnetic Random Acces Memory) a connu un intérêt grandissant car elle offre des caractéristiques intéressantes comme la rapidité, et la non-volatilité de l'information même en l'absence de tension d'alimentation. En effet, les MRAM permet de remplacer les mémoires DRAM (Dynamic Random Access Memory) dans la mémoire vive des ordinateurs actuels avec des temps d'accès beaucoup plus courts. Et en contraire aux mémoires DRAM, l'information dans les MRAM n'est plus stockée sous forme de charges électriques mais sous forme de moments magnétiques grâce à la technologie des jonctions magnétiques tunnels. Ce type de mémoire non-volatile consomme

beaucoup moins d'énergie que les mémoires DRAM actuelles car il n'a pas besoin d'un rafraîchissement constant des données grâce aux propriétés des alliages Heusler qui possèdent une température de Curie élevée ce qui les rend intéressants, du côté de leur stabilité thermique pour leur application dans des dispositifs, donc un atout décisif pour accroître l'autonomie de toutes les applications électroniques, comme les ordinateurs portables.

## **I.8 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons montré le contexte dans lequel le thème s'inscrit. Les alliages de Heusler présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter à des technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

On note que malgré des nombreux travaux sur ces alliages de Heusler, beaucoup de mécanismes restent mal compris, comme montre par les écarts entre prédictions théoriques et résultats expérimentaux.

Cela justifie le fait que, après 115ans de sa découverte, le nombre de travaux sur ces alliages ne cessent de développer.

Dans le chapitre qui suit, nous allons présenter la théorie de la fonctionnelle de la densité qui s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.



**REFERENCES**

- [1]X.-Q. Chen, R. Podloucky, P. Rogl, arXiv preprint cond-mat/0611466, (2006).
- [2]G. Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, in, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [3]S.Blum, P.C. LI, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 611-617.
- [4]L.Neel, Magnétisme et champ moleculaire local, in : Conference Nobel, 1970, pp. 57.
- [5] S. Singh, S. D'Souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M.Nicklas, C. Felser, Nature Communications, 7 (2016).
- [6]R. A. de Groot and F.M.Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," Phys. Rev. Lett., vol. 50, no. 25, pp. (1983) 2024–2027.
- [7]F.Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," Verhandlungen Dtsch. Phys. GES., vol. 5, p. 219, 1903.
- [8]H.U.Schuster, H.W.Hinterkeuser, W.Schäfer, G. Will, Z NaturforschB 31 (1976)1540.
- [9]C.Felser, G.H.Fecher, B.Balke, AngewChemIntEd 46 (2007) 668.
- [10] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [11] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [12]T.Graf, C.Felser, S. S. P. Parkin, Progressin SolidState Chemistry 39 (2011) 1-50
- [13]F. Casper, T.Graf, S. Chadov, B.Balke, C.Felser ; Semicond. Sci.Technol. 27 (2012)063001
- [14]B.R.K.Nanda and I. Dasgupta, J.Phys : Condens. Matter 17 (2005)5037-5048
- [15]F.Heusler, Verh. Dtsch. Phys.Ges. 5 (1903) 219.
- [16] R. A. de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, and K.H.J.Buschow. Phys. Rev. Lett, 50(1983)2024.
- [17]M.Puselj and Z. Ban.Croat. Chem. Acta, 41(1969)79.
- [18] Peng-Li Yan, Jian-Min Zhang, BoZhou, Ke-Wei Xu, J.Phys.D : Appl.Phys. 49 (2016) 255002.

- [19] J. Ma, L. Feng, R. Guo, Y. Liao, R. Khenata, G. Liu and L. Wang, *Materials* 2017, 10(12), 1367
- [20] Y.C. Gao, X.Gao, *AIP Advances* 5, (2015)057157.
- [21] R. A. de Groot and F.M.Mueller, "New Class of Materials : Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983.
- [22] M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, "Magnétorésistance géante et électronique de spin." *Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence*, 10-Nov 2002.
- [23] M. Miao and W.R.Lambrecht, "Stability and half-metallicity of transition metal pnictides in tetrahedrally bonded structures," *Physical Review B*, vol. 71, p. 064407, 2005.
- [24] J.M.D.Coey and M.Venkatesan, "Half-metallic ferromagnetism : Example of CrO<sub>2</sub> (invited)," *J.Appl.Phys.*, vol. 91, no. 10, p. 8345, (2002).
- [25] Y.-W. Son, M.L.Cohen, and S.G.Louie, "Half-metallic graphenenanoribbons," *Nature*, vol. 444, no. 7117, pp. 347–349, Nov. 2006.
- [26] M.Julliere. *Physics Letters A*, 54 :225 –226, 1975.
- [27] M.Johnson and R.H.Silsbee. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :1790–1793, Oct1985.
- [28] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A.Friederich, and J.Chazelas. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2472–2475, Nov 1988.
- [29] G.Binasch, P.Grunberg, F.Saurenbach, and W.Zinn. *Phys. Rev. B*, 39 :4828–4830, Mar 1989.

# ***Chapitre II***

---

***Formalise et méthodes de  
calculs***

## II.1 Introduction

Les propriétés des semi-conducteurs sont gouvernées par le moment des électrons qui baignent dans un potentiel périodique généré par les ions situés aux nœuds du réseau cristallin. Le système obéit à l'équation de Schrödinger :

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

L'opérateur hamiltonien du système s'écrit [1]:

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.2})$$

Où:

$\hat{T}_{\text{noy}}$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_{\text{él}}$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-él}}$  : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

$\hat{V}_{\text{él-él}}$  : est l'énergie d'interaction des électrons.

$\hat{V}_{\text{noy-noy}}$  : est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_j} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

Où :

$\vec{R}_i, M_i$  : La position et la masse du noyau ;

$\vec{r}_j, m_j$  : La position et la masse de l'électron.

Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, trois approximations sont utilisées pour résoudre cette équation.

## II.2 Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

### II.2.1 L'approximation de Born Oppenheimer

Dans ce cas  $T_{\text{noy-noy}} = 0$ ,  $V_{\text{noy-noy}}$  est constante [2], l'hamiltonien peut s'écrire sous la forme:

$$\hat{H}^{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él}} \quad (\text{II.4})$$

Soit

$$\hat{H}^{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.5})$$

Cette approximation permet de séparer les coordonnées des électrons et des noyaux, mais elle ne suffit cependant pas à elle seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

### II.2.2 Approximation de Hartree

En considérant que les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres [3]. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde à une particule, orthogonales entre elles :

$$\psi(r_i) = \psi_1(r_i) \dots \psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{II.6})$$

### II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

Fock a montré qu'en exprimant la relation de Hartree (II.6) à l'aide d'un déterminant de Slater (II.7) on tient compte plus finement des interactions [4].

$$\psi(r_i) \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_{N_e}) & \psi_2(r_{N_e}) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_{N_e}(r_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

L'approximation de Hartree-Fock conduit à exprimer l'énergie du système comme une fonctionnelle de sa fonction d'onde ( $\Psi$ ), pour la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique du système ( $\rho$ ) définie dans l'espace physique  $R^3$ . Par la méthode DFT on peut résoudre l'équation de Schrödinger en ne faisant intervenir que de l'observable  $\rho$ , au lieu de l'espace de configuration à  $3N$  variable, dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock).

### II.3 Fondement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

#### II.3.1 Principe

Chaque état possède une énergie totale d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur qui est représentée comme une fonctionnelle de densité électronique  $\rho$  de l'état fondamental :

$$E = E_{\min}(\rho) \quad (\text{II.8})$$

#### II.3.2 La densité électronique

Un électron ne peut être localiser en tant que particule individuelle, par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique ( $\rho$ ). Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître la disposition spatiale des électrons.

#### II.3.3 Premier théorème de Hohenberg et kohn

Le théorème de Hohenberg et Khon [5] montre que la densité électronique  $\rho(r)$  est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque consiste à donner une justification théorique à l'idée à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. Le potentiel  $v_{\text{ext}}(r)$  est en effet déterminé, à une constante près, par la densité électronique  $\rho(r)$  qui fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques du système.

Dans ce cas on peut déterminer l'hamiltonien si les énergies cinétiques et d'interactions entre particules sont spécifiées :

$$\rho \Rightarrow \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_{\text{fond}} \Rightarrow E_{\text{fond}} \quad (\text{II.9})$$

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité,  $E = E[\rho(r)]$ , que nous pouvons réécrire en séparant les parties dépendantes du système ( $N, v_{\text{ext}}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_{\text{el}}[\rho(r)] + V_{\text{el-el}}[\rho(r)] + V_{\text{noy-el}}[\rho(r)] \quad (\text{II.10}) \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(r)] + \int \rho(r) V^{\text{ext}}(r) dr \end{aligned}$$

Et

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_{el}[\rho(r)] + V_{el-el}[\rho(r)] \quad (\text{II.11})$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn ( $F_{HK}$ ). Cette nouvelle fonctionnelle contient  $T_{el-el}[\rho]$ , l'énergie cinétique électronique et  $V_{el-el}[\rho]$ , l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles ne sont pas connues, par contre nous pouvons extraire de  $V_{el-el}$  la partie classique, énergie de Hartree ( $V_{el-el}^{cal}[\rho]$ ).

$$V_{el-el}^{cal}[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.12})$$

### II.3.4 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

La densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Mais, comment pouvons-nous être sûr qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ? Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers leur second théorème que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test}(r) \geq 0$  et  $\int \rho_{test}(r) = N$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental,  $E[\rho_{fond}]$ . D'après le premier théorème, une densité d'essai définit son propre hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai. De là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | \hat{H} | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E[\rho_{fond}] = \langle \psi_{fond} | \hat{H} | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II.13})$$

### Remarques

L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. L'utilisation de cette recette variationnel se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental. Pour être plus précis, ce raisonnement est limité à l'état fondamental pour une symétrie donnée.

### II.3.5 Les équations de Kohn et Sham

Le choix de Kohn et Sham [6] référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger monoélectroniques. Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham, La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons.

$$\rho(r) \rightarrow v^{eff}[\rho(r)] = v^{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr + v_{xc}[\rho(r)] \quad (II.14)$$

La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger monoélectroniques dans le but d'obtenir les  $\phi_i$ .

$$v_{eff}(r) \rightarrow \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{eff}(r) \right) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (II.15)$$

La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde monoélectroniques :

$$\phi_i(r) \rightarrow \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (II.16)$$

### II.3.6 Energie totale de Kohn et Sham

La fonctionnelle de l'énergie totale donnée par Kohn et Sham et donnée par

$$E(\psi_1) = 2 \sum \int \psi_i \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho_{r_1} \rho_{r_2}}{|r_1 - r_2|} d^3r_1 d^3r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[R_i] \quad (II.17)$$

Où :

$E$  : représente l'énergie de Kohn et Sham.

$i$  : Fonction d'onde associée aux états électroniques.

$E_{ion}$  : est l'énergie de coulomb associé aux ions localisés aux positions

$V_{ion}$  : est le potentiel électronique total associé à l'interaction ion-électron.

$\rho(r)$  : la densité de charge électronique.

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

La densité de charge  $\rho(r)$  est donnée par :

$$\rho(r) = 2 \sum |\Psi_i(r)|^2 \quad (II.18)$$



Seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique, elle correspond à l'énergie totale du système à l'état fondamental. Il suffit donc de déterminer les fonctions d'ondes électroniques  $\psi_i$  qui minimisent l'énergie totale  $E$ [7].

### II.3.7 La résolution des équations de Kohn et Sham à une particule

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations utilisées pour la densité, le potentiel et surtout les orbitales de Kohn et Sham. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul tout en ayant une bonne précision sur les résultats. Les orbitales de Kohn et Sham peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (\text{II.19})$$

Où :

$\varphi_\alpha(r)$  : Sont les fonctions de base ;

$C_{i\alpha}$  : sont les coefficients de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto cohérente des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées.

Dans la plupart des approches utilisées pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des coefficients  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge ont lieu séparément, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les coefficients  $C_{i\alpha}$ , ils représentent les solutions des équations à une particule pour une densité de charge fixe ; ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrice.

### II.3.8 La résolution de l'équation de Poisson

Dans les équations de Kohn et Sham on trouve le terme d'échange et de corrélation et aussi le terme coulombien  $V_C(r)$ :

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

### II.3.9 L'approximation de densité Locale (LDA)

L'approximation de densité locale « LDA » [8], [9] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange et de corrélation ne dépendent que de la valeur locale de la densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange – corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc} [\rho(r)] dr \quad (II.21)$$

Où :

$\varepsilon[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de paramétrisation. Elle est divisée en deux contributions ; énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II.22)$$

### Remarque

La L.D.A suppose qu'en un point  $r$ , l'énergie d'échange et de corrélation par atome, d'un gaz électronique homogène, notée  $\varepsilon_{xc}(r)$  est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons non homogène, mais ayant la même densité  $\rho(r)$ .

### II.3.10 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé GGA[10-11] où l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité d'électron et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla \rho) dr \quad (II.23)$$

Où :

$\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$  : est la densité d'énergie d'échange–corrélation. La difficulté réside dès lors dans la recherche d'expressions analytique de  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$ . A cet effet, de nombreuses fonctionnelles ont été développées.

### II.4 Les systèmes à spin polarisés

Pour un système étudié, si le spin des électrons n'est pas considéré, la densité s'écrit comme une somme sur les états occupés  $N_{occ}$  :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i |\psi(r)|^2 \quad (II.24)$$

$$\sum_{i=1}^{N_{occ}} f_i = Ne \quad (II.25)$$

Où :

$f_i$  : est le nombre d'occupation de l'orbitale  $i$  étant fixé à 1.

Pour traiter les systèmes polarisés en spin, il suffit de séparer la sommation de l'équation (II.25) en deux parties :

$$\rho(r) = \rho \uparrow(r) + \rho \downarrow(r) = \sum_{i=1}^{Ne \uparrow} |\psi_i \uparrow(r)|^2 + \sum_{i=1}^{Ne \downarrow} |\psi_i \downarrow(r)|^2 \quad (\text{II.26})$$

Où :

$\rho \uparrow, \rho \downarrow$  : Désignent respectivement les densités associées aux états spin up et down, avec :  
 $Ne \uparrow + Ne \downarrow = Ne$

Et dans ce cas l'énergie totale devient alors une fonctionnelle des deux densités de spin :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas où la position des noyaux  $N_a$  est fixée, l'énergie totale du système peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{tot}^{KS} = \sum_i \left\langle \psi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \psi_i \right\rangle + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} - \int dr \rho(r) \sum_{i=1}^{N_a} \frac{Z_i}{r-R_i} - \sum_{IJ} \frac{Z_i Z_j}{R_i - R_j} + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.28})$$

$$E_{tot}^{KS} = T_c^0 + E_H - E_{ext} + E_{XC}[\rho] \quad (\text{II.29})$$

## II.5 La procédure de calcul dans la DFT

Les équations (II.15), (II.19) et (II.26) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent représenté par la Figure II.1.b, mais on doit d'abord calculé la valeur de densité de départ  $\rho^{int}$ , procédure décrite en Figure II.1.a, l'équation séculaire (II.19) est diagonalisée tout en assurant l'ortho normalisation des orbitales. Une nouvelle densité  $\rho^{out}$  est alors trouvée.

Dans le cas où la convergence n'est pas encore atteinte, la nouvelle densité est combinée à la densité initiale suivant l'équation :

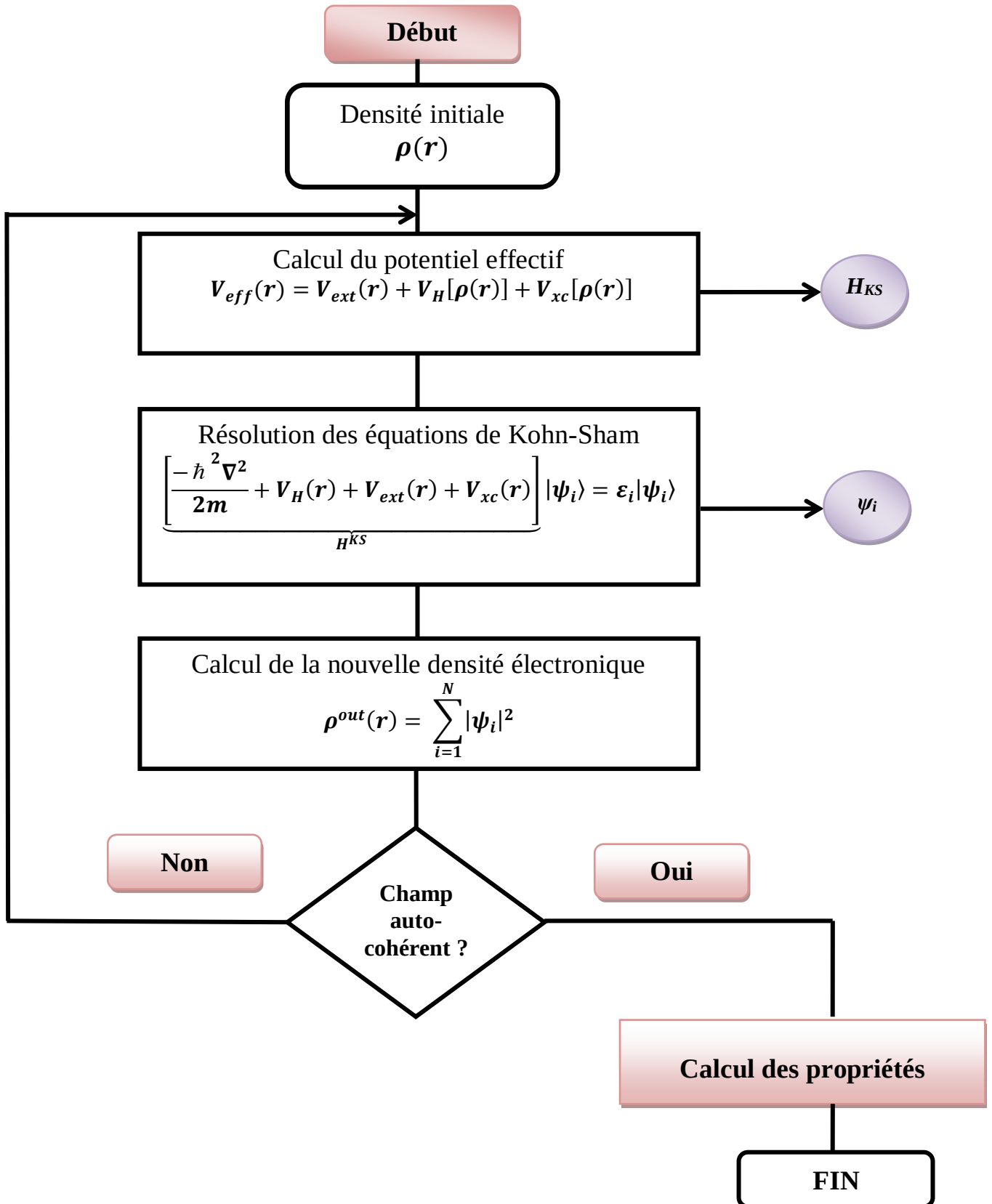
$$\rho_{in}^{i+1} = (1-\alpha)\rho_{in}^{i+\alpha} \rho_{out}^i \quad (\text{II.30})$$

Où :

$i$  : représente le nombre d'itérations ;

$\alpha$  : est le paramètre de mélange.

La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.



**Figure II.1:** Schéma de résolution auto-cohérente du système des équations de Kohn-Sham.

## **II.6 Succès et limites de la DFT**

La DFT permet souvent d'obtenir, à plus faible coût, des résultats d'une précision proche de celle obtenue avec des calculs de Hartree-Fock. De plus, elle peut être utilisée pour étudier des systèmes relativement gros, contenant jusqu'à plusieurs centaines d'électrons, que les calculs de Hartree-Fock ne peuvent pas traiter. Ceci explique que la DFT soit aujourd'hui très utilisée pour étudier les propriétés des systèmes moléculaires ou même biologiques, parfois en combinaison avec des méthodes classiques.

Les nombreux travaux effectués ces dernières années montrent que les calculs DFT donnent de bons résultats sur des systèmes très divers (métalliques, ioniques, organométalliques, ...etc.) Pour de nombreuses propriétés (les structures moléculaires, les fréquences de vibrations, les potentiels d'ionisation, ...etc.).

Toutefois, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi il semblerait, jusqu'à preuve du contraire, que les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement. Par ailleurs, on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats de la DFT sur certains systèmes, et il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus, les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme d'enveloppe ci-dessus.

## **II.7 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Cependant, il est important de faire le choix convenable d'une base de fonctions d'onde pour la résolution des équations de Kohn-Sham. Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi elles les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [12-13], permettent de traiter les métaux de transition. Les méthodes des ondes planes orthogonales (OPW) et leurs dérivées [13-14] applicables aux bandes de conduction de caractère " s-p " des métaux simples.

Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [15]. Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [16] : Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

et orbitales "muffin-tin" linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

Pour un cristal, l'espace est divisé en deux régions : la première région est la sphère de Muffin-tin, et la deuxième, c'est l'espace restant qui représente la région interstitielle. La fonction de base de la méthode (FP-LAPW) possède des ondes planes dans la région interstitielle et harmoniques sphériques dans les sphères.

## II.8 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir Figure II.2): région de coeur et région interstitielle ; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement). Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon  $r_0$  et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant. Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

$\Omega$  : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$ : Les harmoniques sphériques.

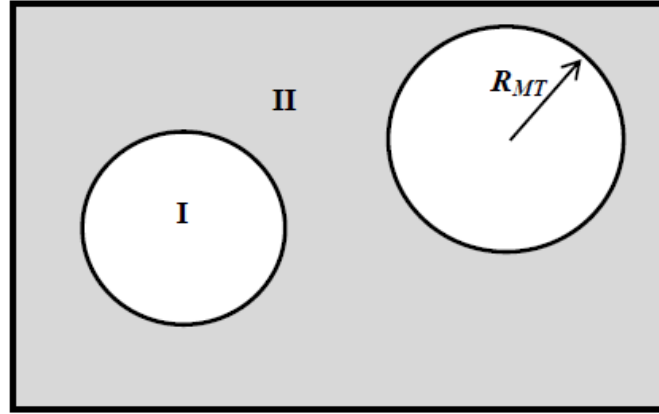
$C_G$ : Coefficients de développement

$U_l(r)$  : Le solution régulière de l'équation suivante [18] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.32})$$

Où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(r)$  : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.



**Figure II.2:** Partition de l'espace selon la méthode APW : Zone I « sphère Muffin-Tin » et zone II « région interstitielle».

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [17]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.33})$$

$U_1, U_2$  : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

*Slater* a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_1$  est égale à la valeur propre  $E$ .

Cette approximation 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  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [18], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.34})$$

Où  $j_l$ : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_1$  sont des coefficients variationnelles dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de coeur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  est égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction  $U_l(r)$  qui apparaît dans l'équation (II.32) est dépendante de  $E_l$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [19], ainsi que celui de Koelling et Abrman[20]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\Phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

## II.9 Les bases de (FP-LAPW)

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés par rapport à l'énergie.  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$

Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_l(r)$   $Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.35})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , r > R_\alpha; \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha. \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Où

$A_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$ [18] comme suit :



$$U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.37})$$

Où

$O((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'ondes de l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et une autre sur l'énergie de bande de l'ordre  $O((E - E_l)^4)$ . Nous pouvons obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie par un seul  $E_l$ . Dans le cas le l'impossibilité, on divise la fenêtre énergétique au deux parties.

## II.10 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont l'ordre de  $O((E - E_l)^2)$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $O((E - E_l)^4)$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où On veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie la plus inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marche bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres.

La raison de cet échec est décrite dans la présence de haute couche et l'étendue de l'état du coeur (seulement connu comme état de semi-coeur) dans plusieurs éléments en particulier : métal alcalin, les terre rares, récemment les métaux de transitions et les actinides.

Comme mentionné, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  sont orthogonales à chaque état du coeur, cette condition n'est jamais satisfaite exactement excepté pour le cas où les états du coeur ne posséderaient pas le même  $l$ .

Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états du coeur dans la méthode (FP-LAPW) sont sensibles aux choix de  $E_l$ . Le cas le plus critique, là où il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états du coeur, ce qui introduit de faux états du coeur dans le spectre d'énergie, ces états sont connus sous le nom de bandes fantômes.

Ces derniers sont facilement identifiés, elles ont une très petite dispersion et sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état de coeur.

Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, on peut mettre le paramètre d'énergie  $E_l$  égale à l'énergie de l'état du coeur.

### II.11 Construction des fonctions radiales

Les fonctions de base de la méthode FP-LAPW sont des ondes planes dans la zone interstitielle. Elles sont développées sous la forme de fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT à condition que les fonctions de base et leurs dérivées soient continues à la surface de la sphère MT. Ainsi, la construction des fonctions de base de la méthode FP-LAPW revient à déterminer:

- ✓ Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $U_l(r)$ .
- ✓ Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire  $l_{\max}$  et pour la représentation du  $G_{\max}$  des ondes planes dans la sphère de MT pour un rayon  $R_\alpha$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tels que  $R_\alpha G_{\max} = l_{\max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FPLAPW est assurée pour  $R_\alpha K_{\max}$  compris entre 7 et 9.

### II.12 Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation  $E_l$  est d'une grande importance dans la méthode (FPLAPW).

Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'une des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergie multiples, ou le développement en orbitales locales.

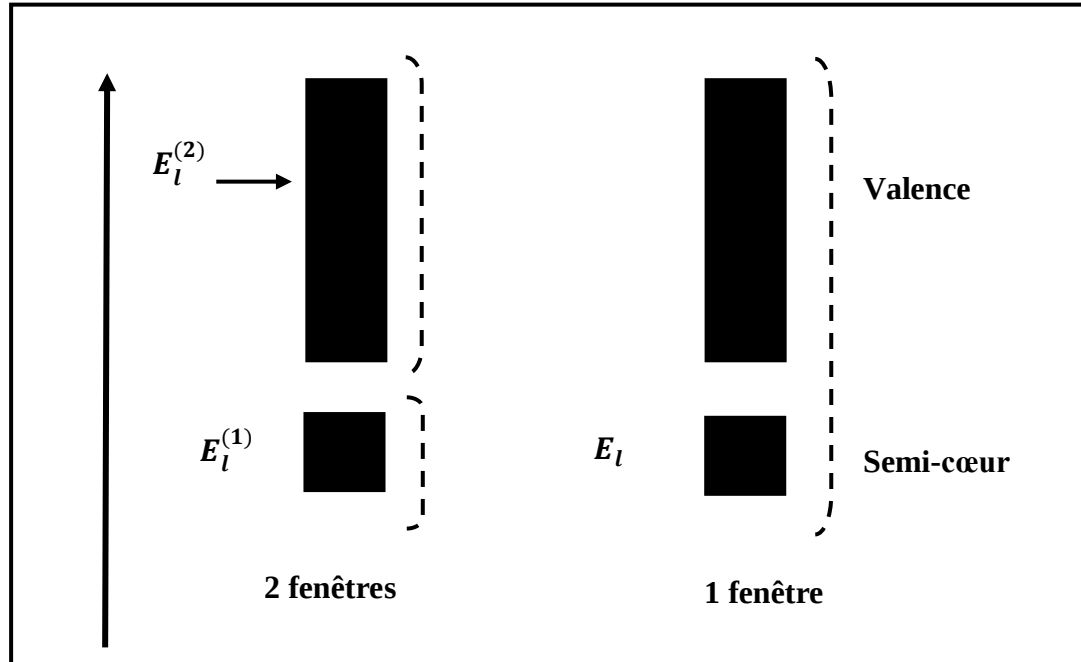
### II.13 Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [20]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.2.

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère.

Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.



**Figure II.3:** Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur.

## II.14 Développement en orbital local

Dans cette technique, on traite tous les états énergétiques avec une seule fenêtre d'énergie. Tekeda [21], Perta [22], smrka [23], Shaughnessy [24] et Singh [25] proposent une combinaison linéaire de deux fonctions radiales. Les dérivés de ces fonctions par rapport à l'énergie sont égaux, mais les énergies de linéarisation correspondantes sont différentes.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.38})$$

Où  $C_{lm}$ : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$

## II.15 Le code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN [26], un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz, et leurs collaborateurs. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des

métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique.

Il existe plusieurs versions du code WIEN97, qui ont été amélioré pour donner le code WIEN2K, l'organigramme de celui-ci est représenté par la Figure II.4.

Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

**1-L'initiation:** Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

**NN:** Un sous programme permettant de calculer les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (non chevauchement des sphères) ainsi que la détermination du rayon atomique de la sphère.

**LSTART:** Il permet de générer les densités atomiques; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomique sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

**SYMMETRY:** Il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

**KGEN:** Il génère le nombre de points spéciaux (points K) dans la zone de brillouin.

**DSTART:** Il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

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

**LAPW0:** Il génère le potentiel de poisson pour le calcul de la densité.

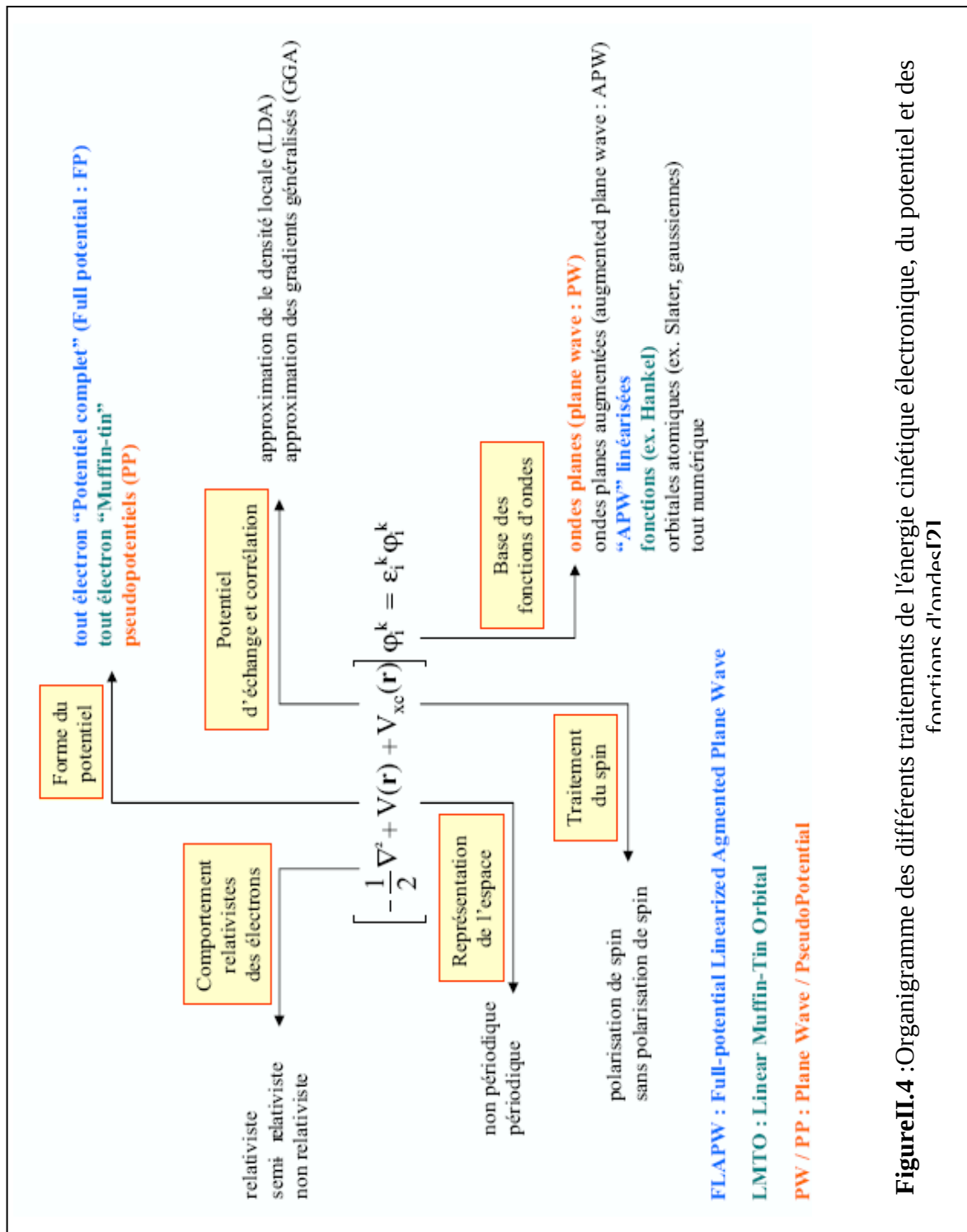
**LAPW1:** Il permet de calculer les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.

**LAPW2:** Il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

**LCORE:** Il calcule les états et les densités de cœur.

**MIXER:** Il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur).

**3- Détermination des propriétés:** Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges,...etc) sont alors déterminer.



**Figure II.4 :** Organigramme des différents traitements de l'énergie cinétique électronique, du potentiel et des fonctions d'ondes [7]

## **II.16 Conclusion**

J'ai présenté dans ce chapitre la méthodologie qui me servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. En ce qui me concerne, la mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul wien2k. La DFT nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans les simulations atomistiques. Certaines sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

## REFERENCES

- [1]P. Kireev."La physique des semi-conducteurs".Edition MIR Mouscou.
- [2]H.Benaissa. " Etude des propriétés structurales électroniques de l'alliage  $\text{InN}_x\text{As}_{1-x}$ ".  
2007. Thèse de magistère
- [3]N. Hout-Saidi "Propriétés structurales et électronique des composés binaires Ti-V par la méthode FP-LAPW". 2008. Thèse de doctorat.
- [4] V.A.Fock, Z.Phys, 15 126, (1930).
- [5]P.Hohenberg and W.Khon, Phys. Rev. B 136, 867, (1964)
- [6]W.Khon and L.J.Sham, phys. Rev.140, 1133, (1965).
- [7]D.W.DuMond and J.P.Youtz, J.Appl. Phys, 11 357 (1940).
- [8]W.Khon, phys.Rev.A, 34, 737, (1986).
- [9]W.E.Pickett, "pseudo-potential methods in condensed matter applications", North-Holland-Amsterdam 1989.
- [10]J. P.Perdew, J. A.Chevary, S. H Vosko, K. A .Jackson., M. R Pederson., D. J Singh. and C. Fiolhais. Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [11]J.P.Perdew, S.Burk and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77, 3865 (1996).
- [12] M. Coté , O. Zakharov, A. Rubio, M.L. Cohen, Phys. Rev. B 55,13025 (1997).
- [13]Y.Al-Douri , H.Abid, H. Aourag PhysicaB 322, 179 (2002).
- [14]M.L.Cohen, Phys. Rev. B 32, 7988 (1985).
- [15]M.B.Kanoun, W. Sekkal, H.Aourag .Physics Letters. A 275,113 (2001).
- [16]J.M. Row, R.M.Nicklow, D.L.Price, K.Zanio, Phys. Rev.B 10,671 (1974).
- [17]J.C.Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [18]M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [19]O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20]D.D.Koelling and G.O.Arberman, J.Phys.F 5, 2041 (1975).
- [21]T.Takeda and J.Kubler, J.Phys.F 5, 661 (1979).
- [22]J.Petru and L. Smrcka, Czech.J.Phys.B 35, 62 (1985).
- [23]L.Smrcka, Czech.J.Phys.B 34, 694 (1984).
- [24]G.R.Evans , M.I.Drby, J.Phys.F 14, 1671(1987).
- [25]D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).

[26]P.Blaho, K.Schwarz, G.Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz. WIEN2k, An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties User's Guide, 2001.



# ***Chapitre III***

---

*Résultats et discussions*

### III.1. Introduction

Dans le cadre de la DFT, les méthodes ab initio autorisent la prédiction des propriétés physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour interpréter des mesures expérimentales.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés : structurales, électroniques, et thermoélectriques de composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

Avant d'exposer nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab-initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.

### III.2. Détail de calcul

Dans ce mémoire les calculs sont effectués à l'aide du code **WIEN2K** [1]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) [2]. La fonctionnelle d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par *Perdew, Berke et Erenzhep* [3].

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont étendue en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères *Muffin-tin* avec un cutoff (rayon de coupure), et en série de *Fourier* dans la région interstitielle avec un cutoff (rayon de coupure)  $= R_{mt}^{min} * K_{max}$

Où :  $\begin{cases} R_{mt}^{min} \text{ est le plus petit rayon de la sphère MT.} \\ K_{max} \text{ est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes.} \end{cases}$

Les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul sont :

- Les rayons *Muffin-tin* ( $R_{mt}$ )
- Le paramètre de coupure  $R.K_{max} = R_{mt}^{min} * K_{max}$   
Où  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT, et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres
- $G_{max}$  est la norme de plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges
- Le nombre de points K considéré dans la Zone de Brillouin

**Tableau III.1** : Les paramètres utilisés dans ce travail sont donnés dans le tableau ci-dessous

|                          |                                                                                  |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
|                          | Cs <sub>2</sub> CrGe                                                             |
| $R_{MT}(\text{u.m.a})$   | $R_{MT}(\text{Cs})=2.36$<br>$R_{MT}(\text{Cr})=2.36$<br>$R_{MT}(\text{Ge})=2.36$ |
| $R_{mt}^{min} * K_{max}$ | 8                                                                                |
| $G_{max}$                | 16                                                                               |
| <b>K(points)(ZB)</b>     | <b>1500</b>                                                                      |

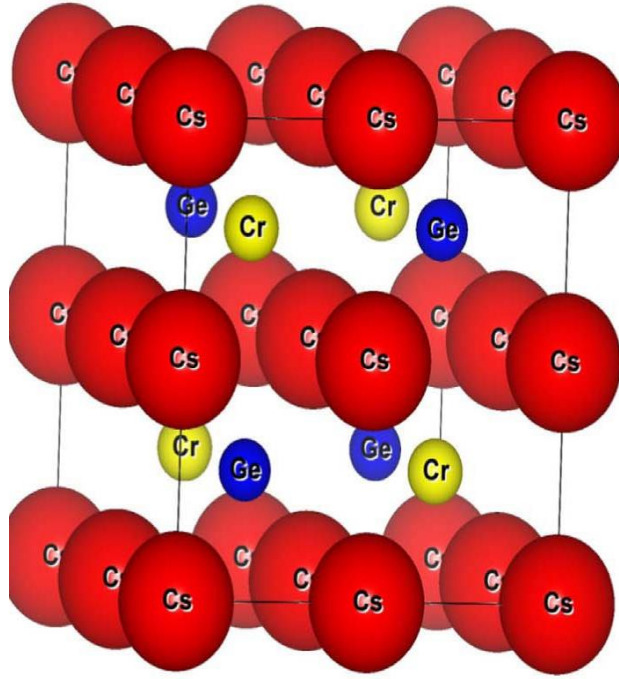
Dans ces calculs, nous avons utilisé une énergie de séparation de -6.0 Ry entre les états de valence et les états de cœurs.

### III.3. Les propriétés structurales

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est une étape très importante pour acquérir des informations sur les propriétés de ce matériau du point de vue microscopique. Ces informations (paramètre d'équilibre) nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre et comprendre d'autre propriétés physiques (électroniques, élastiques, etc....).

#### III.3.1. La structure cristalline

Les composés Heusler X<sub>2</sub>YZ cristallisent dans une structure cubique Zinc-blende d'un groupe d'espace.



**Figure III.1 :** Structure cristalline de  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

### III.3.2. Les paramètres d'équilibre

L'énergie totale a été calculée en variant le volume dans le but de déterminer le paramètre de réseau d'équilibre  $a$  et le module de compressibilité  $B$ .

Les courbes obtenues ont été ajustées par l'équation d'état de *Murnaghan* donnée par :

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

Avec :  $V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-\frac{1}{B'}}$

Où :

$E_0$  : L'énergie totale par unité de cellule.

$B$  : Le module de compressibilité.

$V_0$  : Le volume à l'équilibre statique.

$B'$  : La première dérivée de ( $B$ ) par rapport à la pression.

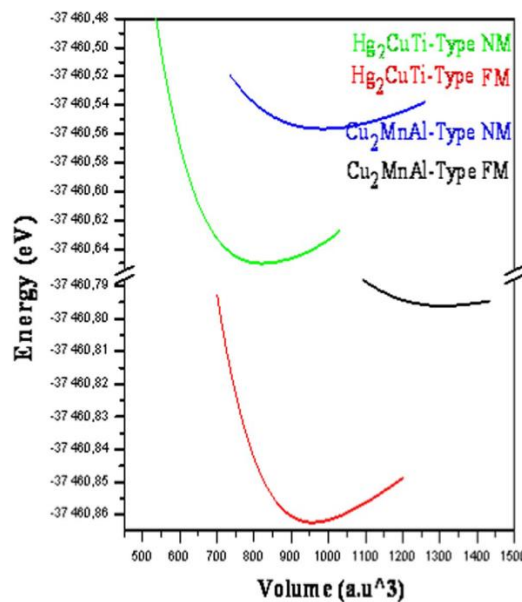
La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe  $E_{tot}(a)$  et le module d'compressibilité  $B$  déterminé par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

La dérivée du module d'incompressibilité  $B'$  est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie  $E(V)$ .

Les propriétés de l'état fondamental de nos matériaux sont obtenues en utilisant le code **WIEN2K [1]** qui fait référence pour le traitement de la méthode FP-LAPW ; en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation GGA et mBJ-GGA.

La variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume, à température nulle est représentée dans les figures suivantes :



**Figure III.2:** Variation de l'énergie de cohésion en fonction du volume du composé HfNiSn.

**Tableau III.2:** Ce tableau regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour nos matériaux  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

|                     |                          |
|---------------------|--------------------------|
| Composé             | $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ |
| $a \text{ (Å)}$     | 8.2019                   |
| $B_p \text{ (GPa)}$ | 4.94                     |
| $B$                 | 16.5                     |

### III.4. Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettant d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés (structure de bande; densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap.

Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

#### III.4.1. Structure de bandes

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. Généralement, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des bandes d'énergie interdites. Cette modélisation conduit à parler de bandes d'énergie ou de structure de bandes.

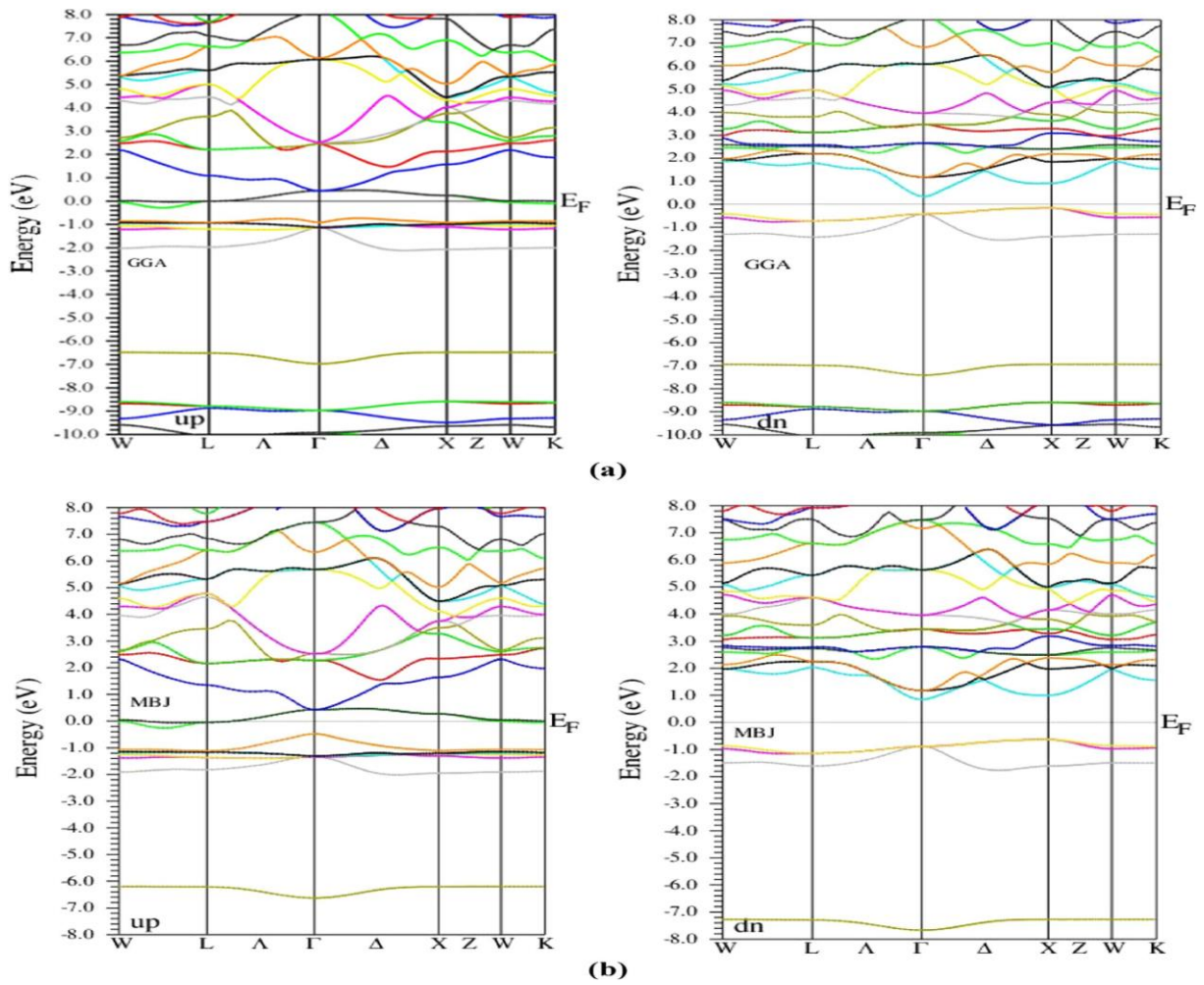
La structure de bande est l'un des concepts les plus importants en physique des solides, elle fournit les niveaux électroniques dans les structures idéales, cette dernière est une gamme continue d'énergies appelée bande d'énergie qui a été utilisée avec succès pour expliquer plusieurs propriétés physiques, électroniques, optiques des cristaux.

En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA, on a calculé les structures des bandes électroniques ainsi que la densité d'état de nos deux composés ( $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ ) suivant les directions de haute symétrie.

Les résultats sont présentés sur les figures III.4 et III.5. La topologie des structures de bandes pour les deux composés.

On peut dire que les deux composés sont des semi-conducteurs. Alors que la remarque la plus importante est que 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.

Il est bien clair que la structure de bande électronique révèle que le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  possède un gap indirect. Les valeurs de l'énergie de gap pour GGA et mBJ-GGA ce composé est respectivement ....eV et **1.49 eV**.



**Figure III.3:** Structure de bandes pour  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

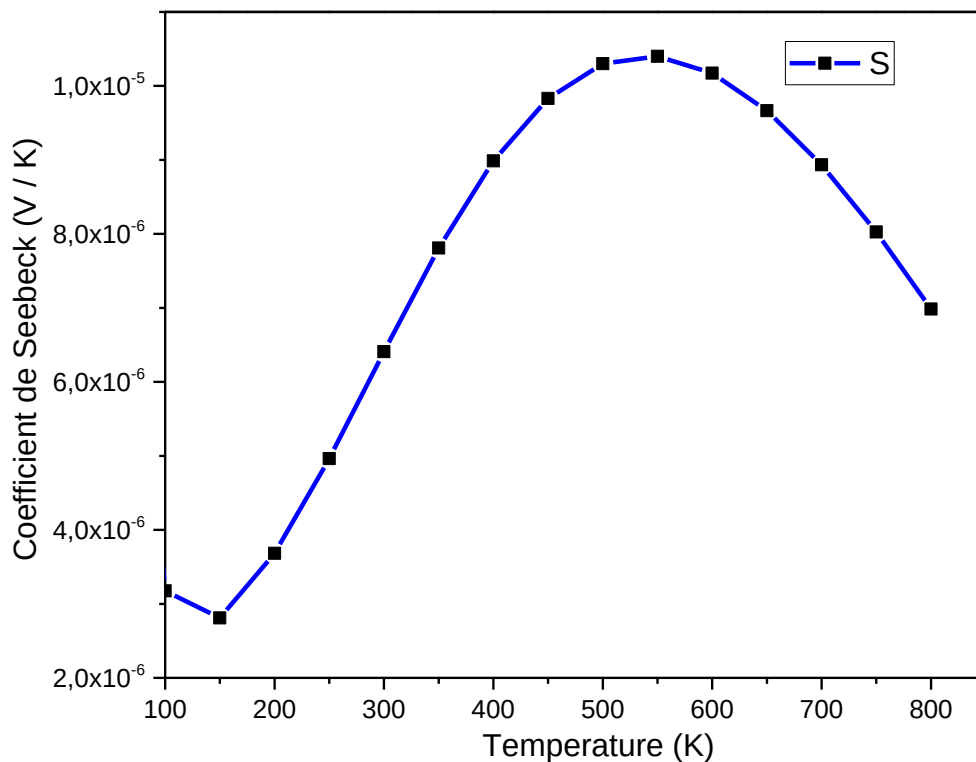
### III.5. Les propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont acquis une grande domination actuelle et ont eu un impact considérable sur la capacité de relever les défis liés aux stress énergétiques croissants [4]. Ces matériaux sont également considérés comme les facteurs sources renouvelables prometteuses car ils sont capables de convertir la chaleur perdue en énergie électrique [5]. La conversion de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement décrite par un paramètre appelé facteur du mérite ( $ZT$ ), sous la forme,  $ZT = S^2\sigma T / \kappa - 1$  [6–8] où  $S$  représente le coefficient de Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique,  $T$  est la température et  $\kappa$  est la conductivité thermique. Jusqu'à présent, de nombreux matériaux ont été utilisés comme matériaux thermoélectriques tels que les alliages Heuslers ; ces derniers ont globalement démontré des performances thermoélectriques élevées et ont considérablement attiré

l'attention sur l'évolution des matériaux thermoélectriques [9-14]. Certains composés de la moitié de Heusler ont atteint une valeur élevée de facteur ( $ZT$ )  $\pm 1,5$ , température très basse [15-16]. Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés thermoélectriques du composé Heusler  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ .

### III.5. 1. Le coefficient de Seebeck (S)

Le Coefficient de Seebeck (S) caractérise la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué sur le matériau, en d'autres termes, il détermine l'efficacité des thermocouples [17] où; les mouvements des électrons libres de la région la plus chaude vers la région la plus froide, cette différence de potentiel se développant à cause du mouvement des électrons libres entre deux jonctions différentes. Le mouvement électronique entraîne la création d'un champ électrique dû à l'accumulation d'électrons et de trous des deux côtés, le mouvement électronique provoquant une force thermoélectromotrice produisant une tension en micro volts par Kelvin [18, 19]. De plus, bon dispositif thermoélectrique, il faut un coefficient de Seebeck élevé [19]. Le coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  est représenté graphiquement sur la **figure.1**. Cette figure montre que le coefficient Seebeck (S) pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. La valeur du coefficient Seebeck à  $T=300\text{K}$  est d'environ  $6,408 \cdot 10^{-5} \text{V} / \text{K}$ .

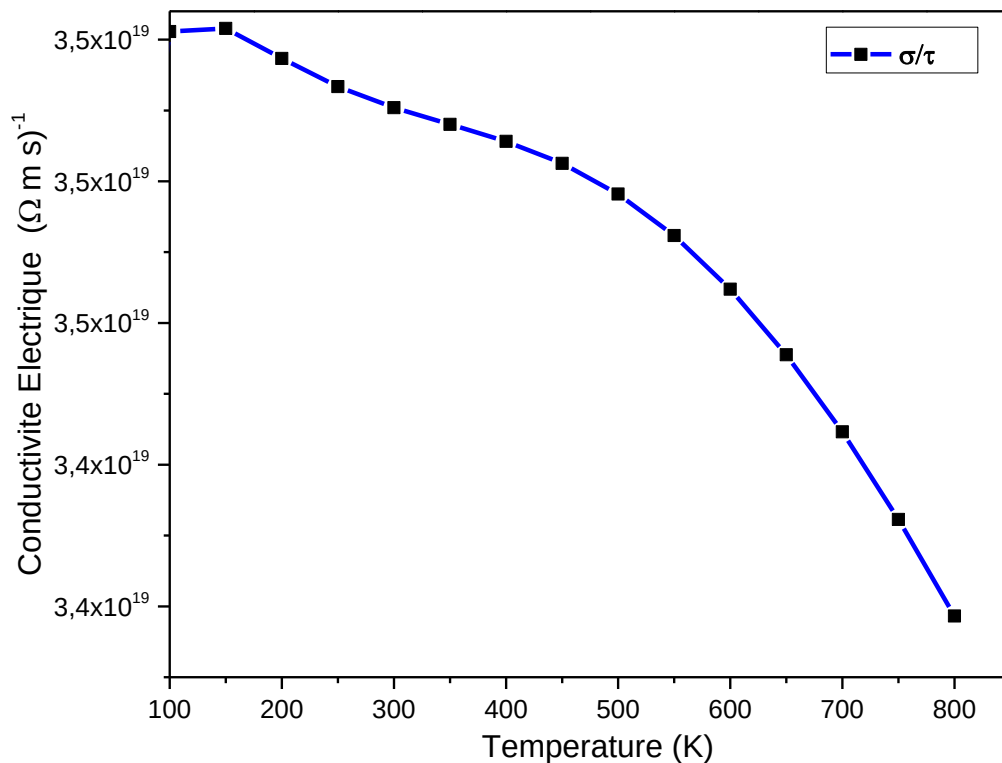


**Figure III.4:** Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.



### III.5. 2. Conductivité électrique

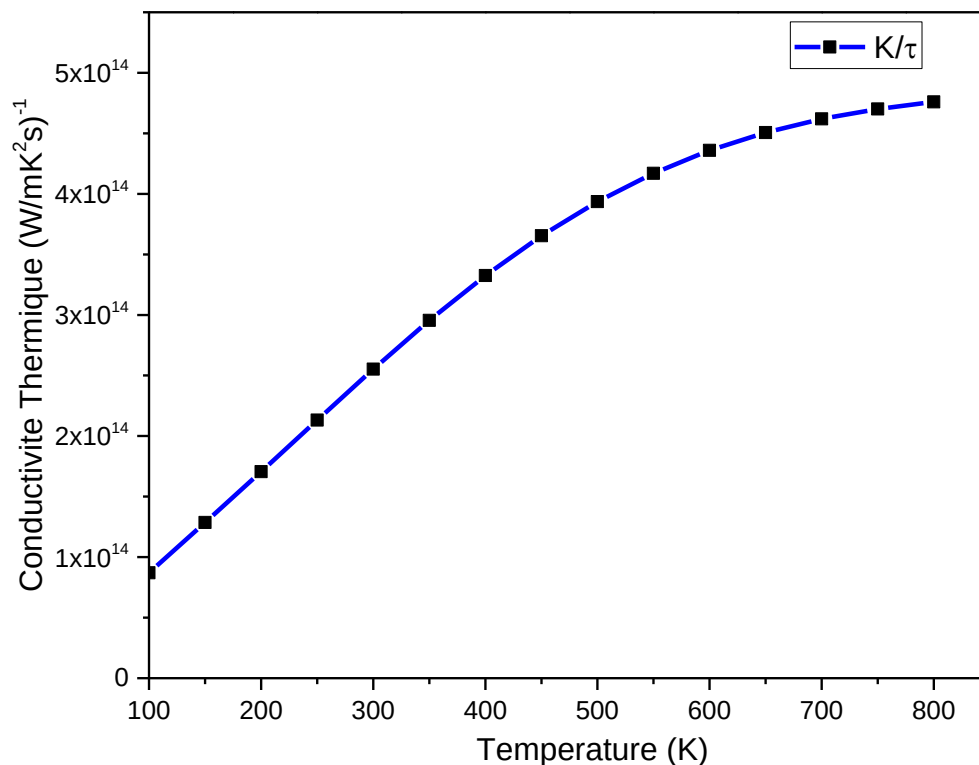
La conductivité électrique mesure le flux de charge dans le matériau et, en fonction du passage des charges, nous pouvons comprendre la nature de notre matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur [18]. La production de courant électrique dans le matériau est construite par le mouvement des électrons libres. Afin de réduire l'effet de chauffage Joule dans le matériau, cette dernière devrait avoir une conductivité électrique élevée pour un bon dispositif thermoélectrique [20]. La conductivité électrique calculée ( $\sigma$ ) par temps de relaxation ( $\tau$ ) en fonction de la plage de températures comprise entre 100K et 900 K pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  se comporte comme un métal semi-métallique, comme indiqué sur la **figure 2**. La conductivité électrique augmente avec la température où le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a une conductivité électrique plus élevée autour de  $3.5259 \cdot 10^{19} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  à la température ambiante (300K), où cette valeur de conductivité électrique diminue avec la température. En raison du faible intervalle de bande dans le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.



**Figure III.5:** Variation de conductivité électronique  $\sigma$  par temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la variation de température.

### III.5. 3. La Conductivité Thermique

Comme les électrons et les vibrations du réseau sont responsables de la conduction de la chaleur dans un matériau, la conductivité thermique est donc la somme de la contribution électronique et des vibrations du réseau selon  $K = K_e + K_l$ , où  $K_e$  et  $K_l$  sont respectivement la partie électronique et les vibrations du réseau, où, dans la présente étude, l'effort vient d'être donné pour estimer la partie électronique de la conductivité thermique, car le code BoltzTraP ne peut calculer que la partie électronique ( $K_e$ ) de la conductivité thermique, où la partie des vibrations du réseau ( $K_l$ ) est négligée. La conductivité thermique doit avoir une valeur faible, car il en résulte que le gradient de température pourrait être maintenu pour de bonnes applications dans les dispositifs thermoélectriques [19]. La conductivité thermique actuelle calculée par temps de relaxation en fonction de la température pour le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  est présentée à la **figure 3**; il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est:  $2.5526 \cdot 10^{14} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$  à 300K respectivement.



**Figure III.6:** Variation de la conductivité thermique  $K$  par temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la variation de température.

### III.6. Conclusion

Le matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  présente une grande valeur pour les paramètres thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck et le facteur de puissance ; Les coefficients de transport calculés comprennent le coefficient de Seebeck (S) et le facteur de puissance (PF) et ont été déterminés en fonction de la température et du potentiel chimique. Nous avons calculé le coefficient Seebeck à différentes pressions, afin d'augmenter les performances thermoélectriques. En raison du faible intervalle de bande dans le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est:  $2.5526 \cdot 10^{14} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$  à 300K respectivement.

**Bibliographies:**

- [1] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, New York, (1963).
- [2] S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev B **59** 750. (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399
- [4] Snyder GJ, Toberer ES. Nat Mater 2008;7:105.
- [5] Kim HS, Liu W, Ren Z. Energy Environ Sci 2017;10:69.
- [6] Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Int Matter Rev 2003;48:45.
- [7] Levi BG. Phys Today 2014;67:14.
- [8] LaLonde AD, Pei Y, Wang H, Snyder GJ. Mater Today 2011;14:526.
- [9] Nolas GS, Poon J, Kanatzidis. Mrs Bull 2006;31:199.
- [10] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, Scherrer H, Kaprzyk S. Phys Rev B 2004;70:184207.
- [11] Fu CG, Zhu TJ, Liu YT, Xie HH, Zhao XB. Energ Environ Sci 2015;8:216.
- [12] Bhat TM, Gupta DC. J Phys Chem Solids 2018;119:281.
- [13] Mikami M, Matsumoto A, Kobayashi K. J Alloy Compd 2008;461:423.
- [14] Lue CS, Kuo YK. Phys Rev B 2002;66:085121.
- [15] Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y, Kozinsky B, Ren Z. Energy Environ Sci 2014;7:4070.
- [16] Fu CG, Zhu TJ, Pei Z, Xie HH, Wang H, Snyder GJ, et al. Adv Energy Mater 2014;4:1400600.
- [17] Sudipta Kanungo, Binghai Yan, Martin Jansen, Claudia Felser, Phys. Rev. B 89 (1965) 214414.
- [18] Mazhar Ullah, Saleem Ayaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, Naeem Ullah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.
- [19] A. Shankar, D.P. Rai, Sandeep Chettri, R. Khenata, R.K. Thapa. Journal of Solid State Chemistry 240 (2016) 126 – 132.
- [20] Georg K.H. Madsen, David J. Singh Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.

# Conclusion Générale

### *Conclusion générale*

L'objectif de notre travail était de présenter une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé heusler, cela en se basant sur la méthode DFT. les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques. L'une des applications électroniques essentielles de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi métallicité ». Dans notre étude on a porté un intérêt au matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  comme alliages Full-Heusler en se basant sur le code wien2k qui fonctionne sous une plateforme UNIX, il est écrit en Fortran et composé de plusieurs programmes liés par des scripts c-shell plus une interface graphique appelée Wien2web pour faciliter la manipulation. Le wien2k permet de calculer différents propriétés : structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques thermodynamiques et etc....

Notre matériau  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  est stables dans la phase FM type 2, et se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. Pour les propriétés électroniques, la structure de bande du  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$ , montre la présence d'un gap indirect pour le spin bas où le minimum de la bande de conduction est situé au point gamma et le maximum de la bande de valence est situé au point X avec une valeur de gap égale à 0.4631 ev pour la GGA, et 1.4339 ev pour l'mBJ. Cependant, pour le spin haut un chevauchement de band au niveau de Fermi est observé. En conséquence, le spin bas possède un caractère semi-conducteur et le spin haut possède un caractère métallique. Le composé  $\text{Cs}_2\text{CrGe}$  a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. La génération de puissance thermoélectrique (P) augmente avec la température donc notre matériau donne de bons résultats pour une application thermoélectrique.