

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique

Mémoire de fin d'étude présenté en vue de l'obtention du diplôme

Master en physique

Option : Nano-physique

Par : HAMEURLAINE Boudiaf

THEME

Une étude de premier principe des propriétés

Structurales, électroniques et

thermoélectriques

des composés full-Heusler Ru_2VGe

Membres de jury :

Président

Professeur

KADARI Ahmed

Examineur

Docteur

G. Benabdellah

Encadrant

Docteur

LARABI. A : MCB

Année Universitaire : 2020/2021

Dédicace

Je dédie ce travail :

*Aux personnes les plus chères au monde : MAMA et
PAPA.*

*A mes très chers frères : Saïd, mkadem, Abdel Hadi
thameur, Belal, adel*

A mes adorables sœurs : fatom, zahra, khaira, hadil.

*A mes proches amies ABDO HAFSI et bïlo
SAADINE, charef, moh frencwa, bounoir hb,
barhoma, Nasro h, NACER.K,
AHMED.H, SADEK.CH.*

Salah.

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I. 1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [4]. | 6 |
| Figure I. 2 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [5]. | 7 |
| Figure I. 3: Structure cristalline des alliages Half-Heusler [36]. | 11 |
| Figure I. 4: Structure demi-Heusler : le désordre de type L21[39]. | 12 |
| Figure I. 5: Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [39]. | 13 |
| Figure I. 6: Structure cristalline des alliages Full-Heusler [36]. | 13 |
| Figure I. 7: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B2 de type (CsCl)[37]. | 14 |
| Figure I. 8 Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B32a (NaTi) [46]. | 15 |
| Figure I. 9: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type DO3 [46]. | 15 |
| Figure I. 10: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type tungstène (A2) [46]. | 16 |
| Figure I. 11: Structure de l'alliage Heusler inverse (Hg ₂ CuTi). | 17 |
| Figure I. 12: Paramagnétiques des atomes libres | 18 |
| Figure I. 13: Ferromagnétisme | 19 |
| Figure I. 14: Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $\chi \sim 1/T$ | 20 |
| Figure I. 15: Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée | 21 |
| Figure I. 16: Moment magnétique total M_t du spin des composés Heusler en fonction du nombre des électrons de valence Z_t [59] | 22 |
| Figure I. 17: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck. | 24 |
| Figure I. 18 : Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [67]. | 29 |
| Figure I. 19: représentation schématique d'un module thermoélectrique. | 31 |

| | |
|---|----|
| Figure I. 20: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [71]. | 33 |
| Figure I. 21: (a) siège automobile, (b) réfrigérateur portable. | 35 |
| Figure I. 22: Biolite Camp stove. | 35 |
| Figure I. 23: Dispositif Biolite. | 36 |
| Figure I. 24: montre Seiko thermique utilisant la différence entre la température | 36 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure II. 1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham. | 50 |
| Figure II. 2: Potentiel « Muffin-Tin » [3] | 54 |
| Figure II. 3: wien2k | 63 |

Chapitre III

| | |
|--|----|
| FigureIII 1: la structure adaptée par l'alliage full-Heusler de type Ru ₂ VGe. | 69 |
| FigureIII 2: Energies totales calculées pour l'alliagesRu ₂ VGe en fonction de volume de la maille pour l'état ferromagnétique FM. La courbe en ligne rouge plein est l'ajustement par l'équation de Murnaghan. | 71 |
| Figure III 3 : La structure de bande électronique pour les électrons : à droite les spins majoritaires (up) et à gauche les spins minoritaires (down) du composé. Ru ₂ VGe | 72 |
| Figure III 4: Densité d'états totale et partielle pour les spins up (courbes orientées vers le haut) et pour les spins down (courbes orientées vers le bas). (Couleur noir) DOS totale, (couleur rouge) les états s, (couleur vert) les états p, (couleur bleu) les états d. | 74 |
| Figure III 5: Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de $(\mu - EF)$ sur une plage étendue de température. | 76 |
| Figure III 6: Evolution de la conductivité électrique en fonction de $(\mu - EF)$ sur une plage étendue de température. | 76 |
| FigureIII 7: Evolution de la conductivité thermique en fonction de $(\mu - EF)$ sur une plage étendue de température. | 77 |
| FigureIII 8: Evolution du facteur de puissance en fonction de $(\mu - EF)$ sur une plage étendue de température. | 77 |
| FigureIII 9: Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de $(\mu - EF)$ sur une plage étendue de température. | 78 |

Liste des tableaux

Chapitre I

| | |
|---|----|
| Tableau I. 1: Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi- Heusler C1b [37]. | 11 |
| Tableau I. 2: Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [38]. | 12 |
| Tableau I. 3: Différentes structures des alliages full-Heuslers [45]. | 14 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Tableau III. 1: Propriétés structurales de composés Ru_2VGe obtenues à l'aide de l'approximation GGA | 70 |
| Tableau III. 2: moment magnétique Totale et par atome. | 73 |
| Tableau III. 3: Bande interdite indirecte (E_g), coefficient Seebeck (S), la résistivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique (κ/τ) et ZT pour une valeur maximale de PF à 300 K du composé Ru_2VZGe . | 76 |

Sommaire

| | |
|------------------------------------|----------|
| Introduction générale | 1 |
| Référence : | 3 |

Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler

| | |
|--|----|
| I.1. Les alliages d'Heusler..... | 5 |
| I.1.1. Introduction | 5 |
| I.1.2. Les différents types Alliages d'Heusler : | 6 |
| I.1.3. Alliages Heusler inverses | 7 |
| I.1.4. Alliages Heusler quaternaires | 8 |
| I.1.5. Alliages Half-Heusler | 8 |
| I.1.6. Alliages Full-Heusler..... | 9 |
| I.2. Propriétés structurelles | 9 |
| I.2.1. La structure cristalline des alliages de Heusler | 9 |
| I.2.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler | 10 |
| I.2.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler..... | 11 |
| I.2.4.a. Structure de type L2 ₁ | 12 |
| I.2.5.b. Structure de type B2 (CsCl)..... | 12 |
| I.2.6. Structure cristalline des alliages full-Heuslers | 13 |
| I.2.7. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler | 14 |
| I.2.7.a. Structure B2 de type (CsCl)..... | 14 |
| I.2.7.b. Structure B32a (NaTi) | 15 |
| I.2.7.c. Structure type DO ₃ (BiF ₃) | 15 |
| I.2.7.d. Structure de type A2 (W)..... | 16 |
| I.2.7.e. Structure X (Hg ₂ CuTi) | 16 |
| I.3. Les propriétés magnétiques : | 17 |

Sommaire

| | |
|---|----|
| I.3.1. Rappel de magnétisme : | 17 |
| I.3.2 Les différent forme magnétiques..... | 18 |
| I.3.2.1. Diamagnétiques | 18 |
| I.3.2.2. Paramagnétiques..... | 18 |
| I.3.2.3. Les ferromagnétiques | 19 |
| I.3.2.4. Les antiferromagnétiques | 20 |
| I.3.2.5. Les ferrimagnétiques | 20 |
| I.3.3. Règle de Slater Pauling | 21 |
| I.4. Propriétés thermoélectriques | 22 |
| I.4.1. Introduction | 22 |
| I.4.2. L'équation de transport de Boltzmann | 23 |
| I.4.3. Les effets thermoélectriques | 24 |
| I.4.3.1. L'effet Seebeck..... | 24 |
| I.4.3.2. L'effet Peltier..... | 25 |
| I.4.3.3. L'effet Thomson..... | 25 |
| I.5. Performances et interdépendance des grandeurs..... | 26 |
| I.5.1 La conductivité électrique « σ ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) »..... | 26 |
| I.5.2 Conductivité thermique « λ (W/m. K) »..... | 26 |
| I.5.3. Mobilité électronique..... | 26 |
| I.5.4. Effet Hall | 27 |
| I.5.5. Facteur de mérite | 28 |
| I.5.6. Le Rendement de conversion | 29 |
| I.6. Les modules thermoélectriques | 30 |
| I.6.1 Le choix des matériaux thermoélectriques | 31 |
| I.6.1.a. Les matériaux conventionnels | 31 |
| I.6.1.b. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »..... | 33 |
| I.7. Applications des modules thermoélectriques | 34 |

Sommaire

| | |
|---------------------------------------|----|
| I.7.1. Refroidissement | 34 |
| I.7.2. Générateur de Puissance | 35 |
| I.7.3. Les applications futures | 36 |
| Référence | 38 |

Chapitre II : Calculs ab initio

| | |
|---|-----------|
| II.1. Introduction..... | 43 |
| II.2. Equation de Schrödinger..... | 43 |
| II.3. Approximation de Born-Oppenheimer | 44 |
| II.4. Approximation de Hartree (des électrons libres) | 45 |
| II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité | 46 |
| II.6. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn | 47 |
| II.6.1. Le premier théorème..... | 47 |
| II.6.2. Le Deuxième théorème (principe variationnel) | 47 |
| II.7. L'équation de Kohn-Sham..... | 48 |
| II.7.1. Solution de l'équation de Kohn-Sham..... | 50 |
| II.8. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA..... | 51 |
| II.8.1. Approximation de la densité locale (LDA) | 51 |
| II.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)..... | 52 |
| II.9. Méthodes de l'onde plane augmentée linéarités (FP-LAPW) | 53 |
| II.9.1. Introduction | 53 |
| III.9.2. La méthode APW | 54 |
| II.9.3. Principe de la méthode FP-LAPW..... | 56 |
| II.9.4. La méthode LAPW | 57 |
| II.9.5. La méthode LAPW+LO | 59 |
| II.9.6. La méthode APW+ Lo | 60 |
| II.10. Code Wien2k | 61 |
| II.10.1. L'initialisation | 62 |

| | |
|-------------------------------------|-----------|
| II.10.2. Le calcul SCF | 62 |
| II.10.3. Calcul des propriétés..... | 62 |
| Reference | 64 |

CHAPITRE III : Résultats et discussions

| | |
|---|-----------|
| III.1. Introduction | 68 |
| III.2. Détail de calcul:..... | 68 |
| III.3 Structure cristalline..... | 69 |
| III.4 Propriétés structurales : | 69 |
| III.5 Propriétés électroniques : | 71 |
| III.5.1. Structures de bandes électroniques : | 71 |
| III.5.2 Moment magnétique:..... | 73 |
| III.6 Propriétés thermoélectriques | 75 |
| Références | 79 |
| Conclusion Générale | 80 |

Introduction générale

Le progrès rapide du monde est lié à l'utilisation correcte des matériaux dans les différentes filières de la vie, donc il est nécessaire de créer un champ spécialisé à l'étude par la caractérisation et la modélisation de ses matériaux, c'est la physique du solide qui est considérée comme une branche riche et diverse et une partie indissociable du développement technologique et industriel. L'étude des propriétés des matériaux est le premier but de la physique du solide. Il existe un grand nombre des matériaux avec des propriétés et des comportements divers selon la nature et les conditions d'utilisation. Les Alliages Heusler [1], est une classe des matériaux très importante comprend de plus de 1000 composés [2].

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été considéré alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Alliages d'Heusler sont une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique [3,4] alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques.

Les alliages d'Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le Tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

La conception des matériaux par ordinateur est devenue la méthode la plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci indique les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus.

Dans ce travail les résultats ont été obtenus par la méthode de simulation avec le code Wien2k, c'est un programme d'informatique écrit par le Fortran. Ce programme permet de faire des calculs sur les solides. Parmi les méthodes ab-initio les plus connues et les plus utilisables. Utilisant seulement les constantes atomiques comme données pour la résolution L'équation de Schrödinger. La puissance des calculs ab-initio a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964), qui repose sur la considération que

l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. On cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [5] utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. D'ailleurs, son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes. Ce dernier atteint actuellement une dizaine de centaines et pourrait atteindre une centaine de milliers dans les prochaines années. Contrairement aux méthodes empiriques ou semi-empiriques qui utilisent des valeurs expérimentales pour ajuster les paramètres de départ, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT n'utilise que les propriétés intrinsèques des alliages d'Heusler.

Cette mémoire est composée de trois chapitres décrivant les travaux effectués au cours de cette mémoire.

Le premier chapitre présente des généralités sur les alliages d'Heusler et leurs propriétés et plus particulièrement les composées **Ru₂VGe** qui ont connu une grande attention dans le domaine thermoélectrique. Une présentation générale de la thermoélectricité est décrite dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre est consacré aux fondements de la DFT (Density Functional Theory), les équations de Kohn et Sham, les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation et les mérites respectifs des méthodes LAPW, et APW+Lo.

Le troisième chapitre est consacré à étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité, et sa dérivée.....) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques et enfin les propriétés thermoélectriques des alliages de Heusler.

Référence :

- [1] I. Barkat. Etude du premier principe des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et élastiques des composés : CoVTiX (X=As, Si). Mémoire Master. Département de Physique. Univ. de Msila. (2017).
- [2] Graf, T., Felser, C., & Parkin, S. S. (2011). Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, **39** (1), 1-50.
- [3] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* **5** (1903) 220.
- [4] F. Heusler, *Verh DPG* **5** (1903) 219.
- [5] L. Hedin and B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, 2064 (1971).

Chapitre I : Généralités sur les alliages d'Heusler

I.1. Les alliages d'Heusler

I.1.1. Introduction

Les alliages de Heusler ont suscité un intérêt scientifique renouvelé parce qu'ils étaient censés être de nouveaux candidats pour des applications futures. Les composés Intermetalliques Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale (X_2YZ), découverts pour la première fois il y a un siècle par l'ingénieur allemande Friedrich Heusler à 1903, étudiant l'alliage (Cu_2MnSb), il le trouve qu'il se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques an eux-mêmes car ils présentent une aimantation non nul en les combinant [1, 2].

C'est en 1963, qu'il a été montré que c'est principalement le (Mn) qui contribuent au moment magnétique de spin dans ces alliages [3]. Il est intéressant de relever que le (Mn) pur présente un ordre de type antiferromagnétique. 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. Ce matériau remarquable et ses équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus comme composés ou alliages d'Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un mélange 1 : 1 : 1 (également connu sous le nom Half-Heusler) ou d'un mélange 2 : 1 : 1 stoechiométrie connue sous le nom du " Full-Heusler". La Figure.I.1 représente une vue d'ensemble des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

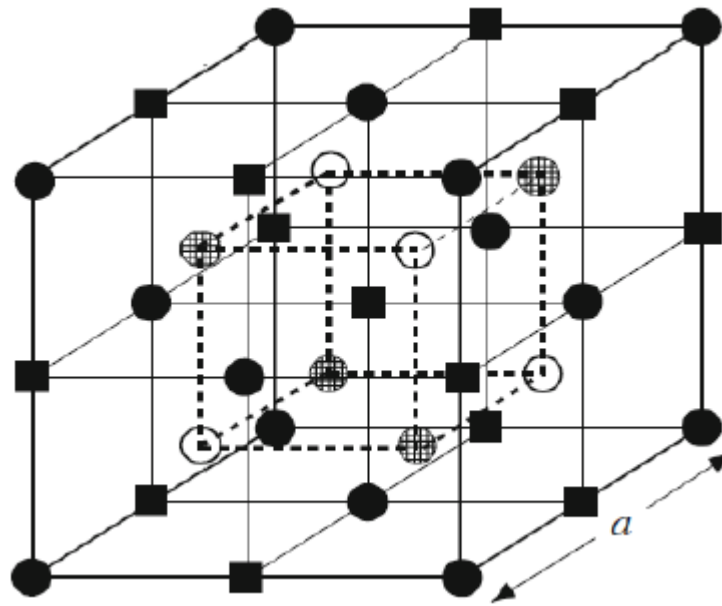
X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I. 1: Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [4].

I.1.2. Les différents types Alliages d'Heusler :

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la figure I.2 représente ces différents types d'alliages :



| | ● | ○ | ■ | ⊗ |
|-----------------------------------|---|---|---|---|
| | A | B | C | D |
| Semi-Heusler ($C1_b$) : XYZ | x | y | | z |
| Full- Heusler ($L2_1$): X_2YZ | x | y | x | z |
| Heusler quaternaire : $(XX') YZ$ | x | y | x | z |
| Heusler inverse (XA) : X_2YZ | x | x | y | z |

Figure I. 2 Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [5].

I.1.3. Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y . Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou Xa , où la séquence des atomes est $X-X-Y-Z$ et le prototype est Hg_2TiCu [6]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en

utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [7-8]. Dans tous les cas, la structure **XA** est énergétiquement préférée par rapport à la structure **L2₁** des composés Full-Heusler habituels où la séquence des atomes est **X-Y-X-Z**. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur **Mn₂CoGa** et **Mn₂CoSn** films ainsi que des échantillons **Mn₃Ga** dopés au **Co** [9-10], mais des expériences sur **Mn₂NiSb** révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut être influencé par la méthode de préparation [11]. Les Heusler inverses sont devenus plus intéressants depuis leurs utilisations en combinant la croissance cohérente sur les semi-conducteurs avec de grandes températures de Curie qui peuvent dépasser les 1000°K comme dans le cas de Cr₂CoGa [12]. Plusieurs de ces composés ont été identifiés comme étant des aimants semi-métalliques. L'apparence de la semi-métallicité est associée dans tous les cas à un comportement Slater-Pauling du moment total spin magnétique.

I.1.4. Alliages Heusler quaternaires

Une autre famille de Heusler de type LiMgPdSn, également connue sous le nom de composés Heusler de type LiMgPdSb [13] appelés Heusler quaternaires. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique (XX')YZ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (cfc) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [14].

I.1.5. Alliages Half-Heusler

La composition chimique de la forme XYZ concerne les alliages Half-Heusler qui peuvent être considérés en tant que composés formés de deux parties différentes, l'une est appelée covalente et l'autre ionique. Les atomes X et Y possèdent un caractère cationique différent, par contre Z est compris comme l'équivalent anionique [15].

D'une façon aléatoire ou par ordre alphabétique on peut procéder à la trie des éléments selon leur électronégativité, finalement les trois permutations sont possibles à trouver. En début de la formule, on trouve l'élément le plus électropositif, provenant d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément de terre rares, Alors qu'en fin de formule se trouve l'élément le plus électronégatif, celui-ci provient également d'un groupe principal mais de la seule moitié de la classification périodique.

I.1.6. Alliages Full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ dont X et X sont les métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V selon le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé comme un élément de terre rare ou d'un métal alcalino-terreux. Traditionnellement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [16, 17] et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L_2 prototype de cette structure régulière est Cu_2MnAl [18, 19].

Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($n^\circ 225$).

I.2. Propriétés structurales

Les propriétés physiques des alliages Heusler dépendent fortement des arrangements atomiques dans le cristal. Un léger désordre dans la structure peut modifier distinctement la structure électronique. Si chacun des éléments réside sur leurs sites respectifs, la résultante sera une structure cubique bien ordonnée. Plusieurs types de structures désordonnées ont été observés dans les alliages de Heusler. Certaines des structures désordonnées possibles dans FH et / ou QH sont appelées structures A_2 , DO_3 et B_2 [20]. Le désordre complet dans la structure FH et / ou QH (X , X' , Y et Z répartis au hasard) aboutit à la structure A_2 avec une symétrie réduite et un réseau (bcc). D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z conduit au trouble DO_3 qui aboutit à une structure de type BiF_3 . Le type B_2 est une autre structure fréquemment observée, dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents. C'est à dire, Le désordre est entre les sites Y et Z , ce qui conduit à une structure similaire à $CsCl$. Les structures cristallines correspondant à différents types de structures, on a observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique [20, 21, 22].

I.2.1. La structure cristalline des alliages de Heusler

Les alliages Full-Heusler sont des composés intermétalliques ternaires avec la composition stoechiométrique (X_2YZ) [23,24], où (X) et (Y) sont des éléments de métaux de transition et (Z) est un groupe (III, IV ou V Élément). Ces composés cristallisent dans une structure cubique. Les composés Full-Heusler sont trouvés soit dans le type (Hg_2CuTi) noté (Type-X) qui appartient à la symétrie ($F43m$) (groupe spatial $N^\circ 216$) [25] ou dans le type (Cu_2MnAl) noté (type- L_2). Lorsque le nombre d'électrons de valence de l'élément (X) est supérieur à celui de l'élément (Y), le composé prend la structure (type- L_2) [24,25],

tan dis que la structure de (Type-X) est favorisée dans le cas inverse [26]. La cellule unitaire du (type-L21) La structure qui appartient à la symétrie (Fm-3m) (groupe spatial N° 225) [27,28] se compose l'interpénétration de quatre sous-réseau cubique à faces centrées (CFC) avec les coordonnées Wyckoff suivantes : $X_1 = (0,0,0)$, $X_2 = (1/2, 1/2, 1/2)$, $Y = (1/4, 1/4, 1/4)$ et $Z = (3/4, 3/4, 3/4)$. Pour le (type -X), dans lequel les paramètres d'occupation des éléments (X_2) et (Y) sont échangés. Les composés Full-Heusler avec structure prototype ultérieure sont également appelés inverse Heusler.

Si les deux (X) atomes ne sont plus équivalents, ils produisent des alliages Heusler Ternaires et Quaternaires, les alliages Heusler quaternaires (HQ) avec une composition stoechiométrique de (XX'YZ) se cristallisent généralement en tant que (type -LiMgPdSn) Structure Heusler, notée (type - Y), qui appartient à la symétrie (F43-m) (groupe spatial N° 216) [29, 30, 31]. La cellule unitaire pour la structure (type Y) comporte les positions Wyckoff suivantes : $X = (1/2, 1/2, 1/2)$, $X' = (0,0,0)$, $Y = (1/4, 1/4, 1/4)$, $Z = (3/4, 3/4, 3/4)$.

I.2.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler avec une stoechiométrie (1 : 1 : 1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-centro symétrique C1b qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216) [32].

En général, la structure des Half-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois Sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype MgAgAs, où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous réseau de type ZnS [33]. Mai réellement, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages Half-Heuslers [34] qui s'arrange selon le composé MgCuSb [33, 35], où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des Half-Heusler est représentée dans la (figure I.3) [36].

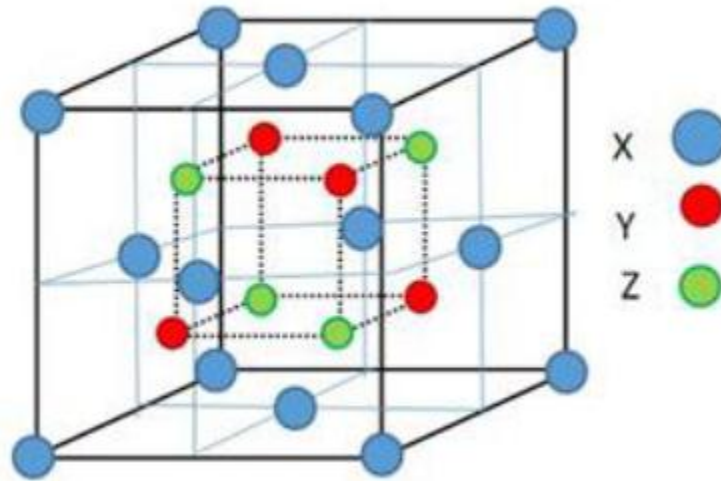


Figure I. 3: Structure cristalline des alliages Half-Heusler [36].

Selon les positions occupées : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4), plusieurs possibilités d'association des trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b) comme le montre le tableau (I.1) [37], ou, l'ordre atomique le plus observé et celui des deux types I et II.

| Arrangement | 4a | 4b | 4c |
|-------------|----|----|----|
| Type I | X | Y | Z |
| Type II | Z | X | Y |
| Type III | Y | Z | X |

Tableau I. 1: Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b [37].

I.2.3. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou, la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.2) [38].

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

Tableau I. 2: Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [38].

I.2.4.a. Structure de type L2₁

La structure de type Cu₂MnAl fait partie du groupe d'espace Fm-3m (N° 225). Cette structure est un mélange des positions 4c et 4d vacants toujours en même temps comme le montre la figure (I.4) [39].

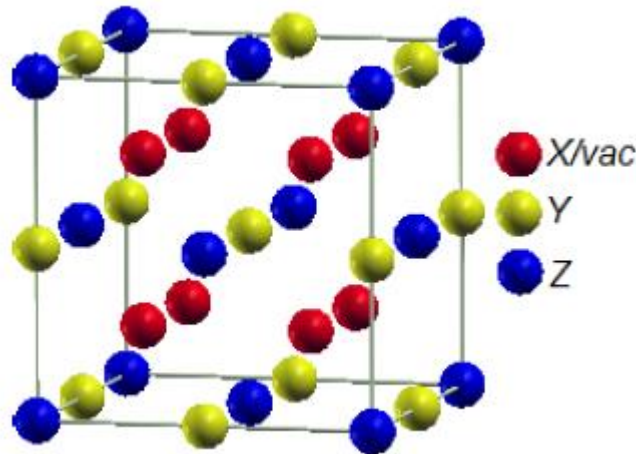


Figure I. 4 Structure demi-Heusler : le désordre de type L2₁[39].

I.2.5.b. Structure de type B2 (CsCl)

Lorsque les atomes dans les positions 4a et 4b remplacent leurs sites (désordre Y-Z) et occupent finalement leurs sites de façon absolument aléatoire, l'alliage se transforme en structure B2 avec un groupe d'espace Pm-3m (N° 221). La structure B2 est illustrée sur la figure (I.5) [39].

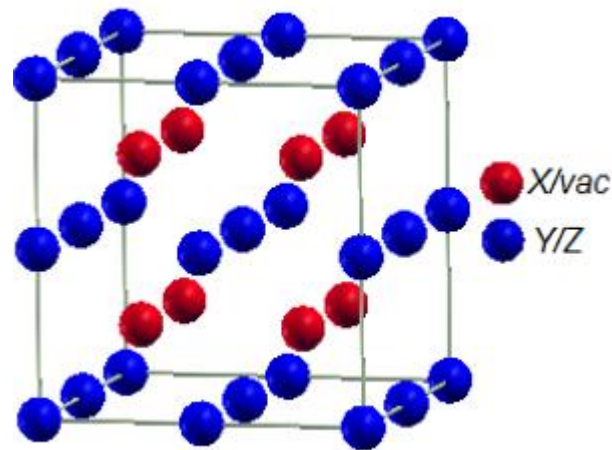


Figure I. 5: Structure demi-Heusler : le désordre de type B2 [39].

I.2.6. Structure cristalline des alliages full-Heuslers

Les composés full Heusler avec la stoechiométrie (2 : 1 : 1) se cristallisent selon la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl (L21) qui appartient au groupe d'espace Fm-3m (N°225) [40, 41, 42]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (cfc) interpénétrés. Mais, il existe des cas où l'atome Y est le plus électro-négatif que l'atome X, par conséquent le composé se cristallise dans la structure prototype AgLi_2Sb qui appartient au groupe d'espace (F-43m N°216) [43].

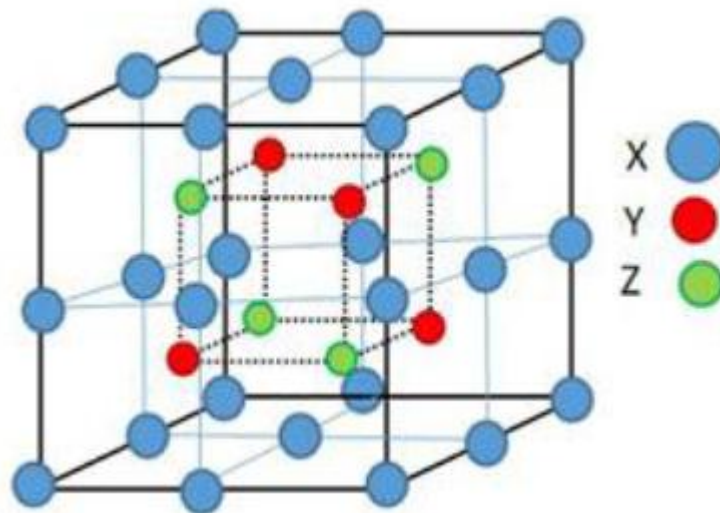


Figure I. 6: Structure cristalline des alliages Full-Heusler [36].

Dans cette structure, tous les atomes sont bien arrangés tandis qu'il existe d'autres structures qui comportent un désordre au sein de la distribution des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre va introduire des modifications dans la structure électronique ce qui va changer de multiples propriétés de ces alliages [44].

I.2.7. Différents types de désordre dans la structure des Full-Heusler

Plusieurs types de structures désordonnées ont été déterminés pour les alliages full-Heuslers, comme la structure L2₁, Y, A2, DO₃, et B2 tel qu'il est montré sur le tableau (I.3) [45].

| Occupation des sites | Formule générale | Type de structure | | | Groupe d'espace |
|----------------------|--------------------------------|----------------------|-----------------|---------|-----------------|
| | | ICSD | SB | Pearson | |
| X,X', Y,Z | XX'YZ | LiMgPdSn | Y | cF16 | F-43m(N°.216) |
| X=X', Y,Z | X ₂ YZ | Cu ₂ MnAl | L2 ₁ | cF16 | Fm-3m(N°.225) |
| X,X'= Y,Z | XX' ₂ Z | Hg ₂ CuTi | X | cF16 | F-43m(N°.216) |
| X=X'= Y,Z | X ₃ Z | BiF ₃ | DO ₃ | cF16 | Fm-3m(N°.225) |
| X=X', Y=Z | X ₂ Y ₂ | CsCl | B2 | cP2 | Pm-3m(N°.221) |
| X=Y,X'=Z | X ₂ X' ₂ | NaTl | B32a | cF16 | Fd-3m(N°.227) |
| X=X'= Y=Z | X ₄ | W | A2 | cI2 | Im-3m(N°.229) |

Tableau I. 3: Différentes structures des alliages full-Heuslers [45].

I.2.7.a. Structure B2 de type (CsCl)

Le type B2 est une autre structure fréquemment observée, elle est caractérisée par une structure de type CsCl selon le groupe d'espace (Pm-3m N° 221). La figure (I.7) [37] illustre cette structure, ou, les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes ce qui conduit la structure cristalline L2₁ de passer d'une phase complètement ordonnée à une autre partiellement désordonnée (la phase B2).

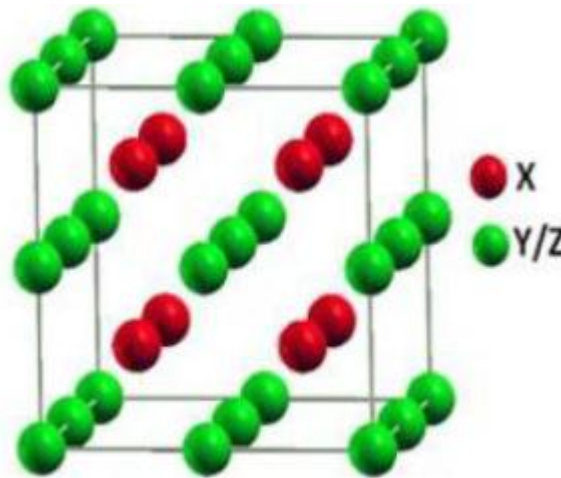


Figure I. 7: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B2 de type (CsCl)[37].

I.2.7.b. Structure B32a (NaTi)

Ce type de désordre est également connu comme le désordre (NaTi) figurant dans la figure (I.8) [46]. Dans cette catégorie de structure qui est apparue dans le groupe d'espace (Fd-3m N° 227). Les atomes sont positionnés comme suit : les atomes X au position 8a (0, 0, 0), les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2).

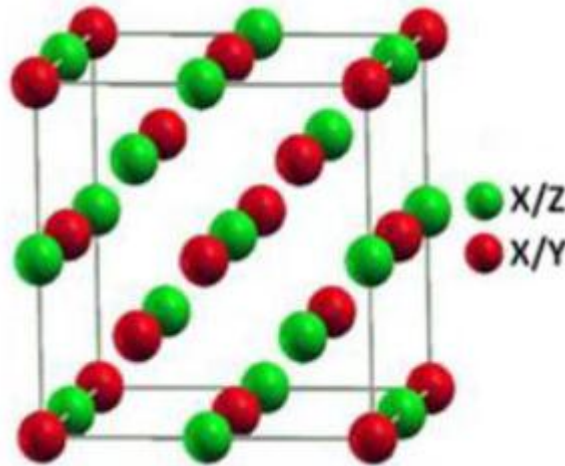


Figure I. 8 Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type B32a (NaTi) [46].

I.2.7.c. Structure type DO3 (BiF3)

Dans ce type de structure, la distribution aléatoire des atomes : X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO3 [47]. Cette structure appartient au groupe d'espace (Fm-3m N° 225) est Représentée dans la figure (I.9) [46].

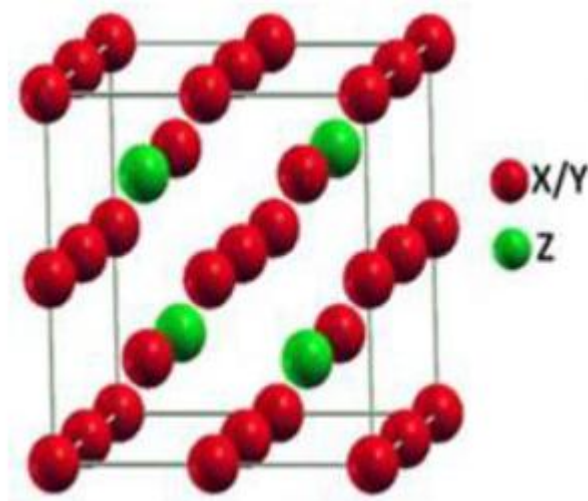


Figure I. 9: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type DO3 [46].

I.2.7.d. Structure de type A2 (W)

La phase A2 est une structure de type tungstène (W) qui appartient au groupe d'espace ($Im\bar{3}m$ N° 229). Dans cette structure, tous les sites atomiques sont occupés d'une façon aléatoire par les trois différents atomes. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée. Cette structure est schématisée sur la figure (I.10) [46].

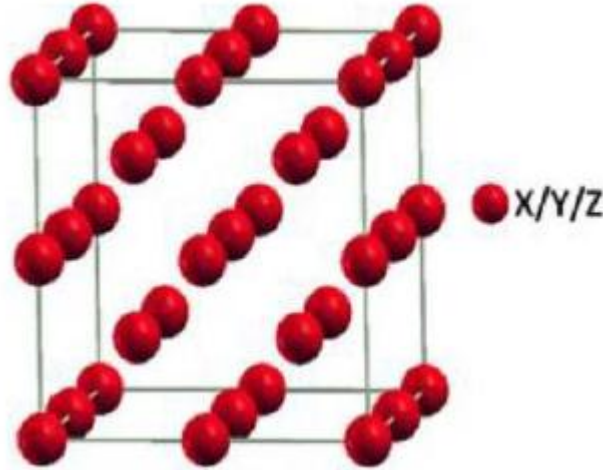


Figure I. 10: Structure des alliages full-Heusler : le désordre de type tungstène (A2) [46].

I.2.7.e. Structure X (Hg_2CuTi)

En plus des structures décrites précédemment, une structure Heusler inverse est observée appartient au groupe d'espace ($F\bar{4}3m$ N°216). Les composés cristallisant selon cette structure ont également la formule chimique X_2YZ , où, le numéro atomique de l'atome Y est plus élevé que le numéro atomique de l'atome appartenant à la même période mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [48]. L'élément X est généralement plus électropositif que l'élément Y ce qui conduit les éléments X et Z à réaliser une coordination octaédrique et forment une structure rock salt. Les atomes X et les atomes Y occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Les composés inverses de Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu [49]. Dans la littérature, il existe plusieurs études des alliages Heuslers inversés en utilisant les premiers principes pour calcul de structure électronique [49-50].

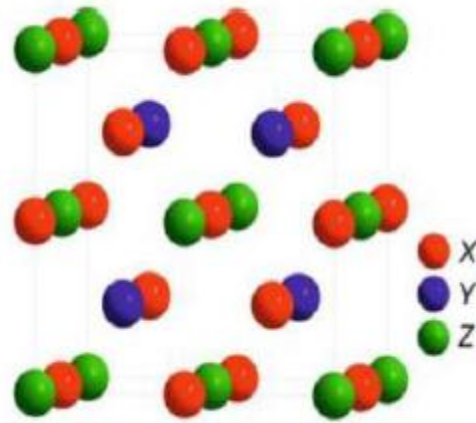


Figure I. 11 Structure de l'alliage Heusler inverse (Hg_2CuTi).

I.3. Les propriétés magnétiques :

I.3.1. Rappel de magnétisme :

Les matériaux magnétiques ont une importance technologique considérable, grâce à leur grande richesse de comportement. Par ailleurs, le magnétisme occupe une place remarquable dans la description des propriétés fondamentales de la matière [51]. Le ferromagnétisme se définit comme la capacité d'un matériau à s'aimanter très fortement sous l'action d'un champ magnétique extérieur. Afin de comprendre comment certains éléments chimiques ou certains alliages peuvent posséder cette faculté si particulière, il faut tout d'abord s'intéresser au magnétisme à l'échelle atomique.

Pour certains atomes, ce moment magnétique atomique est non-nul. Ainsi sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, le moment magnétique de ces atomes va s'orienter selon la direction du champ appliqué [52]. On appelle ce phénomène le paramagnétisme. Dans l'image planétaire de l'atome, les éléments sont soumis à deux mouvements : Une révolution autour du noyau auquel correspond le moment orbital et une rotation sur lui-même auquel correspond le moment de spin. Seules les couches incomplètes ont des moments résultants orbitaux \vec{L} ou de spin \vec{S} non nuls.

Les propriétés magnétiques des composés résultent des interactions agissant sur les moments (\vec{L}) et (\vec{S}) associés à chaque atome magnétique. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \quad (I.1)$$

Où μ_B est le magnétique de Bohr.

I.3.2 Les différent forme magnétiques

I.3.2.1. Diamagnétiques

Les métaux diamagnétiques ont une susceptibilité très faible et négative aux champs magnétiques. Les matériaux diamagnétiques sont légèrement repoussés par un champ magnétique et le matériau ne conserve pas de propriétés magnétiques lorsque le champ magnétique extérieur est supprimé. Les matériaux magnétiques sont des solides ayant tous leurs électrons appariés et, par conséquent, pas de moment magnétique permanent par atome. Les propriétés magnétiques résultent du réalignement des orbites électroniques sous l'influence d'un champ magnétique extérieur. La majorité des éléments du tableau périodique, y compris : le cuivre, l'argent et l'or sont diamagnétiques.

I.3.2.2. Paramagnétiques

Si les interactions entre les moments magnétiques sont faibles, comparées à l'agitation thermique, les interactions deviennent négligeables. En absence d'un champ magnétique, les moments peuvent s'orienter dans n'importe quelle direction. Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques tendent à s'orienter suivant ce champ. L'aimantation est proportionnelle à l'excitation H appliquée : $M=xH$; ou x est la susceptibilité magnétique. Le paramagnétisme est sensible à la température. La susceptibilité initiale est positive et devient infinie au zéro absolu. Elle décroît lorsque la température augmente. [53]

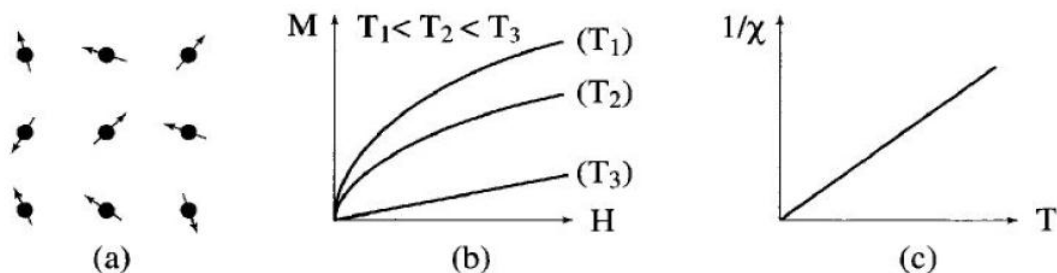


Figure I. 12: Paramagnétiques des atomes libres

I.3.2.3. Les ferromagnétiques

L'existence d'une aimantation spontanée même en l'absence de champ magnétique appliqué indique qu'il y a des interactions entre porteurs élémentaires qui tendent à s'aligner parallèlement entre eux. Tout se passe comme si elles équivalaient à un champ magnétique actif, appelle champ moléculaire, proportionnel à l'aimantation qui vient s'ajouter au champ appliquée c'est ce qu'on appelle le ferromagnétisme. Les propriétés des corps ferromagnétiques dépendent beaucoup de la température. Généralement, l'aimantation à saturation prend à $T = 0$ K une valeur maximale, correspondant au parallélisme des moments élémentaires, décroît régulièrement à mesure que la température s'élève et s'annule à une certaine température appelée la température de Curie [53.54].

En dessous de cette température, les interactions dominent l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparait en l'absence de champ applique, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 correspondant au parallélisme de tous les moments individuels.

La susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétique est très élevée, elle est donnée par la relation :

$$\chi = \lim_{B \rightarrow 0} \frac{\delta M}{\delta H} \quad (I.2)$$

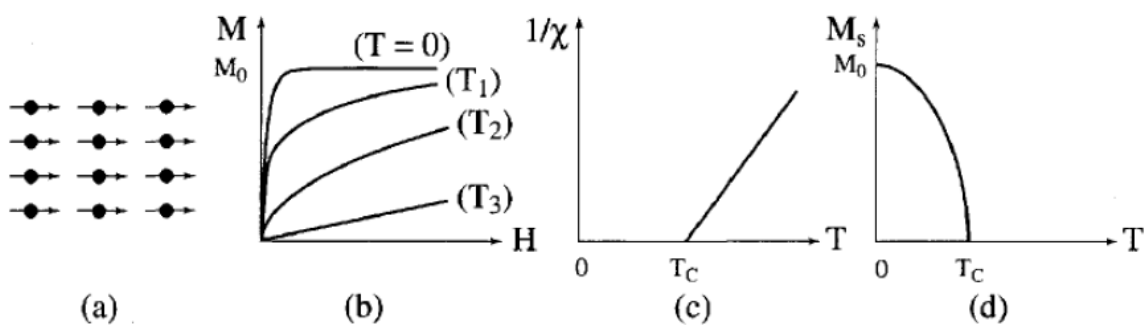


Figure I. 13: Ferromagnétisme

- (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_1 < T_c < T_2 < T_3$)
 (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

I.3.2.4. Les antiferromagnétiques

Dans un corps antiferromagnétique, l'état de plus basse énergie correspond à un alignement antiparallèle des moments magnétiques. Il en résulte un regroupement des moments en deux sous réseaux d'aimantation égale et opposée de sorte qu'en absence de champ l'aimantation totale est nulle [55]. La variation thermique de la susceptibilité magnétique présente un maximum correspondant à une certaine température, analogue à la température de Curie pour les ferromagnétiques, appelée la température de Néel T_N . Au-dessus de cette température, un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique [56].

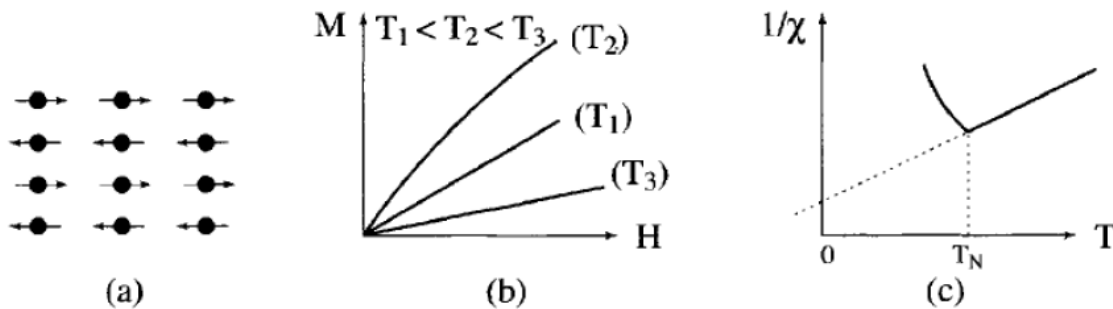


Figure I. 14: Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) M(H); (c) $x \sim 1(T)$

Nous avons présente ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitué de deux sous réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires.

I.3.2.5. Les ferrimagnétiques

Un corps ferrimagnétique peut être vu comme un antiferromagnétique avec deux sous réseaux portant des moments non égaux. Il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous réseaux [55.56].

Les moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Il en résulte une aimantation spontanée du matériau. Il se distingue à la fois de l'antiferromagnétisme, pour lequel le moment magnétique résultant est nul et du ferromagnétisme pour lequel l'aimantation spontanée résulte au niveau microscopique d'un arrangement parallèle des moments magnétiques.

En absence d'un champ magnétique, les moments magnétiques des ions du cristal s'alignent antiparallèlement à l'intérieur du domaine de Weiss. Cependant les moments

magnétiques opposés sont inégaux et ne se compensent pas totalement. On trouve alors un moment magnétique dans chaque domaine. A l'échelle du cristal, on n'observe aucun moment, étant donné que les domaines de Weiss sont dirigés dans toutes les directions. En présence d'un champ magnétique extérieur, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner dans la direction du champ magnétique. Comme pour les matériaux ferromagnétiques, les matériaux ferrimagnétiques ont une aimantation spontanée en dessous de la température de Curie, et deviennent paramagnétiques au-dessus de cette température.

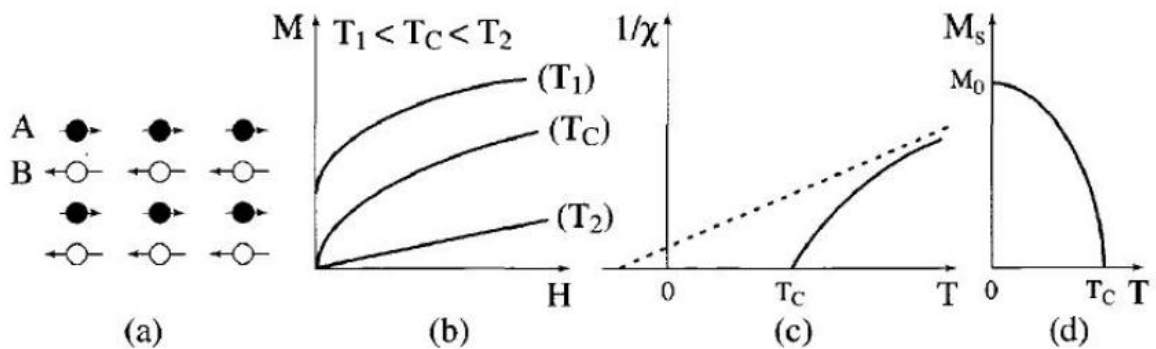


Figure I. 15: Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation, (c) Variation thermique de $1/\chi$, (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

I.3.3. Règle de Slater Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique « M_t » des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence « Z_t » par atome [57,58]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de $M_t(Z_t)$. La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ($N_v \leq 8$) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc.

La seconde zone est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ($N_v \geq 8$) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp). La plupart des structures liées à la bcc se trouvent dans cette partie. Le fer est situé à la limite entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.16 montre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition 3d et certains de leurs alliages. Les moments magnétiques des composés de Heusler, suivent la règle de Slater-Pauling et se situent dans la partie localisée de cette courbe. Pour les composés Half-

Heusler 1 : 1 : 1 avec 3 atomes dans la cellule unitaire, le moment magnétique est donné par :

$$M_t = Z_t - 18 \mu_B. \quad (I.3)$$

Dans Full Heusler (2 : 1 : 1) ou Heusler quaternaire (1 : 1 : 1 : 1) des Composés Heusler formés par 4 atomes dans la cellule primitive ; le moment magnétique total est :

$$M_t = Z_t - 24 \mu_B. \quad (I.4)$$

En ce qui concerne les Composés Heusler quaternaires (1 : 1 : 1 : 1), il y a ceux qui suivent $M_t = Z_t - 18 \mu_B$ et d'autres suivent $M_t = Z_t - 24 \mu_B$.

Pour $Z_t = 24$ ou $Z_t = 18$, les matériaux ne sont pas ferromagnétiques selon la règle de Slater-Pauling.

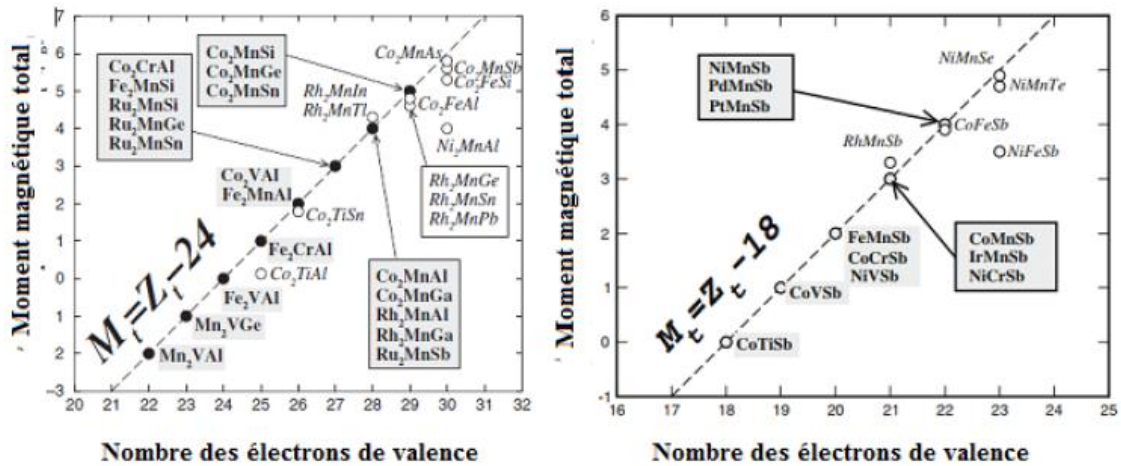


Figure I. 16: Moment magnétique total M_t du spin des composés Heusler en fonction du nombre des électrons de valence Z_t [59]

I.4. Propriétés thermoélectriques

I.4.1. Introduction

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Lorsqu'un matériau thermoélectrique est exposé à une variation de température, les électrons qu'il renferme se déplacent de l'extrémité la plus chaude vers la plus froide : cela génère un courant électrique.

Pour décrire le transport d'électrons avec gradients de température, nous partons d'une distribution de Maxwell-Boltzmann hors équilibre. On utilise l'équation de transport de Boltzmann (ETB). Cette équation a été initialement établie pour décrire le

comportement de gaz dilués. Cependant, il a été démontré qu'elle peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, qui interagissent les unes avec les autres par des forces à courte portée. L'ETB est fondamentale car elle est valide même à l'échelle microscopique, quand l'équilibre thermodynamique dans l'espace et le temps ne peut pas être défini proprement. Les équations macroscopiques comme la loi de Fourier, la loi d'Ohm, la loi de Fick, et l'équation de conduction de la chaleur peuvent être dérivées de l'ETB dans la limite macroscopique.

I.4.2. L'équation de transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann c'est une équation de transport semi-classique dans laquelle la trajectoire des particules est décrite de manière classique et leur interaction (collisions) de manière quantique [60]. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{v}\nabla_v f + \dot{r}\nabla_r f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (\text{I.5})$$

Les propriétés physiques de l'équation de transport de Boltzmann (BTE), qui traite les électrons comme des particules ayant une position particulière $\mathbf{r}(t)$ et une impulsion $\mathbf{p}(t)$ à l'instant t . Dans cette équation, les particules (électrons) sont décrites par une fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la fonction de distribution de la position et de la quantité de mouvement de la particule. Puisqu'il définit à la fois la position et la quantité de mouvement de la particule. Cependant, cela contredit le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta\mathbf{x}\Delta\mathbf{p} \geq \hbar/2$.

Il est donc, en principe, impossible de déterminer à la fois la position et l'élan avec une précision arbitraire. Malgré ses limites pour la description précise des effets de la mécanique quantique. L'équation semi-classique de transport de Boltzmann est décrite la trajectoire d'un électron dans l'espace de la position (\mathbf{r}, \mathbf{k}) , et considérée comme la meilleure description mathématique des transporteurs et des distributions de porteurs dans la modélisation de dispositifs à semi-conducteurs [61].

L'équation de transport de Boltzmann a été développée pour décrire la fonction de distribution en présence de forces externes et de processus de diffusion. La distribution est très importante pour le calcul des propriétés macroscopiques des matériaux.

I.4.3. Les effets thermoélectriques

Les effets thermoélectriques décrivent l'interaction entre la chaleur et l'électricité dans les solides. Sur la base de ces effets, des dispositifs thermoélectriques ont été développés et utilisés pour la production d'énergie ou la réfrigération. Les effets thermoélectriques qui ont lieu dans un module thermoélectrique (MTE) comprennent : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ces trois effets sont liés par les relations de Kelvin. Ils représentent les fondamentaux de la thermoélectricité [62_63].

I.4.3.1. L'effet Seebeck

En 1821, [64] le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [65]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure.I.17). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple.

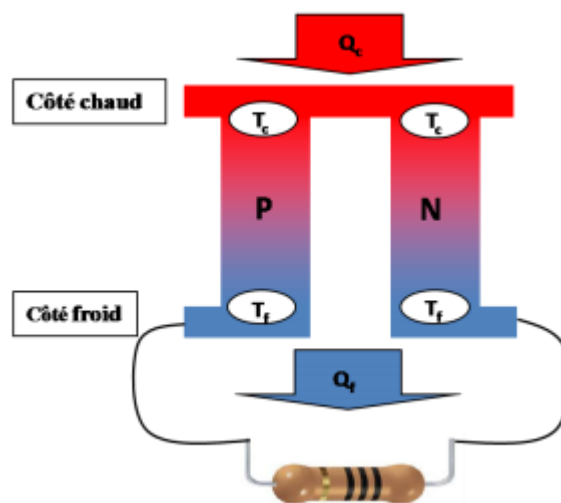


Figure I. 17:Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

Le coefficient Seebeck ou pouvoir thermoélectrique est alors défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (I.6)$$

ΔV : Différence de potentiel

ΔT : Différence de température

I.4.3.2. L'effet Peltier

En 1834, [64] le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique :

Une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \quad (I.7)$$

I : le courant électrique

Q : la chaleur libérée

Si un courant imposé dans le sens A→B entraîne une libération de chaleur en B et une absorption en A alors Π_{AB} est positive.

I.4.3.3. L'effet Thomson

En 1851, [64] le physicien anglais William Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu'on applique Simultanément un gradient de température et un courant électrique, la génération ou l'absorption de chaleur dans chaque segment du thermocouple. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction.

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (I.8)$$

Où x est la coordonnée spatiale et τ est le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{I.9})$$

Les trois coefficients absolus S , Π et τ sont liés par les relations :

$$\Pi_{AB} = \tau ST \quad (\text{I.10})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{I.11})$$

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents A et B qui constitueront la jonction. Les coefficients thermoélectriques sont donc liés au couple de matériaux pris séparément selon :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (\text{I.12})$$

I.5. Performances et interdépendance des grandeurs

I.5.1 La conductivité électrique « σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) »

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique (ρ). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1 m² de section. Parmi les meilleurs conducteurs, il y a les métaux (comme le cuivre ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres ».

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière.

I.5.2 Conductivité thermique « λ (W/m. K) »

Elle est également connue sous le nom de processus de Fourier. Ce phénomène décrit la conductivité ou la résistivité thermique à travers un matériau. Le transfert de la chaleur associé à la conduction thermique dans un matériau.

I.5.3. Mobilité électronique

La mobilité électronique est définie par l'équation :

$$v_d = \mu \cdot E \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.13})$$

Où E est la grandeur du champ électrique appliqué à un matériau, v_d est l'amplitude de la vitesse de dérive des électrons provoquée par le champ électrique, et μ est la mobilité des électrons.

I.5.4. Effet Hall

L'effet Hall se produit lorsqu'un champ magnétique B est appliqué perpendiculairement à une densité de courant J dans un échantillon. Une tension de Hall est développée dans la direction perpendiculaire à la densité de courant J et au champ magnétique B . Nous supposons que l'échantillon placé le long de l'axe x , soumis à un champ électrique E_x , transporte un courant électrique de densité j_x , Et que B est parallèle à la direction z , la tension de Hall sera ensuite développée dans la direction y .

La présence de champs électriques et magnétiques signifie que la force exercée sur un électron est maintenant égale à $F = -e(E + V \times B)$.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{m_e} E - \frac{e}{m_e} V \times B - \frac{V}{\tau} \quad (I.14)$$

En régime stabilisé, le côté gauche disparaît et les deux composantes de l'équation sont lues.

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y \quad (I.15)$$

Et

$$v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y - \omega_c \tau v_x \quad (I.16)$$

Où nous avons écrit $\omega_c = \frac{eB}{m_e}$

ω_c : La fréquence angulaire du cyclotron classique

Si nous imposons la condition $v_y = 0$ (pas de courant dans la direction y), nous avons

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau \quad (I.17)$$

L'écriture $J_x = -env_x$, Les équations (I.15) et (I.17) peuvent être combinées pour donner :

$$R_H \equiv \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne} \quad (I.18)$$

I.5.5. Facteur de mérite

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- ❖ Le coefficient Seebeck (V/K)
- ❖ La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
- ❖ La conductivité thermique (W/m. K) D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique λ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau. Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite Z [66]. Un matériau est d'autant performant que Z est élevé

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} \quad (\text{I.19})$$

où : Z est le facteur de mérite exprimé en K^{-1} . Z est exprimé en inverse de la température absolue, il est plus commode de déterminer le facteur de mérite sans dimensions ZT (T la température de fonctionnement en K) puisque les trois paramètres varient avec la température, ainsi le facteur ZT est donné par :

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda} T \quad (\text{I.20})$$

Ou encore :

$$ZT = \frac{F_p}{\lambda} T \quad (\text{I.21})$$

Où F_p est un facteur de puissance qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau. Les trois propriétés de transport σ , α et λ ne sont pas indépendantes et sont fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre la Figure I.18. Dans cette figure on peut noter que les métaux ne sont pas de bons matériaux thermoélectriques à cause de leur faible pouvoir thermoélectrique et de leur grande conductivité thermique électronique. Les isolants (ou les semi-conducteurs faiblement dopés) ont certes un pouvoir thermoélectrique important et une faible conductivité thermique électronique mais leur densité de porteurs est trop faible ce qui résulte en une résistivité électrique trop importante et donc un faible

facteur de mérite. En fait, le meilleur compromis se situe pour des concentrations de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} .

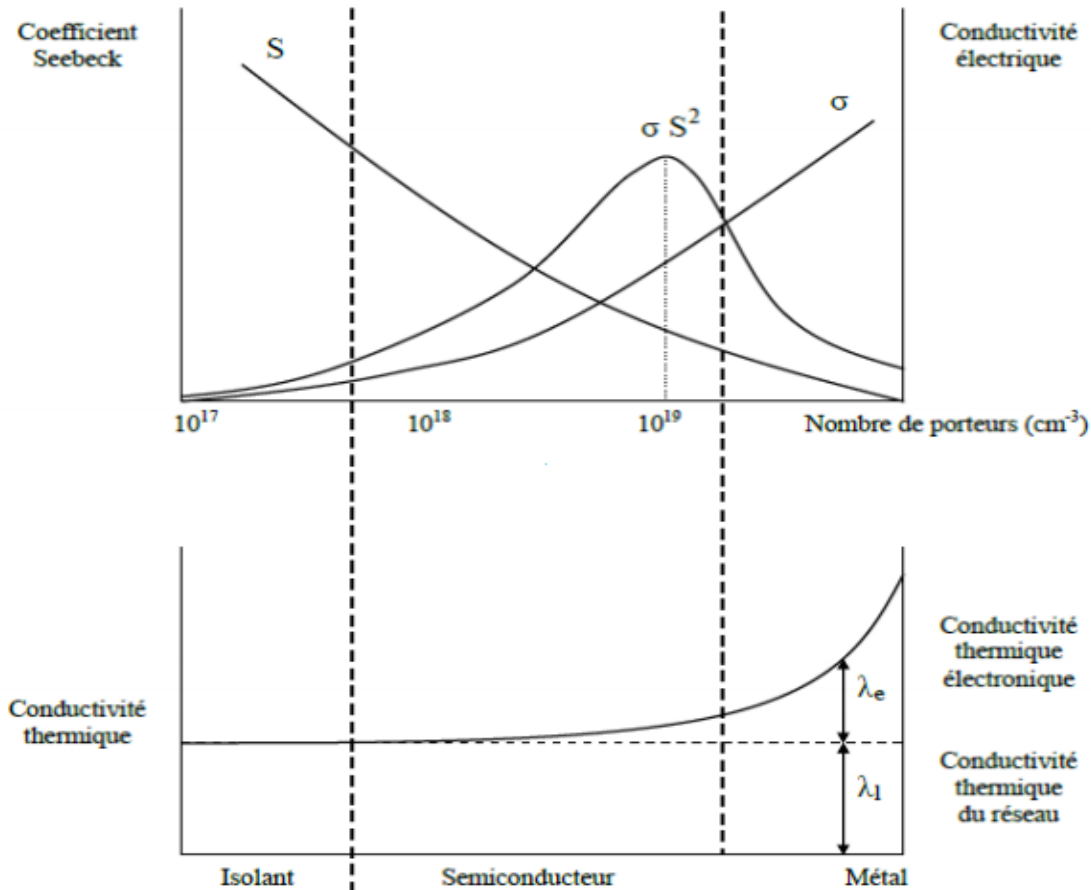


Figure I. 18: Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante [67].

I.5.6. Le Rendement de conversion

Si un convertisseur thermoélectrique est supposé opérer comme un générateur idéal dans lequel il n'y a aucune perte de chaleur, l'expression de son rendement est alors définie comme étant le rapport de la puissance électrique W délivrée dans la charge à la puissance thermique absorbée du côté chaud Q_H , soit :

$$\Phi = \frac{W}{Q_H} \quad (\text{I.22})$$

La puissance électrique W s'exprime en fonction de l'effet Seebeck et de la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$W = (S_p - S_N) \times I \times \Delta T \quad (I.23)$$

Le flux de chaleur diffusif φ se calcule par le produit de la conductivité thermique totale λ et la différence de température ΔT , soit :

$$\varphi = \lambda \times \Delta T \quad (I.24)$$

Dans cette équation, λ représente la conductivité thermique des matériaux n et p placés en parallèle. Quant à la puissance thermique absorbée Q_H , elle est la résultante de la somme du flux de chaleur et de l'effet Seebeck, soit :

$$Q_H = (S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T \quad (I.25)$$

Ainsi, si nous négligeons les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, et en injectant les équations (I.23) et (I.25) dans l'équation (I.22), nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\Phi = \frac{(S_p - S_N) \times I \times \Delta T}{(S_p - S_N) \times I \times T_H + \lambda \times \Delta T} \quad (I.26)$$

I.6. Les modules thermoélectriques

La structure élémentaire d'un dispositif thermoélectrique est constituée de deux branches de matériaux semi-conducteurs (thermocouples), l'un de type p et l'autre de type n, connectées électriquement en séries et thermiquement en parallèle (figure I.19). Lorsqu'un courant électrique traverse le dispositif, il apparait, suite à l'effet Peltier, une différence de température sur ses bornes. Selon le sens du courant, de la chaleur peut être absorbée à la jonction froide ou émise à la jonction chaude, c'est le mode réfrigération. Inversement, quand une différence de température est appliquée aux bornes du dispositif, il en résulte une différence de potentiel due à l'effet Seebeck, c'est le mode génération de courant. Donc un module thermoélectrique est constitué d'un certain nombre de ces

branches n et p. selon la taille et le nombre de ces branches, différentes puissances de sorties et gradients de températures pourront être atteints.

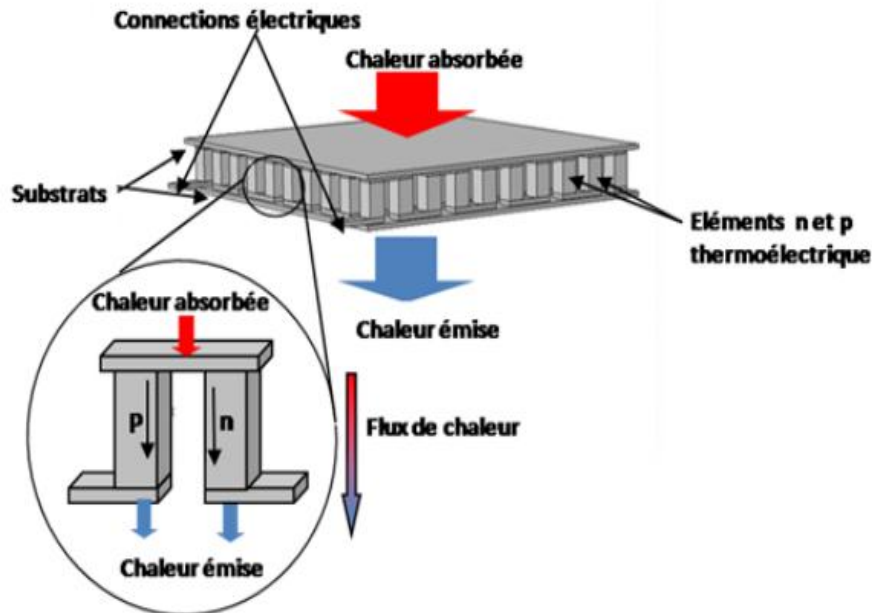


Figure I. 19:représentation schématique d'un module thermoélectrique.

I.6.1 Le choix des matériaux thermoélectriques

I.6.1.a. Les matériaux conventionnels

Les matériaux thermoélectriques conventionnels sont classés en trois grands ensembles qui correspondent aux gammes de température dans lesquels leur facteur de mérite est optimal. Le premier ensemble est celui des matériaux à base de tellure de bismuth, le second est celui des matériaux dérivés du tellure de plomb et le troisième correspond aux matériaux de type silicium-germanium. Ces ensembles ont été définis en fonction de leur gamme de température optimale comme l'illustre la figure I.20.

Pour les basses températures (de l'ambiante jusqu'à $\sim 450\text{K}$), le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi_2Te_3 , de meilleures performances sont obtenues lorsqu'il est combiné à Sb_2Te_3 ou Bi_2Se_3 .

Cette combinaison a été suggérée par Ioffe et ses collaborateurs en 1956 [65], qui ont proposés d'effectuer des solutions solides entre composés pour réduire la conductivité thermique de réseau. Ces deux composés doivent avoir des masses les plus différentes

possibles afin de créer des fluctuations de masse locales ayant pour but de diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique de réseau et d'augmenter le facteur de mérite ZT [68, 69]. C'est ainsi que des compositions optimales ont été obtenues, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ et $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, correspondent respectivement au matériau de type p et n.

Le meilleur facteur de mérite ZT obtenu est de 1,1 à ± 50 K autour de la température ambiante, avec un coefficient Seebeck $S \sim 225 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, une conductivité électrique $\sigma \sim 105 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ et une conductivité thermique $\lambda \sim 1,5 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [70]. Au-delà de 450 K, les composés à base de Bi_2Te_3 ne sont plus stables chimiquement. Pour les températures intermédiaires [500K-800K], les composés les plus utilisés pour la génération de puissance sont le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Te).

Le tellure de plomb est un semi-conducteur à faible gap, le type n ou p peut être obtenu, soit par un changement de composition chimique par rapport à la stœchiométrie, soit par un dopage avec des éléments tel que le Na, Ti pour le type p ou Zn, In, Bi pour le type n. Ainsi, comme pour le Bi_2Te_3 , le PbTe peut être combiné avec le PbSe et SnTe et obtenir les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ et $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$. De cette façon, la conductivité thermique est diminuée à $1.2 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, au lieu de $2 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour le PbTe. Par conséquent le facteur de mérite est amélioré et atteint l'unité aux alentours de 650K~700K [68, 69].

La conductivité thermique est plus faible dans les composés $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ que dans les composés $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$, donc le $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ ne peut donc constituer à lui seul les deux branches d'un thermo-élément, la branche p est généralement constituée d'un matériau de type TAGS (Tellure-Antimoine-Germanium-Argent), qui lui permet d'obtenir des facteurs de mérite supérieurs à l'unité à 700 K uniquement en type p [69].

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. C'est avec la même suggestion d'Ioffe que des composés à base de silicium-germanium ont été élaborés, cependant ces matériaux coûtent très cher à cause du germanium.

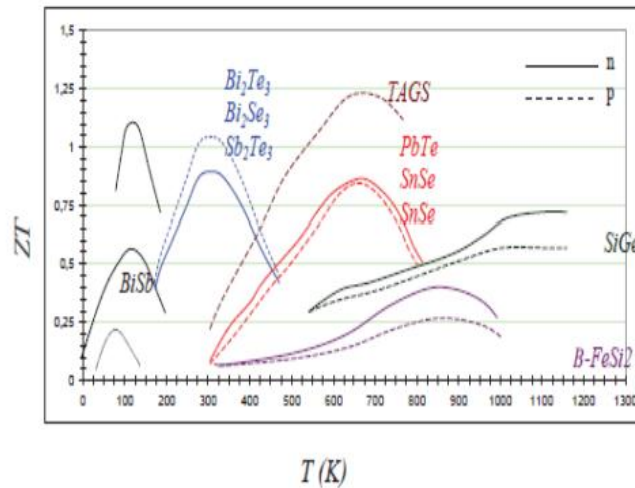


Figure I. 20: Evolution du facteur de mérite de différents matériaux conventionnels en fonction de la température [71].

I.6.1.b. Le concept PGEC « Phonon Glass - Electron Crystal »

Le concept PGEC a été introduit par Slack en 1979 [72], mais son origine se trouve dans les suggestions faites par Ioffe dans les années 1950 [73]. Ce concept peut être défini comme un découplage entre les propriétés électriques et thermiques. En effet, les matériaux recherchés doivent être des semi-conducteurs, bons conducteurs électriques et mauvais conducteurs thermiques comme les verres. Ce concept a donné naissance à plusieurs matériaux qu'on peut classer en deux groupes et qui ont des conductivités thermiques de réseau faible.

Le premier groupe élaboré grâce à ce concept, sont des matériaux dont la structure cristalline est complexe comportant un grand nombre d'atomes pour limiter la diffusion des phonons. Parmi ces matériaux, nous pouvons citer les Chalcogénures (exemple du CsBi_4Te_6), et les Semi-Heusler [74] (de formule MNiSn avec $\text{M}=\text{Zr, Ti}$). Le second groupe, sont des matériaux, ayant une structure cristalline présentant de grandes cages et qui peuvent être comblé par des atomes faiblement liés, pouvant vibrer dans ces espaces vides et disperser les phonons.

L'essentiel de ces matériaux sont les Skutterudites [75] (regroupe les composants binaires de composition MX_3 , où M est un métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir) ; et X est un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb)) et les Clathrates [76] (du latin clatratus = cage), dont les composés les plus étudiés à l'heure actuelle sont à base de Si (silicium), GaGe (gallium germanium) ou

GaSn (gallium étain) formant de grandes cages dans lesquelles peuvent être insérés des atomes lourds.

I.7. Applications des modules thermoélectriques

Les modules TE présentent, d'une part, certains avantages. En effet, ils sont assez fiables et peuvent fonctionner à des températures élevées, ce qui les rendent idéaux pour des applications de récupération de la chaleur inutilisée.

Aujourd'hui la plupart des matériaux ont un ZT proche de 1. Cependant si nous voulions fabriquer un réfrigérateur thermoélectrique concurrentiel il nous faudrait un ZT proche de 3. De plus pour que les générateurs thermoélectriques soient économiquement rentables nous devons approcher un $ZT > 2$. Ainsi dans cette partie nous ferons un point sur les applications existantes, sur les recherches engagées ainsi que sur les applications imaginables de la thermoélectricité.

Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération.

I.7.1. Refroidissement

Par rapport aux techniques conventionnelles, le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications.

Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement. Actuellement, plusieurs types des dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différentes domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables...), automobile (sièges localement refroidis...), photovoltaïque (module hybride photovoltaïque-thermoélectrique (Figure I. 21) électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) [77]

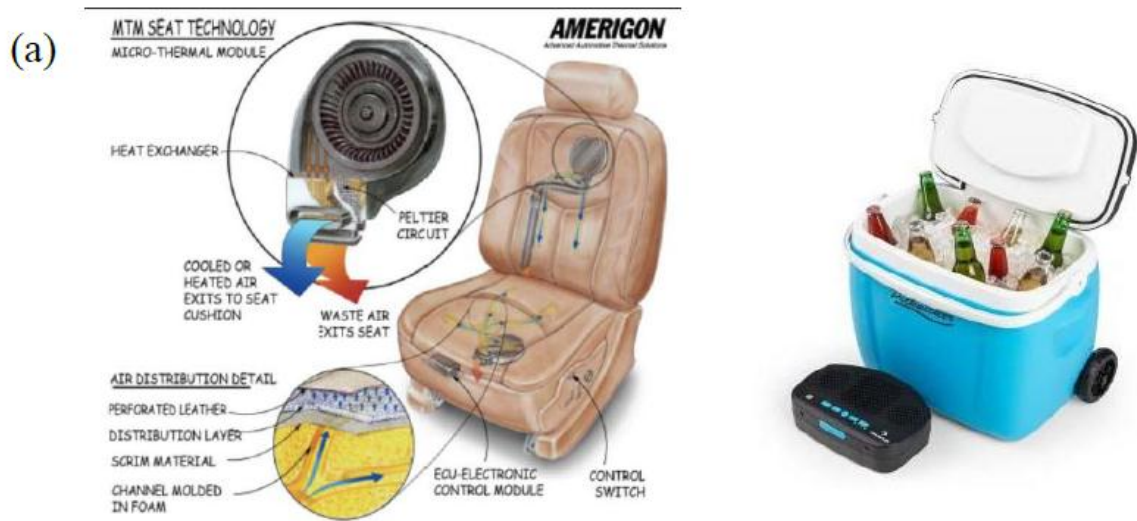


Figure I. 21: (a) siège automobile, (b) réfrigérateur portable.

I.7.2. Générateur de Puissance

L'application la plus importante de la thermoélectricité est celle de l'industrie spatiale. C'est grâce à la longue durée de vie des modules qu'il fut possible d'envoyer des sondes spatiales pour survoler les planètes, comme les sondes Voyager qui furent envoyées à l'espace en 1977 et qui sont fonctionnelles jusqu'à aujourd'hui. Par ailleurs, la compagnie Biolite a lancé la commercialisation d'un produit basé sur les modules TE en 2011. Ce produit consiste en un réchaud à bois qui permet de recharger des appareils électroniques par port USB (figure I. 22). La source chaude est la chaleur du feu, et la source froide est le ventilateur comme l'illustre (figure I. 23).



Figure I. 22: Biolite Camp stove.

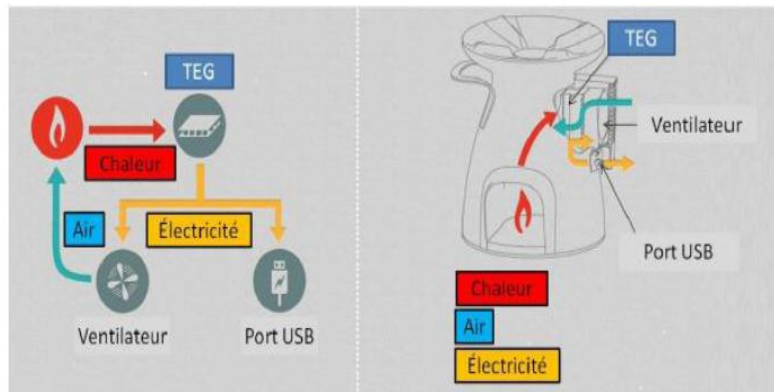


Figure I. 23: Dispositif Biolite.

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Figure I. 24) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de $\sim 22 \mu\text{W}$ (à une tension $\sim 0,3 \text{ V}$), suffisante pour motoriser une montre [78].

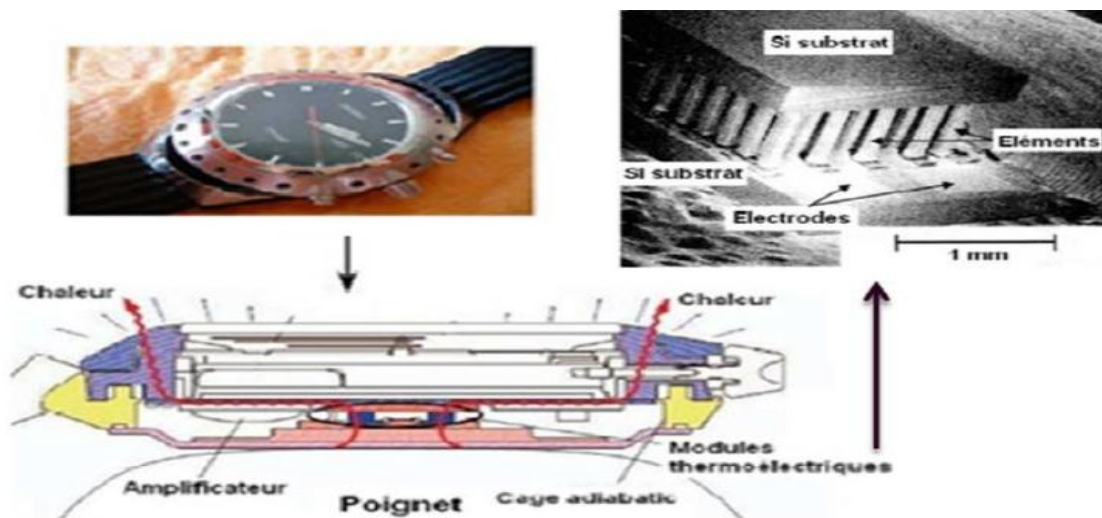


Figure I. 24: montre Seiko thermique utilisant la différence entre la température ambiante et celle du corps humain.

I.7.3. Les applications futures

Les applications possibles de la thermoélectricité sont très nombreuses. En effet, au vu des recherches engagées dans ce domaine on peut imaginer la récupération de toute énergie perdue sous forme de chaleur que ce soit dans les cheminées d'incinérateurs, les circuits de refroidissement des centrales nucléaires ou dans les pots d'échappements des

véhicules... Dans un moteur de voiture 40% de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur. Les matériaux thermoélectriques offrent la possibilité de réduire la consommation d'essence en évitant l'usage de l'alternateur. Des capteurs réagissant à un échauffement pourraient aussi être créés. Le capteur à base de matériaux thermoélectriques produirait un courant qui déclencherait un système d'alerte [79]. De plus en électronique les refroidissements à air et à eau sont devenus insuffisants et pas assez précis. Ainsi nous pourrions refroidir, comme commence à le faire Apple, les ordinateurs grâce à la thermoélectricité ce qui, par ailleurs, réduirait la nuisance sonore de ceux-ci, et permettrait d'améliorer leurs performances. Pourquoi ne pas aussi récupérer la chaleur produite par ces mêmes circuits électriques afin de recharger les batteries de nos appareils portables, permettant de la sorte d'accroître leurs autonomies.

Référence

- [1] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, A. Shaukat, Y. Fang and Y. Lei, J. Appl. Phys. 113, 014304 (2013).
- [2] K. M. Wong, S. M. Alay-e-Abbas, Y. Fang, A. Shaukat and Y. Lei, J. Appl. Phys. 114, 034901(2013).
- [3] S. Savrasov and D. Savrasov, “Full-Potential Linear Muffin-Tin-Orbital Method for Calculating Total Energies and Forces,” Physical Review B, Vol. 46, pp. 2181-2195(1992).
- [4] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54, 16470 (1996).
- [5] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016)
- [6] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier- février 2008 numéro 69.
- [7] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 321, L34 (2009)
- [8] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Magn. Mater. 323, 2945 (2011)
- [9] J. Winterlik, G.H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C.A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, G. Liu, S. Ueda, K. Kobayashi, T. Nakamura, M. W—jcik, Phys. Rev. B 83, 174448 (2011)
- [10] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510 (2012)
- [11] H. Luo, W. Zhu, L. Ma, G. Liu, Y. Li, X. Zhu, C. Jiang, H. Xu, G. Wu, J. Phys. D Appl.Phys. 42, 095001 (2009)
- [12] I. Galanakis, E. Saisöoglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509 (2011)
- [13] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105, 07E901 (2009)
- [14] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, Phys. Rev. B 83, 184428 (2011)
- [15] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Abou Bake belkaid, Telemcen, (2013).
- [16] P. Gronberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. D. Brodsky and H. Sowers Phys. Rev. Lett. 57 2442 (1986).
- [17] S. S. P. Parkin, N. More and K. P. Roche Phys. Rev. Lett. 64 2304 (1990).
- [18] F. Tran and P Blaha , Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

- [19] F. Tran and P and K. Schwars, *J. Phy. Condens. Matter* 19 (2007) 196208.
- [20] P. Riblet, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).
- [21] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.* 45: 566, 1980.
- [22] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048, 1981.
- [23] F. Heusler, *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 5, 219 (1903).
- [24] O. Heusler. *Ann. Phys.*, 155:411, (1934).
- [25] M. Pusej and Z. Ban. *Croat. Chem. Acta*, 41:79, (1969).
- [26] Ahmadian, F. J. *Supercond. Nov. Magn.* 26, 1737–1743 (2013).
- [27] Fr. Heusler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 161,159 – 160, (1927).
- [28] N. Tezuka, N. Ikeda, F. Mitsuhashi and S. Sugimoto. *Appl. Phys. Lett.*, 94:162504, (2009).
- [29] J. Drews, U. Eberz, H. Schuster, *J. Less-Common. Met.* 116, 271(1986).
- [30] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901(2009).
- [31] U. Eberz, W. Seelentag, and H. U. Schuster, *Z. Naturforsch. B*, 35:1341, (1980).
- [32] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [33] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [34] P. Villars and L. D. Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [35] J. Nusset M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [36] M. W. MOHAMEDI, « Étude ab-initio des propriétés structurales, élastiques, thermiques, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires CoMnCrZ (Z=Al, As, Si, Ge) », Université de SIDI BEL ABBES, Thèse (2018).
- [37] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).
- [38] G. E. Bacon, J. S. Plant, *J Phys F. Met. Phys.*, 1, 524 (1971).
- [39] A. BAHNES, « Les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type Heuslers : Étude de premiers principes », Université d'Oran, Thèse (2018).
- [40] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.

- [43] H.C.Kandpal, C.Felser, et R.Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.*, 39(5), 776 (2006).
- [44] P.J. Webster, *Contemp Phys* 10, 559 (1969).
- [45] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976 (2009).
- [46] D. BENTAIFOUR, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x », Université de Mostaganem (2017).
- [47] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [48] M. Puselj, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta.*, 41 79 (1969).
- [49] K. Özdoğan, I. Galanakis, *J. Magn.Magn.Mater.*, 321, L34 (2009).
- [50] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, *J. Magn. Magn.Mater.* 323, 2945 (2011) 179. M. Pugaczowa-Michalska, *Intermetallics* 24 (2012) 128.
- [51] M. Gerl et J. B. Issi, *Traité des Matériaux volume 8, Physique des Matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1997).
- [52] S. I. Tomonaga, university of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).
- [53] N. H. Duc, T. D. Hien, D. Givord, J. J. M. Franse, and F. R. de Boer. *J. Magn. Magn. Mater.* 124 (1993) 305.
- [54] R. J. Radwanski, J. J. M. Franse, and S. Sinnema. *J. Magn. Magn. Mater.* 70 (1987) 313.
- [55] J. Hu, B. Shen, J. Zhao, W. Zhan, and Z. Wang. *Solid State Comm.* 89 (1994) 799.
- [56] Z. W. Li and A. H. Morrish. *Phys. Rev. B* 55 (1997) 3670.
- [57] L. Pauling, *Phys Rev*, 54, 899, (1938).
- [58] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H-J. Lin, *Appl. Phys Lett.*, 88, 032503, (2006).
- [59] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Mar. 2006.
- [60] E. Schrödinger, "Quantisierung als Eigenwertproblem" *Ann. phys.*, 79 (1926) 489.
- [61] M. Born, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln" *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [62] D. M. Rowe and C. M. Bhandari, *Modern thermoelectric*. Prentice Hall, 1983. 8, 9, 11
- [63] mémoire "étude et Modélisation d'un Générateur Thermoélectrique", Master de

physique Spécialité Physique Énergétique et Matériaux, Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen –, présenté par M^{lle} SIFI IBTISSEM, Soutenue publiquement le 01 Juillet 2013.

[64] Thèse de Doctorat en Science THÈME " Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique " M. ZOUAK Belkacem

[65] T. J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz, Abhandlungen der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265 (1823).

[66] V. Richoux « Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth Bi_2Te_3 et de l'alliage ternaire $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ », Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, 2008.

[67] G. Savelli « Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces », Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier DE Grenoble, 2007.

[68] P. Bellanger « Etude de l'influence des paramètres nano et microstructuraux sur les propriétés thermoélectriques des siliciures de magnésium $(\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn}))$ de type -n », Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, 2014.

[69] D. Boudemagh « Synthèse et Etude de Matériaux Thermoélectriques du Système $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2010.

[70] H. Le-Quoc, « Matériaux thermoélectriques du type $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, 2006.

[71] R. Zirmi « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectrique » Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2013.

[72] G.A. Slack, Thermoelectric Handbook-Ed. Rowe. DM- (Chemical Rubber Company; Boca Raton FL) 407, 1995.

[73] A.I. Ioffe, Energeticheskie osnovi termoelektricheskikh batteriy poluprovodnikov, Academy of Science of the USSR Moscow, 1949.

[74] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta and S. Yamanaka, "High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds: $\text{ZrCoSn}_x\text{Sb}_{1-x}$ " Japanese Journal of Applied Physics, 46, Part 2, 25–28, 2007.

- [75] J.P.Fleurial, A.Borshchevsky, T.Caillat, D.Morelli & G.P.Meisner, Proc. 15th International Conference on Thermoelectric, Piscataway, New Jersey: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1996.
- [76] V.K.Zaitsev, M.I.Fedorov, I.S.Eremin, E.A.Gurieva & D.M.Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [77] M. Beekman, G. S. Nolas Synthesis and thermal conductivity of type II silicon clathrates Physica B, Vol.383, pp.111, (2006).
- [78] D.-H. Kim, T. Mitani Thermoelectric properties of fine-grained Bi₂Te₃ alloys J. Alloys Comp., Vol.399, pp.14, (2005).
- [79] M. Ohta, S. Hirai Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides LnGdS₃ and LnCuS₂ (Ln:Nd, and Sm) The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICT Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

CHAPITRE II : Calculs ab initio

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité « Density Functional Theory » (DFT) une des méthodes ab-initio qui sert à donner une bonne prédiction des différentes propriétés des matériaux avec des résultats satisfaisants [1-2]. Cette méthode repose sur la résolution des équations de la mécanique quantique et précisément l'équation de Schrödinger [3] dont la résolution est très difficile vu le nombre infini des électrons et les noyaux constituant les systèmes à plusieurs particules en interaction coulombienne ce qui a poussé les chercheurs au cours des dernières décennies à développer de multiples approximations dans le but de rendre la résolution de cette équation plus facile en réduisant le problème à plusieurs particules en un problème à une particule. Nous discutons aussi les bases sur lesquels repose la DFT en exposant les différentes approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger telle que l'approximation de Born-Oppenheimer [4] et l'approximation de Hartree [5], puis le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui se base principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn [6] et les équations de Kohn et Sham [2]. Dans la suite, nous présentons le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) [7] et l'approximation du gradient généralisée (GGA) [8].

II.2. Equation de Schrödinger

En 1926, le physicien Autrichien Erwin Schrödinger [3] a proposé une équation qui fait la base de la mécanique quantique appelée l'équation Schrödinger. Cette équation sert à décrire toutes les propriétés des matériaux à l'échelle macroscopique et comprendre la façon dans laquelle les particules (les noyaux et les électrons) constituant leurs systèmes s'organisent et réagissent entre eux. Elle est donnée par :

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

Avec :

E : Energie totale du système.

Ψ : Fonction d'onde (Fonction propre).

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [9]:

Pour un système de N_e électrons et N_n noyaux atomiques, l'hamiltonien s'écrit :

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

Avec :

\mathbf{T}_e : Terme d'énergie cinétique des électrons.

\mathbf{T}_n : Energie cinétique des noyaux.

\mathbf{V}_{e-e} : Terme d'interaction électron-électron.,

\mathbf{V}_{n-n} : Terme d'interaction noyaux- noyaux.

\mathbf{V}_{e-n} : Terme d'interaction électrons-noyaux.

L'Hamiltonien du système donné par la relation (II-3) devient :

$$H = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 z_i z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

∇_i : Opérateur gradient de la particule i.

$\vec{\mathbf{r}}_i$: La position des électrons

$\vec{\mathbf{R}}_j$: La position des noyaux

$z_i z_j$: Les nombres atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement.

e : La charge de l'électron.

m : La masse de l'électron.

M : La masse du noyau.

ϵ_0 : La constante de permittivité du vide.

Le jeu entre ces différentes contributions va dicter toutes les propriétés physiques du système (cohésions, propriétés électroniques ...). Nous allons voir dans la suite comment simplifier ce problème de Ne + Nn corps en interaction, pour pouvoir le résoudre.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer

Les diverses méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques des matériaux à l'état solide mises au point au cours des dernières décennies reposent sur un certain nombre d'approximations. Selon Born et Oppenheimer [10], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons et donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige

ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies, et l'équation (I.4) devient :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-n} \quad (\text{II. 4})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau ; ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre.

Plusieurs méthodes existent pour la résolution de l'équation (I.3) dont les premières sont les méthodes de Hartree-Fock basées sur l'hypothèse des électrons libres. Ces méthodes sont beaucoup utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Son histoire revient à la première trentaine du 20^{ème} siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Khon [11]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

II.4. Approximation de Hartree (des électrons libres)

En 1928, Hartree [12] a proposé une approximation dans le but de simplifier l'équation de Schrödinger pour pouvoir la résoudre. Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres. Elle consiste à ne pas prendre en compte les interactions entre les électrons et les états de spin et déterminer les fonctions propres de l'Hamiltonien sous la forme qui est d'un produit mono-électronique [13] :

$$\psi(x_1 x_2 \dots x_N) = |\varphi_i(x_1) \varphi_j(x_2) \dots \dots \dots \varphi_k(x_{N1})| \quad (\text{II. 5})$$

Donc chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient [14]:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_l^2 + V_{\text{ext}}(\vec{r}_t, \vec{R}) + V_H(\vec{r}_t, \vec{r}_j) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 6})$$

Où : $V_{\text{ext}}(\vec{r}_t, \vec{R})$ représente le potentiel externe d'interaction Coulombienne attractive entre l'électron \vec{r}_t et les noyaux \vec{R} , et $V_H(\vec{r}_t, \vec{R})$: est le potentiel d'Hartree qui détermine les

fonctions d'ondes mono-électroniques, issu de l'interaction Coulombienne répulsive entre un électron de coordonnée \vec{r}_t plongée dans le champ moyen des autres électrons de coordonnées \vec{r}_t .

Donc la répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée et le principe d'exclusion de *Pauli* est négligé, ce qui exige la recherche d'autres approximations qui vérifient ce critère.

II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Cette approche est basée sur le postulat proposé par Tomas [15] et Fermi [16] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur, les deux auteurs ont négligé les effets d'échange et de corrélation qui surgissent entre les électrons. Cependant, ce défaut fut corrigé par Dirac [17], qui a introduit l'approximation d'échange de la densité électronique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été développée en deux temps, par Hohenberg et Kohn [18] en 1964, et Kohn et Sham [19] en 1965. Elle consiste en la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un seul corps dans un champ effectif prenant en compte toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. L'idée principale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé et formé de noyaux positionnés dans des sites fixes et d'électrons les entourant, sont des fonctionnelles de la seule densité électronique. Malgré sa formulation exacte du système électronique, la DFT ne prétend pas à donner la vérité des choses. Elle ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie. Mais on verra dans la suite de ce chapitre que ce n'est pas une tâche aisée car la fonctionnelle de l'énergie totale n'est pas connue pour sa partie N-corps. En fait tout ce que la communauté scientifique tente de faire depuis une vingtaine d'années c'est de proposer des fonctionnelles afin de les tester en confrontant les résultats qu'elles donnent avec des propriétés physiques observées expérimentalement. A titre d'exemple la fonctionnelle originale de la DFT, l'approximation de la densité de spin locale (LSDA) (de l'anglais Local Spin Density Approximation), construite sur la base d'un gaz d'électrons homogène donne de bons résultats pour une grande diversité de systèmes allant depuis les molécules jusqu'aux oxydes magnétiques des éléments de transition en passant par les alliages et les intermétalliques.

Mais elle a échoué de prédire les propriétés observées pour des systèmes simples comme l'état fondamental du fer, et le magnétisme de certains alliages binaires simples.

II.6. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

La densité électronique d'un système à n électrons associée à une fonction d'onde (r, r_2, \dots, r_n) est donnée par l'expression suivante :

$$\rho(r) = \int |\psi(r, r_2, \dots, r_n)|^2 dr dr_2 \dots dr_n \quad (\text{II. 7})$$

La DFT repose sur deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [18], initialement démontrés pour un état fondamental non dégénéré. Le premier établit l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui détermine l'opérateur Hamiltonien, Le potentiel externe $v_{ex}(r)$ est alors déterminé par la densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental du système et le deuxième énonce un principe variationnel par rapport à la $\rho(r)$.

II.6.1. Le premier théorème

Les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe $V_{ex}(r)$ ne dépendent que de la densité électronique totale $\rho(r)$ en chaque point. En d'autres termes, il existe une fonctionnelle universelle de la densité (indépendante de $[\rho]$) telle que l'énergie du système puisse s'écrire sous la forme suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 8})$$

Où :

$F_H[\rho(r)]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, qui ne dépend pas du potentiel externe $v(\vec{r})$ et qui représente l'énergie cinétique des électrons en interaction et l'énergie Coulombienne de répulsion entre les électrons :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + v_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 9})$$

II.6.2. Le Deuxième théorème (principe variationnel)

L'énergie de l'état fondamental est le minimum de la fonctionnelle $[\rho(r)]$:

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 10})$$

Notons que ces théorèmes ne sont valables que pour l'état fondamental et si celui-ci est non dégénéré. En effet, ils ne s'appliquent que pour les densités qui peuvent être

associées, par la relation (2.6), à des fonctions d'ondes qui sont elles-mêmes l'état fondamental non dégénéré d'un hamiltonien avec un potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$. Ce problème, limite l'utilisation de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn [18].

M. Levy [20], puis Lieb [21], ont étendu la validité de ces théorèmes aux états dégénérés et aux densités n -représentatives (densités qui peuvent être associées à une fonction d'onde à n particules). Malheureusement, la définition de leur fonctionnelle est purement formelle et n'est pas applicable aux calculs, de sorte qu'on travaille toujours dans le formalisme de Hohenberg et Kohn [18].

La fonctionnelle d'énergie (2.7) s'écrit sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + v_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II. 11})$$

Où : $v(\vec{r})$ le potentiel externe est le potentiel créé par les noyaux, $T[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique et $v_{ee}[\rho(\vec{r})]$ la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn démontrent l'existence de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ mais n'en donnent pas une expression analytique. En pratique, on travaille avec des fonctionnelles approchées.

II.7. L'équation de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [22] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie potentiel et l'énergie cinétique pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (*K.S*) $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ qui exprimée par l'expression suivante :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 12})$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II. 13})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 14})$$

Dans cette expression (II.20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}'-\vec{r}|} - T_{\text{fond}}[\rho] \quad (\text{II. 15})$$

Où :

$T_{\text{fond}}[\rho]$ Est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états ψ_j :

$$H_{KS}\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}\right)\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II. 16})$$

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des Ne fonctions d'onde ψ . C'est la troisième équation de Schrödinger.

$$\rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II. 17})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II.1.1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel.

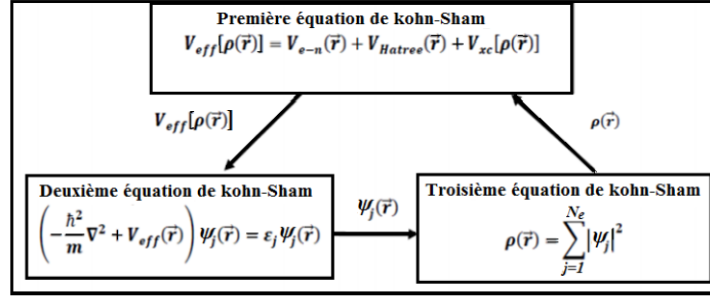


Figure II. 1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.7.1. Solution de l'équation de Kohn-Sham

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham est ramenée à la résolution d'équations de la forme suivante [23] :

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\Psi_i(\vec{r}) &= \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \right\} \Psi_i \\ &= \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II. 18})$$

Les orbitales des (K-S) sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II. 19})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$: sont les fonctions de base.

C_{ij} : les coefficients de développement.

Les solutions des équations (K-S) reviennent à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale. Si les bases sont données, la matrice Hamiltonienne H et de chevauchement S sont construites, L'équation séculaire est définie comme suit :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II. 20})$$

Où :

$$H_{ij} = \int dv \Phi_i H \Phi_j \quad (\text{II. 21})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II. 22})$$

H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Le terme d'échange-corrélation a son origine dans l'interaction électron-électron, et sa connaissance est nécessaire pour l'étude du système électronique. Il faut cependant noter que $E_{xc}[\rho]$ n'est connu qu'approximativement [24].

II.8. Potentiel d'échange et corrélation LDA et GGA

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus du calcul auto cohérent, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ainsi, le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations qui sont la LDA et la GGA [25].

II.8.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. Ce qui revient à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- Les effets d'échange-corrélation sont dominés par la densité située au point r .
- La densité (r) est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

L'énergie d'échange-corrélation (LDA) peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 23})$$

Dans laquelle $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange et de corrélation par électron qui est seulement fonction de la densité $[\rho(\vec{r})]$ dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

A partir de $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(r)$ peut être obtenu d'une façon variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta(E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 24})$$

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II. 25})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle $\epsilon_{xc}[(\vec{r})]$ est purement locale. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 26})$$

Où : $\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange et $\epsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie de corrélation. L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée, par la formule de Dirac-Fermi et définie, en unités atomiques comme suit :

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 27})$$

La partie corrélation $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$ quant à elle, ne peut pas être exprimée de manière exacte. Pour cela, des paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [26] par :

$$\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (\text{II. 28})$$

Où : r_s est le paramètre d'un gaz d'électron.

Par ailleurs, l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres a été modélisée par Ceperly et Alder [27], et a été donnée par Perdew et Zunger [28] par :

$$\epsilon_c[\rho(\vec{r})] = \frac{-0.1423}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s} r_s > 1 \quad (\text{II. 29})$$

$$\epsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -0.048 + 0.031 \ln r_s - 0.0116 r_s + 0.002 r_s \ln r_s r_s > 1 \quad (\text{II. 30})$$

Il existe d'autres paramétrisations pour l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons homogène dont celles de Kohn et Sham [29], Hedin et Lundqvist [30] et Perdew et Wang [31].

Rappelons que la LDA permet de décrire seulement l'état fondamental des systèmes électroniques mais pas les états excités. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge sont prédits métalliques. De plus, en LDA, les énergies de cohésion sont souvent surestimées et les volumes à l'équilibre trop faibles.

II.8.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient $|\nabla(\vec{r})|$. Ainsi la fonctionnelle prend en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans ce cas, la contribution de $E_x[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut

être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. Elle s'écrit de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (\text{II. 31})$$

Où : $\varepsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme. L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90. On trouve différentes paramétrisations pour la GGA dont celles de Perdew et Wang (1991) [32], Perdew et Wang (1992) [31] et Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996) [33] et la version récente de Wu and Cohen (2006) [34].

La méta-GGA défini par Tao et al. [35] a donné une bonne description de tels systèmes, elle représente un pas important vers une fonctionnelle de la densité très générale et exacte.

La GGA a toutefois ses limitations. Elle n'est notamment pas adaptée à la plupart des composés comportant des orbitales d (comme NiO ou CuO) ou f (comme UO₂ ou PuO₂) à cause de leurs électrons fortement corrélés. D'autre part, elle s'avère insuffisante pour décrire les interactions à longue portée telles que les interactions de van der Waals.

II.9. Méthodes de l'onde plane augmentée linéarités (*FP-LAPW*)

II.9.1. Introduction

La méthode LAPW (Linearized Augmented plane wave) développée par Andersen [36] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented plane wave (APW)) élaborée par Slater (1937) [37,38].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions une base de fonctions d'onde optimale est choisie. Avant de décrire la méthode LAPW, nous présenterons brièvement les aspects essentiels de la méthode APW.

III.9.2. La méthode APW

En 1937, Slater [39] proposa les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme « Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant plane. Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (Figure II.2) :

- ❖ Des fonctions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT (région I).
- ❖ Des ondes planes dans la région interstitielle (région II).

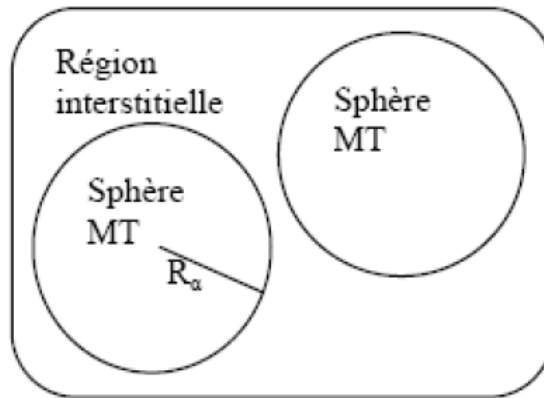


Figure II. 2: Potentiel « Muffin-Tin » [3]

Alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G \cdot e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 32})$$

Où R_α : représente le rayon de la sphère MT,

Ω : le volume de la cellule,

C_G et $A_{\ell m}$: les coefficients du développement en harmoniques sphériques $Y_{\ell m}$.

La fonction $U_\ell(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell \cdot (\ell + 1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II. 33})$$

Où El : l'énergie de linéarisation.

(r) : représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont automatiquement orthogonales à tout état propre du cœur, cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [40]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater justifie à faire un choix particulier pour les fonctions d'ondes, en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Alors que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, Quand El est égale à la valeur propre E .

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 de la fonction (r) à la surface de la sphère MT, Alm les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [41], nous trouvons que l'expression suivante :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi \cdot i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G J_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(G + G) \quad (\text{II. 35})$$

Où :

J_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_α , Ainsi les Alm sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes CG , et le paramètre d'énergie sont appelés les coefficients variationnelle dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.39), et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [40], ainsi que celui de Koelling [42].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde (r) à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.9.3. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_ℓ sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 36})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(\mathbf{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\mathbf{r})]Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 37})$$

Où :

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [22] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 38})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ 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 $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ 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. 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 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 FP-LAPW.

II.9.4. La méthode LAPW

En 1975, Andersen [43] a proposé une méthode dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continués par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW, en fournissant une méthode de structure de bande flexible et exacte : C'est la méthode des ondes planes augmentées linéairement (LAPW).

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(r)$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(r)$, par rapport à l'énergie.

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{u}_l(r) = r u_l(r) \quad (\text{II. 39})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\Phi_K^k(\mathbf{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K)\cdot r} & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in II) \\ \sum_{l,m} [A_{lm}^\alpha u_l(r) + B_{lm}^\alpha \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \text{ (i.e. } r \in I) \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

Où :

B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . 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 El diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

Pour un calcul de surface, utilisant une géométrie de « slab » (*i.e.* film mince) unique, trois régions sont nécessaires : des sphères autour des atomes, une région interstitielle entre ces sphères, et des régions de vide des deux côtés du « slab ». Les fonctions d'onde dans ces régions sont :

- Des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques ;
- Des ondes planes pour la région interstitielle ;
- Des fonctions qui dépendent de la distance normale vis-à-vis de la surface (direction z), modulées avec des ondes planes parallèles à la surface.

Aux limites, les fonctions de base s'adaptent aux modifications de telle façon que les valeurs et les dérivées normales à travers toutes les limites soient continués. Les fonctions radiales et les fonctions dépendant de z sont recalculées dans chaque cycle de l'itération SCF. En d'autres termes, les fonctions de base s'adaptent au changement pendant la procédure SCF.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthodes APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

L'efficacité du calcul réalisé à partir de la base LAPW dépend, comme pour de nombreuses autres méthodes de calcul de structure de bandes électroniques, du nombre de fonctions de base utilisées. Dans cette méthode, le nombre de fonctions de base est déterminé par la forme de la densité électronique (ou du potentiel) sur les surfaces des sphères atomiques. Pour un matériau d'empilement compact typique, avec des tailles relativement similaires des sphères atomiques, environ 50 fonctions de base par atome sont nécessaires. Tant que les sphères possèdent un comportement similaire (comme dans le cas d'un métal considéré en volume), la nature non-locale de la base d'ondes planes est capable de fournir suffisamment de flexibilité variationnelle à travers le système. Si

certaines sphères atomiques requièrent une liberté variationnelle supplémentaire (e.g : dans le cas d'une molécule adsorbée sur une surface de métal caractérisée par des distances interatomiques courtes), le nombre de fonctions de base employées dans le système global doit être augmenté puisque les ondes planes ne peuvent pas être ciblées sur des atomes spécifiques. Ce problème peut s'amplifier lorsque le système considéré est caractérisé par certaines distances interatomiques élevées tandis que d'autres distances de liaison appartenant à des régions différentes du système sont courtes, comme cela peut être le cas notamment dans l'étude des réactions chimiques sur une surface. Dans de tels systèmes, l'utilisation de jeux de bases locales (e.g. de type orbitales gaussiennes) semble plus appropriée. Par ailleurs, la méthode LAPW n'est pas adaptée au traitement des états de semi-cœur. En effet, la méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes.

Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [44] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

II.9.5. La méthode LAPW+LO

La linéarisation de l'équation séculaire introduit le problème suivant : pour une valeur donnée de l , seuls les états d'un nombre quantique principal peuvent être décrits. Cela peut constituer une limitation importante pour le traitement des états de valence de faible énergie (i.e. états de semi-cœur). On peut citer à titre d'exemple les états p du cuivre : une option est de traiter les états de faible énergie $3p$ comme des états de cœur en construisant une base incluant les états $4p$ dans la valence. Cependant, il existe, dans ce cas, une fraction de charge en dehors de la sphère atomique MT dans la mesure où les états $3p$ sont d'énergie trop élevée pour être confinés dans cette sphère. Ce problème est rencontré notamment lorsque les faibles distances de liaison ne permettent pas d'agrandir suffisamment la sphère MT, en particulier lorsque le composé est étudié en fonction de la pression ou lorsque les atomes sont déplacés de leurs positions d'équilibre afin d'étudier les vibrations du réseau. Une autre possibilité serait d'envisager de traiter les états $3p$ et $4p$ dans la région de valence mais la base manquerait alors de flexibilité pour traiter une telle situation. Cette difficulté a été soulignée dans le cadre du calcul de gradients de champs

électriques au niveau des positions du cuivre dans les supraconducteurs [45]. Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres. Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO, correspond à l'une des troisièmes catégories de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha, LO}^{lm}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \left(A_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha, LO} \dot{u}_l^{\alpha}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha, LO} u_l^{\alpha}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 41})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble de bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome α donné. Le « ' » indique que tous les atomes de la cellule unitaire sont considérés et non plus les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états semi cœur, ces orbitales locales peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une catégorie de composés beaucoup plus large.

II.9.6. La méthode APW+Lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjöstedt, Nordström et Singh [46] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u(r)$ pour une énergie E_I fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Étant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des

fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+Lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

- Des fonctions APW pour un jeu d'énergies fixées, $E_i\alpha$:

$$\Phi_K^k(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_k C_K e^{i(k+K)\cdot\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \text{ (i.e. } \mathbf{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha \mathbf{u}_l^\alpha(\mathbf{r}, E) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \text{ (i.e. } \mathbf{r} \in I) \end{cases} \quad (\text{II. 42})$$

- Des orbitales locales

$$\Phi_{\alpha,LO}^{lm}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \mathbf{r} > R_\alpha \mathbf{r} \in II \\ \left(A_{lm}^{\alpha,lo} \mathbf{u}_l^\alpha(\mathbf{r}, E_l) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{\mathbf{u}}_l^\alpha(\mathbf{r}, E_l) \right) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > R_\alpha \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{II. 43})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « Lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « Lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,lo}$ ne dépendent plus de k et sont désormais déterminés par la condition qu'elles orbitales « Lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « Lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit $R_\alpha^{\min} \cdot K_{\max}$ d'une valeur environ égale à un . Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

II.10. Code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN, un ensemble de programmes élaborés par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [47]. Ce code a permis de traiter avec succès les systèmes supraconducteurs à hautes températures [48], les minéraux [49], les surfaces des métaux de transition [50], les oxydes non ferromagnétiques [51], les molécules ainsi que le gradient du champ électrique [52]. Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le WIEN97 [53], qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k [54]. L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (II.4). Les différents programmes indépendants qui comprennent le code WIEN 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 :

II.10.1. 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 génèrent :

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

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

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

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

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

II.10.2. Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé, le processus SCF est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Le cycle SCF peut être invoqué par la commande `run_LAPW` qui comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

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

II.10.3. Calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

Chapitre II : Calculs ab initio

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

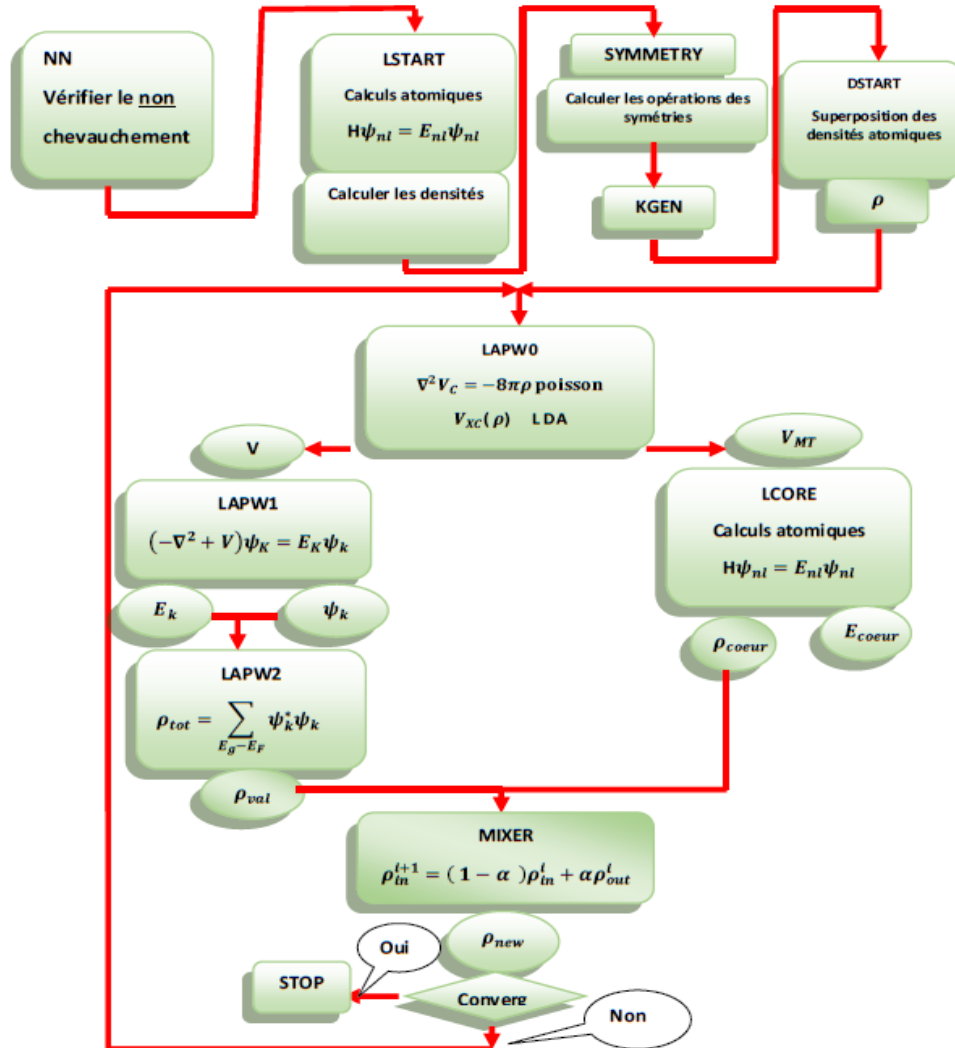


Figure II. 3: wien2k

Reference

- [1] P.A.M. Dirac, Proc.Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev.A. 140, 1133 (1965).
- [3] E. Schrödinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves », Ann. Phys.i (Leipzig) 82: 265, (1927).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [5] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [6] p. Hohenberg and W. Kohn, phys. Rev.B, 136,864 (1964).
- [7] D.L. Mitchell, R.F. Wallis, Phys. Rev. 151, 581 (1966).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhorf 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [9] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361 (1926)
- [10] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [11] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [12] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [13] S. Matar, " Approches Mono électronique ", Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (2004).
- [14] J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60, 395 (1979).
- [15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc, **26**, (1930) 376.
- [16] E. Fermi, Z. Phys, **48** (1928) 73.
- [17] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the Thomas -Fermi atom" Proc. Cambridge Phil. Roy.Soc. 26: (1930) 376-385.
- [18] P. Hohenberg, and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical review 136 (3B) **B 864**. (1964)
- [19] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review **140** (4A) (1965) A1133.
- [20] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. **76**, (1979) 6062.
- [21] E. H. Lieb, Int. J. Quantum Chem. **24**, (1983) 243.
- [22] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [23] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, New York).

- [24] R. M. Dreizler, J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New-York) (1985).
- [25] A. Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [26] E. P. Wigner, *Trans. R. Faraday Soc.*, **34**, (1938) 678.
- [27] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett. B* **23**, (1980) 5048.
- [28] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, (1981) 5048.
- [29] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* **140** (4A) (1965) A1133.
- [30] L. Hedin and B. Lundqvist, *J. Phys. C* **4**, (1971) 2064.
- [31] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 13244.
- [32] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', *AcademieVerlag, Berlin*, **11** (1991).
- [33] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [34] Z. Wu and R. E Cohen, *Phys. Rev. B* **73**, (2006) 235116.
- [35] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, (2003) 146 401.
- [36] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3060.
- [37] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2 Chap. 8 (1965).
- [38] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem* **1**, (1964) 35.
- [39] J.C. Slater, "Wave Functions in a Periodic Potential" *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [40] D.D. Koelling and G.O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper" *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [41] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [42] M.Z. Huang, W. Y. Ching, "A minimal basis semi-ab initio approach to the band structures of semiconductors. *Phys. Chem Solids.* 46 (1985) 977.
- [43] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, (1975) 3060.
- [44] D. Singh, *Phys. Rev. B* **43**, (1991) 6388.
- [45] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, *Phys. Rev. B* **42**, (1990) 2051.
- [46] E. Sjöstedt, L. Nordströmet D.J. Singh, *Solid State Commun.* **114**, (2000) 15.

- [47] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [48] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. **42** (1990) 2051.
- [49] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist. **81** (1996) 545.
- [50] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 1387.
- [51] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 1038.
- [52] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 3545.
- [53] P. Blaha, K. Schwarz, P. Dufek, J. Luitz, Computer Code WIEN97, Technical University, Vienna, (1997).
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn.University at Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

CHAPITRE III : Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales, électroniques, magnétique et thermoélectrique de l'alliage full-Heusler de type Ru_2VGe . A l'égard des développements récents dans la physique de la matière condensée beaucoup d'efforts ont été déployés afin d'obtenir des bons résultats pour une meilleure compréhension du comportement des matériaux. Pour cela la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux. L'intérêt est de minimiser les dépenses des expériences coûteuses dangereuses ou même inaccessibles au laboratoire et elle permet aussi de modéliser les phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement.

III.2. Détail de calcul :

Dans notre travail, nous avons étudié un matériau Heusler Ru_2VGe en utilisant la méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) [1] en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [2].

Nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [3] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de LAPW est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent. L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité est générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

Dans nos calculs, nous avons traité les états $Ru : [Ar] 4d^7 5s^1$, $V : [Ar] 3d^3 4s^2$, $Ge : [Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans le calcul sont de 2.27, 2.16, 2.08 pour les atomes respectivement. En plus, nous avons considéré le produit $R_{min} * K_{max}$ égale à 7 d'où R_{min} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{max} le cut-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la

première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de **256 k-points**. D'autres valeurs de paramètres sont $G_{\max} = 12$ (le maximum des ondes planes utilisées).

III.3 Structure cristalline

Les composés Heusler (X_2YZ) cristallisent dans la structure cubique de type Cu_2MnAl (L21) avec le groupe d'espace 225 (Fm 3m), dans lequel le réseau est constitué de quatre sous réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. Les atomes X occupent la position Wyckoff Ru ($1/4, 1/4, 1/4$), Ru ($3/4, 3/4, 3/4$), les atomes Y et Z sont situés respectivement V ($0, 0, 0$) et Ge ($1/2, 1/2, 1/2$). Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X (voir chapitre I). Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées dans la **figure III.1**.

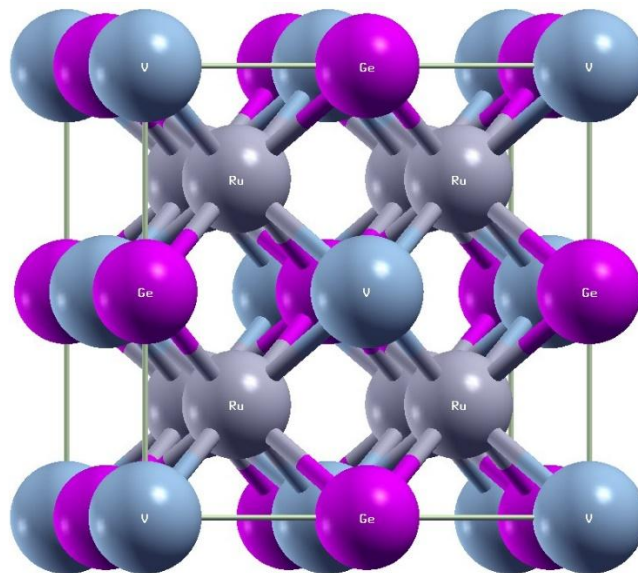


Figure III 1: la structure adaptée par l'alliage full-Heusler de type Ru_2VGe

III.4 Propriétés structurales :

L'étape fondamentale dans tout calcul c'est la détermination des structures d'équilibre.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le volume d'équilibre V_0 (et donc la constante du réseau a), le module de compressibilité B ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B' . Le calcul de l'énergie totale comme fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques mentionnées ci-dessus. L'optimisation de la géométrie de l'énergie du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume V , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$.

Nous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par l'équation suivante :

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

où B_0 et B'_0 sont respectivement le module compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

| | $a(\text{Å})$ | $B(\text{GPa})$ | B' | $E_0(\text{Ry})$ |
|---------------|-------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| Notre calcul | 6.0235 | 244.2744 | 5.3641 | -24224.332709 |
| Exp | 6.01 ^a | - | - | - |
| Autre travaux | 6.03 ^b | 237.74 ^b | 4.48 ^b | - |
| | 6.02 ^c | 240.26 ^c | - | - |
| | 5.95 ^d | 248.26 ^d | 5.10 ^d | - |

Tableau III. 1: Propriétés structurales de composés Ru_2VGe obtenues à l'aide de l'approximation GGA ^a[5], ^b[6], ^c[7], ^d[8]

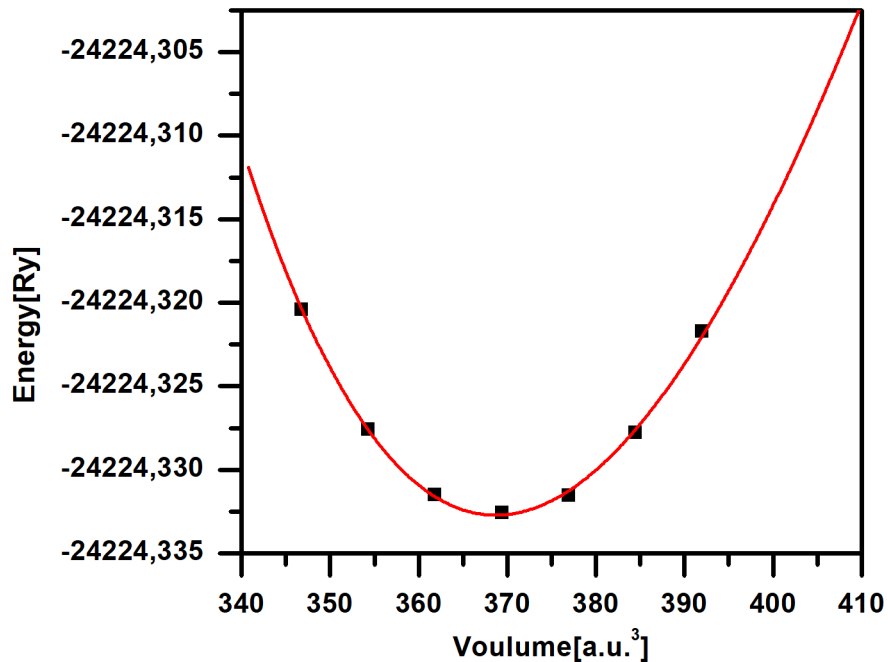


Figure III 2: Energies totales calculées pour l'alliages Ru_2VGe en fonction de volume de la maille pour l'état ferromagnétique (FM). La courbe en ligne rouge plein est l'ajustement par l'équation de Murnaghan.

III.5 Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités de charges et les densités d'états

III.5.1. Structures de bandes électroniques :

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

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci

respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

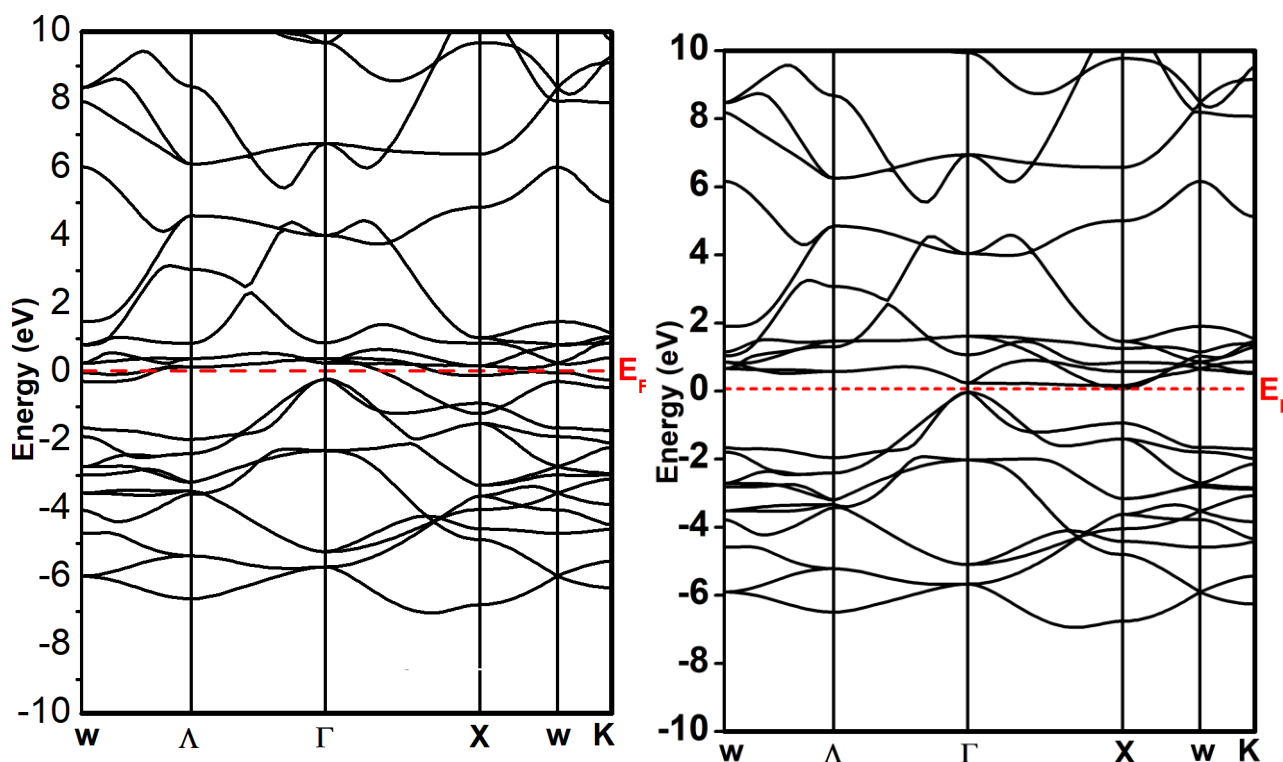


Figure III 3 : La structure de bande électronique pour les électrons : à droite les spins majoritaires (up) et à gauche les spins minoritaires (down) du composé Ru_2VGe

Dans la partie suivante, nous avons calculé les structures de bandes électroniques (SB) de composé Ru_2VGe le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (ZB) en utilisant les paramètres d'équilibre que nous avons trouvé. Les SB calculées via l'approximation GGA sont illustrées sur la Fig. 2. On voit clairement que les structures de bande de spin majoritaire (spin-up) présente une nature métallique en raison du chevauchement des bandes valence et conduction autour de niveau de Fermi E_F , tandis que les spins minoritaires exhibe un gap indirect ($\Gamma - X$) autour de 0,27. Par conséquent, le composé Heusler Ru_2VGe présente un caractère ferromagnétique semi-métallique (HMF). Dans une tentative d'analyser la structure de bande et de mieux comprendre les propriétés électroniques du composé étudié, nous avons tracé la densité d'états totale (TDOS) et les densités d'états atomiques projetées-décomposées (PDOS) en spin majoritaire et minoritaire Fig. III.4. Nous avons remarqué à partir du TDOS une antisymétrie autour du niveau de Fermi (E_F) qui confirme que notre matériau est ferromagnétique. De plus, la

région entre - 6 et - 5 eV montre une hybridation entre les états p-Ge et l'état 3d-Ru. La région restante est entièrement dominée par les états d des éléments métalliques de transition (Ru et V). De plus, nous avons trouvé une structure à pics multiples dans les deux spins up et down en raison de la contribution des états d- (R, V) autour de EF.

III.5.2 Moment magnétique :

Les valeurs du moment magnétique total et partiel du des composé Ru₂VGe obtenus de nos calculs et autres travaux théoriques sont listés dans le tableau 2. A notre connaissance, jusqu'à présent, il n'y a pas eu de résultats expérimentaux sur les moments magnétiques disponibles pour les comparer avec nos valeurs. Cependant, Nos résultats des moments magnétiques du composé Ru₂VGe sont en excellent accord avec ceux obtenus par la méthode FP-LAW [6,8].

| $M_{tot}(\mu_B)$ | $M_{Ru}(\mu_B)$ | $M_V(\mu_B)$ | $M_{Ge}(\mu_B)$ | $M_{int}(\mu_B)$ |
|-------------------|---------------------|--------------------|---------------------|------------------|
| 1.00902 | -0.0562 | 0.959 | 0.0049 | 0.150 |
| 1.00 ^a | -0.040 ^a | 0.945 ^a | 0.0048 ^a | 0.130 |
| 1.00 ^b | -0.055 ^b | 0.985 ^b | 0.005 ^b | - |

Tableau III. 2: moment magnétique Totale et par atome. ^a [8], ^b [6]

On voit clairement que le moment magnétique total, qui inclut la contribution de la région interstitielle, est principalement dû au moment magnétique de l'élément vanadium (V) avec une petite contribution antiparallèle de l'atome de Ru. Le moment local d l'élément (Ge) est négligeable par rapport aux moments magnétiques de l'atome de transition métallique occupant les sites X dans le cristal, ce qui représente un comportement célèbre pour la plupart des alliages full-Heusler. Cet effet est dû à l'hybridation avec les métaux de transition comme rapporté par Kandpal et al. [9]. En effet, nos résultats obtenus de moments magnétiques sont en accord avec la règle de Slater-Pauling proposée par Galanakis et al. [10]. Cette règle stipule que dans le cas des alliages Heusler semi-métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie $M_t = N_v - 24$, où N_v est le nombre total des électrons de valence, même pour les composés contenant plus de 24 électrons tels que l'alliage étudié dans notre travail. D'après la relation précédente le

composé Ru_2VGe qui ont 25 électrons de valence par cellule son moment magnétique par unité de formule doit être $1\mu B/f.u.$

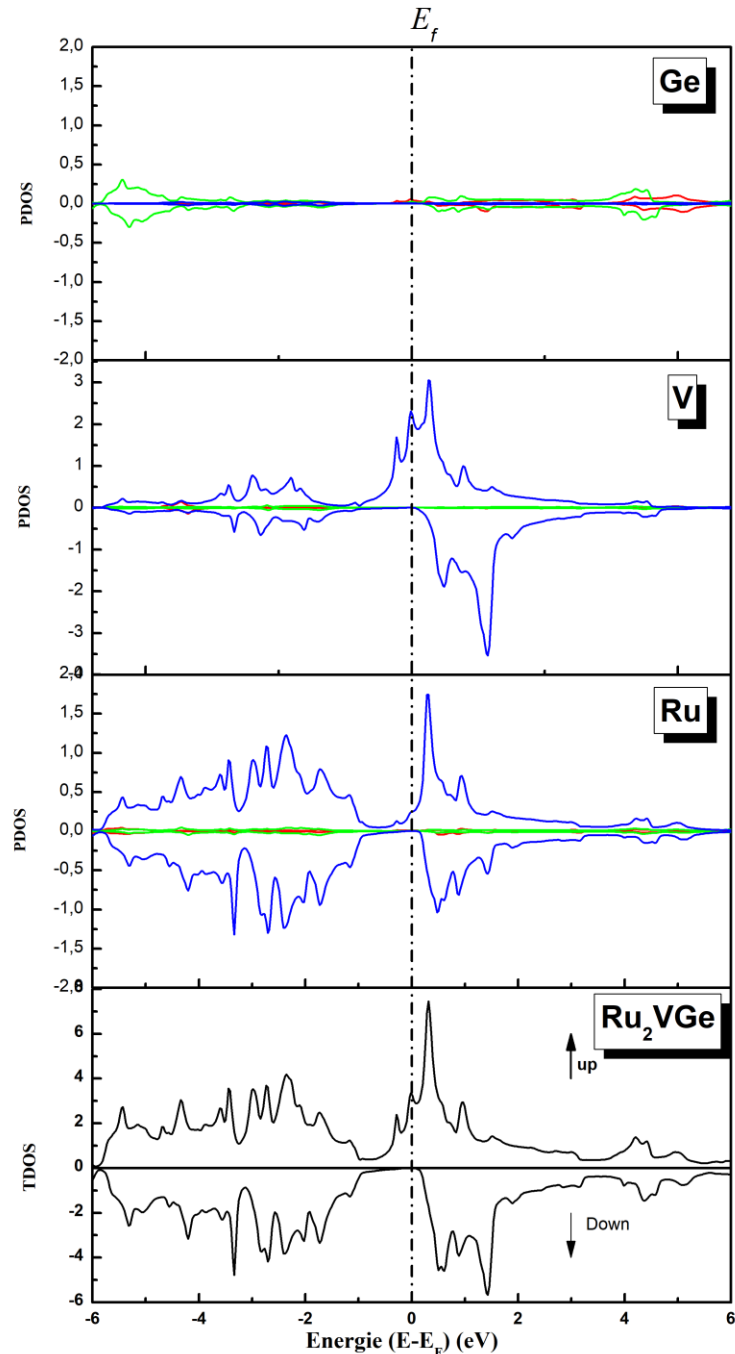


Figure III 4: Densité d'états totale et partielle pour les spins up (courbes orientées vers le haut) et pour les spins down (courbes orientées vers le bas). (Couleur noir) DOS totale, (couleur rouge) les états s, (couleur vert) les états p, (couleur bleu) les états d.

III.6 Propriétés thermoélectriques

Dans cette partie, nous allons calculer les propriétés thermoélectriques du matériau full Heulser Ru_2VGe uniquement en spin down, qui contient un gap contrairement au spin up qui représente un caractère métallique. Pour cela, nous avons utilisé le code BoltzTraP [11] intégré dans le package Wien2k utilisé dans notre travail.

La variation du coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ/τ) (divisée par le temps de relaxation (τ) des électrons et des trous) et le facteur de puissance (PW) en fonction du potentiel chimique aux différentes températures 300, 550 et 850 K sont représentées dans les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 respectivement. D'après ces figures, on peut voir que S diminue avec l'augmentation de la température T (Fig. III.5). On remarque aussi que S change son signe de négatif au positif au voisinage de niveau de Fermi (E_F), ce qui confirme l'existence des porteurs de charge négatif (les électrons) et des porteurs de charge positif (les trous). Cette remarque prouve que notre matériau a un caractère semi-conducteur pour les spins down. Tandis que, la figure III.6 montre que la conductivité électrique (σ/τ) est indépendante de la température dans le domaine considéré. D'autre part, on observe une augmentation apparente de la conductivité thermique (κ/τ) (Fig. III.7) et le facteur de puissance PF (Fig. III.8) avec l'augmentation de la température (T). De plus, les valeurs élevées du facteur de puissance ($PF = S^2\sigma$) au-dessus du niveau de Fermi (E_F) dans tous les domaines de température, indique que les électrons sont responsables du transport de charge dans ces domaines.

Afin de quantifier l'efficacité thermoélectrique des composés étudiés dans ce mémoire nous avons calculés la variation du facteur de mérite en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température (Fig. III.9) pour vérifier si le système pouvait se rendre jusqu'aux plus hautes températures. Les valeurs maximales du ZT sont 0.61 à 300K. la valeur unpeu élevée de ZT (0.61) due principalement à sa faible conductivité thermique et sa grande valeur de Seebeck. Une légère diminution du facteur de mérite est observée sur toute la gamme de température (Fig. III.9). La valeur de ZT trouvée pour le Ru_2VGe est presque similaire à celles rapportées pour des composés demi-Heusler contenant du Zr [12]. [13].

Le tableau 3 montre les résultats trouvés des quantités S , (σ/τ), (κ/τ), PF et ZT à température ambiante (300 K). D'après les résultats obtenus, le composé Ru_2VGe est un candidat promoteur pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques puisque la valeur de ZT est de l'ordre 1 à la température ambiante.

| E_g (eV) | PF ($Wm^{-1}K^{-2}s^{-1}$) | S (K^{-1}) | σ/τ ($\Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$) | κ/τ ($Wm^{-1}K^{-1}s^{-1}$) | ZT |
|------------|--------------------------------|-----------------------|---|---|------|
| 0.27 | 8.41×10^{11} | 1.95×10^{-4} | 9.0×10^{20} | 7.30×10^{15} | 061 |

Tableau III. 3: Bande interdite indirecte (E_g), coefficient Seebeck (S), la résistivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique (κ/τ) et ZT pour une valeur maximale de PF à 300 K du composé Ru_2VZGe .

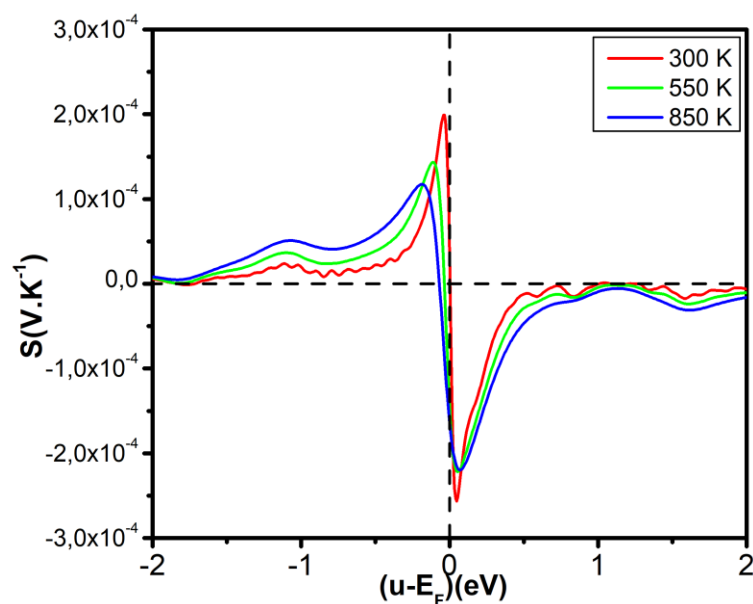


Figure III 5: Evolution du coefficient de Seebeck en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température.

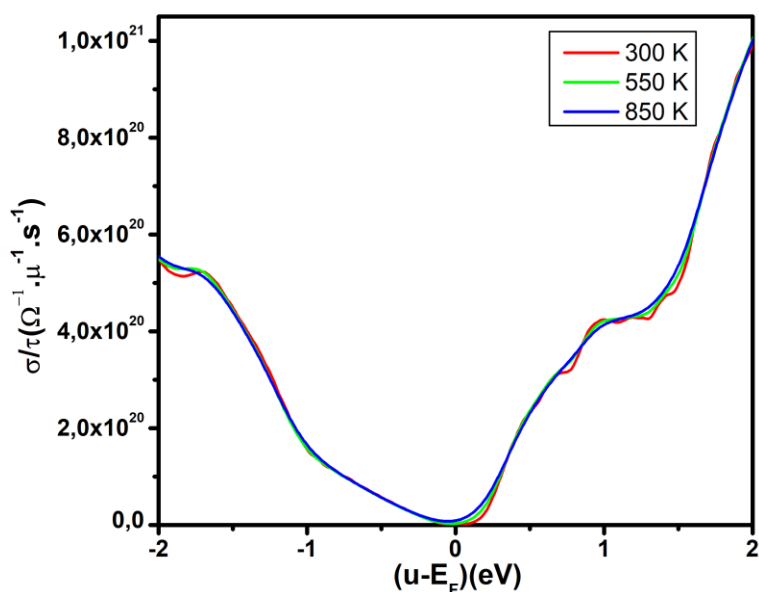


Figure III 6: Evolution de la conductivité électrique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température.

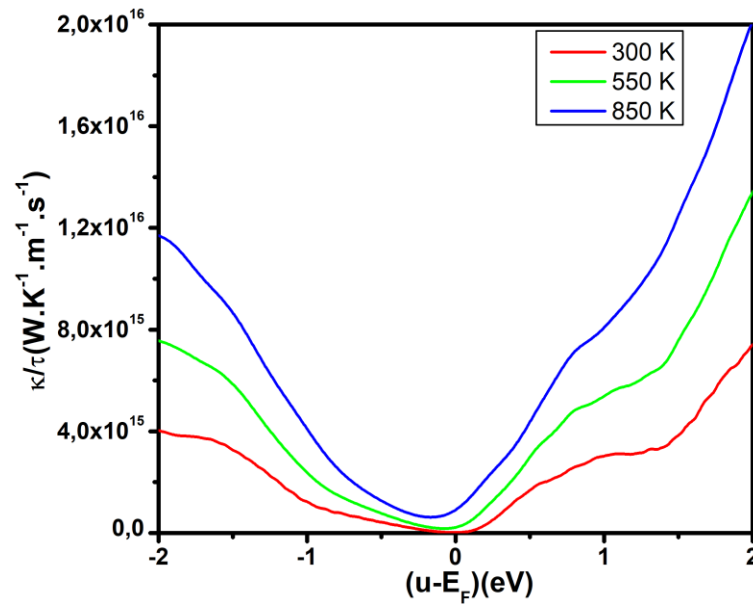


Figure III 7: Evolution de la conductivité thermique en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température.

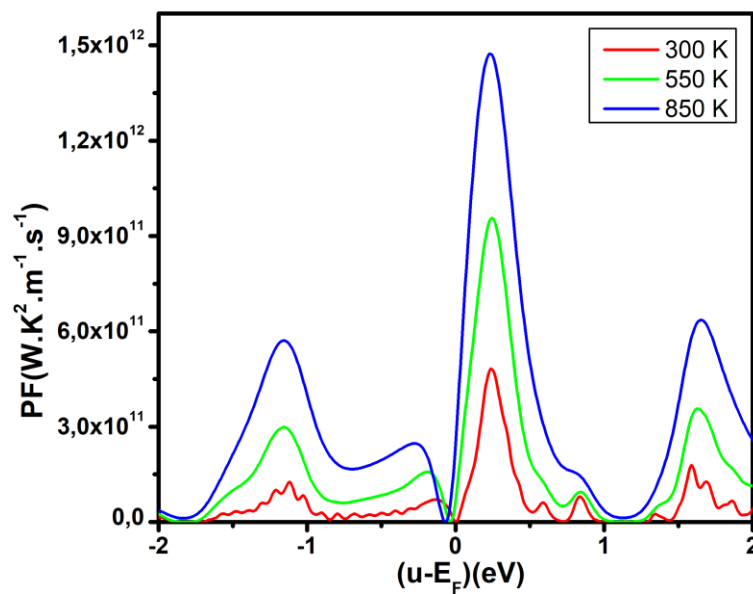


Figure III 8: Evolution du facteur de puissance en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température.

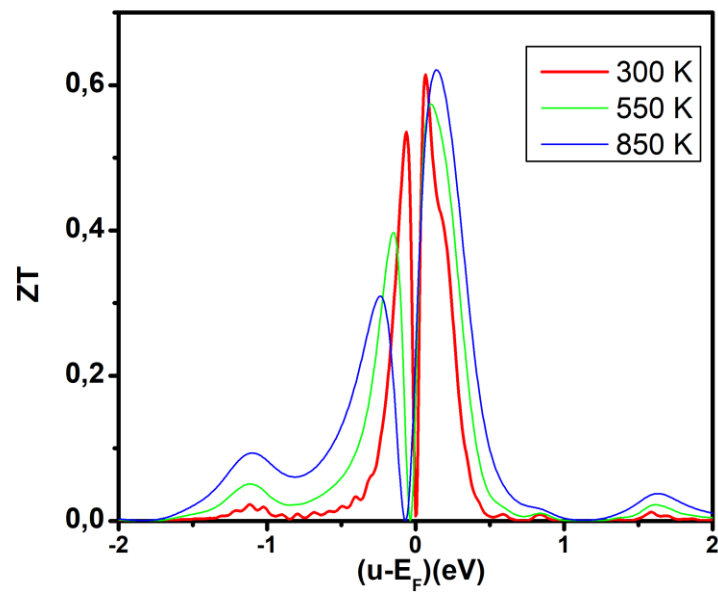


Figure III 9: Evolution du facteur de mérite ZT en fonction de $(\mu - E_F)$ sur une plage étendue de température.

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna (2001).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] Murnaghan, F.D.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [5] Mizusaki, S., Douzono, A., Ohnishi, T., Nagata, Y.: J. Phys. Conf. Ser. 200(0520),17 (2010)
- [6] Gupta, D.C., Bhat, I.H.: J. Magn. Magn. Mater. 374, 209 (2015)
- [7] Yalcin, B.G.: J. Magn. Magn. Mater. 408, 137 (2016)
- [8] A. Bentouaf1, Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, **34**,157–167 (2021).
- [9] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C.: J. Phys.D. 40, 1507 (2007)
- [10] Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: Phys. Rev. B. 66,134428 (2002)
- [11] He, J., Amsler, M., Xia, Y., Naghavi, S.S., Hegde, V.I., Hao, S., Goedecker, S., Ozoliņš, V.: Phys. Rev. Lett. 117, 046602 (2016)
- [12] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uher. Applied Physics Letters, 79 (2001)
- [13] 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).

Abstract

The aim of this work is the study of the magnetic, elastic, thermic, and thermoelectric properties of the ternary full-Heusler alloy Ru₂VGe in L2₁ structure, using an ab initio calculation within the linearized augmented plane wave method with a full potential (FP-LAPW) based on the density functional theory (DFT). We computed these properties within the general gradient approximation (GGA). The structural parameters obtained are in favorable agreement with respect to the theoretical values found in the literature. The electronic properties studied have shown that the compound have a half-metallic behavior. The thermoelectric properties were computed as a function of chemical potential at 300, 550, and 850 K. Our obtained results for these quantities make these compounds attractive candidates for materials used in spintronic devices.

Résumé

Le but de ce travail est l'étude des propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques de l'alliage ternaire plein Heusler Ru₂VGe dans la structure L2₁, en utilisant un calcul ab initio dans le cadre de la méthode d'onde plane augmentée linéarisée avec un plein potentiel (FP-LAPW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons calculé ces propriétés dans l'approximation générale du gradient (GGA). Les paramètres structuraux obtenus sont en accord favorable par rapport aux valeurs théoriques trouvées dans la littérature. Les propriétés électroniques étudiées ont montré que le composé a un comportement semi-métallique. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées en fonction du potentiel chimique à 300, 550 et 850 K. Les résultats obtenus pour ces quantités font de ces composés des candidats intéressants pour les matériaux utilisés dans les dispositifs spintroniques.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص المغناطيسية، والمرنة، والحرارية، والكهر وحرارية للسبائك الثلاثي الكامل Ru₂VGe لهسلر في هيكل L2₁ ، باستخدام حساب ab initio ضمن طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية مع الكمون الكامل (FP- LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) قمنا بحساب هذه الخصائص ضمن تقريب التدرج العام (GGA). الخواص الهيكلية التي تم الحصول عليها في اتفاق إيجابي فيما يتعلق بالقيم النظرية الموجودة في الأدبيات. أظهرت الخصائص الإلكترونية التي تمت دراستها أن المركبات لها سلوك نصف معدني. تم حساب الخواص الكهرو حرارية كدالة الكمون الكيميائي عند 300 و 550 و 850 كلفن. نتائجنا التي تم الحصول عليها لهذه الكميات تجعل هذه المركبات مرشحة جذابة للمواد المستخدمة في أجهزة spintronic.

Conclusion Générale

Ce travail est une contribution à l'étude des propriétés structurales, électronique, magnétique et thermoélectrique de l'alliage full Heusler de type Ru_2VGe en utilisant la méthode du premier principe LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Nos calculs de structure de bande électronique pour l'alliage semi Heusler pour le composé étudié Ru_2VGe montre que, pour les spins majoritaire (spin up) on a trouvé un comportement métalliques dû aux chevauchement des bandes autour de l'énergie de Fermi confirme la nature métallique, quant aux spins minoritaire (spin down), on a trouvé un gap énergétique indirecte de 0.27 eV autour du niveau de Fermi entre le point G de la bande de valence et le point X de la bande de conduction, révélant une nature semi-conductrice. Tenir compte de la nature métallique des spins up et la nature semi-conductrice des spins down, on a conclu que le composé Ru_2VGe un semi-métal ferromagnétique.

De plus, L'analyse du PDOS révèle que l'hybridation entre les états d des métaux de transition (Ru/V) est essentielle pour la formation de la bande interdite au niveau de Fermi (EF) dans le spin minoritaire.

Le moment magnétique total est 1 et situé principalement en atome V. Tandis que l'atome Ru porte un moment magnétique antiparallèle qui ne contribue pas largement au moment magnétique totale et le moment local d l'élément (Ge) est négligeable. Le moment magnétique totale calculé est obéi à la règle de Slater-Pouling $M_t = Z_t - 24$.

A la lumière des résultats numériques que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que le full-Heusler Ru_2VGe qui présente une grande conductivité électrique $6.30 \times 10^{20} \Omega^{-1}m^{-1}s^{-1}$ et une faible conductivité thermique ($4.52 \times 10^{15}Wm^{-1}K^{-1}s^{-1}$) ce qui lui procure à température ambiante un coefficient ZT de 0.9, reste un candidat prometteur pour des applications thermoélectriques. Son facteur de mérite peut être grandement augmenté si un dopage approprié est effectué.