



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GÉNIE ELECTRIQUE



N° D'ORDRE :

THÈSE

Pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Spécialité : **Génie Electrique**

Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X_2YZ) et demi Heusler (XYZ)

Soutenu le :

Présentée et soutenue publiquement par

Mr. MATOUGUI Mohamed

le : / / 2019

Devant le jury composé de :

M. BENTOUNES Hadj Adda	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M. KHENATA Rabah	Examineur	Professeur	Université de Mascara
M. BELFEDAL Abdelkader	Examineur	Professeur	Université de Mascara
M. BOUADJEMI Bouabdellah	Directeur de thèse	MCA	Université de Mostaganem
M. BENTATA Samir	Co-directeur de thèse	Professeur	Université de Mascara

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2019 / 2020



**C'est l'esprit qui mène le
monde et non
l'intelligence.**

Antoine de Saint-Exupéry

Citation Célèbre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je voudrais exprimer ma plus profonde gratitude au Tout-Puissant Dieu de m'avoir guidé dans la réalisation de cette thèse.

Avant de décrire le travail de recherche que j'ai effectué au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à un certain nombre de personnes :

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse monsieur BOUADJEMI BOUABDELLAH qui n'a pas épargné de son temps et de sa compétence pour m'encadrer et me diriger et avoir su me communiquer son enthousiasme et son attachement au travail bien fait.

Je voudrais vivement remercier le professeur BENTATA SAMIR, mon co-directeur de thèse, qui m'a énormément aidé et m'a prodigué de précieux conseils pour le suivi et la rédaction de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié ses grandes compétences scientifiques, sa disponibilité et sa gentillesse.

Un très grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et pour avoir accepté d'être membres du jury de thèse : monsieur BENTOUNES HADJ ADDA professeur, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, messieurs les professeurs KHENATA RABAH et BELFEDAL ABDELKADER pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ce jury aux fins d'évaluer et de juger mes travaux.

Je ne remercierai jamais assez mes amis et membres du laboratoire LTPS pour leur aide si précieuse et leur dévouement sincère, je les cite : monsieur LANTRI TAYEB pour son immense compétence scientifique et son extrême gentillesse et disponibilité, auprès duquel j'ai tout appris, messieurs HOUARI MOHAMMED et HAID SLIMANE pour leurs précieux conseils et leur aide technique inestimable, qu'ils en soient infiniment remerciés.

Je tiens aussi à remercier vivement toute l'équipe du laboratoire LTPS, à leur tête le professeur A.CHOUAIIH et les membres du staff de ce laboratoire pour m'avoir si bien accueilli dans ce laboratoire et où règne une ambiance fraternelle et fort studieuse, avec une mention spéciale pour le professeur AZIZ ZOUBIR et le docteur ZITOUNI ALI pour m'avoir prodigué de fort judicieux conseils et d'avoir profité de leur compétences suite à des discussions scientifiques fort enrichissantes.

Mes sincères excuses si j'ai oublié de citer certains noms, à vous tous MERCI.

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes défunts parents

*A mes sœurs et à mon frère pour leur soutien et leurs sincères
encouragements*

A toute ma famille

*A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement
de ce travail*

Résumé

Nous avons étudié et réalisé un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le programme wien2k, pour déterminer les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés Heusler Ba_2AuZ ($Z=Bi, Sb$), ainsi que pour calculer les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du composé demi Heusler $CrYSn$ ($Y = Ca, Sr$). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différents approximations : LDA, GGA et mBJ-GGA pour le composé Heusler Ba_2AuZ ($Z=Bi, Sb$) et les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U pour le composé demi Heusler $CrYSn$ ($Y = Ca, Sr$) avec l'introduction de la correction de Hubbard U. En ce qui concerne le composé Heusler Ba_2AuZ ($Z=Bi, Sb$), les résultats montrent, d'après les propriétés électroniques de ces alliages, qu'ils ont un comportement semi-conducteur avec un gap indirect et ce en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA, par ailleurs ces composés sont caractérisés par une valeur très importante du facteur de mérite (ZT) et du coefficient de Seebeck (S) et qui font de ces composés des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques, d'autre part en ce qui concerne le composé demi Heusler $CrYSn$ ($Y = Ca, Sr$), les résultats obtenus montrent que le composé est stable à l'état ferromagnétique (FM), il présente en outre un caractère demi-métallique (nature métallique dans le canal de spin up et un semi-conducteur dans le canal de spin down avec un gap indirect), et est un bon candidat pour les applications spintroniques, de plus, il montre des prédispositions thermoélectriques très intéressantes dans le canal de spin down.

Mots-clés : spintronique, Heusler, demi Heusler, demi-métal, , DFT, GGA, mBJ-GGA, facteur de mérite (ZT), coefficient de Seebeck (S).

Abstract

We have studied and realized a theoretical calculation using the Linearized Enhanced Full Wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) and implemented in the wien2k program to determine the structural, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of compounds Heusler Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$), as well as to calculate the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the half Heusler $CrYSn$ compound ($Y = Ca, Sr$). The exchange and correlation potential is treated by different approximations: LDA, GGA and mBJ-GGA for the Heusler compound Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$) and the GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U and mBJ- GGA + U approximations for the half Heusler $CrYSn$ compound ($Y = Ca, Sr$) with the introduction of the Hubbard correction U. With regard to the Heusler Ba_2AuZ compound ($Z = Bi, Sb$), the results show, according to the electronic properties of these alloys, that they have a semiconductor behavior with an indirect gap and this by using the approximations GGA-PBE and mBJ-GGA, moreover these compounds are characterized by a very important value of the factor of merit (ZT) and the Seebeck coefficient (S), which make these compounds promising candidates for thermoelectric applications, on the other hand with regard to the half Heusler $CrYSn$ compound ($Y = Ca, Sr$), the results obtained show that the compound is stable in the ferromagnetic state (FM), Moreover, it shows a half-metallic character (metallic nature in the spin-up channel and a semiconductor in the spin-down channel with an indirect gap), and is a good candidate for spintronic applications, further ,it has a very interesting thermoelectric predispositions in the spin down channel.

Keywords: spintronic, Heusler, half Heusler, half-metal, DFT, GGA, mBJ-GGA, merit factor (ZT), Seebeck coefficient (S).

ملخص

لقد درسنا وحققنا حساباً نظرياً باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) القائمة على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) و نفذناها في برنامج wien2k لتحديد الخواص الإنشائية والإلكترونية والديناميكية الحرارية والكهربائية الحرارية للمركبات هوسلر Ba_2AuZ ($Z = \text{Bi, Sb}$) وكذلك لحساب الخواص الإنشائية والإلكترونية والمغناطيسية والكهربائية الحرارية لمركب نصف هوسلر CrYSn ($Y = \text{Ca, Sr}$) ، يتم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط بتقريبات مختلفة : تقريب LDA ، GGA و mBJ-GGA لمركب هوسلر Ba_2AuZ ($Z = \text{Bi, Sb}$)، بينما للمركب نصف هوسلر CrYSn ($Y = \text{Ca, Sr}$) تم الإعتماد على التقريبات التالية : GGA-PBE ، mBJ-GGA ، GGA+U و mBJ-GGA+U مع إدخال تصحيح Hubbard U. فيما يتعلق بمركبات هوسلر Ba_2AuZ ($Z = \text{Bi, Sb}$) تظهر النتائج ، وفقاً للخصائص الإلكترونية لهذه السبائك ، أنها لديهم سلوك أشباه الناقل مع وجود فجوة غير مباشرة وهذا باستخدام تقريبيات GGA-PBE و mBJ-GGA ، علاوة على ذلك تتميز هذه المركبات بقيمة مهمة للغاية من عامل الجدارة (ZT) ومعامل Seebeck (S)، مما يجعل هذه المركبات المرشحة الواعدة للتطبيقات الكهربائية الحرارية، من ناحية أخرى فيما يتعلق بمركب نصف هوسلر CrYSn أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المركب مستقر في الحالة المغناطيسية الحديدية، علاوة على ذلك فإنه يظهر سلوك نصف معدني (الطبيعة المعدنية في القناة spin-up وشبه ناقل في القناة spin-down مع وجود فجوة غير مباشرة ومرشح جيد للتطبيقات السبينترونية (spintronic) ، علاوة على ذلك لديه استعدادات كهربائية حرارية مثيرة جداً للاهتمام في القناة spin-down.

الكلمات المفتاحية : الخصائص السبينترونية (spintronic)، هوسلر ، نصف هوسلر، نصف معدني، DFT ، GGA، mBJ-GGA ، عامل الجدارة (ZT) ومعامل Seebeck (S).

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	5
Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heuslers	6
I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques.....	6
I.1.1 Origine du magnétisme.....	7
I.1.2 L'électronique de spin.....	10
I.1.3 Phénomènes de spintronique	11
I.1.4 Matériaux demi-métalliques	12
I.1.5 Classification des demi-métaux selon Coey.....	13
I.2 Généralités sur les Heuslers	14
I.2.1 Structure cristalline	15
I.2.2 Caractéristiques et applications des Heuslers	17
I.2.3 La règle Slater-Pauling	18
I.3 conclusion.....	20
Références bibliographiques.....	21
Chapitre II : Méthodes de calculs	22
II.1 Introduction.....	22
II.2 Equation de Schrödinger(1926).....	22
II.2 .1 Approximation de Born-Oppenheimer	24
II.2 .2 Approximations de Hartree	25
II.2 .3 Approximations de Hartree-Fock.....	26
II.3 Les débuts de la DFT	27
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	28
II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	28
II.4.2 Les équations de Kohn et Sham.....	30
II.4.3 Le cycle autocohérent	31
II.4.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation	32
II.4.4.1 L'approximation de la densité locale (LDA).....	33
II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	34
II.4.4.3 Méthode DFT+U.....	35
II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	36
II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	36
II.5.2 Principe de la méthode FP-LAPW	38
II.5.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991)	39
II.5.4 La méthode L/APW+lo (Sjösted en 2000)	39
II.6 Le Code Wien2k	40
II.6.1 L'initialisation.....	40
II.6.2 Cycle auto-cohérent	41
II.6.3 Détermination des propriétés.....	42
II.7 Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	45

Chapitre III : Résultats et discussions	47
III.1 Préambule.....	47
III.2 Matériaux Heusler de type X_2YZ : Ba_2AuZ ($Z=Sb, Bi$).....	47
III.2.1 Introduction	47
III.2.2 Paramètres de calcul.....	48
III.2.3 Propriétés structurales.....	49
III.2.4 Propriétés électroniques.....	51
III.2.4.1 Structures de bandes d'énergie.....	51
III.2.4.2 Densité d'état.....	53
III.2.5 Propriétés de transport (propriétés thermoélectriques).....	55
III.2.6. Propriétés thermodynamiques.....	63
III.2.7. Conclusion.....	70
III.3 Matériaux demi- Heusler de type XYZ : $CrYSn$ ($Y= Ca, Sr$).....	71
III.3.1 Introduction.....	71
III.3.2 Paramètres de calcul.....	72
III.3.3 propriétés structurales.....	74
III.3.4 Propriétés électroniques.....	76
III.3.4.1 Structures de bandes d'énergie.....	76
III.3.4.2 Densité d'état.....	79
III.3.5 Propriétés magnétiques.....	81
III.3.6. Propriétés de transport (propriétés thermoélectriques).....	82
III.3.7 Conclusion.....	90
Référence bibliographiques.....	91
Conclusion générale&perspectives	95
Références bibliographiques.....	97
Productions scientifiques	98

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I.1 : Les phases structurales des demi-Heuslers.....16

TABLEAU III.1 : Le paramètre de maille à l'équilibre $a_0(\text{Å})$, le volume d'équilibre de la maille $V_0(\text{Å}^3)$, le module de compression à l'équilibre B (GPa) et sa dérivée première par rapport à la pression B' , l'énergie totale minimale E_0 (Ry) pour les deux matériaux Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb usant des deux approximations LDA et GGA.....51

TABLEAU III.2 : Valeurs des gaps des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi obtenus par les deux approximations : GGA-PBE et mBJ-GGA.....53

TABLEAU.III.3 : Positions des trois atomes: ($X = \text{Cr}$; $Y = \text{Ca}$ et Sr ; $Z = \text{Sn}$) suivant les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ ; Rayons des sphères Muffin-Tin utilisés pour les composés CrCaSn et CrSrSn73

TABLEAU III.4 : Paramètres de réseau optimisés ; calcul de la polarisation du spin (ρ) à E_F pour le canal de spin up majoritaire et le canal de spin down minoritaire ; valeurs des gaps dans le canal de spin down minoritaire pour les composés demi Heusler CrYSn ($Y = \text{Ca}$ et Sr)..... 76

TABLEAU III.5 : Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en magnétons de Bohr) dans la région interstitielle et sphérique des composés demi Heusler CrYSn ($Y = \text{Ca}$ et Sr) en configuration ferromagnétique (FM).....82

LISTE DES FIGURES

FIGURE. I.1: Lignes de champ magnétique autour d'un aimant permanent, matérialisées par de la limaille de fer.....	7
--	---

FIGURE. I.2 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques.....	10
--	----

FIGURE I.3 : Structure de base d'une vanne de <i>spin</i>	12
---	----

FIGURE I.4 : densité d'états : fonction de l'énergie	13
--	----

FIGURE I.5 : Les différents types de demi-métaux	14
--	----

FIGURE I.6: Tableau périodique formant les composés Heusler	15
---	----

FIGURE I.7: Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler	16
---	----

FIGURE. I.8: La maille élémentaire de la structure Heusler.....	17
---	----

FIGURE I.9 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR).....	18
--	----

FIGURE I.10 : (a) Le moment magnétique des alliages Heusler à base de Co ₂ . (b) Les moments magnétiques des métaux de transitions 3d et leurs alliages.....	20
---	----

FIGURE. II.1 : La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent	32
---	----

FIGURE II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.....	37
---	----

FIGURE. II.3: Organigramme des Programmes dans le logiciel WIEN2k.....	43
--	----

FIGURE. III.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux Heusler Ba ₂ AuBi et Ba ₂ AuSb suivant les deux approximations LDA et GGA.....	50
---	----

FIGURE. III.2: Structures de bandes calculées des composés Heusler Ba ₂ AuSb et Ba ₂ AuBi obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).....	52
---	----

FIGURE. III.3: Densité d'états totale (TDOS) et partielle (Partial DOS) des composés Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA.....	54
FIGURE. III.4: Variation de la conductivité électrique des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.....	56
FIGURE. III.5: Variation de la conductivité thermique des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.....	58
FIGURE. III.6: Variation du coefficient Seebeck des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.....	60
FIGURE. III.7: Variation du facteur de mérite (ZT) des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.....	62
FIGURE. III.8: La variation du volume des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.....	66
FIGURE. III.9: Variation de la capacité thermique à volume constant (C_V) des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.....	67
FIGURE. III.10: Variation de l'entropie S des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.....	68
FIGURE. III.11: Variation de la température de Debye (θ_D) des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.....	69
FIGURE. III.12: Configuration ferromagnétique et antiferromagnétique pour le composé demi-Heusler $CrCaSn$ dans les deux cas (cellule primitive et cellule conventionnelle), avec une super-cellule de $1 \times 1 \times 2$	73
FIGURE. III.13: énergie totale en fonction du volume pour les configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) pour les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ , utilisant l'approximation GGA-PBE pour les composés demi-Heusler $CrCaSn$ et $CrSrSn$ (a et b respectivement) avec une structure de super cellule de $2 * 1 * 1$	75

FIGURE.III.13-C: énergie totale en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM) et pour les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ , utilisant l'approximation GGA-PBE pour les composés demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn avec une structure simple à faces cubiques centrées.....76

FIGURE.III.14 (a, b, c, d) : Structures de bandes pour les composés demi Heusler CrYSn (Y = Ca, Sr) utilisant les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U..78

FIGURE.III.15:Densité totale d'états polarisés en spin (TDOS) pour: (a) CrCaSn et (b) CrSrSn utilisant l'approximation : mBJ-GGA + U.....80

FIGURE.III.16:Densité partielle d'états polarisés en spin (PDOS) pour: (a) CrCaSn et (b) CrSrSn utilisant l'approximation : mBJ-GGA + U.....81

FIGURE.III.17(a, b) : Variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b).....86

FIGURE.III.17(c):Variation du coefficient total de Seebeck (S_{tot}) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn et CrSrSn.....87

FIGURE.III.18: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b).....88

FIGURE.III.19:Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b).....89

NOMENCLATURE

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

SCF : Champ Auto-Cohérent « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

LDA: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

LSDA: Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* ».

GGA: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* »).

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.

mBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* »).

APW : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : Augmented Plane Waves* ».

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».

E_{xc} : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane wave* ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals* ».

MRG : La Magnétorésistance Géante « *En anglais : Giant Magneto Resistance GMR* ».

MRT : La Magnétorésistance Tunnel « *En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR* ».

EOS: Equation d'état « *En anglais: Equation of state* ».

SB : Structures des Bandes « *En anglais : Band Structure* ».

VB : bande de valence « *En anglais : Valence Band* ».

CB : bande de conduction « *En anglais : Conduction Band* ».

DOS : Densités des Etats « *En anglais : Density Of States DOS* ».

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* ».

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La part prise par l'électronique dans les produits industriels ne fait que croître d'année en année et apporte le plus souvent aux produits une amélioration soutenue et qualitative en vue d'un meilleur confort et d'une utilisation idoine de nos équipements et matériels de notre quotidien. Pensons à l'apport de l'électronique dans l'automobile, la photographie, les activités de gestion des entreprises, la communication entre personnes, l'industrie informatique (aussi bien le hardware que le software), les énergies propres et renouvelables (notamment en ALGERIE l'énergie solaire si abondante), etc....

Les dernières décennies ont connu une recherche effrénée et prodigieuse ayant pour objectif la réduction poussée à son maximum de la taille des composants électroniques dans le but d'intégrer de plus en plus de fonctions sur une surface donnée et donc de réduire le coût. Cette réduction de taille s'accompagne naturellement d'une augmentation de la vitesse de fonctionnement et d'un rendement énergétique optimal ce qui est favorable.

Cependant, les performances des dispositifs microélectroniques malgré le fait de nous avoir donné des composants ultra fiables et performants, se heurtent aux limites de la miniaturisation ; limites autant physiques qu'économiques.

En réponse à ces deux limites, les industriels du secteur et la communauté scientifique internationale, se sont lancés depuis plusieurs années dans l'exploration de pistes nouvelles et qui devraient s'avérer moins coûteuses grâce à l'introduction de nouveaux concepts, notamment l'utilisation de nano composants ouvrant ainsi la recherche de nouveaux composants dans un domaine novateur , celui des nanotechnologies et spécifiquement des nano matériaux , aux effets quantiques avérés et prépondérants , faisant ainsi de ces matériaux soumis aux principes de la mécanique quantique ; des matériaux aux dimensions nanométriques et dotées de performances excellentes et ultra fiables , ayant de surcroit un rendement optimal.

Parmi ces voies prometteuses et porteuses d'un grand intérêt scientifique pour l'élaboration de nouveaux matériaux dans le vaste domaine de la science des matériaux, celle de l'électronique de spin ou "spintronique".

La spintronique

L'électronique s'est jusqu'à présent construite sur la manipulation de la seule charge des électrons. Par exemple, dans les mémoires vives des ordinateurs, l'information est stockée sous la forme de charges électriques localement piégées dans de petites capacités. Mais cette approche comme citée précédemment commence à poser d'énormes problèmes de

miniaturisation. Or, les électrons, en plus de leur masse et de leur charge, possèdent une autre caractéristique : le spin. Il s'agit d'une grandeur fondamentalement quantique mais dont on peut donner une image en se représentant l'électron comme une petite sphère chargée tournant sur elle-même dans un sens ou dans l'autre. Cette rotation de charge peut être assimilée à une boucle de courant et donc à un moment magnétique orienté suivant le sens de rotation de l'électron. Le spin de l'électron est la source du « magnétisme » de certains matériaux, utilisé en particulier dans l'enregistrement magnétique (disque dur, bande magnétique) qui aujourd'hui domine très largement l'enregistrement de masse non volatile. L'« électronique de spin » ou « spintronique » vise à introduire le spin de l'électron aussi en électronique.

Le premier pas dans cette direction a été la découverte en 1988 de la magnétorésistance géante (Albert Fert et Peter Grünberg ont reçu le prix Nobel de physique en 2007 pour cette découverte), qui a montré comment contrôler la conduction électrique par le magnétisme. C'est d'ailleurs dans le domaine des disques durs que la spintronique a eu ses premières applications commerciales, permettant d'améliorer considérablement les performances de stockage (on est passé de 1 à 600 Gigabits par pouce carré en moins de 10 ans) et d'ouvrir ainsi le disque dur aux applications nouvelles telles que l'électronique nomade et l'enregistrement vidéo. On sait désormais agir sur le magnétisme des nanostructures par des courants électriques, ce qui promet une intégration complète de l'enregistrement magnétique dans les circuits « mémoires » de l'électronique.

De manière générale, la spintronique présente de nombreux atouts liés essentiellement à la possibilité de mémoriser de façon non volatile (et insensible aux radiations) une information dans des nanostructures magnétiques distribuées dans un circuit, avec une rapidité de commutation magnétique potentiellement de l'ordre de la nanoseconde et donc en concordance avec les circuits les plus rapides de l'électronique.

A court terme, les applications de la spintronique touchent :

- les capteurs magnétiques à base de « vannes de spin », déjà au cœur de l'enregistrement magnétique classique et qui devraient trouver des applications dans les microsystèmes (automobile, médical) et la santé (bio puce).
- les nouvelles mémoires magnétiques à accès aléatoire (MRAM), apparues fin 2006. Les MRAM associent non volatilité et densité avec un fort potentiel de vitesse et une intégration pratique en technologie CMOS, ce qui en fait une solution intéressante pour une prochaine génération de mémoires embarquées non volatiles dites « universelles » dans les « system on chip ». De surcroît elles sont aussi faiblement sensibles aux radiations, ce qui les rend

attractives pour les applications « durcies » (espace, transports, militaire), c'est-à-dire qui doivent faire preuve d'une robustesse et d'une fiabilité importantes.

- au-delà de l'utilisation « mémoire », l'intégration de cellules magnétiques dans des circuits logiques pourrait permettre d'obtenir de nouvelles fonctionnalités telles que rendre ces circuits non volatiles, ce qui entraînerait une réduction conséquente de la consommation en énergie.

D'autres applications commencent à apparaître dans le domaine de la communication notamment des composants radiofréquences pour les télécommunications.

A long terme, le potentiel de développement est considérable, avec l'arrivée prévisible de nouveaux matériaux (semi-conducteurs et oxydes magnétiques, multiferroïques) et d'architectures de circuits plus performantes, jusqu'à l'intégration de fonctions logiques complexes dans un même nano-dispositif. *In fine*, on peut envisager une électronique sans courant de charge promettant une très faible dissipation d'énergie et une rapidité proche du Terahertz. La manipulation de spins uniques en interaction est aussi une voie prometteuse de l'information quantique.

Parmi les classes de matériaux les plus usités et des plus prometteurs en spintronique figurent les alliages Heusler et semi Heusler.

Les matériaux Heusler et semi Heusler.

Les alliages d'Heusler et semi Heusler sont des composés ternaires aux propriétés électroniques et magnétiques extrêmement variées. Actuellement étudiés pour un large spectre d'applications, allant du thermoélectrique au solaire, ils nous intéresseront dans le cadre de cette thèse du fait de leurs caractéristiques avantageuses pour l'électronique de spin.

Depuis la prédiction de la demi-métallicité de certains membres de cette famille dans les années 80, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont contribué à prouver que ces alliages avaient toutes les caractéristiques attendues d'un matériau magnétique pour la spintronique. Cette famille d'alliages a ainsi su s'illustrer avec des composés présentant en même temps une forte polarisation en spin au niveau de Fermi (> 90%) [1] et une grande température de Curie (> 900 °K) [2]. Ces remarquables propriétés font que de nombreux alliages Heusler et semi Heusler sont actuellement au centre d'une intense activité de recherche visant à les incorporer en tant qu'électrode magnétique dans des jonctions tunnel magnétiques, des vannes de spin ou encore dans des dispositifs hyperfréquences.

Afin d'élargir les études préliminaires effectuées par He et al. en 2016 [3] dans le domaine des full Heusler, nous étudierons dans le cadre de cette thèse et suivant les calculs ab-initio, les propriétés structurelles, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques en se basant sur

différentes approximations de l'alliage Full-Heusler de type X_2YZ et spécifiquement du matériau Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$), soit deux matériaux constituant une nouvelle classe de semi conducteurs stables. Pour ce qui concerne l'alliage Half-Heusler de type XYZ , notre étude portera sur les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé $CrYSn$ ($Y=Ca,Sr$) suivant toujours les calculs ab-initio et explorant différentes approximations dont celle notamment introduisant le correctif de Hubbard U.

A posteriori de l'introduction générale, ce tapuscrit sera organisé comme suit :

Le chapitre I portera sur certaines notions du magnétisme ainsi que les différents types de magnétisme. Nous présenterons également certaines applications liées aux composés ferromagnétiques dans la technologie telles que la GMR et la TMR, de même on abordera dans ce chapitre des généralités sur les alliages Heusler et demi Heusler dont notamment les propriétés et les structures cristallines y afférentes.

Le chapitre II abordera les méthodes de calcul, notamment les approximations successives pour la résolution de l'équation de Schrödinger ainsi que les méthodes basées sur la DFT et enfin une initiation sur le code Wien2k.

Le chapitre III regroupera l'essentiel du travail proprement dit, en l'occurrence, les principaux résultats obtenus par les calculs ab- initio sur les différents matériaux étudiés, le tracé de différentes courbes caractéristiques et les analyses et commentaires correspondants. Enfin une conclusion générale récapitule l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus marquants, tout en proposant des voies d'explorations futures en vue de futures prospectives.

Références:

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

[2] W. E. Pickett and J. S. Moodera, Physics Today **54**, 39 (2001).

[3] He, J., et al., *Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors*. Physical review letters, 2016. **117**(4): p. 046602.

Chapitre I : Magnétisme et matériaux Heusler

I.1 Magnétisme et matériaux magnétiques :

Les atomes étant les constituants élémentaires des solides, leurs interactions dans le réseau cristallin déterminent les principales propriétés du matériau : les interactions entre les électrons donnant naissance à la structure de bandes d'énergie et les interactions entre les ions conduisant aux propriétés vibrationnelles du réseau cristallin.

Les propriétés d'usage des matériaux ont essentiellement deux origines :

- leur composition chimique (nature des espèces atomiques qui les constituent)
- leur microstructure (organisation des atomes constitutifs).

Les propriétés physico-chimiques et les propriétés d'usage des matériaux sont multiples, certaines sont principalement conditionnées par la nature des atomes et des liaisons chimiques présentes majoritairement dans le matériau telles que : masse volumique, stabilité mécanique et thermique, température de fusion, souplesse ou rigidité élastique, conductivité électrique et thermique, propriétés magnétiques...etc. ; tandis que d'autres sont sensibles à la structure suivant laquelle les atomes sont disposés et organisés telles que : rigidité plastique, dureté, ductilité, ténacité...etc.

Les propriétés magnétiques d'un matériau caractérisant son magnétisme sont primordiales et elles se manifestent d'autant plus fort dans certains matériaux appelés matériaux magnétiques, les responsables de ce phénomène (magnétisme) sont les spins des électrons et, dans une faible mesure, leurs moments magnétiques orbitaux du fait que comme toute charge électrique en mouvement, les électrons en autorotation (spin) et en mouvement orbital autour des noyaux atomiques engendrent autour d'eux un champ magnétique.

Pratiquement, les matériaux que l'on appelle « aimants » peuvent être classés en deux catégories : les aimants « durs » et les aimants « doux ». Les aimants durs conservant leur aimantation en permanence et pouvant attirer à eux les aimants doux, ceux-ci perdant ensuite rapidement leur aimantation ; les aimants doux pouvant donc être facilement magnétisés et démagnétisés. Les aimants durs créent autour d'eux un champ magnétique caractérisés par des lignes de champ que l'on peut visualiser à l'aide de la limaille de fer (figure. I.1).

Les matériaux magnétiques présentent un intérêt croissant pour de nombreuses applications technologiques et revêtent une importance économique mondiale comparable à celle des semi-conducteurs. Les recherches récentes et activement poursuivies aujourd'hui dans les laboratoires des pays industrialisés ayant pour finalité de réaliser la synthèse de nouveaux matériaux magnétiques aux performances optimales.

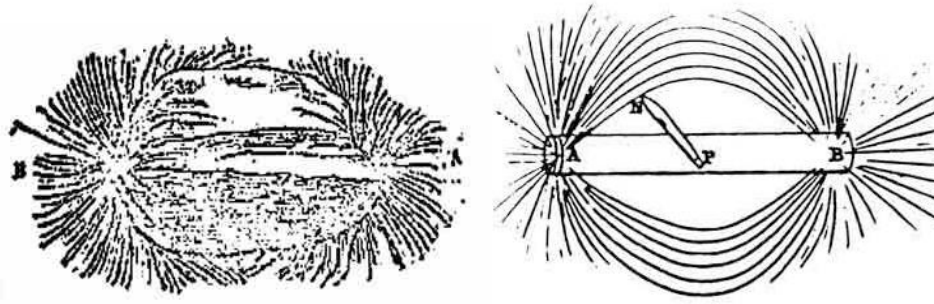


Figure I.1 : Lignes de champ magnétique autour d'un aimant permanent, matérialisées par de la limaille de fer

I.1.1 Origine du magnétisme :

De manière générale, les électrons au sein d'un atome ont tendance à s'arranger suivant le principe d'exclusion de Pauli et les règles de Hund c'est à dire lorsque les électrons qui en plus de l'exclusion d'être dans le même état quantique par paires et pouvant occuper des sous couches de même niveau énergétique, l'état de plus basse énergie est privilégié qui est celui de l'occupation du plus grand nombre de cases quantiques et où le plus grand nombre de spins sont parallèles (électrons non appariés).

Le magnétisme est dû aux électrons non appariés des couches localisés d ou f (métaux de transition et terres rares) partiellement remplies. Le moment magnétique atomique provient de :

- la contribution orbitale de moment magnétique due à la rotation des électrons autour du noyau μ_L .
- la contribution du moment magnétique de spin μ_s .

L'aimantation \vec{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume.

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad \text{I.1}$$

D'une manière générale, χ est un tenseur, mais si le matériau est isotrope, la susceptibilité devient un scalaire χ .

•**Les matériaux diamagnétiques** : on parle de diamagnétisme quand un matériau soumis à un champ magnétique externe, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, alors l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion intervient à de degrés plus ou moins forts dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement écrasée par d'autres types de magnétisme. Aussi, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'existe pas de façon intrinsèque : elle naît de la présence de l'aimant, et elle disparaît quand l'aimant est retiré ; ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leur orbitales : cette orbitale est comme une spire de courant, traversé par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons produit réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative : donc répulsive. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

•**Les matériaux paramagnétiques** : le paramagnétisme désigne en magnétisme le comportement d'un milieu matériel qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué (i.e. que l'excitation magnétique). Un matériau paramagnétique possède une susceptibilité magnétique de valeur positive (contrairement aux matériaux diamagnétiques). Cette grandeur sans unité est en général assez faible (dans une gamme allant de 10^{-5} à 10^{-3}). L'aimantation du milieu disparaît lorsque le champ d'excitation est coupé. Il n'y a donc pas de phénomène d'hystérésis comme pour le ferromagnétisme

Les matériaux paramagnétiques perdent leur aimantation dès qu'ils ne sont plus soumis au champ magnétique. La plupart des métaux, y compris des alliages d'éléments ferromagnétiques, font partie de cette famille, ainsi que des minéraux comme la pegmatite.

Un comportement paramagnétique peut apparaître sous certaines conditions de température et de champ appliqué, notamment :

- un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Néel.

- un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique devient paramagnétique au-delà de la température de Curie.

•**Les matériaux ferromagnétiques** : Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation.

Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle. Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation, de surcroît les moments magnétiques de chaque atome peuvent s'aligner spontanément dans ces domaines, même en l'absence de champ extérieur

Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique, on parle alors d'aimantation rémanente.

•**Les matériaux antiferromagnétiques** : contrairement aux matériaux ferromagnétiques, dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange entre les atomes voisins conduit à un alignement antiparallèle des moments magnétiques atomiques. L'aimantation totale du matériau est alors nulle. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques.

Dans le tableau périodique, le seul élément possédant des propriétés antiferromagnétiques à température ambiante est le chrome. Généralement, les antiferromagnétiques sont des céramiques composées de métaux de transition ainsi que d'oxygène ou de sulfure.

•**Les matériaux ferrimagnétiques** : un peu situé à l'intermédiaire entre le paramagnétisme (tous les électrons s'orientent dans le même sens) et l'antiferromagnétisme (les électrons s'orientent dans des sens deux à deux opposés), on trouve le ferrimagnétisme : les moments magnétiques des électrons sont bien opposés deux à deux, mais ceux étant dans le sens le champ magnétique extérieur sont plus forts que ceux dans le sens inverse. Le moment magnétique total dans un sens est donc supérieur à celui dans l'autre sens et par conséquent le moment magnétique total de l'échantillon n'est donc pas nul. Le ferrimagnétisme s'observe dans des matériaux comportant deux types d'atomes se comportant comme des aimants de force différente et orientés en sens contraire.

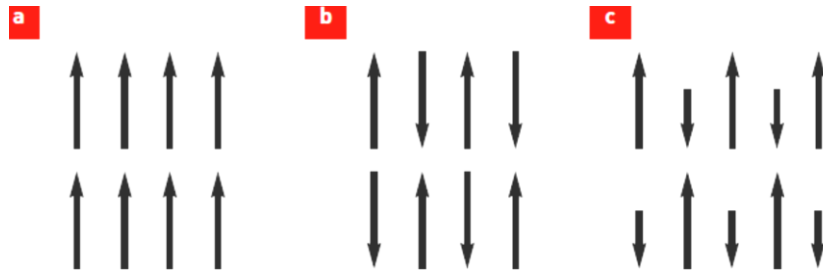


Figure I.2 : Différents ordres magnétiques de la matière suivant l'orientation des moments magnétiques :

a) Ferromagnétisme, b) Antiferromagnétisme, c) ferrimagnétisme.

Les améliorations et les innovations apportées ces dernières années aux matériaux magnétiques en vue d'optimiser leur performance nécessite une connaissance avérée des mécanismes physiques du magnétisme à l'échelle atomique ainsi que des procédés d'élaboration continuellement améliorés. Les résultats probants obtenus ont également été stimulés par un besoin croissant d'applications toujours plus performantes donnant naissance à la spintronique ou l'électronique de spin.

I.1.2 L'électronique de spin : qu'on dénomme aussi spintronique, est une technique qui exploite la propriété quantique du spin des électrons dans le but de stocker des informations.

La spintronique peut se décrire comme une électronique qui exploite non seulement la charge, mais aussi une propriété supplémentaire : le *spin* des électrons. La spintronique a émergé à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR en anglais) en 1988 par Albert Fert et Peter Grünberg[1,2](cela leur vaudra le prix Nobel de physique en 2007) qui consiste en une succession de multicouches minces alternant couches ferromagnétiques et couches non magnétiques (par exemple Fe/Cr ou Co/Cu). Le concept général de la spintronique étant de placer des matériaux ferromagnétiques sur le trajet des électrons et d'exploiter l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence, d'abord suggérée par Mott [3] en 1936, a été ensuite démontrée expérimentalement et décrite théoriquement à la fin des années 60 [4]. La découverte de la GMR a ouvert un champ de possibilités pour de nombreux autres phénomènes exploitant aussi le spin des électrons et qui se sont ensuite révélées très intéressantes et complètement novatrices ; aujourd'hui, la spintronique se développe dans de très nombreuses directions: magnétorésistance tunnel, phénomènes de transfert de spin, spintronique avec semi-conducteurs, spintronique moléculaire, spintronique avec multiferroïques, etc...

I.1.3 Phénomènes de spintronique :

•**Magnétorésistance géante :** (GMR) Phénomène consistant en un basculement de la résistance électrique de multicouches composées d'une alternance de couches minces ferromagnétiques et non magnétiques, selon la configuration des aimantations des couches ferromagnétiques soit : antiparallèles conduisant à une résistance très élevée , ou alors parallèles suite à l'application d' champ magnétique externe conduisant a l'effondrement de cette résistance.

•**Magnétorésistance tunnel :** En physique, la magnétorésistance à effet tunnel, ou magnétorésistance tunnel (TMR) est une propriété qui apparaît dans une jonction tunnel. Une jonction tunnel est, sous sa forme la plus simple, une mince barrière isolante entre deux électrodes conductrices. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière.

La résistance électrique opposée au passage du courant par effet tunnel d'un matériau à l'autre au travers de la couche isolante varie alors en fonction de l'orientation relative de l'aimantation des deux couches. C'est pour un alignement parallèle que le courant aura plus tendance à traverser l'isolant, l'effet Tunnel étant plus probable. Mais lorsque les aimantations sont antiparallèles, c'est la résistance qui est alors maximale. L'application d'un champ magnétique permet de modifier individuellement l'orientation de l'aimantation d'une couche. Ainsi on peut passer d'un maximum de résistance à un minimum.

•**Transfert de spin :** Phénomène qui survient lorsqu'un courant polarisé en spin traverse une nanostructure magnétique dont l'aimantation fait un angle avec la direction de polarisation en spin des électrons. Il apparait alors un couple s'exerçant sur l'aimantation de la nanostructure. De cette manière, il est possible d'agir sur l'aimantation sans appliquer de champ magnétique.

•**Vanne de spin :** Empilement de deux couches magnétiques quasiment totalement découplées, séparées par une couche non magnétique (Figure I.3). L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques et aboutir par conséquent à l'effet de GMR.

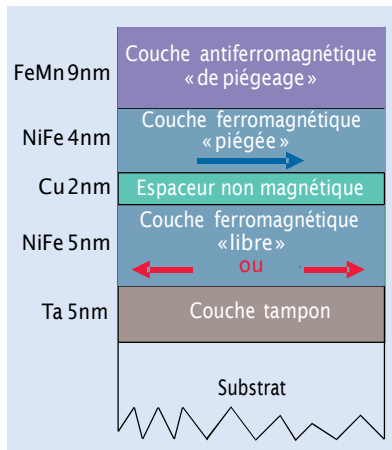


Figure I.3 : Structure de base d'une vanne de *spin*.

Les flèches indiquent les directions de l'aimantation de la couche piégée (aimantation fixe) et de la couche libre (aimantation pouvant tourner suivant le champ appliqué).

•**Accumulation de spin :** effet qui apparait lorsqu'un courant est injecté d'une couche magnétique vers une couche non magnétique (ou vice-versa), en géométrie perpendiculaire aux couches. Il se crée au voisinage de l'interface une zone de transition, dans laquelle la polarisation en spin du courant diminue progressivement sur une distance de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion de spin.

I.1.4 Matériaux demi-métalliques :

Un matériau magnétique est un matériau qui présente une densité d'états électroniques (N) différente au niveau de Fermi (E_F) autant pour les électrons de spin "*up*" que les électrons de spin "*down*" (Figure I.4). Pour évaluer cette asymétrie en spin, on introduit un facteur défini comme la polarisation en spin (P) du matériau par la relation :

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad \text{I.2}$$

La notion de « demi-métal » est apparue au début des années 1980, les matériaux semi-métalliques et qui sont des matériaux présentant un grand intérêt pour la spintronique, se comportent comme des métaux dans l'une des directions de spin des électrons ("*up*" ou "*down*") tandis que dans l'autre direction de spin, ils possèdent un gap (ils peuvent être considérés donc comme isolants ou semi conducteurs) entraînant une polarisation totale en spins des électrons (100%) au niveau de Fermi.

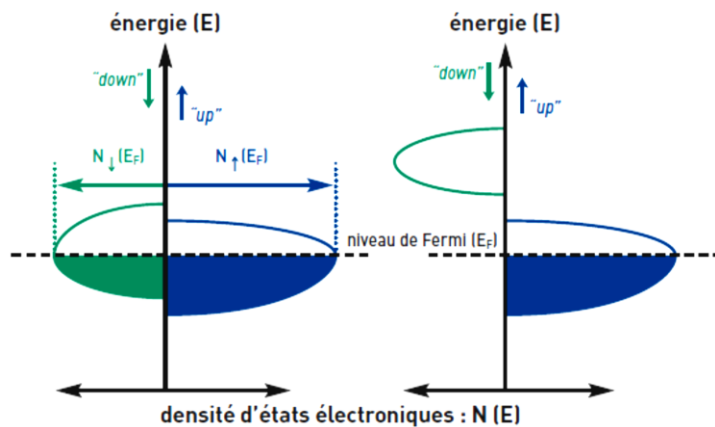


Figure I.4 : densité d'états : fonction de l'énergie

I.1.5 Classification des demi-métaux selon Coey (2002)

Nous présentons ici la classification des semi-métaux proposée par Coey et Venkatesan [5]. Ils distinguent cinq catégories de semi-métaux, et pour chaque type, ils définissent une condition correspondant à une conduction par les électrons « up » et une autre correspondant à une conduction par les électrons « down ».

- **Catégorie IA :** en ce cas, soit l'hybridation des niveaux 4s avec les états 2p de l'oxygène fait se déplacer les niveaux 4s au-dessus du niveau de Fermi, soit l'hybridation p-d fait descendre le niveau de Fermi dans la bande d bien en-dessous de la bande 4s. Les semi-métaux de type I n'a que des électrons « up » au niveau de Fermi, ce qui fait que la conduction est assumée par les électrons « up ». (Figure I.5(a) où $N(E)$ représente la densité d'état électronique et E_F le niveau de fermi).

- **Catégorie IB :** cette catégorie est la même que la t catégorie IA mais ici la conduction ce fait par les électrons «down ». (Figure I.5(b))

- **Catégorie II :** les électrons «down » au niveau de Fermi sont localisés et les «up» délocalisés ou vice-versa. Les électrons d'une seule orientation de spin contribuent de manière substantielle à la conduction, du fait d'une grande différence de masses effectives entre les électrons « up » et « down ». (Figure I.5(c))

- **Catégorie III :** ca concerne les semi-métaux magnétiques avec une grande différence de masse effective entre par exemple les électrons de spin « down » et les trous de spin « up ». Les électrons de spin « up » sont ici itinérants tandis que ceux de spin « down » sont localisés. (Figure I.5(d)).

- **Catégorie IV :** se référant aux semi-conducteur magnétique, pour lequel les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre, ce qui engendre par exemple des trous de spin « down ». Un semi-conducteur magnétique peut être un semi-métal si l'une de ces trois conditions est accomplie : les bandes de valence pour les deux

orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où alors les bandes de conduction pour les deux orientations de spin sont décalées l'une par rapport à l'autre de telle sorte que le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin, où enfin le dopant crée une bande pour laquelle le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour l'une des deux directions de spin. (Figure I.5(e)).

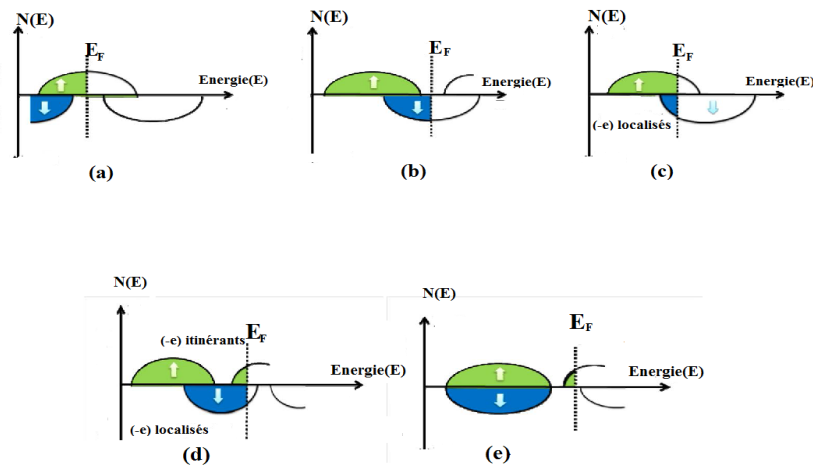


Figure I.5 : Les différents types de demi-métaux

I.2 Généralités sur les Heuslers :

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus intéressants peut être remontée à l'année 1903 , année durant laquelle Fritz Heusler découvrit qu'un alliage de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux-mêmes [6,7], le magnétisme avéré de cet alliage est en grande partie lié sa structure cristalline, en effet c'est l'arrangement des atomes entre eux qui engendre le ferromagnétisme de ce matériau. C'est en 1963, qu'il a été démontré que c'est principalement la contribution de l'atome Mn qui est dominante au moment magnétique de spin dans les alliages Cu_2MnSb [8] , ceci a été à l'origine d'une longue lignée de matériaux dits « Heusler » en référence au premier découvreur de ce type de matériau et qui présentent un grand intérêt pour leurs applications potentielles dans différents domaines comme les alliages à mémoire de forme, la spintronique et de par l'existence de divers phénomènes magnétiques ils peuvent être utilisés dans des dispositifs magnéto-électroniques. Ils sont également utilisés dans la magnétorésistance à tunnel (TMR), les capteurs magnétiques ou dans les semi-conducteurs sous différentes applications.

I.2.1 Structure cristalline

Selon leur composition chimique, les alliages Heusler peuvent être regroupés en deux grandes familles : les Full-Heuslers avec la stœchiométrie 2:1:1 et une composition de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V dans le tableau périodique (figure. I.6), cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à la fin.

Quand à la seconde famille des heusler, elle est dénommée : Half-Heuslers (demi Heusler en français) et qui a pour formule chimique générale XYZ et de stœchiométrie 1:1:1

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.6 : Tableau périodique formant les composés Heusler

Les composés Full-Heusler cristallisent dans la structure $L2_1$ qui correspondant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (groupe spatial n° 225) avec Cu_2MnAl comme modèle [9,10]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) respectivement. En plus de la structure décrite ci-dessus, il existe un autre type structure qu'on dénomme structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais elle peut être aussi

observées dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [11]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule $(XY)X'Z$. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux avec $Z(Y) > Z(X)$ comme illustré dans la Figure 1.7. Un exemple qui a été montré est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [12,13].

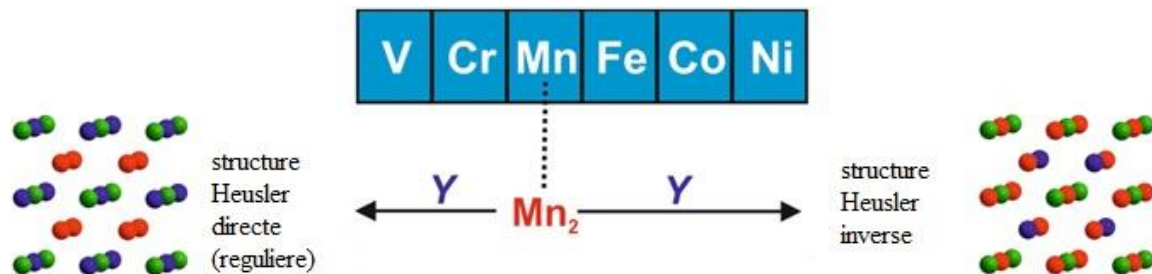


Figure I.7 : structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

La maille cristalline des composés Half-Heusler est formée par trois mailles cfc interpénétrées. Ce type de structure est déduit de la structure Full-Heusler $L2_1$ en laissant un des sites X vacant. Elle se cristallise dans une structure cubique non-centro symétrique (groupe spatial $F\bar{4}3m, (C1b)$ numéro 216). Les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) sont occupés par les atomes X, Y et Z respectivement. Cette structure admet trois possibilités d'arrangements atomiques non équivalents résumés dans le Tableau I.1

Tableau I.1 : Les phases structurales des demi Heuslers

	4a	4b	4c
I(α)	X	Y	Z
II(β)	Y	Z	X
III(γ)	Z	X	Y

Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont montrées sur la figure 1.8.

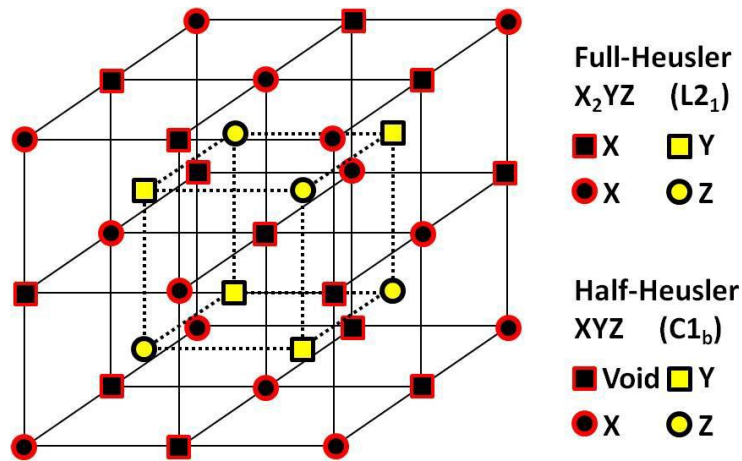


Figure I.8 : La maille élémentaire de la structure Heusler

I.2.2 Caractéristiques et applications des Heuslers :

Ces dernières décennies, les alliages Heusler présentent un grand intérêt pour différentes applications et qui peut s'expliquer par leurs différentes propriétés et qui sont bien adaptées aux dispositifs spintroniques. L'une des propriétés qui a contribué à ce intérêt croissant pour ces alliages est leur caractère semi-métallique. en 2002, Galanakis et al. [14,15] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque les met en valeur comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques. Ces dispositifs exploitent les propriétés de magnétorésistance géante pour des assemblages spécifiques de ces matériaux, entre autre celle que l'on appelle une vanne de spin et qui est très utilisée industriellement. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'être aussi performantes. Le principe de la magnétorésistance géante est illustré par la figure I.9. Dans ce cas le courant est porté par deux canaux : un canal pour des électrons de spin up et l'autre canal pour ceux de spin down, pour un conducteur classique ces canaux sont semblables mais dans un matériau ferromagnétique au contraire, il y a une nette différence entre les deux, dépendant de la densité d'état au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas, où le matériau est un semi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant.

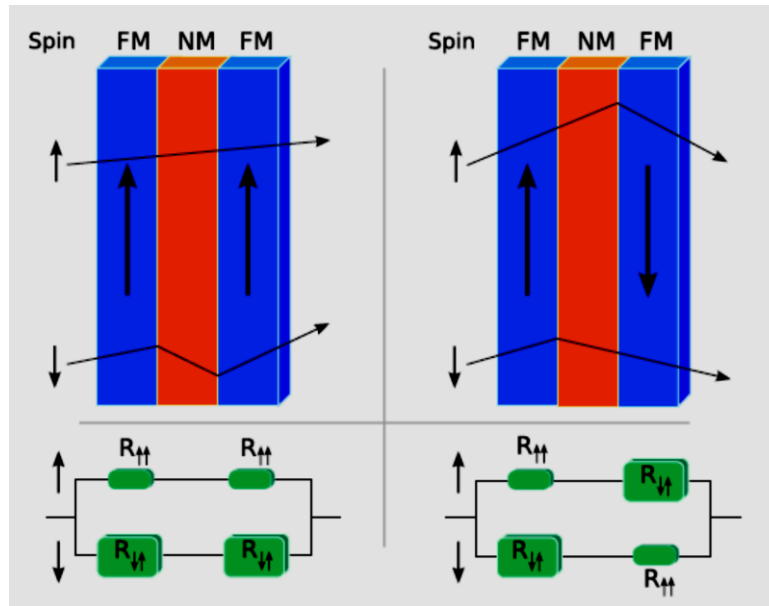


Figure I.9 : Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) (d'après Wikimedia Commons [16]).

Une autre caractéristique primordiale des alliages Heuslers est leur température de Curie élevée, notamment dans les Full-Heuslers. Ceci peut s'expliquer par un couplage interatomique fort entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme par exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 °K tandis que dans l'alliage Co_2FeGa , elle est supérieure à 1100 °K [17]. A la différence d'autres semi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend d'autant plus intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs spintroniques appropriés.

Certains alliages Heusler ont cette capacité de se déformer sous l'influence d'un champ magnétique externe appliqué, la maille cristalline reprenant sa forme initiale lorsque ce champ est supprimé. Cette propriété, appelée *mémoire à forme magnétique*, apparaît par exemple dans le composé Ni_2MnGa et qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous l'application d'un champ relativement faible.

I.2.3 La règle Slater-Pauling :

Slater [18] et Pauling [19] ont découvert que le moment magnétique m des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être déterminé par le nombre moyen d'électrons de valence (N_V) par atome. Selon le moment magnétique $m(N_V)$, les matériaux sont divisés en deux zones: La

première zone de la courbe de Slater-Pauling concerne la zone de faibles concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. On trouve ici les structures bcc. La seconde catégorie est une zone de fortes concentrations d'électrons de valence ($N_v \geq 8$), et du magnétisme itinérant. Dans cette zone, on est en présence de systèmes avec des structures fermées (fcc et hcp). Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et celui itinérant. La figure I.10 (b) montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés de Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par la relation :

$$m = N_v - 2n_{\downarrow} \quad \text{I.3}$$

$2n_{\downarrow}$ désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la couche d'orbitales d'itéraire d'être environ trois. En négligeant les électrons de la couche s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon ce qui suit :

$$m \approx N_v - 6 \quad \text{I.4}$$

Ce qui signifie que le moment magnétique par atome est juste le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métalliques ferromagnétiques possèdent par définition une bande interdite dans la densité d'états minoritaire au niveau de Fermi. En raison de cette bande interdite, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas $m = N_v - 6$ [97,98]. Cette règle de calcul peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule N_v . Pour les composés Half-Heusler de formule chimique XYZ, la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est donnée par :

$$m = N_v - 18 \quad \text{I.5}$$

Dans le cas des composés Full-Heusler de formule chimique X_2YZ , la règle de Slater-Pauling déterminant le moment magnétique m est la suivante :

$$m = N_v - 24 \quad \text{I.6}$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure I.10.

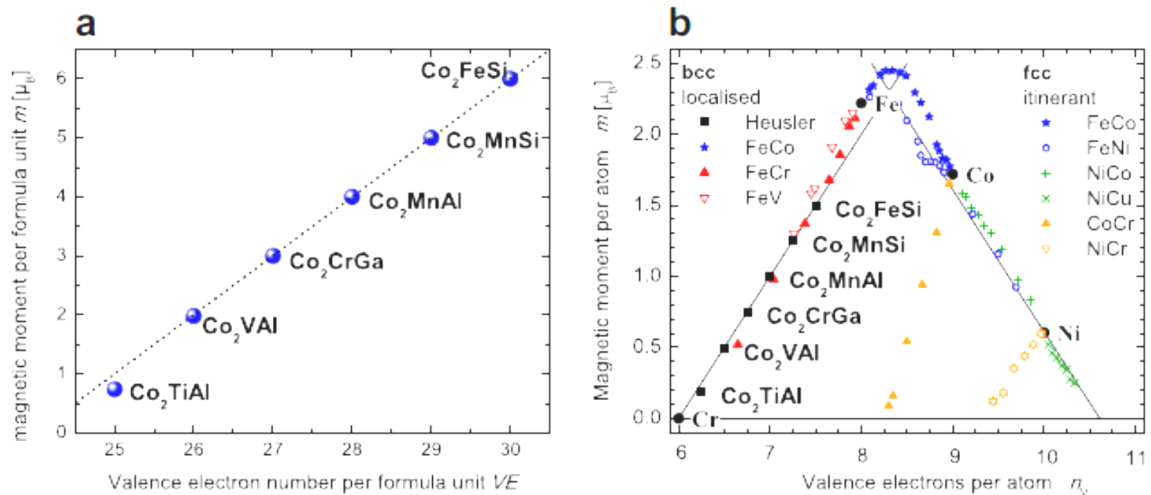


Figure I.10 : (a) Le moment magnétique des alliages Heusler à base de Co_2 . (b). Les moments magnétiques des métaux de transitions 3d et leurs alliages.

I.3 Conclusion

Ce chapitre peut être subdivisé principalement en deux (02) parties :

La première partie traite sur une notion essentielle qu'est le magnétisme de par son origine, les différentes formes qu'il peut se prévaloir (diamagnétisme, paramagnétisme, ferromagnétisme, antiferromagnétisme, ferrimagnétisme) pour aboutir à ce qu'est la spintronique (ou l'électronique de spin) étant donné le fort lien liant le magnétisme avéré des différents matériaux et l'application d'un champ magnétique externe avec l'état de spin des électrons, concrétisée en cela par différents dispositifs technologiques fort utiles (GMR, TMR, etc....) et contribuant ainsi à un progrès scientifique inestimable, enfin suivra une classification fort judicieuse des demi-métaux.

La seconde partie porte sur une étude sommaire des alliages Heusler et semi Heusler, portant principalement sur leur structure cristalline, leur différentes et fort intéressantes applications, s'ensuivra une explication détaillée de la règle de Slater Pauling si utile pour l'étude des propriétés magnétiques.

Références:

- [1] 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
- [2] G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Phys. Rev B* 39:4828–4830, Mar 1989.
- [3] <https://royalsocietypublishing.org/author/Mott+Nevill+Francis> MOTT, Nevill, Francis. The electrical conductivity of transition metals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1936, vol. 153, no 880, p. 699-717.
- [4] M. Pusej, Z. Ban, *Croat Chem Acta* 41 (1969) 79.
- [5] J. M. D. Coey and M. Venkatesan, *Journal of Applied Physics* volume 91, number 10 15 (May 2002)
- [6] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.
- [7] F. Heusler, *Verh DPG* 5(1903) 219.
- [8] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminium Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19:1494–1495, 1964.
- [9] [T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, *Progress in Solid State Chemistry* 39 (2011) 1 – 50
- [10] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, *Proc Roy Soc A* 144 (1934) 340.
- [11] O. Heusler, *Ann Phys* 19 (1934) 155.
- [12] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59 (1990) 469.
- [13] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25 (2002) 309.
- [14] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [15] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- [16] Wikimedia Commons, <http://commons.wikimedia.org/>.
- [17] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [18] Slater J.C. *Phys Rev* 1936;49:537.
- [19] Pauling L. *Phys Rev* 1938;54:899.

Chapitre II : Méthodes de calculs

II.1 Introduction :

l'équation de Schrödinger étant complexe et ardue à résoudre pour des molécules polyatomiques et polyélectroniques, il a été judicieux pour les physiciens de procéder à un certain nombre d'approximations pratiques en vue de simplifier les calculs, et de là, à en déduire les différentes propriétés caractéristiques du matériau étudié, ce qui a fait faire d'énormes progrès dans la recherche des sciences des matériaux, aidée en cela par une informatique puissante et efficiente tant sur le plan logiciel par des programmes spécifiques et adaptés pour ce genre de recherche que sur le plan matériel avec des équipements performants.

Pour l'étude de ces propriétés, on préconise trois approches fondamentales :

- 1- **Les méthodes empiriques:** ce sont celles utilisant l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres caractéristiques des matériaux.
- 2- **Les méthodes semi-empiriques:** nécessitent à la fois les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- 3- **Les méthodes ab-initio :** utilisant seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience.

L'approche privilégiée dans le contexte de cette étude est celle des méthodes ab-initio.

L'objectif des études ab-initio est donc triple : donner une explication théorique aux données expérimentales, servir de guide pour l'expérimentation et prédire le comportement de nouveaux matériaux par une étude exhaustive et efficiente.

II.2 Equation de Schrödinger(1926):

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger ce qui est fort complexe et extrêmement difficile du fait que les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps interagissant fortement entre eux.

Dans le cas des processus stationnaires, l'état fondamental du système est décrit par l'équation de Schrödinger [1] indépendante du temps :

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

Cette équation, permet de déterminer les valeurs propres et les vecteurs propres associés ; les différents termes de l'équation sont définis comme suit :

\hat{H} : L'opérateur Hamiltonien, représente les différentes contributions à l'énergie totale du système à étudier et s'obtient en remplaçant dans l'expression classique de l'énergie totale, les grandeurs physiques par les opérateurs qui leurs sont associés en mécanique quantique.

ψ : Fonction propre du système, fonction des coordonnées des noyaux, des électrons et qui contient toute l'information du système.

E : Energie totale; elle s'obtient en appliquant l'hamiltonien \hat{H} sur la fonction d'onde ψ .

Pour un système isolé à n électrons et N noyaux, l'Hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle possibles, il s'écrit comme suit [1] :

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

Les termes apparaissant dans l'hamiltonien prennent les significations suivantes :

$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{k=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_k}{M_n}$ est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_j}{m_e}$ est l'opérateur énergie cinétique des électrons.

$\hat{V}_{n-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{j=1}^{N_e} \frac{Z_k e^2}{|\vec{R}_k - \vec{r}_j|}$ est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux

(interaction coulombienne attractive électron-noyau).

$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{k=j+1}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|}$ est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction

coulombienne répulsive électron-électron)

$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_n} \sum_{k'=k+1}^{N_n} \frac{Z_k Z_{k'} e^2}{|\vec{R}_k - \vec{R}_{k'}|}$ est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction

coulombienne répulsive noyau-noyau).

Où Z_k représente le nombre atomique de l'atome k , e le module de la charge de l'électron, m_e et M_n la masse des électrons et noyaux respectivement.

\vec{r}_j : définissent les positions des électrons.

$\vec{R}_k, \vec{R}_{k'}$: définissent les positions des noyaux.

On ne peut arriver à des solutions exactes de l'équation de Schrödinger que dans le cas des systèmes à deux corps (atome d'hydrogène, oscillateur harmonique, ...). Pour un atome poly électronique ou un système à plusieurs corps l'équation de Schrödinger n'a pas de solutions

exactes et définies. On recourt donc à trois approximations pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules en interaction.

II.2 .1 Approximation de Born-Oppenheimer:

La première approximation faite dans la théorie de la structure électronique est celle de Born-Oppenheimer [2] ou une approximation adiabatique, qui consiste à séparer la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde.

Cette approximation est fondée sur la grande différence d'inertie des électrons et des noyaux,

Par conséquent, les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, Il s'ensuit que les électrons réagissent quasi instantanément à une modification de la position des noyaux.

Nous considérons les noyaux comme des particules classiques et les électrons comme des particules quantiques, se basant sur l'importante différence de masse entre les deux types de particules. Rappelons que le noyau le plus léger, le proton, a une masse au repos égal à 1836 fois celle de l'électron. Le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons, en conséquence, les électrons répondent presque instantanément aux changements des positions des noyaux. De là, l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée et l'énergie de répulsion noyaux-noyaux devient constante. Dans ce cas $T_{n-n} = 0$ et V_{n-n} est constante.

La fonction d'onde du système sera alors approximée par le produit :

$$\psi(r_i, R_A) = \psi_e(r_i, R_A) \psi_n(R_A) \quad \text{II.3}$$

La fonction d'onde des noyaux, $\psi_n(R_A)$ est indépendante des positions r_i des électrons qui sont dans une distribution moyenne. Ainsi l'équation de Schrödinger s'écrira comme suit :

$$H_e \psi_e(r_i, R_A) = E_e(R_A) \psi_e(r_i, R_A) \quad \text{II.4}$$

La fonction d'onde « électronique » $\psi_e(r_i, R_A)$ est une fonction propre et $E_e(R_A)$: est l'énergie électronique, c'est-à-dire l'énergie totale des électrons dans le champ des N noyaux, plus l'énergie d'interaction entre noyaux.

Ainsi l'Hamiltonien du système dans l'équation (II.2) s'écrira sous la forme suivante :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} (V_{n-n} = cst , T_{n-n} = 0) \quad \text{II.5}$$

II.2.2 Approximations de Hartree :

En 1927, D.R. Hartree [3,4] proposa une méthode approchée de résolution de l'équation de Schrödinger pour les atomes poly électroniques. C'est la méthode du champ auto cohérent, qu'on nomme le plus souvent par l'expression anglaise *self-consistent field* (sigle SCF : « self-consistent field »). Cette méthode consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, donc que leur mouvement est décorrélé et on arrive à remplacer l'interaction de chaque électron avec le reste de l'atome par l'interaction avec un champ moyen créé par le noyau et l'ensemble des autres électrons. La fonction d'onde totale est le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques. L'hamiltonien s'écrit alors, comme une somme des Hamiltoniens décrivant un seul électron:

$$H = \sum H_i \quad \text{II.6}$$

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde (ou orbitale) $\psi_i(r)$ tel que :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad \text{II.7}$$

$$\text{Avec } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad \text{II.8}$$

$$U_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_k|} \quad \text{II.9}$$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon |r_i - r_j|} \quad \text{II.10}$$

Ou :

$U_i(r_i)$ Représente l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

\vec{R}_k : est la position fixe des noyaux k .

$V_i(r_i)$ est le champ effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique entier est approximée par le produit de fonctions d'ondes à une particule, orthogonales entre elles et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons, soit :

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \prod_i \psi_i(r_i) \quad \text{II.11}$$

$$\text{Et } E = E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad \text{II.12}$$

$$\text{Avec } \hat{H}_i \psi = E_i \psi \quad \text{II.13}$$

Le principe variationnel est basé sur la recherche des fonctions d'ondes qui minimisent l'énergie du système.

La méthode de Hartree néglige la corrélation entre les mouvements des électrons individuels et ne satisfait pas au principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'écrivant un système à plusieurs corps doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques ce qui implique une surestimation de la répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique.

II.2 .3 Approximations de Hartree-Fock:

De nombreuses améliorations ont été introduites par V. Fock en 1930 [5] à l'approximation de Hartree pour tenir compte du principe de Pauli en introduisant les spins. L'électron étant un fermion (particule de spin 1/2), la fonction d'onde $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ d'un système atomique à N électrons doit être antisymétrique sous l'échange de n'importe quelle paire de coordonnées (r_i, r_j)

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \psi_{p_1}(r_{p_1}) \psi_{p_2}(r_{p_2}) \dots \psi_{p_N}(r_{p_N}) \quad \text{II.14}$$

Et où les fonctions d'onde mono électroniques sont des spin-orbitales s'écrivant comme suit :

$$\psi_{nlm_l m_s}(r) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{\frac{1}{2}, m_s}(\sigma) \quad \text{II.15}$$

Et $\{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ désigne une permutation de la suite $\{1, 2, \dots, N\}$. Si P est une permutation paire, $(-1)^P = 1$, sinon $(-1)^P = -1$.

Une expression de la fonction d'onde ψ est donnée sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \cdot & \cdot & \cdot & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \text{II.16}$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation

$$\psi_i(r_i) = \phi_i(r_i)\alpha(\xi_i) \text{ Avec } \xi_i \text{ la variable de spin } (\pm \frac{1}{2})$$

Suivant une procédure variationnelle, la meilleure fonction satisfaisant les équations de Hartree-Fock étant comme suit :

$$(-\nabla_i^2 + V_N(r) + V_H(r))\psi_i(r) + V_x\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad \text{II.17}$$

Où V_x est le terme d'échange ajouté

$$V_x\psi_i(r) = -\sum_{j \neq i} \int dr' \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')}{|r-r'|} \psi_j(r) \quad \text{II.18}$$

D'après les équations simplifiées II.14, on s'aperçoit que l'approximation de Hartree-Fock permet de traiter le problème à N corps comme un problème à un corps dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel effectif. La résolution de l'équation de Schrödinger revient à résoudre N équations monoélectroniques de type Hartree-Fock de façon auto-cohérente, ce qui rend la méthode assez lourde.

L'approximation de Hartree-Fock est assez précise pour décrire les atomes et les molécules, mais moins appropriée pour les solides périodiques. Une théorie plus adéquate pour les solides est la théorie fonctionnelle de la densité.

II.3 Les débuts de la DFT :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT : Density Functional Theory) a été développée par Hohenberg et Kohn en 1964 [7] puis Kohn et Sham en 1965 [8]. C'est une théorie basée sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. C'est en fait une idée ancienne apparue pour la première fois avec les travaux de Llewellyn Thomas [9] et Enrico Fermi [10] en 1927 où toutes les autres propriétés du système peuvent être considérées comme une fonction unique de la densité électronique de l'état fondamental. Il est, en effet, attractif d'utiliser la densité électronique car elle dépend uniquement des 3 coordonnées d'espace et de la coordonnée de spin alors que la fonction d'onde d'un système à N électrons dépend des 3N coordonnées d'espace mais aussi de N coordonnées de spin, entraînant une dépendance à 4N variables. La théorie de Thomas et Fermi est moins précise que celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation, mais beaucoup plus simple et plus facile d'emploi. Elle représente une véritable théorie de la fonctionnelle densité (DFT) qui permet d'estimer les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) en subdivisant le système inhomogène en volumes élémentaires $d3\mathbf{r}$ (soit

implicitement ν) de telle sorte que les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la DFT permet de reformuler le problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions en utilisant la densité électronique comme une fonction de base. Cette théorie est la conséquence de deux théorèmes développés par Hohenberg et Kohn [7] en 1964 qui ont prouvé la possibilité de déterminer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique puis Kohn et Sham [8] en 1965 qui ont rendu la DFT en un outil pratique en chimie quantique.

II.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème : L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système en présence d'un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. Elle est formulée par la relation :

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{II.19}$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie qui diffère à la méthode de Hartree-Fock dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde.

L'expression de l'énergie totale de l'état fondamental d'un système à N électrons en interaction plongés dans le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$, est donnée par l'expression suivante :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] \quad \text{II.20}$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés dans un fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn F_{HK} tel que :

$$F_{HK}[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad \text{II.21}$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn englobe la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons. Les expressions explicites de ces deux fonctionnelles sont inconnues.

Avec :

$$V^{ext}[\rho(r)] = V_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{II.22}$$

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{II.23}$$

Ou d'autre façon :

$$E[\rho(r)] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad \text{II.24}$$

$$F_{HK}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad \text{II.25}$$

Cette équation comprend les termes d'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ qu'aurait le gaz d'électron de densité $\rho(r)$ s'il était sans interaction. Le second terme est l'énergie de Hartree traduisant l'interaction électrostatique classique entre électrons et le troisième terme correspond à l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$ qui est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$.

E_{xc} Tient compte de tous les effets d'interaction qui ne sont pas pris en compte dans le terme de Hartree et représente la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un gaz d'électrons sans interaction. C'est ce dernier terme qu'il est impossible de déterminer de façon exacte.

Il est clair d'après ce premier théorème que toutes les propriétés de l'état fondamental sont contenues dans la densité électronique, mais il reste à déterminer un mécanisme pour rendre ce théorème réalisable en pratique. Ceci fait l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème :

Il existe une fonctionnelle universelle unique $E[\rho(r)]$ exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique $\rho(r)$, telle que pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$, l'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle ; la densité $\rho(r)$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental; on a l'inégalité suivante :

$$E[\rho_0(r)] \leq E[\rho(r)] \quad \text{II.26}$$

Avec

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad \text{II.27}$$

L'équation II.22 traduit donc le fait qu'il est possible de déterminer l'état fondamental en minimisant $F_{HK}[\rho(r)]$ avec pour contrainte la conservation du nombre total d'électrons N. La densité par rapport auxquelles on minimise doit vérifier la condition

$$\int \rho(r) dr = N \quad \text{II.28}$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser l'expression (II.19) sous la contrainte (II.28) :

$$\left[\frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0 \quad \text{II.29}$$

II.4.2 Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham [8] publié en 1965, constituent une étape importante vers l'applicabilité de la DFT. Kohn et Sham ont démontré qu'il est possible de remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif de N électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ de telle sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction, de ce fait les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent au système non interactif de la même façon que le système réel. Kohn et Sham ont proposé d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ sous la forme :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad \text{II.30}$$

Où : $T_0[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissant définie par:

$$T_0[\rho] = \langle \psi_{NI} | \hat{T}_e | \psi_{NI} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad \text{II.31}$$

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction de coulomb associée à l'auto interaction de la densité électronique est définie par:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad \text{II.32}$$

La différence entre l'énergie cinétique du système interactif et celle des électrons du système fictif sans interaction ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$. Le choix de système de N électrons sans interaction implique la résolution dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (KS) de l'équation de Schrödinger monoélectronique, avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, elle est de la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \left| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle = \varepsilon_i \left| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle, \quad i = 1, \dots, N \quad \text{II.33}$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d r' + \hat{V}_{xc} \quad \text{II.34}$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad \text{II.35}$$

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad \text{II.36}$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto-cohérente, l'ensemble de ces équations aux valeurs propres.

II.4.3 Le cycle autocohérent :

1. initialiser le calcul par une densité d'essai. Précisément une superposition des densités atomiques.
2. échantillonner la zone de Brillouin pour calculer point par point de la densité et du potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence) ; aller à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter cet algorithme par le schéma ci-après :

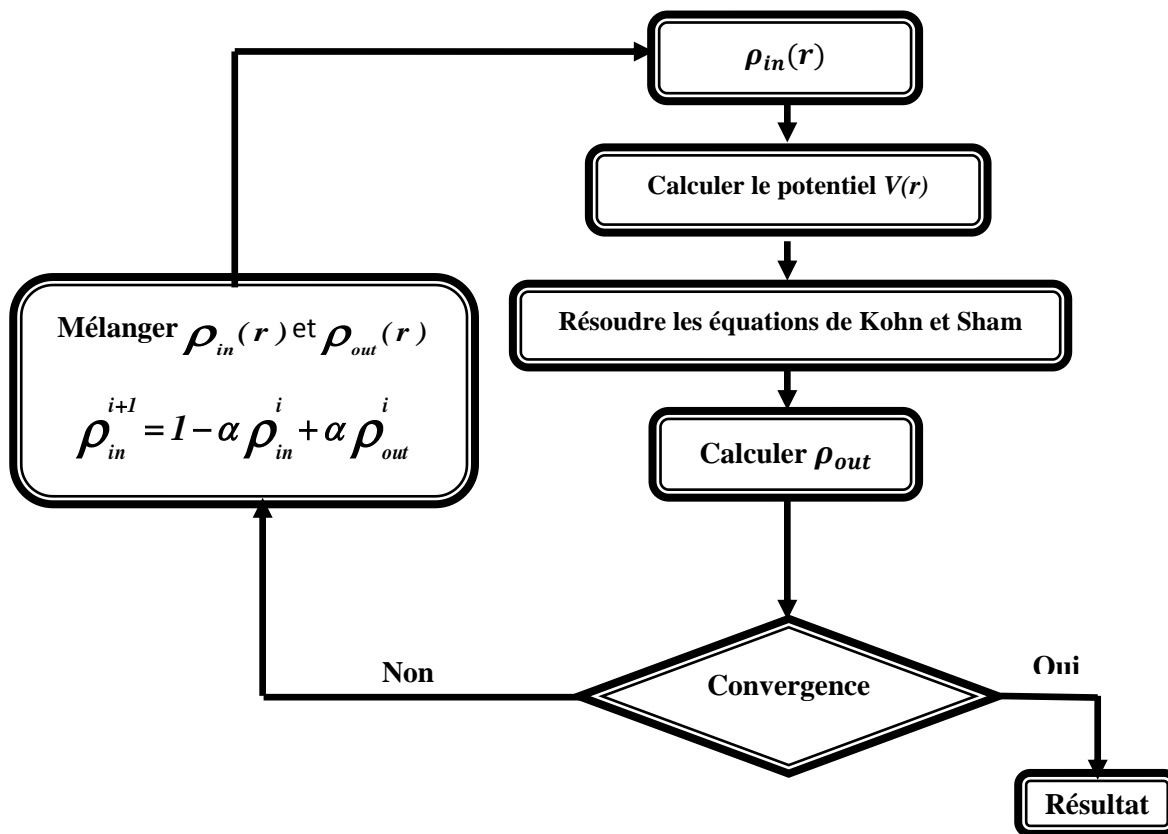


Figure II.1 - La résolution des équations de Kohn et Sham: cycle auto-cohérent

II.4.4 La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le formalisme développé par H-K-S est en principe exact à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et corrélation, plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte.

Malheureusement celle-ci demeure encore inconnue et tous les calculs DFT sont en pratique réalisés avec des approximations pour cette fonctionnelle, Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. En effet, deux types d'approximations existent : *l'approximation de la densité locale* (Local Density Approximation : LDA) et *l'approximation du gradient généralisé* (Generalized Gradient Approximation : GGA) ainsi que les méthodes dérivées qui s'articulent sur une approche non locale.

II.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'idée de l'approximation de la densité locale (LDA) [11-13], est de considérer la densité électronique d'un système hétérogène comme celle d'un gaz homogène localement, par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en un point r . On définit alors l'énergie d'échange-corrélation par :

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

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange-corrélation par électron, pour un gaz d'électrons homogène (uniforme), c'est une énergie qui peut être partitionnée en une partie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ et une partie de corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ tel que:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad \text{II.38}$$

Plusieurs valeurs pour l'énergie d'échange $\varepsilon_x(\rho)$ peuvent ainsi être utilisées. Par exemple, l'énergie d'échange formulée par Dirac [14,15]:est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} d^3r \quad \text{II.39}$$

La partie corrélation ne peut être exprimée de manière exacte. Par conséquent, de nombreuses approximations basées sur les calculs dits "de Monte Carlo" quantique sont utilisés : c'est en fait une paramétrisation de ces résultats via des règles de sommes et des comportements aux limites. On cite ici quelques formes de potentiel et l'énergie de corrélation :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad \text{II.40}$$

Où $\varepsilon_c(r_s)$ l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité ρ .

$$\text{Avec : } r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{II.41}$$

Forme de Hedin-Lundqvist : [14-15]

$$\varepsilon_c(r_s)^{HL} = -c \frac{e^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1+\frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad \text{II.42}$$

$$\text{Où } c = 0.045, \quad x = \frac{r_s}{21}$$

L'introduction du spin dans l'approche LDA :

Une généralisation de la LDA pour les systèmes magnétiques, et où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et donc la LDA doit être alors étendue, aboutissant à l'approximation de la Densité Locale de Spin (**LSDA** : *Local Spin Density Approximation*).

L'introduction du spin consiste à considérer deux populations de spin: spin up $\rho_{\uparrow}(r)$ et spin down $\rho_{\downarrow}(r)$. Le terme ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]$.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3 r \quad \text{II.43}$$

Cette approximation est raisonnable pour un système ayant une densité électronique qui varie faiblement dans l'espace, elle donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes. Cependant, elle ne peut pas en principe traiter les systèmes dans lesquels les corrélations non locales sont importantes ; elle n'est pas fonctionnelle non plus pour les électrons fortement localisés (d et f). Outre le problème de la bande interdite, la LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [16]. Des améliorations sont introduites par rapport à la LDA où le gaz d'électrons est considéré sous sa forme réelle, c'est-à-dire non uniforme et non local ; on prend en compte dans l'énergie E_{xc} le terme de premier ordre. Les fonctionnelles de type GGA, meta-GGA et hybrides permettent de s'approcher progressivement de la prise en considération de ces deux effets.

II.4.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une façon d'améliorer la LSDA est d'introduire une combinaison entre les termes locaux et le gradient $|\nabla\rho(r)|$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation d'où le nom d'approximation du gradient de la densité (GGA : Generalized Gradient Approximation). Ainsi la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(r)]$ prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3 r \quad \text{II.44}$$

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

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] + \varepsilon_c^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \quad \text{II.45}$$

L'approximation GGA donne de meilleurs résultats par rapport à la LSDA pour les éclatements de bande dans les oxydes ou les fluorures des métaux de transition et ainsi que pour les énergies totales d'équilibres [17]. Les volumes d'équilibres et les modules d'incompressibilité des matériaux de transition sont plus en accord avec l'approximation GGA qu'en LSDA [18]. Mais elle ne conduit pas à une description précise de toutes les propriétés d'un matériau semiconducteur à savoir ses propriétés électroniques.

II.4.4.3 Méthode DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes très fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplies. Du fait que les approches LSDA et GGA, ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes. Comme par exemple, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [19]. Les électrons 3d étant dans la bande de valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui mène à une sous-estimation de la distance du proche voisin et du moment magnétique. Une méthode pour tenter de remédier à ce problème consiste à corriger la délocalisation des électrons par un potentiel "arbitraire" U qui exprime la force d'interaction coulombienne et détermine l'étendue de la localisation des électrons (formalisme LDA+U ou GGA+U) [20,21]. Ces méthodes, qu'on nomme la méthode DFT+U donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique.

DFT+U introduit une correction d'énergie à la fonctionnelle standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad \text{II.46}$$

Le premier terme E^{DFT} représente la contribution en énergie de la DFT standard (LDA ou GGA), le deuxième terme E_{Hub} est une correction de l'énergie d'interaction électron-électron, et E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} . Evaluer l'énergie avec l'équation II.51 requiert des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} . De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature : Une des difficultés de la méthode LDA+U réside dans l'identification de E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode LDA+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour la détermination de E_{dc} comme par exemple :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - J_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad \text{II.47}$$

$n_{ll\sigma}$ représente les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisés sur et est donné par :

$$N_{ll\sigma} = \sum_m n_{llm\sigma} \quad \text{II.48}$$

Le paramètre U_{ll} décrit le surcoût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur le site I. Tandis que le paramètre J_{ll} correspond à une énergie d'échange.

D'après Herring [22] U_{eff} pourrait être défini, en prenant l'exemple de deux atomes possédant n électrons $3d$, comme le coût en énergie pour transférer un électron $3d$ d'un de ces atomes à l'autre.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad \text{II.48}$$

II.5 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Le problème majeur qui se pose lorsque l'on veut décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est le choix d'un ensemble de base adéquat et crucial. En effet, la précision de l'approximation, ainsi que le temps de calcul nécessaire, dépendent fortement de ce choix. Non seulement la taille de la base, mais aussi la forme des fonctions de base joue un rôle majeur dans la réduction du temps de calcul. On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT : les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiels. Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie et c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), qui a été développée par Andersen [23], et est fondamentalement une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (LAPW) élaborée par Slater [24,25]. Cette méthode fournit une base plus précise pour la résolution des équations de Kohn et Sham et pour le calcul de structure de bande des réseaux cristallins. Une nouvelle technique pour résoudre l'équation de Poisson [26] a été ajoutée à la méthode LAPW pour que nous puissions traiter l'absorption moléculaire sur les surfaces.

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, l'espace cristallin peut être divisé en deux régions (figure II.2) :

1- une région appelée région interstitielle (**I**) éloignée des noyaux où les électrons sont plus ou moins libres.

2- une région à l'intérieur de sphères atomiques « «muffin tin » à la proximité du noyau, les électrons se comportent plus ou moins comme s'ils étaient dans un atome isolé.

Il paraît possible de décrire les fonctions d'onde électroniques différemment à l'intérieur et à l'extérieur des sphères. La solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane dans la région interstitielle(I), tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale dans les sphères.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.49}$$

Avec φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire et u_l est la solution radiale de l'équation de Schrödinger avec un potentiel sphérique moyenne $V(r)$ centré sur l'atome, à l'énergie donnée E_l :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad \text{II.50}$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients d'expansion, E_l est le paramètre de l'énergie, V la composante sphérique du potentiel dans la sphère. Les fonctions radiales $u_l(r)$ de l'équation (II.55), sont orthogonales à chaque état propre de Hamilton en et qui s'annulent aux limites de la sphère.

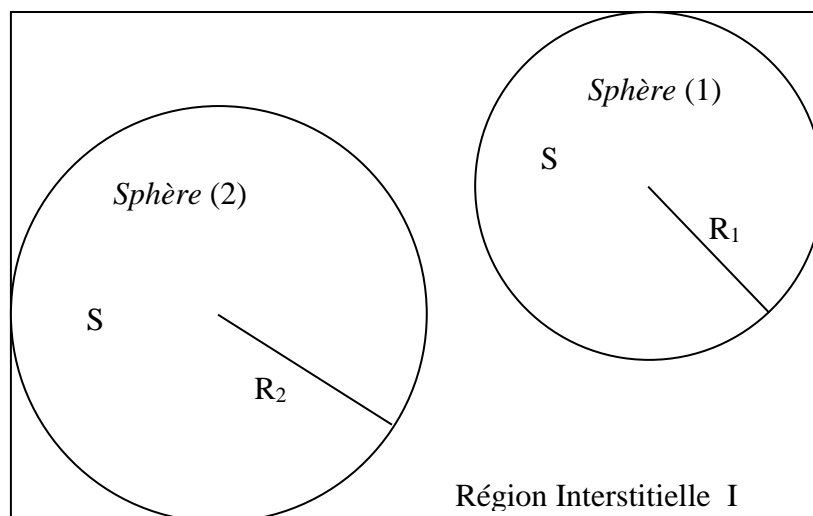


Figure II.2 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.

Cette approximation est excellente pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Nous devons considérer que les ondes planes à l'extérieur des sphères *muffin tin* se raccordent avec les fonctions à l'intérieur de celle-ci, assurant ainsi la continuité sur la surface des sphères. Pour construire ceci, développons les coefficients A_{lm} en fonction du coefficient des ondes C_G planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_1)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_1) Y_{lm}^*(k+G) \quad \text{II.51}$$

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère *MT*.

Les coefficients A_{lm} présentent quelques difficultés liées à la fonction u_l qui apparaît au dénominateur. En effet, il est possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles la valeur de u_l peut devenir nulle à la surface de la sphère *MT*, entraînant une discontinuité des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane et conséquemment, les coefficients A_{lm} divergent. Dans la pratique, le calcul est tronqué à une valeur l_{\max} de l et nous limiterons également le développement en ondes planes dans la zone interstitielle aux vecteurs du réseau réciproque tels que $K \leq K_{\max}$. De plus, si les bandes se produisent près de l'asymptote, des difficultés numériques peuvent se produire, c'est le problème de l'asymptote. Afin de remédier à ce problème plusieurs améliorations à la méthode APW ont été développées, notamment celles présentées par Andersen [27].

II.5.2 Principe de la méthode FP-LAPW :

La présence de la discontinuité aux limites des sphères *MT* et la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base dans la méthode APW étant le principal inconvénient, peut néanmoins fonctionner au mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres. L'amélioration apportée par Anderson en 1975 dans ce formalisme comparativement à la méthode APW consiste à représenter la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad \text{II.52}$$

La fonction d'onde s'écrit alors comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.53}$$

Les B_{lm} représente les coefficients de la dérivée par rapport à l'énergie et sont de même nature que les coefficients A_{lm} donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} ce qui assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

Le problème fondamental de la FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

II.5.3 La Méthode LAPW+LO (Singh en 1991) :

Singh [27] a proposé ces orbitales, notées « LO », sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions. Les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\phi(r) = r \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) + C_{lm}(r, E_{LO}) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.54}$$

II.5.4 La méthode L/APW+lo (Sjösted en 2000) :

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

Sjösted, Nordström et Singh [28] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo ». Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

(i) des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k) \cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.55}$$

(ii) des orbitales locales :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad \text{II.56}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être utilisée.

II.6 Le Code Wien2k :

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatique écrit en langage fortran qui a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [29] de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990.

Le code wien2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Il comporte plusieurs programmes séparés et liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace. Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed).

Pour initialiser les calculs, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [30] :

II.6.1 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.

-x nn : C'est un programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.

-x sgroup : Ce programme utilise les données de « case.struct » et détermine le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural avec le type de réseau approprié.

- x symmetry: Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel de chaque site atomique. Et imprime les nombres quantiques (l, m) pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2_st ».

-x lstart : Un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisés par "x dstart" et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul de la structure de bande comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales .En outre, cette commande génère tous les fichiers d'entrée nécessaires pour contrôler un cycle SCF («case.in0 », « case.in1 », « case.in2 », « case.inc » et « case.inm »). Pendant cette étape l'utilisateur sera invité à préciser le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, LSDA, GGA, et l'énergie qui sépare les états du cœur et les états de valence.

-x instgen_lapw: cette commande utilise le fichier «case.struct » et génère le fichier « case.inst » qui contient les configurations atomiques (1s²/2s², 2p⁶ /, ...), les configurations de l'état de cœur sont précisées par un gaz inerte.

-x kgen : génère une k-mesh dans la zone de Brillouin. Cette mesh est écrit dans le fichier « case.klist ».

-x dstart : ce programme génère la densité de charge initiale par la superposition de densités atomiques générées par «lstart». L'information sera écrite dans le fichier «case.clmsum». Dans le cas des systèmes à spin polarisé, «x dstart » doit être appelé avec la commande -up(-dn) pour générer les fichiers « case.clmup(dn) » .

II.6.2 Cycle auto-cohérent : de par l'étape précédente (initiation), un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

-LAPW0 : calcule le potentiel total à partir de la densité.

-ORB : calcule le potentiel dépendant des orbitales pour la DFT+U

-LAPW1 : construit l'Hamiltonien et calcule par diagonalisation les vecteurs propres et les valeurs propres et ainsi la bande de valence.

-LAPW2 : calcule l'énergie de fermi et les densités de valence.

-Lapwdm : calcule la matrice de densité nécessaire pour le potentiel des orbitales généré par « orb ».

-lcore: calcule les états de cœur pour la partie sphérique du potentiel.

-mixer: mélanger les densités électroniques pour les états de cœur, semi-cœur et de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, dans cette étape, la densité d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

L'usage des différents programmes est présenté dans la figure II.3.

II.6.3 Détermination des propriétés: Une fois le calcul auto-cohérent(SCF) achevé, les propriétés de l'état fondamental (structure de bandes, densité d'état, densité de charges, propriétés optiques etc.) sont alors déterminées.

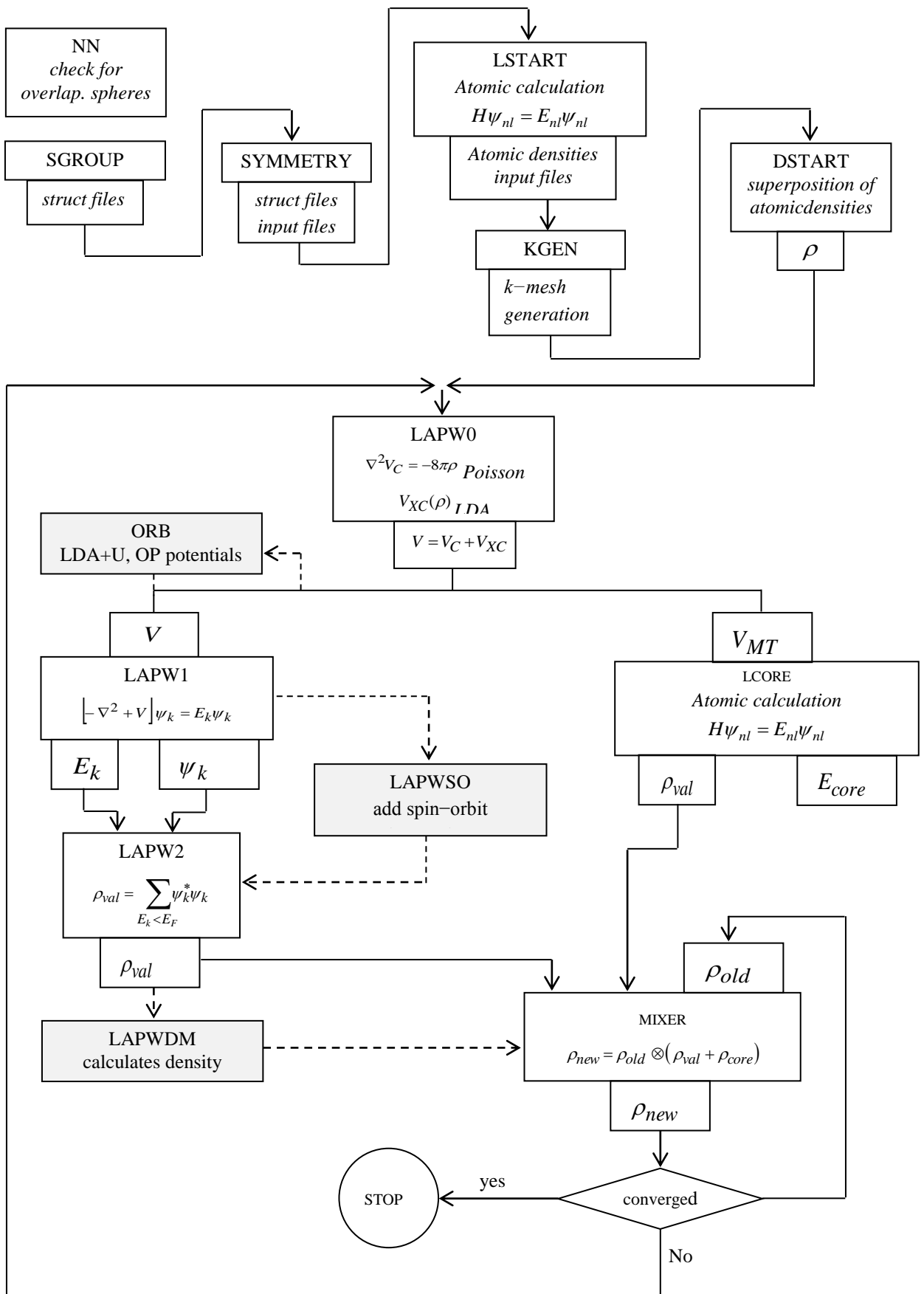


Figure II.3 - Organigramme des Programmes dans le logiciel WIEN2k

II.7 Conclusion

Pour mettre en exergue les différentes propriétés d'un matériau, nous avons besoin de connaître l'organisation intime de ses constituants et notamment les liens interagissant entre eux (interactions : électrons-noyaux, électrons –ions, électrons-électrons, etc...) se basant en cela sur l'équation fondamentale de la mécanique quantique qu'est l'équation de Schrödinger, néanmoins cette dernière ne peut être résolue et donnant ainsi une solution exacte que pour l'atome d'hydrogène comportant un seul électron interagissant avec un proton.

Nos matériaux étudiés étant poly électroniques, la difficulté de résoudre cette équation est complexe, de surcroît notre étude étant une simulation numérique et intégralement théorique excluant de fait toute expérience, se basant uniquement sur les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger (méthodes ab-initio).

Ce chapitre traite des différents formalismes et méthodes de calcul en vue de résoudre cette équation par le biais de différentes approches qui sont rendues nécessaires pour palier l'absence de solutions exactes, approches étalées dans le temps et présentant différents postulats simplificateurs (approximation de Born-Oppenheimer, approximations de Hartree, approximations de Hartree-Fock).

Ce chapitre aborde aussi le formalisme de la DFT, formalisme basé sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock ; le principe de la DFT nécessitant de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et corrélation, en vue d'aboutir à une densité électronique tout aussi exacte ; du fait que plus la connaissance de l'énergie d'échange et corrélation sera précise, plus la densité sera connue avec précision; dans cette optique plusieurs types de potentiels d'échange et de corrélation sont mentionnés et détaillés de par leur consistance, avantages et inconvénients tel que : les potentiels d'échange et de corrélation LDA, GGA, DFT+U ; de même a été décrite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et ses différentes variantes sur laquelle se base formalisme de la DFT , ayant un rôle primordial dans la précision des approximations et dans la réduction du temps de calcul.

Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à une description sommaire du programme informatique wien2k écrit en langage fortran et basé sur le formalisme de la DFT et ou est implémenté le concept des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW), agrémenté d'un choix de potentiels d'échange et de corrélation (LDA, GGA,...etc.) et donnant des résultats probants et fort judicieux concernant les différentes propriétés d'un matériau : structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques pour ne citer que les plus essentielles.

References:

- [1] E. Schrodinger. Ann. Physik. 79, 361 (1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys., 87, 457 (1927).
- [3] M.J.S. Dewar, the molecular orbital theory of organic chemistry, McGraw-Hill Ed, (1969)
- [4] R.G. Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [5] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [6] determinant Slater
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn: Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B):B864, 1964.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140 1133 (1965).
- [9] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Philos. Soc. 23, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Phys. 48, 73 (1928).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [12] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [13] R. M. Dreizler and J. da Providencia, Density Functional Methods in Physics
- [14] 38 Richard L. Martin, op. cit. , p.479
- [15] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. Phys. C4, 2064 (1980).
- [16] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," Physical Review B, vol. 53, no. 3, 1996.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K. A. Jackson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 48, 4978(1993).
- [18] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson. Phys. Rev. B40,1997 (1989).
- [19] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kubler, "Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations," Physical Review B, vol. 30, pp. 4734-4747, Oct 1984.
- [20] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Liechtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+ U method," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 9, no. 4, pp. 767-808, 1997.

- [21] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 1505-1509, Jan 1998.
- [22] C. Herring. *Magnetism*, volume IV. Academic, New-York, 1966.
- [23] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [24] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [25] J.C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35 (1964).
- [26] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, *Phys. Rev B* 24, 864 (1981). [27] D. Singh, *Phys. B* 43, 6388(1991).
- [28] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59,399(1990)
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: *WIEN2k userguide* (2013).

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Préambule :

Les matériaux Heuslers et demi Heusler sont dotés de propriétés diverses (magnétiques, thermodynamiques, thermoélectriques, optiques, etc...) fort intéressantes dans de nombreux domaines tel que la spintronique, dispositifs magnéto-électroniques, semi conducteurs, etc... Pour mettre en exergue ces différentes propriétés, nous procédons à une simulation numérique aux moyens du matériel informatique, étant donné les avantages évidents d'une telle simulation allant d'une réduction substantielle des couts a la modélisation théorique du matériau étudié préalable à une réalisation pratique et expérimentale ; cette simulation étant rendue nécessaire pour la prédiction des multiples propriétés d'un matériau novateur. Dans ce chapitre sera abordée l'étude théorique et prédictive du matériau Heusler ou full Heusler de type X_2YZ , en l'occurrence Ba_2AuZ ($Z=Sb, Bi$) ainsi que celui appelé demi Heusler ou half heusler de type XYZ s'agissant en l'occurrence du matériau $CrYSn$ ($Y=Ca, Sr$)

III.2 Matériaux Heusler de type X_2YZ : Ba_2AuZ ($Z=Sb, Bi$)

III.2.1 Introduction

Les composés Heusler, dénommés ainsi en référence à l'ingénieur des mines et chimiste allemand Friedrich Heusler qui a étudié un tel alliage en 1903, répondent à la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément III, IV ou V du tableau périodique. En 1903, Friedrich Heusler découvrit qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soit. La raison pour laquelle les alliages Heusler ont récemment fait l'objet d'une plus grande attention dans différents domaines sont leurs applications potentielles dans différents domaines telles que les alliages à mémoire de forme [1-3], la spintronique [4-9] et de surcroit l'existence de divers phénomènes magnétiques pouvant être utilisé et exploités dans des dispositifs magnéto-électroniques [10-12]. Ils sont également utilisés dans la magnétorésistance à effet tunnel (TMR) [13], les capteurs magnétiques [14] ou comme semi-conducteurs [15-17] et dans d'autres applications, de plus fortement sollicités grâce a leurs propriétés magnétiques dans leur phase demie métallique [18-20]. Les alliages Heusler à base de Co ont été étudiés de manière exhaustive en raison de leur température de curie élevée et de leur haut degré de polarisation de spin [21-24], ce qui rend ces matériaux intéressants et prometteurs pour de futurs besoins dans le domaine de la technologie. Les alliages Heusler sont également des matériaux thermoélectriques forts prometteurs en raison de leurs propriétés électroniques impérieuses dotés de facteurs de puissance conséquents [25]. Les alliages Heusler comme matériaux thermoélectriques (TE) sont intéressants en raison de leur capacité à transformer efficacement la chaleur en électricité et inversement, cette propriété les rend

importants dans le domaine de l'efficacité énergétique. Ces matériaux (TE) ont fait l'objet de recherches pour des applications telles que le domaine du refroidissement ou la production d'énergie [26–28]. Dans le but de développer plus en aval l'étude de ce matériau entamée et prédite par He et al. en 2016 [25], nous étudierons dans ce chapitre les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques du matériau Heusler Ba_2AuZ ($Z=Sb, Bi$) ; ce matériau faisant partie d'une nouvelle classe de semi conducteurs stables et très performants [25] ; ce travail étant basé sur les calculs effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode est implémentée dans le code WIEN2K requis pour effectuer la simulation numérique, ce dernier est actuellement très sollicité dans les calculs des structures électroniques des matériaux car ses résultats sont dans la plupart des cas comparables à ceux expérimentaux.

III.2.2 Paramètres de calcul :

L'étude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages Full-Heusler Ba_2AuZ (où $Z = Bi, Sb$) à structure faces cubiques centrées (CFC) a été réalisée avec la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal plus orbitales locales (FP-LAPW) [29–31] basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [32,33] et implémentée dans le package Wien2k [34]. Pour le calcul des propriétés structurales, le potentiel d'échange et de corrélation a été calculé en utilisant l'approximation de la densité locale LDA de Perdew et Wang [35] et par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [36]. Ce pendant pour le calcul des propriétés électroniques (structures de bandes et densité d'états), en plus de l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE), l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [37-39] a été également appliquée. Cette approche est conçue pour améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions ; des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques de Rayons RMT (Muffin-Tin) (région I) et une région interstitielle (région II). Dans la région I, les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'à $l_{max}=10$ afin d'obtenir la convergence des valeurs propres tandis que la densité de charge étendue de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 14 \text{ Ryd}^{1/2}$, par contre dans la région II, ces fonctions sont considérées comme des ondes planes étendues et sont développés en série de Fourier avec un paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max} = 8$ ce qui présente un bon compromis entre précision des

calculs et temps d'exécution raisonnable, le paramètre $R_{MT} \times K_{max}$ détermine la taille de la base dans la région interstitielle où R_{MT} est le plus petit rayon muffin-tin donné en unités atomiques (u.a) et K_{max} représentant la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres (le cut-off du vecteur d'onde, pour les ondes planes). L'intégration dans l'espace réciproque est réalisée avec un maillage "mesh" de $12 \times 12 \times 12$, donnant lieu à 2 000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), ce qui s'avère suffisant pour réaliser la convergence. Les rayons Muffin-Tin (R_{MT}) de Ba, Au et $Z = Bi, Sb$ sont les mêmes: 2,5 Bohr. De plus, les matériaux full Heusler Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$) cristallisent dans le groupe d'espace à structure cubique $Pm\bar{3}m$, dans cette structure, les atomes de Ba occupent les positions 4a (0, 0, 0), 4b (0,5, 0,5, 0,5)) et les atomes d'Au occupent les positions 4c (0,25, 0,25, 0,25), tandis que les atomes Z ($Z = Bi, Sb$) occupent les positions 4d (0,75, 0,75, 0,75) suivant en cela les coordonnées de Wyckoff. Pour les propriétés thermodynamiques des composés Ba_2AuBi et Ba_2AuSb , le modèle quasi-harmonique de Debye est mis en œuvre, implémenté dans le programme de Gibbs [40]. L'analyse des propriétés de transport (propriétés thermoélectriques) a été réalisée à l'aide de la théorie de Boltzmann [41,42], car les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann utilisant l'approximation du temps de relaxation et l'approximation du corps rigide [42]. Une étude plus détaillée des paramètres des propriétés de transport et de leurs équations peut être trouvée dans les références [42,43]. Dans les diverses courbes représentatives des différents paramètres caractéristiques des propriétés thermoélectriques (conductivité électrique (σ / τ), conductivité thermique (k / τ), coefficient de Seebeck (S) et la figure de mérite (ZT)), le niveau de référence zéro représente le niveau d'énergie de Fermi en eV et le temps de relaxation est pris à $0,8 \times 10^{-14}$ s, comme suggéré dans le manuel d'utilisation BoltzTraP.

III.2.3 propriétés structurales

Les calculs des énergies totales pour différents volumes ont été effectués en utilisant les approximations GGA-PBE et LDA pour déterminer les valeurs d'équilibre du réseau cristallin caractérisant notre matériau full Heusler Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$) (Le volume d'équilibre V_0 (et donc le paramètre de maille a), le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B') correspondant à l'énergie totale minimale E_0 ; les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [44] donnée par :

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

B: le module de compression à l'équilibre

B' : dérivée du module de compression par rapport à la pression

V_0 : le volume d'équilibre de la maille à une pression nulle

Le volume V_0 et l'énergie E_0 ainsi que le paramètre du réseau à l'équilibre a_0 sont déterminés par le minimum de la courbe $E_T(V)$.

La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb usant des deux approximations LDA et GGA est représentée par la Figure III.1

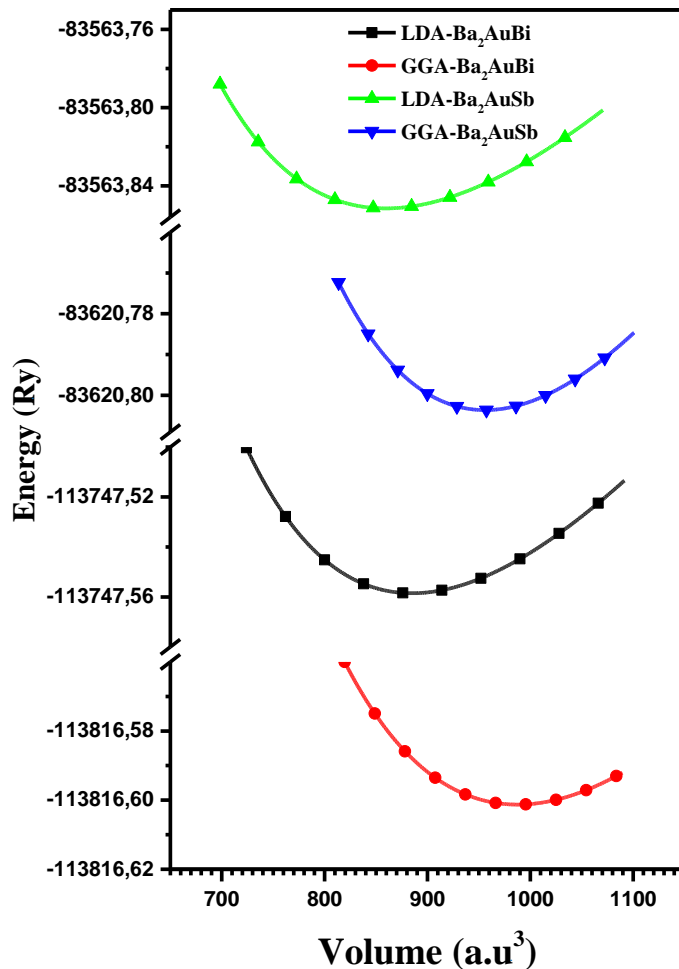


Figure III.1 variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les deux matériaux Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb suivant les deux approximations LDA et GGA.

Pour mettre en évidence l'énergie la plus basse, nous avons représenté sur la même courbe l'évolution de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire des deux matériaux Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb par deux méthodes d'approximation GGA-PBE et LDA. La **Figure III.1** montre clairement qu'en utilisant le procédé GGA-PBE, le composé paraît plus stable que les approximations LDA. On en déduit que la méthode d'approximation GGA est la plus appropriée pour ce calcul puisqu'elle nous donne un graphique d'énergies plus faibles que celui calculé avec la méthode LDA. L'approximation GGA prend en compte les gradients de densité négligés dans l'approximation LDA mais néanmoins nécessite des temps de calculs plus conséquents. D'autre part, nous notons que le paramètre de maille a_0 (**tableau III.1**) augmente lors du remplacement de Sb par Bi, ceci est dû à la variation du numéro atomique de l'élément Z ($Z = Bi, Sb$), car il existe une corrélation évidente entre le paramètre de réseau et le numéro atomique de l'élément Z. A l'inverse le module de compressibilité diminue lors du remplacement de Sb par Bi. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparer les résultats obtenus pour les paramètres de maille a_0 . Les calculs de He et al. [25] ne donnent aucune valeur concernant le paramètre de maille pour le comparer à notre calcul. Il s'agit donc d'une étude prédictive détaillée.

		$a_0(\text{Å})$	V_0	$B(\text{GPa})$	B'	$E_0(\text{Ry})$
Ba₂AuBi	GGA	8.3667	988.1082	29.5316	4.4659	113816.661323
	LDA	8.0577	882.6048	40.7290	5.2614	113747.620387
Ba₂AuSb	GGA	8.2787	957.2366	31.9416	4.1453	-83620.863893
	LDA	7.9790	857.0140	42.0565	5.0459	-83563.912875

Tableau III.1 le paramètre de maille à l'équilibre $a_0(\text{Å})$, le volume d'équilibre de la maille $V_0(\text{Å}^3)$, le module de compression à l'équilibre B (GPa) et sa dérivée première par rapport à la pression B' , l'énergie totale minimale $E_0(\text{Ry})$ pour les deux matériaux Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb usant des deux approximations LDA et GGA.

III.2.4 Propriétés électroniques

III.2.4.1 Structures de bandes d'énergie

Le tracé des structures de bande calculées par la méthode FP-LAPW et en utilisant les deux approximations GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour les deux

composés Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb , est donné par la **Figure III.2**. Pour simplifier, seules les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin seront analysées.

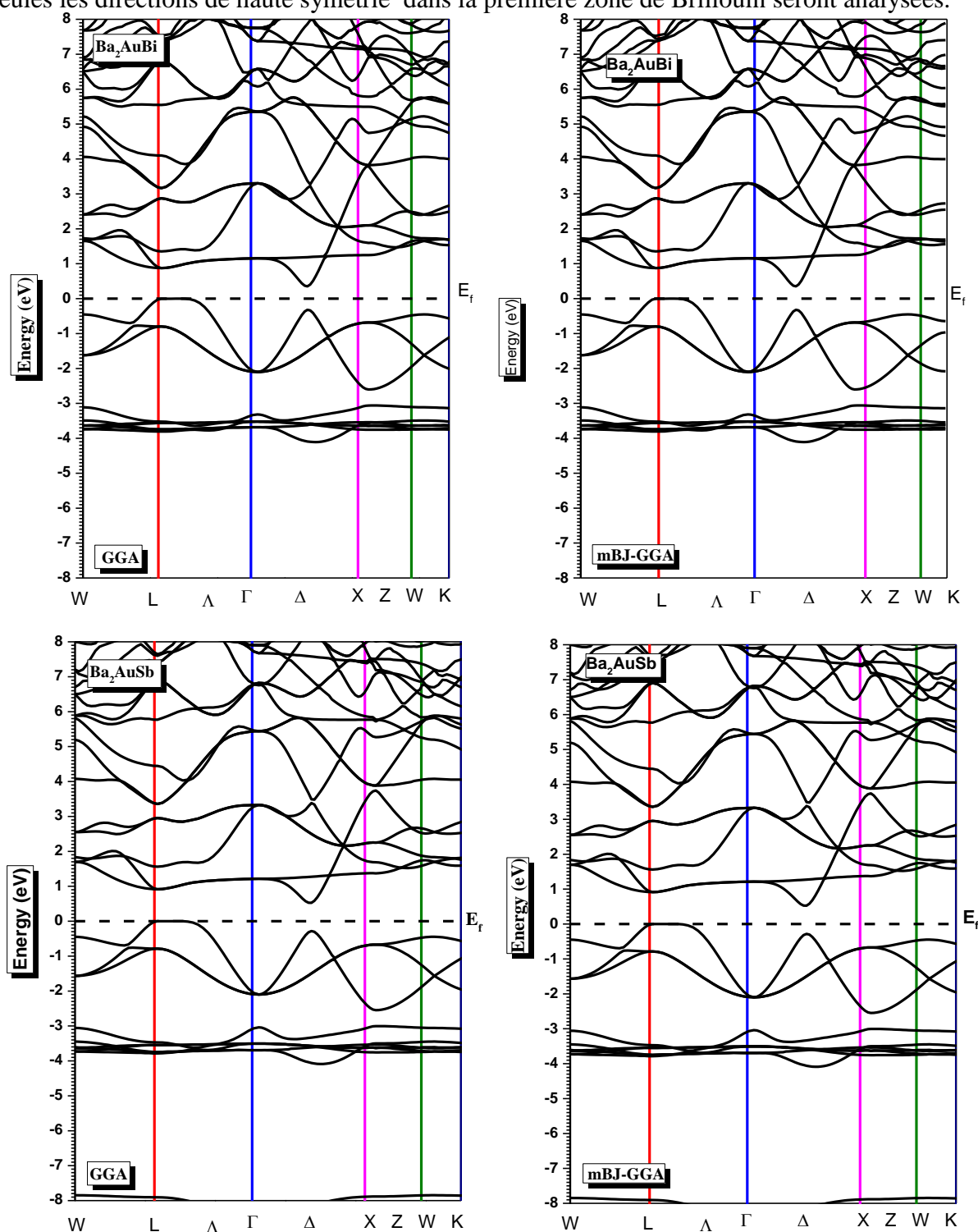


Figure III.2 Structures de bandes calculées des composés Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi obtenues par les deux approximations : GGA-PBE et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA). Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne horizontale correspondant à une énergie nulle (0 eV).

La structure de bandes nous permet d'avoir une visibilité de l'occupation énergétique des électrons dans un cristal et de ce fait de délimiter avec une grande précision les bandes d'énergie permises et par conséquent de déterminer la nature du matériau étudié (isolant, conducteur, semi conducteur) de nos composés. Il est bien connu que l'approximation GGA sous-estime généralement le gap d'énergie [45,46], l'approximation mBJ donnant de meilleurs résultats et proches de l'expérience [47]. La structure de bandes énergétiques nous révèle que les alliages Heusler Ba₂AuBi et Ba₂AuSb ont des gaps indirects (**Figure III.2**) du fait que le maximum de la bande de valence (le long de l'axe de haute symétrie L) ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie Δ), indiquant un comportement semi-conducteur avec gap indirect (L- Δ). L'approximation mBJ-GGA, qui convient le mieux au calcul du gap donne des valeurs de l'ordre de 1,11 eV et de 0,78 eV pour Ba₂AuSb et Ba₂AuBi, respectivement (**Tableau III.2**). Lorsque l'élément Z passe de Sb à Bi, le gap énergétique diminue (**Tableau III.2**) en raison du nombre croissant d'électrons libres dans les bandes de conduction et de la vacance des états proches du niveau de Fermi.

	Energie du gap (eV)	
	Ba ₂ AuBi	Ba ₂ AuSb
GGA-PBE	0.56	0.71
mBJ-GGA	0.78	1.11

Tableau III.2 Valeurs des gaps des composés semi-conducteurs Heusler Ba₂AuSb et Ba₂AuBi obtenus par les deux approximations : GGA-PBE et mBJ-GGA.

III.2.4.2 Densité d'état

La densité d'états calculée (DOS) en utilisant l'approximation GGA-PBE et l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ-GGA) pour les deux composés Heusler (Ba₂AuBi et Ba₂AuSb) est représentée par le tracé des courbes de la **Figure III.3**. Nous constatons que la densité d'états obtenue avec l'approximation GGA-PBE est quasi similaire à celle obtenue avec l'approximation mBJ-GGA, ce qui indique que les deux approximations ont le même effet à quelques différences de valeurs d'énergies près. Nous observons qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est fortement dominée par les états Ba-4d pour les deux composés Heusler, Ba₂AuSb et Ba₂AuBi, alors qu'en dessous du niveau de Fermi, dans la bande de valence, le DOS est prédominé par les états Bi 6p et Sb-5p avec toutefois une contribution mineure des états Au-5d pour les composés Ba₂AuBi et Ba₂AuSb, respectivement.

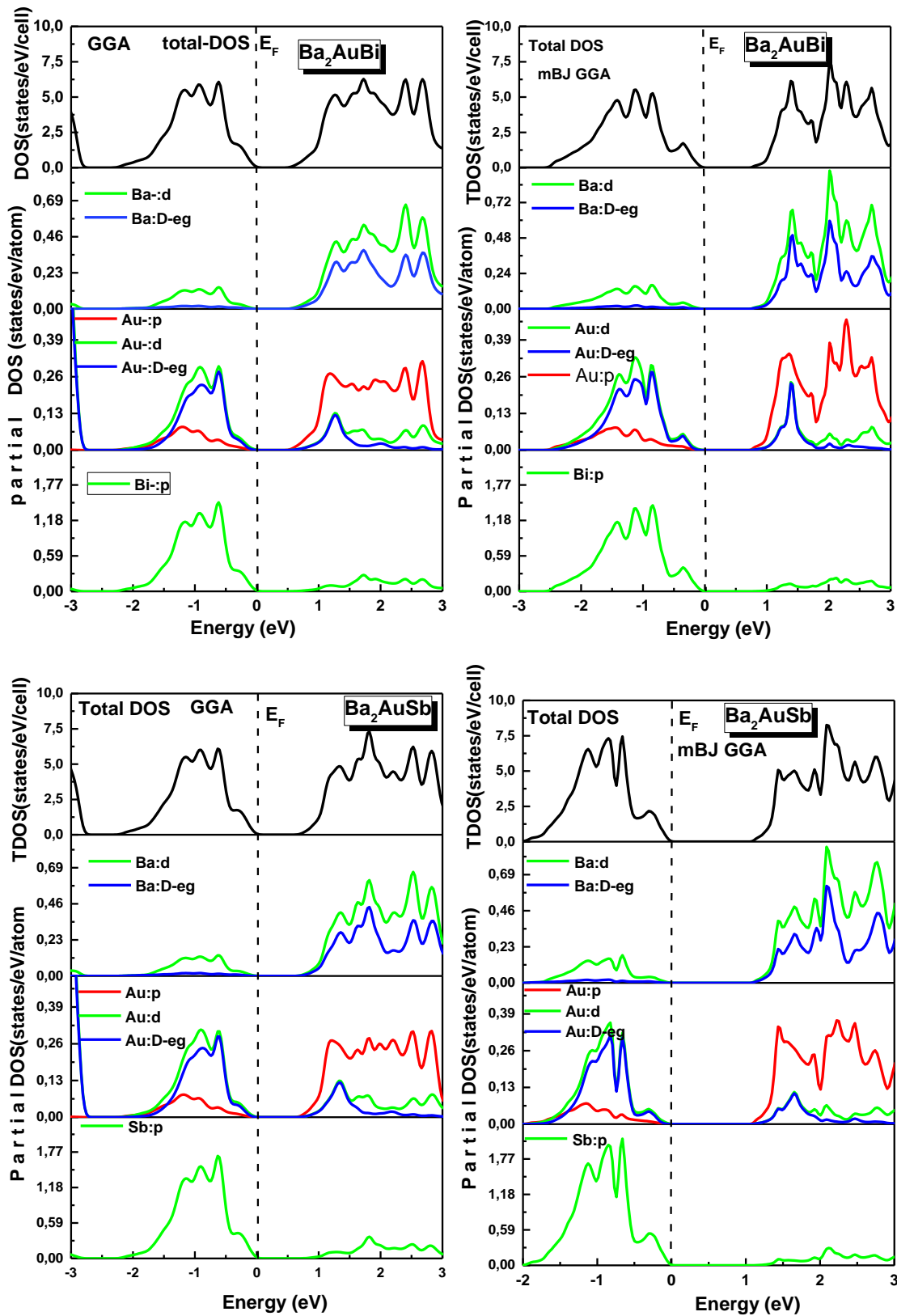


Figure III.3 Densité d'états totale (TDOS) et partielle (Partial DOS) des composés Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA ; le niveau d'énergie à 0 eV sur l'axe des abscisses de ces figures indique le niveau de Fermi (E_F)

III.2.5 Propriétés de transport (propriétés thermoélectriques)

Le domaine des matériaux thermoélectriques (TE) ; le terme thermoélectrique désignant l'interaction entre chaleur et électricité et donc matériaux thermoélectriques sont des matériaux ayant la capacité de conversion directe de l'électricité en chaleur et vice versa ; a gagné en importance au cours de la dernière décennie pour sa capacité à résoudre une crise énergétique grandissante du fait du manque de ressources pérennes et autres complications environnementales, du fait que les composés TE peuvent être en mesure de résoudre les problèmes de production d'énergie et de technologies de réfrigération [48,49]. Ce phénomène physique a incité les chercheurs à trouver les bons matériaux ayant une conductivité thermique semblable à celle du verre et une conductivité électrique élevée comme dans les cristaux [50,51]. La recherche d'un matériau thermoélectrique d'une haute efficacité reste un défi majeur pour les chercheurs afin de répondre aux besoins du marché. Dans ce qui suit, une étude des propriétés de transport des composés Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb a été réalisée à l'aide du code BoltzTrap [42] implémenté dans le package Wien2k et suivant l'approximation GGA. Les paramètres les plus importants et les plus représentatifs des propriétés de transport sont la conductivité électrique (σ / τ), la conductivité thermique (k / τ), le coefficient de Seebeck (S) et la figure de mérite (ZT). Cependant, les bons matériaux éligibles pour l'application thermoélectrique ont un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Sur la **Figure III.4**, sont tracées les données de la conductivité électrique (σ / τ) par temps de relaxation en fonction du potentiel chimique compris entre [-1 (eV) et 1 (eV)] à différentes températures : 300, 500 et 800 °K. Les deux composés présentent approximativement le même comportement à des températures données. Sur la base de ce paramètre (la conductivité électrique), la nature du matériau (conducteur, semi-conducteur ou isolant) peut être déterminée. Nos résultats montrent que la conductivité électrique maximale est de $2,35 \cdot 10^{20} [\Omega ms]^{-1}$ et $2,28 \cdot 10^{20} [\Omega ms]^{-1}$ obtenues pour un potentiel chimique à -0,847 (eV) et à -0,897 (eV) pour les composés Ba_2AuBi et Ba_2AuSb , respectivement et à température ambiante. La valeur de la conductivité électrique des deux composés diminue progressivement jusqu'à atteindre zéro dans l'intervalle du potentiel chimique : [-0.2 (eV) et 0.2 (eV)] pour le matériau Ba_2AuBi et [-0.28 (eV) et 0.28 (eV)] pour le matériau Ba_2AuSb .

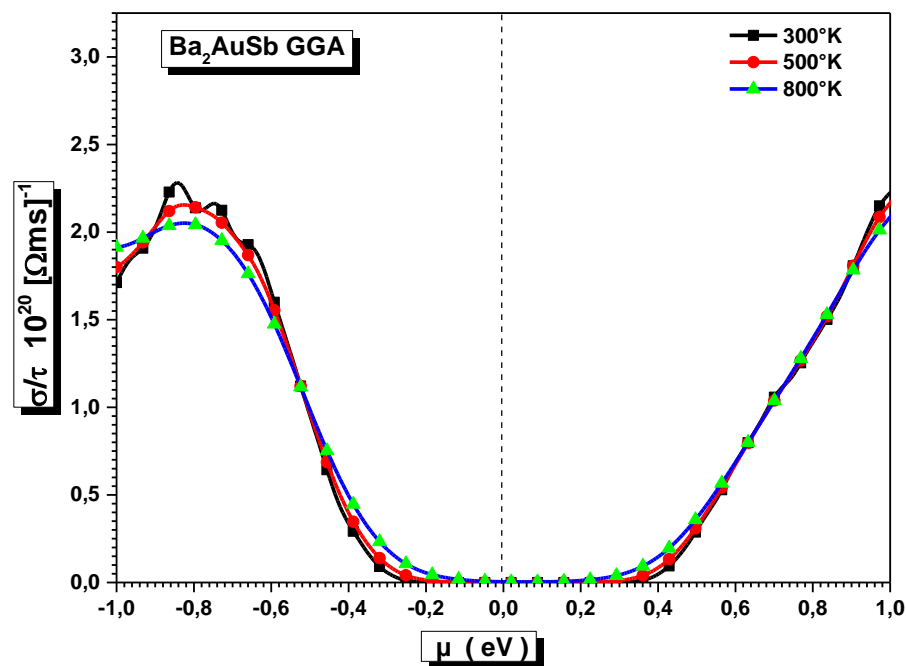
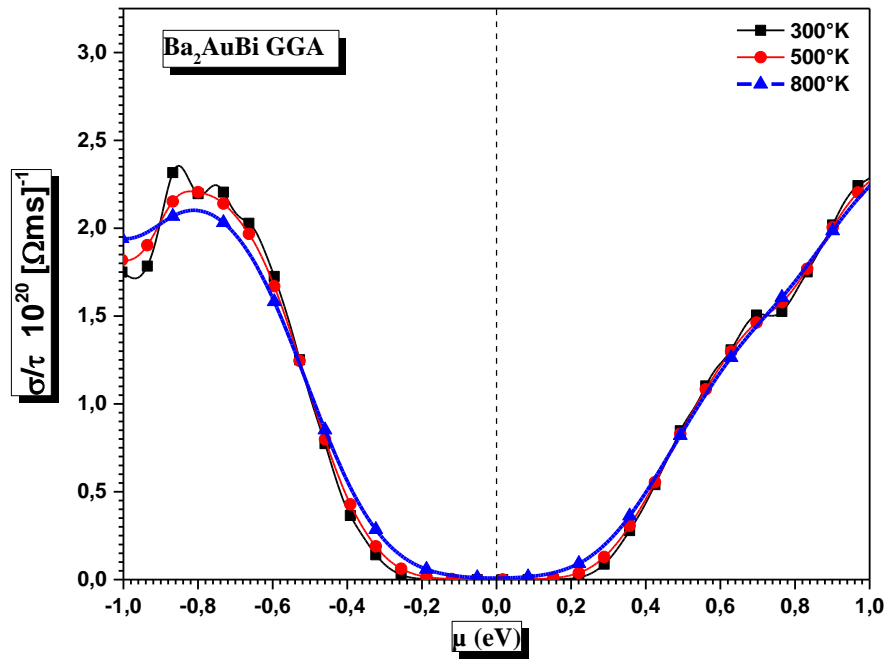
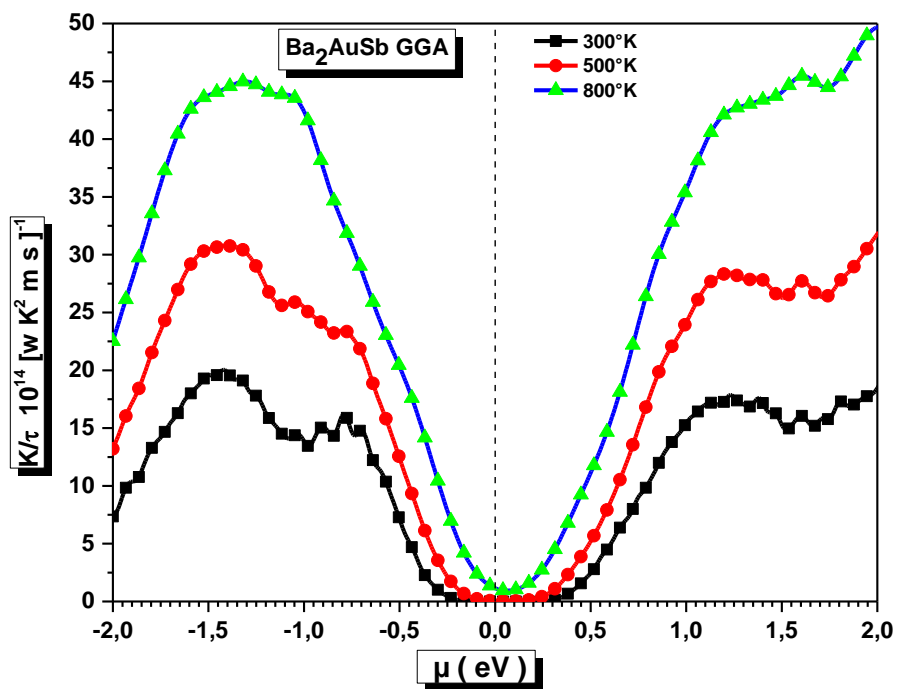
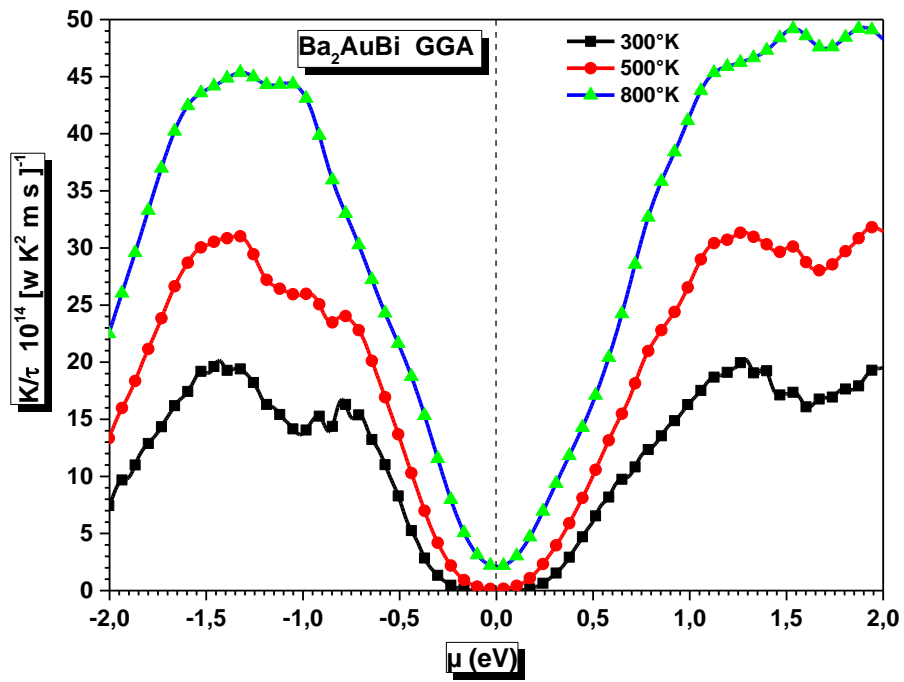


Figure III.4 variation de la conductivité électrique des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.

Au-delà de ces plages, la conductivité électrique augmente à fur et à mesure que le potentiel chimique augmente pour les deux composés. Conséquemment, ces deux composés ont une bonne conductivité électrique pour toutes les autres valeurs de potentiel chimique et

conformément à leur nature semi conductrice. La **figure III.5** illustre les variations de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique à différentes valeurs de température [300, 500 et 800 °K], au préalable, avant de commenter ces courbes rappelons que dans les matériaux semi-conducteurs, la chaleur est transférée essentiellement par le biais des vibrations du réseau (conductivité due aux phonons) et de l'agitation des électrons, tandis que dans les métaux, les électrons représentent la principale source de conductivité thermique [52,53], conséquemment, la conductivité thermique est la somme de la contribution électronique et des vibrations de réseau telles que $K = K_e + K_l$ où K_e et K_l représentent respectivement la contribution électronique et la contribution due aux vibrations de réseau. Dans cette étude, seule l'évaluation de la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique a été effectuée, car d'une part le code BoltzTraP ne permet de calculer que la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique, d'autre part concernant la contribution provenant des vibrations du réseau K_l , et conformément à l'étude réalisée par He et al. [25], ces nouveaux composés semi conducteurs Heusler sont caractérisés par une conductivité thermique due aux vibrations du réseau très faible, ce qui en fait de bons matériaux dédiés aux meilleures applications dans les dispositifs thermoélectriques, et de ce fait la contribution phononique peut être négligée.

La **figure III.5** représente les conductivités thermiques par temps de relaxation en fonction du potentiel chimique à différentes valeurs de température [300, 500 et 800 °K], les courbes observent un comportement similaire pour les deux composés Ba_2AuBi et Ba_2AuSb . Il est clair que la conductivité thermique à la température ambiante (300°K) est inférieure à celle correspondant à 500 et 800 °K. La conductivité thermique ne reste approximativement nulle que pour les valeurs du potentiel chimique comprises entre -0,2 et 0,2 (eV) et entre -0,3 et 0,3 (eV) pour Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement. Dans ces régions, nos composés peuvent offrir une efficacité maximale. La conductivité thermique augmente au delà des valeurs du potentiel chimique : 0,2 (eV) et 0,3 (eV) pour Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement perdant ainsi de leur efficacité, de plus sous l'effet de températures de plus en plus élevées (notamment celles à 500 et 800 °k au delà de la température ambiante 300°K), les électrons libres dans ces composés absorbent plus en plus d'énergie ce qui entraîne davantage de transfert de chaleur.



Figure

III.5 variation de la conductivité thermique des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.

L'effet Seebeck consiste en l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température ; la différence de potentiel est engendrée par les mouvements des électrons libres de la région à haute température vers la région à basse température, le rapport entre la tension ou la force thermoélectromotrice générée et la différence de température appliquée est défini comme le coefficient de Seebeck S .

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{III.2}$$

La valeur de la différence de potentiel dépend du type et des caractéristiques des matériaux étudiés ; dans les matériaux où les porteurs de charge dominants sont des trous (type p), le coefficient de Seebeck a un signe positif, alors que ceux où les porteurs de charge dominants sont des électrons (type n) ont des coefficients de Seebeck négatifs. L'utilisation de matériaux à coefficient de Seebeck élevé est importante pour la haute performance des générateurs thermoélectriques et des refroidisseurs thermoélectriques, pour de bonnes dispositions thermoélectriques, le matériau doit avoir un coefficient de Seebeck S élevé.

La Figure III.6 montre la variation du coefficient Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K. On voit clairement que la valeur la plus élevée du coefficient Seebeck pour les deux composés est obtenue à la température ambiante (300°K). De par ces courbes, le coefficient de Seebeck S a une valeur maximale d'environ 848,301 $\mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ correspondant à la valeur de 0,00642 (eV) du potentiel chimique et de 1106,228 $\mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ correspondant à la valeur de -0,05428 (eV) du potentiel chimique (ces valeurs étant prises à 300 °K) pour les composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement, signifiant par ces valeurs, que ces semi-conducteurs Heusler présentent d'excellentes prédispositions thermoélectriques pour des valeurs du potentiel chimique comprises entre -0,6 et 0,6 (eV) et entre -0,72 et 0,8 (eV) pour Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement. En dehors de ces plages, le coefficient Seebeck a des valeurs très basses, rendant ainsi ces matériaux inappropriés dans les applications thermoélectriques.

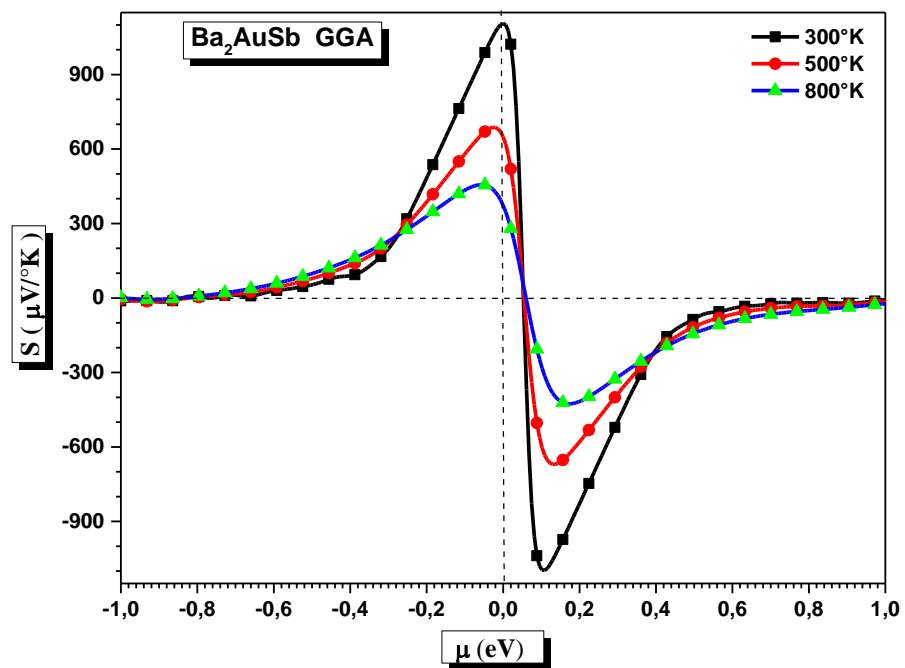
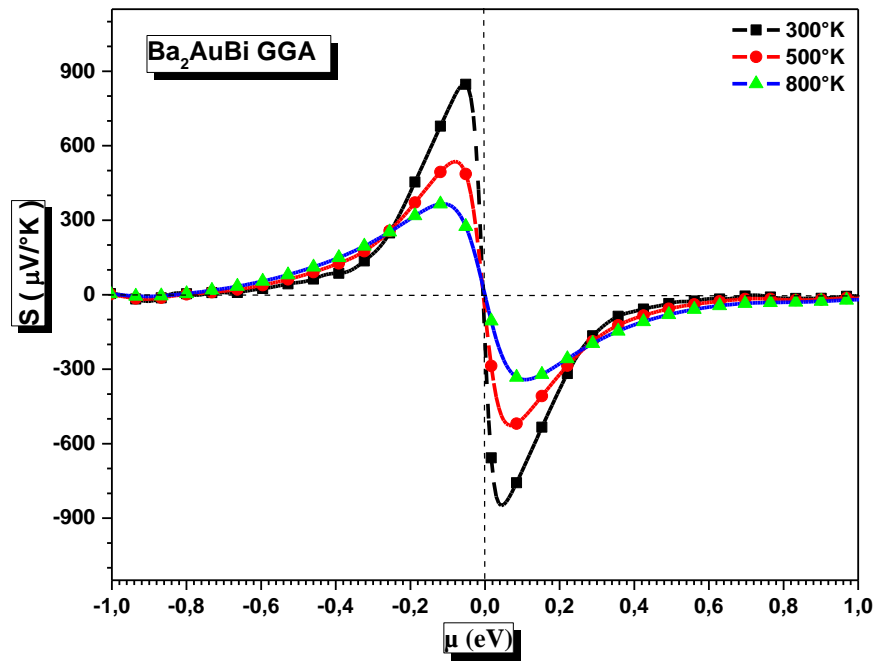


Figure III.6 variation du coefficient Seebeck des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.

La **Figure III.7** représente le tracé des courbes du facteur de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique pour les matériaux Ba₂AuBi et Ba₂AuSb à différentes températures : 300, 500 et 800 °K.

La figure de mérite (ZT) prédit et traduit les performances thermoélectriques d'un matériau et son aptitude à générer efficacement de l'énergie électrique à partir d'une source de chaleur et de ce fait représente la quintessence de tous les paramètres thermoélectriques étudiés incluant les paramètres suivants : la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck suivant la relation :

$$ZT = \frac{PT}{K} = S^2 T \frac{S^2 \sigma}{K_e + K_l} \quad \text{III. 3}$$

P : facteur de puissance ($P = S^2 \sigma$) ; σ : conductivité électrique ; T : température absolue ;

K : Conductivité thermique et S : le coefficient Seebeck.

Les matériaux avec le facteur figure de mérite (ZT) proche ou supérieure à l'unité sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques [53,54].

Le tracé des courbes de ZT en fonction du potentiel chimique met en évidence un comportement similaire pour les deux matériaux. A température ambiante, les valeurs maximales de ZT sont : 0,959 et 0,976, obtenues à -0,119 (eV) et à -0,134 (eV) pour Ba₂AuBi et Ba₂AuSb, respectivement. Le facteur ZT de nos alliages semi-conducteur Heusler est très proche de l'unité, ce qui montre que ces matériaux peuvent servir pour de puissants dispositifs thermoélectriques, pouvant être utilisés pour des applications thermoélectriques dans le domaine des énergies alternatives (notamment, ils peuvent être utilisés comme matériaux de base pour les thermopiles). Nos résultats dans cette étude théorique sur les alliages Ba₂AuBi et Ba₂AuSb Heusler sont en excellent accord avec les travaux de He et al. en 2016 [25].

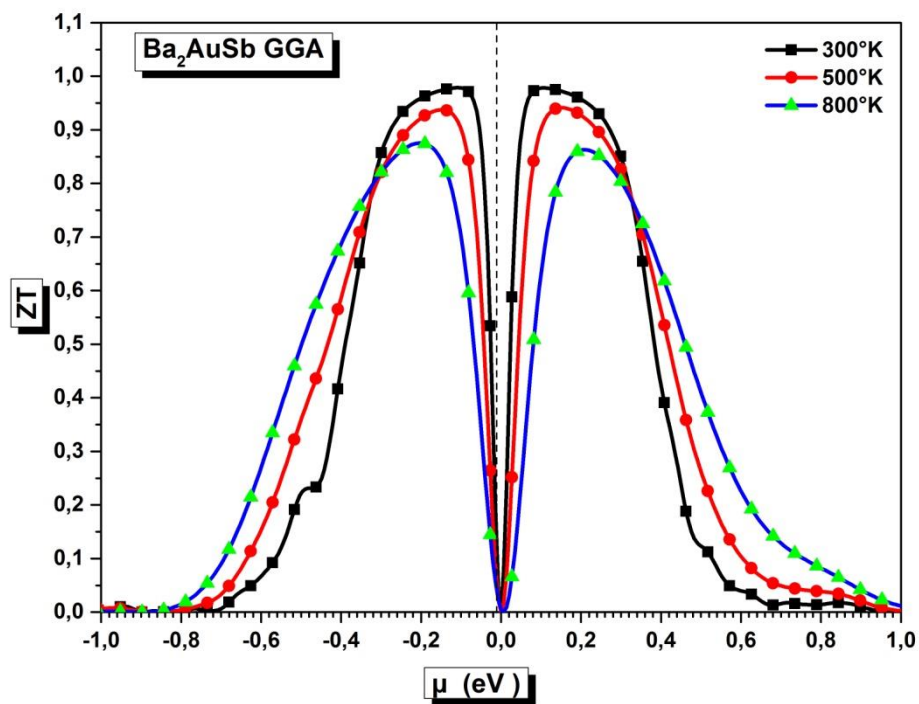
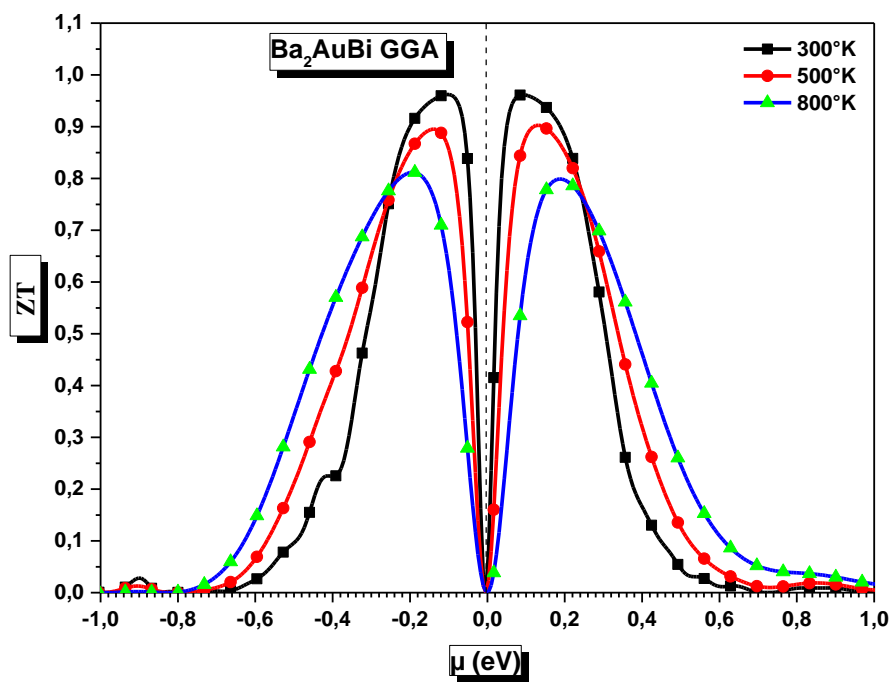


Figure III.7 variation du facteur de mérite (ZT) des composés semi-conducteurs Heusler Ba₂AuBi et Ba₂AuSb en fonction du potentiel chimique à 300, 500 et 800 °K.

III.2.6 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques revêtent une importance primordiale et sont considérées parmi les concepts nécessaires et caractéristiques de la science des matériaux.

L'étude des propriétés thermodynamiques des matériaux est d'une importance capitale pour approfondir nos connaissances sur leurs comportements spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des contraintes sévères telles qu'un environnement à haute pression et à haute température.

Par conséquent, pour étudier les propriétés thermodynamiques à haute température et haute pression des alliages Ba_2AuZ ($Z=Bi, Sb$) Heusler, nous avons appliqué le modèle quasi-harmonique Debye, modèle qui a été appliqué avec succès à des composés similaires [55]. Nous appliquons ici le modèle de Debye, quasi-harmonique, implémenté dans le pseudo-code Gibbs [56,57].

Afin de faire de l'alliage Heusler Ba_2AuZ ($Z=Bi, Sb$) un matériau approprié pour la fabrication de dispositifs et d'autres applications industrielles, nous avons calculé divers paramètres thermodynamiques en fonction de la température (dans un intervalle de 0°K à 1200 °K) où le modèle quasi-harmonique reste pleinement valide. Les effets de pression ont été étudiés entre 0 et 9 GPa.

Le modèle quasi harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les paramètres thermodynamiques à partir des points d'énergie-volume calculés, dans lesquels la fonction de Gibbs $G(V; P; T)$ est exprimée comme suit:

$$G(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad \text{III. 4}$$

$E(V)$ est l'énergie totale par unité de cellule, PV correspond à la constante de pression hydrostatique, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie vibratoire de Helmholtz qui peut être écrite à l'aide du modèle de Debye du phonon sous la forme [58,59] suivante :

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad \text{III. 5}$$

Avec n nombre d'atomes par cellule unitaire, k_B constante de Boltzmann, $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ représentant l'intégralité de Debye.

Les grandeurs thermodynamiques étudiées, en l'occurrence leur évaluation et leur évolution en fonction de la température (dans une plage de 0°K à 1200 °K) et à différentes pressions (0, 3, 6,9 GPa) de l'alliage Heusler Ba₂AuZ (Z=Bi, Sb) sont : le volume (V), la capacité thermique à volume constant (C_v), l'entropie (S), la température de Debye (θ_D).

Les relations entre volume et température à différentes pressions sont illustrées à la **Figure III.8**. Le volume augmente de façon monotone avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est très modéré. D'autre part, à une température fixée, lorsque la pression augmente, le volume diminue pour les deux composés Ba₂AuSb et Ba₂AuBi, un tel comportement est assez général dans les solides, et on peut comprendre que la pression comprime un solide, tandis que la température fournit une expansion.

La connaissance de la capacité thermique C_v d'un matériau fournit non seulement un aperçu essentiel de ses propriétés vibratoires, mais elle est également requise pour de nombreuses applications.

La corrélation de la capacité thermique C_v à volume constant en fonction de la température et sous différentes pressions de (0, 3, 6 et 9 GPa) est illustrée à la **Figure III.9**. A des températures élevées, la capacité thermique en volume constant C_v tend vers la limite de Dulong – Petit. Pour des températures suffisamment basses ($T < 300$ °K), lorsque la température augmente, les valeurs de C_v augmentent rapidement. L'évolution de C_v suit la loi de Debye (C_v est proportionnelle à T³) ce qui est commun à tous les solides [60]. Aux températures intermédiaires, la capacité thermique C_v à volume constant augmente lentement avec la température, en ce cas la dépendance de C_v en fonction de la température est essentiellement due aux vibrations des atomes et ne peut être déterminée à long terme que par des expériences. De plus, à température constante, C_v diminue à fur et à mesure que la pression augmente.

La valeur de C_v est d'environ 98,644 et 98,362 J mol⁻¹ °K⁻¹ pour Ba₂AuBi et Ba₂AuSb respectivement, à 0 GPa et à 300 °K.

La dispersion de l'énergie et de la matière est décrite par l'entropie (S); l'entropie peut être définie comme mesure du désordre d'un système.

La **Figure III.10** nous montre la variation de l'entropie S en fonction de la température à différentes pressions pour les composés Ba₂AuBi et Ba₂AuSb. De par les courbes y

afférentes, On peut en déduire que : (i) l'entropie augmente sensiblement avec la température ; (ii) l'entropie est plus sensible à la variation de température que celle de la pression.

À même température l'entropie est modérément plus élevée à basse pression que celle à haute pression.

À 0 GPa et 300 °K (température ambiante), S prend les valeurs de 207,3 et 196,144 J. mol⁻¹.K⁻¹ pour Ba₂AuBi et Ba₂AuSb, respectivement.

Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, tous les atomes d'un solide entrent progressivement en vibration avec une amplitude et une fréquence croissante jusqu'à une température-seuil appelée température de Debye (θ_D). Au-dessus de cette température, tous les modes de vibration des atomes étant excités, le nombre de phonons de chaque fréquence croît linéairement avec la température ainsi que l'énergie interne du matériau.

La température de Debye (θ_D) est un paramètre fondamental important. Elle est étroitement liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la chaleur spécifique, les constantes de rigidité élastique et la température de fusion. Il est bien connu qu'au-dessous de la température de Debye, les effets de la mécanique quantique sont très importants pour comprendre les propriétés thermodynamiques, alors qu'au-dessus de la température de Debye, les effets quantiques peuvent être négligés [61].

La **Figure III.11** nous montre la variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour les composés Ba₂AuBi et Ba₂AuSb.

Il ressort des courbes de la **Figure III.11** que la température de Debye (θ_D) est presque constante de 0 à 100 °K, puis diminue légèrement lorsque la température augmente au-dessus de cette valeur. Il est également montré qu'à température fixée, la température de Debye (θ_D) augmente avec la pression. Notre (θ_D) calculée à une pression de 0 GPa et à une température de 300 °K (température ambiante) est égale à 143,32 °K et à 160,39 K pour Ba₂AuBi et Ba₂AuSb respectivement. Par conséquent, le matériau Ba₂AuBi a une conductivité thermique inférieure à celle du matériau Ba₂AuSb.

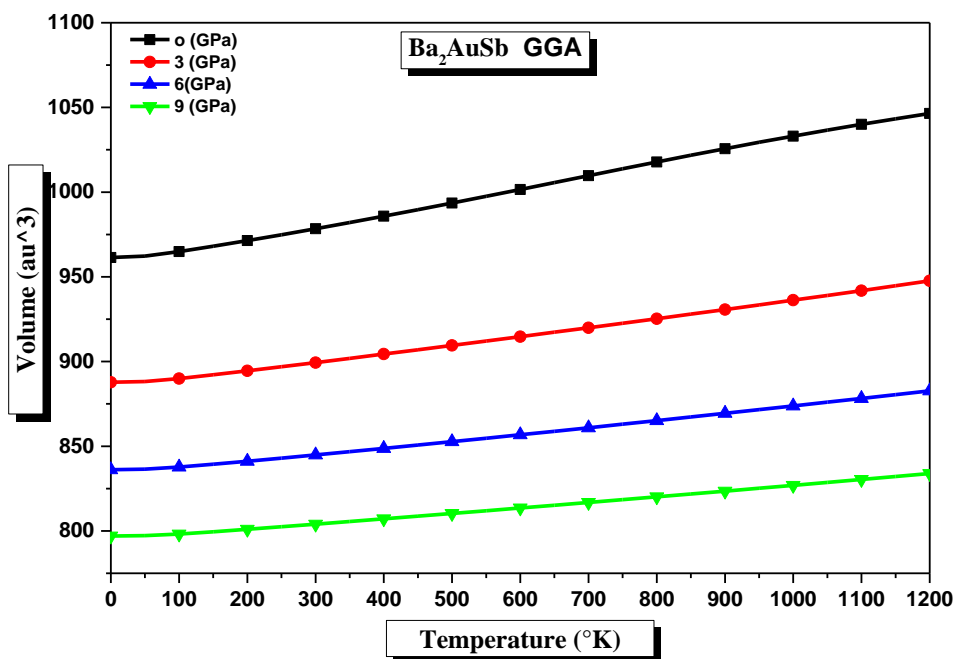
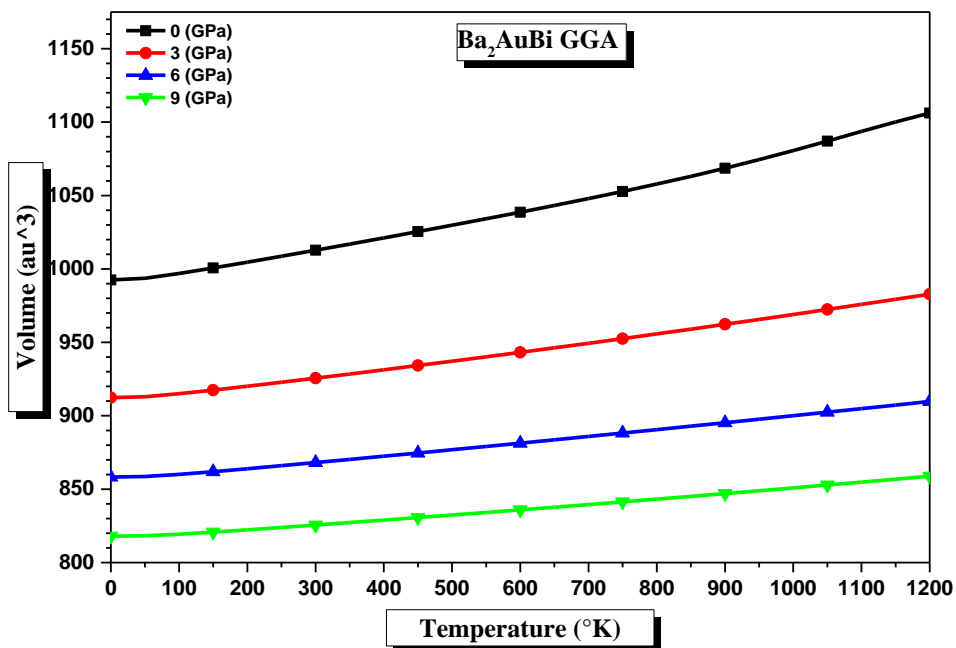


Figure III.8 La variation du volume des alliages semi-conducteurs Heusler Ba₂AuBi et Ba₂AuSb en fonction de la température à différentes pressions.

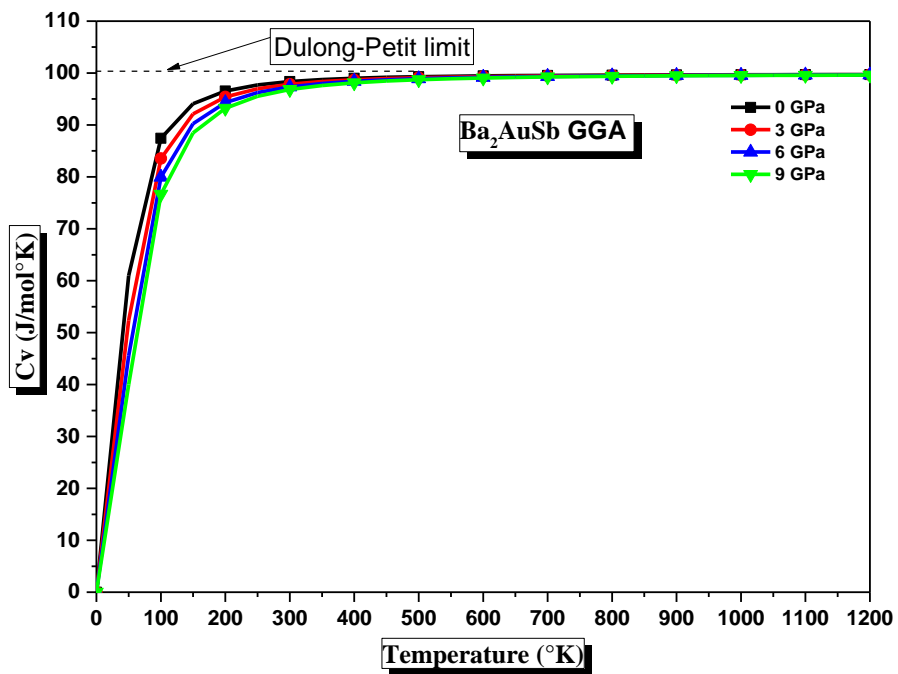
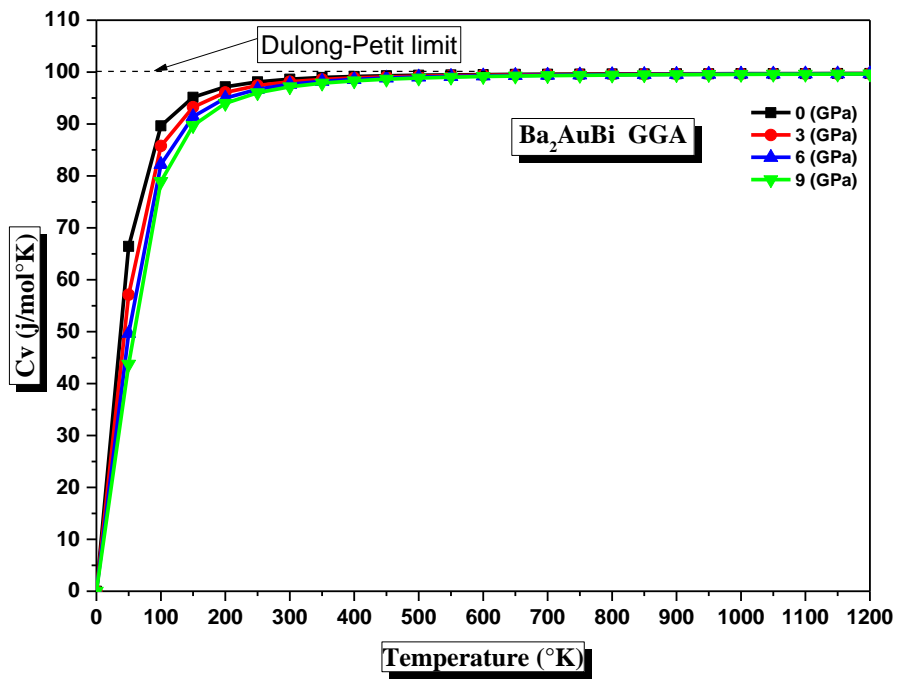


Figure III.9 variation de la capacité thermique à volume constant (C_v) des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.

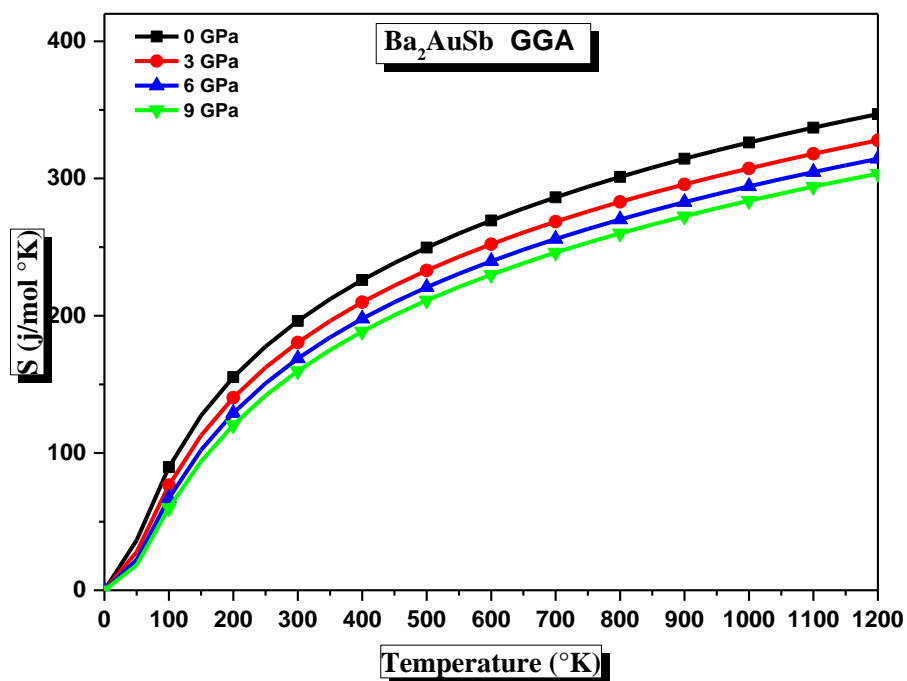
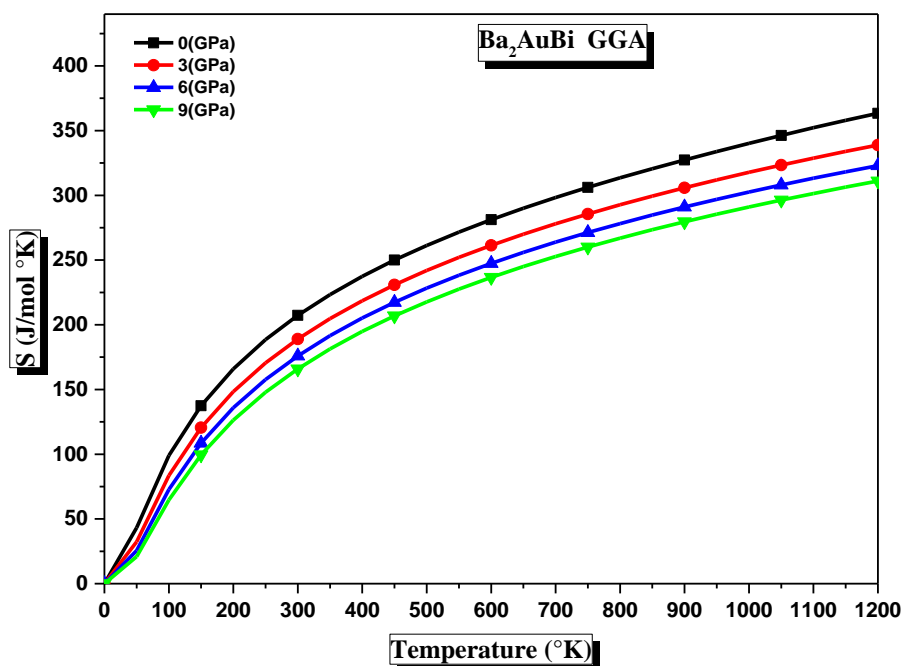


Figure III.10 variation de l'entropie S des alliages semi-conducteurs Heusler Ba_2AuBi et Ba_2AuSb en fonction de la température à différentes pressions.

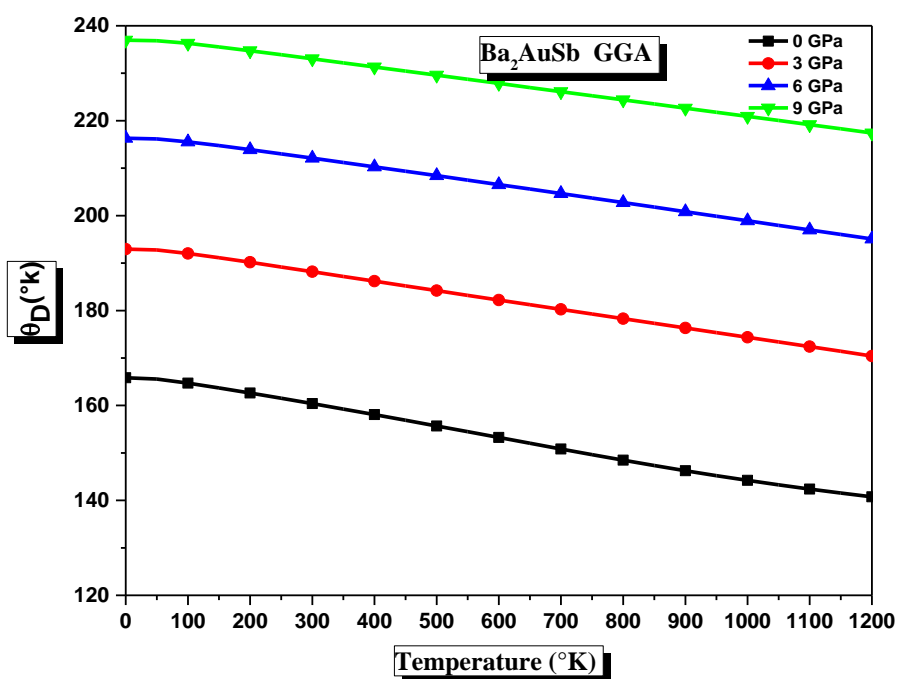
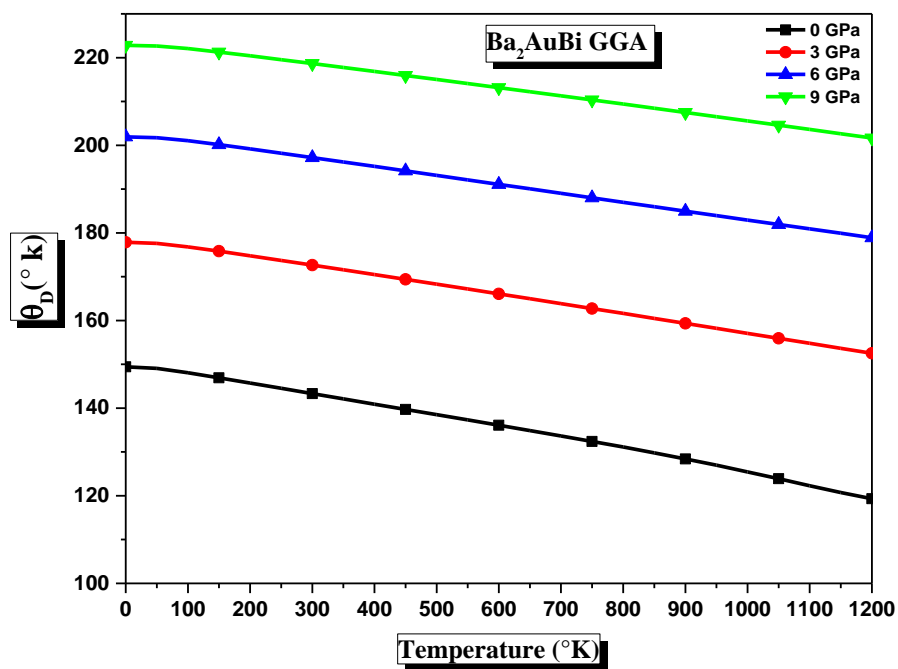


Figure III.11 variation de la température de Debye (θ_D) des alliages semi-conducteurs Heusler Ba₂AuBi et Ba₂AuSb en fonction de la température à différentes pressions.

III.2.7 Conclusion

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) et implémentée dans le package Wien2k, suivant les approximations LDA et GGA-PBE pour étudier les propriétés structurales, et à partir desquelles nous en avons déduit que l'approximation GGA-PBE est la plus appropriée pour ces calculs car il nous donne un graphique d'énergie plus faible que celui calculé avec l'approximation LDA. L'approximation du potentiel modifié de Becke – Johnson (mBJ) est également utilisée pour calculer la structure de bandes électroniques et la densité d'états des composés semi-conducteurs Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi . Nous avons analysé les paramètres structurels, les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que ces alliages Heusler ont un comportement semi-conducteur avec un gap indirect de valeur 0.78 eV et de 1.11eV suivant l'approximation (mBJ), l'approximation la plus indiquée pour le calcul du gap, pour Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement. Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques à l'aide du code BoltzTraP implémenté dans le programme Wien2k, et qui se révèlent très intéressantes et prometteuses en raison de la faible conductivité thermique, du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée des deux matériaux, concrétisés en cela par le facteur de mérite se rapprochant de l'unité avec une légère préférence pour le composé Ba_2AuSb qui possède un facteur de mérite légèrement supérieur à celui du composé Ba_2AuBi . Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le pseudo-code Gibbs, le volume V , la capacité thermique C_v , l'entropie S et la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et à différentes pressions ont été calculés avec succès. À notre connaissance, aucune étude sur les propriétés thermodynamiques et thermoélectriques n'est disponible dans la littérature pour ces matériaux. Il serait donc avantageux de vérifier expérimentalement les résultats prévus.

III.3 Matériaux demi- Heusler de type XYZ : CrYSn (Y= Ca, Sr)

III.3.1 Introduction

La famille des composés demi-Heusler de composition générale XYZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément de la colonne III, IV ou V du tableau périodique des éléments, présentent un grand intérêt en raison du grand nombre de combinaisons d'éléments pouvant participer à leur formation, donnant lieu à une classe de matériaux très innovants et adaptés au développement de nouveaux matériaux aux propriétés physiques intrinsèques pouvant amener à des applications diverses et hautement pertinentes. En raison des progrès de la spintronique, ces composés demi-Heusler ont fait l'objet de nombreuses études, motivées par leur importance dans ce domaine d'application [62-64].

Ces composés comprennent une nouvelle classe de semi-conducteurs [65] hautement recommandés à utiliser dans des applications thermoélectriques et présentant un intérêt certain [66-68]. D'autre part, les ferromagnétiques demi-métalliques (en anglais half-metallic ferromagnetics ou HMF's) constituent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Cette classe de matériaux présente une nature conductrice pour un canal de spin et semi-conductrice pour l'autre. Ces matériaux sont donc capables de générer un courant polarisé entièrement en spin et d'optimiser ainsi l'efficacité du dispositif spintronique. Théoriquement, quatre types de HMF's ont été prédits: les pérovskites, les composés de zinc-blende, les oxydes et les alliages de Heusler [69].

De Groot et al ont été les premiers à prédire la demie métallicité dans un matériau demi Heusler avec le composé MnNiSb [70] .Après cette prédiction de la nature demi-métallique de ces composés, une étude scientifique considérable a été accomplie par l'étude diversifiée des alliages demi-Heusler HMF's aussi bien dans le domaine théorique [71-75] que dans le domaine expérimental [76-78].

De l'étude détaillée des différentes propriétés physiques de ces composés demi-heusler, de nombreuses applications ont été investies dans le domaine thermoélectrique [79-81], ainsi que dans le domaine de la spintronique [82-84], des isolants [85] et dans d'autres. applications très utiles.

Dans le cadre d'une étude prédictive et afin de d'entrevoir le domaine approprié de ces matériaux demi Heusler suite à une étude détaillée de leurs propriétés physiques, nous avons effectué des calculs de premier principe (calculs ab-initio) pour mettre en exergue les

propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques du matériau demi-Heusler CrYSn (Y = Ca, Sr).

III.3.2 Paramètres de calcul

Le composé demi-Heusler CrYSn (Y = Ca, Sr) est cristallisé dans le groupe d'espaces à structures cubiques à faces centrées (groupe spatial F43m, numero 216) ; cette structure étant formée par trois mailles cubiques à faces centrées (cfc) interpénétrées (**Figure III.12**), les sites de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4,1/4,1/4) étant occupés par les atomes X (Cr), Y (Ca, Sr) et Z (Sn) respectivement.

Dans cette structure, nous distinguons trois arrangements atomiques, nommés α , β et γ [86]. Nous avons effectué tous les calculs en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [87, 88] implémentée dans le package Wien2k [89] et basée sur la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel maximal plus orbitales locales (FP-LAPW) [90].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en sphères de rayons R_{MT} (Muffin-Tin) ne se chevauchant pas, séparées par une région interstitielle. Les fonctions de base développées sont les suivantes: fonctions harmoniques sphériques à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et séries de Fourier dans la région interstitielle. Nous avons effectué des calculs de l'énergie totale en fonction du volume cellulaire unitaire des composés demi-Heusler CrYSn (Y = Ca et Sr) par le biais de structures supercellulaires pour les états ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) avec les trois configurations atomiques possibles α , β et γ pour les deux composés. Les courbes obtenues sont ajustées avec l'équation d'état de Murnaghan [91]. L'approche fonctionnelle appliquée pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation est l'approximation généralisée du gradient GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [92].

Nous avons conçu une optimisation utilisant une structure cubique à faces centrées pour l'état ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) des deux composés, avec une densité de maillage k de $12 \times 12 \times 12$, donnant lieu à 2000 points K dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), jugée suffisante pour réaliser la convergence. Les rayons Muffin-Tin des sphères utilisées dans cette optimisation (R_{MT}) sont répertoriés dans le **Tableau III.3**, tandis que le paramètre de coupure a été choisi tel que $R_{MT} \times K_{max} = 8$ pour l'onde plane tandis que la densité de charge de Fourier a été étendue jusqu'à $G_{max} = 14 \text{ Ryd}^{1/2}$ dans la région interstitielle, où R_{MT} et K_{max} représentent respectivement le plus petit rayon Muffin-Tin et la magnitude du plus grand vecteur du réseau réciproque. Les calculs autocohérents sont considérés comme convergents lorsque l'énergie totale du cristal est convergée à 10^{-4} Ry .

Nous avons également utilisé le potentiel effectif de Hubbard qui consiste en une correction de l'approximation GGA, se basant sur le modèle de Hubbard avec des interactions effectives sur site (U) et des interactions d'échange (J) remplacées par un seul paramètre effectif $U_{\text{eff}} = U - J$. [93], ce qui convient aux matériaux fortement corrélés [94-97].

L'analyse des propriétés de transport (propriétés thermoélectriques) a été réalisée à l'aide de la théorie de Boltzmann [41,42], car les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann utilisant l'approximation du temps de relaxation et l'approximation du corps rigide [42]. Une étude plus détaillée des paramètres des propriétés de transport et de leurs équations peut être trouvée dans les références [43].

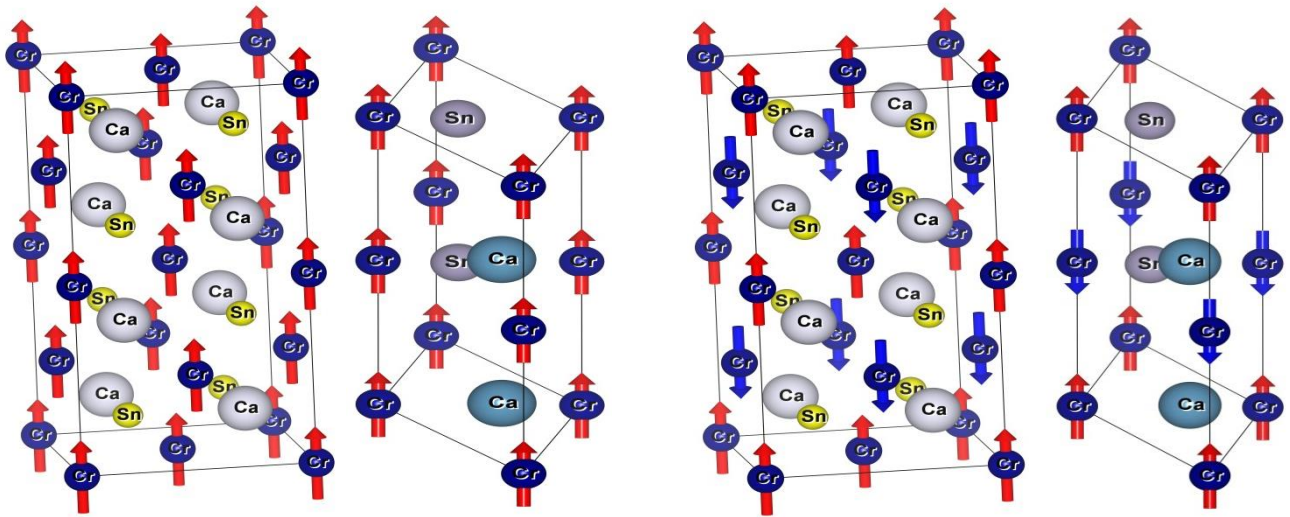


Figure III.12 configuration ferromagnétique et antiferromagnétique pour le composé demi-Heusler CrCaSn dans les deux cas (cellule primitive et cellule conventionnelle), avec une super-cellule de 1x1x2.

atom	$\alpha(XYZ)$	$\beta(ZYX)$	$\gamma(YXZ)$	$R_{\text{mt}}(\text{au})$
Cr	0, 0, 0	1/4, 1/4, 1/4	1/2, 1/2, 1/2	2.5
Y	1/2, 1/2, 1/2	1/2, 1/2, 1/2	0, 0, 0	2.5
Sn	1/4, 1/4, 1/4	0, 0, 0	1/4, 1/4, 1/4	2.5

Tableau III.3 Positions des trois atomes: ($X = \text{Cr}$; $Y = \text{Ca}$ et Sr ; $Z = \text{Sn}$) suivant les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ ; Rayons des sphères Muffin-Tin utilisés pour les composés CrCaSn et CrSrSn.

III.3.3 propriétés structurales

Les courbes obtenues par une première optimisation avec une structure de super cellule sont représentées sur les **Figures III.13 (a et b)** pour les composés CrCaSn et CrSrSn respectivement. Il est clair que ces deux composés présentent la plus basse énergie dans la phase α avec une configuration ferromagnétique (FM) comparativement aux autres phases et autre configuration (antiferromagnétique AFM). Cette phase (α) et cette configuration (FM) sont donc considérées comme l'état fondamental stable pour ces deux composés. Ce résultat est confirmé par la seconde optimisation utilisant la phase ferromagnétique en structure simple à faces cubiques centrées, le résultat obtenu est représenté à la **Figure III.13(c)**, ces calculs ont prédit la nature ferromagnétique (FM) de ces alliages. L'optimisation en structure simple et en configuration FM a été effectuée dans les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ (**Tableau III.3**), recherchant assidument la minimisation de l'énergie totale par rapport au volume de la cellule élémentaire, alors que les paramètres structuraux du réseau à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation de Murnaghan [44] ; l'optimisation en structure de super cellule et en simple structure se faisant avec l'approximation généralisée du gradient GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

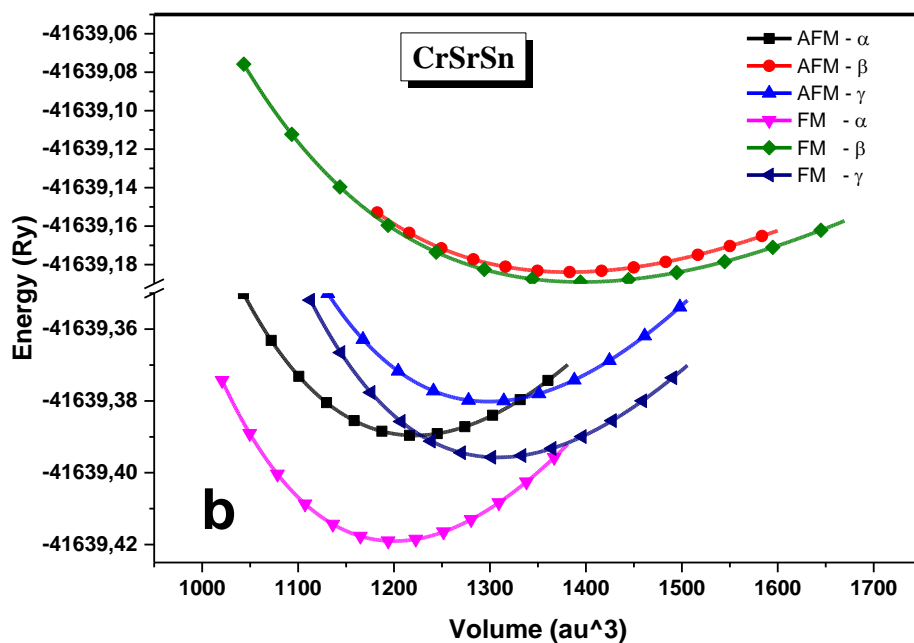
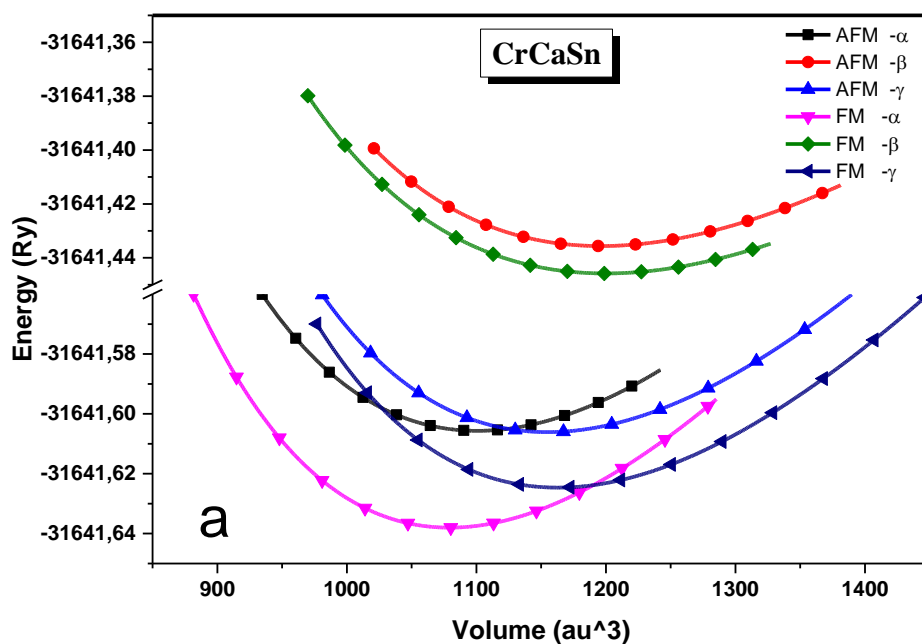
Les paramètres structuraux (paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B') du réseau à l'équilibre sont résumés dans le **Tableau III.4**.

De même, de par l'intérêt que présente le potentiel effectif d'Hubbard en vue d'une correction de l'approximation GGA pour les matériaux fortement corrélés, nous avons jugé utile de déterminer la valeur de l'interaction de Hubbard (U_{eff}) à l'aide de la méthode développée par Anisimov et al [94-97] suivant la relation suivante :

$$U_{eff} = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) - \varepsilon_{3d\uparrow} \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) - \varepsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} \right) + \varepsilon_F \left(\frac{n+1}{2}, \frac{n}{2} - 1 \right) \quad \text{III.6}$$

$\varepsilon_{3d\uparrow}$ Représente la valeur propre du spin up de l'électron non apparié de l'orbitale 3d du métal de transition ; ε_F le niveau de Fermi et n le nombre d'électrons de l'orbitale 3d.

Nous pouvons voir que l'introduction du correctif d'Hubbard dans l'approximation GGA-PBE a pour effet de diminuer légèrement le paramètre de maille a_0 pour les deux composés.



Figures III.13 énergie totale en fonction du volume pour les configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) pour les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ , utilisant l'approximation GGA-PBE pour les composés demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn (a et b respectivement) avec une structure de super cellule de $2 * 1 * 1$.

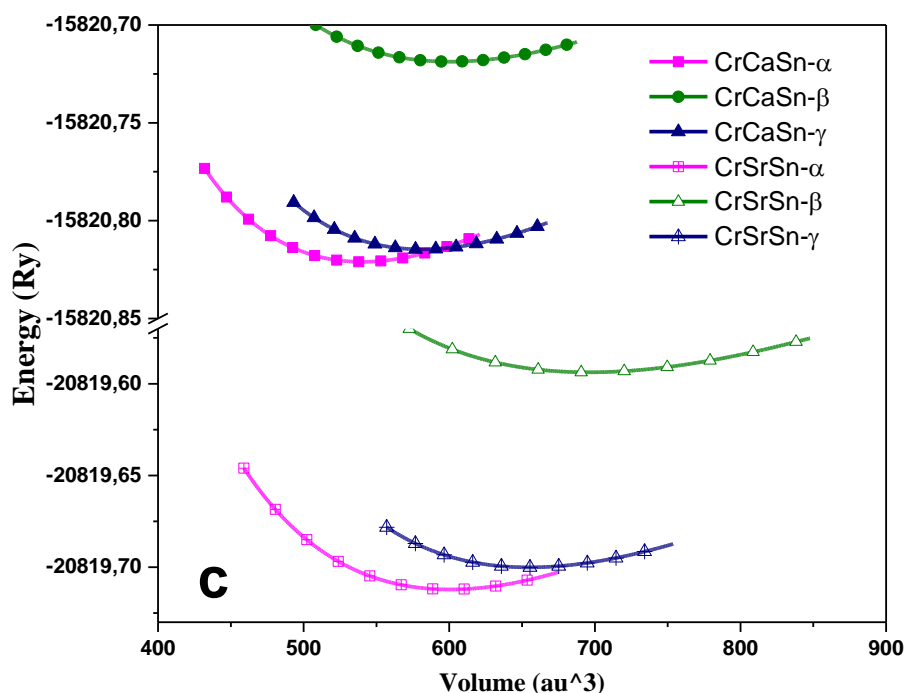


Figure III.13-c énergie totale en fonction du volume dans la configuration ferromagnétique (FM) et pour les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ , utilisant l'approximation GGA-PBE pour les composés demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn avec une structure simple à faces cubiques centrées.

	$a_0(\text{\AA})$	B	B'	Gap energy (eV)			$\rho \uparrow (E_F)$	$\rho \downarrow (E_F)$	p	
				$E_{\max}(\Gamma)$	$E_{\min}(X)$	ΔE				
CrCaSn	6.841	43.18	4.23	-0.167	0.286	0.453	1.644	0	1	GGA
	6.840	44.31	3.89	-0.165	0.294	0.459	1.638	0	1	GGA+U
				-0.353	0.405	0.758	1.663	0	1	mBJ- GGA
				-0.355	0.409	0.764	1.660	0	1	mBJ- GGA +U
CrSrSn	7.087	36.41	4.03	-0.032	0.163	0.195	2.315	0	1	GGA
	7.084	35.64	4.48	0.030	0.162	0.192	2.450	0	1	GGA+U
				-0.275	0.297	0.572	2.392	0	1	mBJ- GGA
				-0.277	0.297	0.574	2.426	0	1	mBJ- GGA +U

Tableau III.4 Paramètres de réseau optimisés ; calcul de la polarisation du spin (ρ) à E_F pour le canal de spin up majoritaire et le canal de spin down minoritaire ; valeurs des gaps dans le canal de spin down minoritaire pour les composés demi Heusler CrYSn (Y = Ca et Sr).

III.3.4 Propriétés électroniques

III.3.4.1 Structures de bandes d'énergie

Afin de déterminer la nature des matériaux étudiés (métallique ou demi métallique) et éventuellement la valeur du gap (l'écart entre la bande de valence et la bande de conduction)

pour les deux composés, nous avons effectué un calcul auto-cohérent (SCF) dans la phase α et dans la configuration ferromagnétique (FM) représentant l'état le plus stable, avec un maillage dense de 3 000 points k dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ) aboutissant à un tracé de la structure de bandes d'énergie le long des lignes de haute symétrie pour les spins majoritaires et minoritaires comme indiqué sur les **Figure III.14 (a, b, c et d)** respectivement pour les deux composés demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn, utilisant pour cela les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U ; le niveau de Fermi étant pris à 0 eV. La structure de la bande a quasiment la même apparence pour les deux composants (CrCaSn et CrSrSn).

Dans le canal de spin up (porteurs majoritaires), la structure de bandes croise le niveau de Fermi (E_F), ce qui indique une nature métallique pour les composés CrYSn ($Y = Ca$ et Sr). Tandis que le canal de spin down (porteurs minoritaires) présente un gap indirect du fait que le maximum de la bande de valence (le long de l'axe de haute symétrie Γ) ne coïncide pas avec le minimum de la bande de conduction (le long de l'axe de haute symétrie X). Ce matériau a donc un comportement semi-conducteur dans ce canal de spin. Nous concluons donc que CrYSn ($Y = Ca$ et Sr) a un comportement semi-métallique avec un gap indirect situé dans l'écart des directions (Γ_V-X_C). Toutes les approximations utilisées dans ce travail donnent un tracé de structure de bandes similaire pour le spin minoritaire pour les deux composés avec cependant une différence dans la valeur du gap, ces valeurs sont répertoriées dans le **Tableau III.4**. À notre connaissance, nous n'avons pas trouvé de résultats théoriques ou expérimentaux permettant de les comparer avec nos résultats.

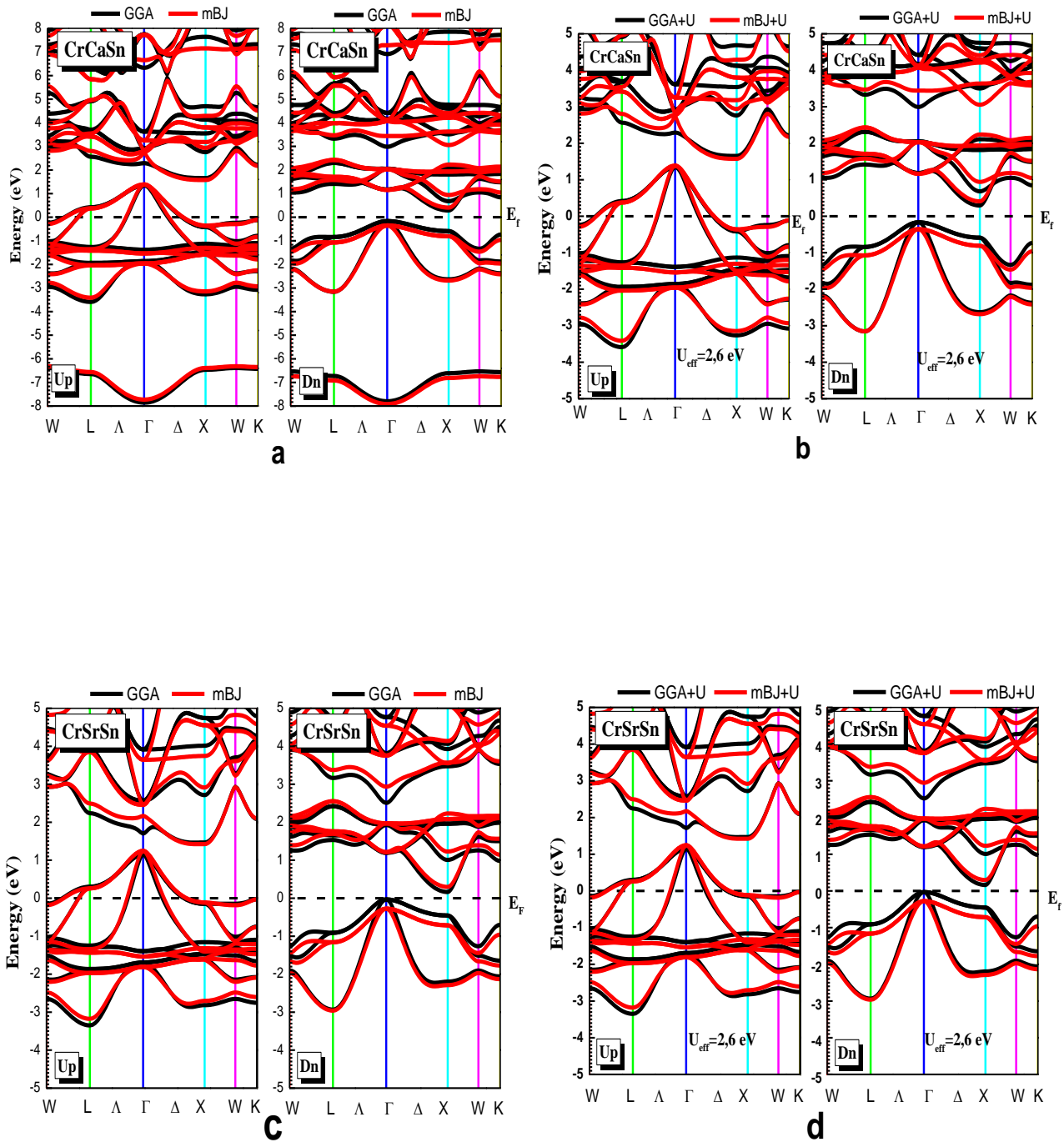


Figure III.14 (a, b, c et d) Structures de bandes pour les composés demi Heusler CrY₂Sn (Y = Ca, Sr) utilisant les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U. Le niveau de Fermi est indiqué par la ligne pointillée horizontale correspondant à une énergie nulle (0 eV).

III.3.4.2 Densité d'état

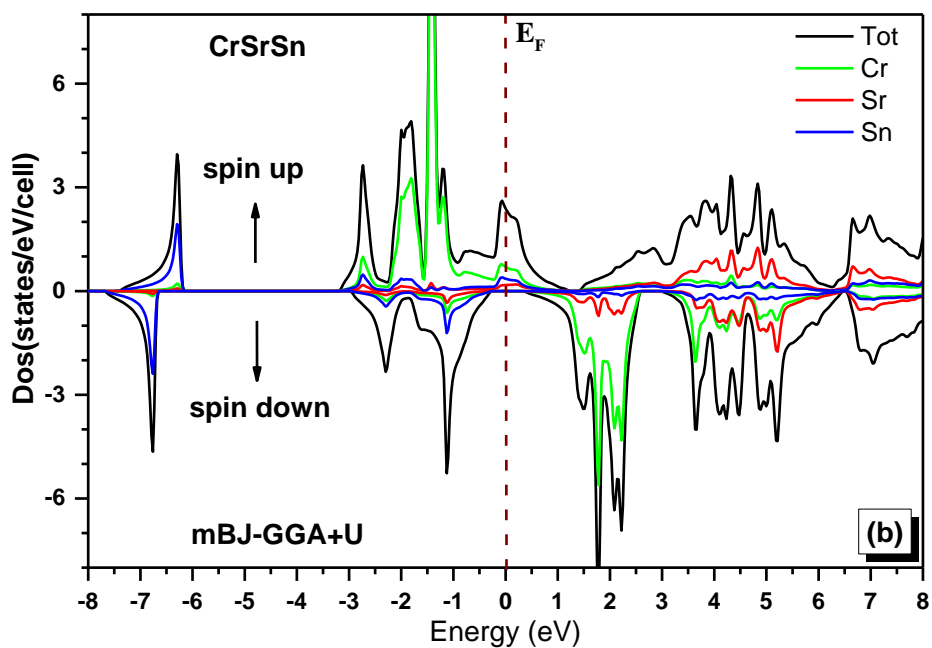
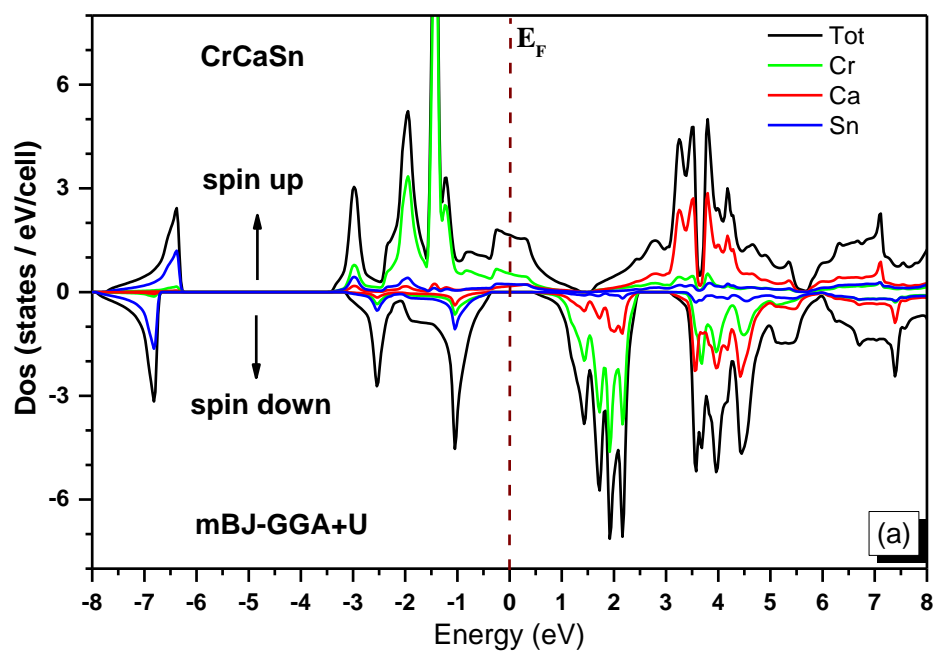
La contribution des différentes orbitales des atomes constituant des composés correspondant à différents états électroniques peut être décrite par sa densité d'états et peut être calculée à l'aide de la méthode FP-LAPW implémentée dans le code wien2k. Le calcul de la densité d'état totale (TDOS) est concrétisé par les courbes des **Figures III.15 (a, b)** tandis que les **Figures III.16 (a, b)** représentent des densités d'états partielles (PDOS) et ce, pour les deux canaux de spin (up et down) et respectivement pour les deux composés demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn, utilisant pour cela l'approximation mBJ-GGA + U. le niveau de Fermi est pris comme référence et est représenté par une ligne pointillée verticale.

Notre analyse portera autour du niveau de Fermi; pour le canal de spin up (porteurs majoritaires) correspondant à un comportement métallique des deux composés (CrCaSn et CrSrSn), on observe qu'au-dessus du niveau de Fermi, la bande de conduction est fortement dominée par les états (3d-t2g) de l'atome Cr pour ces deux composés avec une contribution mineure des états Sn-p; cependant en dessous du niveau de Fermi dans la bande de valence, le TDOS est prédominé par les états Cr (3d-eg) et Cr (3d-t2g). Pour le canal de spin down (porteurs minoritaires) correspondant à un comportement semi-conducteur des deux composés, au dessus du niveau de Fermi, dans la bande de conduction, la prédominance est le fait des états Cr (3d-t2g) pour ces deux composés avec une faible contribution des états Ca (d-t2g) et des états Sr (d-t2g) pour les composés CrCaSn et CrSrSn respectivement. En dessous du niveau de Fermi, dans la bande de valence, la contribution principale provient des états Sn-p avec une faible contribution de Cr (3d-t2g) et Cr (3d-eg) pour ces deux composés.

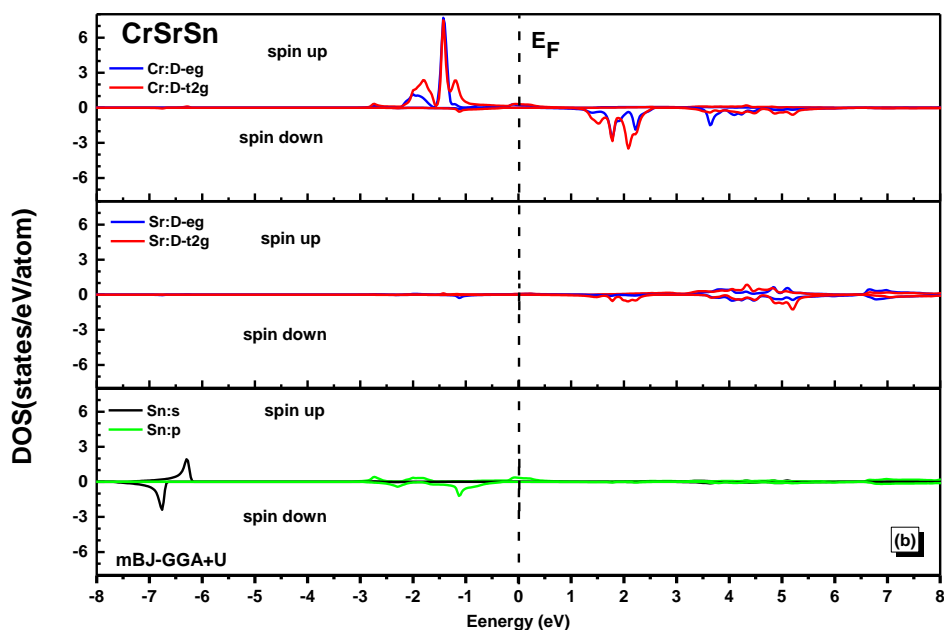
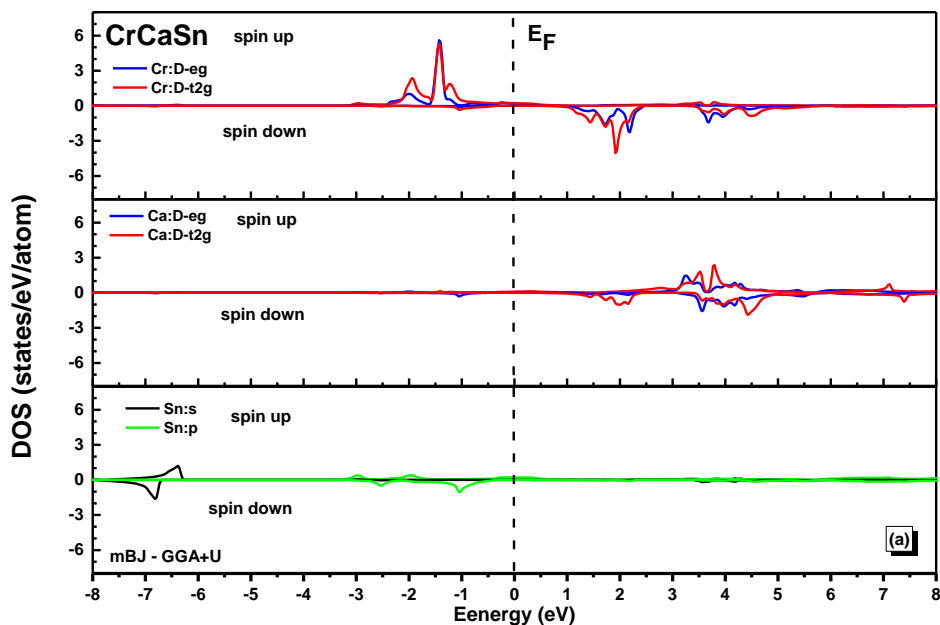
La polarisation de spin d'un composé demi-Heusler au niveau de Fermi (E_F) peut être définie comme suit:

$$P = \frac{\rho \uparrow (E_F) - \rho \downarrow (E_F)}{\rho \uparrow (E_F) + \rho \downarrow (E_F)} \quad \text{III. 7}$$

Où $\rho \uparrow(E_F)$ et $\rho \downarrow(E_F)$ sont les densités d'états résolues en spin au niveau de Fermi (E_F) pour les spins majoritaire et minoritaire respectivement. Pour une polarisation de spin à 100%, il faut que soit $\rho \uparrow(E_F)$ ou $\rho \downarrow(E_F)$ soit égale à zéro. Dans cette condition, le matériau contient des électrons entièrement polarisés capables de générer un courant polarisé. Dans notre cas, ces matériaux sont des composés semi-métalliques, semi-conducteurs pour les porteurs minoritaires (spin down) avec $\rho \downarrow(E_F)$ égale à zéro (**Tableau III.4**), ce qui confirme la polarisation totale en spin de ces composés.



Figures III.15 (a, b) Densité totale d'états polarisés en spin (TDOS) pour: (a) CrCaSn et (b) CrSrSn utilisant l'approximation : mBJ-GGA + U. Le niveau de Fermi (E_F) étant fixé à zéro eV.



Figures III.16 (a, b) Densité partielle d'états polarisés en spin (PDOS) pour: (a) CrCaSn et (b) CrSrSn utilisant l'approximation : mBJ-GGA + U. Le niveau de Fermi (E_F) étant fixé à zéro eV.

III.3.5 Propriétés magnétiques

Nous avons calculé le moment magnétique total et partiel aussi bien dans la région interstitielle que dans la région sphérique pour les composés CrYSn ($Y = Ca$ et Sr), les résultats sont regroupés dans le **Tableau III.5**. Le moment magnétique total calculé est un entier, avec une valeur de $4\mu_B$ (magnétrons de Bohr) par unité de formule pour CrCaSn et CrSrSn (moment

magnétique total), ce qui est également une caractéristique typique des composés demi métalliques ferromagnétiques.

Le moment magnétique total du spin des composés CrYSn (Y = Ca et Sr) peut être résolu à partir du nombre de leurs électrons de valence, à l'aide de la règle de Slater – Pauling (SP) [98], selon cette règle, le moment magnétique total du spin pour un matériau demi Heusler avec trois atomes par unité de formule est donné par la formule suivante:

$$\mu_{\text{Tot}} = N_v - 18 \quad \text{III. 8}$$

μ_{Tot} : le moment magnétique total du spin, et N_v : le nombre total d'électrons de valence par cellule.

La principale contribution au moment magnétique total provient de l'atome Cr, principalement en raison de la partition par échange des états Cr-d, qui est la différence d'énergie des deux états électroniques Cr (3d-eg) et Cr (3d-t2g) due aux interactions d'échange. La contribution de Y (Y = Ca, Sr) et de Sn est très faible comparée à Cr avec une valeur négative de Sn. Dans la méthode FP-LAPW, la région interstitielle n'est référée à aucun atome, par conséquent nous pouvons voir une faible contribution de cette région. Les résultats obtenus par les approximations GGA et GGA + U sont très proches et ne sont donc pas affectés par les approches utilisées dans notre étude.

		μ_{Int}	μ_{y}	μ_{Cr}	μ_{Sn}	μ_{Tot}
CrCaSn	GGA	0.30632	0.09170	3.77901	-0.17702	4.00001
	GGA+U	0.27205	0.06012	3.86241	-0.19454	4.00004
CrSrSn	GGA	0.30632	0.09170	3.77901	-0.17702	4.00001
	GGA+U	0.30805	0.09240	3.77617	-0.17660	4.00002

Tableau III.5 Moments magnétiques totaux et partiels calculés (en magnétons de Bohr) dans la région interstitielle et sphérique des composés demi Heusler CrYSn (Y = Ca et Sr) en configuration ferromagnétique (FM).

III.3.6. Propriétés de transport (propriétés thermoélectriques)

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux: il relie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les traverse. Cet effet est à la base des applications, pour la plupart thermométriques, puis frigorifiques (module à effet Peltier, par exemple) et enfin, production d'électricité (également appelée "thermopile", c'est-à-dire un dispositif électronique qui convertit l'énergie thermique en énergie électrique),révélant ainsi une importance majeure en vue de satisfaire une demande croissante d'énergie et de moyens

alternatifs de production d'électricité et aboutir ainsi à des matériaux et des dispositifs permettant d'économiser de l'énergie [99-101].

Les matériaux thermoélectriques génèrent un courant électrique utilisant l'effet Seebeck. L'objectif idéal est la génération d'un courant thermoélectrique très élevé. Au fil des ans, de nombreux alliages Heusler ont été étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques [102]. Les propriétés de transport du composé demi-Heusler CrCaSn et CrSrSn ont été réalisées à l'aide du code BoltzTrap [42] implémenté dans le programme Wien2k; les calculs sont basés sur un traitement semi-classique de la solution de l'équation de Boltzmann utilisant l'approximation du temps de relaxation et l'approximation du corps rigide.

Donc, un bon dispositif thermoélectrique, doit être caractérisé par un coefficient de Seebeck élevé. Les **Figures III.17 (a, b)** affichent la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn et CrSrSn, respectivement.

Dans le cas du composé CrCaSn, le coefficient Seebeck décroît avec l'augmentation de la température, autant dans le canal de spin up (porteurs majoritaires) que dans le canal de spin down (porteurs minoritaires) et devient pratiquement constant à des températures élevées.

Dans le cas du composé CrSrSn, le coefficient Seebeck diminue d'abord puis augmente dans le canal de spin up. Dans le canal de spin down, il diminue avec l'augmentation de la température; le coefficient de Seebeck ayant un comportement similaire pour les deux matériaux (CrCaSn et CrSrSn) à l'état spin-down.

À la température ambiante (300 ° K), les valeurs du coefficient de Seebeck (S) sont les suivantes: -1,640 $\mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ et -5,933 $\mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement dans le canal de spin up, ce qui confirme la présence d'électrons en tant que porteurs majoritaires ; les valeurs du coefficient de Seebeck (S) sont les suivantes: 788,310 $\mu\text{V} / \text{K}$ et 371,458 $\mu\text{V} / \text{K}$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement dans le canal de spin down; Au vu de ces derniers résultats, il est clair que ces deux matériaux (CrCaSn et CrSrSn) ont un coefficient de seebeck élevé à l'état spin-down par rapport aux autres matériaux [103,104] et présentent donc un certain intérêt pour les applications thermoélectriques.

Le coefficient de Seebeck total peut être déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$S_{tot} = \frac{\sigma(\uparrow)S(\uparrow) + \sigma(\downarrow)S(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)} \quad \text{III. 9}$$

“S” est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique alors que le sens des flèches indique les spins respectifs (up (\uparrow) et down(\downarrow)).

Sur la **Figure III.17 (c)**, nous avons le tracé du coefficient Seebeck total en fonction de la température pour les matériaux CrCaSn et CrSrSn. Il ressort de cette figure que, dans le matériau CrSrSn, Le coefficient de Seebeck total S_{tot} diminue tout d'abord, puis augmente avec

la température, tandis que dans le matériau CrCaSn, Le coefficient de Seebeck total S_{tot} diminue également avec l'augmentation de la température, puis augmente légèrement. À la température ambiante (300 ° K), les valeurs du coefficient de Seebeck total S_{tot} sont les suivantes: $-1,634 \mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ et $-5,413 \mu\text{V} / ^\circ\text{K}$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement, qui représentent en valeur absolue des valeurs plutôt médiocres et où l'intérêt primordial de ces deux matériaux sont à l'évidence dans le canal de spin down.

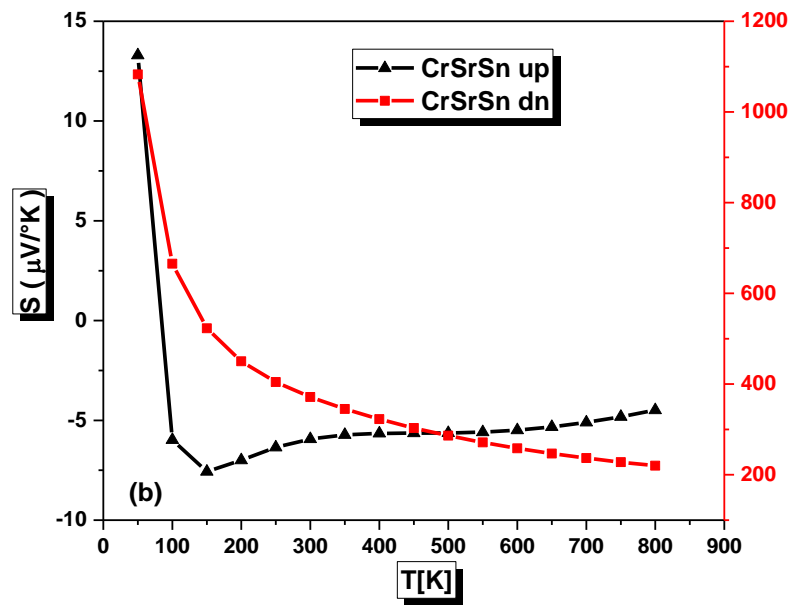
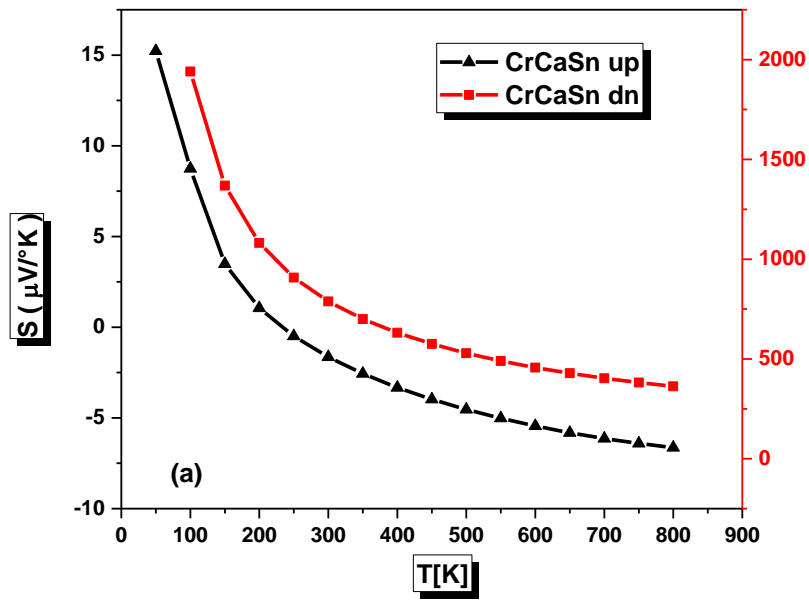
La variation de la conductivité électrique avec la température pour les matériaux CrCaSn et CrSrSn pour les deux états de spin (up et down) est illustrée par les **Figures III.18 (a, b)**; dans le matériau CrCaSn et dans le canal de spin up, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température, tandis que dans le matériau CrSrSn et toujours dans le canal de spin up, la conductivité électrique augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ $2,781 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ à la température 350 °K et diminue ensuite légèrement à des températures plus élevées. Dans le canal de spin down et pour les deux matériaux CrCaSn et CrSrSn, les courbes sont assez similaires et présentent un comportement caractéristique des semi conducteurs car la conductivité électrique est presque constante jusqu'à un certain seuil de température (400 ° K pour le matériau CrCaSn et 250 ° K pour le matériau CrSrSn) puis augmente avec les températures plus élevées.

À la température ambiante (300 ° K), les valeurs de la conductivité électrique par temps de relaxation à l'état de spin up sont les suivantes: $3,93 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ et $2,77 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement , tandis que les valeurs de conductivité électrique dans l'état de spin-down sont: $3,099 \times 10^{15} (\Omega\text{ms})^{-1}$ et $383,864 \times 10^{15} (\Omega\text{ms})^{-1}$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement, ces résultats montrent une conductivité électrique très élevée et donc une très faible résistivité de ces deux matériaux et par conséquent un transport de charges électriques à très faibles pertes par effet Joule ce qui représente un atout majeur pour être un bon matériau thermoélectrique.

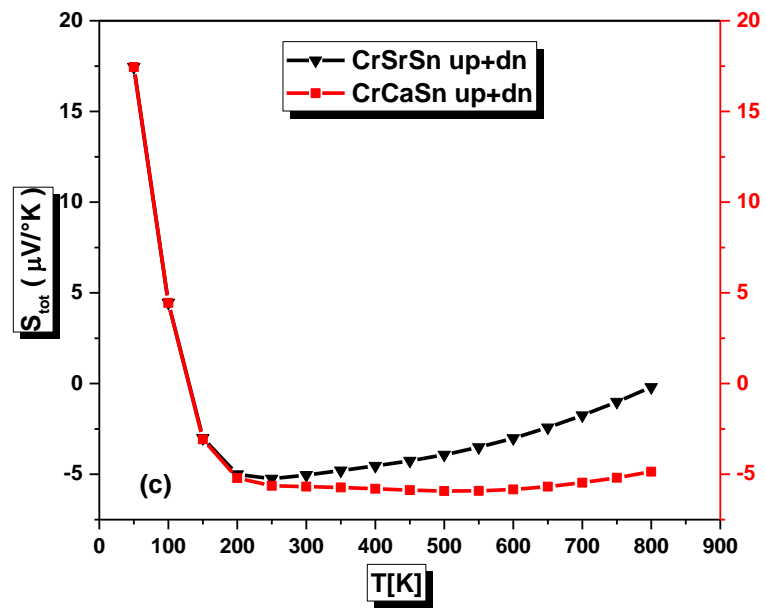
Sur les **Figures III.19 (a,b)**, nous avons le tracé des données montrant l'efficacité des dispositifs thermoélectriques pour les deux matériaux CrCaSn et CrSrSn dans les deux états de spin (up et down) en fonction de la température , c'est le facteur de mérite (ZT), et ce paramètre inclut la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient de Seebeck. Le facteur de mérite (ZT) prédit les performances d'un matériau thermoélectrique et l'aptitude d'un matériau donné à produire efficacement du pouvoir thermoélectrique. Les matériaux avec ZT proche ou supérieure à l'unité sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques [105, 106]. À l'état de spin-down et pour les deux matériaux CrCaSn et CrSrSn, les courbes sont assez similaires, c'est-à-dire que le facteur de mérite (ZT) décroît avec des températures de

plus en plus élevées à partir d'un maximum ($ZT = 0,994$ correspondant à la température $T = 100^\circ\text{k}$ pour Matériau CrCaSn et $ZT = 0,982$ correspondant à la température $T = 50^\circ\text{k}$ pour le matériau CrSrSn) tandis qu'à l'état de spin up et pour le matériau CrCaSn, (ZT) diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale ($ZT = 4,650 \times 10^{-5}$ correspondant à la température $T = 200^\circ\text{k}$) et augmente ensuite légèrement avec des températures plus élevées, en ce qui concerne le matériau CrSrSn, également à l'état de spin up, (ZT) diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale ($ZT = 0,00122$ correspondant à la température $T = 100^\circ\text{k}$) et augmente ensuite jusqu'à une valeur de crête $ZT = 0,00215$ correspondant à la température $T = 150^\circ\text{k}$, puis diminue légèrement à mesure que la température augmente. À la température ambiante (300°K), les valeurs du facteur de mérite (ZT) sont $1,33 \times 10^{-4}$ et $1,44 \times 10^{-3}$ pour CrCaSn et CrSrSn, respectivement, à l'état de spin up tandis que les valeurs du facteur de mérite (ZT) à l'état de spin-down sont: $0,951$ et $0,835$ pour CrCaSn et CrSrSn respectivement. En conséquence, les valeurs ZT de nos demi-matériaux Heusler CrCaSn et CrSrSn à comportement semi-conducteur à l'état de spin-down sont proches de l'unité, ce qui représente d'emblée une excellente performance très proche des résultats obtenus dans une étude précédente concernant d'autres matériaux [107], et donc ces matériaux seront de puissants dispositifs thermoélectriques, dans lesquels ils pourront être utilisés pour des applications thermoélectriques dans le domaine des énergies alternatives.

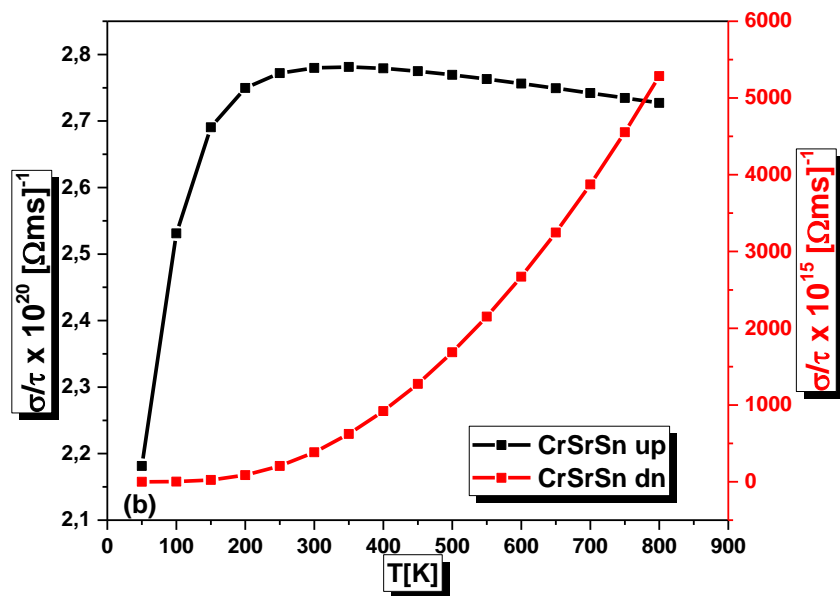
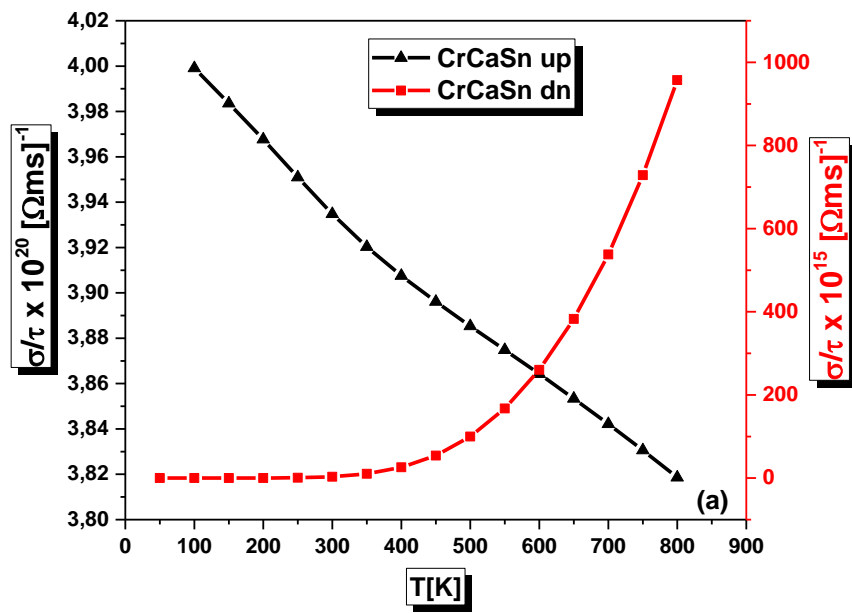
En comparaison des performances thermoélectriques des deux matériaux considérés (CrCaSn et CrSrSn) et sur le critère exclusif du facteur de mérite car le facteur de mérite synthétise les trois paramètres essentiels (coefficient de Seebeck (S), conductivité électrique (σ) et conductivité thermique (k)) pour définir le bon comportement thermoélectrique, nous pouvons conclure que le matériau CrCaSn ($ZT = 0,951$) présente de meilleures prédispositions thermoélectriques que le matériau CrSrSn ($ZT = 0,835$) à température ambiante.



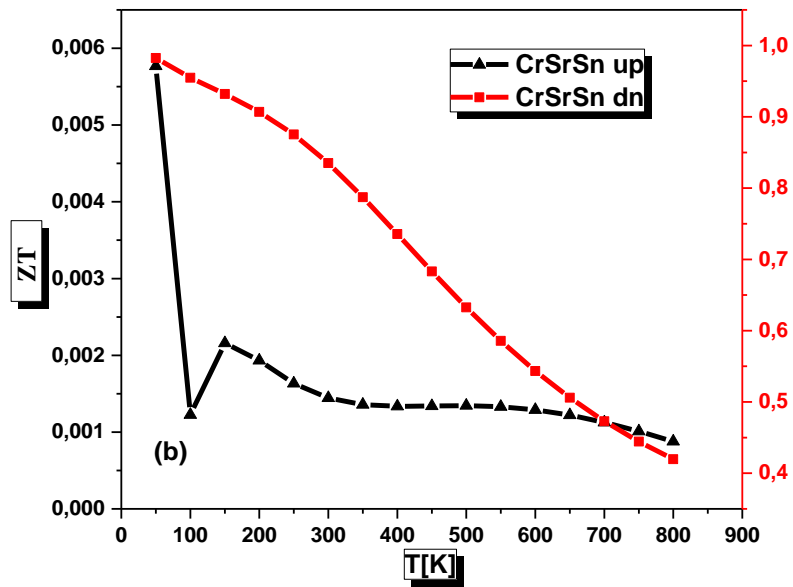
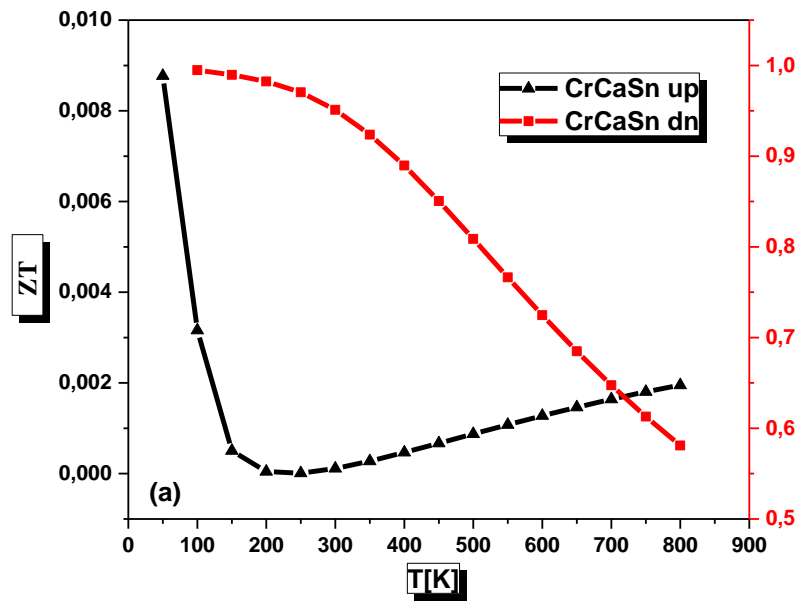
Figures III.17 (a,b) variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b)



Figures III.17 (c) variation du coefficient total de Seebeck (S_{tot}) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn et CrSrSn.



Figures III.18 (a,b) variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b).



Figures III.19 (a,b) variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour les composés demi Heusler CrCaSn (a) et CrSrSn (b).

III.3.7 Conclusion

Pour conclure, nous avons présenté les résultats des calculs ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et thermoélectriques du composé demi-Heusler CrYSn (Y = Ca, Sr) utilisant pour cela la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) et implémentée dans le package Wien2k, et suivant l'approximation GGA décrite par Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE) afin d'étudier les propriétés structurales et dont nous avons déduit, après avoir effectué des calculs avec une structure de super cellule pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) et avec les trois arrangements atomiques possibles α , β et γ , que ce composé est le plus stable à l'état ferromagnétique (FM) dans la phase α ; nous constatons également avec l'introduction de la correction de Hubbard suivant l'approximation GGA + U une légère diminution du paramètre de maille.

De même, le calcul des structures de bande du composé CrYSn (Y = Ca, Sr) par le biais des quatre approximations (GGA-PBE, mBJ-GGA, GGA + U et mBJ-GGA + U) a abouti à la conclusion suivante : le composé est demi-métallique signifiant par là un comportement métallique dans le canal de spin up (porteurs majoritaires) et un comportement semi-conducteur dans le canal de spin down (porteurs minoritaires) avec un gap indirect ; de même ce matériau est caractérisé par un moment magnétique total important (4,00 μ_B) conforme à la règle de Slater-Pauling et est donc un bon candidat pour les applications spintroniques.

Les propriétés thermoélectriques du matériau CrYSn (Y = Ca, Sr) sont calculées à l'aide du code BoltzTraP implémenté dans le programme Wien2k. Suite à ces calculs, nous avons obtenu des résultats très intéressants pour ce matériau dans le canal de spin down (porteurs minoritaires) à température ambiante (300°K) consistant en un coefficient de Seebeck très élevé, une conductivité électrique élevée (en bon accord avec la nature d'un semi-conducteur) et d'un facteur de mérite proche de l'unité, ces propriétés prometteuses suggèrent que le composé étudié est un potentiel matériau pour les applications thermoélectriques, à notre connaissance, aucune étude sur les propriétés thermoélectriques n'est disponible dans la littérature pour ces matériaux, il serait donc utile de vérifier expérimentalement les résultats prévus.

Références :

- [1]. Zayak, A., et al., *First-principles investigation of phonon softenings and lattice instabilities in the shape-memory system Ni₂MnGa*. Physical Review B, 2003. **68**(13): p. 132402.
- [2]. Sutou, Y., et al., *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X= In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(19): p. 4358-4360.
- [3]. Ren, Z., et al., *The First Principle Studies on the Ferromagnetic Shape Memory Effect of Ni₂YIn (Y= Fe, Co) Heusler Alloys*. Key Engineering Materials, 2017. **727**.
- [4]. Belkhouane, M., et al., *First-principles study of the electronic and magnetic properties of Fe₂MnAl, Fe₂MnSi and Fe₂MnSi_{0.5}Al_{0.5}*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **377**: p. 211-214.
- [5]. Yang, L., et al., *Magnetic properties of Heusler alloy Mn₂RuGe and Mn₂RuGa ribbons*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **379**: p. 1-5.
- [6]. Liu, B., et al., *Unusual site preference of Cu in Ni₂-based Heusler alloys Ni₂CuSb and Ni₂CuSn*. Solid State Communications, 2015. **222**: p. 23-27.
- [7]. Wolf, S., et al., *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*. Science, 2001. **294**(5546): p. 1488-1495.
- [8]. Jin, Y., et al., *Effect of Fe substitution on the structural, magnetic and electron-transport properties of half-metallic Co₂TiSi*. AIP Advances, 2017. **7**(5): p. 055812.
- [9]. Hirohata, A. and K. Takahashi, *Future perspectives for spintronic devices*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014. **47**(19): p. 193001.
- [10]. Moodera, J.S., et al., *Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions*. Physical review letters, 1995. **74**(16): p. 3273.
- [11]. Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, 1975. **54**(3): p. 225-226.
- [12]. Wang, X., et al., *Magneto-electronic properties and tetragonal deformation of rare-earth-element-based quaternary Heusler half-metals: A first-principles prediction*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. **734**: p. 329-341.
- [13]. Chadov, S., et al., *Efficient spin injector scheme based on Heusler materials*. Physical review letters, 2011. **107**(4): p. 047202.
- [14]. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical Review Letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
- [15]. Akai, H. and M. Ogura, *Half-metallic diluted antiferromagnetic semiconductors*. Physical review letters, 2006. **97**(2): p. 026401.
- [16]. Tas, M., et al., *Quasiparticle band structure of the almost-gapless transition-metal-based Heusler semiconductors*. Physical Review B, 2016. **93**(19): p. 195155.
- [17]. Tas, M., et al., *Design of L₂₁-type antiferromagnetic semiconducting full-Heusler compounds: A first principles DFT+ GW study*. Journal of Applied Physics, 2017. **121**(5): p. 053903.
- [18]. Aftab, M., et al., *Magnetic and transport properties of Co₂Mn_{1-x}Cr_xSi Heusler alloy thin films*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(10): p. 103903.
- [19]. Chadov, S., et al., *Stability of Weyl points in magnetic half-metallic Heusler compounds*. Physical Review B, 2017. **96**(2): p. 024435.
- [20]. Zhang, L., X. Wang, and Z. Cheng, *Electronic, magnetic, mechanical, half-metallic and highly dispersive zero-gap half-metallic properties of rare-earth-element-based quaternary Heusler compounds*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **718**: p. 63-74.
- [21]. Kandpal, H.C., C. Felser, and G.H. Fecher, *Correlation in Heusler compounds Co₂YSi (Y= 3d transition metal)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2007. **310**(2): p. 1626-1628.
- [22]. Kübler, J., G. Fecher, and C. Felser, *Understanding the trend in the Curie temperatures of Co₂-based Heusler compounds: Ab initio calculations*. Physical Review B, 2007. **76**(2): p. 024414.
- [23]. Chen, X.-Q., R. Podloucky, and P. Rogl, *Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys Co₂M₂Si (M= Ti, V, Cr)*. Journal of applied physics, 2006. **100**(11): p. 113901.
- [24]. Picozzi, S., A. Continenza, and A. Freeman, *Co₂MnX (X= Si, Ge, Sn) Heusler compounds: An ab initio study of their structural, electronic, and magnetic properties at zero and elevated pressure*. Physical Review B, 2002. **66**(9): p. 094421.
- [25]. He, J., et al., *Ultralow thermal conductivity in full Heusler semiconductors*. Physical review letters, 2016. **117**(4): p. 046602.
- [26]. DiSalvo, F.J., *Thermoelectric cooling and power generation*. Science, 1999. **285**(5428): p. 703-706.
- [27]. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature materials, 2008. **7**(2): p. 105.
- [28]. Zhang, X. and L.-D. Zhao, *Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity*. Journal of Materiomics, 2015. **1**(2): p. 92-105.
- [29]. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.

- [30]. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
- [31]. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
- [32]. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [33]. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [34]. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001.
- [35]. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
- [36]. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Perdew, burke, and ernzerhof reply*. Physical Review Letters, 1998. **80**(4): p. 891.
- [37]. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
- [38]. Becke, A. and M. Rousssel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761.
- [39]. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. 2006, AIP.
- [40]. Blanco, M., E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*. Computer Physics Communications, 2004. **158**(1): p. 57-72.
- [41]. Khandy, S.A. and D.C. Gupta, *Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO₃*. RSC Advances, 2016. **6**(53): p. 48009-48015.
- [42]. G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) (2006) 67–71.
- [43]. T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, Transport coefficients from first principles calculations, Phys. Rev. B 68 (6) (2003) 125210–125211.
- [44]. Murnaghan, F., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
- [45]. Dufek, P., P. Blaha, and K. Schwarz, *Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids*. Physical Review B, 1994. **50**(11): p. 7279.
- [46]. Engel, E. and S.H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*. Physical Review B, 1993. **47**(20): p. 13164.
- [47]. Camargo-Martínez, J. and R. Baquero, *Performance of the modified Becke-Johnson potential for semiconductors*. Physical Review B, 2012. **86**(19): p. 195106.
- [48]. Bilal, M., et al., *Thermoelectric properties of SbNCa₃ and BiNCa₃ for thermoelectric devices and alternative energy applications*. Computer Physics Communications, 2014. **185**(5): p. 1394-1398.
- [49]. Ohta, H., K. Sugiura, and K. Koumoto, *Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca₃Co₄O₉ and n-type SrTiO₃*. Inorganic chemistry, 2008. **47**(19): p. 8429-8436.
- [50]. Biswas, K., et al., *High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures*. Nature, 2012. **489**(7416): p. 414.
- [51]. Noda, Y., et al., *Preparation and thermoelectric properties of Mg₂Si_{1-x}Gex (x= 0.0~0.4) solid solution semiconductors*. Materials Transactions, JIM, 1992. **33**(9): p. 845-850.
- [52]. Nuwayhid, R., D. Rowe, and G. Min, *Low cost stove-top thermoelectric generator for regions with unreliable electricity supply*. Renewable energy, 2003. **28**(2): p. 205-222.
- [53]. Rabina, O., Y.-M. Lin, and M.S. Dresselhaus, *Anomalous high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carrier pocket alignment*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(1): p. 81-83.
- [54]. Takeuchi, T., *Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials*. Materials transactions, 2009. **50**(10): p. 2359-2365.
- [55]. Yuan, X.-L., et al., *Pressure effects on elastic and thermodynamic properties of Zr₃Al intermetallic compound*. Computational Materials Science, 2012. **58**: p. 125-130.
- [56]. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
- [57]. Peng, F., H. Fu, and X. Yang, *Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN*. Physica B: Condensed Matter, 2008. **403**(17): p. 2851-2855.
- [58]. Blanco, M., et al., *Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 1996. **368**: p. 245-255.
- [59]. Flórez, M., et al., *First-principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides*. Physical Review B, 2002. **66**(14): p. 144112.
- [60]. Fox, R., *The background to the discovery of Dulong and Petit's law*. The British journal for the history of science, 1968. **4**(1): p. 1-22.
- [61] P. Debye, Ann. Phys. 39 (1912) 789.

- [62] S. Wolf, D. Awschalom, R. Buhrman, J. Daughton, S. Von Molnar, M. Roukes, *et al.*, "Spintronics: a spin-based electronics vision for the future," *science*, vol. 294, pp. 1488-1495, 2001.
- [63] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and e. D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors," *science*, vol. 287, pp. 1019-1022, 2000.
- [64] J. Balluff, T. Huminiuc, M. Meinert, A. Hirohata, and G. Reiss, "Integration of antiferromagnetic Heusler compound Ru₂MnGe into spintronic devices," *Applied Physics Letters*, vol. 111, p. 032406, 2017.
- [65] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, "I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations," *Physical Review B*, vol. 81, p. 075208, 2010.
- [66] S. Gupta and K. Suresh, "Review on magnetic and related properties of RTX compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 618, pp. 562-606, 2015.
- [67] T. Graf, P. Klaer, J. Barth, B. Balke, H.-J. Elmers, and C. Felser, "Phase separation in the quaternary Heusler compound CoTi (1-x) MnxSb-A reduction in the thermal conductivity for thermoelectric applications," *Scripta Materialia*, vol. 63, pp. 1216-1219, 2010.
- [68] S. Sakurada and N. Shutoh, "Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds," *Applied Physics Letters*, vol. 86, p. 082105, 2005.
- [69] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. A. de Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [70] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [71] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [72] M. Singh, H. S. Saini, S. Kumar, and M. K. Kashyap, "Effect of substituting sp-element on half metallic ferromagnetism in NiCrSi Heusler alloy," *Computational Materials Science*, vol. 53, pp. 431-435, 2012.
- [73] H. S. Saini, M. K. Kashyap, M. Kumar, J. Thakur, M. Singh, A. H. Reshak, *et al.*, "Generating magnetic response and half-metallicity in GaP via dilute Ti-doping for spintronic applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 649, pp. 184-189, 2015.
- [74] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, and K. Ziebeck, "The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 1827, 2000.
- [75] P. Brown, A. Gandy, R. Kainuma, T. Kanomata, T. Miyamoto, M. Nagasako, *et al.*, "Atomic order and magnetization distribution in the half metallic and nearly half metallic C1b compounds NiMnSb and PdMnSb," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 206004, 2010.
- [76] Y. Sakuraba, J. Nakata, M. Oogane, H. Kubota, Y. Ando, A. Sakuma, *et al.*, "Huge spin-polarization of L21-ordered Co₂MnSi epitaxial Heusler alloy film," *Japanese journal of applied physics*, vol. 44, p. L1100, 2005.
- [77] R. Shan, H. Sukegawa, W. Wang, M. Kodzuka, T. Furubayashi, T. Ohkubo, *et al.*, "Demonstration of half-metallicity in fermi-level-tuned Heusler alloy Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} at room temperature," *Physical review letters*, vol. 102, p. 246601, 2009.
- [78] Y. Fujita, M. Yamada, M. Tsukahara, T. Oka, S. Yamada, T. Kanashima, *et al.*, "Spin Transport and Relaxation up to 250 K in Heavily Doped n-Type Ge Detected Using Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} Electrodes," *Physical Review Applied*, vol. 8, p. 014007, 2017.
- [79] S. Chen and Z. Ren, "Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications," *Materials Today*, vol. 16, pp. 387-395, 2013.
- [80] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, *et al.*, "Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials," *Nature communications*, vol. 6, p. 8144, 2015.
- [81] A. e. Visconti, "Development of half-Heusler type thermoelectrical materials in a range of temperature from 300 to 500° C," Université Grenoble Alpes, 2017.
- [82] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 27, p. 063001, 2012.
- [83] J. Ma, V. I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D. T. Mildebrath, *et al.*, "Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications," *Physical Review B*, vol. 95, p. 024411, 2017.
- [84] R. Zhang, L. Damewood, Y. Zeng, H. Xing, C. Fong, L. Yang, *et al.*, "Two prospective Li-based half-Heusler alloys for spintronic applications based on structural stability and spin-orbit effect," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, p. 013901, 2017.
- [85] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X.-Q. Chen, *et al.*, "Half-Heusler compounds as a new class of three-dimensional topological insulators," *Physical review letters*, vol. 105, p. 096404, 2010.
- [86] P. Larson, S. Mahanti, and M. Kanatzidis, "Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds," *Physical Review B*, vol. 62, p. 12754, 2000.
- [87] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [88] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.

- [89] P. Blaha, "WIEN 2 k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001.
- [90] D. Singh, "Plane waves, pseudopotential and the LAPW method. Boston, Dordrecht," ed: London: Kluwer Academic Publishers, 1994.
- [91] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30, pp. 244-247, 1944.
- [92] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, burke, and ernzerhof reply," *Physical Review Letters*, vol. 80, p. 891, 1998.
- [93] T. Lantri, S. Bentata, B. Bouadjemi, W. Benstaali, B. Bouhafs, A. Abbad, *et al.*, "Effect of Coulomb interactions and Hartree-Fock exchange on structural, elastic, optoelectronic and magnetic properties of Co₂MnSi Heusler: A comparative study," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp. 74-83, 2016.
- [94] V. Anisimov and O. Gunnarsson, "Density-functional calculation of effective Coulomb interactions in metals," *Physical Review B*, vol. 43, p. 7570, 1991.
- [95] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. Lichtenstein, "First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.
- [96] S. Dudarev, G. Botton, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. Temmerman, and A. Sutton, "Electronic structure and elastic properties of strongly correlated metal oxides from first principles: LSDA+ U, SIC-LSDA and EELS study of UO₂ and NiO," *Physica status solidi (a)*, vol. 166, pp. 429-443, 1998.
- [97] V. I. Anisimov, I. Solovyev, M. Korotin, M. Czyżyk, and G. Sawatzky, "Density-functional theory and NiO photoemission spectra," *Physical Review B*, vol. 48, p. 16929, 1993.
- [98] M. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Comput. Phys. Commun.* 158 (1) (2004) 57–72.
- [99] S.A. Khandy, D.C. Gupta, Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO₃, *RSC Adv.* 6 (53) (2016) 48009–48015.
- [100] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 67–71.
- [101] T.J. Scheidmantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, Transport coefficients from first principles calculations, *Phys. Rev. B* 68 (6) (2003) 125210–125211.
- [102] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou. *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002).
- [103] Bilal, M., et al., *Thermoelectric properties of SbNCa₃ and BiNCa₃ for thermoelectric devices and alternative energy applications*. *Computer Physics Communications*, 2014. **185**(5): p. 1394-1398.
- [104] Ohta, H., K. Sugiura, and K. Koumoto, *Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca₃Co₄O₉ and n-type SrTiO₃*. *Inorganic chemistry*, 2008. **47**(19): p. 8429-8436.
- [105] Rabina, O., Y.-M. Lin, and M.S. Dresselhaus, *Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carrier pocket alignment*. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**(1): p. 81-83.
- [106] Takeuchi, T., *Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials*. *Materials transactions*, 2009. **50**(10): p. 2359-2365
- [107] S. Krishnaveni et al.: Band structure and transport studies of half Heusler compound DyPdBi: An efficient thermoelectric material, *J. Mater. Res.*, Vol. 31, No. 9, May 14, 2016

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Conclusion générale & perspectives

Dans ce travail, nous avons effectué des calculs selon les premiers principes (calculs ab-initio) en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel maximal (FP-LAPW) et implémentée dans le package Wien2k pour l'étude des propriétés physiques des matériaux Heusler (X_2YZ) et demi Heusler (XYZ).

En ce qui concerne le matériau Heusler étudié, il s'agit en l'occurrence du matériau Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$), les approximations LDA et GGA-PBE ont été requises pour étudier les propriétés structurales, et à partir desquelles nous en avons déduit que l'approximation GGA-PBE est la plus appropriée pour ces calculs. Pour calculer la structure de bandes électroniques et la densité d'états des composés Heusler Ba_2AuSb et Ba_2AuBi , les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA ont été sollicitées. D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que ces alliages Heusler ont un comportement semi-conducteur avec un gap indirect de valeur 0.78 eV et de 1.11 eV suivant l'approximation (mBJ), l'approximation la plus indiquée pour le calcul du gap, pour Ba_2AuBi et Ba_2AuSb respectivement. Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques, et qui se révèlent très intéressantes et prometteuses en raison de la faible conductivité thermique, du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée des deux matériaux, concrétisés en cela par le facteur de mérite se rapprochant de l'unité. Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, le volume V , la capacité thermique C_v , l'entropie S et la température de Debye (θ_D) en fonction de la température et à différentes pressions ont été calculés avec succès.

Concernant le matériau demi Heusler, concrètement c'est le matériau $CrYSn$ ($Y = Ca, Sr$) qui a été étudié, en utilisant l'approximation de gradient généralisée GGA-PBE, l'approximation GGA + U et la correction de Beck-Johnson modifiée (mBJ), les résultats obtenus montrent que le composé est stable à l'état ferromagnétique (FM) en phase α , en plus de présenter un caractère demi-métallique (nature métallique dans le canal de spin up et semi-conducteur dans le canal de spin down avec un gap indirect) et donc bon candidat pour les applications spintroniques, il présente en outre des prédispositions thermoélectriques très intéressantes dans le canal de spin down minoritaire à la température ambiante consistant en un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique élevés ainsi qu'un facteur de mérite proche de l'unité pour les deux composés $CrCaSn$ et $CrSrSn$.

Comme aucune donnée expérimentale n'a été rapportée à ce jour concernant ces composés Heusler Ba_2AuZ ($Z = Bi, Sb$) et demi Heusler $CrYSn$ ($Y = Ca, Sr$), nos prévisions théoriques des propriétés électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques sont susceptibles d'être vérifiées et réalisées expérimentalement, dans une perspective de synthétiser ces matériaux afin de concrétiser ces calculs par l'obtention d'un prototype de matériau performant pour des applications idoines, comme par exemple des dispositifs à spintronique tels que des transistors à spin, éventuellement notre matériau pourrait être associé à un matériau non magnétique sous une forme d'empilement de couches minces alternées afin de multiplier ses propriétés thermoélectriques (en particulier le coefficient de seebeck S et le facteur de mérite ZT), abordant ainsi le domaine de la caloritronique du spin, qui est la science et la technologie permettant de contrôler les courants de spin, de charge et de chaleur dans des nanostructures magnétiques exploitant ainsi le phénomène de l'effet de spin Seebeck (SSE) [1] et par exemple pour fabriquer des générateurs thermiques électriques (thermopiles) qui convertissent la chaleur perdue en énergie électrique utile ayant des performances optimales.

De même, d'autres perspectives pourraient s'ouvrir pour l'étude par la simulation numérique d'autres matériaux tout aussi intéressants de par leurs propriétés, tel que les alliages Heusler quaternaires et les alliages Heusler inverses.

Références :

[1] Haiming Yu, and al., *Spin caloritronics, origin and outlook*. Physics Letters A 381 (2017) 825–837

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

***Rattling Heusler semiconductors' thermoelectric properties: First- principles prediction**

M. Matougui, B. Bouadjemi,, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B.Bouhafs, Z. Aziz.
<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.015>

*Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites $AGeI_3$ (A = K, Rb and Cs): first principles investigations , *Optical and Quantum Electronics*(2019) ,

M. Houari· B. Bouadjemi· **M. Matougui**, S. Haid,T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata · B. Bouhafs
<https://doi.org/10.1007/s11082-019-1949-y>

*Semiconductor behavior of halide perovskites $AGeX_3$ (A = K, Rb and Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations , *Indian Journal of Physics* (2019) , _M Houari, B Bouadjemi1 , S Haid, **M Matougui**, T Lantri, Z Aziz, S Bentata and B Bouhafs,

<https://doi.org/10.1007/s12648-019-01480-0>

PARTICIPATION À DES COLLOQUES ET CONGRÈS

SCIENTIFIQUES

5^{ème} Journée de la Recherches Doctorates 2017 (20 Avril 2017), « Ab-initio study of Structural, Electronic and Thermodynamic properties of the cubic halide perovskite CsSnX_3 (X: F, Cl, Br and I) »

M.Houari, B. Bouadjemi, S.Bentata ; **M. Matougui** ,T. Lantri and W.Benstaali

* The Third International workshop on the thermodynamics of metallic alloys (WITAM'2017)
« Thermodynamic properties of halide perovskite CsSnX_3 (X:F,Cl, Br and I)for solar cells applications »

M.Houari. ,*Bouadjmi.B, Haid.S, Lantri.T, **Matougui.M**, Bentata.S*

* Optique et photonique algerie (Opal 2018) « Structural and Optoelectronic Properties in halide Perovskites for solar cell and laser applications »

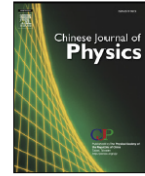
M.Houari ,Slimane Haid, Bouabdellah Bouadjemi, Tayeb Lantri , **Mohamed Matougui**, Ali Zitouni and Samir Bentata



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Chinese Journal of Physics

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

Rattling Heusler semiconductors' thermoelectric properties: First-principles prediction

M. Matougui^a, B. Bouadjemi^{a,*}, M. Houari^a, S. Haid^a, T. Lantri^a, A. Zitouni^a,
S. Bentata^{a,b}, B. Bouhafs^c, Z. Aziz^a

^aLaboratory of Technology and of Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

^bMustapha Stambouli University of Mascara, Mascara 29000, Algeria

^cLaboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Rattling Heusler
Semiconductor behavior
Seebeck coefficient
Thermoelectric applications

ABSTRACT

First-principles full-potential linearized augmented plane-wave method based on density functional theory is used to investigate the structural, electronic, thermoelectric and thermodynamic properties of the cubic Rattling Heusler (RH) Ba_2AuZ (where $Z = Bi, Sb$), within the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for potential exchange correlation. The modified Becke-Johnson (mBJ) potential approximation is also used for calculating the electronic band structure and density of states of the full-Heusler compounds Ba_2AuSb and Ba_2AuBi . We have analyzed the structural parameters, total and partial densities of states (TDOS and PDOS). The results show that the electronic property of these cubic Rattling Heusler alloys have a semiconducting behavior with indirect band gaps using both GGA-PBE and mBJ-GGA. Through the quasi-harmonic Debye model, in which the effect of pressure P (0 to 9 GPa) and temperature T (0 to 1200 K) on the volume V , heat capacity C_v , entropy S and Debye temperature θ_D are investigated.

The very important value of the merit factor (ZT) and Seebeck coefficient (S) make these compounds promising candidates for thermoelectric applications.

1. Introduction

Heusler compounds were discovered by Heusler in 1903. They have the general formula X_2YZ , where X and Y are transition metals and Z is a III, IV or V element of the periodic table. In 1903, Fritz Heusler discovered that an alloy with a Cu_2MnAl type formula behaves like a ferromagnetic material. The reason why the Heusler alloys have recently received more attention in different fields, are their potential applications like as shape-memory alloys [1–3], their possible applications in spintronic [4–9] and the existence of diverse magnetic phenomena which can be used in magneto electronic devices [10–12]. They are also used in Tunneling Magneto-Resistance (TMR) [13], magnetic sensors [14] or as semiconductor [15–17] and other application. They are used in the basis of half-metallic magnetism properties [18–20]. The Co-based full-Heusler alloys have been studied extensively due to their high T_C and high spin polarization [21–24], which make these materials interesting and promising for future needs in the field of technology. Full-Heusler alloys are also promising thermoelectric materials due to their compelling electronic properties with large power factors [25]. Thermoelectric materials (TE) are interesting because of their ability to directly transform heat into electricity and vice versa, this property makes them important in the field of energy efficiency, these materials (TE) have been research topics for

* Corresponding author.

E-mail address: bbouadjemi@yahoo.fr (B. Bouadjemi).


<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.11.015>

Received 25 July 2018; Received in revised form 25 October 2018; Accepted 30 November 2018

Available online 08 December 2018

0577-9073/© 2018 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

Semiconductor behavior of halide perovskites $AGeX_3$ ($A = K, Rb$ and Cs ; $X = F, Cl$ and Br): first-principles calculations

M Houari¹, B Bouadjemi^{1*} , S Haid¹, M Matougui¹, T Lantri¹, Z Aziz¹, S Bentata² and B Bouhafs³

¹Laboratory of Technology and of Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, 27000 Mostaganem, Algeria

²Mustapha Stambouli University of Mascara, 29000 Mascara, Algeria

³Laboratory of Modelling and Simulation in Materials Science, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel Abbès, Algeria

Received: 15 July 2018 / Accepted: 07 March 2019

Abstract: The structural, elastic and optoelectronic properties for cubic halide perovskites $AGeX_3$ ($A = K, Rb$ and Cs , $X = F, Cl$ and Br) have been successfully studied in this paper, using the density functional theory with the generalized gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE). The modified Becke–Johnson (mBJ-GGA) potential approximation was used to describe the band structure more accurately. The calculated band structure from mBJ gives appropriate optoelectronic properties of these materials. Band structure calculations reveal a semiconducting behavior with a direct band gap at the R-point in the reciprocal lattice space, with values lying between 0.79 and 2.87 eV. The compounds of interest are mechanically stable, anisotropic and ductile in nature. The optical properties indicate that these compounds can be used in various optoelectronic devices operating in the visible and ultraviolet energies. To the best of our knowledge, this is the first quantitative theoretical prediction of the elastic, electronic and optical properties for these compounds which still awaits experimental confirmation.

Keywords: Density functional theory; FP-LAPW; Halide perovskites; Elastic properties

PACS Nos.: 75.40.Mg; 74.25.Jb; 74.25.Gz; 42.25.Bs; 78.20.Ci; 78.40.Fy

1. Introduction

Recently, numerous studies have been conducted in cubic perovskite compounds, which is the most common structure in solid states physics. They have all the potential to become a novel materials with multifunctional properties such as semiconductor [1, 2], half-metallicity [3–7] and insulator [8–10]. Thus, they have remarkable performances in different fields of applications, such as sensors [11, 12], solar cells [13–15], superconductivity [16], piezoelectricity [17, 18] and ferroelectricity [19–21]. Moreover, they are cost-effective and abundant in nature. Halide perovskites with formula ABX_3 , where A and B are cations, and X is a halogen have also attracted the attention of researchers because of their versatile properties which widened the field of use such as in photovoltaics [21–23], the electrode materials [24], solar cells [25–29], diode [30], transparent

coatings [31], shape memory devices [32] and devices dependent on magneto-resistance [33, 34]. Enormous efforts have been devoted to the halide perovskites [35–42] to look for novel and useful properties for different applications. In order to develop the research in this field and to predict new compounds among this family of halide perovskites, which are not yet studied theoretically or experimentally, we have chosen to study halide perovskites ABX_3 with A an alkali metal ($A = K, Rb$ and Cs), B a metalloid (here it is Germanium, since Ge-based compounds have higher optical absorption and optical conductivity than Pb-based compounds [43]) and X a halogen ($X = F, Cl$ and Br). Our contribution in this domain is to investigate the effect of the change of cation A and halide X on the structural, elastic and optoelectronic properties of $AGeX_3$ perovskites. The choice of K, Rb and Cs is due to their electronic similarity and the position in the periodic table. This work will provide one with a theoretical basis to understand all the properties mentioned above and their dependence on cation A and halogen X atomic species. Calculations on these

*Corresponding author, E-mail: bbouadjemi@yahoo.fr



Optoelectronic properties of germanium iodide perovskites AGeI_3 (A = K, Rb and Cs): first principles investigations

M. Houari¹ · B. Bouadjemi¹ · M. Matougui¹ · S. Haid¹ · T. Lantri¹ · Z. Aziz¹ · S. Bentata^{1,2} · B. Bouhaf³

Received: 5 December 2018 / Accepted: 22 June 2019 / Published online: 28 June 2019
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019

Abstract

In this paper, we have investigated the structural, optoelectronic and elastic properties of AGeI_3 (A = K, Rb and Cs) using the density functional theory with generalized gradient approximation (GGA) for potential exchange correlation. The modified Becke–Johnson (mBJ-GGA) potential approximation is also used for calculating the optoelectronic properties of the material. The results show that the band structure of the perovskites AGeI_3 (have a semiconductor behavior with direct band gap at R–R direction, the gap energy values calculated with mBJ-GGA, for each compound as following: 0.58, 0.63, and 0.71 eV, respectively. The optical properties, such as real and imaginary parts of the dielectric functions, refractive index, reflectivity, conductivity and absorption coefficient are investigated. As results, these compounds are competent candidates photovoltaic application like light harvester.

Keywords Density functional theory (DFT) · Halide perovskites · Semiconductor · Optoelectronic properties

1 Introduction

Perovskites crystal structures have attracted interest in last decade due to their extended physical properties like Ferroelectricity (Azahaf et al. 2016; Fu and Bellaiche 2003), dielectric properties (Sajwan et al. 2017), Superconductivity (Nelson et al. 2004; Volonakis et al. 2019) and other properties (Ubic and Subodh 2009; Even et al. 2014; Haid et al. 2019). Halide perovskites with general formula ABX_3 , where A and B represent a cation and X is halogen, have been widely studied (Sahli et al. 2016; Naeem et al. 2013; Luaña et al. 1997). They have a great interest application in materials science such as sensors

✉ B. Bouadjemi
bbouadjemi@yahoo.fr

¹ Laboratory of Technology and of Solids Properties, Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria

² Mustapha Stambouli University of Mascara, Mascara 29000, Algeria

³ Laboratoire de Modélisation et Simulation en Sciences des Matériaux, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel Abbès 22000, Algeria