



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



N° d'ordre : M2...../GPE/2019

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Etude De Premier Principe Des Propriétés Structurales,
Electroniques Et Thermoélectriques Du Composé Heusler**

Présenté par

HAMAMI Yamina

Soutenu le 15/07/ 2019 devant le jury composé de :

Présidente :	MAHREZ Nouria	MCA	Université de Mostaganem
Examineur :	ZITOUNI Ali	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	CHERID Samira	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements

Je remercie avant tout ALLAH le tout-puissant qui m'a offert santé, volonté et patience, me permettant de mener à terme ce présent travail, et je le remercie aussi parce qu'il m'a donné la chance de travailler avec Mme CHERID Samira, qui en tant que encadreur et assistance, elle est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'elle est bien voulu me consacrer et sans qui ce mémoire n'aurait jamais vu le jour.

Je souhaite adresser mon remerciement les plus sincères aux personnes qui nous ont apporté leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire ainsi qu'à la réussite de cette formidable année universitaire.

Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des Sciences et Technologie, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

je tenant à remercier sincèrement Mme.CHERID Samira On n'oublie pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, j'adresse mon plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui ont toujours m'encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

DEDICACES

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

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

A toute ma famille,

A toute mes amies,

A tous ceux qui me sont chers,

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

Sommaire

Introduction générale.....	1
I. Généralités sur les alliages Heusler	
I.1- Introduction.....	3
I.2. Nomenclature des alliages Heusler.....	3
I.2.1. Alliage semi-Heusler.....	3
I.2.2. Alliages Heusler.....	4
I.3. Structure cristalline	4
I.4. Les semi conducteurs.....	8
I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre.....	10
I.5.1. Composés semi-Heusler.....	10
I.5.2. Composés Heusler.....	11
I.6. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications en spintronique....	11
II. Méthodes de calculs	
II.1. Equation de Schrödinger.....	16
II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	17
II.2.1. Problème à N-corps	18
II.2.2. Approximations de Born-Oppenheimer	19
II.2.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock	19
II.2.4. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	20
II.2.5. Equations de Kohn-Sham	21
II.2.6. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham.....	22
II.2.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation.....	25
II.3. La méthode datamining	26

II.3.1 Algorithmes	26
II.3.2 Analyse en composantes principales.....	27
II.3.3 : La méthode des moindres carrés partiels (PLS) :.....	28
II.3.3.1 Intérêt de la Régression PLS :.....	28
II.3.4 La méthode PLS linéaire.....	28
II.3.4.1. Modèle de base.....	28
II.3.4.2. La méthode.....	28
Code Wien2k :.....	29
III. Résultats et discussions	
III.1. Introduction.....	32
III.2. Détail de calcul.....	32
III.3. Les propriétés Structurales	33
III.3.1. La structure cristalline	33
III.3.2. Les paramètres d'équilibre.....	34
III.4. Les propriétés électroniques.....	36
III.4.1. Structure de bandes.....	36
III.5. Les propriétés thermoélectriques.....	37
III.5.1. Le coefficient de seebeck (S).....	38
III.5.2. Conductivité électrique	39
III.5.3. La conductivité thermique	40
Conclusion	41
Conclusion générale.....	43

L'électronique repose sur une propriété principale de l'électron basée sur l'exploitation des charges électriques contrôlant ainsi le courant qui est assuré par des charges négatives, dites électrons, et par des charges positives, appelées trous. En effet, la spintronique (électronique de spin) permet d'exploiter une propriété supplémentaire de l'électron qui est le moment magnétique (ou ---spin). En fait, Le spin de l'électron est une sorte de minuscule aimant qui peut s'orienter soit vers le haut, soit vers le bas (états ---up ou ---down) [1].

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

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

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

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

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

Les électrons de conduction qui sont 100% polarisés en spin en raison d'un écart au niveau de Fermi. Ce phénomène est d'un grand intérêt dans le développement des matériaux qui possèdent cette propriété, une nouvelle classe a été prédite appelée les semi-métaux ferromagnétiques [2].

Dans notre étude on a porté un intérêt au matériau Cs_2CrGe comme alliages Full-Heusler. Ces derniers forment une catégorie particulière des composés intermétalliques nommés d'après Fridich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la semi métallicité, par de Groot et al. en 1983, de l'alliage NiMnSb , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théorique et expérimental considérables. En plus de NiMnSb , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédits, par des calculs ab-initio, comme des semi-métaux.

Notre travail est subdivisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation des principales propriétés structurales, magnétiques et électroniques des alliages Heusler, plus précisément les alliages Full-Heusler.
- Dans le second chapitre nous rappelons le cadre théorique, que nous utilisons pour étudier certaines propriétés structurales, thermoélectrique de composé Full-Heusler Cs_2CrGe .
- Les résultats de nos calculs, leurs interprétations constituent l'objectif du troisième chapitre.
- Finalement nous terminons par une conclusion générale.

Introduction :

En 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl se comporte comme un matériau ferromagnétique, sans avoir aucun élément ferromagnétique comme Fe, Co, Ni et Gd. Ainsi, ce composé connu comme alliage Heusler a été démontré pour former l'antiphase thermique limitée, qui peut être utilisé pour les matériaux à mémoire et réfrigération magnétique. Les alliages Heusler ont ensuite attiré plus d'attention de la communauté spintronique depuis la première prédiction de la semi- métallicité sur un semi-Heusler NiMnSb par Groot et al en 1983. Les alliages Heusler sont donc connus pour être l'un des meilleurs ferromagnétiques semi-métalliques dans le but d'atteindre 100% de spin polarisation à température ambiante en raison de leur haute température de curie et de grands moments magnétiques intrinsèques. Afin de mettre en œuvre les alliages Heusler en « spintronique », la semi-métallicité doit être maintenue sous sa forme de film mince. Cela nécessite de surmonter les défis majeurs tels que la formation de la phase entièrement ordonnée et le désordre atomique sur les surfaces [1].

I.2. Nomenclature des alliages Heusler**I.2.1. Alliages semi-Heusler:**

En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique.

La nomenclature dans la littérature varie beaucoup, allant de trier les éléments par ordre alphabétique, selon leur électronégativité ou d'une façon aléatoire, et donc, toutes les trois permutations possibles peuvent être trouvées. Dans ce mémoire, nous nous en tiendrons à un ordre qui reflète l'électronégativité. L'élément le plus électropositif est placé au début de la formule. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares.

L'élément le plus électronégatif se trouve à la fin et c'est un élément d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [2-4]. Il doit être noté que le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être

directement dérivé de cette nomenclature et on doit faire attention dans ce choix parce que souvent de mauvaises positions utilisés dans les modèles théoriques mènent à de mauvais résultats.

I.2.2. Alliage Heusler:

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heuslers ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV et V dans le tableau périodique.

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 fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [5, 6]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [7]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

I.3. Structure cristalline

Il existe deux familles distinctes d'alliages Heusler, l'une avec la composition 01:01:01 et l'autre avec la composition de 02:01:01. Les alliages de la première famille ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, C1 b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [8]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 b .

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

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés. Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.1) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [9].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [10].

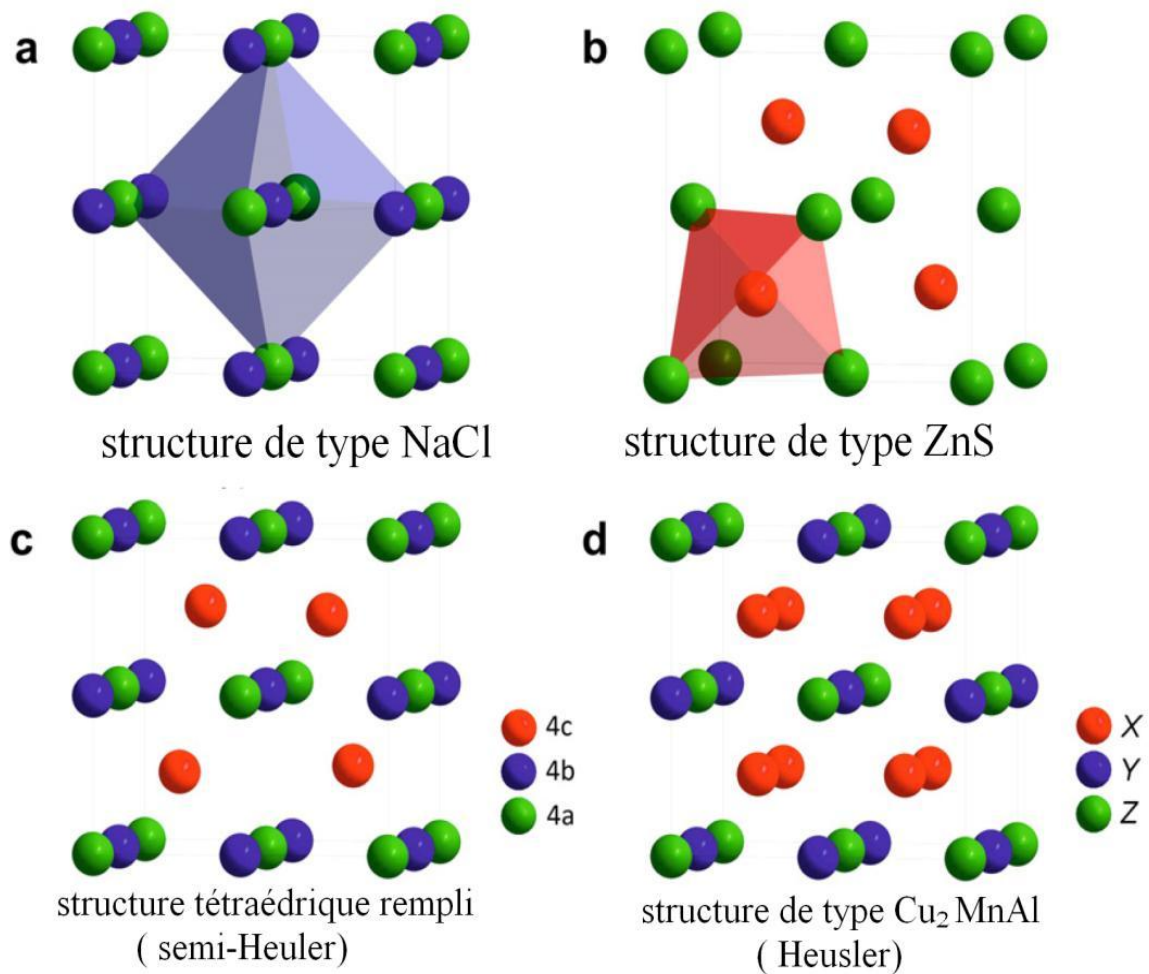


Figure I.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception, MgCuSb est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [9,11], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg(électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions

interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions. En chimie organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS si ces éléments sont contenus dans les composés, nous citerons LiAlSi, LiMgSb et MgAgAs comme exemples discutés ci-dessus. L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition. Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype LiAlSi [10].

La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type MgAgAs [11], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

La deuxième famille est celle des alliages Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ qui cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu_2MnAl (L2 1) comme prototype [12, 13]. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement.

Semblable aux semi-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende.

Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule Fm-3m.

La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la

superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la Figure I.3.

Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception: La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [14].

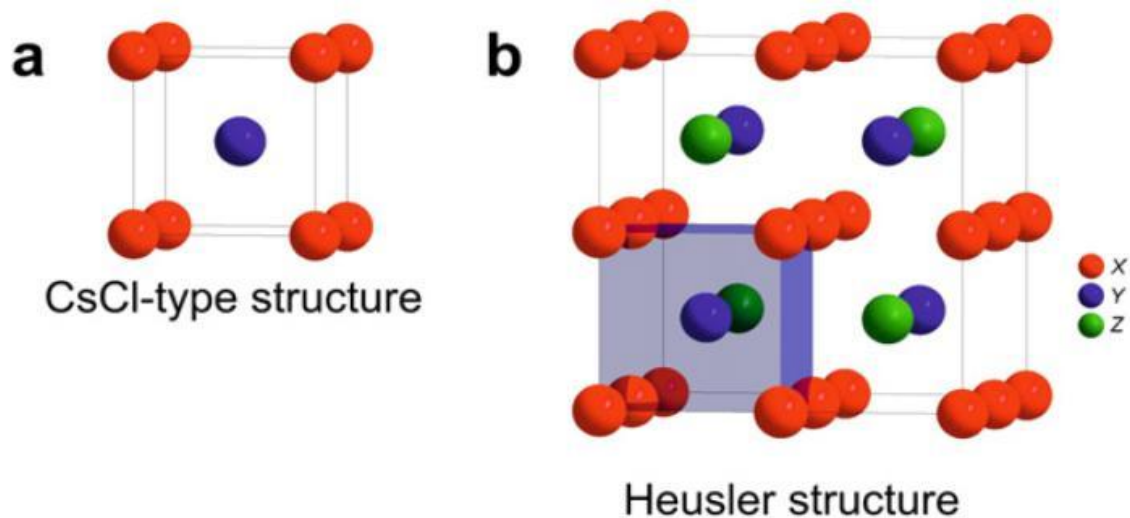


Figure I.2 : (a) structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

I.4. les semi conducteurs

Les semi-conducteurs ternaires avec une stœchiométrie 01:01:01 sont étroitement liés aux semi-conducteurs en silicium et binaires tels que le GaAs. A partir de la maille composée des binaires, les matériaux ternaires peuvent être dérivés par l'addition des atomes dans les sites vacants du réseau. Par conséquent, ces composés sont appelés «structures tétraédriques remplies». Dans cette classe de matériaux, plusieurs sous-groupes doivent être distingués: les phases Nowotny-Juza AIBIICV avec AI=Li, Cu, Ag, BII= Be, Mg, Zn, Cd et CV=N, P, As, Sb, Bi qui sont bien connus comme semi-conducteurs à large gap [15-17].

Ils ont d'abord été rapportés par Juza et Hund dans les années 1940 [28,29] et ont fait l'objet d'une large étude théorique dans les années 1980 [18-19]. Nous avons aussi AIBIICIV (par

exemple LiAlSi [20] et LiGaSi [21]) et les phases AIBIICIV (par exemple Mg₂Si [22]) qui appartiennent également au groupe de structures tétraédriques remplies. Si des métaux de transition sont contenus dans les matériaux, ils sont considérés comme des composés semi-Heusler.

La comparaison des différentes structures tétraédriques remplies donne des différences dans la distribution de densité de charge, tel que démontré dans la figure I.6. Le silicium comme matériau parent est un matériau covalent avec des liaisons orientées le long des lignes de connexion.

En LiAlSi la majeure partie de la densité de charge est située sur le silicium, cependant, on observe encore une liaison dans le sous réseau [AlSi]. Cette interaction covalente s'affaiblit en allant à LiMgN où la densité de charge est accumulée sur les atomes d'azote. Le TiCoSb présente un cas intermédiaire, où la combinaison d'une liaison non directionnelle (Interaction ionique) et d'une liaison directionnelle (interaction covalente) jouent un rôle très important. Ces considérations montrent que la différence d'électronégativité est un facteur important pour déterminer la nature de liaison des matériaux qui, à première vue, pourraient sembler très similaires.

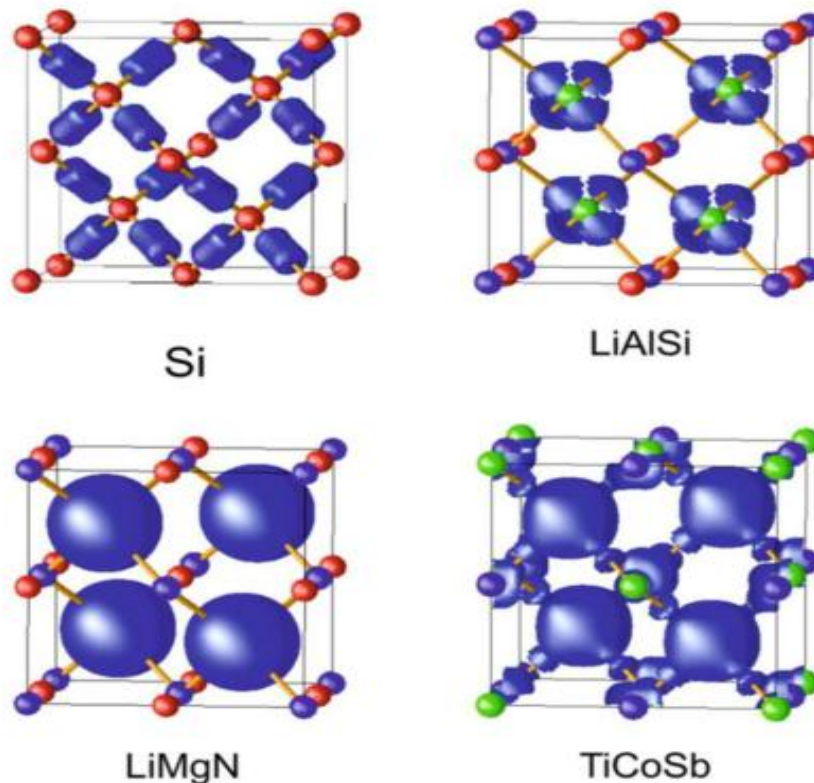


Figure I.3 : La distribution de densité de charge de Si, et les structures tétraédriques remplies.

I.5. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des matériaux Heuslers sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Une intermixture partielle peut modifier distinctement la structure électronique. Comme décrit précédemment, les composés semi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies et qui sont étroitement liées aux semi-conducteurs binaires. L'interaction de liaison covalente joue un rôle important et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [23]. Ainsi, un désordre structural conduisant à une occupation des sites de réseau vacants ne se produit que rarement dans les composés semi-Heusler, alors que les phases X_2YZ présentent souvent des quantités considérables de désordre atomique.

I.5.1. Composés semi-Heusler

Dans la structure semi-Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.2)

Tableau I.2 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi (MgAgAs) ^a	C1 _b	cF16	F-43m(N°. 216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m(N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°. 227)
4a=4c, 4b=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m(N°. 229)

I.5.2. Composés semi-Heusler

Dans la structure Heusler différents types de désordre atomique sont possibles (tableau I.3)

Tableau I.3 : Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés Heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de structure ICSD	SB	Pearson	Groupe d'espace
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X, Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX ₂ 'Z	Hg ₂ CuTi	X	cF16	F-43m(N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO3	cF16	Fm-3m(N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X ₂ '	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m(N°. 227)
X'=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m(N°. 229)

I.6. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques :

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [24] et A. Fert [25] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007.

Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vanes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vane de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

En haut de la figure I.4 un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [25].

En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti parallèle).

Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée.

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [26]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. 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.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin

GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.21) [27].

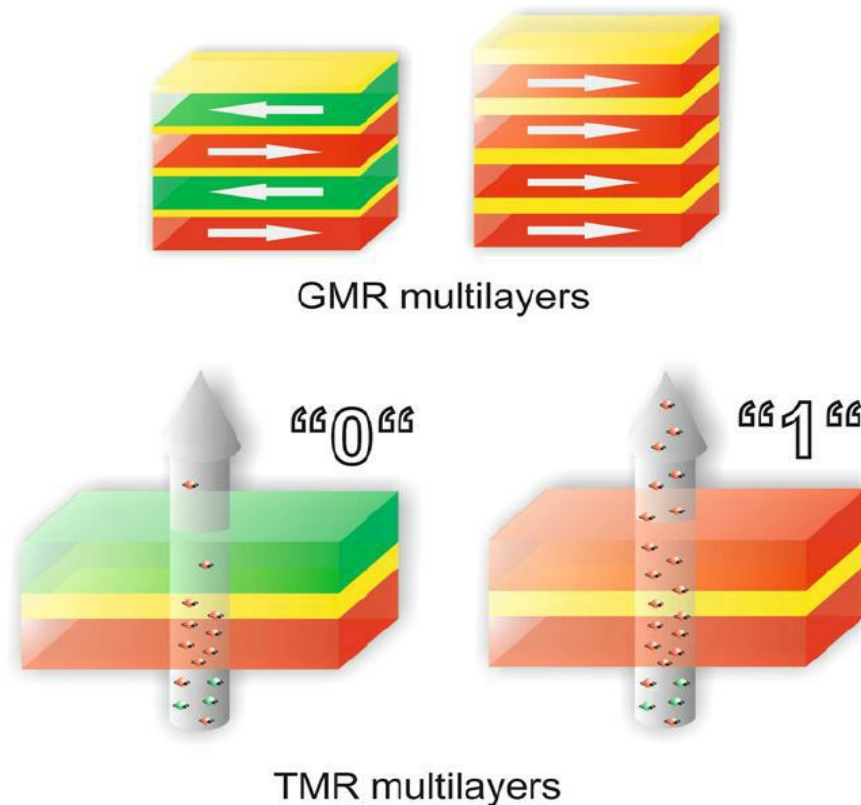


Figure I.4 : Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de Co_2 ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [28-30], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [31,32], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [33].

Références :

- [1] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [2] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)1540.
- [3] H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11 (1999)1697.
- [4] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid State Sci 8 (2006)560.
- [5] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [6] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [7] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [8] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [9] H. Nowotny, W. Sibert, Z. Metallkunde 33 (1941) 391.
- [10] P. Villars, L.D Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society of Metals; 1991.
- [11] J. Nuss, M. Jansen, Z Anorg Allg Chem 628 (2002) 1152.
- [12] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [13] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [14] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv:1103.3855v1.
- [15] R. Juza, F. Hund, Naturwiss 33 (1946) 121.
- [16] R. Juza, F. Hund, Z Anorg Chem 257 (1948) 257.

- [17] F. Kalarasse, B. Bennecer, *J Phys Chem Sol* 67 (2006) 846.
- [18] A.E. Carlsson, A. Zunger, D.M. Wood, *Phys Rev B* 32 (1985) 1386.
- [19] S.H. Wei, A. Zunger. *Phys Rev Lett* 56 (1986) 528.
- [20] L. Spina, Y.Z. Jia, B. Ducourant, M. Tillard, C. Belin, *Z Kristallogr* 218 (2003) 740.
- [21] H. Nowotny, F. Holub, *Monatsh Chem.* 91 (1960) 877.
- [22] J.J. Martin, *J Phys Chem Solids* 33 (1972) 1139.
- [23] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, *Dalton Trans* 39 (2010) 10154.
- [24] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett* 57 (1986) 2442.
- [25] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett* 61 (1988) 2472.
- [26] P. Ball, *Nature* 404 (2000) 918.
- [27] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu Rev Mater* 29 (1999) 381.
- [28] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys* 42 (2003) L419.
- [29] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett* 85 (2004) 79.
- [30] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 142504.
- [31] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett* 88 (2006) 222504.
- [32] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett* 94 (2009) 222501.
- [33] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 102107.

II. Aperçu sur le cadre théorique

II.1. Equation de Schrödinger

Le point de départ pour étudier les propriétés électroniques des matériaux d'un point de vue théorique est la résolution de l'équation de Schrödinger dépendante du temps :

$$H\psi(\{r_i\},\{R_I\},t) = i\hbar(\partial/\partial t)\psi(\{r_i\},\{R_I\},t) \quad (\text{II.1})$$

Le système étant décrit à l'aide d'une fonction d'onde multi-particule $\psi(\{r_i\},\{R_I\},t)$, où l'ensemble $\{r_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, et $\{R_I\}$ celles décrivant la position des noyaux, H est l'Hamiltonien du système. La fonction d'onde du système comporte un grand nombre de degrés de liberté, et son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [1] :

$$H\psi(\{r_i\},\{R_I\},t) = E\psi(\{r_i\},\{R_I\}) \quad (\text{II.2})$$

où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ . Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H = T_e(r) + T_N(R) + V_{ee}(r) + V_{NN}(R) + V_{Ne}(r,R) \quad (\text{II.3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e(r) = -\frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad \text{et} \quad T_N(R) = -\frac{\hbar}{2M} \sum_I \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee}(r) = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{et} \quad V_{NN} = \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.5})$$

$$V_{Ne}(r,R) = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.6})$$

Où $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge.

L'équation (II.3) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux} \quad (II.7)$$

En effet, la masse des électrons étant bien plus faibles que celle des protons, on peut considérer qu'ils se réorganisent instantanément pour une position donnée des noyaux. Ainsi, pour les deux termes de l'équation (II.3) ne dépendant que des noyaux, T_N peut être négligée et V_{NN} est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour cette position des noyaux.

Les hamiltoniens électronique et nucléaire ainsi obtenus s'écrivent :

$$H_{elec} = T_e(\mathbf{r}) + V_{ee}(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (II.8)$$

$$H_{noyaux} = T_N(\mathbf{R}) + V_{NN}(\mathbf{R}) \approx V_{NN}(\mathbf{R}) \quad (II.9)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer constitue une première simplification qui permet de voir le solide comme un ensemble d'électrons en interaction baignant dans le potentiel d'un ensemble de noyaux considérés comme statiques. Pour autant, la résolution de l'équation de Schrödinger demeure très complexe dans la plupart des cas et requiert généralement d'autres types d'approximations basées sur les théories de champ moyen dans lesquelles les électrons sont considérés comme indépendants et dont l'un des exemples les plus connus est l'approximation de Hartree-Fock [3].

Cependant, une autre approche pour résoudre le problème est l'utilisation de la densité électronique comme l'inconnue plutôt que la fonction d'onde électronique qui comporte 3 fois autant de variables que le système contient d'électrons (sans tenir compte des variables de spin). Il s'agit des méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Une des méthodes quantiques la plus utilisée dans les domaines de la physique de solide et de la chimie quantique est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), employée dans la détermination des grandeurs physiques d'un système (particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons).

Cette méthode repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Contrairement à la méthode de Hartree-Fock [4] où l'énergie du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde ψ , la DFT exprime l'énergie comme une fonctionnelle de la densité électronique ρ . Cette méthode permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (II.1) Dans ce cas, les N électrons ($3N$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Le principe de la DFT consiste à reformuler un problème quantique à N corps, en un problème mono-corps (fonction du spin) avec la densité électronique comme variable.

II.2.1. Problème à N-corps

En effet, la compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Cependant, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile d'après Dirac en 1929 [5].

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

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ .

Etant donné qu'un solide est un ensemble de particules lourdes chargées positivement N (noyaux) et de particules plus légères chargées négativement Z (électrons), le problème se pose quand les particules $N+ZN$ interagissent électro magnétiquement [4]. Généralement, l'hamiltonien exact de ce système s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_n + V_{n-n} + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

T_n : l'énergie cinétique des noyaux.

V_{n-n} : l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

T_e : l'énergie cinétique des électrons.

V_{n-e} : l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

V_{e-e} : l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

Il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Pour trouver des états propres approximatifs acceptables, on a besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [6].

II.2.2. Approximations de Born-Oppenheimer

L'équation (II.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui découple le mouvement des électrons et des noyaux en subdivisant le système en deux sous-systèmes appariés : l'un pour les électrons, et l'autre pour les noyaux [6] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{\text{élec}} \times \Psi_{\text{noyaux}} \quad (\text{II.3})$$

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle ses auteurs (Born et Oppenheimer) supposent que les noyaux sont très lourds que les électrons. Par conséquent, nous pouvons fixer les noyaux à des positions fixes les réduisant à une source donnée de charges positives : ils deviennent externes au nuage électronique. Nous obtenons ainsi un problème de NZ particules négatives en interaction, mouvant dans le potentiel supposé maintenant externe des noyaux. L'énergie cinétique de ces derniers devient nulle et leur énergie potentielle une constante. L'équation (II.2) devient:

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

Cette approximation est connue sous le nom de l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

II.2.3. Approximations Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières propositions de résoudre l'équation de Schrödinger est celle de Hartree[7]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\Psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (\text{II.5})$$

L'approximation Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres sans tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Comme conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

La seconde conséquence étant plus grave que la première, Fock [8] a proposé le principe d'exclusion de Pauli et dans ce cas, la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater, composé de spin orbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde :

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.6})$$

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

Il est à noter que les méthodes précédentes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules mais, elles sont moins précises pour les solides.

La DFT s'avère être une méthode plus moderne et probablement plus puissante, son histoire revient à la première trentaine du 20ème siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux postulats de Hohenberg et Kohn [9]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(r)$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.2.4. Théorème de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux postulats de Hohenberg et Kohn [10] suivants:

1. La densité électronique $\rho_0(r)$, associée au niveau fondamental d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur $V_{\text{ext}}(r)$, détermine de façon unique (à une constante près) ce potentiel. De ce fait, toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental sont déterminées à partir de $\rho_0(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{II.7})$$

Où :

$\int \rho(r) V_{\text{ext}}(r) dr$ représente l'interaction noyaux-électrons.

$F[\rho(r)]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(r)$ indépendante du potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$T[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique.

$V_{e-e}[\rho(\mathbf{r})]$: Terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{\text{Hartree}}[\rho(\mathbf{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$.

Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\mathbf{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2. Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

$$[\partial [E[\rho(\mathbf{r})]] / \partial \rho(\mathbf{r})]_{\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})} = 0 \quad (\text{II.9})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\mathbf{r})]$ est connue, il sera alors relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Cependant, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho(\mathbf{r})]$.

II.2.5. Equations de Kohn-Sham

La théorie de Kohn-Sham [11] est basée sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Le système réel constitué d'électrons en interaction est remplacé par un ensemble de particules fictives et indépendantes évoluant dans un potentiel effectif. Toutes les interactions à N corps étant contenues dans une fonctionnelle d'échange et de corrélation dépendant de la densité électronique donnée par :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.10})$$

Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{\text{Vext}}[\rho(\mathbf{r})]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{\text{Vext}}[\rho(\mathbf{r})]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.11})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), V_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation et V_{ext} inclue l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \partial V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) / \partial \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{II.13})$$

Déterminer l'état fondamental du système revient alors à résoudre, de manière auto cohérente, l'ensemble des équations (II.12), appelées équations de Kohn-Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{\text{ext}}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de r . Cette méthode est formellement exacte mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

II.2.6. Différentes méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses méthodes peuvent être utilisées. On différencie ces méthodes selon : le potentiel d'interaction électron-noyau (V_{ext}), le potentiel d'échange-corrélation et la base d'onde sur laquelle sont développées les fonctions d'onde.

$$\left\{ \begin{array}{cccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 & + V_{Ne}(\vec{r}) & + V_{Hartree}(\vec{r}) & + V_{xc}(\vec{r}) \end{array} \right\} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

(a) (b) (c) (d)

- (a) Energie cinétique déterminée par un calcul relativiste ou non.
- (b) Potentiel d'interaction électron-noyau V_{Ne} . Il existe deux grandes classes de potentiels :
- Les pseudo-potentiels
 - Les potentiels tous électrons : type Muffin-tin ou Full Potential
- (c) Potentiel d'échange-corrélation : Généralités
- LDA
 - GGA (approche semi-locale)
- (d) Base sur laquelle est développée la fonction d'onde:
- Base numérique de type ondes planes.
 - Base optimisée : Orbitales linéarisées Muffin Tin (LMTO), Ondes planes

augmentées (LAPW).

Quelle que soit l'approche, les états de cœur et de valence sont traités séparément. L'équation de Schrödinger est appliquée aux électrons de valence, les électrons de cœur sont soit traités par un calcul atomique séparé, soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif.

- ✓ Méthode des pseudo-potentiels (ondes planes)

Une base d'ondes planes nécessite un très grand nombre d'ondes pour décrire au mieux le système. Un moyen de réduire la base est de supprimer les ondes dont l'énergie cinétique est supérieure en valeur absolue à une certaine énergie qui est nommée $E_{cut-off}$. On supprime alors les ondes de faible participation au développement de la base. Cette base, bien que réduite, n'est toutefois pas bien adaptée car il faut toujours un très grand nombre d'ondes planes pour décrire correctement les orbitales fortement liées des électrons de cœur.

Les éléments qui possèdent peu d'électrons nécessiteront peu d'ondes planes, tandis que les éléments lourds ou les métaux de transition, vont nécessiter des moyens de calcul extrêmement puissants. Cependant, dans la plupart des cas, les électrons de valence sont les seuls qui participent aux liaisons chimiques. Les électrons de cœur peuvent donc être regroupés avec les noyaux : c'est l'approximation du cœur gelé, et un pseudo potentiel est alors introduit.

Les premiers pseudo-potentiels ont été mis en place en 1958 par Phillips et Kleiman. [12]. Les pseudo-potentiels utilisés actuellement sont déterminés à partir de calculs « tous électrons », ce qui rend la méthode plus précise. Les pseudo-potentiels associés à des énergies de coupure (Ecut-off) élevées sont appelés « hard », par comparaison aux pseudos potentiels appelés «soft».

Vanderbilt a développé une base d'ondes plus réduite que ces pseudos potentiels traditionnels, avec des énergies de coupure encore plus basses [13]. Ces pseudo potentiels sont appelés «ultra soft ». Ceci a permis de considérer des systèmes plus complexes et/ou de grande taille. Une autre approche du cœur gelé qui évite les problèmes dus aux pseudos potentiels « ultra soft » est le formalisme PAW (Projector Augmented-Wave), développé par Blöchl [14] et appliqué au VASP par Kresse et Joubert [15]. Cette méthode permet de décrire, de manière plus correcte que les pseudos potentiels « classiques », les zones proches des atomes, où les fonctions d'ondes varient fortement. La taille de la base d'ondes planes est équivalente à celles des pseudos potentiels ultra softs. La méthode PAW est donc à priori aussi précise qu'une méthode « tous électrons ».

✓ Méthode FP-LAPW

La méthode **Full Potential Linearized Augmented Plane Wave** (FP LAPW), développée par l'équipe de Schwarz, [16] est basée sur la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham dans deux régions arbitrairement définies de la maille élémentaire. La région I correspond à des sphères atomiques ne se recouvrant pas de rayon R_{mt} ($mt =$ muffin tin), et la région II est la région interstitielle entre les sphères. Les deux types de régions, représentées schématiquement sur la Figure (II-1), sont décrites par différents types de bases:

- Région I : Dans la sphère atomique mt , de rayon R_{mt} , on utilise une série de combinaisons linéaires de fonctions radiales et angulaires
- Région II : Elle est décrite par une expansion d'ondes planes.

La convergence de cette base est contrôlée par un paramètre de « cut-off » $R_{mt} K_{max}$ qui est le produit du rayon de la plus petite sphère de muffin-tin (R_{mt}) par l'énergie de coupure de la base d'ondes planes.

Cette méthode permet la considération d'un potentiel réaliste (**FP** = Full Potential) qui ne se restreint pas à la composante sphérique. Contrairement aux méthodes utilisant des pseudo-potentiels, les électrons de cœur sont intégrés dans le calcul. On obtient ainsi une description

correcte des fonctions d'onde près du noyau. C'est la méthode la plus précise, mais elle est lourde en temps de calcul.

II.2.7. Fonctionnelle d'échange-corrélation

Ce potentiel est la clé de voûte de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange et de corrélation du gaz électronique induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-particules à des fonctions d'onde fictives mono-particules sans interactions par la méthode de Kohn-Sham. Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée énergie d'échange.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique. La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée énergie de corrélation. Elle peut exprimer par :

$$V_{xc}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad (\text{II.15})$$

$V_{xc}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant de longue portée, $V_{xc}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn-Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément que possible $V_{xc}(r)$ dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général [17].

II.3. La méthode datamining

Le Datamining est un processus d'analyse dont l'approche est différente de celle utilisée en statistique. Cette dernière présuppose en général que l'on se fixe une hypothèse que les données vont nous permettre ou non de confirmer. Au contraire, le Datamining adopte une démarche beaucoup plus empirique et essaye ainsi de faire émerger, à partir des données brutes, des hypothèses que l'expérimentateur peut ne pas soupçonner, et dont il aura à valider la pertinence.

Le Datamining tente alors de réaliser un arbitrage entre validité scientifique, interprétabilité des résultats et facilité d'utilisation.

Plus qu'une théorie normalisée, le Datamining est un processus d'extraction de connaissances en suivant les étapes principales suivantes :

- Formaliser un problème que l'organisation cherche à résoudre en terme de données
- Accéder aux données idoines quelles qu'elles soient
- Préparer les données en vue des traitements et utilisations futurs
- Modéliser les données en leur appliquant des algorithmes d'analyse
- Evaluer et valider les connaissances ainsi extraites des analyses

Bien sûr ce processus n'est pas linéaire, il se veut cyclique, le Datamining participant dès lors à une rationalisation avancée du stockage de l'information et des données. Autrement dit, le Datamining ne consiste pas en une succession d'études ad hoc mais doit bien permettre de capitaliser des connaissances acquises sous forme de connaissances explicites, donc de structurer les contenus nécessaires à l'ingénierie des connaissances. Le Datamining se propose alors d'utiliser un ensemble d'algorithmes issus de disciplines scientifiques diverses (statistiques, intelligence artificielle, base de données) pour construire des modèles à partir des données, c'est-à-dire trouver des schémas « intéressants » (des 'patterns' ou motifs de conception en français) selon des critères fixés au départ, et extraire de ces données un maximum de connaissances utiles [17].

II.3.1. Algorithmes

Résoudre une problématique avec un processus de Datamining impose généralement l'utilisation d'un grand nombre de méthodes et algorithmes différents. On peut distinguer 3 grandes familles d'algorithmes [17].

- Les méthodes non-supervisées
- Les méthodes supervisées
- Les méthodes de réduction de données

II.3.2. Analyse en composantes principales

La représentation brute de l'information conduit à des vecteurs de caractéristiques de grandes dimensions, ce qui peut poser des problèmes de complexité de calcul et de capacité de stockage. Ainsi, il est parfois préférable de chercher à réduire la dimensionnalité d'un problème de classification pour améliorer ses performances. Le mathématicien Bellman, père de la programmation dynamique, a introduit l'expression «malédiction de la dimensionnalité » (curse of dimensionality), pour signifier que représenter les formes par des vecteurs de taille importante est source de problèmes (Bellman 1961) [18].

Il est évident que l'on se trouve d'emblée confronté à un problème de grande dimension. Plusieurs solutions sont préconisées dans la littérature pour réduire la taille de sa dimension Minami 1999 [19]. Dans ce travail, nous avons utilisé l'analyse en composantes principales. L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique descriptive permettant d'étudier les relations qui existent entre les variables, sans tenir compte, a priori, d'une quelconque structure (Jolliffe 1986) [20], (Diamantaras 1996) [21]. Son utilisation pour l'exploitation des données remonte au début du siècle dernier. Elle est principalement issue des travaux de psychologues américains (Pearson 1901) [22], (Spearman 1904) [23], (Hotelling 1933) [24]. Le but de l'ACP est d'identifier la structure de dépendance entre des observations multivariées, afin d'obtenir une description ou une représentation compacte de ces dernières. L'idée de base de l'ACP est de réduire la dimension de la matrice des données, en retenant le plus possible les variations présentes dans le jeu des données de départ. Cette réduction ne sera possible que si les variables initiales ne sont pas indépendantes et ont des coefficients de corrélation entre elles non nuls. Ces variables initiales sont transformées en de nouvelles variables, appelées composantes principales. Elles sont obtenues par combinaisons linéaires des précédentes et sont ordonnées et non corrélées entre elles. L'analyse en composantes principales cherche à identifier les vecteurs propres orthonormaux et leurs valeurs propres correspondantes de la matrice de dispersion des variables originelles.

Les vecteurs propres orthonormaux sont utilisés pour construire les composantes principales et les valeurs propres sont les variances des composantes principales correspondantes (Jolliffe 1986).

II.3.3. La méthode des moindres carrés partiels (PLS) :

De nombreux problèmes industriels peuvent être décrits sous la forme d'un modèle de régression, où l'on possède des variables X sur lesquelles on peut plus ou moins agir et des variables Y que l'on ne peut qu'observer. L'objectif est alors de décrire les relations entre Y et X, en l'absence de modèle théorique.

Le problème est que le nombre de variables X est souvent très important par rapport au nombre d'observations. La régression PLS (Partial Least Squares Regression) est une méthode d'analyse des données spécialement construite pour l'étude de ce type de problème [25].

II.3.3.1. Intérêt de la Régression PLS :

La régression PLS pour le modèle linéaire s'applique où l'on possède peu d'observations sur des variables très corrélées et en très grand nombre, c'est le cas pathologique de la régression linéaire, là où les méthodes habituelles ne fonctionnent pas (n étant très petit on ne peut pas tendre vers l'infini) .

II.3.4 La méthode PLS linéaire

II.3.4.1. Modèle de base :

Comme dans la régression linéaire multiple, le but principal de la régression PLS est de reconstruire un modèle linéaire

$$Y = XB + E$$

où $B_{p \times c}$ sont les coefficients de régression et $E_{n \times c}$ le terme de bruit pour le modèle.

II.3.4.2. La méthode :

La méthode PLS est une méthode de régression linéaire de c variables réponses sur p variables explicatives toutes mesurées sur les mêmes n individus. Les tableaux des observations, notés respectivement Y et X, de dimensions et , sont supposés centrés et éventuellement réduits par rapport aux poids (p_1, \dots, p_n). On note $D = \text{diag}(p_1, \dots, p_n)$ la matrice diagonale des poids.

Code Wien2k :

Dans cette étude, le programme WIEN2k utilisé, a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Le code a été distribué pour la première fois en 1990 [26] dont Les versions sont suivantes Wien93, Wien97 et Wien2k [27]. Le programme a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [28,29], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [30], les oxydes non ferromagnétiques [31] et même les molécules [32]. Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants, liés par le C-SHEL SCRIPT, illustrés dans le diagramme suivant [33] :

NN : Le programme Wien2k s'avère utile dans la détermination de la valeur du rayon atomique de la sphère.

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

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

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brouillin.

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

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

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

Références:

- [1] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, Phys. Rev. 28 (1926) 1049.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Physik 389 (1927) 457.
- [3] J.-L. Rivail, Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes, 2ième éd., CNRS Edition (1999).
- [4] D.R. Hartree, —The wave mechanics of an atom with non-coulombic central field : parts I, II, III, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24 (1928), 89, 111, 426.
- [5] P.M.A. Dirac, —Quantum Mechanics of Many-Electron Systems, Proc. Roy. Soc (Londres) 123 (1929), 714-733.
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, —Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 87 (1927), 457-484.
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89.
- [8] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795.
- [9] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, —Inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. 136 (1964), B864-B871.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham —Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 (1965), A1133-A1138.
- [12] G. Kresse D. Joubert, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 59 (1999), 3, 1758-1775.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64 (2001), 19, 1951341-1951349.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2001).
- [15] A. Aouina, « Rôle du rayonnement dans l'élaboration et l'étude de nano agrégats semi conducteurs de ZnS », Université Constantine.

- [16] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [17] H Zenasni. Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler département de physique, Université de Tlemcen, Thèse de Doctorat (2014).
- [18] R. Bellman, "Adaptive Control Processes : A Guided Tour ", Princeton University Press, 1961.
- [19] K. Minami, H. Nakajima, R. Mark, T. Toyoshima, IEEE Trans. Biomed. Eng., vol. 46, no 2, Feb 1999.
- [20] I.T. Jolliffe, "Principal component analysis", Springer-Verlag, New York, 1986
- [21] K.I. Diamantaras, S.Y. Kung, "Principal component neural networks. Theory and applications", John Wiley and Sons, 1996.
- [22] K. Pearson, The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 6 (1901) 559.
- [23] C. Spearman, American Journal of Psychology 15 (1904) 201.
- [24] H. Hotelling, Journal of Educational Psychology 24 (1933) 417.
- [25] P. Bastien, V. Esposito Vinzi, M. Tenenhaus, Computational Statistics & Data Analysis, 48 (2005) 17.
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [27] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci. 28, 259 (2003).
- [28] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).
- [29] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).
- [30] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [31] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka J. Luitz (2016).

III.1. Introduction

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

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés : structurales, électroniques, et thermoélectriques de composé Cs₂CrGe.

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

III.2. Détail de calcul

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

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

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

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

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

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

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

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

III.3. Les propriétés structurales

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

III.3.1. La structure cristalline

Les composés Heusler X₂YZ cristallisent dans une structure cubique Zinc-blende d'un groupe d'espace.

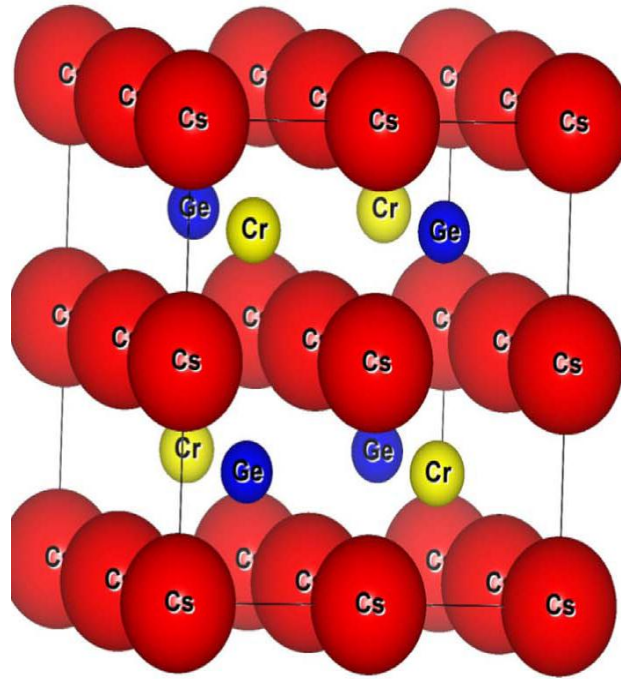


Figure III.1 : Structure cristalline de Cs_2CrGe .

III.3.2. Les paramètres d'équilibre

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

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

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

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

Où :

E_0 : L'énergie totale par unité de cellule.

B : Le module de compressibilité.

V_0 : Le volume à l'équilibre statique.

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

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

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

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

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

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

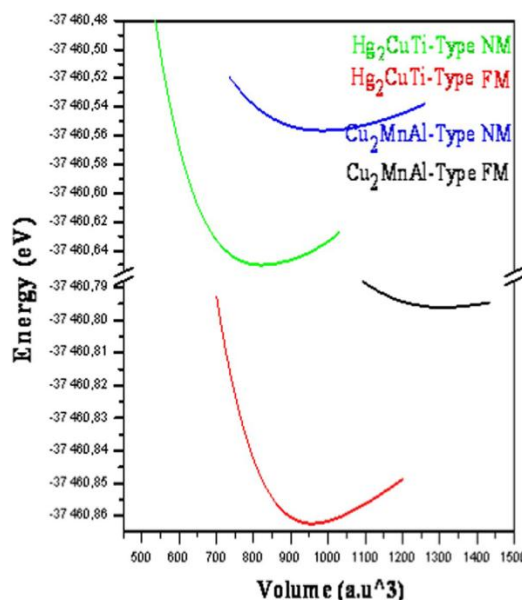


Figure III.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé Cs₂CrGe.

Tableau III.2: Ce tableau regroupe les résultats des valeurs obtenues pour le paramètre de maille à l'équilibre, le module d'incompressibilité ainsi que sa dérivée pour nos matériaux Cs₂CrGe.

Composé	Cs ₂ CrGe
a (Å)	8.2019
Bp (Gpa)	4.94
B	16.5

III.4. Propriétés électroniques

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

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

III.4.1. Structure de bandes

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

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

En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation GGA, on a calculé les structures des bandes électroniques ainsi que notre composé (Cs_2CrGe) suivant les directions de haute symétrie.

Les résultats sont présentés sur les figures III.3 (a) et (b). La topologie des structures de bandes pour notre composé.

On peut dire que les deux composés sont des semi-conducteurs. Alors que la remarque la plus importante est que le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point X.

Il est bien clair que la structure de bande électronique révèle que le composé Cs_2CrGe possède un gap indirect. Les valeurs de l'énergie de gap pour GGA et mBJ-GGA ce composé est respectivement **0.4631 eV** et **1.4339 eV**.

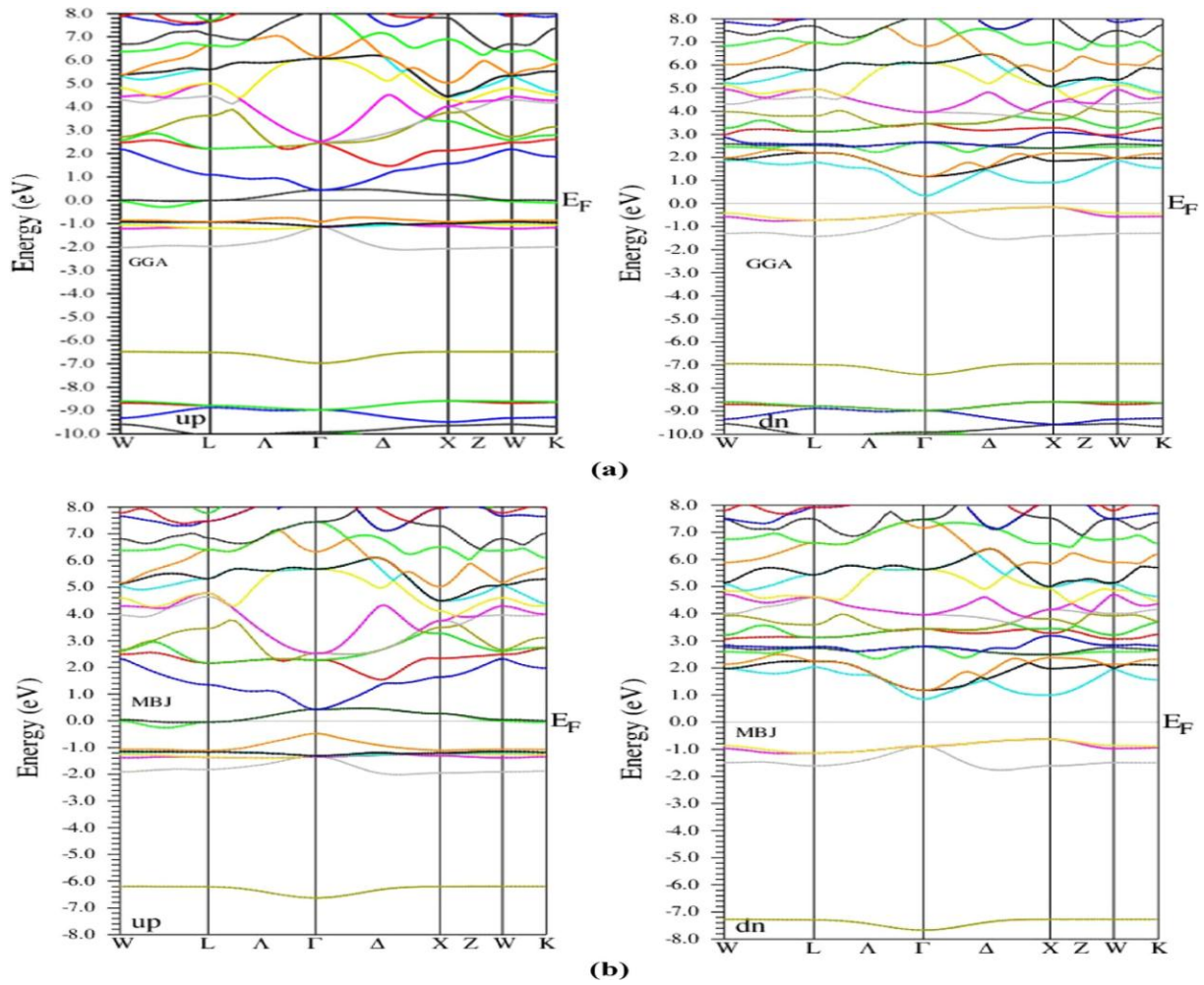


Figure III.3: Structure de bandes pour Cs₂CrGe.

III.5. Les propriétés thermoélectriques

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

l'attention sur l'évolution des matériaux thermoélectriques [9-14]. Certains composés de la moitié de Heusler ont atteint une valeur élevée de facteur (ZT) $\pm 1,5$, température très basse [15-16]. Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés thermoélectriques du composé Heusler Cs_2CrGe .

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

Le Coefficient de Seebeck (S) caractérise la capacité d'un matériau à générer la force électromotrice à partir du gradient de température appliqué sur le matériau, en d'autres termes, il détermine l'efficacité des thermocouples [17] où; les mouvements des électrons libres de la région la plus chaude vers la région la plus froide, cette différence de potentiel se développant à cause du mouvement des électrons libres entre deux jonctions différentes. Le mouvement électronique entraîne la création d'un champ électrique dû à l'accumulation d'électrons et de trous des deux côtés, le mouvement électronique provoquant une force thermoélectromotrice produisant une tension en micro volts par Kelvin [18, 19]. De plus, bon dispositif thermoélectrique, il faut un coefficient de Seebeck élevé [19]. Le coefficient Seebeck calculé (S) en fonction de la température pour le composé Cs_2CrGe est représenté graphiquement sur la **figure III.4**. Cette figure montre que le coefficient Seebeck (S) pour le composé Cs_2CrGe se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. La valeur du coefficient Seebeck à $T=300\text{K}$ est d'environ $6,408 \cdot 10^{-5} \text{V} / \text{K}$.

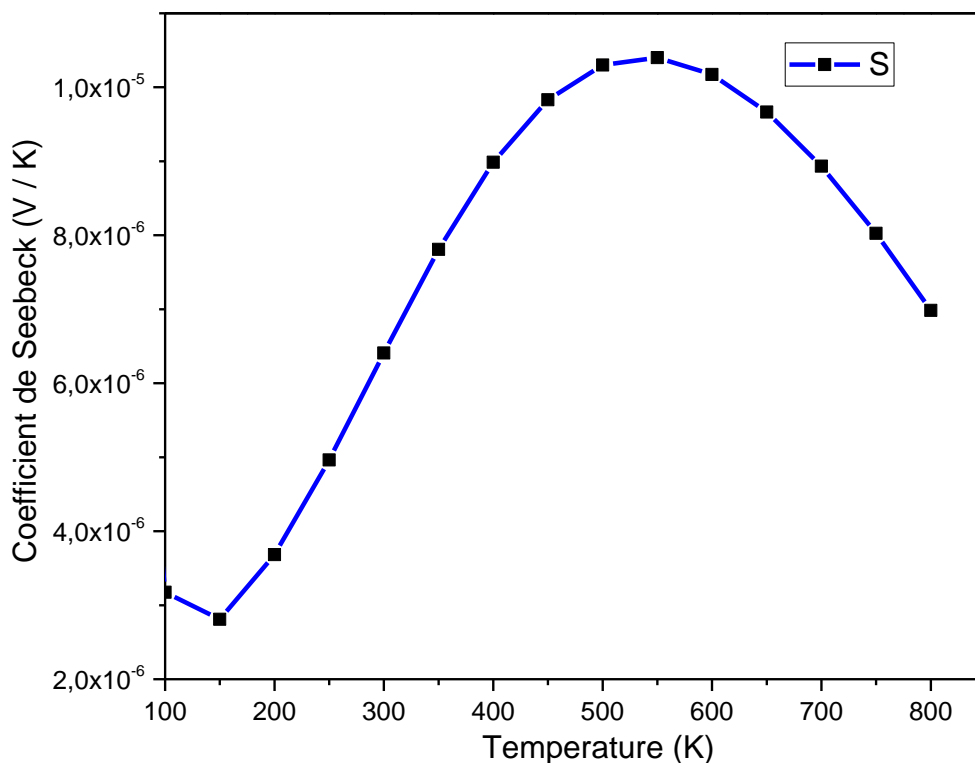


Figure III.4: Coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température.

III.5. 2. Conductivité électrique

La conductivité électrique mesure le flux de charge dans le matériau et, en fonction du passage des charges, nous pouvons comprendre la nature de notre matériau conducteur, isolant ou semi-conducteur [18]. La production de courant électrique dans le matériau est construite par le mouvement des électrons libres. Afin de réduire l'effet de chauffage Joule dans le matériau, cette dernière devrait avoir une conductivité électrique élevée pour un bon dispositif thermoélectrique [20]. La conductivité électrique calculée (σ) par temps de relaxation (τ) en fonction de la plage de températures comprise entre 100 K et 900 K pour le composé Cs_2CrGe se comporte comme un métal semi-métallique, comme indiqué sur la **figure III.5**. La conductivité électrique augmente avec la température où le composé Cs_2CrGe a une conductivité électrique plus élevée autour de $3.5259 \cdot 10^{19} (\Omega \cdot \text{ms})^{-1}$ à la température ambiante (300K), où cette valeur de conductivité électrique diminue avec la température. En raison du faible intervalle de bande dans le composé Cs_2CrGe , la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

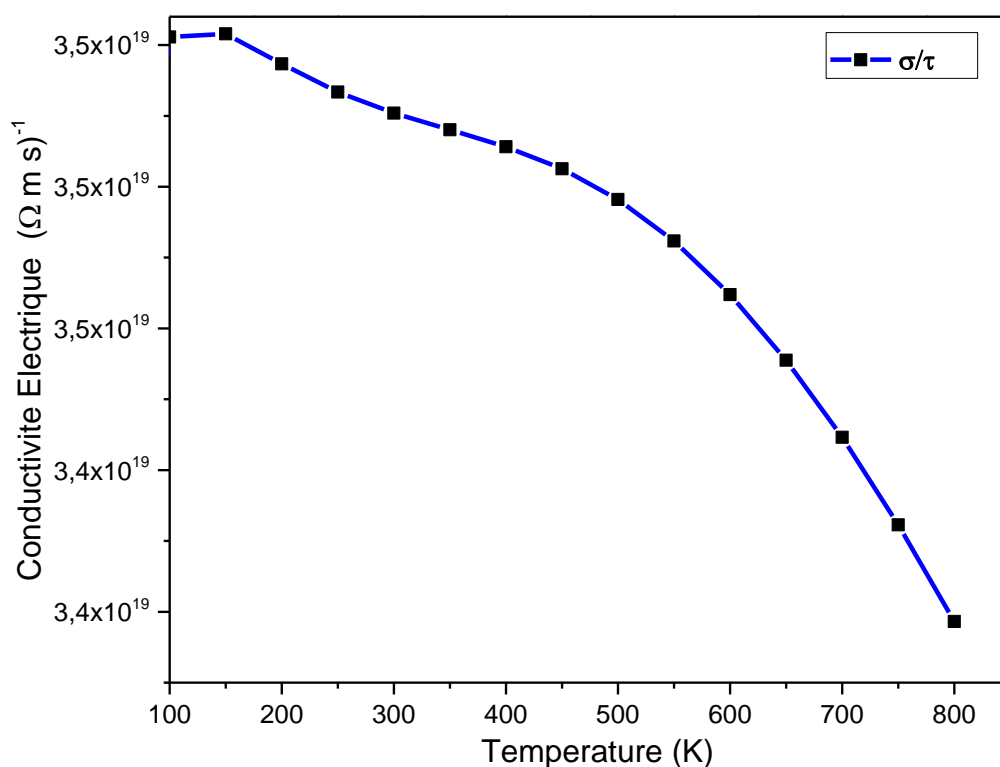


Figure III.5: Variation de conductivité électronique σ par temps de relaxation τ en fonction de la variation de température.

III.5. 3. La Conductivité Thermique

Comme les électrons et les vibrations du réseau sont responsables de la conduction de la chaleur dans un matériau, la conductivité thermique est donc la somme de la contribution électronique et des vibrations du réseau selon $K = K_e + K_l$, où K_e et K_l sont respectivement la partie électronique et les vibrations du réseau, où, dans la présente étude, l'effort vient d'être donné pour estimer la partie électronique de la conductivité thermique, car le code BoltzTraP ne peut calculer que la partie électronique (K_e) de la conductivité thermique, où la partie des vibrations du réseau (K_l) est négligée. La conductivité thermique doit avoir une valeur faible, car il en résulte que le gradient de température pourrait être maintenu pour de bonnes applications dans les dispositifs thermoélectriques [19]. La conductivité thermique actuelle calculée par temps de relaxation en fonction de la température pour le composé Cs_2CrGe est présentée à la **figure III.6**; il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est: $2.5526 \cdot 10^{14} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$ à 300K respectivement.

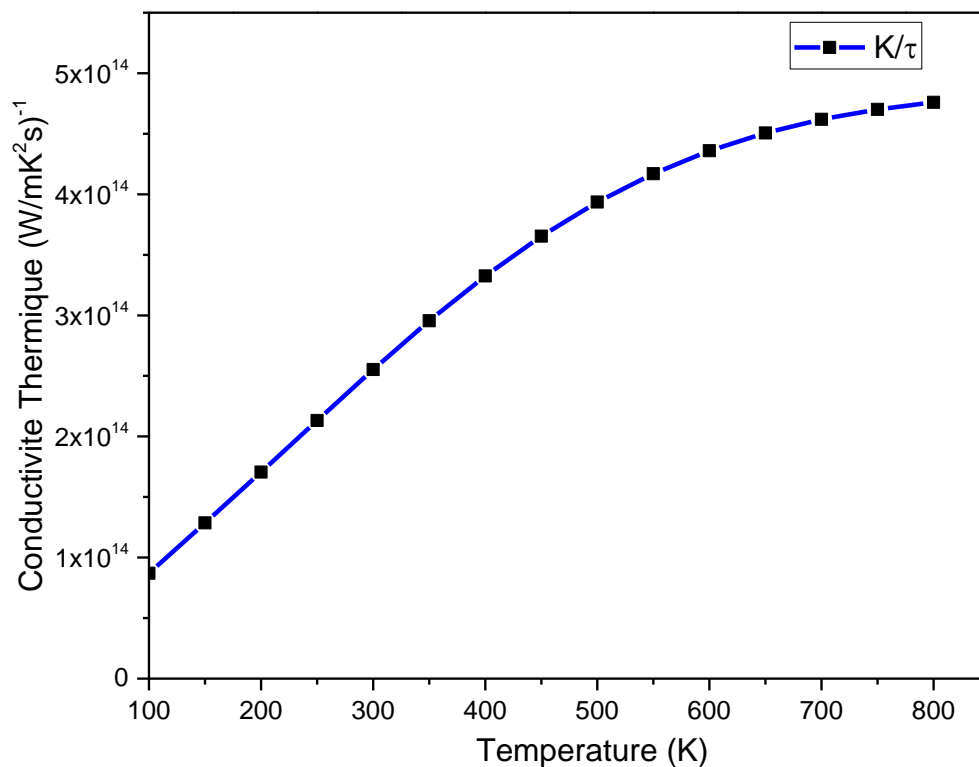


Figure III.6: Variation de la conductivité thermique K par temps de relaxation τ en fonction de la variation de température.

Conclusion

Le matériau Cs₂CrGe présente une grande valeur pour les paramètres thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck et le facteur de puissance ; Les coefficients de transport calculés comprennent le coefficient de Seebeck (S) et le facteur de puissance (PF) et ont été déterminés en fonction de la température et du potentiel chimique. Nous avons calculé le coefficient Seebeck à différentes pressions, afin d'augmenter les performances thermoélectriques. En raison du faible intervalle de bande dans le composé Cs₂CrGe, la conductivité sera plus grande; ces résultats signifient que le composé Cs₂CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. il est clairement observé que la conductivité thermique augmente progressivement avec la température, où la valeur de conductivité thermique est: $2.5526 \cdot 10^{14} \text{ (W / m K}^2 \text{ S)}^{-1}$ à 300K respectivement.

Bibliographie :

- [1] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Wiley, New York, (1963).
- [2] S. Hull, D.A. Keen, Phys. Rev B **59** 750. (1998).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. **59** (1990) 399
- [4] Snyder GJ, Toberer ES. Nat Mater 2008;7:105.
- [5] Kim HS, Liu W, Ren Z. Energy Environ Sci 2017;10:69.
- [6] Chen G, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Fleurial JP, Caillat T. Int Matter Rev 2003;48:45.
- [7] Levi BG. Phys Today 2014;67:14.
- [8] LaLonde AD, Pei Y, Wang H, Snyder GJ. Mater Today 2011;14:526.
- [9] Nolas GS, Poon J, Kanatzidis. Mrs Bull 2006;31:199.
- [10] Jodin L, Tobola J, Pecheur P, Scherrer H, Kaprzyk S. Phys Rev B 2004;70:184207.
- [11] Fu CG, Zhu TJ, Liu YT, Xie HH, Zhao XB. Energ Environ Sci 2015;8:216.
- [12] Bhat TM, Gupta DC. J Phys Chem Solids 2018;119:281.
- [13] Mikami M, Matsumoto A, Kobayashi K. J Alloy Compd 2008;461:423.
- [14] Lue CS, Kuo YK. Phys Rev B 2002;66:085121.
- [15] Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y, Kozinsky B, Ren Z. Energy Environ Sci 2014;7:4070.
- [16] Fu CG, Zhu TJ, Pei Z, Xie HH, Wang H, Snyder GJ, et al. Adv Energy Mater 2014;4:1400600.

[17] Sudipta Kanungo, Binghai Yan, Martin Jansen, Claudia Felser, Phys. Rev. B 89 (1965) 214414.

[18] Mazhar Ullah, Saleem Ayaz Khan, G. Murtaza, R. Khenata, Naeem Ullah, S. Bin Omran, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377(2015) 197-203.

[19] A. Shankar, D.P. Rai, Sandeep Chettri, R. Khenata, R.K. Thapa. Journal of Solid State Chemistry 240 (2016) 126 – 132.

[20] Georg K.H. Madsen, David J. Singh Computer Physics Communications 175 (2006) 67–71.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail était de présenter une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé heusler, cela en se basant sur la méthode DFT. Les progrès technologiques et industriels dans différents domaines dépendent fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine des matériaux magnétiques. L'une des applications électroniques essentielles de spin est l'utilisation des semi-métaux. Une des principales propriétés de ces matériaux est la « semi métallicité ». Dans notre étude on a porté un intérêt au matériau Cs_2CrGe comme alliages Full-Heusler en se basant sur le code wien2k qui fonctionne sous une plateforme UNIX, il est écrit en Fortran et composé de plusieurs programmes liés par des scripts c-shell plus une interface graphique appelée Wien2web pour faciliter la manipulation. Le wien2k permet de calculer différentes propriétés : structurales, élastiques, électroniques, magnétiques, optiques thermodynamiques et etc....

Notre matériau Cs_2CrGe est stable dans la phase FM type 2, et se comporte comme demi-métallique de manière significative avec la température. Pour les propriétés électroniques, la structure de bande du Cs_2CrGe , montre la présence d'un gap indirect pour le spin bas où le minimum de la bande de conduction est situé au point gamma et le maximum de la bande de valence est situé au point X avec une valeur de gap égale à 0.4631 eV pour la GGA, et 1.4339 eV pour l'mBJ. Cependant, pour le spin haut un chevauchement de bande au niveau de Fermi est observé. En conséquence, le spin bas possède un caractère semi-conducteur et le spin haut possède un caractère métallique. Le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique. La génération de puissance thermoélectrique (P) augmente avec la température donc notre matériau donne de bons résultats pour une application thermoélectrique.

Résumé

Un nombre important d'alliages intermétalliques Heusler sont théoriquement prévus pour être des semi-métaux à la température ambiante. Le domaine d'application principal de ces alliages est la spintronique. En fait, les températures de Curie relativement élevées sont souhaitables dans ce domaine, ainsi la polarisation de spin qui peut atteindre 100% au niveau de Fermi. Ces alliages sont classés selon deux catégories : les semi-Heusler et les full-Heusler.

On a étudié le premier principe des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé Heusler Cs_2CrGe utilisant l'approximation: GGA implanté dans le WIEN2K, et on a trouvé que le composé Cs_2CrGe a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

Mots clés : alliage Heusler, DFT, conductivité, moment magnétique, datamining, wien2k.