



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des sciences et de la technologie



N° d'ordre : D...../GP/2018

## Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme  
**DE DOCTORAT EN-SCIENCES**

En

Génie des procédés

Spécialité: Génie de l'environnement

Par

**M<sup>me</sup> BESBES Anissa**

**ETUDE PAR SIMULATION DES PROPRIETES  
STRUCTURALES, ELECTRONIQUES,  
THERMODYNAMIQUES ET THERMOELECTRIQUES D'UN  
HEUSLER PAR LA METHODE DFT**

***Soutenu le 25 / 06 / 2018 devant le jury composé de :***

<b>Président</b>	M <sup>r</sup> BELHAKEM	Mostefa	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Directeur de thèse</b>	M <sup>r</sup> BESTANI	Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examineurs</b>	Mr BENDRAOUA	Abdelaziz	Professeur	USTO - Oran
	M <sup>r</sup> HADJEL	Mohamed	Professeur	USTO - Oran

**Année universitaire : 2017/2018**

# ***REMERCIEMENTS***

Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche « **Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires SEA2M** ». J'exprime toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur **BESTANI Benaouda**, Professeur à l'université de Mostaganem. Je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour ses orientations et son aide tout au long de ces cinq années de thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur **BELHAKEM Mostefa** d'avoir accepté de lire et critiquer ma thèse et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur **BENDRAOUA Abdelaziz** et au Professeur **HADJEL Mohamed** de l'université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf d'Oran pour avoir accepté d'examiner ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements aux Dr **SOUIDI Amel**, M<sup>f</sup> **BOUKABCHA Nourredine**, M<sup>elle</sup> **CHENINE Djouher** et M<sup>me</sup> **YOUB Oum el kheir** du laboratoire de technologie et propriétés du solide de l'université de Mostaganem pour leurs aides précieux.

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés à mes parents, mon mari et mes enfants pour leurs encouragements, leur soutiens, leurs conseils et surtout de m'avoir épaulé durant toutes ces longues années d'études.

**Résumé :** Ce travail porte sur une étude prédictive de trois demi-Heuslers l'un quaternaire (PdRuZrGe) et les autres ternaires (PdRuGe et PdZrGe). Les propriétés structurales et électroniques ont été déterminées par la méthode des Ondes Planes Augmentées Linearisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémenté dans le code Wien2k. En se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques. La théorie semiclassique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que le PdRuZrGe revêt un caractère métallique, le PdZrGe est un semi-conducteur alors que le PdRuGe présente la spécificité de demi-métallicité. Les valeurs élevées obtenues pour la capacité thermique et la température de Debye confèrent au PdRuZrGe la spécificité de stocker de la chaleur mieux que le PdRuGe et le PdZrGe. Aussi, les valeurs du module de compressibilités trouvées permettent de classer le PdRuGe comme matériau rigide alors que PdRuZrGe et PdZrGe sont des matériaux durs. Vu son facteur de mérite élevé, le PdZrGe présente une efficacité dans le domaine thermoélectrique.

**Mots clé:** DFT, GGA, Demi-Heusler, propriétés thermodynamiques, propriétés thermoélectriques.

**Abstract:** This work concerns a predictive study of three half-Heuslers, the first one is quaternary (PdRuZrGe) and the two other are ternaries (PdRuGe and PdZrGe). The structural and electronic properties are performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the WIEN2k. Based on the quasi-harmonic Debye model implanted in the Gibbs code, we determined the thermodynamic properties. The Boltzmann semi-classical theory with the BoltzTrap code was considered for the calculation of thermoelectric properties. The results obtained show that PdRuZrGe has a metallic character; PdZrGe is a semiconductor whereas PdRuGe has the specificity of half-metallicity. The high values obtained for the heat capacity and Debye temperature give to PdRuZrGe the specificity of storing heat better than PdRuGe and PdZrGe. Also, the Bulk modulus values obtained make it possible to classify the PdRuGe as rigid material whereas PdRuZrGe and PdZrGe are hard materials. Due to its high merit factor, the PdZrGe has efficiency in the thermoelectric field.

**Key words:** DFT, GGA, Half-Heusler, thermodynamics properties, thermoelectric properties.

**ملخص :** هذا العمل يشمل على دراسة تنبؤية لثلاث مواد (demi-Heuslers) واحدة مشكلة من أربع عناصر (PdRuZrGe) و الاثنين الآخرين مشكلين من ثلاث عناصر (PdRuGe و PdZrGe). الخصائص الهيكلية و الالكترونية تم تحديدها باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكلي (FP-LAPW) المزود في برنامج Wien2k. استنادا إلى النموذج الشبه التوافقي لـ Debye الذي تم تنفيذه في رمز الحساب Gibbs، حددنا الخصائص الترموديناميكية. النظرية شبه الكلاسيكية لـ Boltzman المتواجدة في رمز الحساب BoltzTrap تم اتخاذها لدراسة الخصائص الكهروحرارية. النتائج المتحصل عليها تبين أن PdRuZrGe له طابع معدني و PdZrGe هو شبه ناقل أما PdRuGe فيعرض خصوصية نصف المعادن. النتائج المرتفعة المتحصل عليها للطاقة الحرارية و كذا حرارة Debye تمنح لـ PdRuZrGe خصوصية تخزين الحرارة أفضل من PdRuGe و PdZrGe. إن قيم وحدة الضغط المتحصل عليها تصنف PdRuGe كمادة مرنة بينما PdRuZrGe و PdZrGe فهي مواد صلبة. بسبب عامل الجدارة العالي، فإن PdZrGe لديه فعالية في مجال الكهروحراري.

**الكلمات الرئيسية :** DFT، GGA، نصف Heusler، الخصائص الترموديناميكية، الخصائص الكهروحرارية.

# SOMMAIRE

<b>Remerciements</b> .....	<b>i</b>
<b>Résumé</b> .....	<b>ii</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>vi</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>viii</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I LES ALLIAGES HEUSLER</b>	
<b>I.1 Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2 Généralités sur les alliages Heusler</b> .....	<b>5</b>
I.2.1 Heusler complet .....	<b>5</b>
I.2.2 Semi-Heusler.....	<b>6</b>
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler .....	<b>8</b>
I.2.4 Procédés de synthèse des Heusler .....	<b>11</b>
I.2.5 Application des Heusler .....	<b>12</b>
<b>I.3 Etat de l'art</b> .....	<b>13</b>
I.3.1 Demi-métallicité des alliages Heusler .....	<b>13</b>
I.3.2 Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler .....	<b>15</b>
I.3.3 Le magnétisme et les alliages Heusler .....	<b>16</b>
I.3.4 La spintronique et les alliages Heusler .....	<b>18</b>
I.3.5 Les alliages Heuslers et la thermodynamique .....	<b>20</b>
I.3.6 Les alliages Heuslers et la thermoélectricité .....	<b>21</b>
<b>I.4 Motivation du travail de thèse</b> .....	<b>23</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>24</b>
<b>CHAPITRE II PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES</b>	
<b>II.1 Introduction</b> .....	<b>29</b>
<b>II.2 Equation de Schrödinger</b> .....	<b>29</b>
<b>II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger</b> .....	<b>31</b>
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	<b>31</b>
II.3.2 Approximation de Hartree.....	<b>32</b>
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock .....	<b>33</b>
<b>II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	<b>35</b>
II.4.1 La densité électronique .....	<b>36</b>

II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn .....	37
II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn .....	37
II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn .....	38
II.4.3 Equations de Kohn et Sham .....	39
<b>II.5 Traitement d'échange et de corrélation .....</b>	<b>43</b>
II.5.1 Approximation de la densité locale LDA .....	43
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA .....	44
II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin .....	45
II.5.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard .....	45
<b>II.6 Méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) .....</b>	<b>46</b>
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	47
II.6.2 Principe de la méthode LAPW .....	49
II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW .....	51
<b>II.7 Code Wien2k .....</b>	<b>51</b>
<b>II.8 Résultats et interprétations .....</b>	<b>55</b>
II.8.1 Structures cristallines des composés .....	55
II.8.2 Optimisation structurale .....	58
II.8.2.1 Energies totales et paramètres de maille .....	58
II.8.2.2 Enthalpie de formation .....	61
II.8.3 Propriétés électroniques .....	62
II.8.3.1 Structure de bande .....	62
II.8.3.2 Densité d'états (DOS) .....	68
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE III PROPRIETES THERMODYNAMIQUES</b>	
<b>III.1 Introduction .....</b>	<b>79</b>
<b>III.2 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques .....</b>	<b>79</b>
<b>III.3 Modèle quasi harmonique de Debye .....</b>	<b>80</b>
<b>III.4 Résultats et interprétations .....</b>	<b>84</b>
III.4.1 Volume .....	84
III.4.2 Dilatation thermique .....	85
III.4.3 Module de compressibilité .....	88
III.4.4 Chaleur spécifique à pression constante ( $C_p$ ) .....	88
III.4.5 Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ ) .....	89
III.4.6 Température de Debye ( $\theta_D$ ) .....	94
III.4.7 Paramètre Grüneisen ( $\gamma$ ) .....	94

III.4.8 Entropie .....	96
<b>III.5 Conclusion .....</b>	<b>100</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>101</b>
<b>CHAPITRE IV PROPRIETES THERMOELECTRIQUES</b>	
<b>IV.1 Introduction .....</b>	<b>104</b>
<b>IV.2 la thermoélectricité .....</b>	<b>104</b>
IV.2.1 L'effet Seebeck .....	104
IV.2.2 L'effet Peltier .....	105
IV.2.3 L'effet Thomson .....	105
IV.2.4 Equations de transport .....	105
<b>IV.3 Théorie du transport de Boltzmann .....</b>	<b>109</b>
<b>IV.4 Résultats et discussions .....</b>	<b>112</b>
IV.4.1 Conductivité électrique .....	112
IV.4.2 Conductivité thermique .....	113
IV.4.3 Coefficient de Seebeck .....	114
IV.4.4 Facteur de mérite .....	116
<b>IV.5 Conclusion .....</b>	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>119</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>121</b>

# **LISTE DES FIGURES**

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Répartition des éléments composants les alliages Heuslers	<b>7</b>
<b>I.2</b>	Représentation schématique des structures de l'alliage Heusler type $X_2YZ$ a) $L2_1$ b) B2 c) A2	<b>9</b>
<b>I.3</b>	Représentation schématique de la structure $C1_b$ du semi Heusler type XYZ	<b>10</b>
<b>I.4</b>	Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb	<b>10</b>
<b>I.5</b>	Illustration schématique de la structure électronique des matériaux a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant	<b>11</b>
<b>I.6</b>	Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering	<b>12</b>
<b>I.7</b>	Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique	<b>14</b>
<b>I.8</b>	Position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio	<b>14</b>
<b>I.9</b>	Calcul ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb	<b>19</b>
<b>II.1</b>	Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham	<b>42</b>
<b>II.2</b>	Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).	<b>47</b>
<b>II.3</b>	Organigramme du code WIEN2k	<b>54</b>
<b>II.4</b>	Structure cristallographique du PdRuZrGe	<b>56</b>
<b>II.5</b>	Structure cristallographique du PdRuGe	<b>57</b>
<b>II.6</b>	Structure cristallographique du PdZrGe	<b>58</b>
<b>II.7</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdRuZrGe	<b>60</b>
<b>II.8</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdRuGe	<b>60</b>
<b>II.9</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdZrGe	<b>61</b>

<b>II.10</b>	Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi	<b>62</b>
<b>II.11</b>	Première zone de Brillouin d'un réseau cfc	<b>63</b>
<b>II.12</b>	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose PdRuZrGe	<b>65</b>
<b>II.13</b>	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose PdRuGe	<b>66</b>
<b>II.14</b>	Structure de bandes électroniques des spins majoritaires(Up) et spins minoritaires (Down) du compose PdZrGe	<b>67</b>
<b>II.15</b>	Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdRuZrGe	<b>69</b>
<b>II.16</b>	Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdRuGe	<b>72</b>
<b>II.17</b>	Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdZrGe	<b>73</b>
<b>III.1</b>	Variation du volume en fonction de la pression à différentes températures	<b>86</b>
<b>III.2</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions	<b>87</b>
<b>III.3</b>	Variation du module de compression en fonction de la température à différentes pressions	<b>91</b>
<b>III.4</b>	Variation de la capacité thermique $C_p$ en fonction de la température à différentes pressions	<b>92</b>
<b>III.5</b>	Variation de la capacité thermique $C_v$ en fonction de la température à différentes pressions	<b>93</b>
<b>III.6</b>	Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions	<b>95</b>
<b>III.7</b>	Variation du coefficient de Gruneisen en fonction de la pression à différentes températures	<b>98</b>
<b>III.8</b>	Variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pressions	<b>99</b>
<b>IV.1</b>	Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température	<b>112</b>
<b>IV.2</b>	Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température	<b>114</b>
<b>IV.3</b>	Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température	<b>115</b>
<b>IV.4</b>	Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température	<b>117</b>

# **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>II.1</b>	Rayons des sphères Muffin-tin ( $R_{MT}$ ) en u.a	<b>55</b>
<b>II.2</b>	Positions atomiques	<b>56</b>
<b>II.3</b>	Propriétés structurales des alliages PdRuZrGe, PdRuFGe et PdZrGe obtenus par l'approximation GGA.	<b>59</b>
<b>II.4</b>	Valeurs des enthalpies de formation ( $\Delta H_{form}$ )	<b>61</b>

# ***INTRODUCTION GENERALE***

Les Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [1]. En 1983, De Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère de la demi-métallicité chez le demi-Heusler  $\text{NiMnSb}$ . Dans ce type de matériau, la structure de bande est celle d'un métal pour une direction de spin et celle d'un semi-conducteur pour l'autre direction. La polarisation de spin est de l'ordre de 100% au niveau de Fermi  $E_F$  [2]. Depuis ces découvertes et grâce aux progrès enregistrés dans la croissance d'hétérostructures par épitaxie et la compréhension de la physique des solides, les composés demi-Heuslers ont suscité un intérêt considérable à la fois théorique et expérimental en raison de leurs propriétés physiques ambitieuses qui leur permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3], thermodynamiques [4], thermoélectriques [5] et optoélectroniques [6]. Les demi-Heuslers de formule chimique  $\text{XYZ}$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z désigne un élément de la colonne III-V, cristallisent dans la structure  $\text{MgAgAs}$  avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence.

Actuellement, les méthodes de simulation ont donné une nouvelle dimension à l'investigation scientifique pour de nombreux phénomènes physiques ou chimiques. Les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés des systèmes complexes, elles ont pu remplacer des expériences très coûteuses ou très

dangereuses. Ces nouvelles méthodes de calculs reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, théorie qui a connue une grande réussite dans le domaine de la prédiction des propriétés structurales, magnétiques, électroniques, thermoélectriques, thermodynamiques et optiques.

Afin d'estimer le degré du désordre dans les matériaux et pour connaître leurs aptitudes au stockage de la chaleur ainsi que leurs degré de dureté ou de rigidité et aussi pour prédire de nouveaux matériaux, une étude thermodynamique est jugée très utile pour répondre à ce genre de questionnement [7-9].

En raison des problèmes actuels de crise énergétique et de pollution de l'environnement, les activités d'investigations dans la recherche de matériaux thermoélectriques nouveaux se développent rapidement ces dernières années. Les alliages demi-Heuslers tel que CoTiSb, FeVSb, NiTiSn, NiZrSn montrent de grandes performances thermoélectriques en raison de leurs atoxicités et leurs stabilités même à des températures élevées dans l'air [10]. Ils permettent une récupération de la chaleur résiduelle qui par la suite sera utilisé pour améliorer l'efficacité énergétique de tout processus générateur de chaleur [11]. Il a été montré que les demi-Heuslers à dix-huit électrons de valence dans la cellule primitive caractérisés par un gap étroit au niveau de l'énergie de Fermi sont des semi-conducteurs non-magnétiques prometteurs pour des applications thermoélectriques [12-13].

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de trois alliages de type demi-Heusler. Nous allons investiguer en premier lieu sur l'effet de la présence de deux métaux de transition (Ru et Zr) en même temps dans le composé demi-Heusler quaternaire à base de palladium (PdRuZrGe). En second lieu nous allons étudier l'effet de la présence du Ru et du Zr séparément dans deux composés demi-Heusler ternaires à base

de palladium (PdRuGe et PdZrGe) toute en conservant le même élément de la quatrième colonne à savoir le Germanium.

Cette recherche s'articule autour de quatre chapitres.

- **Le premier chapitre**, débute par la présentation des propriétés générales des systèmes étudiés à savoir les demi-Heuslers suivi par une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette classe de matériaux.
- Le détail du formalisme de calcul des propriétés structurales et électroniques basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les résultats de l'optimisation, de la structure de bande et de la densité d'état sont donnés au **deuxième chapitre**.
- **Le troisième chapitre** consacré aux propriétés thermodynamiques débute par la présentation de la méthode de calcul basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye, implémenté dans le pseudo-code Gibbs et sera suivi par une présentation des différents résultats fonction de la température et de la pression.
- **Le quatrième chapitre** consacré aux propriétés thermoélectriques donnera d'abord une introduction sur la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques et sera suivi par la description du modèle de calcul basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap. Les résultats de la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck ainsi que le facteur de mérite seront exposés.

**Références bibliographiques**

- [1] F.Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5: 220 (1903).
- [2] C.T.Tanaka, J.Nowak and J.S.Moodera, J.Appl. Phys. 81, 8 (1997).
- [3] I.Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39: 765 (2006).
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn 23: 75 (2010).
- [5] Lihong Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials, Materials Research Bulletin, 76 : 107-112 (2016).
- [6] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, Phys. Rev. B81, 075208 (2010).
- [7] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, Chemistry & chemical reactivity, 7<sup>th</sup> Edn.,Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [8] A.Y. Liu, R.M.Wentzcovich and M.L.Cohen, Phys Rev B**38**, 9483-9489 (1988).
- [9] C.Sung and M.Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996).
- [10]C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, G.P.Meisner, Phys. Rev. B 59: 8615 (1999).
- [11]D.M.Rowe, Thermoelectrics and its Energy Harvesting, Boca Raton ed., CRC Press, (2012).
- [12]B.R.K. Nanda, I. Dasgupta, J. Phys. Condens. Matter 15: 7307 (2003).
- [13]D.Jung, H.J. Koo, M.H. Whangbo, J. Mol Struct.: Theochem. 527: 113-119 (2000).

# **CHAPITRE I**

## **LES ALLIAGES HEUSLER**

<b>I.1 Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2 Généralités sur les alliages Heusler</b> .....	<b>5</b>
I.2.1 Heusler complet .....	<b>5</b>
I.2.2 Semi-Heusler.....	<b>6</b>
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler .....	<b>8</b>
I.2.4 Procédés de synthèse des Heusler .....	<b>11</b>
I.2.5 Application des Heusler .....	<b>12</b>
<b>I.3 Etat de l'art</b> .....	<b>13</b>
I.3.1 Demi-métallicité des alliages Heusler .....	<b>13</b>
I.3.2 Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler .....	<b>15</b>
I.3.3 Le magnétisme et les alliages Heusler .....	<b>16</b>
I.3.4 La spintronique et les alliages Heusler .....	<b>18</b>
I.3.5 Les alliages Heuslers et la thermodynamique .....	<b>20</b>
I.3.6 Les alliages Heuslers et la thermoélectricité .....	<b>21</b>
<b>I.4 Motivation du travail de thèse</b> .....	<b>23</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>24</b>

## **I.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous donnons en un premier temps une description générale sur la classe exceptionnelle des matériaux étudiés dans cette thèse à savoir les Heusler. En suite nous présentons une synthèse de travaux remarquables effectués jusqu'à présent sur cette catégorie de matériaux. Nous terminons le chapitre par la motivation du présent travail.

## **I.2 Généralités sur les alliages Heusler**

Les alliages Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres de type ferromagnétique. En étudiant l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnSb}$ , Friedrich Heusler [1] a découvert en 1903 cette classe de matériaux. La particularité de cette découverte vient du fait que trois éléments non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. Par la suite il a été montré en 1963 que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique est l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage [2]. Aussi, il a été prouvé que les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme. En fonction de leur composition chimique, les alliages Heusler sont classés en deux familles : les **Heusler complet** et les **semi-Heusler**. Ce groupe de matériau contient à peu près 3000 composés identifiés. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement d'un métal, semi-métal, semi-conducteur, supraconducteur,.....

### **I.2.1 Heusler complet**

Les Heusler complet ou Full-Heusler ont une formule chimique de la forme  $\text{X}_2\text{Y Z}$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe III, IV ou V (**figure I.1**). Dans certains cas, Y est remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux. L'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V est placé à la fin [3-4]. L'ordre de l'emplacement des

éléments qui constituent le composé Heusler peut changer en fonction du degré d'électropositivité, exemple  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  et  $\text{YPd}_2\text{Sb}$  [5]. L'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA).

**I.2.2 Semi-Heusler**

Les alliages Heuslers complet ont pour formule générale  $\text{X}_2\text{YZ}$  avec un groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ . Quand un des atomes X est remplacé par un autre élément nous pouvons obtenir un alliage semi-Heusler quaternaire de type  $\text{XX}'\text{YZ}$  avec le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ . La structure prototype d'alliage semi Heusler quaternaire est celle du composé  $\text{LiMgPdSn}$ . Aussi si la position X' reste vacante la structure est de type  $\text{XYZ}$  ce qui représente un semi Heusler ternaire. Les semi Heusler cristallisent dans une structure cubique à face centrée.

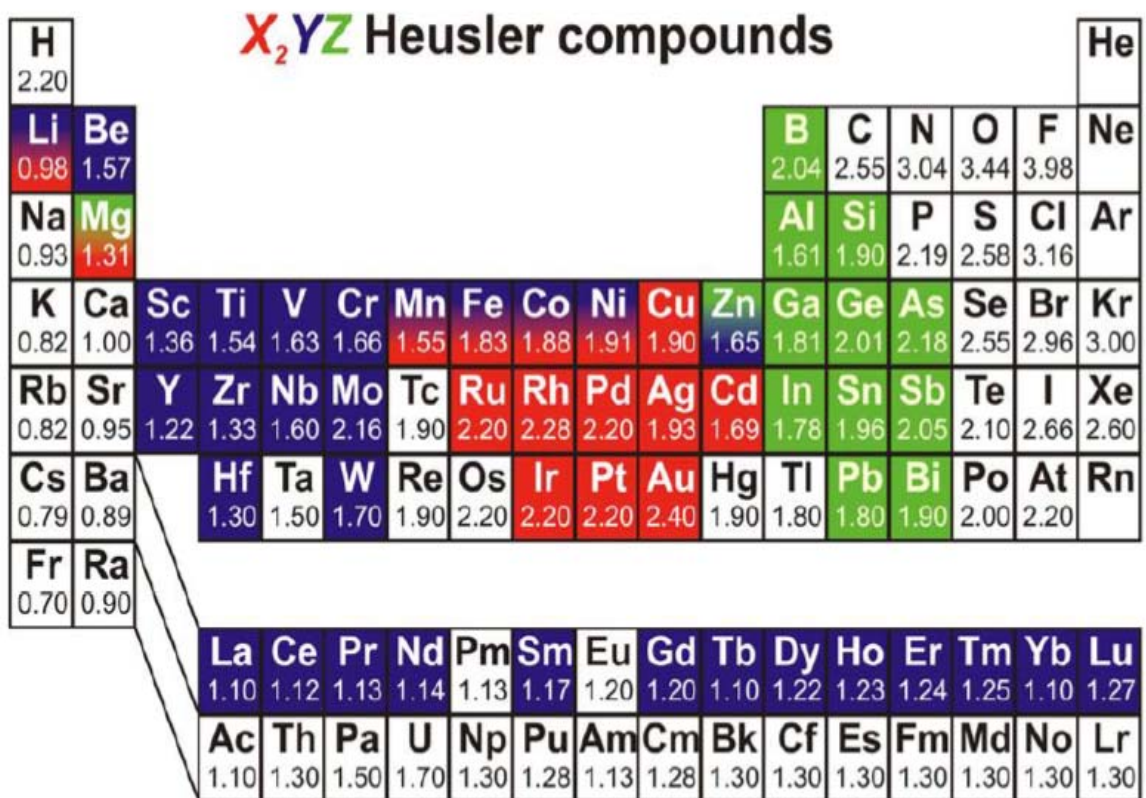


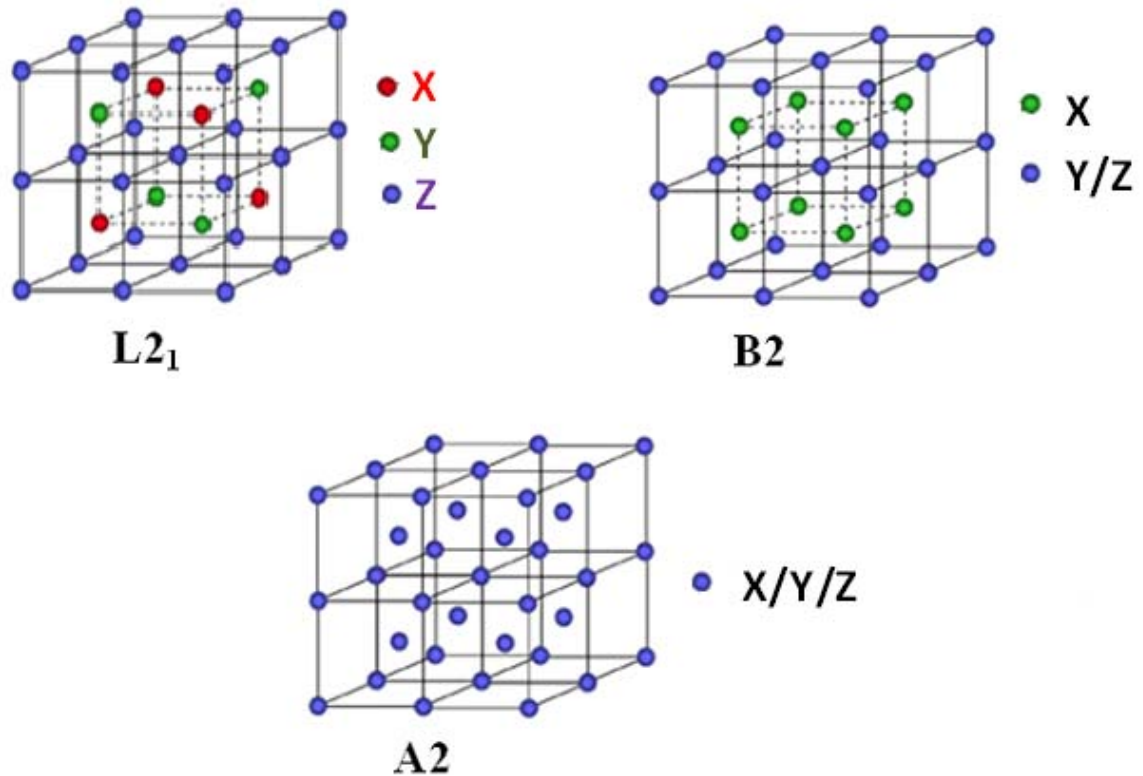
Figure I.1 : Répartition des éléments composants les alliages Heuslers [6]

Ces alliages peuvent être admis comme des composés constitués de deux parties : les atomes X et Y ont un caractère cationique différent, tandis que l'atome Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. L'absence d'une partie des atomes Y (phases d'Heusler :  $X_2YZ$ ), remplacée par un sous-réseau ordonné de lacunes [7] permet d'obtenir des propriétés semi-conductrices, voir semi-métalliques. Ces composés présentent ainsi des facteurs de puissance ( $S^2\sigma$ ) relativement élevés, à la fois en type n et en type p. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou dopages possibles permet de moduler les propriétés structurales, thermodynamiques, thermoélectriques et autres.

### I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler

Les composés full Heusler ( $X_2YZ$ ) commandés avec la stœchiométrie 2: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec le prototype  $Cu_2MnAl$  ( $L2_1$ ) qui appartient au groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (225) [8]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés (les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins). Si l'atome Y est plus électronégatif que l'atome X, le composé se cristallise dans la structure prototype  $AgLi_2Sb$  qui appartient au groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  (216) [9].

Lorsque les atomes Y et Z sont localisés de manière aléatoire, la structure cristalline  $L2_1$  de phase complètement ordonnée passe à la phase B2 partiellement désordonnée. Les sites Y et Z sont peuplés aléatoirement avec des atomes Y et Z ce qui donne une structure semblable à celle du CsCl. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée **figure I. 2**. Il a été rapporté en 2004 par l'équipe d'A.J. Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin ce qui va se répercuter sur les propriétés des composés.



**Figure I.2:** Représentation schématique de la structure  $L2_1$ , B2 et A2 pour l'alliage Heusler type  $X_2YZ$

Les alliages semi Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stœchiométrie 1: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique avec le prototype MgAgAs ( $C1_b$ , groupe spatial  $F\bar{4}3m$  (216)) qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blend et la structure de type rock salt (**figure I.3**). La structure semi Heusler est constituée de trois sous-réseaux cfc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [10]: Type (I) X(0,0,0), Y(1/2,1/2,1/2), Z(1/4,1/4,1/4), Type (II) X(1/2,1/2,1/2), Y(1/4,1/4,1/4), Z(0,0,0) et Type (III) X(1/4,1/4,1/4), Y(0,0,0), Z(1/2,1/2,1/2). La position (3/4,3/4,3/4) est vacante pour ce type de composés. Les semi Heusler quaternaires de formule chimique  $XX'YZ$  cristallisent dans la structure prototype du LiMgPdSb [11] de groupe spatial  $F\bar{4}3m$  (**figure I.4**). Au sein de la structure cubique, les éléments X, X', Y et Z peuvent être arrangés selon trois différents types: Type (I)

$X(0,0,0)$ ,  $X'(1/4,1/4,1/4)$ ,  $Y(1/2,1/2,1/2)$ ,  $Z(3/4,3/4,3/4)$ , Type (II)  $X(1/2,1/2,1/2)$ ,  $X'(0,0,0)$ ,  $Y(1/4,1/4,1/4)$ ,  $Z(3/4,3/4,3/4)$  et Type (III)  $X(0,0,0)$ ,  $X'(1/2,1/2,1/2)$ ,  $Y(1/4,1/4,1/4)$ ,  $Z(3/4,3/4,3/4)$ .

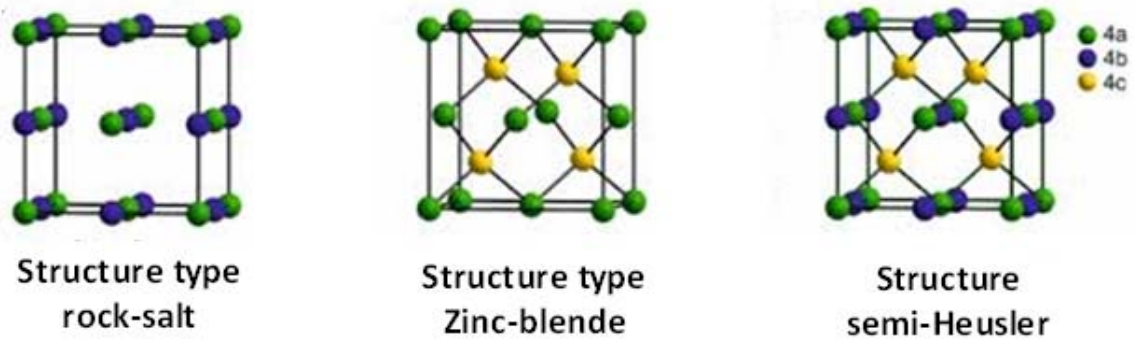


Figure I.3 Représentation schématique de la structure  $C1_b$  du semi Heusler type XYZ

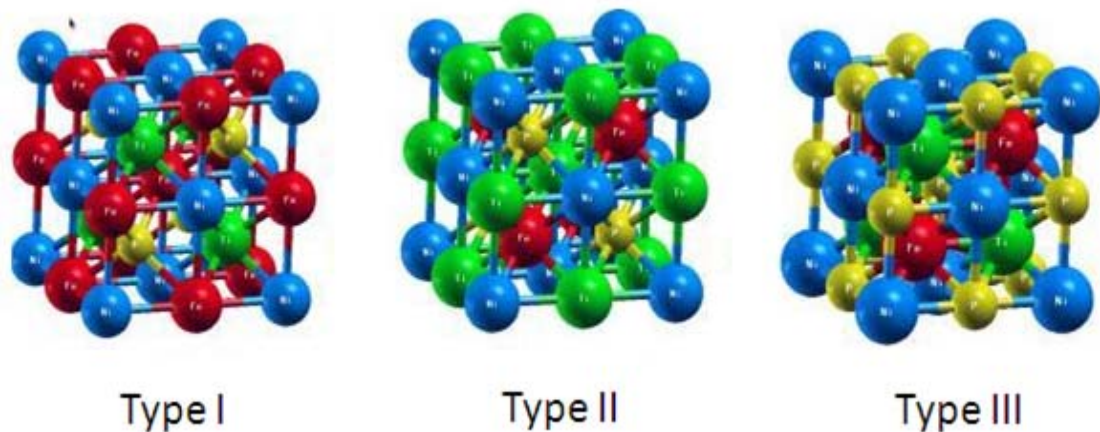
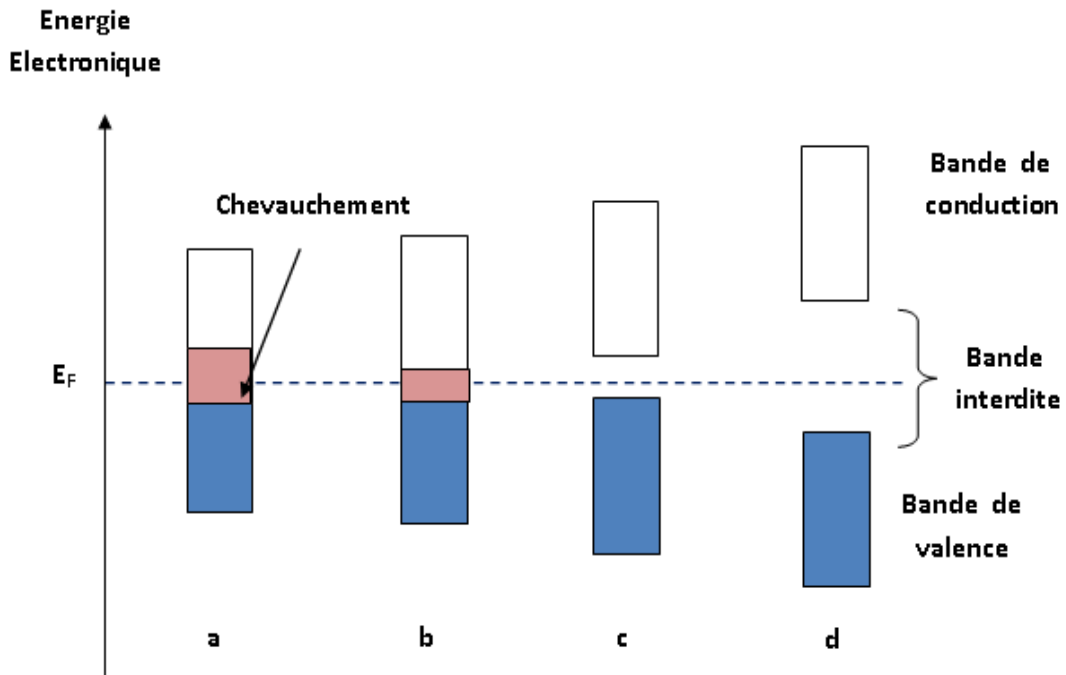


Figure I. 4 Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb

Les caractéristiques des composés XYZ dépendent fortement du nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ). En 1970, Jeitschko a constaté [12] que les électrons de valence déterminent la structure de bande et par conséquent ils sont responsables des propriétés physiques de ces types de composés. Les composés avec  $N_v = 21$  ou  $22$  tel que le NiMnSb ont été considérés comme des semi-métaux ferromagnétiques [13] alors que les composés avec  $N_v = 20$  ne sont pas stables en raison de la localisation du niveau de Fermi aux états de la

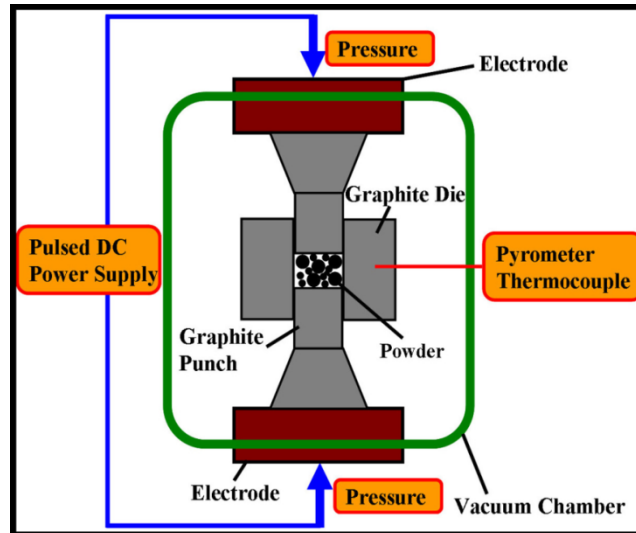
région anti-liante [14]. Les composés avec  $N_v = 18$  ont été considérés comme semi-métalliques ou semi-conducteurs extraordinairement stables. Une illustration schématique de la structure de bande des différents groupes est donnée par la figure I.5.



**Figure I.5.** Illustration schématique de la structure électronique des matériaux  
 a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant

#### I.2.4 Procédés de synthèse des Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heuslers sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [15] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nano-poudres sont enfermées dans un container de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (Figure I.6).



**Figure I.6** Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering

Cette méthode permet de fritter très rapidement les matériaux sans pour autant faire grossir significativement la taille de grain. On peut ainsi conserver une microstructure ou une nanostructure souhaitée après le frittage. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [16].

### I.2.5 Application des alliages Heusler

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie. Parmi ces propriétés qui ont contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages, on note le caractère semi-métallique [17] et la température de Curie élevée [18]. Ils présentent un ferromagnétisme semi-métallique (Half Metallic Ferromagnetism) et un gap énergétique dans une direction de spin au niveau de Fermi alors que l'autre direction est fortement métallique. Ceci résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) ainsi que d'autres dispositifs dont le fonctionnement dépend du spin comme les jonctions tunnel

magnétiques [19]. Aussi, leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [20]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [21], la supraconductivité [22], la mémoire à forme magnétique [23].

### I.3 Etat de l'art

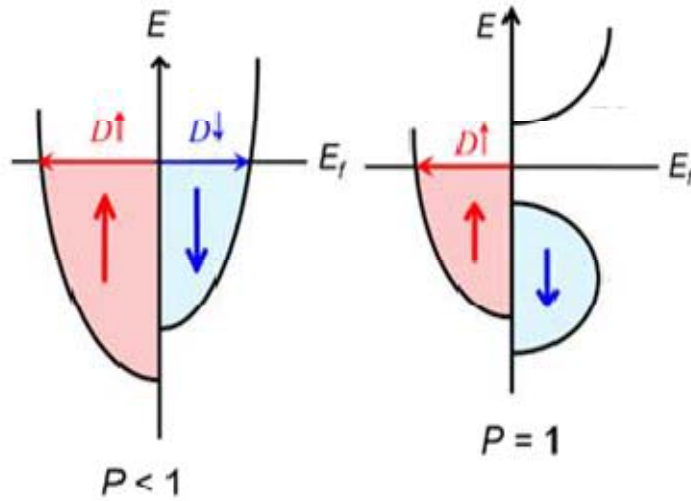
#### I.3.1 Demi-métallicité des alliages Heusler

Le terme de demi-métallicité a été introduit pour la première fois par Groot et al [24], en s'intéressant au calcul de la structure de bande d'alliages demi-Heusler NiMnSb. Les matériaux ferromagnétiques conventionnels présentent une densité d'états électronique ( $N(E_F)$ ) au niveau de Fermi pour les électrons de spin majoritaires (up:  $N_{\uparrow}(E_F)$ ) et de spin minoritaires (down:  $N_{\downarrow}(E_F)$ ). Nous pouvons définir la polarisation  $P$  en spin, qui mesure l'asymétrie en spin, par l'expression [25] :

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

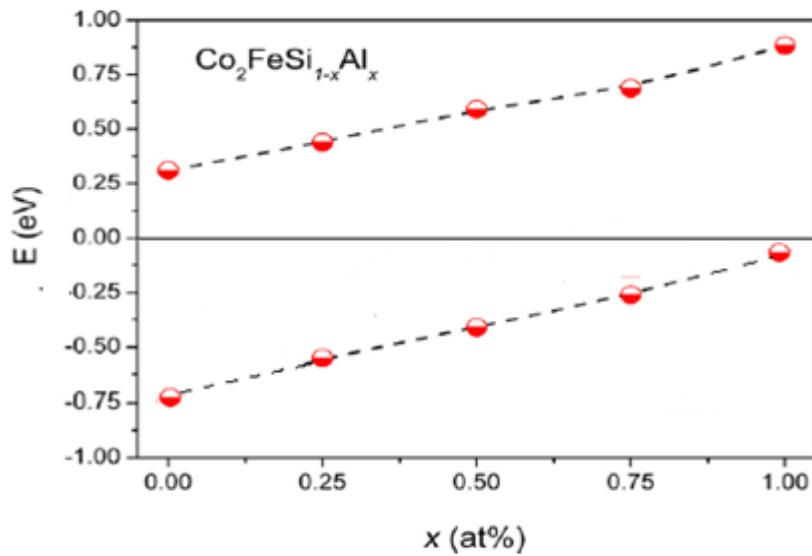
Les matériaux semi-métalliques montrent des propriétés de conduction complètement différentes entre spins minoritaires et spins majoritaires. Ils présentent ainsi une propriété métallique pour une direction de spin (densité d'état non-nulle au niveau de Fermi) et une propriété semi-conductrice ou même isolante pour l'autre direction de spin et par conséquent un taux de polarisation en spin de 100% (**Figure I.7**). Après la synthèse des alliages Heusler à base de cobalt, dans les années 70, la demi-métallicité est rapportée sur

les couches de  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler [26], de  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  et de  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  par Ishida [27] et de  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  [28] par K. Inomata.



**Figure I.7:** Structure de bande pour un matériau (a) ferromagnétique conventionnel et (b) semi-métallique

Xu et al. [29] ont étudié la demi-métallicité de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  sous forme de massif et de couche mince, respectivement et ont montré que la demi-métallicité s’atténue avec la réduction de taille qui est associée au désordre chimique.



**Figure I.8** Position de la largeur de la bande interdite minoritaire calculée par simulations ab-initio

Les alliages Heusler sont généralement connus sous la forme de composés ternaires mais ils peuvent aussi être sous forme quaternaire tel que le  $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{Al}, \text{Si})$  et  $\text{Co}_2(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}$  [30]. Gercsi et al. [31] ont étudié l'alliage quaternaire  $\text{Co}_2\text{FeSi}_{1-x}\text{Al}_x$  et ont montré que la largeur de la bande interdite (gap) de spin minoritaire diminue avec l'addition de l'Al comme illustré sur la **figure I.8**. Plusieurs études effectuées jusqu'à présent sur des composés ternaires semi-Heusler ont montré que les alliages possédant 18 électrons de valences sont des semi-conducteurs et présentent d'excellentes propriétés thermoélectriques (cas des  $\text{CoTiSb}$ ,  $\text{NiTiSn}$ ), ou des demi-métaux (cas du  $\text{CoNbSn}$ ). Aussi, des recherches ont été réalisées pour déterminer le caractère demi métallique dans les alliages semi Heusler quaternaires. Alijani et al. [32] concluent que les composés  $\text{NiFeMnGa}$  et  $\text{NiCoMnGa}$  sont des demi-métaux ferromagnétiques et le  $\text{CuCoMnGa}$  revêt le caractère métallique ferromagnétique. Gökoğlu [33] a prédit que  $\text{NiCoCrGa}$  était un demi-métal typique avec une polarisation de spin très élevée de 0,96. En conclusion à cette partie, la plupart des alliages semi Heusler qu'ils soient ternaires ou quaternaires sont prédits semi-métalliques et leur moment magnétique total est relié au nombre d'électrons de valence  $N_v$  suivant la loi de Slater-Pauling :  $M_{\text{tot}} = (N_v - 18) \mu_B$  [34]. Ce caractère semi-métallique prédit numériquement n'est pas toujours confirmé expérimentalement, de nombreux effets physiques tels que le désordre chimique [35], les fluctuations thermiques de spin [36], le couplage spin-orbite [37] peuvent être liés à cette divergence de résultats.

### I.3.2 Effets du désordre atomique sur les propriétés des alliages Heusler

La présence d'un désordre structural dans les alliages Heusler peut sensiblement influencer la structure électronique de ces composés incluant une possibilité de destruction complète de la bande interdite. Cet effet négatif se traduit par de nouveaux états de spins minoritaires au niveau de Fermi provenant de l'imperfection du réseau cristallin [38-40]. Ces effets peuvent être les anti-sites des atomes qui se trouvent à un noeud du réseau et qui affectent

la régularité chimique du cristal ou bien l'inter-échange des atomes entre les différents sous-réseaux [41-42]. Des expériences ont permis de détecter la présence récurrente de désordre chimique sur des échantillons d'alliage Heusler. Les défauts sur ces échantillons sont principalement des permutations entre atomes menant à une phase partiellement désordonnée. Cette constatation confirme l'idée que le désordre pourrait être responsable des différences entre propriétés magnétiques mesurées expérimentalement et propriétés magnétiques trouvées via les calculs ab-initio. Miura et al, montrent en 2004 que le désordre entre atomes de Co et atomes de Cr dans l'Heusler  $\text{Co}_2\text{CrAl}$  conduit à une réduction de la polarisation en spin au niveau de Fermi, alors qu'un désordre entre atomes de Cr et d'Al ne produit pas de variations notables de la polarisation [43]. L'effet théorique de la présence de 2.5% puis de 10% de lacunes, calculé indépendamment pour chaque site atomique, sur les propriétés magnétiques statiques des alliages d'Heusler semi-métalliques  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ ,  $\text{Co}_2\text{CrSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnAl}$  et  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  a été étudié [44]. Dans la plupart des cas et quel que soit le site atomique considéré, l'effet de 2.5% de lacunes sur la bande interdite des électrons de spin minoritaire et sur les moments magnétiques est pratiquement négligeable. Par contre, avec un taux de 10% de lacunes, une forte réduction de la bande interdite des électrons de spin minoritaire est observée s'il s'agit de lacunes de Co. L'effet de 10% de lacunes provoque aussi une réduction du moment magnétique de spin. En conclusion, l'effet du désordre ou d'un dopage est dans la plus part des cas responsable de la modification de la structure cristalline et du Gap, ce qui va se répercuter sur les propriétés électroniques (demi-métallicité,...), magnétiques (taux de polarisation en spin,..) et thermoélectriques (facteur de Mérite,...).

### **I.3.3 Le magnétisme et les alliages Heusler**

Le magnétisme résulte d'un ensemble des moments magnétiques de spins couplés entre eux par des interactions d'échange, lorsque l'énergie d'échange est supérieure à

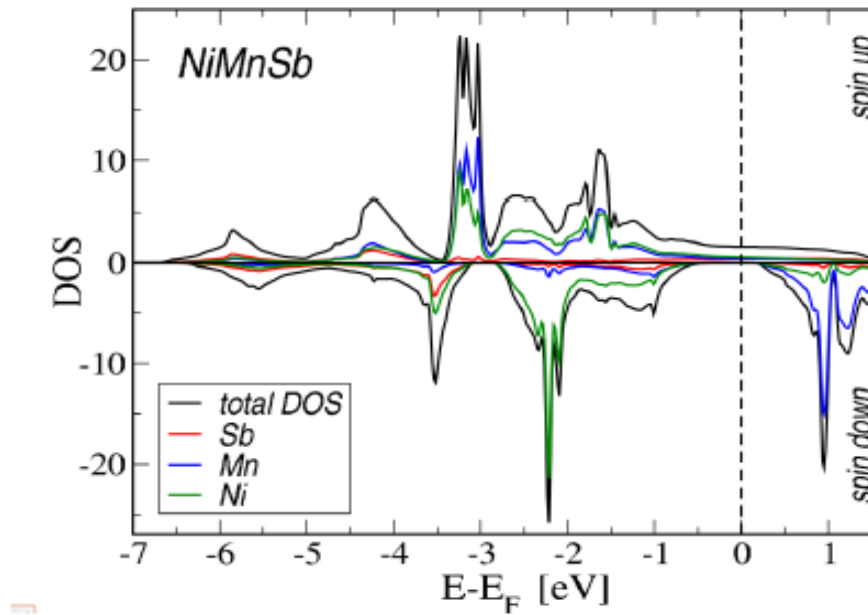
l'activation thermique et selon son signe, on observe un ordre ferromagnétique, antiferromagnétique ou ferrimagnétique. La majorité des composés full Heusler présentent un caractère ferromagnétique tandis que certains d'autres présentent un caractère antiferromagnétique. En 1903, Heusler annonçait la découverte d'un matériau ferromagnétique à température ambiante formé à partir des éléments, Cu, Mn et Al qui ne montrent aucun magnétisme à température ambiante. Plus tard, le ferromagnétisme a été trouvé dans d'autres composés formés à partir de Cu et Mn mais avec plusieurs autres éléments  $Z = \text{Sb}; \text{Bi}; \text{Sn}$ . Aujourd'hui, cela ne semble peut-être pas surprenant d'autant plus que les concepts d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme ont été introduits par Louis Néel dans les années 1930-1940 [45-46]. Des recherches sur les phases Heusler des alliages  $X_2\text{MnZ}$ , où  $X = \text{Ni}; \text{Pd}; \text{Au}$  et  $Z = \text{Al}; \text{Si}; \text{Ga}; \text{Ge}; \text{In}; \text{Sn}; \text{Sb}$ , ont été menées avec un accent particulier sur leurs ordres chimiques, magnétiques et de transition qui peut être induit par la composition, la température ou la pression [47-48].

Webster et ses collaborateurs ont été les premiers à explorer les propriétés magnétiques des composés  $\text{Co}_2\text{MnZ}$ , qui étaient très différents des Heuslers précédemment étudiés, car ils incorporent des éléments autres que Mn qui portent un important moment magnétique local [49]. Les composés Heusler à base de  $\text{Co}_2$  ont fait l'objet d'une attention particulière dans le contexte du ferromagnétisme semi-métallique (HMF). Les ferromagnétiques semi-métalliques, présentent un comportement métallique dans un canal de spin et un comportement isolant dans l'autre et présentent donc un grand intérêt car ils devraient intrinsèquement avoir des états électroniques polarisés en spin à l'énergie de Fermi [50]. Le premier Heusler HMF a été réalisé par de Groot et al., pour le cas du NiMnSb [51]. De tels matériaux ont un grand intérêt pour les applications spintroniques, tel que leurs utilisations en tant qu'électrodes magnétiques dans des jonctions tunnel magnétiques. La jonction tunnel magnétique est composée de deux électrodes magnétiques séparées par une

fine barrière tunnel. Le courant traversant la barrière du tunnel d'une électrode à l'autre dépend de la configuration magnétique des électrodes. Lorsque les électrodes sont alignées parallèlement l'une à l'autre, le courant peut se produire mais lorsque les moments des deux électrodes sont alignés d'une manière antiparallèles, le courant tunnel sera réduit et dans le cas des HMF, devrait aller à zéro. Le composé NiMnSb est un demi-Heusler "ferromagnétiques semi-métalliques", a 22 électrons de valence. Il se comporte comme un semi-conducteur uniquement dans une direction de spin, dans l'autre direction il est métallique. Ce composé a quatre électrons en excès par rapport aux Heusler semi-conducteurs qui ont un nombre d'électrons de valence  $N_V = 18$ . Fait intéressant, ces électrons en excès remplissent une direction de spin et forment ainsi un moment magnétique de spin. De cette manière, ce composé suit la règle de Slater-Pauling selon laquelle  $M_{\text{spin}} = N_V - 18$ .

#### I.3.4 La spintronique et les alliages Heusler

La spintronique ou l'électronique de spin est une discipline issue de la rencontre de l'électronique et du magnétisme, elle a vu le jour en 1988 grâce à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR). Les applications de l'électronique de spin nécessitent des matériaux combinant des propriétés magnétiques et des propriétés de transport électronique [52]. L'intérêt majeur de certains alliages Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante (**Figure I.9**). L'alliage Heusler semi-métallique  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique car il combine une température de Curie élevée (905 K) et un moment magnétique élevé  $5\mu_B$  [53].



**Figure I.9** Calculs ab initio des densités d'états (DOS) de NiMnSb [54]

Ishikawa et al [55] et Hakamata et al [56] ont fabriqué des jonctions tunnel épitaxiales à base de  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  et ont trouvé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de 185% à 4,2 K et 83% à température ambiante. Expérimentalement, la méthode permettant de mesurer directement la polarisation en spin est la photoémission résolue en spin. Wang et al ont observé moins de 10 % de polarisation en spin sur  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [57]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en modifiant la stœchiométrie du composé [58]. Tout en gardant l'équivalent de quatre entités chimiques par formule, ils se sont aperçus qu'en augmentant la concentration en Mn et en diminuant le Si, la polarisation augmentait et restait positive. A l'inverse en diminuant le Mn et en augmentant le Si, la valeur de la polarisation augmente également mais devient négative. En 2014, Jourdan et al ont observé une polarisation au niveau de Fermi de  $93 \pm 7 \%$  sur  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [59], actuellement c'est la valeur mesurée la plus élevée.

### I.3.5 Les alliages Heuslers et la thermodynamique

Les alliages Heusler sont des intermétalliques avec de nombreuses propriétés prometteuses telles que la polarisation de spin et l'effet de mémoire de forme magnétique. Une meilleure compréhension de leurs propriétés thermodynamiques facilite la conception et le développement de nouveaux dispositifs. Marcel Gueltig et ses collaborateurs [60] ont étudié thermodynamiquement les alliages demi-Heusler ternaires NiMnX et quaternaires NiCoMnX ou (X = Ga, In, Sn, ...). Ils ont constaté des transformations de phase multiferroïques avec de grands changements abrupts dans les paramètres de réseau de plusieurs pour cent, ainsi que des changements brusques dans l'ordre ferromagnétique près des températures de transition. Ils concluent que ces demi-Heusler permettent une nouvelle génération de générateurs thermomagnétiques qui convertissent la chaleur en électricité dans une petite différence de température inférieure à 5 K. A. Bouabça et al [61] ont investigué thermodynamiquement les alliages demi-Heusler quaternaires qui ne comporte aucun élément de transition. Ils concluent que les composés CsSrCZ (Z = Si, Ge, Sn, P, As et Sb) présentent une capacité calorifique  $C_V$  proche de la limite de Dulong-Petit, caractéristique commune à tous les solides portés à hautes températures. Dans son sujet de thèse Yin Ming [62] a déterminé pour les composés Heusler  $X_2YZ$  (X = Co, Fe, Ni, Pd, Rh, Ru, Y = Co, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Ti, V, Zr, Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn) et des composés demi-Heusler  $XYSn$  (X = Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Y = Hf, Mn, Ti, Zr) les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques de la température ambiante à 1500K, par l'utilisation d'une calorimétrie à réaction directe à haute température. Les enthalpies standards de formation mesurées ont été comparées à celles prédites à partir des calculs ab initio et du modèle semi-empirique de Miedema. La calorimétrie différentielle à balayage a été utilisée pour déterminer les points de fusion et les températures de transformation de phase. Les relations de phase ont été étudiées en utilisant la microscopie électronique à

balayage avec un spectromètre à dispersion d'énergie. Ils ont relié la variation de l'enthalpie standard de formation à la classification périodique des éléments. Pour prédire le comportement de l'alliage Heusler  $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$  à la conversion directe de la chaleur en électricité pour un régime de faible différence de température (10-100 K). Yintao Song et al [63] ont étudié thermodynamiquement la transformation de la phase non ferromagnétique à la phase ferromagnétique. Cette recherche basée sur la fonction d'énergie libre de Gibbs associé aux mesures magnétiques et calorimétriques relative au comportement magnétique et de la transformation de la phase martensitique. Ils ont reliés l'énergie libre à la cristallographie de la transformation de la phase martensitique. Plusieurs études thermodynamiques basées sur l'approximation quasi-harmonique de Debye ont été faites jusqu'à présent et qui avait comme objectif la détermination avec précision de la chaleur de formation, la capacité thermique, les points de fusion, les équilibres de phase et les paramètres de maille. Leurs résultats thermodynamiques obtenues ont été par conséquent confrontés aux valeurs expérimentales et aux modèles mathématiques, en cas de leurs convergences ils seront par la suite incorporés dans le code Gibbs basé sur la méthode ab initio afin de prédire les équilibres de phase.

### **I.3.6 Les alliages Heuslers et la thermoélectricité**

La performance d'un matériau thermoélectrique est généralement qualifiée par une figure de mérite  $ZT$ , qui met en relation trois propriétés thermoélectriques fondamentales à savoir: la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Pour un composé comme le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , sa valeur peut varier entre 0.2 et 1.5 selon la température et le dopage [64], alors que la demande actuelle requiert un coefficient qui s'approche de 2. Certains chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité croient qu'un coefficient  $ZT$  rejoignant une valeur rapprochée de 3 sera plausiblement atteignable dans le futur [65]. Les alliages demi-Heuslers sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de

leurs stabilités à haute température, de leurs faibles résistivités électriques et de leurs forts pouvoirs thermoélectriques. Cependant, le facteur de mérite  $ZT$  est limité par la grande conductivité thermique qui est de l'ordre de  $10 \text{ W/K.m}$  à température ambiante [66-67]. De nombreux efforts sont consentis ces dernières années sur les alliages demi-Heuslers dans le sens d'abaisser leurs conductivités thermiques tout en préservant les propriétés électroniques exceptionnelles. Des travaux de recherche sur les demi-Heuslers [68-70] ont montré que des composés semi conducteurs à faible gap voient leurs propriétés thermoélectriques améliorées par l'utilisation de dopants tels que Sb pour  $\text{MNiSn}$  et Sn pour  $\text{MCoSb}$ . En outre, la conductivité thermique élevée peut être considérablement réduite en utilisant une substitution isoélectronique sur le site M avec Ti, Zr et Hf. La diffusion des défauts de masse réduit efficacement la conductivité thermique ( $\sim 4\text{-}5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à température ambiante), tout en préservant de bonnes propriétés électroniques [71]. En 2014, K.Kirievsky et al. [72] dans un travail intitulé "An ab initio study of the thermoelectric enhancement potential in nano-grained  $\text{TiNiSn}$ ", montre que le demi-Heusler  $\text{TiNiSn}$  présente un potentiel thermoélectrique élevé pour des applications de production d'énergie pratiques et renouvelables. Leurs principal défi été d'augmenter l'efficacité thermoélectrique de l'alliage par une réduction de la valeur de la conductivité thermique du réseau sans affecter les propriétés de transport électronique. Ils ont montré que l'augmentation de la fraction Ni dans le composé intermétallique  $\text{TiNiSn}$  via la formation de nanoparticules métalliques  $\text{TiNi}_2\text{Sn}$  réduit la conductivité thermique, en d'autre terme la structure nanométrique du matériau influe sur la valeur de l'efficacité thermoélectrique. Par la suite, L. Shanming et al [73] ont synthétisé par une réaction entre le Bi et la phase intermédiaire  $\text{YNi}$  l'alliage demi-Heusler  $\text{YNiBi}$ . Les propriétés thermoélectriques mesurées ont données un facteur de puissance modéré de  $13,3\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  atteint à 485 K et une conductivité thermique du réseau relativement faible. Une

contribution bipolaire significative à la conductivité thermique a été observée ce qui induit un ZT de dimension thermoélectrique relativement faible. Afin d'améliorer le ZT du composé YNiBi, ils recommandent un dopage approprié pour supprimer l'effet bipolaire.

#### **I.4 Motivation du travail de thèse**

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de trois composés de type demi-Heusler. Nous avons choisi des alliages contenant du Palladium et du Ruthénium (métaux de transition appartenant à la même colonne VIII<sub>B</sub>), du Zirconium (métal de transition appartenant à la colonne IV<sub>B</sub>) et du Germanium (métalloïde de la colonne IV<sub>A</sub>). Jusqu'à ce jour aucune étude théorique ou expérimentale n'existe sur le semi-Heusler quaternaire PdRuZrGe et les semi-Heusler ternaires PdRuGe et PdZrGe, chose qui nous a motivé à étudier ces composés afin de procurer une base de données aux expérimentateurs de compléter les travaux théoriques existants sur cette importante classe de matériaux et de prédire de nouveaux effets.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) associée à l'approximation du gradient généralisé (GGA) sera utilisée pour étudier les propriétés structurales et électroniques puis via le code de calcul « Gibbs » nous allons investiguer l'évolution des propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression et nous terminerons cette recherche par l'estimation des propriétés thermoélectriques grâce au code de calcul « BoltzaTRAP ».

**Références bibliographiques**

- [1] F.Heusler. Verh. d. DPG, 5: 219 (1903).
- [2] K.Endo, T.Ohoyama, and R.Kimura.. Journal of the Physical Society of Japan, 19: 1494–1495 (1964).
- [3] L.Ritchie, G.Xiao, Y.Ji, T.Y.Chen, C.L.Chien, M.Zhang, Phys Rev B 68, 104330 (2003).
- [4] Y.Nishino, M.Kato, S.Asano, K.Soda, M.Hayasaki, U.Mizutani, Phys Rev Lett 79,1909 (1997).
- [5] M.Morcrettea, D.Larchera, J.M.Tarascona, K.Edstromb, J.T.Vaugheyc, M.M.Thackerayc, Electrochim Acta 52, 53 (2007).
- [6] T.Graf, C.Felser, and S.S.P.Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011).
- [7] C.Uher, J.Yang, S.Hu, D.T.Morelli, and G.P.Meisner, *Physical Review B* 59, 8615(1999).
- [8] F.Heusler. Z.Anorg. Allg. Chem, 161,159 -160 (1927).
- [9] H.C.Kandpal, C.Felser, and R.Seshadri. J Phys. D: Appl. Phys., 39(5), 776 (2006).
- [10] W.Wunderlich, X.Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [11] G.Xu Dai, G.H. Liu, C. Fecher, Y. Felser, H. Li, Liu, J. Appl. Phys. 105 07E901 (2009).
- [12] W. Jeitschko. Met.Trans, 1, 3159-3162 (1970).
- [13] R.A.de Groot, F.M.Muller, P. G.van Engen, and K.H.J.Buschow. Phys. Rev.Lett., 50, 2024(1983).
- [14] J.R.Sootsman, D.Y.Chung, and M.G.Kanatzidis. Angew. Chem, 48(46), 8616–8639, (2009).
- [15] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, and M.Herrmann.. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) ,830- 849(2014).
- [16] L.Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [17] X.L.Wang, X.S.Dou, and C.Zhang. NPG Asia Mater., 2(1) 31( 2010).
- [18] S.Wurmehl, G.H.Fecher, H.C.Kandpal, V.Ksenofontov, C.Felser, H.J.Lin, Appl Phys Lett 88, 032503 (2006).
- [19] C.Felser, B.Heitkamp, F.Kronast, D.Schmitz, S.Cramm, H.A.D`urr, H.J.Elmers, G.H.Fecher, S.Wurmehl, T.Block, D.Valdaitsev, S.A.Nepijko, A.Gloskovskii, G.Jakob, G.Schönhense, and W.Eberhardt. J. Phys.: Condens. Matter, 15: 7019 - 7027 (2003).
- [20] 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*, 27(6) (2012).
- [21] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn. Phys. Rev. B, 81(7), 075208 (2010).

- [22] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser. Solid State Comm., 145:475–478 (2008).
- [23] C. F. G. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, et al. Appl. Phys. Lett., 98:252501 (2011).
- [24] R.A.de Groot and F.M.Mueller, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (25), 2024-2027 (1983).
- [25] M.Hehn, F.Montaigne, and A.Schuhl, Magnétorésistance géante et électronique de spin. Techniques de l'Ingénieur l'expertise technique et scientifique de référence (2002).
- [26] J.Kübler, A.William, and C.Sommers, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, 28 (4) 1745–1755 (1983).
- [27] S.Ishida, T.Masaki, S.Fujii, and S.Asano, Theoretical search for half-metallic films of  $\text{Co}_2\text{MnZ}$  ( $Z = \text{Si}, \text{Ge}$ ), *Phys. B Condens. Matter*, 245 (1) 1–8 (1998).
- [28] K.Inomata, S.Okamura, A.Miyazaki, M. Kikuchi, N.Tezuka, M.Wojcik, and E.Jedryka, Structural and magnetic properties and tunnel magnetoresistance for  $\text{Co}_2(\text{Cr,Fe})\text{Al}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  full-Heusler alloys, *J. Phys. Appl. Phys.*, 39 (5) 816–823 (2006).
- [29] X.Xu, Y.Wang, D.Zhang, and Y.Jiang, Electronic structures and the spin polarization of Heusler alloy  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  surface, *J. Phys. Conf. Ser.* 263 012016 (2011).
- [30] T.Block, C.Felser, G.Jakob, J.Ensling, B.Mühling, P.Gütlich, and R.J.Cava, Large negative magnetoresistance effects in  $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ , *J. Solid State Chem.* 176 (2), 646-651 (2003).
- [31] Z.Gercsi and K.Hono, *Ab initio* predictions for the effect of disorder and quaternary alloying on the half-metallic properties of selected  $\text{Co}_2\text{Fe}$ -based Heusler alloys, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (32) 326216 (2007).
- [32] V.Alijani, J.Winterlik, G.Fecher, S.Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83 184428 (2011).
- [33] G. Gökoğlu, *Solid. State. Sci* 14 1273 (2012).
- [34] J.Kübler. First principle theory of metallic magnetism. *Physica B*, 127(1):257-263, (1984).
- [35] J.J.Attema, C.M. Fang, L.Chioncel, G.A.de Wijs, A.I.Lichtenstein, and R.A.deGroot. *Journal of Physics: CondensedMatter*, 16(48) : S5517( 2004).
- [36] J. J.Attema, G.A.de Wijs, and R. A. de Groot. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(31) 315212 (2007).
- [37] L.Chioncel, E.Arrigoni, M. I.Katsnelson, and A. I. Lichtenstein. *Physical Review Letters*, 96(13) 137203 (2006).
- [38] Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, *Phys. Rev. B* 69, 144413 (2004).
- [39] G.H.Fecher and C.Felser, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 1582 (2007).
- [40] V.Ksenofontov, M.Wójcik, S.Wurmehl, H.Schneider, B.Balke, G.Jakob, and C.Felser, *J.Appl. Phys.* 107(9) 09B106 (2010).
- [41] S. Picozzi, A. Continenza, and A. Freeman, *Phys. Rev. B*, 69 (9) (2004).
- [42] T.M.Nakatani, N.Hase, H.S.Goripati, Y.K.Takahashi, T.Furubayashi, and K.Hono, *IEEE Trans. Magn*, 48(5) 1751–1757 (2012).

- [43] Y.Miura, K.Nagao, and M.Shirai, Atomic disorder effects on halfmetallicity of the full heusler alloys  $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$  : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 69 144413 (2004).
- [44] K.Özdoğan, E.Sasioglu, and I.Galanakis, Vacancy-induced minority-spin states in half-metallic Heusler alloys. *physica status solidi,Rapid Research Letters*, 1(5): 184-186 (2007).
- [45] L.Néel, Propriétés magnétiques de l'état magnétique et énergie d'interaction entre atomes magnétiques. *Ann. de Phys.* 5: 232-279 (1936).
- [46] L.Néel, Some new results on antiferromagnetism and ferromagnetism. *Rev. Mod. Phys.* 25:58-63(1953).
- [47] P.J.Webster, R.S.Tebble, The magnetic and chemical ordering of the Heusler alloys  $\text{Pd}_2\text{MnIn}$ ,  $\text{Pd}_2\text{MnSn}$  and  $\text{Pd}_2\text{MnSb}$ . *Phil. Mag.* 16: 347-361 (1967).
- [48] D.P.Morris, R.P.Preston, I.Williams, Search for new Heusler alloys. *Proc. Phys. Soc.* 73: 520 (1959).
- [49] P.J.Webster, Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *J. Phys. Chem. Solids* 32:1221-1231(1971).
- [50] C.Felser, G.Fecher, B.Balke, Spintronics: A challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* 46:668-699 (2007).
- [51] R.A de Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen, K.H.J.Buschow, New class of materials: Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* 50:2024-2027 (1983).
- [52] G.E.Moore, *Proceedings of the IEEE* **86**, 82-85(1998).
- [53] G.H.Fecher, H.C.Kandpal, S.Wurmehl, C.Felser, and G.Schonhense. *J.Appl.Phys.*, 99: 08J106, (2006).
- [54] M.I.Katsnelson, V.Yu.Irkhin, L.Chioncel, A.I.Lichtenstein, and R.A.de Groot. Halfmetallic ferromagnets: From band structure to many-body effects. *Reviews of Modern Physics*, 80(2): 315-378 (2008).
- [55] T.Ishikawa, T.Marukame, K. Matsuda, T.Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. *J. Appl. Phys.* 99(3) 08J110 (2006).
- [56] S.Hakamata, T. Ishikawa, T.Marukame, K.Matsuda, T. Uemura, M.Arita, and M.Yamamoto. *J. Appl. Phys.*, 101(2) 09J513 (2007).
- [57] W.Wang, M.Przybylski, W.Kuch, L.Chelaru, J.Wang, Y.Lu, J.Barthel, H.Meyerheim, and J.Kirschner, *Phys. Rev. B* 71, 144416 (2005).
- [58] J.P.Wüstenberg, R.Fetzer, M.Aeschlimann, M.Cinchetti, J. Minár, J.Braun, H.Ebert, T.Ishikawa, T.Uemura, and M.Yamamoto, *Phys. Rev. B* 85, 064407 (2012).
- [59] M.Jourdan, J.Minár, J.Braun, A.Kronenberg, S.Chadov, B.Balke, A.Gloskovskii, M.Kolbe, H.J.Elmers, G.Schönhense, H.Ebert, C.Felser, and M.Kläui, *Nat. Commun.* 5, 3974 (2014).
- [60] Marcel Gueltig, Frank Wendler, Hinnerk Ossmer, Makoto Ohtsuka, Hiroyuki Miki, Toshiyuki Takagi and Manfred Kohl, High-Performance Thermomagnetic Generators Based on Heusler Alloy Films, *Advanced energy materials* 7 (5) (2017).

- [61] A. Bouabça, H. Rozale, A. Amar, X.T. Wang, A. Sayade and A. Chahed, First-principles study of new series of quaternary Heusler alloys CsSrCZ (Z=Si, Ge, Sn, P, As, and Sb), *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419, 210-217 (2016).
- [62] Yin Ming, Thermodynamic properties and phase equilibria of selected Heusler compounds, Thesis Ph.D, Illinois Institute of Technology (2015).
- [63] Y.Song, K.PBhatti, V.Srivastava, C.Leighton and R.D.James, Thermodynamics of energy conversion *via* first order phase transformation in low hysteresis magnetic materials, *Energy & Environmental Science* 4 (2013).
- [64] H.Goldsmid. Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation. *Materials*, 7(4): 2577–2592 (2014).
- [65] T.M.Tritt, H.Böttner, and L.Chen. Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion. *MRS Bulletin*, 33(04): 366–368 (2011).
- [66] S.Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Appl Phys Lett* **86**, 082105 (2005).
- [67] Q.Shen, L.Chen, T.Goto, T.Hirai, J.Yang, G.P.Meisner, and C.Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, *Applied Physics Letters* 79, p. 4165, (2001).
- [68] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Scolozdra, K. Durczewski, Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M=Ti, Zr, Hf). *Z. Physik B - Condensed Matter* **80**, 353 (1990).
- [69] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf). *Phys Rev B* **59**, 8615 (1999).
- [70] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases. *J Appl Phys* **88**, 1952 (2000).
- [71] S.R.Culp, J. W. Simonson, S. J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T. M. Tritt, (Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature (> 700 degrees C) p-type thermoelectric materials. *Appl Phys Lett* **93**, 022105 (2008).
- [72] K.Kirievsky, M.Shlimovich, D.Fuks and Y.Gelbstein, An ab initio study of the thermoelectric enhancement potential in nano-grained TiNiSn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 20023-20029 (2014).
- [73] Shanming Li, Huaizhou Zhao, Dandan Li, Shifeng Jin, and Lin Gu, Synthesis and thermoelectric properties of half-Heusler alloy YNiBi, *Journal of Applied Physics* 117, 205101 (2015).

# CHAPITRE II

## PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES

<b>II.1 Introduction</b> .....	29
<b>II.2 Equation de Schrödinger</b> .....	29
<b>II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger</b> .....	31
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer .....	31
II.3.2 Approximation de Hartree.....	32
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock .....	33
<b>II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)</b> .....	35
II.4.1 La densité électronique .....	36
II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn .....	37
II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn .....	37
II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn .....	38
II.4.3 Equations de Kohn et Sham .....	39
<b>II.5 Traitement d'échange et de corrélation</b> .....	43
II.5.1 Approximation de la densité locale LDA .....	43
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA .....	44
II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin .....	45
II.5.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard .....	45
<b>II.6 Méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)</b> .....	46
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) .....	47
II.6.2 Principe de la méthode LAPW .....	49
II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW .....	51
<b>II.7 Code Wien2k</b> .....	51
<b>II.8 Résultats et interprétation</b> .....	55
II.8.1 Structures cristallines des composés .....	55
II.8.2 Optimisation structurale .....	58
II.8.2.1 Energies totales et paramètres de maille .....	58
II.8.2.2 Enthalpie de formation .....	61
II.8.3 Propriétés électroniques .....	62
II.8.3.1 Structure de bande .....	62
II.8.3.2 Densité d'états (DOS) .....	68
<b>II.9 Conclusion</b> .....	74
<b>Références bibliographiques</b> .....	75

## II.1 Introduction

Ce chapitre divisé en deux volets, donne en premier lieu la description de la théorie de l'état fondamental sur laquelle repose le formalisme des méthodes ab-initio qui sont actuellement les plus couramment utilisées dans le domaine de la chimie. Ces techniques ne font appel à aucun paramètre empirique et se basent uniquement sur les lois de la mécanique quantique. Les résultats des calculs relatifs aux propriétés structurales et électroniques sont donnés en second lieu.

## II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1]:

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

ou  $\hat{H}$  est l'opérateur Hamiltonien,  $E$  est l'énergie totale du système et  $\Psi$  est sa fonction d'onde, qui dépend des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système  $\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$ .

$r_i, i = 1, \dots, N_e$  Représentent les coordonnées des électrons,  $N_e$  est le nombre d'électron et  $R_i, i = 1, \dots, N_\alpha$  sont les coordonnées des noyaux,  $N_\alpha$  est le nombre d'atomes dans le système. Pour un système donné, l'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire [2]:

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

Ou  $\hat{T}$  et  $\hat{V}$  les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a:

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II. 4})$$

Où:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right)$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et  $m_e$  la masse de l'électron.

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right)$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et  $M_\alpha$  la masse du noyau.

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j \neq i}^{N_e} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II.5})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.5). Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien  $\hat{H}$  pour un système de l'ordre de  $10^{23}$  électrons est évidemment hors de portée. On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

## II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

### II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] est l'approximation fondamentale sur laquelle repose beaucoup de calculs de la physique moléculaire et de la physique de la matière condensée [4-5]. Le bien fondé de cette approximation repose sur la grande différence d'inertie entre électrons et noyaux et la différence de rapidité des mouvements des électrons et des noyaux suggèrent de traiter dans une première étape le seul mouvement des électrons, les noyaux étant pris carrément immobiles. Dans le cadre de cette approximation, on étudie le mouvement des électrons dans le champ moyen des noyaux supposés fixes. On écrit la fonction d'onde sous la forme d'un produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique:

$$\Psi(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = \Psi_N(\vec{\mathbf{R}})\Psi_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \quad (\text{II. 6})$$

Où  $\vec{\mathbf{R}}$  et  $\vec{\mathbf{r}}$  désignent respectivement les coordonnées  $(\vec{\mathbf{R}}_\alpha, \vec{\mathbf{R}}_\beta, \dots, \vec{\mathbf{R}}_{N_a})$  des noyaux et  $(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \dots, \vec{\mathbf{r}}_{N_e})$  ceux des électrons. La fonction électronique  $\Psi_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}})$  dépend explicitement des coordonnées  $\vec{\mathbf{r}}$  et paramétriquement des coordonnées  $\vec{\mathbf{R}}$ .

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$(\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \hat{\mathbf{V}}_{NN} + \hat{\mathbf{V}}_{Ne})(\Psi_N \Psi_e) = \mathbf{E}(\Psi_N \Psi_e) \quad (\text{II. 7})$$

On suppose  $\hat{\mathbf{T}}_N(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e \hat{\mathbf{T}}_N \Psi_N$

L'approximation de Born-Oppenheimer (dite adiabatique) est valable lorsque la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  s'adapte instantanément aux changements de positions des noyaux.

On a alors:

$$\hat{\mathbf{H}}(\Psi_N \Psi_e) = \Psi_e(\hat{\mathbf{T}}_N + \hat{\mathbf{V}}_{NN})\Psi_N + \Psi_N(\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee})\Psi_e = \mathbf{E}\Psi_N\Psi_e \quad (\text{II. 8})$$

Cette approximation est résolue en deux étapes. En premier lieu, on résout l'équation électronique en supposant les noyaux fixes:

$$(\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee})\Psi_e = \mathbf{E}_e(\vec{\mathbf{R}}_\alpha)\Psi_e \quad (\text{II. 9})$$

Avec  $E_e$  l'énergie des électrons qui se meuvent dans le champ crée par des noyaux fixes.

En second lieu, on résout l'équation nucléaire dans le potentiel crée par les électrons:

$$(\hat{T}_N + \hat{V}_{NN})\Psi_N = (E - E_e(\vec{R}_\alpha)) \Psi_N \quad (\text{II. 10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer découple ainsi le mouvement des électrons et des noyaux. Dans cette approximation les transitions électroniques du mouvement des noyaux sont négligées. Il reste donc à résoudre l'Hamiltonien électronique dans l'équation (II.9), où les  $(\vec{R}_\alpha)$  sont des paramètres fixés pendant les calculs. C'est encore un problème à N électrons inaccessible directement par résolution de l'équation de Schrödinger. On a ainsi recours à des approximations supplémentaires.

### II.3.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation (II.9) est impossible du fait qu'un grand nombre de particules est mis en jeu. Le traitement de cette équation consiste à réduire le problème de N corps à celui d'une seule particule, ce qui permet de considérer la fonction d'onde du système électronique  $\Psi_e$  comme le produit direct des fonctions d'onde à une particule  $\varphi_i(\vec{r}_i)$

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \dots \vec{r}_{Ne}) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II. 11})$$

Il faut noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'équation (II.9) est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (\text{II. 12})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree, où  $V_{\text{ext}}(\vec{r}, \vec{R})$  représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux [6-7], et

$V_{ee}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$  est le potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons.

La densité d'électrons  $\rho_i(\vec{r}')$  dans l'expression du potentiel de Hartree est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} |\phi_j(\vec{r}')|^2 \quad (\text{II. 13})$$

Où la somme est faite sur les  $N_e$  états mono-électroniques occupés.

Le fait d'écrire une relation telle que (II.12) va à l'encontre du principe d'exclusion de Pauli, c'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect.

### II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Le défaut principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater [8-10].

$$\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \cdot & \dots & \psi_2(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \\ \cdot & \dots & \dots & \cdot \\ \psi_{N_e}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \cdot & \dots & \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}\vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 14})$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  est le facteur de normalisation et  $\vec{\sigma}$  représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$  est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons. La fonction  $\psi_e$  donnée par l'équation (II.14) conduit aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule.

$$\left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 15})$$

Alors que la méthode de Hartree ne tient pas compte de l'impossibilité pour deux électrons de même spin d'être dans le même état quantique, la méthode de Hartree-Fock permet de combler cette lacune en introduisant ces effets quantiques désignés sous le terme d'échange (dernier terme de l'équation (II.15)). Chaque électron a tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (II.12) et celle déterminée à partir de (II.15) est l'énergie d'échange.

Les interactions électrons-électrons sont décrites, dans ce modèle, comme les interactions de chaque électron avec un champ moyen dû aux autres électrons. Ceci n'intègre pas la forte corrélation qui existe entre deux électrons de spins opposés et qui les tient à distance l'un de l'autre. La différence entre l'énergie de l'état fondamental vraie et celle déterminée à partir de (II.15) est l'énergie de corrélation. Un traitement de Slater [11] permet de combler le manque de corrélation en introduisant une expression du potentiel d'échange qui s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 16})$$

où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge.

Slater pose  $\alpha = 1$  ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. La méthode de Slater soulève deux points essentiels : la simplicité de ce potentiel par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et il donne une forme simple du terme d'échange-

corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

#### **II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)**

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory) [12-13] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques des systèmes complexes contenant un grand nombre d'électrons [14]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux développés par Llewellyn Thomas [15] et Enrico Fermi [16]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leurs premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [17]

en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale. La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

#### II.4.1 La densité électronique

Lors des précédents paragraphes, nous avons défini les électrons comme étant des particules indissociables et indiscernables. En effet, un électron ne peut être localisée en tant que particule individuelle par contre sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être estimée et correspond à la densité électronique  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$ . Les électrons doivent donc être considérés dans leur aspect collectif (nuage électronique) et la densité électronique permet de connaître les régions de l'espace où les électrons séjournent le plus souvent. La densité électronique  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  est une fonction positive dépendant uniquement des trois coordonnées  $(x,y,z)$  de l'espace. Cette quantité s'annule à l'infini et vaut  $N_e$  (nombre total des électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tous l'espace [18].

$$\begin{cases} \rho(\vec{\mathbf{r}} \rightarrow \infty) = 0 \\ \int \rho(\vec{\mathbf{r}}) d\mathbf{r} = N_e \end{cases} \quad (\text{II. 17})$$

$\rho(\vec{\mathbf{r}})$  est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire  $d\tau$  défini par  $\vec{\mathbf{r}}$ . Ainsi, la densité électronique à la différence de la fonction d'onde, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement (par diffraction X). Finalement on peut remarquer que  $\rho(\vec{\mathbf{r}})$  semble contenir assez d'informations pour décrire le système tandis que  $\Psi$  dispose de beaucoup plus d'informations dont certaines ne sont pas nécessaires à la description de la liaison chimique [19]. L'ensemble de ces arguments semble indiquer que la densité électronique suffit à la détermination complète des propriétés d'un système atomique et c'est pour cette raison plusieurs tentatives de mise en place d'un formalisme

quantique basé sur cette quantité ont été proposées. Mais c'est à Hohenberg et Kohn que nous devons la proposition d'un formalisme exact (exempt de toute approximation) énoncé sous la forme de deux postulats.

## II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Les deux postulats de Hohenberg et Kohn offrent un cadre théorique permettant d'envisager la résolution de l'équation de Schrödinger via la densité électronique comme variable principal.

### II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier postulat de théorème de Hohenberg et Kohn [20] consiste à donner une justification théorique à l'idée que l'énergie de l'état fondamentale du système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$  (champ crée par les noyaux ou un champ appliqué, etc.), est une fonctionnelle qui dépend uniquement de la densité électronique ( $\rho(\vec{r})$ ). Puisque  $\rho(\vec{r})$  fixe le nombre d'électrons, il s'ensuit que la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  détermine également de façon unique la fonction d'onde et toutes les propriétés électroniques de système. Ainsi pour un système défini par un nombre d'électron  $N$ , des positions  $\vec{R}_\alpha$  des charges nucléaires  $Z_\alpha$ , par ajout de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ , nous pouvons construire l'Hamiltonien correspondant et de ce fait accéder à la fonction d'onde  $\Psi_{fond}$  et à l'énergie fondamentale propre de ce système :  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \{N_e, \mathbf{R}_\alpha, \mathbf{Z}_\alpha\} \Rightarrow \mathbf{H} \Rightarrow \psi_{fond} \Rightarrow \mathbf{E}$ . L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité ( $\rho(\vec{r}), \mathbf{E} = \mathbf{E}[\Psi]$ ), que nous pouvons réécrire en séparant distinctement les parties qui sont dépendantes du système ( $N, V_{ext}$ ) de celles qui ne le sont pas.

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\rho(\vec{r})) d\mathbf{r}$$

$$\mathbf{E}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 18})$$

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})]$$

Les termes indépendants du système sont alors regroupés au sein d'une fonctionnelle dite de Hohenberg-Kohn  $F_{HK}$ . Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique  $T_e[\rho]$  et l'énergie potentielle  $V_{ee}[\rho]$  due à l'interaction entre électrons. L'expression explicite de ces deux fonctionnelles n'est pas connue. Par contre, nous pouvons extraire  $V_{ee}$  de la partie classique de l'énergie de Hartree.

$$V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II. 19})$$

### II. 4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn

Nous venons de voir que la densité de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés intéressantes d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûres qu'une densité donnée est celle de l'état fondamental recherché ?

Hohenberg et Kohn répondent à cette question à travers un second postulat que nous pouvons énoncer de la façon suivante : l'énergie  $E[\rho_{test}]$ , associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires  $\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \rho_{test}(\vec{r})d\vec{r} = N_e$  et associée à un potentiel extérieur  $V_{ext}(\vec{r})$ , est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental  $E[\rho_{fond}]$ . Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité  $E(\rho)$  et non d'une fonction d'onde  $E(\psi)$ .

À partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad (\text{II. 20})$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe  $V_{ext}(\vec{r})$  peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système  $E[\rho]$  atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité

électronique est celle de l'état fondamental (le minimum de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  correspond à la densité  $\rho_0(\vec{r})$  à l'équilibre). Ce deuxième postulat assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. L'utilisation de cette approche variationnelle se limite à la recherche de l'énergie de l'état fondamental.

Le théorème de Hohenberg-Kohn représente une très grande simplification conceptuelle du problème de mécanique quantique pour trouver les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant. En effet, il remplace la traditionnelle description basée sur des fonctions d'ondes (lesquelles dépendent de  $3Ne$  variables,  $Ne$  le nombre total d'électrons) par une description plus maniable en termes de densité électronique, densité qui dépend uniquement des trois coordonnées spatiales. Ce théorème présente un grand inconvénient pour son application directe en pratique car la forme de cette fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  est inconnue. Ce problème peut être contourné par des approximations, dont la plus répandue est celle de Kohn et Sham [21].

### II.4.3 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont envisagé le problème sous un autre angle. De la même manière que l'expression exacte de l'énergie potentielle classique est connue (énergie de Hartree), ils ont pensé qu'il était primordial d'avoir une expression aussi précise que possible pour le terme d'énergie cinétique. Pour ce faire, ils ont introduit la notion du système fictif d'électrons sans interaction de même densité  $\rho(\vec{r})$  que le système d'électrons en interaction. En se basant sur ce système de référence, il est alors possible de donner une expression exacte à l'énergie cinétique d'un système de  $N$  électrons non interagissant comme une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$ . Cette correspondance entre systèmes d'électrons en interaction et sans interaction a en réalité, de nombreuses conséquences :

- Passage d'une description basée sur la fonction d'onde à  $N$  électrons ( $\Psi$ ) à  $N$  fonctions d'ondes à un électron ( $\varphi_i$ ) ;

- Détermination de la densité électronique à travers la sommation de  $|\varphi_i|^2$  sur tous les états occupés au lieu de considérer l'intégrale de  $|\Psi|^2$  sur toutes les variables de l'espace à l'exception d'une seule, définie par  $\vec{r}$  ;

L'énergie cinétique ( $T_e$ ) et l'énergie potentielle ( $V_{ee}$ ) des  $N$  électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommer classique et non classique. L'énergie cinétique classique  $T_e^{ind}$  provient du système de référence d'électrons indépendants et l'énergie coulombienne classique  $V_{ee}^{cla}$  n'est autre que l'énergie de Hartree. Le reste des énergies cinétiques et potentielles non classiques a été regroupé dans une quantité appelée énergie d'échange-corrélation,  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique [22-26]. Une manière de définir cette nouvelle fonctionnelle est de dire qu'elle contient tout ce qui n'est pas connu de manière exacte.

$$E_{xc} = (T_e - T_e^{ind}) + (V_{ee} - V_{ee}^{cla}) = T_e^{dep} + V_e^{dep} \quad (\text{II. 21})$$

Ce terme d'échange-corrélation se trouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle (universelle veut dire ici que la fonctionnelle est indépendante de  $V_{ext}(\vec{r})$  pour tous les systèmes) de Hohenberg et Kohn ( $F_{HK}$ ). Nous passons donc d'une expression pour laquelle nous ne connaissons pas la forme mathématique des deux fonctionnelles  $V_{ext}[\rho]$  et  $V_{ee}[\rho]$  à une expression où les fonctionnelles  $T_e^{ind}[\rho]$  et  $V_{ee}^{cla}[\rho]$  sont connues et où le terme  $Exc$  représente ce qui n'est pas connu, c-à-d l'énergie d'échange et corrélation.

Ce terme correspond précisément à ce qui nécessitera des approximations. A travers cette approche, Kohn et Sham ont transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit,  $Exc$ . De ce fait, l'erreur commise sera faite sur de petites contributions à l'énergie totale du système. L'énergie totale du système passe alors de contributions indépendantes ( $F_{HK}$ ) et dépendantes du potentiel ( $V_{ext}(\vec{r})$ ), à la somme de l'énergie cinétique des particules indépendantes  $T_e^{ind}$  avec un terme dépendant du potentiel effectif.

Ce potentiel effectif ( $V_{eff}$ ) contient le potentiel externe ( $V_{ext}(\vec{r})$ ), la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction et le potentiel d'échange corrélation définit comme suit

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 22})$$

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de  $N$  électrons sans interaction implique la résolution de  $N$  équations de Schrödinger « mono-électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations indépendantes, les équations de Kohn –Sham :

1- La première donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons :

$$\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 23})$$

2- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les  $N$  équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les ( $\varphi_i$ ).

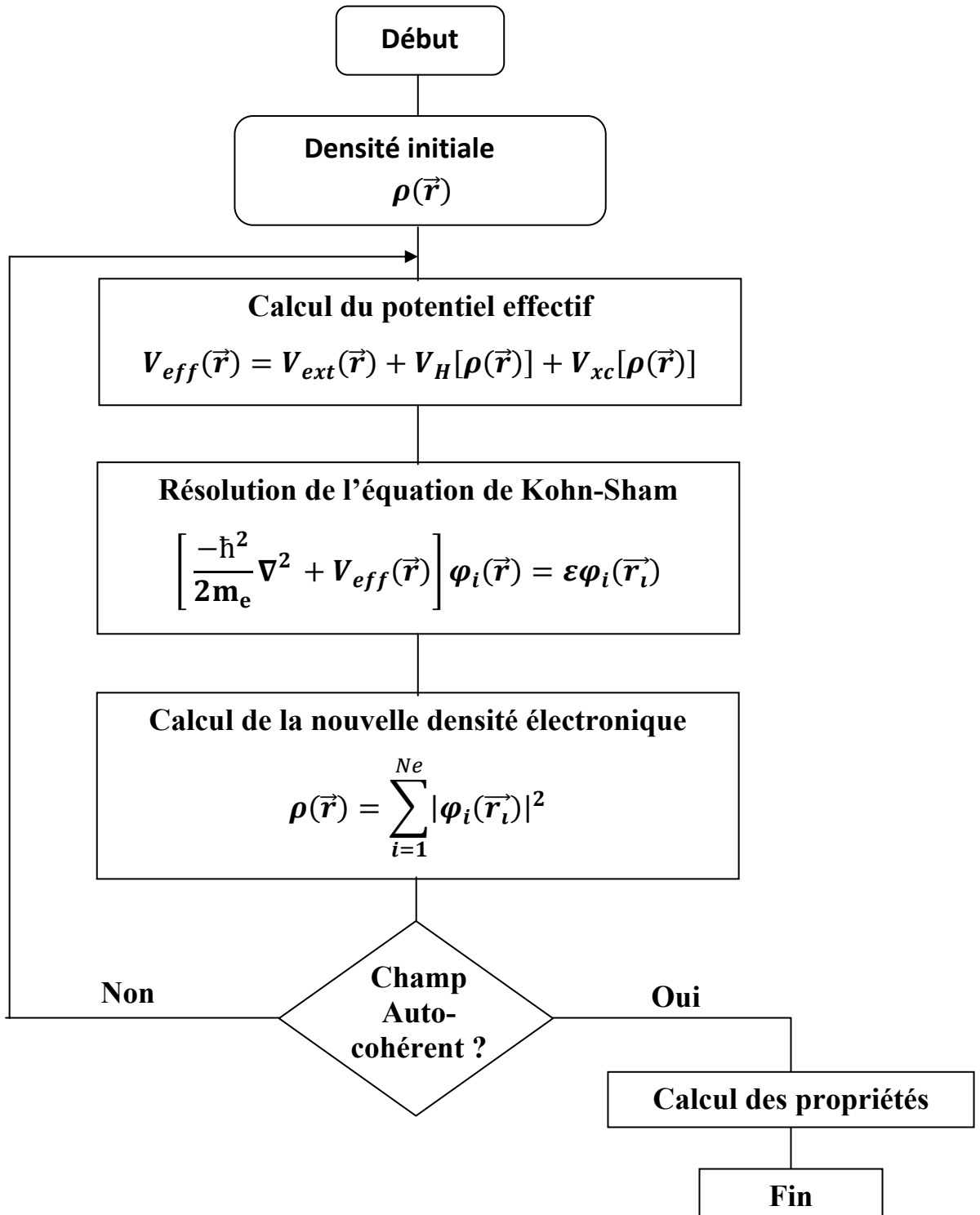
$$V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 24})$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des  $N_e$  fonctions d'onde mono-électroniques

$$\varphi_i(\vec{r}_i) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r}_i)|^2 \quad (\text{II. 25})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues de manière auto-cohérente. La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcule  $V_{eff}(\vec{r})$  avec l'équation (II.23) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.24) pour  $\varphi_i$ , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (II.25) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_{eff}(\vec{r})$ , etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à l'obtention de la convergence.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.



**Figure II.1** Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [27]

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation du système réel  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. Cependant, quelques approximations ont été proposées.

## II. 5 Le traitement d'échange-corrélation

La théorie de la densité fonctionnelle appliquée dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle  $E[\rho]$  a été réduite à une fonctionnelle universelle  $F_{HK}[\rho]$  et finalement à une énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

### II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus importante et certainement la plus utilisée pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle considère que le gaz de densité électronique non uniforme peut être découpé en portions de gaz de densité uniforme et que localement, l'énergie d'échange-corrélation ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ) d'un électron à une position  $\vec{r}$  dans un gaz d'électrons inhomogène est la même que celle dans un gaz homogène de densité électronique identique à celle du point  $\vec{r}$ . Cette approximation qui consiste à supposer que la densité fluctue assez lentement; proposée originellement par Kohn et Sham [28], est de la forme :

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

où  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène (c-à-d un gaz uniforme d'électrons interagissant) de densité  $\rho(\vec{r})$ .

Les premières évaluations précises ont été faites en 1980 par Ceperley et Alder [29].

D'autres travaux tels que ceux de Perdew-Zunger [30] ou Ortiz-Ballone [31] précisent,

modifient ou corrigent légèrement ces valeurs. Mais les résultats obtenus en utilisant l'une ou l'autre fonctionnelle sont sensiblement équivalents. L'approximation LDA ignore complètement les corrections d'échange-corrélation à effectuer lorsque la densité électronique n'est plus localement homogène. Cependant, la LDA est notamment efficace et son application aux atomes et molécules se justifie par le succès de ces applications numériques.

### II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation)

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange – corrélation des termes dépendant du gradient de la densité électronique. La GGA [32] dénote plusieurs façons d'exprimer la combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle introduit une fonction générale des termes locaux et des termes dépendant du gradient

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))) d^3r \quad (\text{II. 27})$$

Il existe de nombreuses expressions pour décrire la fonctionnelle GGA suivant le choix de  $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))$  comme les formes de Becke [33], de Perdew et Wang [34] et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhoft [35]. Au final, la fonctionnelle GGA donne une énergie d'échange-corrélation plus faible que la LDA qui se traduit par un meilleur accord avec les valeurs expérimentales et tends généralement à une surestimation du paramètre de maille et du gap par rapport à la LDA. Cependant cette amélioration n'est pas systématique et il faut comparer les résultats obtenus avec différentes approximations et avec les valeurs expérimentales lorsqu'elles sont disponibles.

### II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation du spin :  $\rho \uparrow$  est différente de  $\rho \downarrow$ . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [36-38]

$$E_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d^3r \quad (\text{II. 28})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}), \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \vec{\nabla}\rho \uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 29})$$

$\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$  symbolisent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

### II.5.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

Malgré ses nombreux succès, la méthode LSDA/GGA ne peut pas prédire les propriétés des états excités car elle sous estime le gap des semi-conducteurs et des isolants. Pour les systèmes à orbitales d ou f (fortement localisés) la répulsion coulombienne effective intrasite entre électrons localisés représentée par U terme d'Hubbard est forte devant la largeur de bande alors, les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Pour cela une autre approche était utilisée, pour introduire les fortes interactions coulombiennes intra-site écrantées entre électrons d sous le nom de la méthode DFT+U qui combine la méthode DFT (LSDA ou GGA avec polarisation du spin) avec un Hamiltonien d'Hubbard,  $\hat{H}_{Hubbard}$ [39-40]. Dudarev et al. [41] ont proposé une version de la DFT+U simple basée sur un Hamiltonien de la forme :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (\text{II. 30})$$

Où  $\hat{n}_{m,\sigma}$  est l'opérateur qui donne le nombre d'électrons occupant une orbitale de nombre quantique magnétique m et de spin  $\sigma$  à un site particulier. U est le paramètre d'Hubbard

moyenné sphériquement, qui décrit le coût énergétique pour placer un électron supplémentaire sur un site particulier  $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^n)$ .  $J$ , représente l'énergie d'échange écrantée.  $U$  dépend de l'extension spatiale des fonctions d'onde et de l'écrantage,  $J$  est une approximation du paramètre d'échange de Stoner. Les paramètres  $U$  et  $J$  caractérisent la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard contient les contributions de l'énergie déjà comptabilisées par la fonctionnelle DFT. Après soustraction des termes comptés deux fois à l'énergie donnée par la méthode DFT classique, l'énergie de la fonctionnelle DFT+U en polarisation de spin de Dudarev et al s'écrit :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (\text{II. 31})$$

Dans cette approche  $U$  et  $J$  n'interviennent pas séparément mais par leur différence ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ). Généralement la valeur de  $U$  est obtenue à partir de calculs annexes dits « calcul LSDA contraint » [42] ou à partir des résultats expérimentaux.

## II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La DFT est une approche puissante pour le traitement du problème à plusieurs corps. Mais le choix adéquat d'une base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Kohn Sham est une étape très importante qu'on doit la faire. Il existe plusieurs, parmi elle on trouve :

- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitale atomique (LCAO) [43] dans lesquelles les orbitales atomiques sont exprimées comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et d'orbitales radiales.
- la méthode des ondes plane orthogonalisées (OPW) mise en œuvre par Herring [44] qui est fondée sur la séparation des potentiels du cœur ionique et du potentiel

cristallin au-delà du cœur ionique. Cette méthode est basée sur le principe d'orthogonalisation tiré du théorème d'annulation de Philips 1958[45].

- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [46] qui repose sur le principe où le potentiel est représenté dans une forme appelé « Muffin-tin » est possédant une symétrie sphérique. Les méthodes linéarisées mise au point par Anderson [47] : ondes planes augmentés linearisées (LAPW) et orbitales « Muffin-tin » linéarisées (LMTO) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale (FP-LAPW) [48].

### II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937 Slater a développé la nouvelle méthode APW (Augmented plane wave) [46] pour décrire le potentiel cristallin. Slater a exposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin. Suivant cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de région (Figure II-2) :

- La région Muffin-tin (MT) prise près du noyau atomique, définie par des sphères « Muffin-tin » (MT) de rayon  $R_{\alpha}$ , où le potentiel est à symétrie sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales « solution de l'équation de Schrödinger ».
- La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

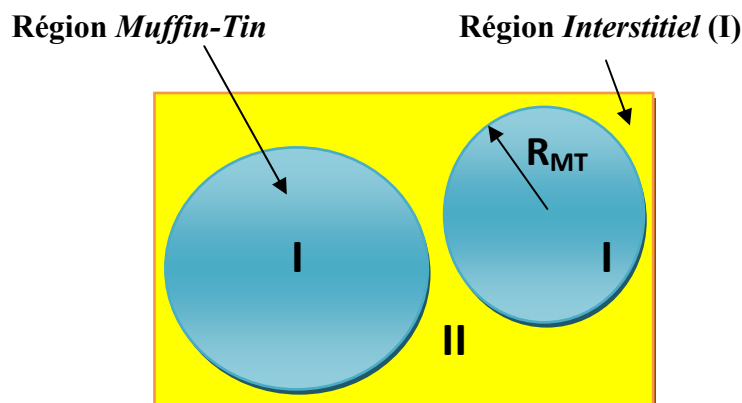


Figure II.2 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II \end{cases} \quad (\text{II. 32})$$

Où  $A_{lm}$  et  $C_G$  sont les coefficients de développement,  $\Omega$  est le volume de la maille unitaire.

$U_l(r)$  est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 33})$$

où  $E_l$  est l'énergie de linéarisation et  $V(r)$  la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par l'équation (II-33) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même Hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère comme le montre l'équation suivante :

$$\left( E_2 - E_1 \right) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II. 34})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II-34) et en l'intégrant par partie. Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin-tin pour la description du potentiel cristallin. Il a présenté les fonctions de base selon un choix particulier lié au potentiel muffin-tin en montrant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Tandis que les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique. Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^2 U_l(R)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 35})$$

$R$  est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Donc les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres de l'énergie  $E_l$ , sachant que ces derniers sont variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent à des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente quelques difficultés liées à la fonction radiale du fait que les coefficients  $A_{lm}$  contiennent le terme  $U_l(r)$  au dénominateur. Il est possible de trouver des valeurs de l'énergie  $E_l$  à la surface de la sphère MT pour lesquelles la fonction  $U_l(R)$  s'annule, à ce moment les fonctions radiales et les ondes planes seront découplées. C'est le problème de l'asymptote. Le manque de la liberté variationnelle dû à la fixation de  $E_l$  conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Koelling [49] et Andersen [50].

### II.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont une combinaison linéaire des fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les

fonctions sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie  $E_l$  est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\mathbf{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\mathbf{r})]Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} \in I \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} \in II \end{cases} \quad (\text{II. 36})$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[ r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[ \varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II. 37})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 38})$$

Les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l$ , ils sont de la même nature que  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si  $E_l$  diffère un peu de l'énergie de bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $U_l$  peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l$  et de l'énergie  $E_l$ .

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \mathbf{U}_l(\varepsilon_l, \mathbf{r}) + (\varepsilon - E_l)\dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{O}((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II. 39})$$

Où :  $\mathbf{O}((\varepsilon - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre  $(\varepsilon - E_l)^2$ ,  $(\varepsilon - E_l)^4$  respectivement.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie [51]. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisés à potentiel total (FP-LAPW) [52] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont préférablement développés en harmonique du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Donc, elle garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} v_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k v_k e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \sum_k \rho_k e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 41})$$

## II.7 Code Wien 2K

Le code WIEN2k basé sur la méthode FP-LAPW est un programme de calcul de la structure électronique des solides. Il a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz

de l'institut de Chimie des matériaux de l'université Technique de Vienne (Autriche) [53]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [54-56]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2K sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

1. L'initialisation : 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 qui sont :

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

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

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

**KGEN** : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

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

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

**LAPW0:** Génère le potentiel à partir de la densité.

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

**LAPW2:** Calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

**LCORE:** Calcule les états du cœur et les densités.

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

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

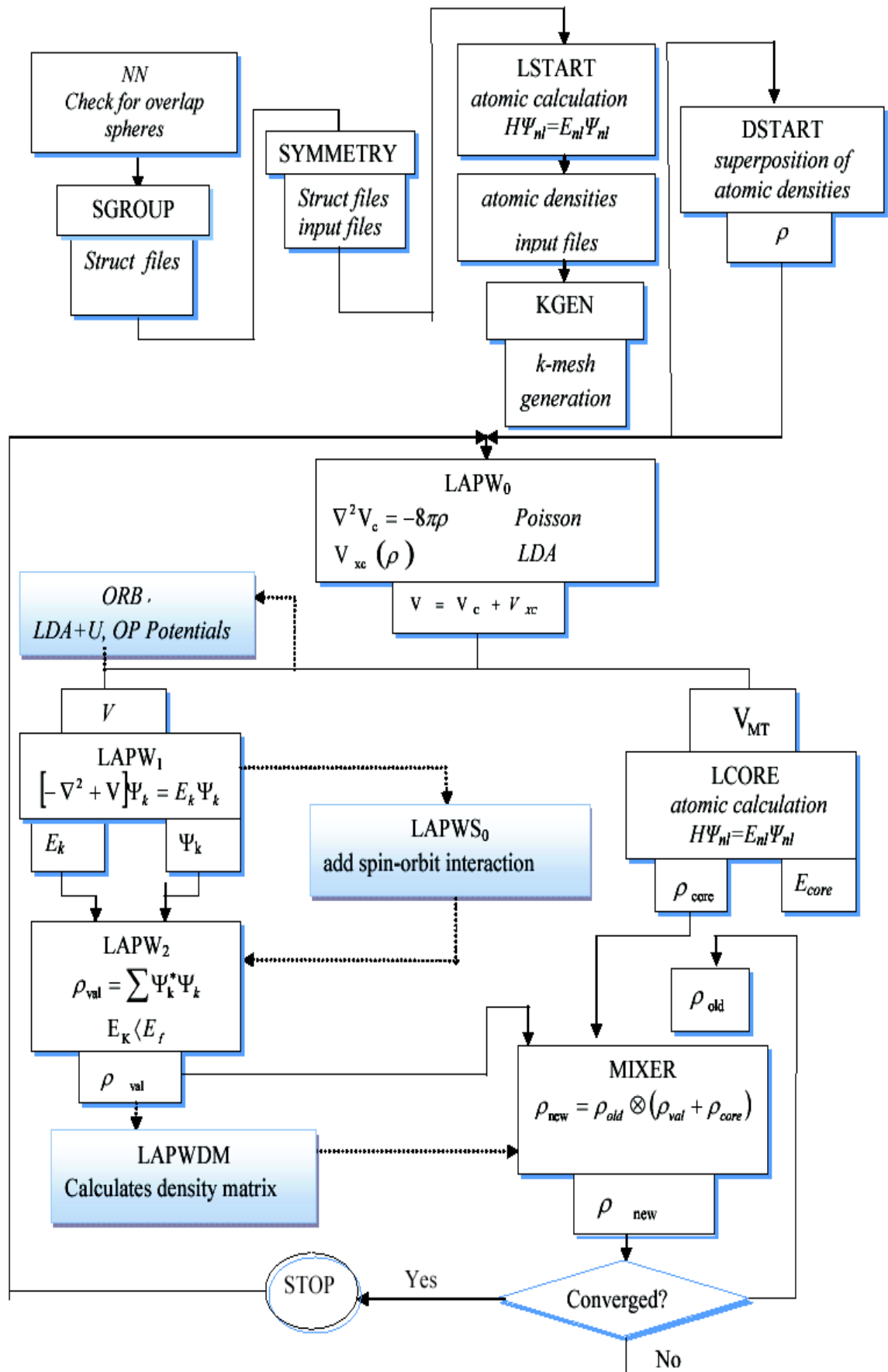


Figure II.3 Organigramme du code WIEN2k [57]

## II.8 Résultats et interprétations

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [58].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de  $l_{\max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à  $R_{\text{MT}} \cdot K_{\max}=7$  (ou  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{\max}$  est le maximum du vecteur d'onde  $K$ ). Le nombre de  $K$  point utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 455 valeur suffisante pour converger l'énergie totale. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry. Les rayons des sphères MT ( $R_{\text{MT}}$ ) des atomes Pd, Ru, Zr et Ge choisis dans nos calculs sont mentionnés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** Rayons des sphères Muffin-tin ( $R_{\text{MT}}$ ) en u.a

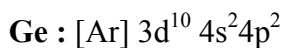
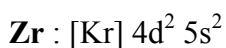
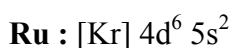
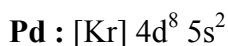
Alliages / Eléments	Pd	Ru	Zr	Ge
PdRuZrGe	2.42	2.42	2.42	2.28
PdRuGe	1.8	1.9	/	2.5
PdZrGe	1.8	/	1.9	2.5

### II.8.1 Structures cristallines des composés

Le composé quaternaire PdRuZrGe et les composés ternaires PdRuGe et PdZrGe sont issus de la famille des demi-Heuslers. Cette classe de matériau est caractérisée par une structure pouvant être vue comme la superposition d'une structure rock-salt et zinc-blend

[59]. Cette famille de composés a une structure cubique avec le groupe d'espace no.216 ( $F\bar{4}3m$ ) décrit par  $a=b=c$  et  $\alpha=\beta=\gamma$  [60-61].

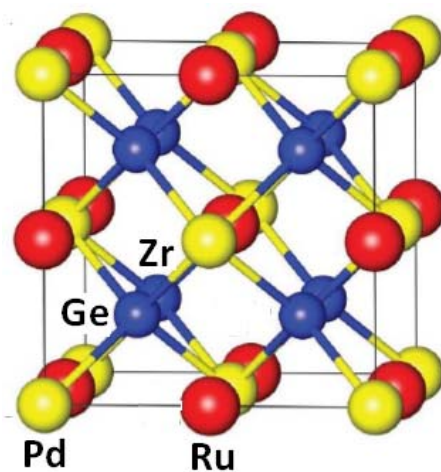
La configuration électronique des éléments qui constituent nos trois demi-Heusler à savoir le Palladium, Ruthénium, Zirconium et Germanium est mentionnée ci-dessous. Leurs positions atomiques sont données au tableau II.2



**Tableau II.2** Positions atomiques

Alliages/Eléments	Pd	Ru	Zr	Ge
PdRuZrGe	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.75, 0.75, 0.75)
PdRuGe	(0.25, 0.25, 0.25)	(0, 0, 0)	//////////	(0.5, 0.5, 0.5)
PdZrGe	(0.25, 0.25, 0.25)	//////////	(0, 0, 0)	(0.5, 0.5, 0.5)

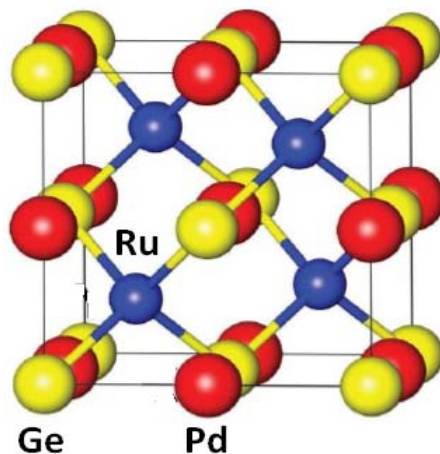
Les structures cristallographiques du PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe représentées respectivement par les figures II.4, II.5 et II.6 ont été obtenues par le programme de visualisation 3D - CRYSTAL MAKER 2.7.



**Figure II.4** Structure cristallographique du PdRuZrGe

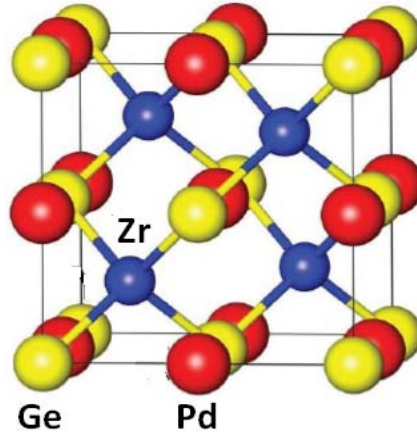
Les alliages Heusler complets sont décrits par la formule  $X_2YZ$  avec le groupe spatial de  $Fm-3m$ . Quand l'un des atomes  $X$  est remplacé par un autre élément, on obtient la structure d'un composé quaternaire  $XX'YZ$  avec comme groupe d'espace le  $F\bar{4}3m$ . Le prototype structural des composés quaternaires est le  $LiMgPdSn$ . Il y a trois différents types possibles d'arrangement d'atome: type (I)  $[X(0,0,0), X'(0.25,0.25,0.25), Y(0.5,0.5,0.5), Z(0.75,0.75,0.75)]$ ; Type (II)  $[X(0.5,0.5,0.5), X'(0,0,0), Y(0.25,0.25,0.25), Z(0.75,0.75,0.75)]$ ; Type (III)  $[X(0,0,0), X'(0.50,0.50,0.50), Y(0.25,0.25,0.25), Z(0.75,0.75,0.75)]$ . Notre composé quaternaire  $PdRuZrGe$  est stable dans le type III puisqu'il présente la plus faible énergie totale (Fig II.7).

Les atomes  $Ru$  et  $Ge$  du composé  $PdRuGe$  ainsi que les atomes  $Zr$  et  $Ge$  du composé  $PdZrGe$  sont situés aux sites 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) de la structure rock-salt, tandis que l'atome  $Pd$  occupe un octaédrique qui est à l'un des sites du cubique centré 4c (1/4, 1/4, 1/4), tout en laissant l'autre site 4d (3/4, 3/4, 3/4) vide.



**Figure II.5** Structure cristallographique du  $PdRuGe$

C'est la structure conventionnelle stable pour les composés demi-heusler [62]. L'atome  $Pd$  du composé  $PdRuGe$  a huit atomes comme voisins les plus proches: quatre atomes de  $Ru$  et quatre atomes de  $Ge$ , alors que les atomes  $Ru$  et  $Ge$  n'ont que quatre atomes de  $Pd$  dans leurs coordonnées les plus proches (Fig. II.5).



**Figure II.6** Structure cristallographique du PdZrGe

Pour le composé PdZrGe, l'atome Pd a quatre atomes de Zr et quatre atomes de Ge comme voisins les plus proches, tandis que les atomes de Zr et Ge n'ont que quatre atomes de Pd dans leurs coordonnées les plus proches (Fig II.6).

### II.8.2 Optimisation structurale

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

#### II.8.2.1 Energies totales et paramètres de maille

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [63] qui est donnée par l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{II. 42})$$

Où B désigne le module de compressibilité.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (\text{II. 43})$$

B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{II. 44})$$

$V_0$  est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre  $a_0$  du réseau.  $E_0$  représente l'énergie correspondant au volume  $V_0$

Les résultats des propriétés structurales des composés PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe obtenus à partir des calculs auto-cohérent sont présentés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3** Propriétés structurales des alliages PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe obtenus par l'approximation GGA.

Alliages	$a_0(\text{\AA})$	B(GPa)	B'	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$
PdRuZrGe	6.3951	176.011	4.1115	-30554.5787
PdRuGe	5.9257	159.9300	4.1505	-23355.8311
PdZrGe	6.1592	139.2650	3.9704	-21490.8238

Malheureusement, aucune mesure expérimentale des paramètres de maille n'est disponible afin de faire une comparaison avec ceux trouvés pour nos composés. Des études faites sur d'autres composés ont données une gamme de paramètre de maille variant entre (5.82 - 7.18Å) pour les demi-Heusler quaternaires [64] et (5.86 - 6.14Å) pour les demi-Heusler ternaires [65]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés pour nos trois composés. Les figures II.7, II.8 et II.9 donnent la variation de l'énergie en fonction du volume obtenus par l'approximation GGA.

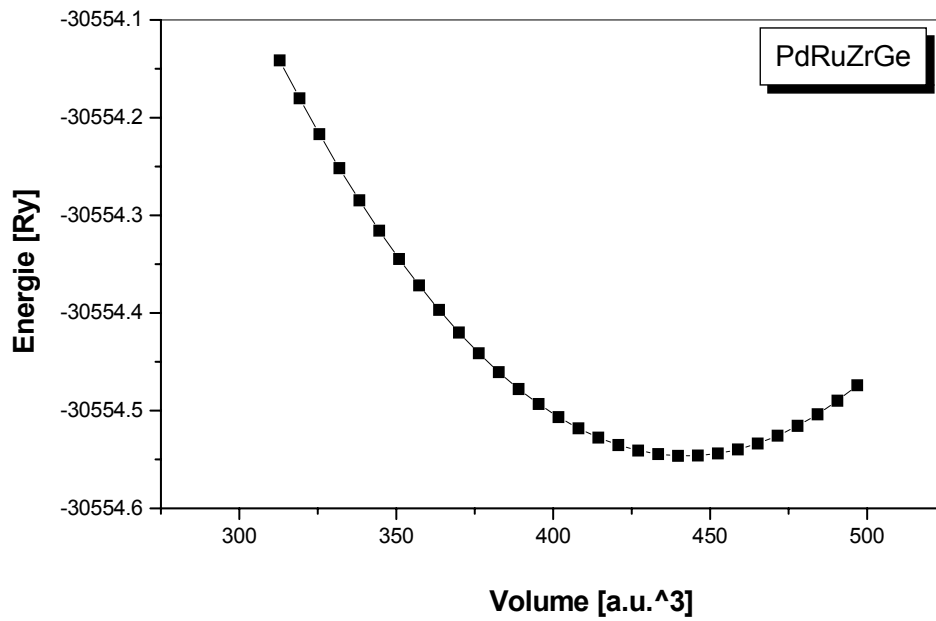


Figure II.7 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdRuZrGe

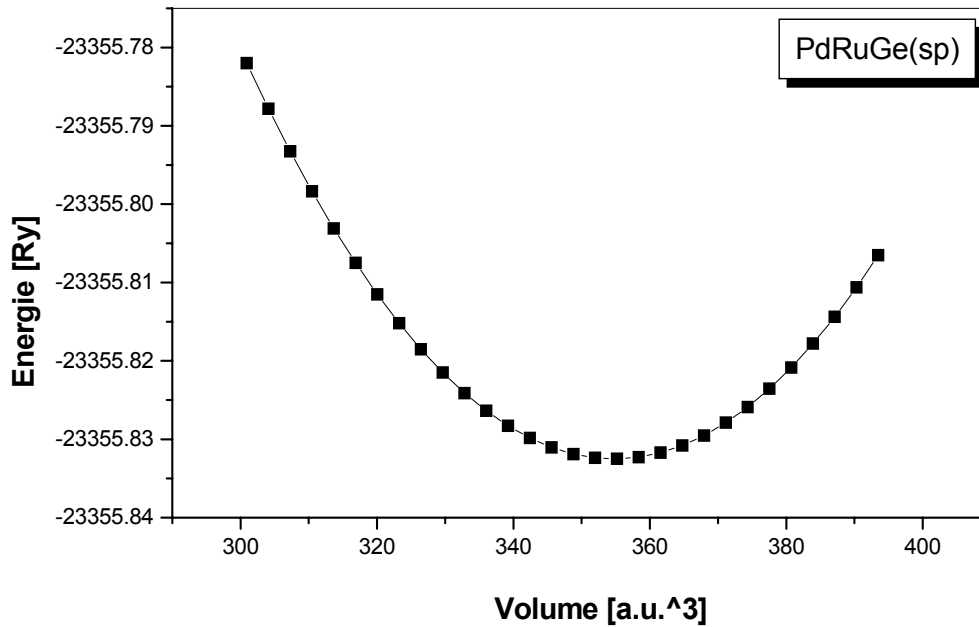


Figure II.8 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdRuGe

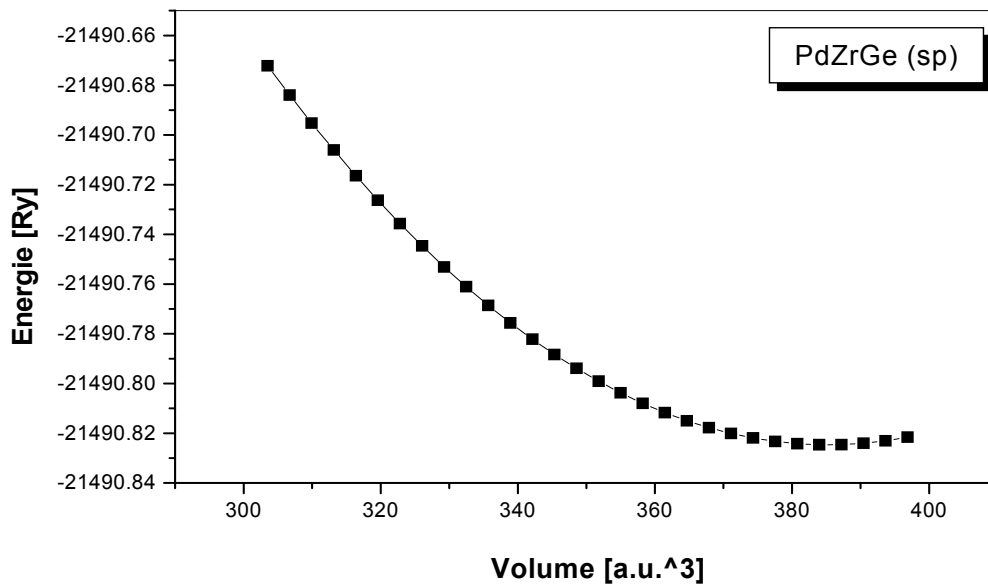


Figure II.9 Variation de l'énergie totale en fonction du volume de PdZrGe

### II.8.2.2 Enthalpie de formation

Comme cette recherche est une étude prédictive et afin de déterminer la stabilité thermodynamique et estimer la possibilité de synthétiser nos trois composés, il est nécessaire de calculer l'enthalpie de leur formation.

$$\Delta H_{form} = E_{total}^{XX'YZ} - (E_{atom}^X + E_{atom}^{X'} + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z) \quad (II.45)$$

Où  $E_{total}^{XX'YZ}$  est l'énergie totale du composé à l'équilibre et  $E_{atom}^X$ ,  $E_{atom}^{X'}$ ,  $E_{atom}^Y$  et  $E_{atom}^Z$  les énergies totales des atomes libres.

Tableau II.4 Valeurs des enthalpies de formation ( $\Delta H_{form}$ )

Alliages	$\Delta H_{form}$ (Ry/atome)
PdRuZrGe	-0.5432
PdRuGe	-0.1167
PdZrGe	-0.968

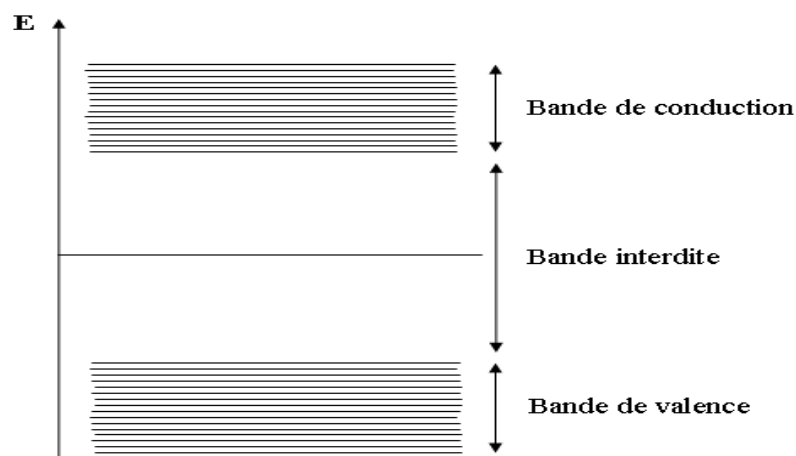
Nous constatons au tableau II.4 que pour les trois composés, les valeurs des enthalpies de formations calculées à température du zéro absolu à partir de l'équation (II.45) prennent des valeurs négatives. Le signe de cette énergie confirme la stabilité thermodynamique et la possibilité d'une synthétisation de ces alliages.

### II-8.3 Propriétés électroniques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé, énergie de gap, densité d'état, distribution de charges....etc.

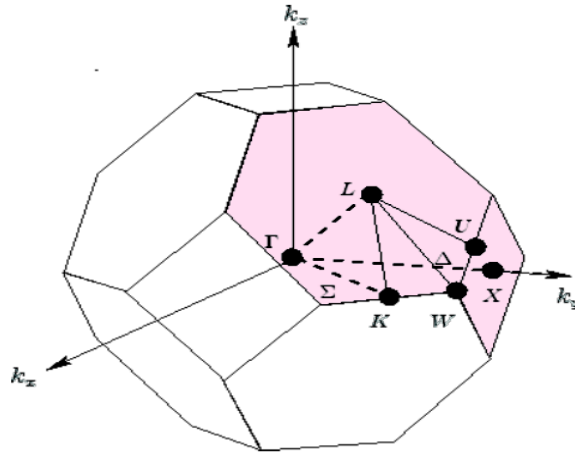
#### II.8.3.1 Structure de bande

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide. Une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparés par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  appelée « gap » (Figure II.10). Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.



**Figure II.10** Bandes de valence, bandes de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi

La représentation de ces bandes d'énergies dans l'espace réciproque donne les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde  $k$ . Cette représentation est réalisée dans un sous ensemble de l'espace réciproque appelé la zone de Brillouin. La première zone de Brillouin est le volume minimale du réseau réciproque défini par la maille primitive de *Wigner Seitz* (figure II.11) caractérisé par des lignes de haute symétrie :  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$  et des points de haute symétrie  $\Gamma$ , L, U, X, W, K. Selon la position des bandes de conduction et des bandes de valence par rapport au niveau de Fermi, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal et conducteur.



**Figure II.11** Première zone de Brillouin d'un réseau cfc

Les bandes d'énergie sont représentées dans l'espace réciproque ou seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont considérées. Les figures II.12, II.13 et II.14 représentent les structures de bandes d'énergie respectivement pour le PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe. Sur la figure II.12, nous remarquons pour l'alliage PdRuZrGe, que les structures de bandes des deux spins (majoritaire: Up et minoritaire : down) sont similaires ce qui confirme le caractère non-magnétique du composé. Un chevauchement au point de haute symétrie  $\Gamma$  entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi  $E_F$  est observé, chevauchement qui affirme que l'alliage PdRuZrGe est un métal pour les deux orientations de spin. Pour le demi-Heusler

PdRuGe, nous remarquons sur la figure II.13 que la structure de bandes des deux spins (majoritaire et minoritaire) ne sont pas semblables. Nous observons pour la structure du spin down que le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont situés au même point de haute symétrie W, il en résulte un gap direct d'énergie 0.15eV. La structure du spin up présente un minimum de bande d'énergie de conduction situé au dessous du niveau de Fermi ( $E_F$ ) au point W, chevauchée avec les bandes d'énergie de valence. Cette différence entre les deux spins affirme que le composé PdRuGe est un semi-métal.

Nous observons pour le PdZrGe (figure II.14) que les structures de bandes des deux spins (majoritaire et minoritaire) sont semblables. La structure de bande calculée par la GGA, donne un gap indirect positif, d'une valeur  $E(\Gamma \rightarrow X) = 0.62$  eV. Au niveau de l'énergie de Fermi aucun chevauchement n'est observé cela confirme le caractère semi-conducteur du composé. Des travaux théoriques basés sur l'approximation GGA rapportent pour les demi-Heusler, des valeurs de gaps comprises entre 0.29 et 0.71 eV [66-67], valeurs en parfaites accord avec ceux trouvées dans cette recherche.

En conclusion, les orbitales de chaque atome individuel sont au départ toutes dégénérées mais le fait de coupler les atomes entre eux cela entraîne l'hybridation de ces orbitales et simultanément une levée de la dégénérescence (effet Jahn Teller). Etant donné la présence de trois ou quatre atomes, on obtient une structure énergétique où les états quantiques du système couplés sont répartis sur une large gamme énergétique tout en restant souvent très proches les uns des autres ce qui entraîne des chevauchements. Lorsque le nombre atomique augmente, la valeur du gap diminue (propre aux éléments de la même période). Cette réduction du gap peut être attribuée à la diminution du paramètre de maille.

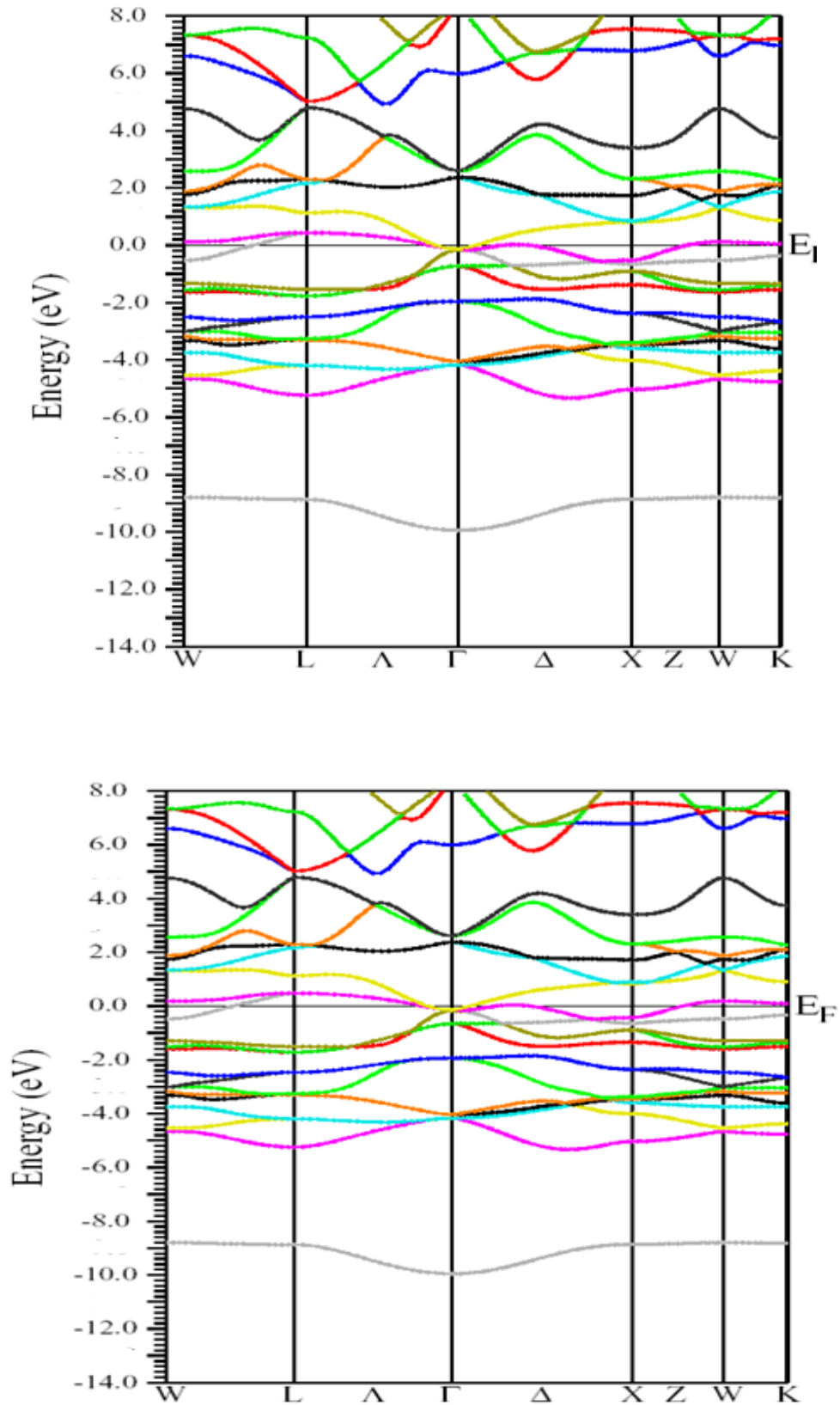


Figure II.12 Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) du composé PdRuZrGe

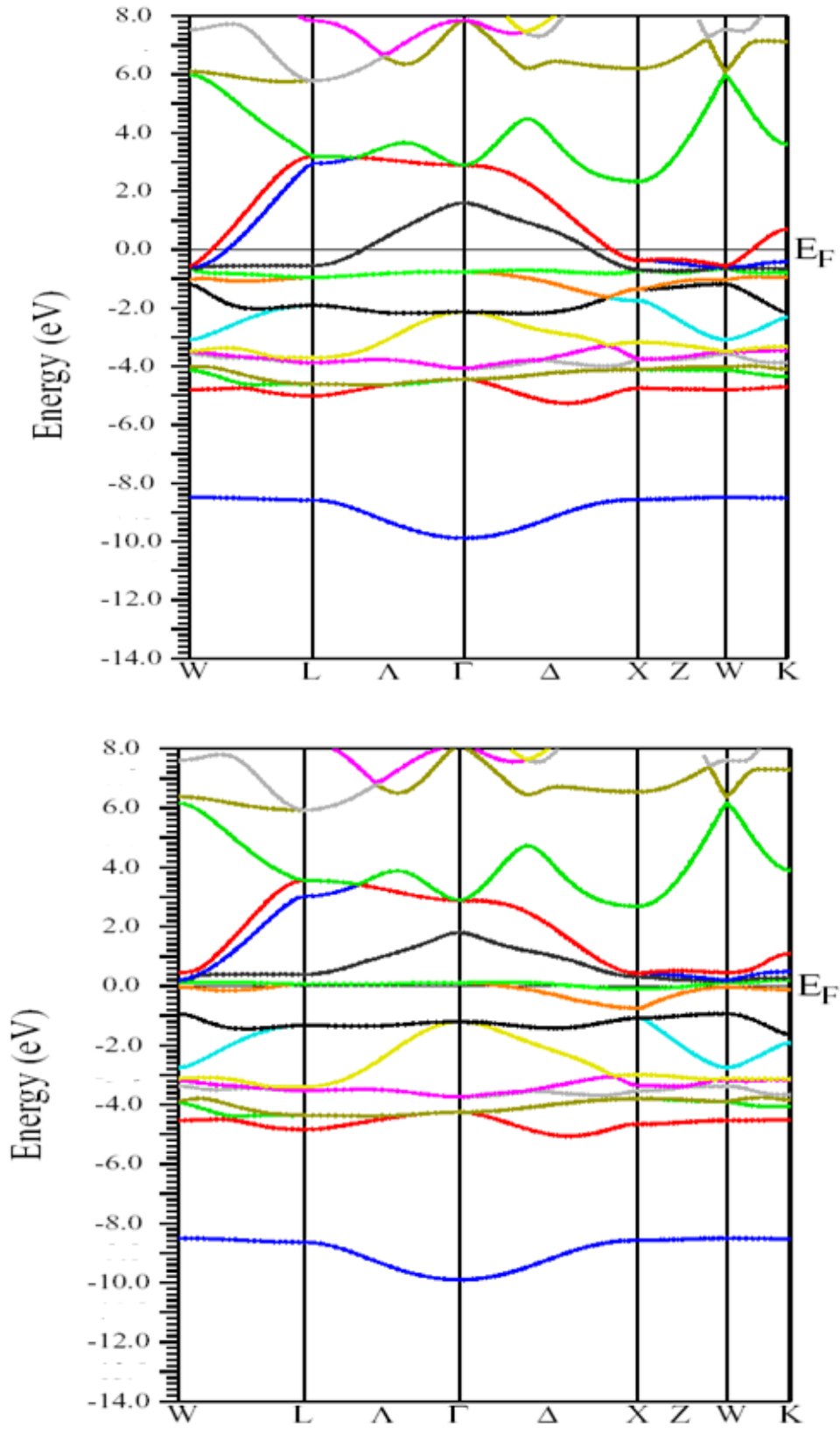
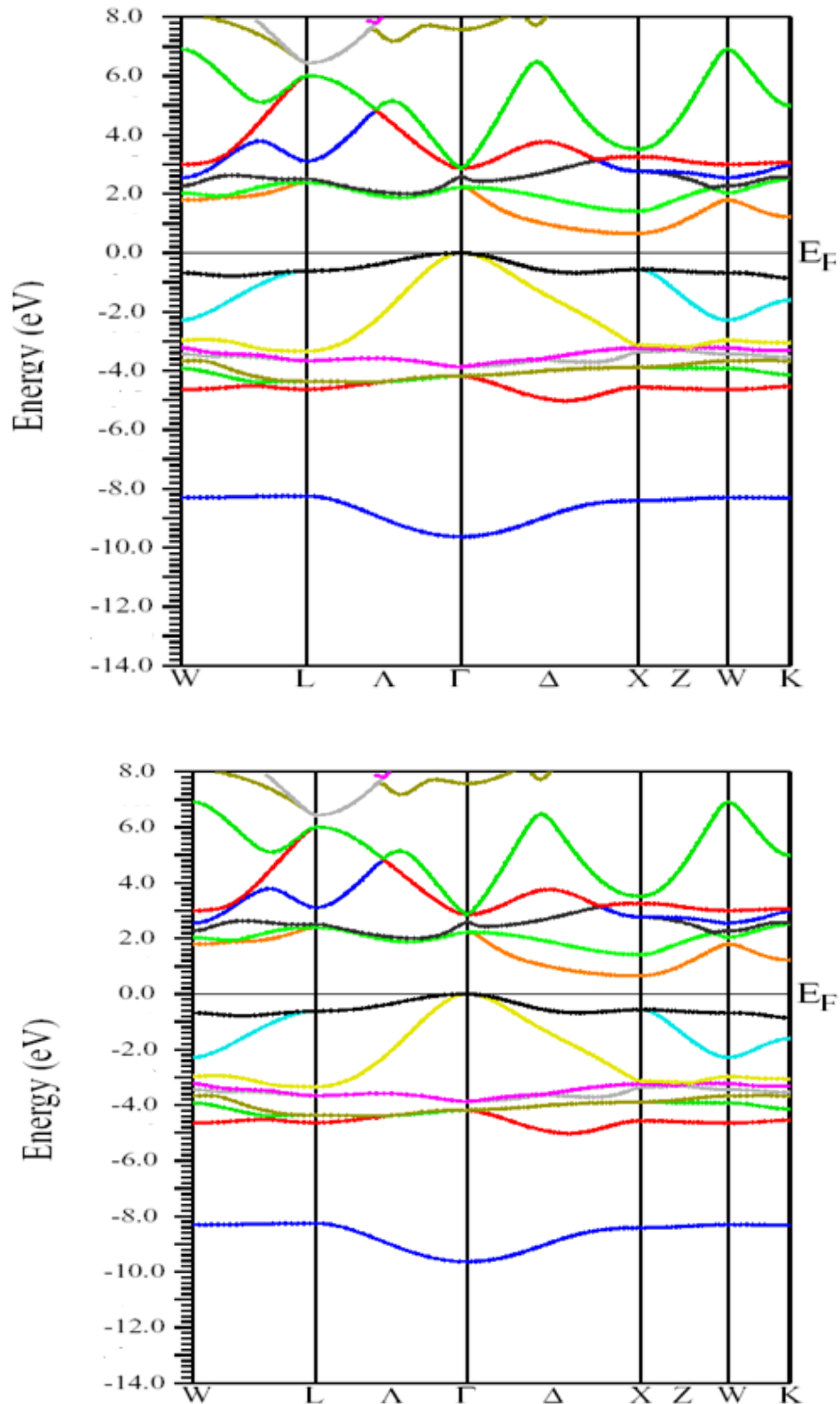


Figure II.13 Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) du composé PdRuGe



**Figure II.14** Structure de bandes électroniques des spins majoritaires (Up) et spins minoritaires (Down) du composé PdZrGe

### II.8.3.2 Densité d'état

La densité d'états électroniques (DOS) est une grandeur importante pour la compréhension des propriétés physiques et des propriétés de transport d'un matériau. La (DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle donnée par [68] :

$$N(E) = N^{out}(E) + \sum_{l,t} N_l^t(E) \quad (\text{II. 46})$$

Où :  $N_l^t(E)$  est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E qui réside dans la sphère atomique.

$N^{out}(E)$  est le nombre d'états (électron) faisant inclure le spin par eV et la cellule unité à l'énergie E, qui réside dans la région interstitielle.

Les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) des alliages PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe près du niveau de Fermi, pris comme origine des énergies situées à 0 eV sont calculées par l'approximation GGA.

La densité totale du demi-Heusler PdRuZrGe (figure II.15) présente une symétrie entre le spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) indiquant ainsi le caractère métallique du composé.

Nous pouvons remarquer sur la (TDOS) l'existence de quatre régions :

- La première région d'énergie entre [-8, -10 eV] est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états 4s des électrons du spin up et spin dn de l'atome Ge.

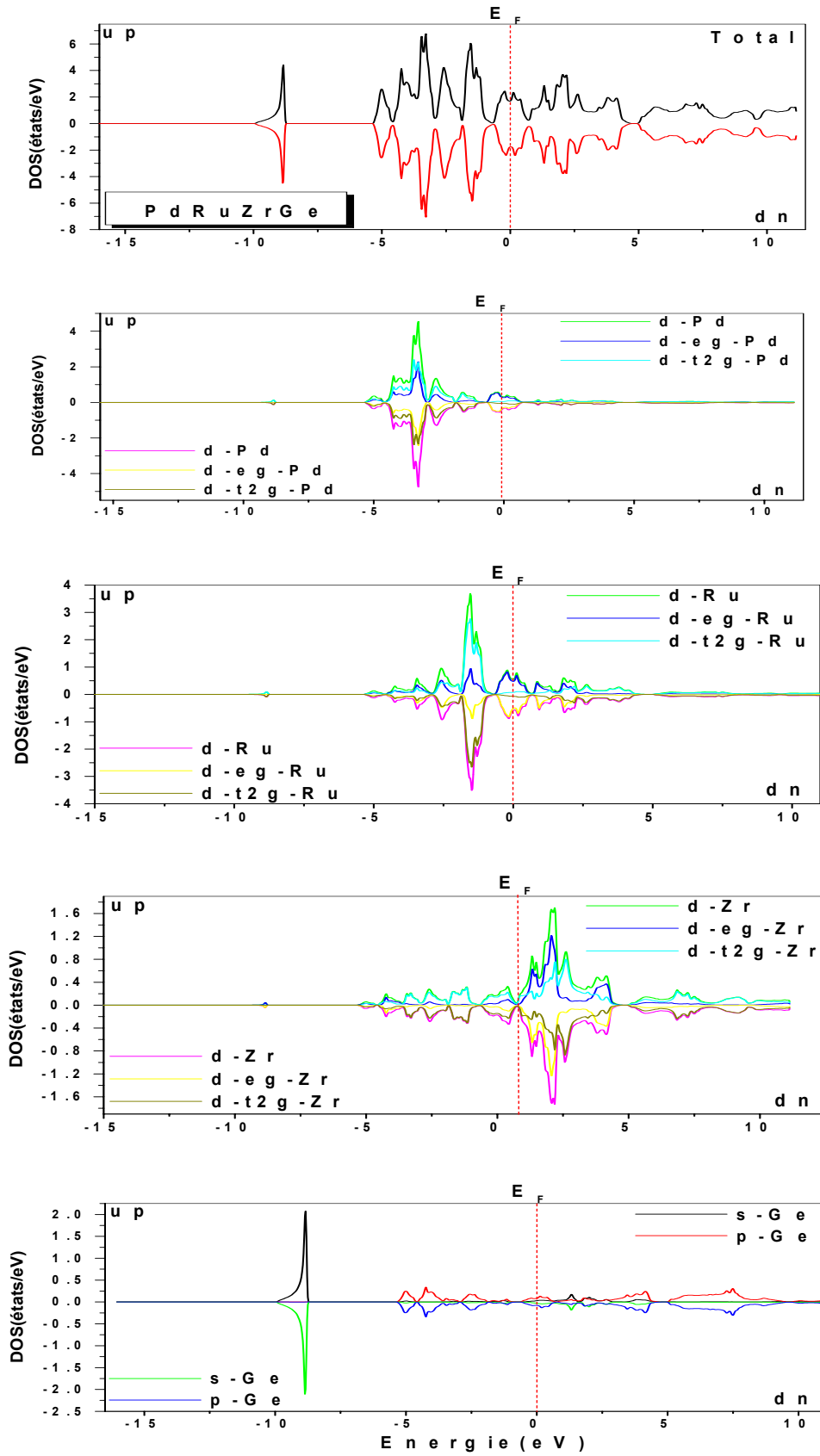


Figure II.15 Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdRuZrGe

- La seconde région d'énergie entre  $[-6, 0 \text{ eV}]$  provient principalement des états 4d qui sont divisées en deux états, doublement dégénérés  $d_4, d_5 (z^2, x^2-y^2)$  (d-eg) et trois états triplement dégénérés  $d_1, d_2, d_3 (xy, yz, zx)$  (d- $t_{2g}$ ) des atomes Pd et Ru pour les électrons de spin up et spin dn et une faible contribution des états 4p de l'atome Ge.
- La troisième région d'énergie entre  $[0, 5 \text{ eV}]$  provient des états d-eg et d-  $t_{2g}$  de l'atome Zr et des états 4p de l'atome Ge. Cette région résulte de l'hybridation des électrons 4d du Zr et 4p du Ge. L'hybridation p-d est révélatrice du caractère covalent des liaisons Zr-Ge.
- La quatrième région d'énergie entre  $[5, 10 \text{ eV}]$  provient d'une contribution des états 4p du Ge pour les électrons des deux spins.

Les bandes d'énergie entre  $[-6.5, 6\text{eV}]$  sont attribuées aux fortes hybridations entre les états  $d$  des métaux de transition qui créent les états liants et les états anti-liants.

La figure II.16 donne la (TDOS) de l'alliage PdRuGe, nous remarquons une répartition inégale (asymétrie) entre les états de spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) confirmant ainsi le caractère semi métallique qui a été déjà énoncé par la structure de bande.

La (TDOS) montre clairement l'existence de quatre régions :

- La première région d'énergie entre  $[-10, -7.5\text{eV}]$  est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états 4s de l'atome Ge.
- La seconde région d'énergie entre  $[-7.5, -0\text{eV}]$  c'est la région la plus importante dans la (TDOS), elle provient principalement des états 4d de l'atome Pd et des états 4d de l'atome Ru pour les électrons de spin up et spin dn.
- La troisième région d'énergie entre  $[0, 5\text{eV}]$  provient d'une forte contribution des états 4d du spin dn de Ru et une faible contribution des états p de l'atome Ge pour les deux états de spin. Cette région résulte de l'hybridation des électrons 4d de Ru et 4p de Ge. Cette hybridation p-d est révélatrice du caractère covalent des liaisons Ru-Ge

- La quatrième région d'énergie entre [5, 10eV] provient d'une contribution des états 4p de Ge pour les électrons des deux spins.

Nous pouvons constater juste avant le niveau de Fermi que les électrons de l'orbitale d contribuent majoritairement à la densité d'états totale et à la formation des bandes de valence les plus hautes d'où l'existence d'une forte liaison entre les orbitales d du Pd et Ru. Au-dessus du niveau de Fermi, les orbitales anti-liantes d de l'atome Ru sont majoritaires par rapport aux autres ce qui indique qu'il y a des électrons libres dans la structure PdRuGe.

La figure II.17 donne la (TDOS) de l'alliage PdZrGe, nous remarquons une répartition symétrique entre les états de spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) confirmant ainsi le caractère semi conducteur du composé. La (TDOS) montre clairement l'existence de trois régions :

- La première région d'énergie entre [-10, -7.5eV] est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états 4s de l'atome Ge.
- La seconde région d'énergie entre [-5, 0 eV] est la région la plus importante dans la (TDOS), elle provient principalement d'une contribution importante des états 4d du Pd et d'une faible contribution des états 4d de Zr et 4p de Ge.
- La troisième région d'énergie entre [0, 10 eV] est un peu décalée du niveau de Fermi caractérisée par la présence d'un pseudo gap ( $\sim 0.7\text{eV}$ ) résultant de la forte contribution des états des deux spins 4d du Zr et de la faible contribution des états 4p de l'atome Ge pour les deux états de spin. Cette région résulte de l'hybridation des électrons 4d du Zr et 4p du Ge. Cette hybridation p-d est révélatrice du caractère covalent des liaisons Zr-Ge.

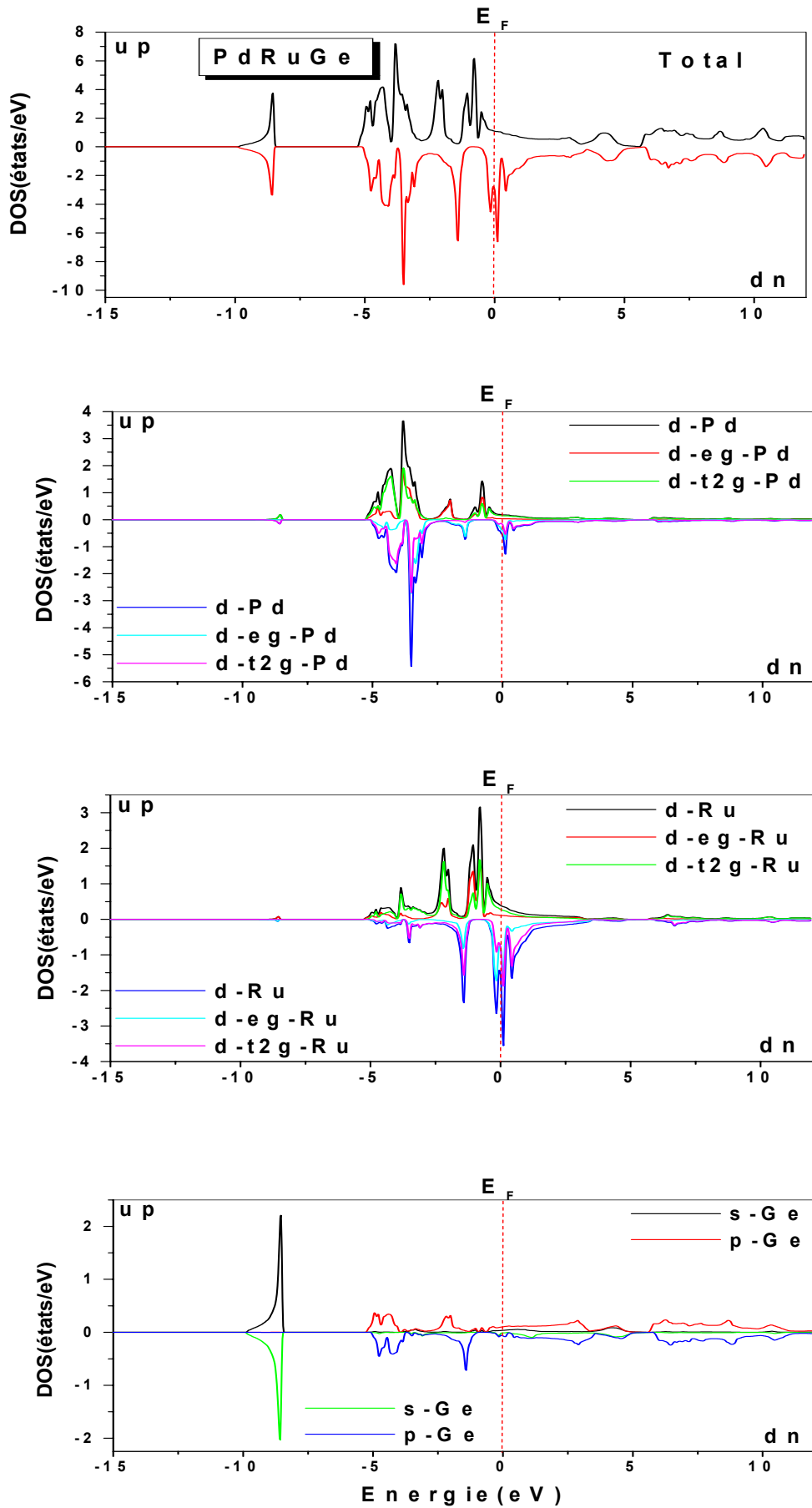


Figure II.16 Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdRuGe

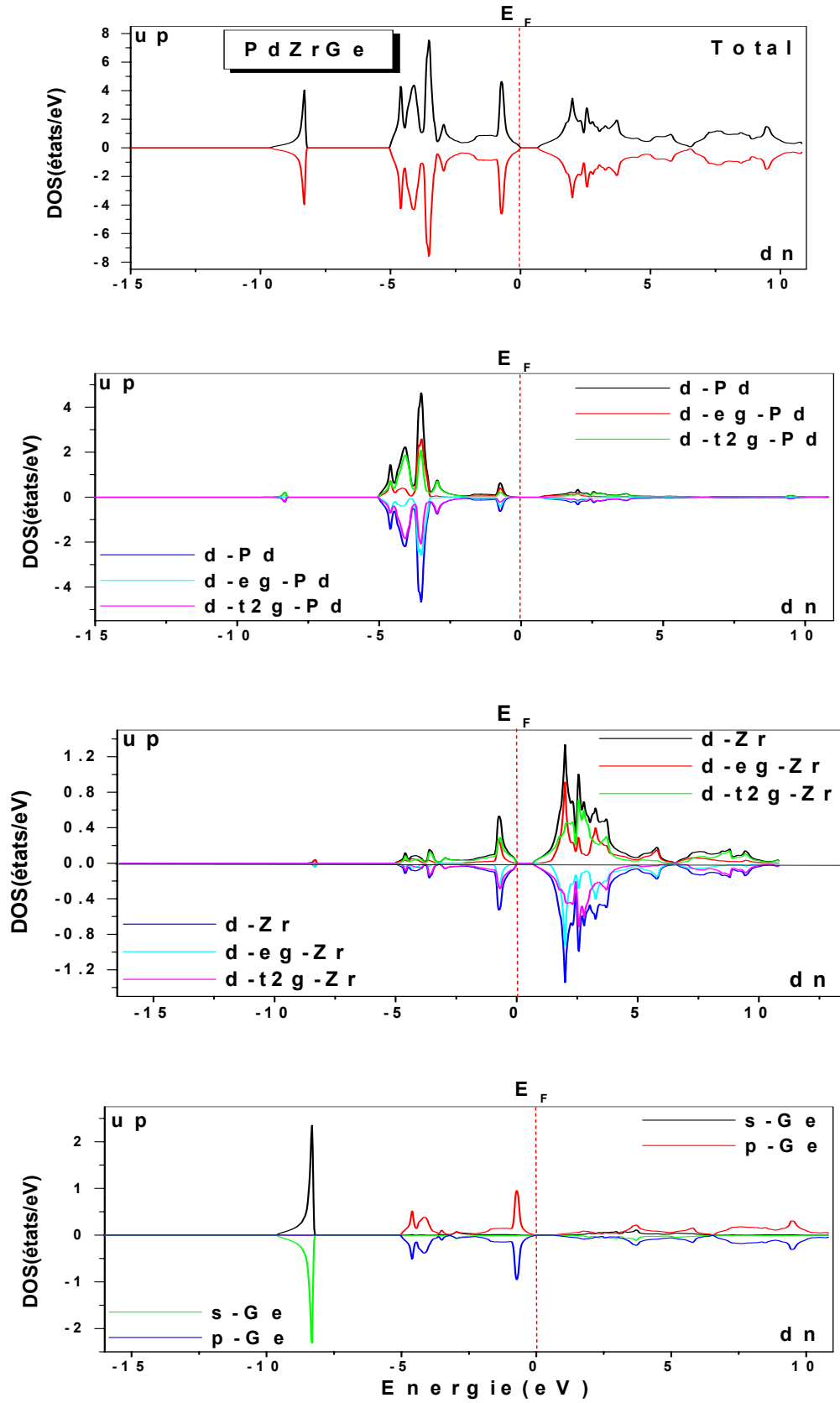


Figure II.17 Densités d'états totales et partielles calculées pour le demi-Heusler PdZrGe

## **II.9 Conclusion**

Les résultats des densités d'états (DOS) calculées par la GGA pour nos trois demi-Heusler montrent que la zone au voisinage du niveau de Fermi est fortement dominée par les états 4d des atomes de Pd, Ru et Zr. Nous observons que les orbitales au-dessous du niveau de Fermi sont plus grandes que celles au-dessus ce qui indique que nos alliages ont des structures de forte stabilité. Les densités d'états électroniques du PdRuZrGe et du PdRuGe présentent des DOS non nulles au voisinage du niveau de Fermi, ce qui conduit à dire que ces deux composés sont métalliques (absence du gap). L'ampleur du chevauchement des orbitales dans le PdRuGe est moins importante que celle du PdRuZrGe d'où un caractère métallique plus prononcé et une conductivité électrique plus élevée du composé PdRuZrGe.

## Références bibliographiques

- [1] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
- [2] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, 2<sup>ème</sup> édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
- [4] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
- [5] L. H. Thomas, the calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, 542 (1927).
- [6] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] J.C.Slater, the Self-Consistent Field For Molecules and Solids, Mc Graw - Hill.N. Y (1974).
- [8] M. J. S. Dewar, The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw - Hill Ed., 57 (1969).
- [9] R.G. Parr, The quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [10] V. Fock, Z. Ann. Physik. 62, 795 (1930).
- [11] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864 (1964).
- [13] J. P. Perdew, J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992).
- [14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [16] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
- [18] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2<sup>nd</sup> ed, Wiley (2001).
- [20] J. C. Slater, Advances in quantum chemistry 1, 35 (1964).
- [21] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
- [22] J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F4, 1170 (1974).
- [23] R. A. Harris, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984).
- [24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
- [26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
- [27] S.Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods : a step-by-step introduction.*, Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).

- [28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, *Phys. Rev. Lett.* 22:807, (1969).
- [29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett* 45, 566 (1980).
- [30] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* 23, p 5048 (1981).
- [31] G. Ortiz and P. Ballone, *Phys. Rev. B.* 50, p 1391 (1994).
- [32] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* 38, p 3098 (1988).
- [34] Y. Wang, J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* 45, p 13298 (1992).
- [35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, *Phys. Rev. Lett.* 77, p 3865 (1996).
- [36] S.Lardjane, Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
- [37] J.P.Pedrew and Y.Wang, *Phys.Rev.B* 45, 13244 (1992).
- [38] J.P.Pedrew and A.Zunger, *Phys.Rev.B* 23(10), 5048-5079 (1981).
- [39] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, “Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I”, *Phys. Rev. B.* 44 (3) 943-954 (1991).
- [40] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators”, *Phys. Rev. B* 52 5467-5470 (1995).
- [41] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, “Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B* (57) 1505-1509 (1998).
- [42] M.Shishkin, M.Marsman, G.Keresse, *Phys.Rev.Lett.*vol. 99, 246403 (2007).
- [43] F.Bloch, *Z.Puys.* 52, 555 (1928).
- [44] C.Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.*57, 1169-1177 (1940).
- [45] J.C.Phillips and L.Kleinman, *Phys.Rev.Lett.*116, 287 (1959).
- [46] J.C.Slatte, wave functions in periodic potential, *Phys.Rev.*51, 846-851 (1937).
- [47] O.K.Anderson, lineaire methods in band theory, *Phys.Rev.B*12, 3060-3083 (1975).
- [48] D.R.Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys.Rev.Lett.*42, 662-665(1979).
- [49] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [50] O.K. Andersen, *Phys. Rev B* 12, 3060 (1975).
- [51] Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
- [52] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, *Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys.* 64, 19, 1951341 (2001).
- [53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1387(1995).

- [54] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$* . Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
- [55] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite*. American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
- [56] X.G. Wang, et al., *The Hematite ( $\alpha$ -  $Fe_2O_3$ ) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry*. Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
- [57] P. Blaha, K. Schwartz, G .K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties properties, Karlheinz Schwarz, Techn . Universitat, Wien Austria, (2001).
- [58] W.Zhigang and R.E.Cohen. Phys.Rev.B 73, 235116 (2006).
- [59] F.Casper, T.Graf, S.Chadov, B.Balke, et F.Felser. Semiconductor Science and Technology, 27, 063001 (2012).
- [60] K Özdoğan, E.Şaşıoğlu and I.Galanakis, J. Appl. Phys. 113, 193903 (2013).
- [61] Xu Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li, H.Liu, J.Appl. Phys. 105, 07E901 (2009).
- [62] B.Kong,X .-R. Chen, J.-X. Yu, C.-L. Cai, J. Alloys Compd. 509 2611(2011).
- [63] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390(1944).
- [64] K.Benkaddour, A.Chahed, A.Amar, H.Rozale, A.Lakdja, O.Benhelal, A.Sayede, Journal of Alloys and Compounds, First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and magnetic properties for the quaternary Heusler alloys  $CoRuFeZ$  ( $Z = Si, Ge, Sn$ ), 687211-220( 2016).
- [65] Ooo O.M.Abid, S.Menouer, A.Yakoubi, H.Khachai, S.Bin Omran, G.Murtaza, D.Prakash, R.Khenata, K.D.Verma, Structural, electronic, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the NbMSb half heusler ( $M=Fe,Ru,Os$ ) compounds with first principle calculations, Superlattices and Microstructures 93 171-185(2016).
- [66] S.Berri, The electronic structure and spin polarization of  $Co_2Mn_{0.75}(Gd, Eu)_{0.25}Z$  ( $Z=Si, Ge, Ga, Al$ ) quaternary Heusler alloys, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 401667–672 (2016).
- [67] W.Huang, X.Wang, X.Chen, W.Lu, L.Damewood, C.Y.Fong, Structural and electronic properties of half-Heusler alloys  $PtXBi$  (with  $X=Mn, Fe, Co$  and  $Ni$ ) calculated from first principles, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 377 252–258 (2015).
- [68] A.Akriche, Etude des propriétés physiques des HEUSLER de type  $X_2MnY$  ( $X=Co, Ni$  .  $Y=Sn, Al, Ge$ ) par la méthode FP-LMTO, thèse de doctorat en Physique, Oran (2016).

# **CHAPITRE III**

## **PROPRIETES THERMODYNAMIQUES**

<b>III.1 Introduction</b> .....	<b>79</b>
<b>III.2 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques</b> .....	<b>79</b>
<b>III.3 Modèle quasi harmonique de Debye</b> .....	<b>80</b>
<b>III.4 Résultats et interprétations</b> .....	<b>84</b>
III.4.1 Volume .....	<b>84</b>
III.4.2 Dilatation thermique .....	<b>85</b>
III.4.3 Module de compressibilité .....	<b>88</b>
III.4.4 Chaleur spécifique à pression constante ( $C_p$ ) .....	<b>88</b>
III.4.5 Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ ) .....	<b>89</b>
III.4.6 Température de Debye ( $\theta_D$ ) .....	<b>94</b>
III.4.7 Paramètre Grüneisen ( $\gamma$ ) .....	<b>94</b>
III.4.8 Entropie .....	<b>96</b>
<b>III.5 Conclusion</b> .....	<b>100</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>101</b>

### **III.1 Introduction**

La détermination des propriétés thermodynamiques qui sont à la base de la science des solides et des applications industrielles; permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux. Aussi, l'étude thermodynamique peut étendre les connaissances sur le comportement spécifique des matériaux dans des environnements à pression et température autres que celle connu pour les conditions normales. La variation de la température et de la pression entraîne une vibration du réseau et par conséquent affecte la densité du matériau ce qui entraîne une dilatation ou contraction thermique et de ce fait les propriétés thermodynamiques évoluent. Jusqu'à aujourd'hui, il n'y a pas eu d'études théoriques ou expérimentales sur les alliages demi-Heusler traités dans cette thèse à savoir le PdRuZrGe, PdRuGe et PdZrGe. Cependant, une recherche théorique par modélisation des propriétés thermodynamiques est d'un grand intérêt afin de procurer une base de données, référence aux expérimentateurs, de compléter les travaux théoriques existants sur cette importante classe de matériaux, de prédire de nouveaux effets et de concevoir de nouveaux matériaux.

### **III.2 Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques**

Dans cette partie de thèse, nous allons tenter de prédire l'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique des trois demi-Heusler à base de Palladium traités dans cette thèse. Une prédiction basée sur le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs élaboré par Blanco et ses collègues [1-2]. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1800

K, où le modèle quasi harmonique de Debye reste pleinement valide, alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 50 GPa.

### III.3 Modèle quasi harmonique de Debye

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont étroitement liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. La détermination de ces propriétés est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique ( $\mu$ ). L'équation d'état d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases. Expérimentalement, la mesure de  $\mu$  est loin d'être triviale et les paramètres de l'EOS sont déterminés en ajustant les valeurs expérimentales de volume et pression à une équation empirique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. Lorsqu'un système est amené à une température T et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs [3] (hors équilibre)

$$\mathbf{G}^*(\mathbf{P}; \mathbf{T}) = \mathbf{E}(\mathbf{V}) + \mathbf{P}\mathbf{V} + \mathbf{A}_{\text{vib}} \quad (\text{III. 1})$$

Où  $\mathbf{E}(\mathbf{V})$  est l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes de simulations (classiques ou ab-initio)

$\mathbf{A}_{\text{vib}}$  : est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle

$$\mathbf{A}_{\text{vib}}(\mathbf{V}; \mathbf{T}) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar + \mathbf{K}_B \mathbf{T} \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{\mathbf{K}_B \mathbf{T}}} \right) \right] \mathbf{g}(\omega) \mathbf{d}(\omega) \quad (\text{III. 2})$$

Où  $\mathbf{g}(\omega)$  est la densité d'état des phonons et  $\mathbf{K}_B$  la constante de Boltzman.

Dans ce cas, c'est les vibrations de réseau qui assurent le transfert de la chaleur dans le matériau. En effet sous l'action d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon). Aussi, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons. Leur contribution est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz ( $A_{\text{vib}}$ ) qui intervient dans l'équation de l'énergie de Gibbs du système.

Dans le modèle de Debye, la température de Debye est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie (le solide est considéré comme un milieu continu élastique isotrope). Toutefois, les vibrations du réseau dans ce modèle sont traitées de manière harmonique. Il offre également la possibilité d'introduire de manière simple mais efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs, Mais il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique, Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [4]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal. Cependant, en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit modèle Quasi-harmonique de Debye. La température de Debye d'un solide est reliée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye, les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) [5], la température de Debye peut être définie par:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} (6\pi^2 V \frac{1}{n})^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III. 3})$$

Où  $M$  est la masse moléculaire du composé,  $n$  le nombre d'atomes par unité moléculaire et  $\sigma$  le coefficient de Poisson. La fonction  $f(\sigma)$  est défini par :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{\frac{2}{3}} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III. 4})$$

Suivant cette expression, la température de Debye est réduite et dépend que du volume. Ainsi, seules les dérivées de la courbe  $E(V)$  sont nécessaires pour calculer l'énergie de Gibbs.  $\theta$  dépend aussi du module adiabatique de compressibilité,  $B_s(V, T)$ , mais il suffit généralement d'utiliser le module statique donné par la courbure de la fonction  $E(V)$ :

$$B_s \cong B(V) = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{III. 5})$$

Où  $E(V)$  est l'énergie totale du cristal à  $T=0$  K. En considérant l'ensemble des valeurs ( $E, V$ ), obtenues par la méthode FP-LAPW pour les conditions statiques ( $T=0$ K), le modèle quasi harmonique permet d'obtenir la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*$  donnée sous la forme :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V); T] \quad (\text{III. 6})$$

L'énergie de Helmholtz peut être déterminée en utilisant le modèle de Debye qui décrit la densité d'état des phonons [6]

$$A_{\text{vib}}(\theta_D; T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III. 7})$$

Avec  $\theta$  : température de Debye,  $n$  le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

L'intégral de Debye est défini ainsi :

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \quad (\text{III. 8})$$

Une minimisation de  $G^*$  permet d'obtenir l'équation d'état thermique (EOS) [7], le volume  $V(P, T)$  et le potentiel chimique de la phase correspondante  $G^*(V, P, T)$ .

Une fois l'équilibre atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont calculées à partir des relations thermodynamiques standards. L'énergie interne ( $U_{vib}$ ), chaleur spécifique ( $C_{v,vib}$ ) et l'entropie ( $S_{vib}$ ) sont calculé dans le modèle quasi-harmonique suivant les équations :

$$U_{vib} = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (III. 9)$$

$$S_{vib} = nk \left[ 4D \left( \frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (III. 10)$$

$$C_V = 3nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (III. 11)$$

Le paramètre de Grüneisen est calculé selon la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (III. 12)$$

Le paramètre de Grüneisen ne dépend que du volume; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression. Bien que l'équation (III-12) est directement utilisée pour déterminer ( $\gamma$ ), il serait plus rigoureux de le calculer à partir de l'équation de Mie-Grüneisen :

$$P - P_{static} = \gamma \frac{U_{vib}}{V} \quad (III. 13)$$

Les autres propriétés thermodynamiques tels que le coefficient de dilatation ( $\alpha$ ), la chaleur spécifique à pression constante ( $C_{P,vib}$ ) et le module de compressibilité adiabatique ( $B_S$ ) sont donnés par les relations suivantes :

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (III. 14)$$

$$C_{P,vib} = C_{V,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (III. 15)$$

$$B_S = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (III. 16)$$

$$\mathbf{B}_T(\mathbf{P}; T) = -V \left( \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III. 17})$$

Avec  $V$  est le volume d'équilibre.

Dans ce travail, les propriétés thermodynamiques ont été déterminées en utilisant le modèle Quasi-harmonique de Debye dans lequel la température de Debye  $\theta_D(V)$  (fréquence du phonon) ne dépend que du volume du cristal. Cette méthode est implémentée dans le code Gibbs ; un ensemble de programmes élaboré par Blanco et al. Elle nécessite uniquement un ensemble de points de l'énergie totale en fonction du volume  $\{E(V), V\}$  autour de la géométrie d'équilibre. L'ensemble des valeurs  $\{E(V), V\}$  est obtenu dans notre cas à partir de la méthode des ondes planes linéairement augmentées. Par conséquent, les effets thermiques sont inclus dans l'équation d'état thermique  $V(p, T)$  du solide à partir de laquelle les différentes propriétés thermodynamiques sont calculées.

$$\left[ \frac{\partial \mathbf{G}^*(V; \mathbf{P}; T)}{\partial V} \right]_{\mathbf{P}, T} = 0 \quad (\text{III. 18})$$

La courbure de la fonction  $E(V)$  varie avec le volume. Elle augmente considérablement à mesure que le volume du cristal décroît et diminue lorsque le cristal se dilate. Cette asymétrie entre la courbure à gauche et à droite du volume d'équilibre est à l'origine de la dépendance du volume en  $T$  [8] (voire équation (III.16) et c'est la principale raison de la capacité du modèle quasi harmonique de Debye à prédire le comportement à basse température du cristal, y compris la dépendance de  $V(T)$ .

### III.4 Résultats et interprétations

#### III.4.1 Volume

L'évolution du volume en fonction de la pression à différentes températures pour le PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe est représentée dans la figure III.1. On constate que le volume diminue quasi-linéairement avec la hausse de la pression pour les différentes températures considérées, ce qui signifie que le taux de croissance du paramètre de maille

du réseau cristallin décroît significativement quand la pression augmente. Nous remarquons aussi que pour une température donnée le volume de la cellule diminue avec l'augmentation de la pression par contre à pression constante le volume des trois alliages varie très légèrement de l'ordre de  $3 \text{ bohr}^3$  avec la température.

#### III.4.2 Dilatation thermique

La tendance de la matière à changer de volume en réponse à un changement de température constitue la notion de dilatation thermique, c'est une conséquence de l'anharmonicité des forces interatomiques expliquée au moyen de l'approximation quasi-harmonique la où on suppose que les fréquences de vibration du réseau soient indépendantes de la température mais dépendent du volume. La figure III.2 donne à pression constante, la variation du coefficient de dilatation thermiques  $\alpha$  du PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe en fonction de la température. Nous constatons que nos trois composés demi-Heusler à base de palladium se contractent lors du chauffage sous pression constante, ce sont des matériaux à dilatation thermique négative (NTE). De tels composés ont une énorme valeur industrielle car ils sont utilisés comme compensateurs de dilatation thermique [9-10] et évitent les microfissures lors de cycles thermiques répétés [11]. Les trois alliages demi-Heusler traités dans cette étude présentent des valeurs modérées de contraction thermique. A 0 Gpa et 300K, les coefficients de dilatation thermique sont  $-0,18.10^{-5}$ ,  $-0,21.10^{-5}$  et  $-0,36.10^{-5} \text{ K}^{-1}$  respectivement pour PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe. On remarque que ce coefficient diminue fortement en dessous de 450 K et tend progressivement vers un comportement linéaire au-dessus de 450 K. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique augmente lorsque la pression augmente. Nous notons que l'effet de l'augmentation de la température sur le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) est aussi important que l'effet de la pression sur ( $\alpha$ ). Pour les composés ternaires, il est possible de corrélérer le coefficient de dilatation thermique avec le nombre atomique Z de l'atome Y dans un intervalle de température allant de 100 jusqu'à 1800 K; la variation est alors proportionnelle (linéaire) entre ces deux paramètres.

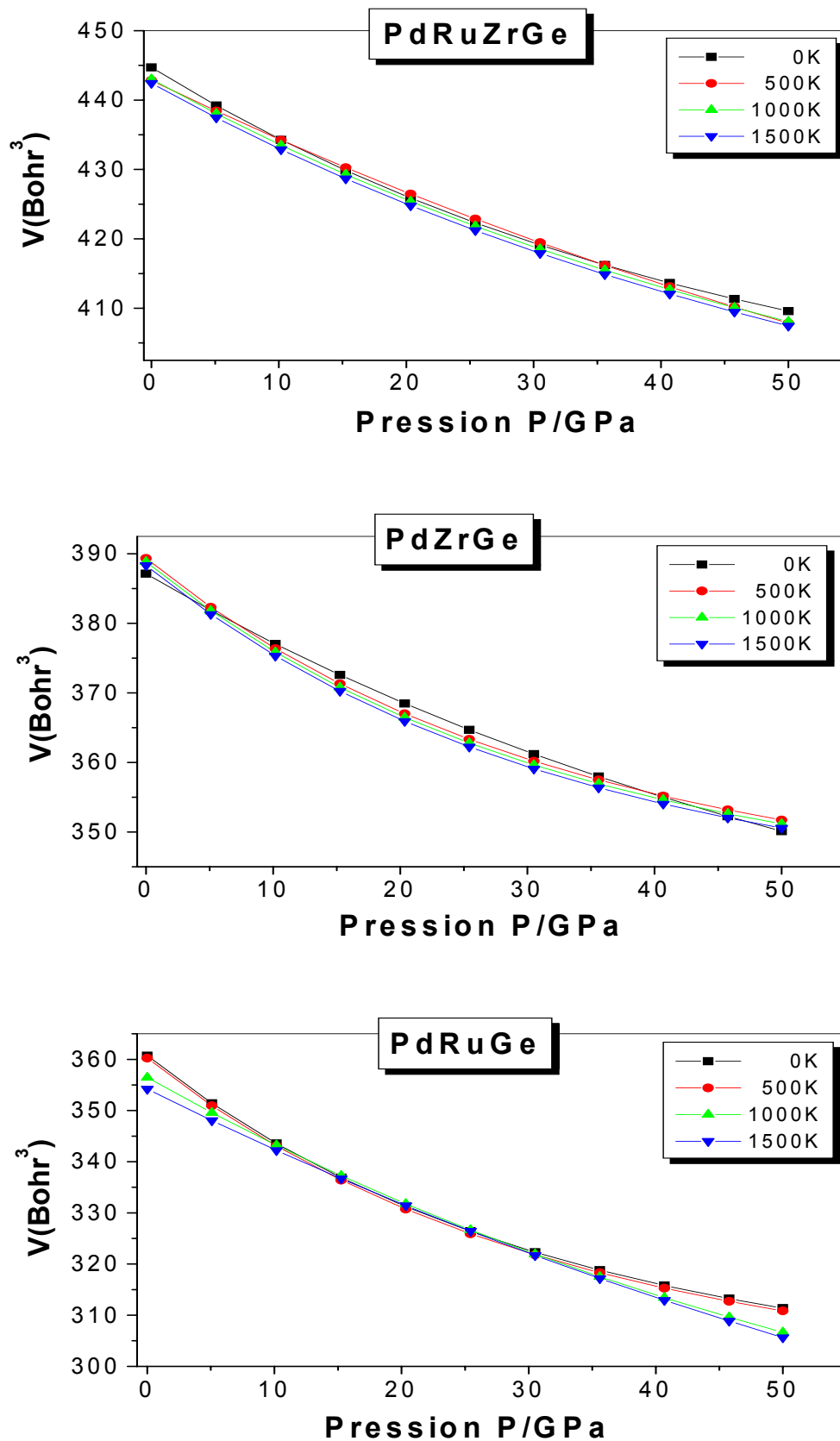
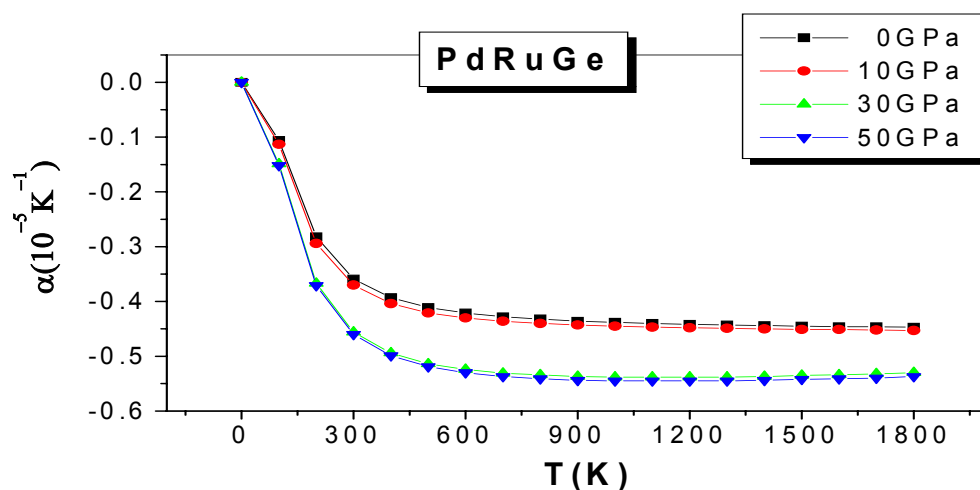
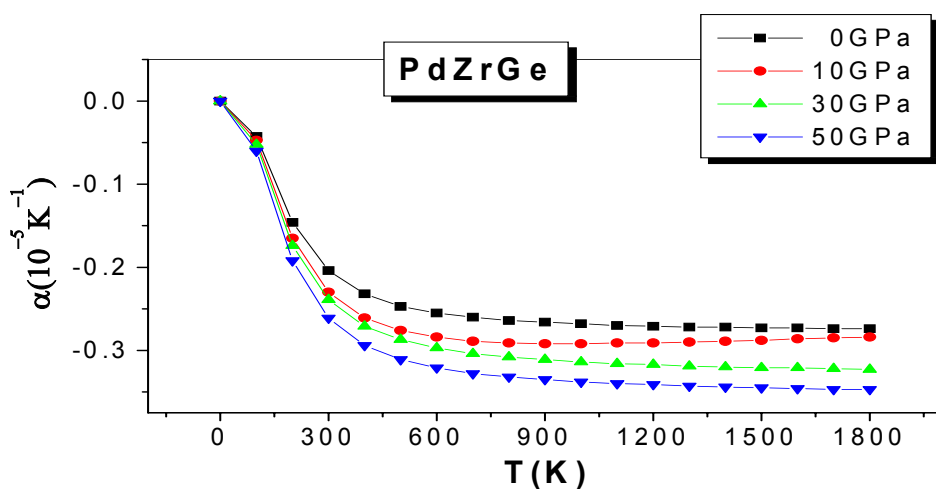
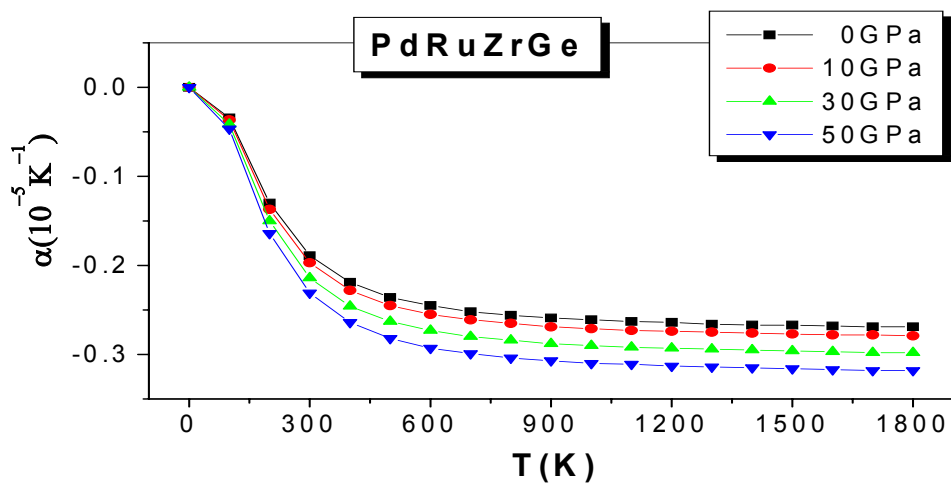


Fig III.1 Variation du volume en fonction de la pression à différentes températures



**Fig III.2** Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions

L'origine de la dilatation thermique négative repose sur différents phénomènes physiques liés à l'évolution de la microstructure du matériau et à la nature des liaisons qui existent. Pour des liaisons très fortes, il peut ne pas y avoir de dilatation thermique détectable car au fur et à mesure que les liaisons se renforcent, le potentiel correspondant devient plus symétrique et les vibrations deviennent donc plus harmoniques.

#### **III.4.3 Module de compressibilité**

Le module de compressibilité indique la force moyenne du couplage entre les atomes voisins. L'évolution du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes valeurs de pressions du PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe est représentée par le tracé de la figure **III.3**. Avec l'accroissement de la température la valeur du module de compressibilité pour les trois composés est presque une fonction linéaire décroissante. Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée. Cela signifie que l'augmentation de la température et de la pression en parallèle provoque une réduction de la rigidité du matériau. Pour une température donnée, la pente de ces lignes est plus grande pour le composé métallique que pour le semi-conducteur et le semi métal. La valeur élevée du module de compressibilité obtenue pour le PdRuZrGe (628,86 GPa à 300K) permet de classer ce composé comme matériau dur. Cette dureté est directement liée à sa résistance au changement de forme. Une forte corrélation entre la dureté et la valeur du module de compressibilité a été confirmée dans plusieurs travaux [12-15] indiquant que ce module est lié à la rigidité du réseau et que les matériaux durs présentent toujours un module de compressibilité élevé et ne se déforme pas plastiquement.

#### **III.4.4 Chaleur spécifique à pression constante (Cp)**

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Elle représente la variation en température de

l'énergie d'excitation thermique  $U$ , associée aux vibrations du réseau. La figure **III.4** représente l'évolution de la capacité calorifique à pression constante ( $C_p$ ) en fonction de la température. Les résultats montrent pour les trois demi-Heuslers que les courbes se superposent, ce qui confirme que l'augmentation de la pression n'a pas d'influence sur la valeur du  $C_p$ . La capacité calorifique à pression constante suit jusqu'à environ 450K la relation du modèle de Debye [ $C(T) \propto T^3$ ] [16], ensuite elle augmente de façon monotone avec l'augmentation de température et converge vers une valeur constante. Cette limite constante énoncée en 1819 par Dulong-Petit [17] indique que la capacité calorifique molaire ( $C_p$ ) des éléments solides est voisine de  $3R$ , soit  $25 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$  pour des solides monoatomiques. Les composés formés de trois ou quatre atomes devrait présenter le triple ou le quadruple de celle observée pour les solides monoatomiques, soit 75 ou  $100 \text{ J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ . Nos résultats trouvés sont en parfaite accord avec la loi de Dulong et Petit. Nous pouvons ainsi supposer que la capacité calorifique reste constante à haute température et nous tenons compte de cette hypothèse pour le calcul des propriétés thermoélectriques données au chapitre IV.

#### III.4.5 Chaleur spécifique à volume constante ( $C_v$ )

La capacité calorifique  $C_v$  caractérise l'aptitude d'un matériau à emmagasiner de la chaleur. L'évolution du  $C_v$  en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 50 GPa est représentée par la figure **III.5**. A 0 GPa et 300K, les capacités calorifiques à volume constant sont 72.76, 56.24 et  $62.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  respectivement pour PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe. Pour des températures inférieures à 600K,  $C_v$  dépend de la température et de la pression en raison de l'anharmonicité, sa variation est proportionnelle à  $T^3$ . Au-delà d'une certaine température (1200K pour PdRuZrGe, 900K pour le PdZrGe et PdRuGe)  $C_v$  présente un profil horizontal, les différences entre les capacités thermiques à différentes pressions deviennent de plus en plus discrètes avec

l'augmentation de la température et le modèle de Debye atteint la limite de Dulong-Petit. On enregistre  $98.26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour le PdRuZrGe,  $73.48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour le PdZrGe et  $73.94 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour le PdRuGe. En d'autres termes, le  $C_v$  diminue avec la diminution de température, ceci implique que la température et la pression ont des influences opposées et l'effet de la température sur le  $C_v$  est plus important que celui de la pression. Les valeurs élevées de la capacité calorifique à volume constant pour le PdRuZrGe permettent de l'utiliser comme matériaux pour le stockage de la chaleur [18]. Les valeurs des  $C_p$  et  $C_v$  des trois composés sont presque du même ordre de grandeur. Elles sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale.

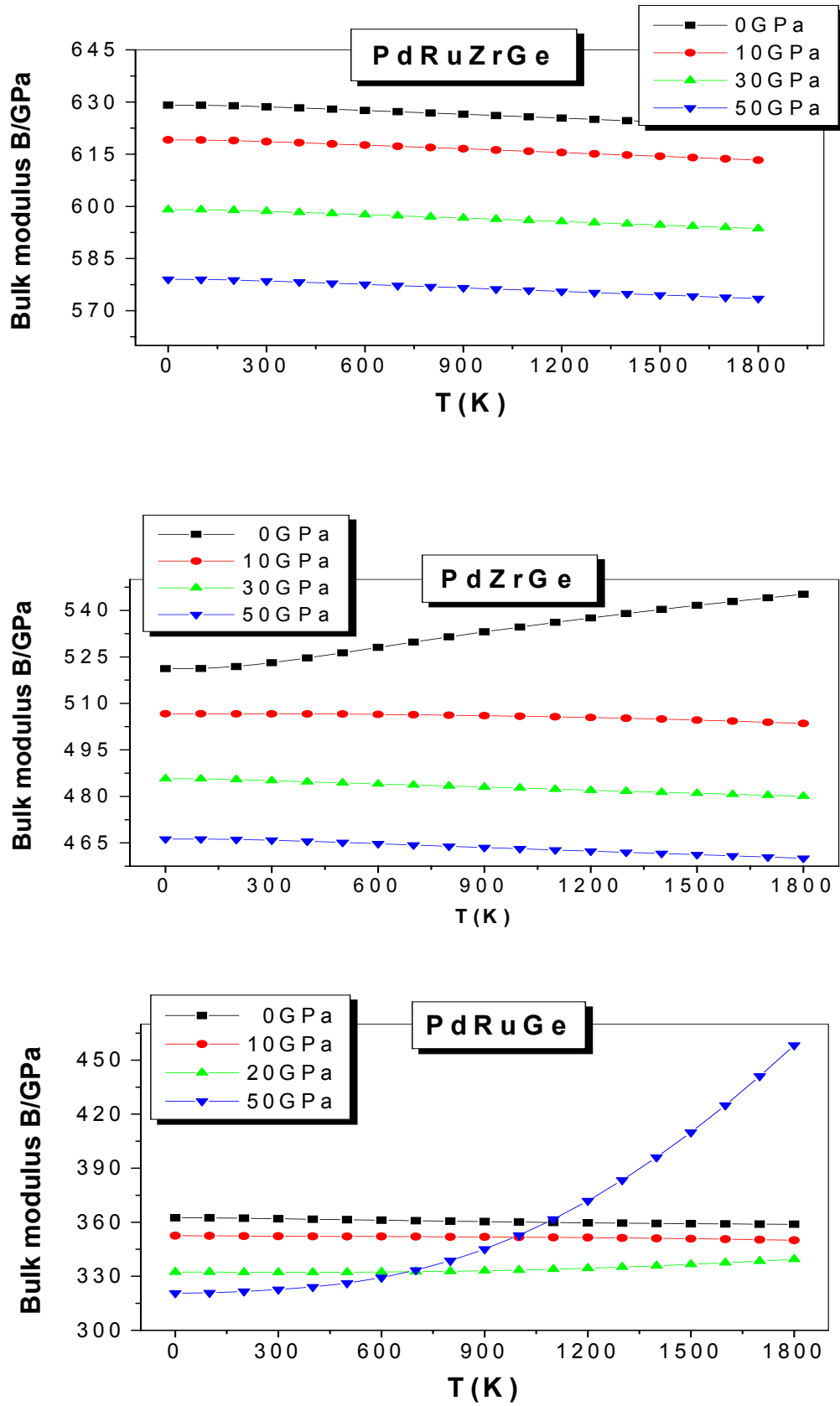


Fig III.3 Variation du module de compression en fonction de la température à différentes pressions

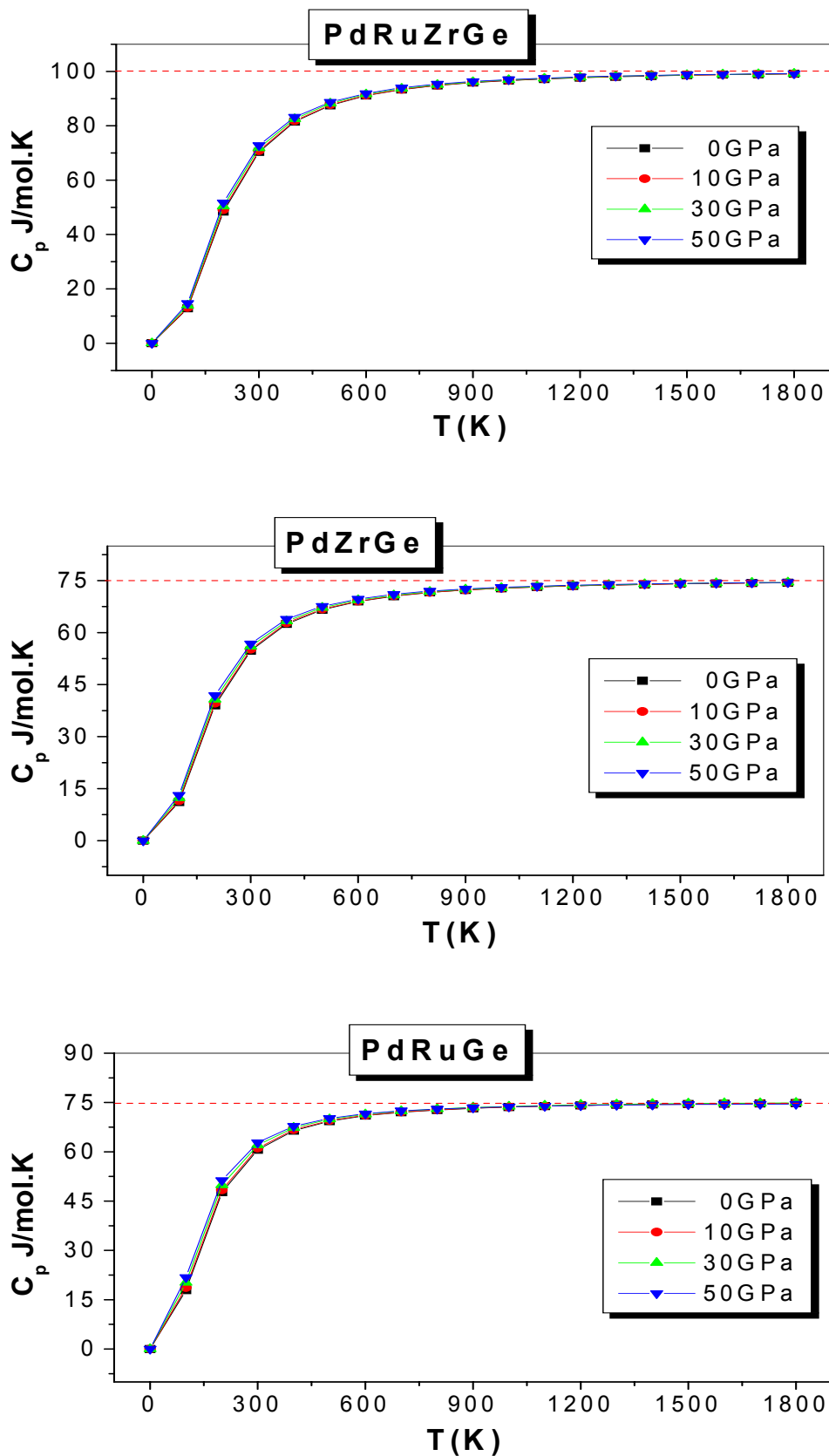


Fig III.4 variation de la capacité thermique  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions

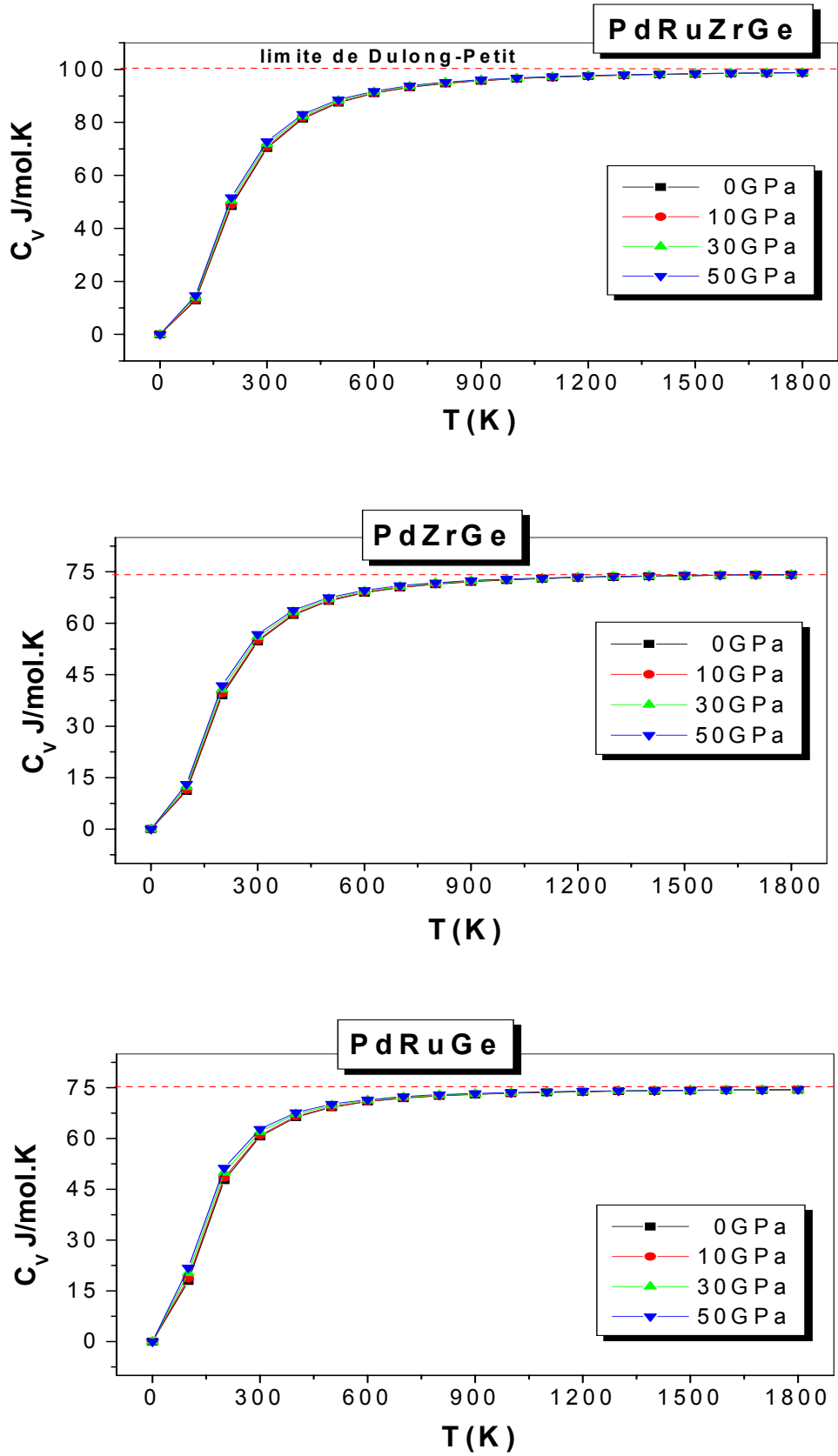


Fig III.5 variation de la capacité thermique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.4.6 Température de Debye ( $\theta_D$ )

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion.  $\theta_D$  est reliée à la fréquence de coupure correspondante  $\nu_m$  à travers la relation  $\theta_D = h\nu_m/k_B$ ; d'où l'importance de cette grandeur qui représente alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie [19]. L'évolution de la température de Debye  $\theta_D(K)$  en fonction de la température dans la gamme de pression allant de 0 à 50 GPa est représentée par la figure III.6. A 0 GPa et 300K, les valeurs obtenues de  $\theta_D(K)$  sont 824, 776 et 630K respectivement pour PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe. Ces valeurs sont nettement supérieures à celle de nombreux corps simples tels que Or (178K), Cuivre (310 K) [20] ou corps composés comme le NiTiSn (417K) [21], Ni<sub>2</sub>TiSn (290.6K) [22]. Lorsque la température varie on observe pour une pression donnée une variation presque linéaire de  $\theta_D(K)$  signifiant que l'effet de la température sur  $\theta_D(K)$  n'est pas aussi important que la pression. Pour les composés ternaires nous avons constaté que la température de Debye diminue en augmentant la masse et le nombre atomique de l'élément Y. Nous pouvons classer nos composés parmi les matériaux durs grâce à leurs températures élevées de Debye.

### III.4.7 Paramètre Grüneisen ( $\gamma$ )

Le Paramètre Grüneisen ( $\gamma$ ), paramètre adimensionné nommé d'après le physicien allemand Eduard Grüneisen [23] fait parti des caractéristiques les plus importantes de la dynamique du réseau cristallin [24]. Il entre dans l'équation d'état et représente la mesure de l'anharmonicité des forces agissant dans un cristal. Il reflète les caractéristiques de la distribution des fréquences du spectre de phonons et leurs variations sous pression.

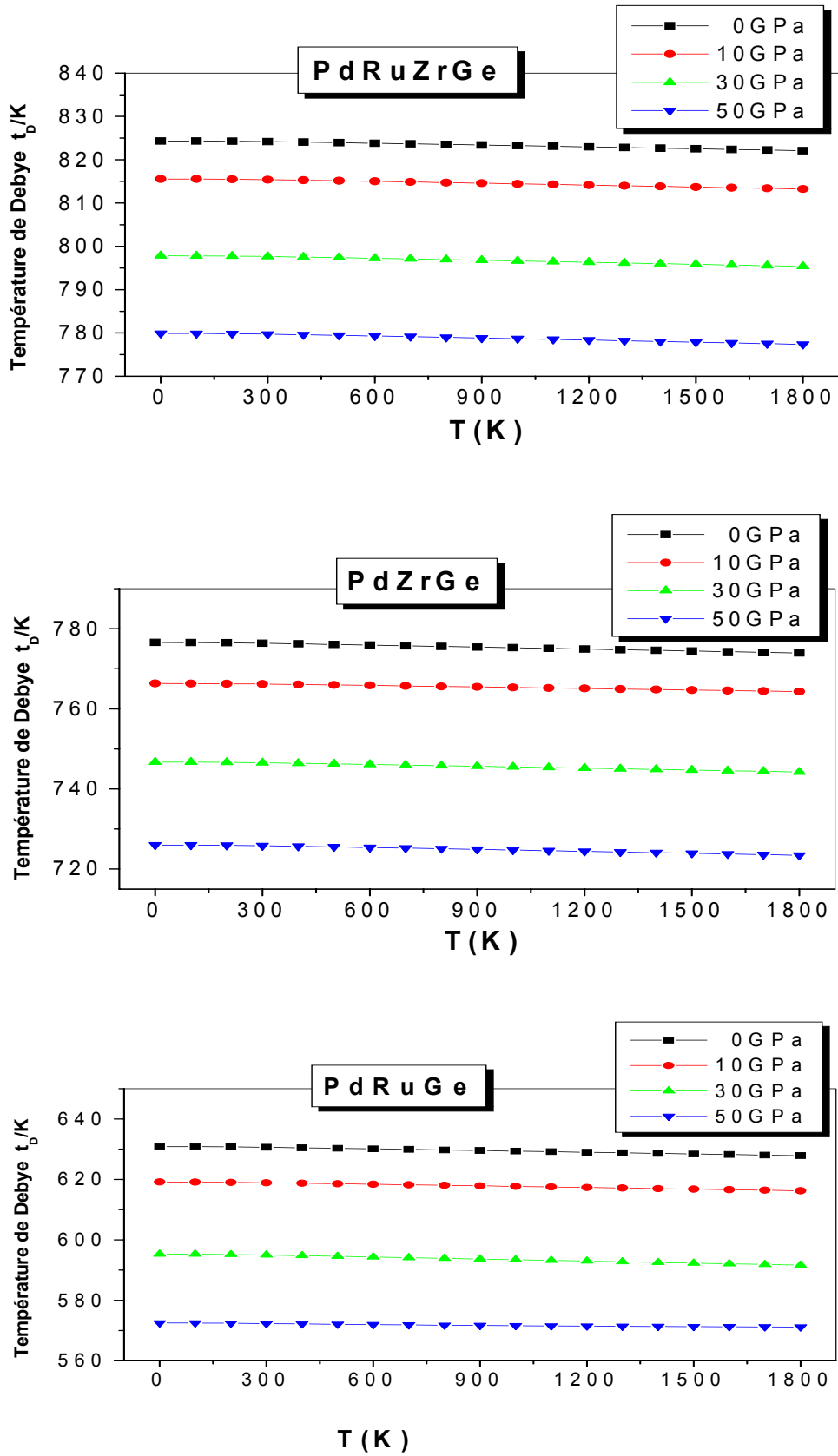


Fig III.6 variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions

Ce paramètre a une définition microscopique liée aux fréquences vibrationnelles des atomes dans un matériau et une définition macroscopique liée aux propriétés thermodynamiques des solides à hautes pressions et hautes températures telles que la capacité calorifique, la dilatation thermique et le module de compressibilité [25]. Malheureusement, la détermination expérimentale de  $(\gamma)$  est extrêmement difficile; l'aspect microscopique exige une connaissance détaillée du spectre de dispersion des phonons tandis que l'aspect macroscopique nécessite des mesures expérimentales des propriétés thermodynamiques à hautes pressions et températures. En raison de ces difficultés, un certain nombre d'expressions approximatives ont été suggérées [26-28] pour étudier théoriquement la variation du paramètre de Grüneisen.

Les tracés de la figure III.7 donnent la variation du paramètre de Gruneisen ( $\gamma$ ) en fonction de la température, ces graphiques donnent des valeurs faiblement négatives et suggèrent qu'il existe plus d'une structure de phase dans les trois composés demi-Heuslers étudiés dans ce travail. Nous pouvons voir aussi pour une pression donnée que la valeur de  $(\gamma)$  calculé en utilisant l'équation (III.12) diminue très légèrement avec l'augmentation de la température. Les valeurs négatives du paramètre de Gruneisen ( $\gamma$ ) confirment la légère diminution du volume enregistrée lors d'une augmentation de la température (Fig III.1) et aussi elles sont en adéquation avec les valeurs négatives obtenues pour le coefficient de dilatation thermiques (contraction) (Fig III.2).

#### III.4.8 Entropie

La variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température et de la pression pour les composés PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe est représentée par les tracés de la figure III. 8. Nous constatons qu'à 0K, les entropies sont nulles pour toute valeur de pression. Avec l'augmentation de la température, l'entropie augmente exponentiellement et en même temps elle augmente avec l'augmentation de la pression. Les valeurs d'entropies obtenues à

température ambiante et à pression de 0GPa sont 52.51, 41.07 et 57.40 J/mol.K pour le PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe respectivement. Ces petites valeurs d'entropie indiquent que nos alliages demi-Heuslers sont hautement ordonnés. L'alliage PdZrGe est le plus ordonné, il présente la plus faible valeur d'entropie dû peut être à son caractère semi conducteur confirmé par sa structure de bande et le calcul de sa densité d'état DOS (vu au chapitre II). Pour des températures dépassant les 600K les valeurs d'entropies augmentent progressivement, ce changement d'entropie est dû à l'augmentation du mouvement vibrationnel des atomes avec la température conduisant à l'augmentation de l'énergie interne du système. Enfin, les graphiques des entropies ne présentent aucune discontinuité; ceci indique que les matériaux maintiennent des phases uniques dans la plage de température et de pression sélectionnée.

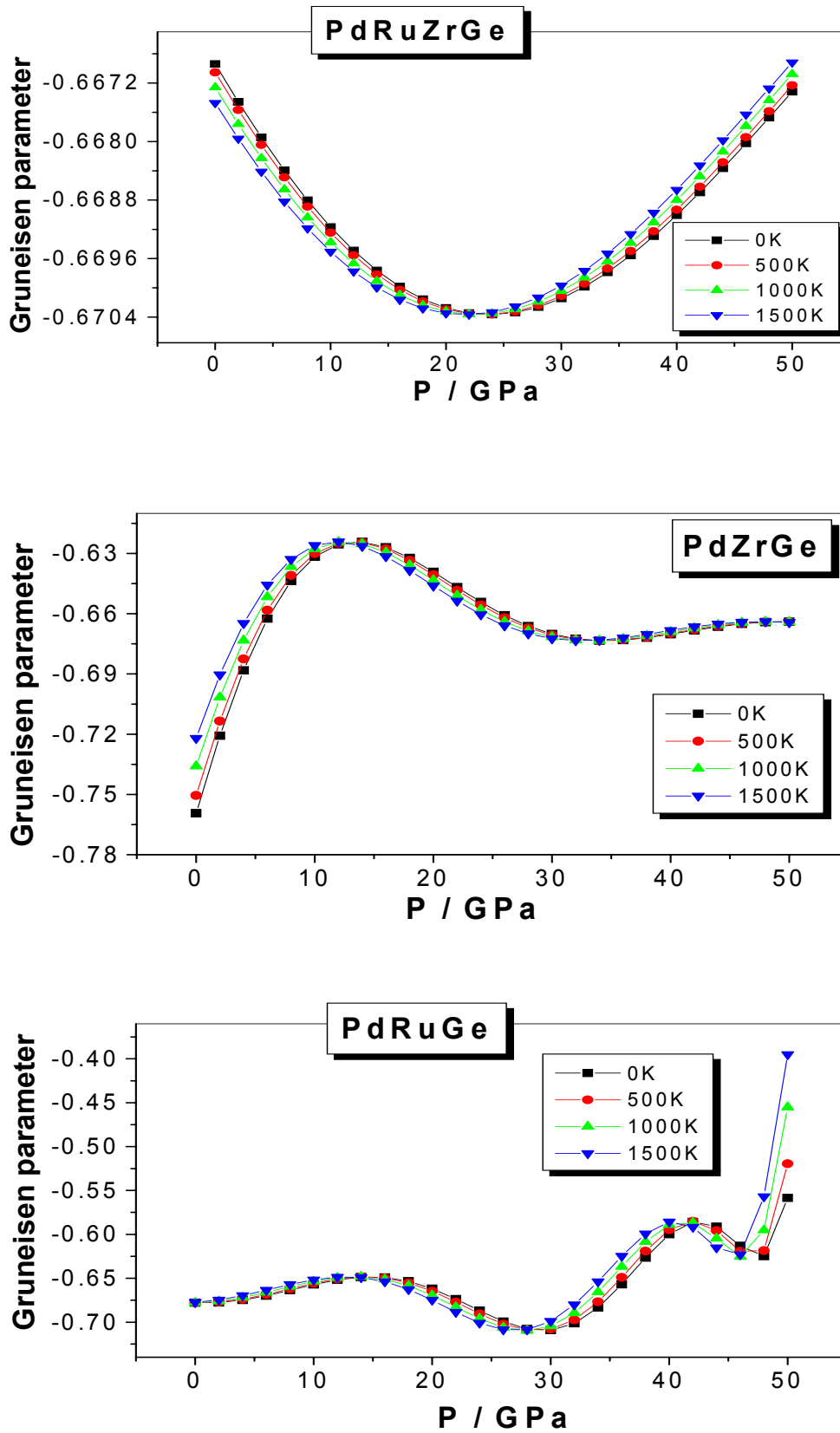


Fig III.7 variation du coefficient de Gruneisen en fonction de la pression à différentes température

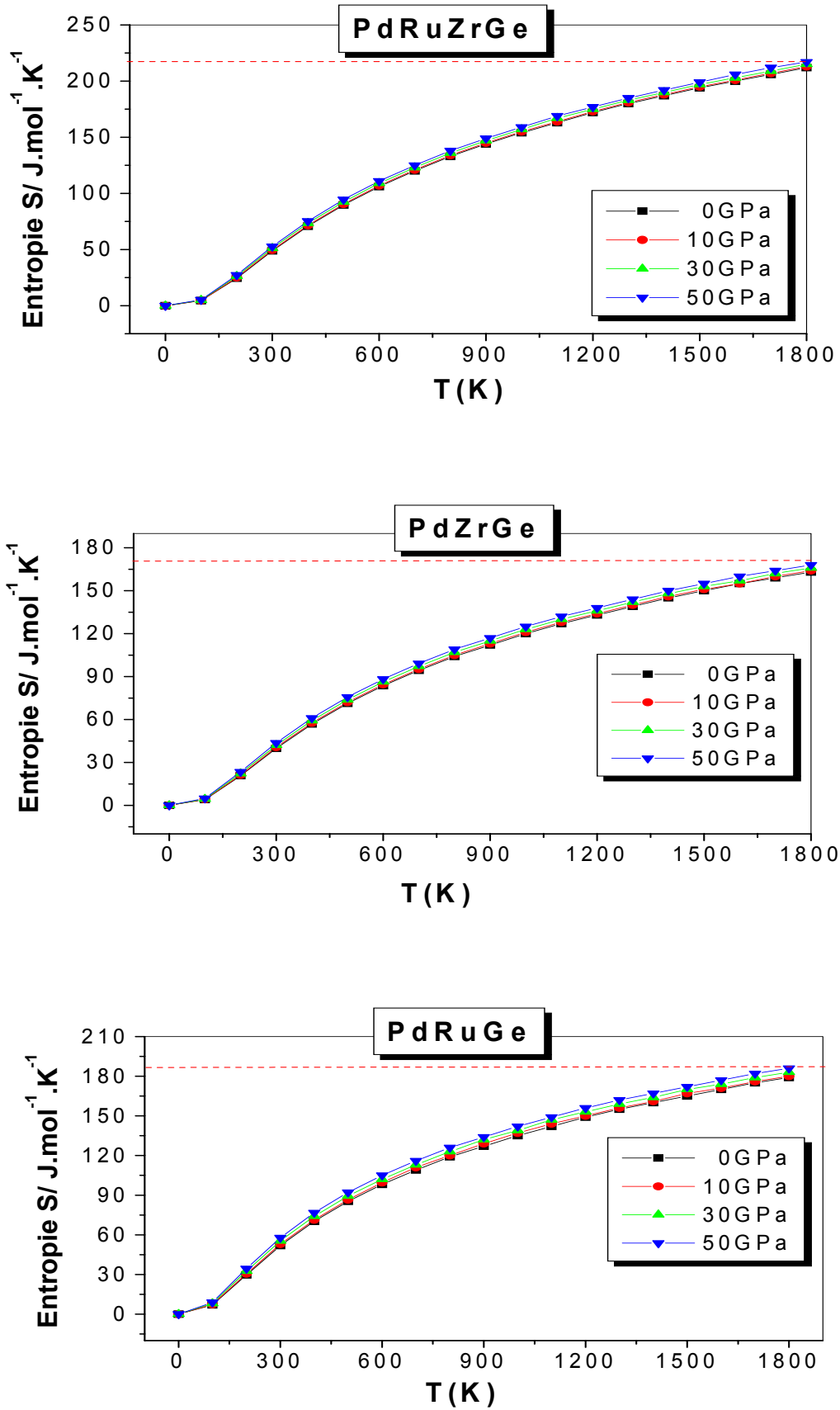


Fig III.8 variation de l'entropie en fonction de la température à différentes pression

### **III.5 Conclusion**

En utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, nous avons calculé dans ce chapitre, les propriétés thermodynamiques des composés demi-Heuslers PdRuZrGe, PdZrGe et PdRuGe à différentes températures et pressions. Ces composés présentent une dilatation thermique négative ce qui leurs permet d'être utilisés comme compensateurs de dilatation thermique. Nous avons montré que l'augmentation de la température et de la pression en parallèle sur ces composés donne des valeurs les plus bas du module de compressibilité ce qui conduit à une réduction de la rigidité des matériaux. Le PdRuZrGe est classé comme matériau dur résistant à la compressibilité dû à son module de compressibilité élevé de l'ordre de 2886 GPa à 300K. La capacité calorifique à pression constant ( $C_p$ ) tend vers la limite de Dulong-Petit à haute température. Les valeurs élevées de la capacité calorifique à volume constant ( $C_v$ ) pour le PdRuZrGe permettent de l'utiliser comme matériaux destiné au stockage de la chaleur. Les valeurs d'entropies obtenues à température ambiante et à pression de 0GPa indiquent que les trois composés sont hautement ordonnés. Malheureusement, nous ne pouvons pas comparer les résultats pour certaines propriétés thermodynamiques car aucune donnée expérimentale n'est disponible.

## Références bibliographiques

- [1] Blanco M A, Francisco E, Luana V, *Computer Physics Communications* 158 57 (2004).
- [2] V. L. Moruzzi, J.F. Janak, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 37 790 (1988).
- [3] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, Academic Press, (1971).
- [4] R. Terki, Simulation du comportement des barrières thermiques déposées par projection thermique. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école, Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique, (2005).
- [5] M. A. Blanco, Local quantum methods for the simulation of ionic materials. Fundamentals, algorithms, and applications, PhD Thesis, Universidad de Oviedo, (1997).
- [6] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco and A. Martín Pendás, First principles study of the rocksalt-cesium chloride relative phase stability in alkali halides, *Phys. Rev. B*, 66 144112, (2002).
- [7] M.A.Blanco, E.Francisco, V.Luaña, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications*, *Comput.Phys. Commun.*158, 57–72 (2004).
- [8] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, R. Khenata, V. Luaña, B. Amrani, *Comput. Mater. Sci.* 47 655–659 (2010).
- [9] C.N.Chu, N.Saka, and N.P.Suh, *Mater. Sci. Eng.* 95 303(1987).
- [10] G.KWhite, *Contemp. Phys.* 34 193(1993).
- [11] Y.Nakamura, K.Takenaka, A.Kishimoto and H.J.Takagi, *Am Ceram. Soc.* 92(12) 2999(2009).
- [12] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovich and M. L. Cohen, *Phys Rev B*38, 9483- 9489 (1988).
- [13] M. Ashizuka and M. Murkami, *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 53, 88-92(1989).
- [14] H. Neumann, *Crystal research and technology*, vol. 23, 97-102 (1988).
- [15] C. Sung and M. Sung, *Materials chemistry and Physics*, vol. 43, 1-18 (1996).
- [16] O.Miloud Abid, S. Menouer, A.Yakoubi, H.Khachai, S.Bin Omran, G.Murtaza, Deo Prakash, R.Khenata, K.D.Verma, *Superlattices and Microstructures* 93 171-185(2016).
- [17] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Annu. Chim. Phys.* 10 395(1819).
- [18] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, *Chemistry & chemical reactivity*, 7<sup>th</sup> Edn.,Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [19] F.Y.Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, mémoire de magister, USTO-Oran.
- [20] C.Y.Ho, R.W.Powel,P.E.Liley, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, volume 3(1) 1 -796 (1974).

- [21] R.Kuentzler, R.Clad, G.Schmerber, Y.Dossmann, J.Magn.Magn.Mater., 104-107 (1992).
- [22] M.A.S.Boff, G.L.F.Fraga, D.E.Brandao, A.A.Gomes, T.A.Grandi, Phys. Stat.Sol. (a),154, 549 (1996).
- [23] E.Grüneisen, theorie des festen zustandes einatomiger element. Annals Physik, 12 257–306 (1912).
- [24] Barron T H K, Ann Phys, 1 77 (1957).
- [25] J.P.Poirier, Introduction to the physics of the earth's interior, (Cambridge University Press), (2000).
- [26] G.L.Cui & L.R.Chen, Phys Status Solidi B, 237 454(2003).
- [27] C.Nie, B.Zong & J.Wang, Physica B: Condens Matter, 468 7(2015).
- [28] Z.H.Fang, Pressure dependence of the melting temperature of rare-gas solids, J. Phys. Condens Matter **8** 7067 (1996).

# **CHAPITRE IV**

## **PROPRIETES THERMOELECTRIQUES**

<b>IV.1 Introduction</b> .....	<b>104</b>
<b>IV.2 la thermoélectricité</b> .....	<b>104</b>
IV.2.1 L'effet Seebeck .....	<b>104</b>
IV.2.2 L'effet Peltier .....	<b>105</b>
IV.2.3 L'effet Thomson .....	<b>105</b>
IV.2.4 Equations de transport .....	<b>105</b>
<b>IV.3 Théorie du transport de Boltzmann</b> .....	<b>109</b>
<b>IV.4 Résultats et discussions</b> .....	<b>112</b>
IV.4.1 Conductivité électrique .....	<b>112</b>
IV.4.2 Conductivité thermique .....	<b>113</b>
IV.4.3 Coefficient de Seebeck .....	<b>114</b>
IV.4.4 Facteur de mérite .....	<b>116</b>
<b>IV.5 Conclusion</b> .....	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>119</b>

## IV.1 Introduction

L'utilisation des matériaux thermoélectriques permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique ou inversement, ouvrant la voie à des applications de réfrigération sans fluide cryogénique ou de production d'électricité à partir de sources de chaleur perdues sans émission de gaz à effet de serre. Ce chapitre donnera d'abord une introduction sur la thermoélectricité en termes d'effets thermoélectriques et sera suivi par un calcul de la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck ainsi que le facteur de mérite qui permet d'estimer les performances des matériaux thermoélectriques.

## IV.2 la thermoélectricité

Les différents effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, ont été découverts au XIX<sup>e</sup> siècle. Ils ont été mis en évidence dans un premier temps dans les conducteurs métalliques puis dans les semi-conducteurs.

### IV.2.1 L'effet Seebeck

L'effet Seebeck a été observé par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il consiste à l'apparition d'un courant électrique lorsqu'un transfert de chaleur se produit à la jonction entre deux conducteurs ou semi-conducteurs différents [1-2]. Une différence de potentiel apparaît à la jonction des deux matériaux soumis au gradient de température. Le rapport du champ électrique par rapport au gradient de température est lié à une propriété intrinsèque des matériaux, historiquement appelé pouvoir thermoélectrique et maintenant le coefficient de Seebeck (S).

$$E = S_{AB} \nabla_r T \quad (\text{IV. 1})$$

où  $S_{AB}$  est la différence des coefficients de Seebeck des deux matériaux et  $E$  le champ électrique induit par le gradient de température  $\nabla_r T$ .

### IV.2.2 L'effet Peltier

Plus tard, en 1834, le physicien français, Jean Peltier découvre l'effet réciproque, lorsqu'un courant électrique est imposé aux jonctions de deux matériaux différents, un dégagement ou une absorption d'énergie thermique est créée [3-4], selon le sens du courant. La puissance absorbée ou libérée est donnée par :

$$Q = \Pi_{AB} I \quad (\text{IV. 2})$$

Où Q est la chaleur absorbée ou libérée à l'interface,  $\Pi_{AB}$  coefficient Peltier et I est le courant.

### IV.2.3 L'effet Thomson

L'effet Seebeck relie une différence de température appliquée à une différence de tension générée et l'effet Peltier relie un courant appliqué à la chaleur absorbée ou libérée. En 1851, William Thomson (Lord Kelvin) avait remarqué qu'un conducteur soumis à un gradient de température et parcouru par un courant I est le siège d'un échange de chaleur proportionnel à I et au gradient de température  $dT/dx$  qui règne dans une portion dx du conducteur [5-6]. Le coefficient de Thomson, h est défini par la relation :

$$\frac{dQ}{dT} = hI \frac{dT}{dx} \quad (\text{IV. 3})$$

William Thomson a montré qu'il existe un lien entre les effets Seebeck, Peltier et Thomson et a établi les relations suivantes entre  $S_{AB}$ ,  $\Pi_{AB}$ , et h :

$$\Pi_{AB} = S_{AB} T \quad (\text{IV. 4})$$

$$\tau = h_A - h_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{IV. 5})$$

Ou  $\tau$  est le coefficient Thomson.

### IV.2.4 Equations de transport

Les dispositifs thermoélectriques consistent en deux couples de matériaux connectés, l'un de type p avec  $S > 0$  et l'autre de type n avec  $S < 0$ . Le courant électrique appliqué est tel

que les porteurs de charge vont tous deux de la source froide à la source chaude. En d'autres termes, les électrons dans la branche type n se déplacent vers la source chaude et les trous dans la branche type p se déplacent également vers la source chaude. Ainsi, les deux porteurs de charge portent l'entropie de la source froide vers la source chaude et un flux thermique est induit tel qu'il s'oppose à la conduction thermique [7]. Dans chaque branche, le flux total est donné par:

$$Q_p = S_p I T - \kappa_p A_p \frac{dT}{dz} \quad (\text{IV. 6})$$

$$Q_n = S_n I T - \kappa_n A_n \frac{dT}{dz} \quad (\text{IV. 7})$$

Où  $\kappa_p$  et  $\kappa_n$  sont les conductivités thermiques des matériaux type p et type n,  $A_p$  et  $A_n$  sont leurs sections,  $S_p$  et  $S_n$  sont les coefficients Seebeck et  $z$  la coordonnée spatiale.

La chaleur est transportée de la source froide à la source chaude avec un flux total  $Q_t$  [8]:

$$Q_t = (Q_n + Q_p)|_{z=0} \quad (\text{IV. 8})$$

En même temps, l'effet Joule se produit dans le circuit du fait du courant électrique  $I$ . La chaleur générée par cet effet est égale à  $\frac{I^2 \rho}{A}$ , où  $\rho$  est la résistivité. La conservation d'énergie peut être écrite pour les deux branches du circuit en considérant que l'apport de chaleur est équilibré par un gradient thermique non constant:

$$\kappa_p A_p \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{I^2 \rho_p}{A_p} \quad (\text{IV. 9})$$

$$\kappa_n A_n \frac{d^2 T}{dz^2} = \frac{I^2 \rho_n}{A_n} \quad (\text{IV. 10})$$

Nous devons considérer les conditions aux limites suivantes. Appelons  $L_n$  et  $L_p$  la longueur de chaque branche: à la source froide ( $z = 0$ ), la température est égale à la température de la source froide. A la source chaude ( $z = L_p$  ou  $z = L_n$ ), la température est

égale à la température de la source chaude. Ensuite, les conditions aux limites peuvent être écrites comme suit :

$$T = T_c \quad \text{à } z = 0 \quad (\text{IV. 11})$$

$$T = T_h \quad \text{à } z = L_n \text{ ou } z = L_p \quad (\text{IV. 12})$$

Les équations (IV.9) et (IV.10) donnent :

$$\kappa_p A_p \frac{dT}{dz} = -\frac{I^2 \rho_p (z - \frac{1}{2} L_p)}{A_p} + \frac{\kappa_p A_p (T_h - T_c)}{L_p} \quad (\text{IV. 13})$$

$$\kappa_n A_n \frac{dT}{dz} = -\frac{I^2 \rho_n (z - \frac{1}{2} L_n)}{A_n} + \frac{\kappa_n A_n (T_h - T_c)}{L_n} \quad (\text{IV. 14})$$

Substituer ces résultats à l'éq. (IV.6) et (IV.7) et en utilisant (IV.8) le flux thermique total  $Q_t$  s'écrit:

$$Q_t = (S_p - S_n)IT_f - \kappa \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R \quad (\text{IV. 15})$$

où  $K$  est la conductance thermique et  $R$  est la résistance électrique du circuit, tous deux définis comme :

$$K = \frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n} \quad (\text{IV. 16})$$

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (\text{IV. 17})$$

Les deux effets Joule et Seebeck contribuent à la puissance dissipée  $W$ :

$$W = I. [(S_p - S_n). \Delta T + IR] \quad (\text{IV. 18})$$

L'efficacité  $\epsilon_c$  du refroidisseur thermoélectrique est le rapport entre la chaleur extraite  $Q_t$  et la puissance électrique dissipée  $W$ . D'après les équations (IV.15) et (IV.18) il s'ensuit [9]:

$$\epsilon_c = \frac{Q_t}{W} = \frac{(S_p - S_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2} I^2 R}{I. [(S_p - S_n). \Delta T + IR]} \quad (\text{IV. 19})$$

Aussi, il est possible de déterminer l'efficacité d'un dispositif p-n conçu pour générer de l'électricité à partir d'une différence de température. L'efficacité  $\epsilon_e$  est donnée par le rapport entre la puissance électrique utile délivrée à une résistance de charge  $r$  et le flux thermique à travers le dispositif:

$$\epsilon_e = \frac{w_{utile}}{Q} = \frac{I \cdot [(S_p - S_n) \cdot \Delta T + IR]}{(S_p - S_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}I^2(R + r)} \quad (IV. 20)$$

Cette expression permet de trouver le courant électrique qui maximise l'efficacité. Le refroidissement et la production d'électricité ont deux valeurs particulières de  $I$  qui maximisent soit l'efficacité de la conversion, soit la puissance électrique produite par la chaleur.

Si ces deux efficacités sont maximisées, il peut être prouvé qu'elles ne dépendent que de la température  $T_c$  et  $T_h$ , ainsi que de la valeur de mérite  $Z_{pn} \cdot T_A$  avec  $T_A = (T_c + T_h)/2$  étant la température moyenne. La valeur de mérite  $Z_{pn} \cdot T_A$  est un facteur sans dimension qui a été défini pour le couple de matériau.  $Z_{pn}$  peut être exprimé en fonction des paramètres absolus intrinsèques des matériaux à partir desquels le couple est fabriqué:

$$Z_{pn} = \frac{(S_n - S_p)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} \quad (IV. 21)$$

Il est maximal lorsque l'efficacité est maximale.

Dans un esprit similaire, les matériaux individuels de type p et de type n ont chacun leur propre facteur intrinsèque appelé facteur de mérite:

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (IV. 22)$$

On peut voir directement que pour maximiser  $Z$ , il est nécessaire que le matériau considéré ait un coefficient de Seebeck élevé ainsi qu'une conductivité élevée. Il est également nécessaire que le matériau ait une faible conductivité thermique afin de maintenir le

gradient de température à travers le matériau [10]. En conséquence, l'amélioration de la performance thermoélectrique d'un matériau peut être obtenue en augmentant son facteur de mérite

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l} \quad (\text{IV. 23})$$

Le numérateur  $S^2 \sigma$  appelé facteur de puissance devrait être maximisé, tandis que le dénominateur qui est la somme de la contribution électronique à la conductivité thermique  $\kappa_e$  et la contribution du réseau  $\kappa_l$ , devrait être minimisé.

### IV.3 Théorie du transport de Boltzmann

Les calculs par simulation de la conductivité électrique et du coefficient de Seebeck peuvent être faits avec les calculs de premiers principes et l'équation de transport de Boltzmann. Le code BoltzTrap est le programme de simulation le plus largement utilisé pour les propriétés électriques [11-12]. Ce code a d'abord été écrit pour utiliser l'énergie propre du code WIEN2k [13]. En outre, d'autres codes pour les calculs des premiers principes tels que VASP et Quantum Espresso peuvent également être utilisés pour avoir l'énergie propre [14-15]. Le transport de charge se produit lorsqu'un champ électrique et / ou un gradient thermique est présent. Ce phénomène peut être décrit par [16] :

$$J = e \sum f \cdot v = \sigma \cdot E \quad (\text{IV. 24})$$

où J est le flux de charge; e est la charge électronique; f est la distribution de charge;  $\sigma$  est la conductivité électrique; E est le champ électrique et v est la vitesse de charge. Si nous connaissons la répartition de la charge par rapport au temps et à l'espace, le flux de la charge peut être déterminée. La répartition des charges en fonction du temps peut être décrite ainsi: [17]

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f + \frac{dp}{dt} \cdot \nabla_p f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_c \quad (\text{IV. 25})$$

où  $r$  est la position des électrons;  $p$  est la quantité de mouvement et  $c$ , indice signifiant la collision. Ainsi, l'équation (IV.25) indique le changement dans la distribution de charge après la collision.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f - f_0}{\tau} \quad (\text{IV. 26})$$

$$f - f_0 = C e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{IV. 27})$$

des équations (IV.25), (IV.26) et (IV.27), nous pouvons obtenir

$$f = f_0 + e \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau v \cdot E \quad (\text{IV. 28})$$

et quand nous remplaçons (IV.24) par l'équation (IV.28), la conductivité peut être décrite ainsi :

$$\sigma = e^2 \sum \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v^2 \tau \quad (\text{IV. 29})$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme tensorielle dans les calculs de la structure électronique.

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{IV. 30})$$

où  $\Omega$  est le volume de la cellule unité;  $e$  est la charge du transporteur;  $\varepsilon$  est l'énergie du groupe;  $N$  est le nombre de  $k$ -points utilisés dans le calcul;  $f_0$  est la fonction de distribution de Fermi-Dirac;  $\tau$  est le temps de relaxation;  $v$  est la vitesse de groupe des charges et  $\delta$  est la fonction delta [18]. Les indices  $k$  et  $n$  sont l'impulsion du cristal et l'indice de bande. La vitesse,  $v$ , peut être estimée à partir de la structure de la bande avec la relation suivante:

$$\vec{v}_{n,k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n,k}}{\partial \mathbf{k}} \quad (\text{IV. 31})$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite.

Quand une différence de température est présente, le champ électrique total est différent de l'équation (IV.24) en raison du champ provenant de l'effet Seebeck. L'équation (IV.24) devient :

$$J = \sigma E - \sigma S \nabla T \quad (\text{IV. 32})$$

et le flux de chaleur (q) produit à partir de la différence de température peut être décrit comme

$$J = T J_S = S T J - \kappa \nabla T \quad (\text{IV. 33})$$

où  $J_S$  est le flux entropique. Les équations (IV.32) et (IV.33) sont appelées relation Onsager [19]. En utilisant les équations d'Onsager nous pouvons obtenir le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ) obtenus à partir du calcul de la structure de bande.

$$S = \frac{e k_B}{N \Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{IV. 34})$$

$$\kappa_e = \frac{k_B^2 T}{N \Omega} \int d\varepsilon \left( -\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \vec{v}_{n,k} \vec{v}_{n,k} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) - T \sigma S^2 \quad (\text{IV. 35})$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique, et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

A partir des équations ci-dessus, nous pouvons identifier la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique électronique. Un seul paramètre que nous ne connaissons pas encore est la valeur du temps de relaxation. Si nous supposons que ce temps varie très faiblement dans la gamme d'énergie considérée, c.a.d, qu'on le suppose constant alors le coefficient de Seebeck peut être dérivé de la structure de bande sans avoir recours au paramètre d'ajustement parce que la constante temps de relaxation au numérateur et au dénominateur disparaît. Le temps de relaxation dépend de l'énergie de la bande dans les matériaux réels. La plupart des codes de calcul des propriétés de transport

électronique telles que le BoltzTraP et le BoltzWann évaluent les propriétés avec l'approximation d'un temps de relaxation constant.

#### IV.4 Résultats et discussions

##### IV.4.1 Conductivité électrique

Les tracés de la figure IV.1 donnent la variation de la conductivité électrique dans la gamme de température allant de 0 à 1800 K. Les valeurs trouvées pour les états du spin (up) et du spin (dn) de l'alliage quaternaire PdRuZrGe sont identiques et ne varient que très légèrement avec la température. La conductivité électrique fluctue autour  $\sim 2,7 \cdot 10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  sur toute la gamme de température. Pour le demi-Heusler PdRuGe, la conductivité électrique calculée pour l'état de spin (up) diffère de celle trouvée pour l'état de spin (dn), alors que les deux états de spin présentent un comportement quasi-linéaire stable.

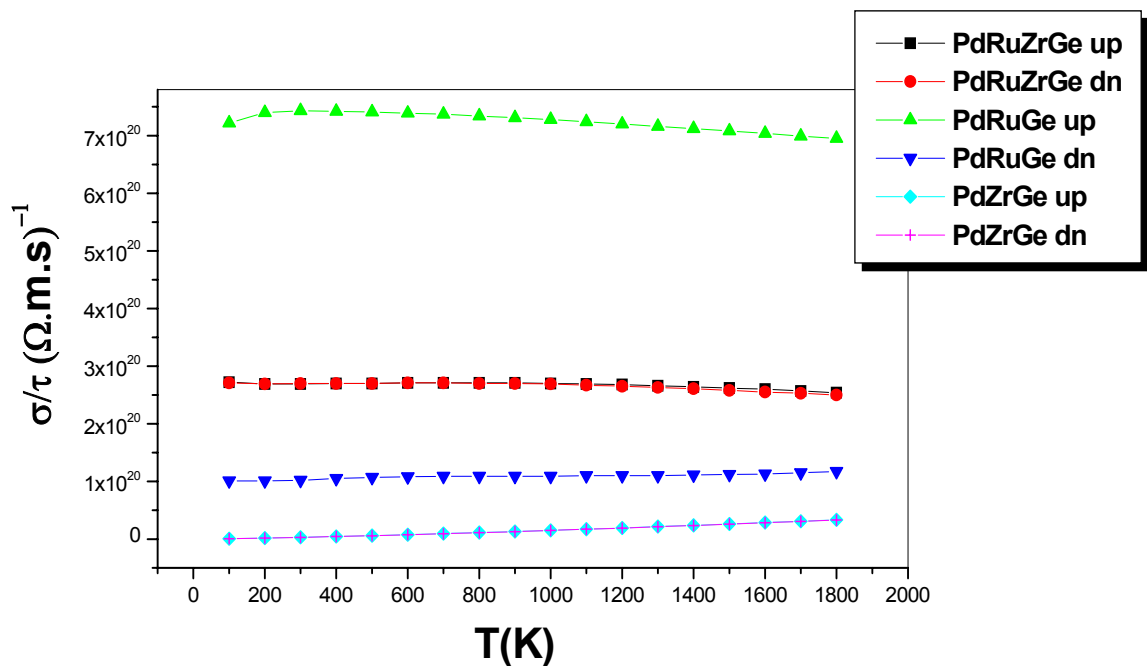


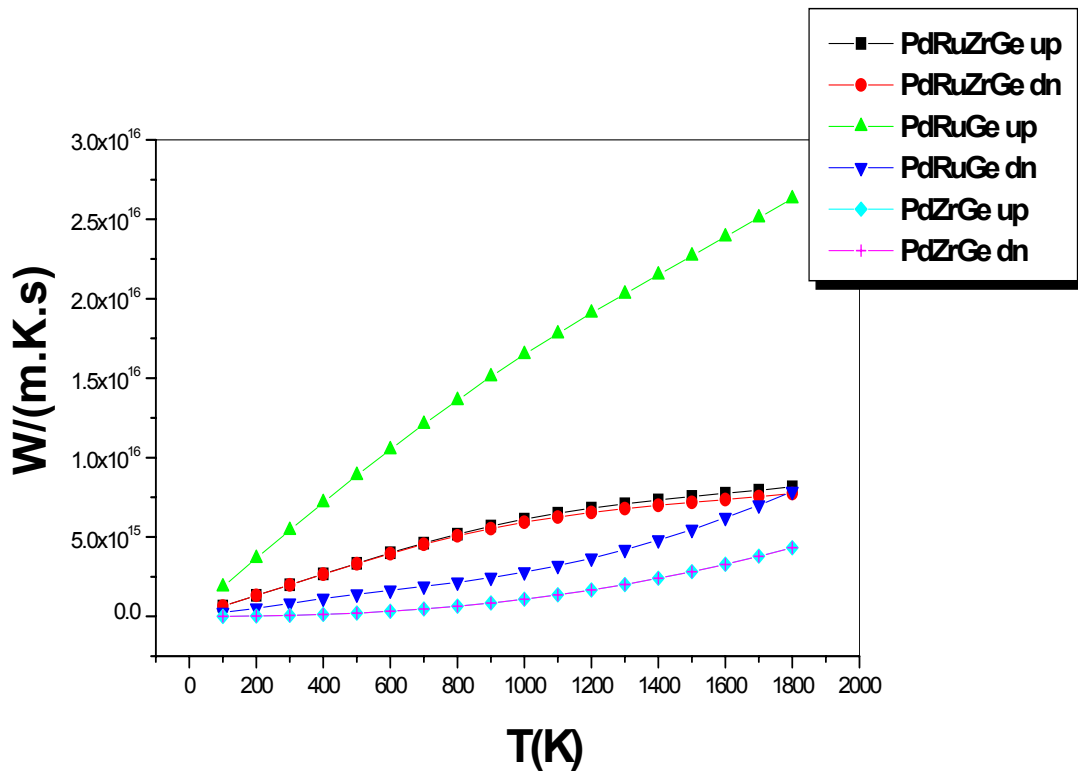
Fig IV.1 Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température

La valeur de  $\sigma$  pour le spin (up) est de l'ordre de  $7 \cdot 10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  et celle du spin dn est de l'ordre de  $10^{20} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Les valeurs obtenues pour les états du spin (up) et du spin (dn) de

l'alliage ternaire PdZrGe sont identiques sur toute la gamme de la température. Une légère augmentation est enregistrée pour des températures dépassant les 1000K. Au voisinage de la température ambiante (300 K) la valeur de la conductivité électrique avoisine les  $3.6 \cdot 10^{18} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Les plus faibles valeurs de la conductivité électrique sont observées pour le PdZrGe, résultat en bon accord avec son caractère semi-conducteur déjà constaté dans le tracé de sa densité d'état électronique. Le PdRuGe et le PdRuZrGe acquièrent les plus importantes valeurs de la conductivité électrique, correspondant à un comportement de matériau métallique ou d'un semi-conducteur fortement dopé.

#### IV.4.2 Conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température est donnée par la figure IV.2. Avec l'augmentation de la température, on remarque un accroissement de la conductivité thermique selon un profil quasi-linéaire. Les valeurs de  $\kappa$  calculées pour les états de spin (up) et (dn) sont confondues pour l'alliage ternaire PdZrGe et l'alliage quaternaire PdRuZrGe et divergent pour le PdRuGe. De ce fait, aux basses températures la contribution de la maille prédomine, mais avec l'accroissement de température, la contribution électronique devient prépondérante, l'explication de cette constatation est probablement liée à l'amélioration de la diffusion des phonons. La plus faible valeur de la conductivité thermique est attribuée au PdZrGe :  $4.47 \cdot 10^{13}$  à température ambiante, cette valeur reste constante jusqu'à 700 K puis augmente légèrement avec la température. Les deux autres matériaux, possèdent des conductivités thermiques plus élevées à température ambiante de l'ordre de  $2.03 \cdot 10^{15}$  pour le PdRuZrGe et de  $5.45 \cdot 10^{15}$  pour le PdRuGe (spin Up). Cette variation de  $k$  est en adéquation avec la porosité des trois demi Hheusler qui sont de l'ordre de 1.38 %, 1.54% et 1.64% pour PdZrGe PdRuGe et PdRuZrGe respectivement. Ces valeurs ont été calculées en utilisant le programme de visualisation 3D (Crystal Maker 2.7).

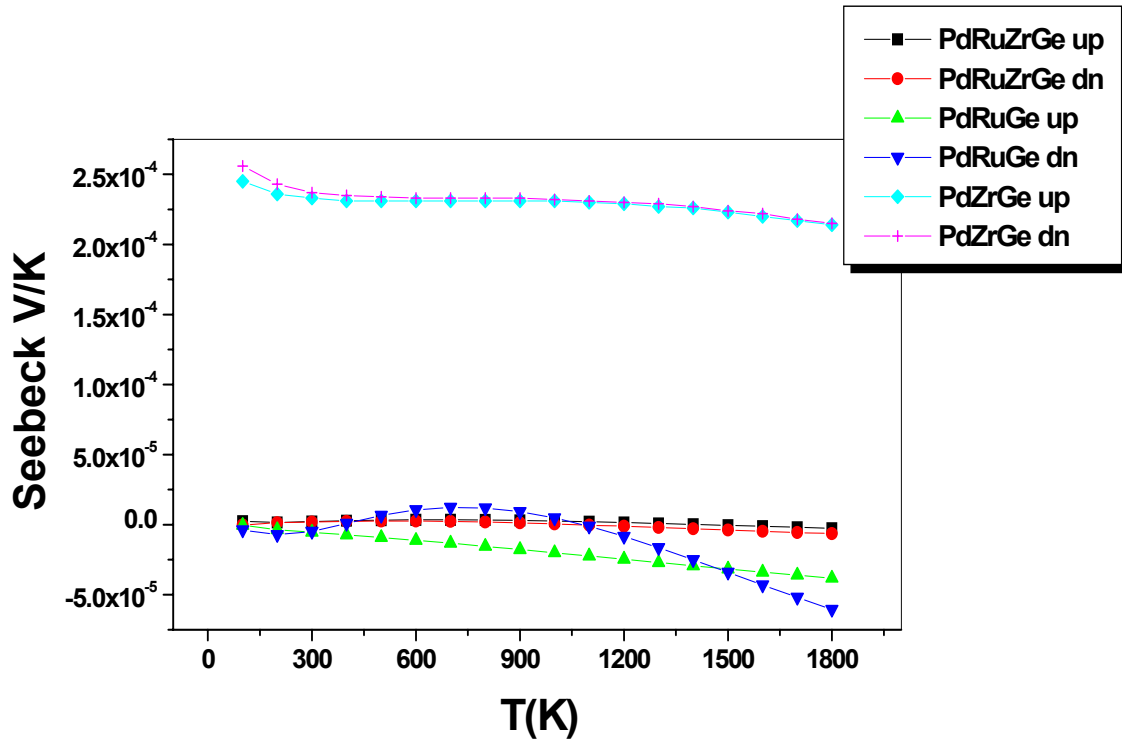


**Fig IV.2** Evolution de la conductivité thermique en fonction de la température

#### IV.4.3 Coefficient de Seebeck

La description des propriétés thermoélectriques passe par le calcul du coefficient de Seebeck ( $S$ ) qui reste un test sensible de la structure électronique des matériaux au voisinage du niveau de Fermi. **La figure IV.3** donne l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. Contrairement au caractère métallique du PdRuZrGe et semi-métallique du PdRuGe, où les valeurs de leurs coefficients de Seebeck sont de l'ordre du  $\mu\text{V}/\text{K}$ . Le PdZrGe qui revêt un caractère semi-conducteur présente un coefficient de Seebeck qui avoisine les  $255 \mu\text{V}/\text{K}$ . Cette importante différence d'ordre de grandeur est expliquée par la présence de deux états électroniques (électrons et trous) qui ont une grande différence énergétique et dont les densités d'occupation sont très sensibles à la température. Pour l'alliage PdZrGe, le coefficient trouvé des états de spin up et dn est

positif alors que pour le PdRuZrGe il est positif jusqu'à une température de 1200 K puis devient négatif.



**Fig IV.3** Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température

Le demi-Heusler PdRuGe présente au-delà de 1100K un coefficient négatif pour les spins up et dn. A 0Gpa et 300K, les coefficients de Seebeck sont  $+237\mu\text{V}$ ,  $3.63\mu\text{V}$  et  $-5,10\mu\text{V}$  respectivement pour PdZrGe, PdRuZrGe et PdRuGe. Le signe positif du coefficient de Seebeck pour le PdZrGe suggère une conduction du matériau faite par des trous par conséquent ce matériau est de type p. En revanche, le signe négatif du coefficient de Seebeck observé pour le PdRuZrGe et PdRuGe révèle qu'au delà d'une certaine valeur de température la conduction a été faite par des porteurs de charge négatifs (les électrons), d'où ces matériaux sont de type n. L'amplitude de la pente du coefficient de Seebeck indique un degré prononcé de Métallicité /ou de covalence des PdRuZrGe et PdRuGe. Cela

peut être attribué au fait que le Ruthénium soit plus électronégatif que le Zirconium, de sorte qu'il puisse adhérer plus d'électrons dans la structure que le Zr. L'investigation de la densité d'état (DOS) s'avèrent être très utiles pour clarifier le comportement thermoélectrique, en effet, la DOS près du maximum de la bande de valence est plus importante que celle qui se situe à proximité du minimum de la bande de conduction, engendrant un coefficient de Seebeck plus élevé pour le **PdZrGe** que pour le **PdRuGe** et **PdRuZrGe** [20]. Aussi, l'asymétrie de la DOS près du niveau de Fermi est considérée comme caractéristiques des matériaux thermoélectriques [21].

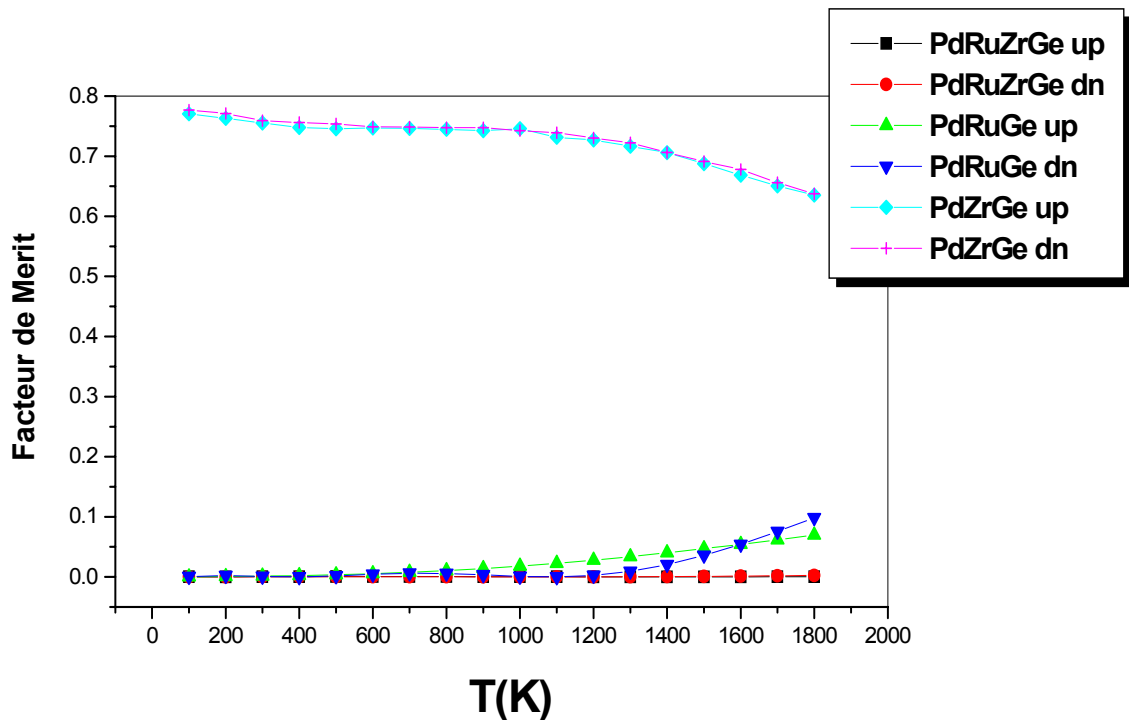
#### IV.4.4 Figure de Mérite

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique des composés étudiés dans cette thèse nous avons calculés la variation du facteur de mérite sur une plage étendue de température pour vérifier si le système pouvait se rendre jusqu'aux plus hautes températures. Les valeurs maximales du  $ZT$  sont 0.776 à 100K pour le PdZrGe, 0.11 à 1800K pour le PdRuGe et 0.0005 à 700K pour le PdRuZrGe.

Une légère diminution du facteur de mérite est observée pour le PdZrGe sur toute la gamme de température (figure IV.4). Ce composé ternaire possède la valeur la plus élevée de  $ZT$  (0.78) due principalement à sa faible conductivité thermique et sa grande valeur de Seebeck. Les valeurs de  $ZT$  trouvées pour le PdZrGe sont presque similaires à celles rapportées pour des composés demi-Heusler contenant du Zr [22-23].

Pour le PdRuZrGe, la variation de la figure de mérite dans le domaine de température allant de 0 à 1800K donne une droite constante avec pour valeur optimale  $ZT$  égale à  $10^{-3}$ . Le PdRuGe présente un facteur de mérite constante jusqu'à  $T=1200$  K, puis il augmente très légèrement avec l'augmentation de la température. Les faibles valeurs du facteur de mérite associées aux demi-Heuslers PdRuZrGe et PdRuGe sont dues à leurs faibles valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, ainsi qu'à leurs valeur élevée de

la conductivité thermique. En conclusion à cette partie nous constatons l'avantage majeur que présente le PdZrGe, il peut être utilisé dans un très large domaine de température allant de 0 à 1800K, domaine où son facteur de mérite reste compris entre [0.64 - 0.78].



**Fig IV.4** Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique augmente avec son facteur de mérite ZT. Un bon matériau thermoélectrique doit posséder à la fois, une bonne conductivité électrique, un pouvoir thermoélectrique élevé et une faible conductivité thermique. Malheureusement,  $S$ ,  $\sigma$  et  $\kappa$  sont interdépendants ce qui rend l'optimisation des modules thermoélectriques délicate. Les grands facteurs de puissance  $\frac{S^2}{\rho}$  possédés par nos trois composés demi-Heuslers donnent un choix évident pour la recherche thermoélectrique sauf que les valeurs élevées de la conductivité thermique  $\kappa$  du PdRuZrGe et PdRuGe laisse prévoir une modification de la structure afin d'atteindre des valeurs élevées de ZT [24-25].

#### **IV.5 Conclusion**

A la lumière de la revue de la littérature et des résultats numériques que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que le demi-Heusler ternaire PdZrGe qui présente un grand pouvoir thermoélectrique ( $237 \mu\text{V/K}$ ), une grande conductivité électrique ( $4.37 \cdot 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ ) et une faible conductivité thermique ( $1.07 \cdot 10^{14} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$ ) ce qui lui procure à température ambiante un coefficient ZT de 0.76, reste un candidat prometteur pour des applications thermoélectriques. Son facteur de mérite peut être grandement augmenté si un dopage approprié est effectué. A titre comparatif, le cristal SnSe qui se cristallise dans la structure orthorhombique et l'un des meilleurs matériaux thermoélectriques connu à ce jour, son facteur de mérite peut atteindre la valeur de 2.6 [26]. Bien qu'il y ait un peu plus d'un ordre de grandeur entre ces deux coefficients, le PdZrGe a l'avantage d'être beaucoup plus compacte que le SnSe car il présente une structure cubique à face centrée de compacité 0.74.

**Références bibliographiques**

- [1] G.S.Nolas, J.Sharp, and H.J.Goldsmid. Thermoelectrics - Basic Principles and New Materials Developments. (2001).
- [2] Marc BONNISSEL, Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier, thèse doctorat, institut national polytechnique de Lorraine, France (1997).
- [3] T.M.Tritt, Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. Annual Review of Materials Research, 41(1):433–448, (2011).
- [4] D.M.Rowe, C.M.Bhandari, modern thermoelectric (Holt, Rinehart and Winston) (1983).
- [5] R.D.Barnard; Thermoelectricity in metals and alloys London: Taylor et Francis LTD (1982).
- [6] Luis David Patiño López, Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique : Techniques et Modélisation, thèse de doctorat, université Bordeaux 1-France (2004).
- [7] Lemal Sébastien, First-principles study of the electronic and thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , thèse en Sciences Physiques, Université de liège, Belgique (2013).
- [8] D.M.Rowe. CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press (1995).
- [9] T.M.Tritt, Thermoelectric materials: Principles, Structure, Properties, and Applications, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 1-11(2002).
- [10] A.F.Ioffe. Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling. Infosearch, London, (1957).
- [11] Georg K.H. Madsen and David J. Singh. Boltztrap. a code for calculating bandstructure dependant quantities. Computer Physics Communications, 175:67, (2006).
- [12] GKH. Madsen, and DJ. Singh, “BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities,” *Comput Phys Commun*, **175** [1] 67-71 (2006).
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, GKH. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties; Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [14] G. Kresse, and J. Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Phys Rev B*, **54** [16] 11169-86 (1996).
- [15] G. Kresse, and J. Furthmüller, “Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set,” *Comput Mater Sci*, **6** [1] 15-50 (1996).
- [16] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, and N. Marzari, “BoltzWann: A code for the Evaluation of Thermoelectric and Electronic Transport Properties with a Maximally-Localized Wannier Functions Basis,” *Comp Phys Comm*, **185** [1] 422-29 (2014).
- [17] GS. Nolas, J. Sharp, and HJ. Goldsmid, Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments; Springer-Verlag, Heidelberg, (2001).

- [18] MW. Oh, DM. Wee, SD. Park, BS. Kim, and HW. Lee, “Electronic Structure and Thermoelectric Transport Properties of AgTlTe: First-Principles Calculations,” *Phys Rev B*, **77** [16] 165119(2008).
- [19] G. Jeffrey, and TS. Ursell, “Thermoelectric Efficiency and Compatibility,” *Phys Rev Lett*, **91** [14] 148301(2003).
- [20] D.J. Singh, M.H. Du, *Phys. Rev. B* **82** 075115 (2010).
- [21] Wu Wentao, Wu Kechen, Ma Zuju, Sa Rongjian, *Chem. Phys. Lett.* **537** 62–64 (2012).
- [22] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, C. Uher. *Applied Physics Letters*, **79** (2001).
- [23] Xiao Yan, Giri Joshi, Weishu Liu, Yucheng Lan, Hui Wang, Sangyeop Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, Gang Chen, and Z. F. Ren. *Nano Lett.*, **11**(2):556–560, (2011).
- [24] Y. Kimura and Y. W. Chai, *JOM*, **67**, 233–245 (2015).
- [25] J. W. G. Bos and R. A. Downie, *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 433201 (2014).
- [26] Li-Dong Zhao, et al., Ultra low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, **508**(7496): 373–7 (2014).

# ***CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES***

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de trois demi-Heuslers cubiques en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autres termes cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des demi-Heuslers.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales et électroniques, les résultats de la structure de bande montrent que le PdRuZrGe présente un chevauchement entre les bandes d'énergie de valence et de conduction au niveau de l'énergie de Fermi  $E_F$ , ce qui affirme que le composé a un caractère métallique. Le PdRuGe revêt le caractère d'un semi-métal car sa structure du spin down présente un chevauchement au niveau de l'énergie de Fermi tandis que sa structure du spin up présente un léger gap d'énergie. Le PdZrGe est un semi-conducteur ses structures de bande up et down sont similaires et présentent un même gap.

Les densités d'états totales des composés PdRuZrGe et PdZrGe montrent qu'il existe une symétrie entre spin up ( $\uparrow$ ) et spin down ( $\downarrow$ ) ce qui confirme le caractère non magnétique de

ces composés alors que le demi Heusler PdRuGe a un caractère magnétique confirmé par l'asymétrie (décalage) des états de spins "up" ( $\uparrow$ ) et "down" ( $\downarrow$ ) dans l'intervalle [-4.4, 0.5] eV.

Les valeurs élevées obtenues pour la capacité thermique et la température de Debye confèrent au demi-Heusler PdRuZrGe la spécificité de stocker de la chaleur mieux que les composés PdRuGe et PdZrGe. Aussi, les valeurs du module de compressibilité trouvées permettent de classer le PdRuGe comme matériau rigide alors que PdRuZrGe et PdZrGe sont des matériaux durs.

L'étude thermoélectrique a révélé que comparativement aux composés PdRuZrGe et PdRuGe, le demi-Heusler PdZrGe qui revêt le caractère d'un semi-conducteur présente un grand pouvoir thermoélectrique ( $237 \mu\text{V/K}$ ), une grande conductivité électrique ( $4.37 \cdot 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ ) et une faible conductivité thermique ( $1.07 \cdot 10^{14} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})$ ) ce qui lui procure à température ambiante un coefficient ZT de 0.76. Ce résultat confirme que le PdZrGe reste un candidat prometteur pour des applications dans le domaine thermoélectriques.

Si le travail réalisé a apporté quelques éléments de réponse relatif à la nature des composés étudiés ainsi que sur leurs propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques, ils nous semblent important de le compléter dans le futur proche par l'étude :

- de la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité de ces demi-Heuslers.
- de la variation de la structure de bande en fonction de la pression pour rechercher d'éventuels domaines d'instabilité qui peuvent être expliqués par une supraconductivité ou autres phénomènes.
- d'un dopage afin d'améliorer le facteur de mérite ce qui va donner plus d'efficacité thermoélectrique à ces composés.

## Study of structural and thermodynamic properties of a new quaternary Heusler alloy PdRuZrGe

BESBES Anissa<sup>a</sup>, AKEL Omar<sup>b</sup>, BESTANI Benaouda<sup>a</sup> and DJELTI Radouan<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup>Structure, Elaboration and Application of Molecular Materials Laboratory, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, BP 227, 27000 Mostaganem, Algeria

<sup>b</sup>Modelling and Simulation in Materials Science Laboratory, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria

<sup>c</sup>Technology and Solids Properties Laboratory, Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem, BP 227, 27000 Mostaganem, Algeria

E-mail: [djeltired@yahoo.fr](mailto:djeltired@yahoo.fr)

### Abstract

We have investigated the thermodynamic properties of the quaternary Heusler alloys PdRuZrGe, employing the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) plus local orbitals method based on the density functional theory (DFT), for the exchange–correlation effects we have adopted the generalized gradient approximation (GGA). The effect of temperature and pressure on unit cell volume ( $V$ ), Bulk modulus ( $B$ ), Debye temperature ( $\theta_D$ ), specific heat ( $C_V$ ) and thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) have been studied using Quasi-harmonic Debye model in a wide temperature range 0-1000 K and pressure range 0-160 GPa. Moreover, the high Debye temperature and high heat capacity obtained allow classifying our quaternary Heusler alloy PdRuZrGe, as hard material with the specificity of store the heat. Also the minimum entropy value obtained confirms that our material is highly ordered in comparison with other compounds.

**Keywords:** first-principles, thermodynamic properties, quasi-harmonic model, negative thermal expansion (NTE), Heusler alloys

Corresponding author. Tel.: +213 771 25 10 27

E-mail address: [djeltired@yahoo.fr](mailto:djeltired@yahoo.fr) (R.DJELTI).

Mail: BP 56 A/B 27000 Mostaganem – Algeria

## 1. Introduction

Heusler compounds are of great interest for their properties such as shape memory [1,2], thermoelectric [3-5], ferromagnetic [6], spin polarization effects [7] and superconductivity [8,9] that could lead to new mechanical and electronic devices. Currently, the study of Quaternary Heusler alloys is focused on their electronic and magnetic properties, but the high temperature thermodynamic properties of these compounds have not been covered as much. H.Abbassa et al. [10] have investigated theoretically the quaternary Heusler compound  $Ru_2VGa_{1-x}Al_x$  they found that the electronic band structures show a metallic character for  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$  and  $1$ . The Heusler materials  $Ru_2VGa$  and  $Ru_2VAl$  have been synthesized for the first time by Mondal et al. [11], they proved to be very prospective materials for advanced thermoelectric applications such as in solid-state refrigeration and power generation.

The electronic structure results of  $CoRuFeZ$  ( $Z = Si, Ge, Sn$ ) calculated by GGA – mBJ [12], indicated that the half metallicity is found to be robust with respect to the large range of lattice constant. A little dilatation exceeding 1.725 % would be guaranteed to move the Fermi level of  $CoRuFeSi$  inside the gap of minority states and transform  $CoRuFeSi$  into half-metallic alloy. For the  $CsSrCZ$  ( $Z=Si, Ge, Sn, P, As, \text{ and } Sb$ ) quaternary alloys, A.Bouabça et al [13] find that the heat capacity  $C_V$  is close to the Dulong–Petit limit, which is common to all solids at high temperatures. A thorough knowledge of the thermodynamic properties and phase equilibria is required for developing this kind of alloys. The thermodynamic properties are the basis of solid state science and industrial applications since they can extend our knowledge on the specific behavior of materials under high

pressure and high temperature environments. The vibrations are responsible for thermal properties viz. heat capacity, thermal expansion, entropy etc. As the temperature and pressure of the material vary, it affects the density of the material which indicates the thermal expansion / contraction within the material leading to important and interesting results. Until today, there are no experimental studies on thermodynamic properties of PdRuZrGe Heusler alloy. However, theoretical investigations are of great benefit to give a global and deep understanding of their thermodynamic properties. The thermophysical properties of the quaternary Heusler alloys chosen here are calculated by using an additional package named GIBBS [14]. Our paper is organized as follows. The theoretical background is presented in Section 2. Results and discussion are presented in Section 3. A summary of the results is given in Section 4.

## 2. Computational Details

In the first principles calculations, we use a self-consistent full potential linearized augmented plane-wave method (FLAPW) plus local orbital as implemented in WIEN2K code [15]. The effects of the approximation to the exchange-correlation energy were treated by the generalized gradient approximation (GGA-PBE96) [16]. The muffin tin (MT) radii of Pd, Ru, Zr and Ge were adopted to be 2.42, 2.42, 2.42, 2.28 atomic unit, respectively. The size of basis sets was controlled by the parameter  $R_{MT} \cdot K_{max}$ , where  $R_{MT}$  is the smallest muffin tin radius in the unit cell and  $K_{max}$  is the magnitude of the largest  $K$  vector in reciprocal space. In our calculations we have expanded the basis function up to  $R_{MT} \cdot K_{max} = 7$ . The maximum value for partial waves inside atomic spheres is  $l_{max} = 10$ . The core energy cutoff is taken as -6.0 Ryd. A  $25 \times 25 \times 25$  k-point mesh was used as base

for the integration in the cubic systems resulting in 455 k-points in the irreducible wedge of the Brillouin zone. The energy and charge convergence criteria were strictly set to  $10^{-4}$  Ry per formula unit. The quasi-harmonic Debye model [17-25] is applied to study the thermodynamic properties of the cubic PdRuZrGe Heusler. Through this model, one could calculate several thermodynamic quantities as the Debye temperature  $\theta_D$ , the bulk modulus  $B_S$ , the heat capacity  $C_V$  and the thermal expansion  $\alpha$  from the calculated E-V data at pressure constant [26-28].

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Crystal structure

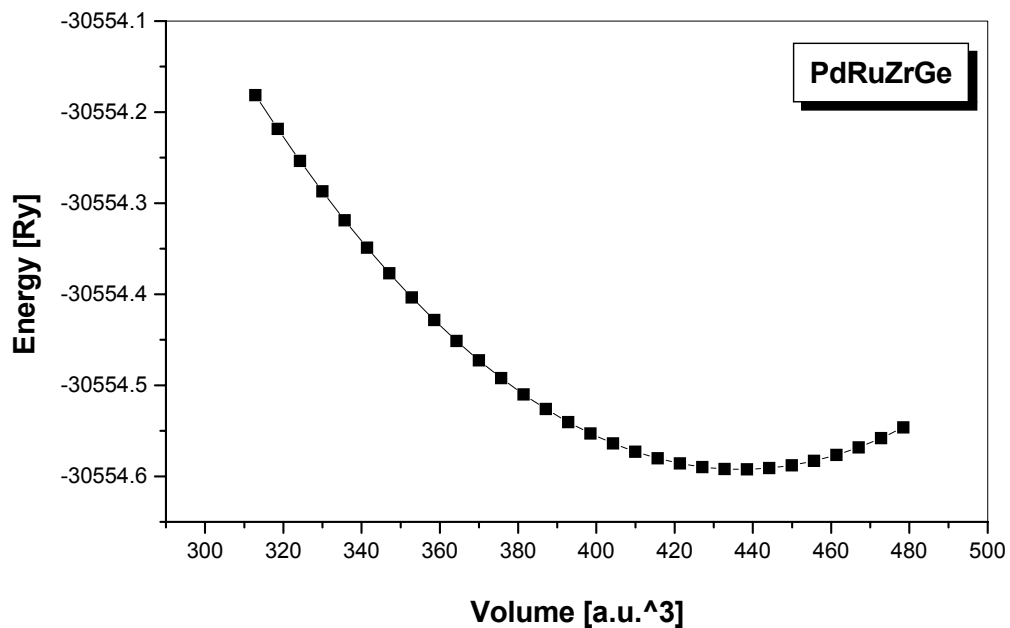
The quaternary Heusler alloys are inter-metallic compounds with stoichiometric composition  $XX'YZ$ , where X, X' and Y are transition metal elements and Z is an III, IV or V group element. The thermodynamic stability of a crystal occurs when the system is in its lowest energy state or in chemical equilibrium. To obtain the stability of the present system, we have repeated the process of computing energy several times to obtain the optimized lattice parameter, the minimum energy and other ground state parameters at equilibrium. The PdRuZrGe quaternary Heusler alloy which is designated by  $XX'YZ$  with 1:1:1:1 stoichiometry crystallizes in space group F43m [29-30]. In this structure, X, X', Y and Z atoms are placed on the Wyckoff positions (0, 0, 0), (0.5, 0.5, 0.5), (0.25, 0.25, 0.25) and (0.75, 0.75, 0.75), respectively. Usually Y atom has less valence electrons than X and X' based on the site preference rule [31].

### 3.2 Total energy and lattice parameter

The total energy values as a function of volume (**Fig.1**) are fitted by the empirical Birch-Murnaghan's equation of states (EOS) [32]. By these methods, we obtain the most stable structure of PdRuZrGe at 0K and 0GPa corresponding to the lattice constant ( $a_0$ ) = 6.3951Å, bulk modulus ( $B_0$ ) = 176.011GPa, first pressure derivative ( $B'$ ) = 4.1115 and minimum total energy ( $E_0$ ) = -30554.5787 Ry. The EOS is given by the following expression:

$$E_{\text{tot}}(V) = E_0(V) + \frac{B_0 V}{B'(B' - 1)} \left[ B \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - 1 \right]$$

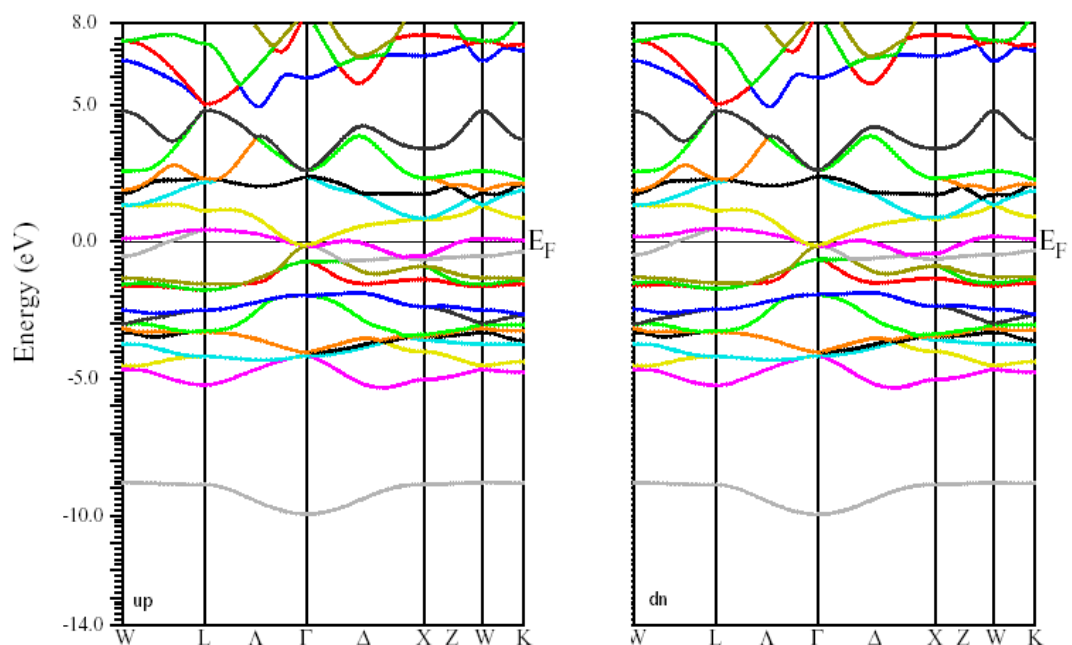
Where  $V$  is the volume and  $V_0$ ,  $B_0$  and  $B'$  are the fitting parameters.



**Fig. 1** Total energy as a function of unit cell volume for PdRuZrGe with GGA approximation

### 3.3 Electronic structure

The spin-polarized electronic structure of the PdRuZrGe Heusler alloy was studied at its equilibrium lattice parameters by employing the GGA scheme. The GGA calculated spin-polarized band structure along the high symmetry direction in the first Brillouin zone is illustrated in **Fig. 2**. The obtained result confirms that the majority-spin band structure (spin-up case) has a metallic behavior, where the energy bands cross the Fermi level. On the other hand, the minority-spin band structure (spin-down case) exhibits a metallic nature.

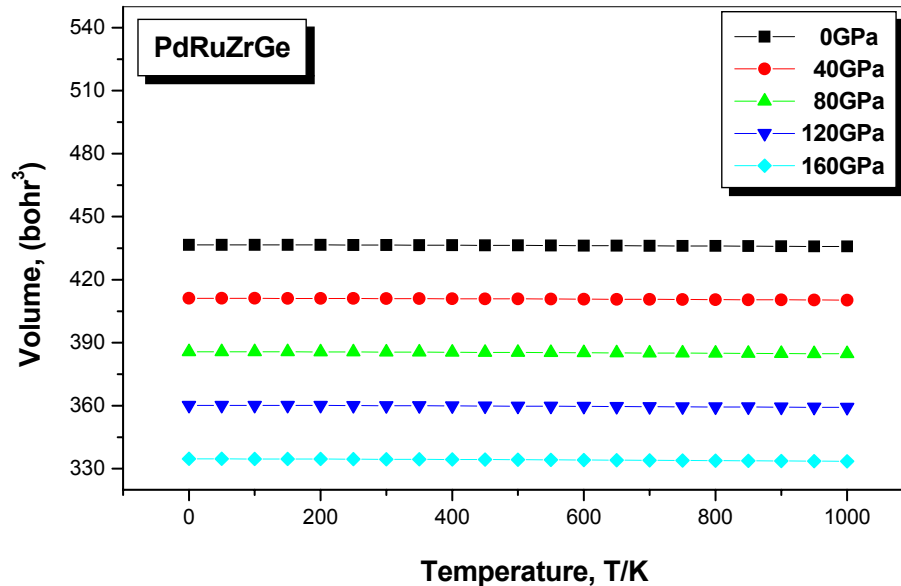


**Fig.2** The band structure for PdRuZrGe

The calculated GGA band structure shows that the PdRuZrGe alloy is a metal because some band energies cross the Fermi level in its minority and majority-spin band structure.

### 3.4 Thermal properties

The thermal properties are determined in the temperature range from 0 to 1000 K, where the quasiharmonic model remains fully valid, whereas, the pressure effect is studied in the 0–160 GPa range. **Fig.3** shows the evolution of the unit cell volume for the cubic PdRuZrGe Heusler under the effect of temperature for different values of pressure. It should be noted in this figure two antagonistic phenomena related to this variation. Indeed, the temperature tends to decrease the unit cell volume (or lattice parameter) and to increase the pressure.



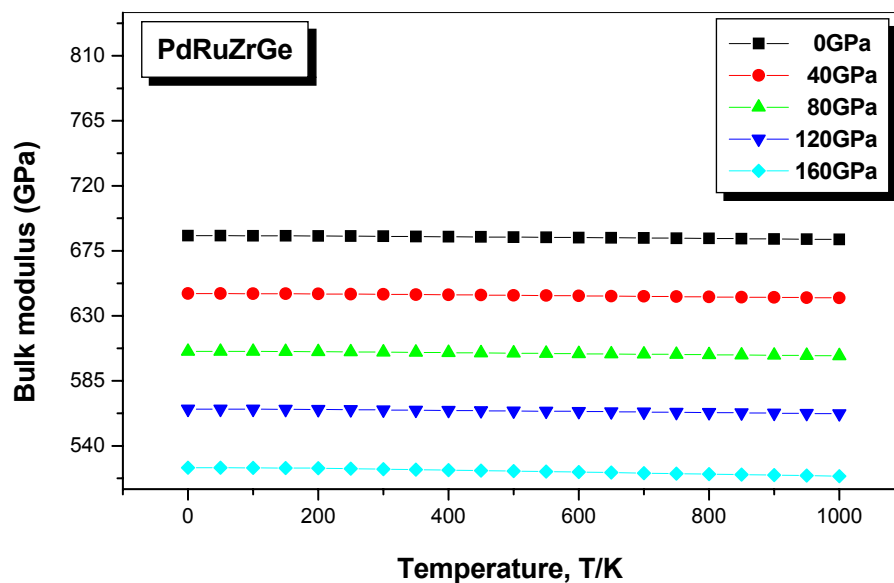
**Fig.3** Volume versus temperature at various pressures for PdRuZrGe

The equilibrium volume decreases as the pressure increases at a given temperature. This account suggests that the PdRuZrGe under loads turns to be more compressible within creasing pressure than decreasing temperature.

The evolution of bulk modulus versus temperature for different pressures is shown in **Fig 4**. The bulk modulus signified the average strength of the coupling

between the neighboring atoms. The shape of the curve is almost linear. At a given temperature, the increase of bulk modulus is related with the decrease in pressure. The results are a consequence of the fact that the increase in the pressure of a material is similar to the decrease of its temperature. The calculated high bulk modulus (686.86GPa at 300K) confirms that the PdRuZrGe Heusler is a super hard material that we can use it as protective coatings, abrasive, cutting tools and also to improve the wear-resistance.

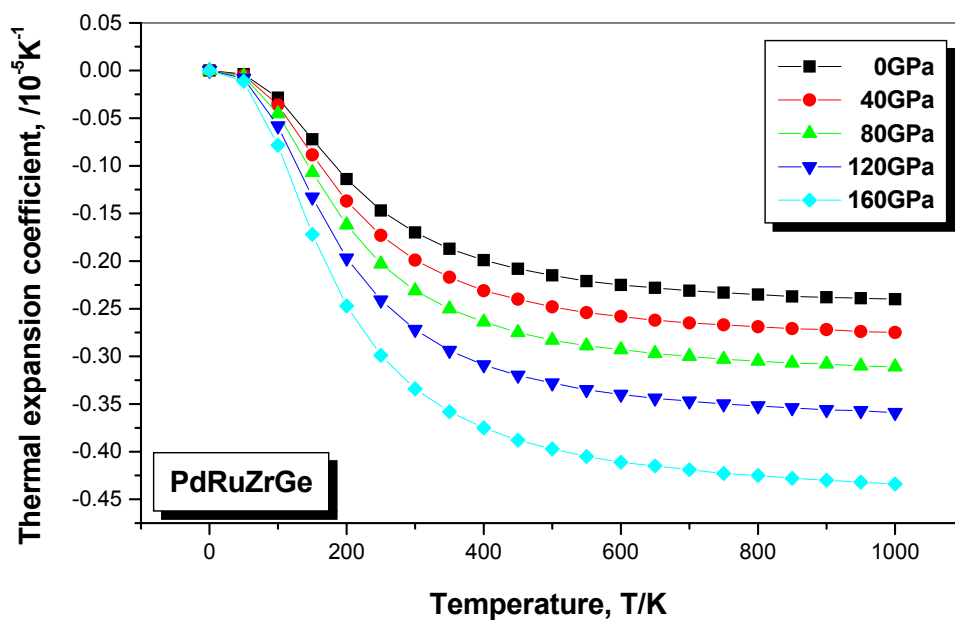
The thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) is the tendency of matter to the expanded upon heating.



**Fig.4** Temperature dependence of the bulk modulus at some fixed pressures for PdRuZrGe

From **Fig.5** which gives the variation of “ $\alpha$ ” as function of temperature and pressure, we can see that our material exhibits a negative thermal expansion (NTE). For a given pressure,  $\alpha$  decrease at low temperature especially at zero pressure and gradually tends to a linear behavior at higher temperatures. As

pressure increases, the increase of  $\alpha$  with temperature becomes smaller while for a given temperature  $\alpha$  decreases strongly with increasing pressure. The material exhibits low thermal expansion between 600 and 1000 K. We can also see that our curve presents three domains, which signified the existence of three phase transitions. We note that the effect of increase temperature on the thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) is as important as the decreasing pressure effect on ( $\alpha$ ).



**Fig.5** The thermal expansion coefficients versus temperature at different pressures for PdRuZrGe

The specific heat capacity ( $C_v$ ) is a measure of how well the substance stores the heat. The relationship between ( $C_v$ ) and temperature in the pressure range of 0 to 160 GPa for the cubic PdRuZrGe Heusler is given in **Fig.6**. At high temperature, the Debye model reaches the Dulong–Petit limit [33]. Beyond about 900 K, ( $C_v$ ) remains constant and it almost approaches to a constant known as the Dulong–Petit, its value is about  $\approx 97.01 \text{ J/mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

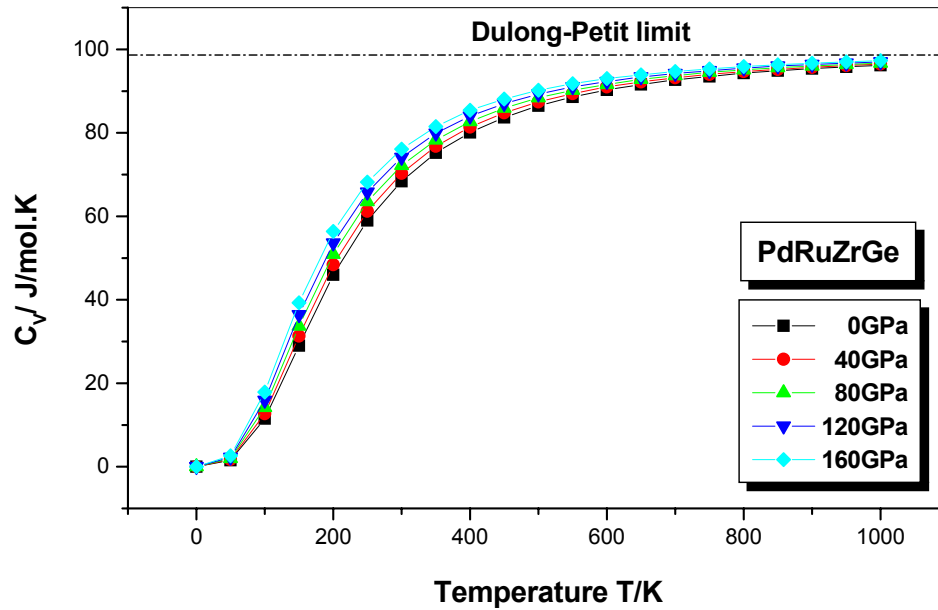


Fig. 6 Heat capacity Cv versus temperature at pressures of 0-160 GPa

At low temperatures ( $T < 300\text{K}$ ) ( $C_v$ ) depends on both temperature and pressure due to the anharmonicity, its variation is proportional to  $T^3$  [34]. In other words, the ( $C_v$ ) decreases with the decreasing of temperature, this implies that temperature and pressure have opposite influences on the ( $C_v$ ) and the effect of temperature on the ( $C_v$ ) is more significant than that of pressure on PdRuZrGe. Our calculated value of ( $C_v$ ) at room temperature and at 0GPa pressure is approaching 70 J/mol.K. This high value of ( $C_v$ ) comparatively to other materials [35] allows using the PdRuZrGe for heat storage.

The heat capacity ( $C_p$ ) is of key importance for linking thermodynamics with microscopic structures and dynamics. Moreover, the knowledge of the heat capacity of a substance provides an essential insight on its vibration properties.

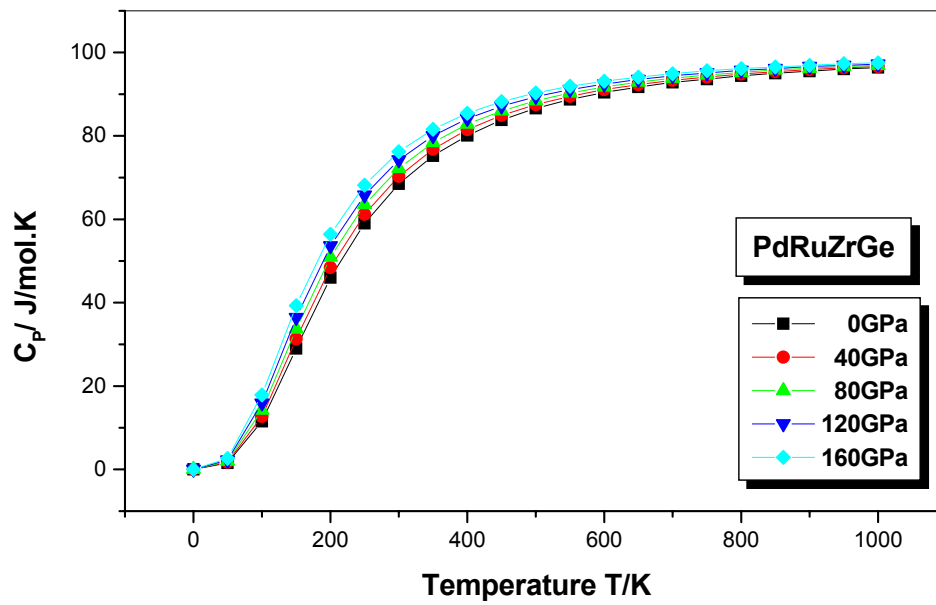


Fig. 7 Heat capacity Cp versus temperature at pressure of 0-160GPa

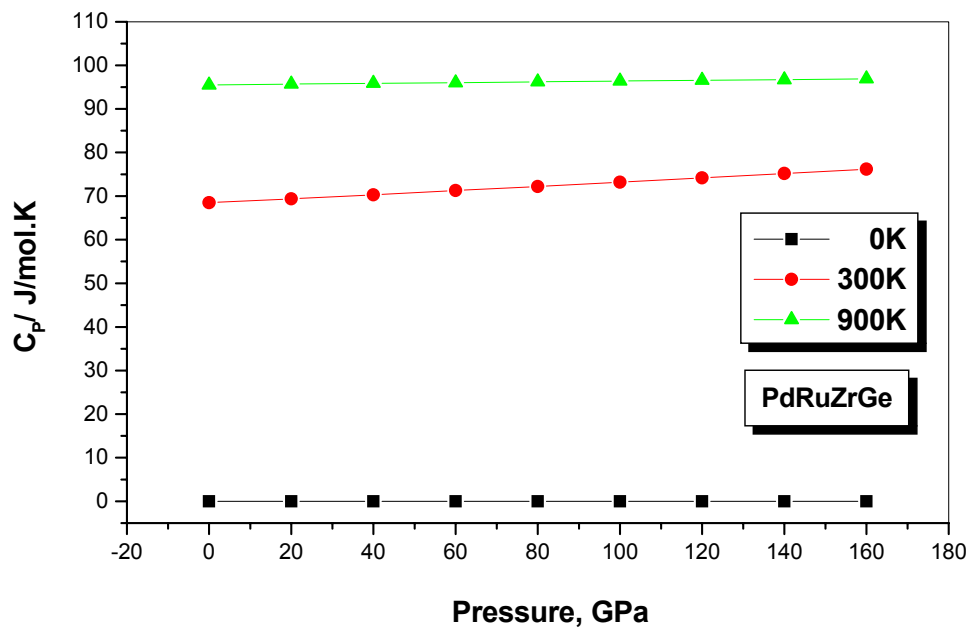
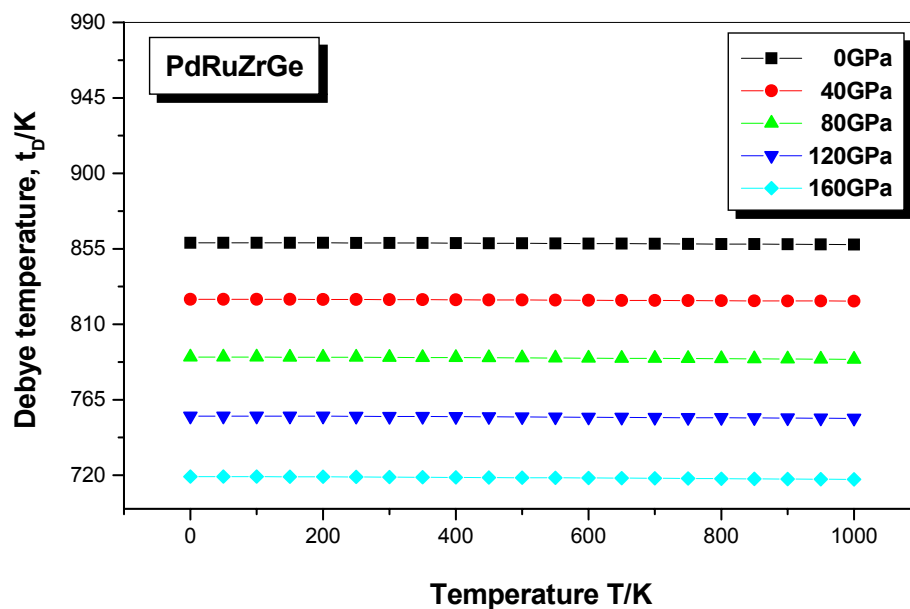


Fig. 8 Heat capacity Cp versus pressure at temperature of 0-1000K

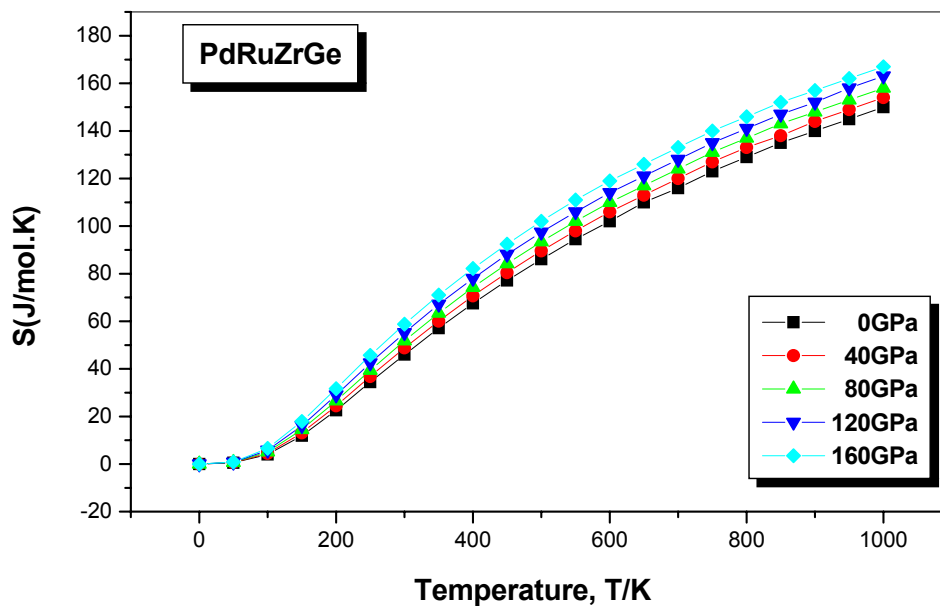
**Fig.7** shows the calculated heat capacity ( $C_p$ ) as a function of temperature and pressure. It is obvious that ( $C_p$ ) follows the relationship of the Debye model [ $C(T) \propto T^3$ ] up to 300 K. Then, it monotonously increases with the temperature increase and converges to a constant Dulong-Petit limit, which is common to all solids at high temperatures.

For a given temperature the heat capacity ( $C_p$ ) remains almost constant when the pressure increases (**Fig.8**) and the high temperature will slow down this trend. We noted that temperature and pressure have an opposite effect on the heat capacity, while the temperature has a greater effect on the heat capacity than the pressure. The Debye temperature  $\theta_D(K)$  is an important fundamental parameter and closely related to many physical properties of solids, such as specific heat and melting temperature.



**Fig. 9** Debye temperature versus temperatures at various pressures for PdRuZrGe

The variation of  $\theta_D(K)$  as a function of pressure and temperature is displayed in **Fig.9**. We can see that when temperature changes the variation of  $\theta_D(K)$  is nearly linear for each pressure, then the effect of temperature on  $\theta_D(K)$  is not as important as the pressure. The temperature and pressure dependence of  $\theta_D(K)$  reveals that the thermal vibration frequency of atoms in Heusler changes with temperature and pressure. At 0 GPa and at the room temperature our Heusler alloy presents a Debye temperature of 859.7K. The entropy ( $S$ ) is related to the notions of order and disorder; it also gives useful information that is required to specify the exact physical state of a system, given its thermodynamic specification.



**Fig. 10** Variation of entropy  $S$  with temperature at different pressures

At 0K, the entropies are zero for all value of pressure (**Fig.10**). With the rising of temperature, the entropy increases exponentially and at the same time, it increases with increasing pressure. The increasing of pressure led to a decreasing in

disorder, which implies the increasing of the entropy value. Our calculated value of entropy at room temperature and at 0GPa pressure is 45.71 J/mol.K, this small value of  $S$  indicate that PdRuZrGe is highly ordered in comparison with other compounds. Above 800 K the variation of entropy is small. This change in entropy is due to the increase of the vibrational motion of the atoms with temperature leading to the increase in the internal energy of the system. Finally, the graph of entropy presents no discontinuity; this says that the material maintains a single phase in the selected temperature range.

#### 4. Conclusions

In this paper, we calculated the thermodynamic properties and negative thermal expansion (NTE) behavior of PdRuZrGe Heusler alloy at different temperatures and pressures using the pseudo-potential plane-wave method and the quasi-harmonic Debye model. The pressure and temperature dependences of bulk modulus, Debye temperature, heat capacity, and thermal expansion are obtained successfully. We showed that the bulk modulus decreases at the constant temperature with increasing pressure and also decreases at the constant pressure when temperature is increased. The heat capacity at constant volume ( $C_v$ ) is very small at low temperature and tends to the Petit and Dulong limit at high temperatures. The thermal expansion coefficient  $\alpha$  is high at low pressure and decreases almost exponentially with the increased in pressure. At a fixed temperature, the Debye temperature decreases with increasing in pressure. Finally, the high heat capacity and high Debye temperature obtained give to PdRuZrGe the specificity to store the heat. Also, the high value of bulk modulus (686.86GPa

at 300K) obtained, allow classifying the PdRuZrGe as hard material which resist to the compressibility. This hardness is directly related to its incompressibility, elasticity and resistance to change in shape. A strong correlation between hardness and a bulk modulus value has been confirmed in a number of papers [36-39], indicating that the bulk modulus is related to the rigidity of the lattice and the hard material has high bulk modulus and does not deform plastically.

Unfortunately, we cannot give a comparison between experimental values and our calculated results for some thermodynamics proprieties, since there are no experimental data available.

## References

- [1] V.A.Chernenkoa, J.M.Barandiarán, V.A.L'vov, J.Gutiérrez, P.Lázpita, I.Orue, *Journal of Alloys and Compounds* 577S (2013) S305–S308.
- [2] Arjun K. Pathak, Igor Dubenko, Shane Stadler, Naushad Ali, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 1106–1110.
- [3] Elisabeth Rausch, Marcus Vinicius Castegnaro, Fabiano Bernardi, Maria C. Martins Alves, Jonder Morais, Benjamin Balke, *Acta Materialia* 115 (2016) 308-313.
- [4] Battal Gazi Yalcin, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 408 (2016)137–146.
- [5] Hao Zhang, Yumei Wang, Lihong Huang, Shuo Chen, Heshab Dahal, Dezhi Wang, Zhifeng Ren *Journal of Alloys and Compounds* 654 (2016) 321-326.
- [6] H. Nishihara, N. Okui, A. Okubo, T. Kanomata, R.Y. Umetsu, R. Kainuma, T. Sakon, *Journal of Alloys and Compounds* 551 (2013) 208–211.
- [7] Saadi Berri, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 401 (2016) 667–672.
- [8] T. Klimczuk, C.H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G.H. Fecher, J.- C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J.D. Thompson, D.J. Safarik, R.J. Cava, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 174505.
- [9] B. Wiendlocha, M.J. Winiarski, M. Muras, C. Zvoriste-Walters, J.-C. Griveau, S. Heathman, M. Gazda, T. Klimczuk, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 024509.

- [10] Hamza Abbassa, Soria Hadjri-Mebarki, Bouhalouane Amrani, Tayeb Belaroussi, Kouider Driss Khodja, Pascal Aubert, *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015) 557–563.
- [11] S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, *AIP Conf. Proc.* 1536 (2013) 825;  
S. Mondal, C. Mazumdar, R. Ranganathan, *AIP Conf. Proc.* 1512 (2013) 978.
- [12] K. Benkaddour, A. Chahed, A. Amar, H. Rozale, A. Lakdja, O. Benhelal, and A. Sayede, *Journal of Alloys and Compounds*, 10.1016/j.jallcom.2016.06.104.
- [13] A. Bouabça, H. Rozale, A. Amar, X.T. Wang, A. Sayade, A. Chahed, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.018>.
- [14] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luana, GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, *Computer Physics Communications* **158** (2004)57.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. (Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, 2014).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [17] N. Wei, Ch. Zhang, S. Hou , *Condensed Matter Physics*, (2015), Vol. 18, No 4, 43601: 1–8
- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz: *Phys. Rev. B* 37 (1988)790–799.
- [19] R. Carrier, R. Wentzcovitch, J. Tsuchiya, first-principles prediction of crystal structures at high temperatures using the quasiharmonic approximation, *Phys Rev B* 76 (2007) 064116.
- [20] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. *Mol. Struct.Theochem.* 368 (1996) 245.
- [21] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112.
- [22] S. Fahy, K.J. Chang, S.G. Louis, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1989) 7840.
- [23] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102(1998) 1595.
- [24] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [25] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [26] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang, P. Kent, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 024304.

- [27] M.A. Bezzerrouk , M. Hassan, R. Baghdad, S. Reguieg , M. Bousmaha, B. Kharroubi, B. Bouhafs, Superlattices and Microstructures 84 (2015) 80–90.
- [28] B. Sahli, H. Boua.a, B. Abidri, A. Abdellaoui, S. Hiadsi, A. Akriche, N. Benkhetto, D. Rached, Journal of Alloys and Compounds 635 (2015) 163–172.
- [29] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and I. Galanakis, J. Appl. Phys. 113 (2013) 193903.
- [30] Xu Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.
- [31] G.Z. Xu, E.K. Liu, Y. Du, G.J. Li, G.D. Liu, W.H. Wang, G.H. Wu, EPL 102 (2013) 17007
- [32] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [33] A.T. Petit, P.L. Dulong, Annu. Chim. Phys. 10 (1819) 395.
- [34] O.Miloud Abid, S. Menouer, A.Yakoubi, H.Khachai, S.Bin Omran, G.Murtaza, Deo Prakash, R.Khenata, K.D.Verma, Superlattices and Microstructures 93 (2016) 171-185.
- [35] J.C.Kotz, P.Treichel, J.R.Townsend, Chemistry & chemical reactivity, 7<sup>th</sup> Edn.,Brooks/Cole, Belmont, (2010).
- [36] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovich and M. L. Cohen, Phys Rev B**38**, 9483-9489 (1988).
- [37] M. Ashizuka and M. Murkami, Journal of the Japan Institute of Metals, vol. 53, 88-92(1989).
- [38] H. Neumann, Crystal research and technology, vol. 23, 97-102 (1988).
- [39] C. Sung and M. Sung, Materials chemistry and Physics, vol. 43, 1-18 (1996).