

**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**

*Présenté par*  
**Hodbi Zoubida**  
*Pour obtenir le diplôme de*  
**Master**  
*Filière Physique*  
*Spécialité : Nanophysique*  
*Thème :*

*Une étude de premier principe des propriétés  
structurales, électroniques, magnétiques et  
thermoélectriques des composés half-Heusler  
IrCrSb et IrCrGe.*

Soutenu le :30/06/2020

Devant le jury :

Mr KADARI AHMED

**Professeur**

Président

Mr BENABDELLAH GHLEMALLAH

**Docteur**

Examineur

Mr LARABI Abdelkrim

**Docteur**

Encadrant

**ANNEE UNIVERSITAIRE:2021/2022**

# Remerciement

*Je tiens à remercier vivement mon encadrant Dr **LARABI ABDELKRIM** ,  
et lui énoncer ma gratitude, pour son soutien, son aide utile, ses indications  
réalistes et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser ce mémoire.*

*Je tiens à remercier également les membres du jury qui me font l'honneur de  
participer à la soutenance et au jugement de ce travail.*

*Je remercie tout particulièrement ma famille pour leur soutien et leurs  
encouragements constants.*

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail :*

- *A mes chers parents*
- *A mes sœurs : Sarah , Hanane , Kheira , Roumissa.*
- *A mes frères :Aissa , Khalil , Yacine , Zakaria.*
- *A toutes mes amies.*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser ce travail.*

*Rofida*

# SOMMAIRE

Liste des Figures .....	i
Liste tableaux .....	ii
Introduction générale .....	1
I. Les alliages d'Heusler .....	4
I.1 Introduction .....	4
I.2 Les différents types d'alliages d'Heusler .....	4
I.2.1 les alliages Heusler inverse .....	5
I.2.2 les alliages Heusler quaternaires .....	6
I.2.3 les alliages Full-Heusler (X <sub>2</sub> YZ) : .....	6
I.2.4 les alliages Half-Heusler(demi-Heusler).....	6
I.3 Propriétés structurales.....	6
I.3.1 Structure cristalline des alliages d'Heusler.....	6
I.3.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler.....	6
I.3.3 structure cristalline des alliages Full-Heusler .....	7
I.4 Les propriétés magnétiques .....	9
I.4.1 Rappel de magnétique.....	9
I.4.2 Comportement de stater - Pauling.....	10
I.5 Les applications .....	11
I.5.1 La magnétorésistance GMR.....	11
I.5.2 La magnétorésistance TMR .....	11
I.6 Les propriétés Thermoélectriques .....	12
I.6.1 Introduction.....	12
I.6.2 L'équation de transport de Boltzmann.....	12
I.6.3 Les effets thermoélectriques .....	13
I.6.4 Générateur thermoélectrique.....	15
I.6.5 Performances et interdépendance des grandeurs .....	15
I.6.6 Technologie de conversion thermoélectrique .....	20
I.6.7 Les applications futures .....	21
I.7 Conclusion .....	22
I.8 Référence .....	23
II. Méthode de calcule .....	28
II.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	28
II.1.1 Introduction .....	28
II.1.2 Equation de Schrödinger .....	28
II.1.3 Approximation de base.....	29

II.1.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	30
II.2	Méthodes de l'onde plane augmentée linéarité (FP-LAPW) .....	35
II.2.1	Introduction .....	35
II.2.2	La méthode APW .....	35
II.2.3	Principe de la méthode FP-LAPW .....	37
II.2.4	Les rôles des énergies de linéarisation (EI) .....	38
II.3	Code Wien2k .....	38
II.3.1	L'initialisation .....	39
II.3.2	Le calcul SCF .....	39
II.3.3	Calcul des propriétés .....	40
II.4	Conclusion .....	41
II.5	Référence .....	41
III.	CHAPITRE III : Résultats et discussions .....	44
III.1	Introduction .....	44
III.2	Détail de calcul .....	44
III.3	Propriétés structurales .....	45
III.4	Propriétés électroniques .....	47
III.4.1	structure de bande .....	47
III.4.2	Densité d'états .....	49
III.5	Propriétés magnétiques .....	51
III.5.1	polarisation de spin .....	51
III.6	Référence .....	52

## Liste des Figures

N°	Chapitre I	p
1	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler	5
2	Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.[18]	7
3	Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	8
4	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full)Heusler: (a) désordre de type $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type $\text{NaTl}$ et (f) désordre de type tungstène.	9
5	moment magnétique total $M_t$ du spin des composés Heusler en fonction du nombre des électrons de valence $Z_t$ . Les cercles rouges représentent le comportement Slater-Pauling. Les cercles bleus représentent les composés écartant de la courbe Slater-Pauling.	10
6	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géant magnétique	11
7	les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.	12
8	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	13
9	illustration de l'effet Peltier	14
10	schémas explicatifs de l'effet Thomson dans un matériau.	14
11	Représentation d'un générateur thermoélectrique	15
12	Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante. [49]	18
13	module de réfrigération thermoélectrique	19
14	(a) Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe	20
15	(a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile	21
16	Diode laser	21

## CHAPITRE II

1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	32
2	Potentiel « Muffin-Tin »[3]	36
3	wien2k	40

## CHAPITRE III

1	Différents types de structure pour le composé IrCrGe.	45
2	Différents types de structure pour le composé IrCrSb	45
3	optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour le composé IrCrGe.	46
4	optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour le composé IrCrSb.	47
5	La structure de bande électronique pour les électrons : (a) les spins majoritaires (up) et (b) les spins minoritaires (down) du composé IrCrGe.	48
6	La structure de bande électronique pour les électrons : (a) les spins majoritaires (up) et (b) les spins minoritaires (down) du composé IrCrSb.	48
7	les densités d'états partielles (PDOS) pour les deux matériaux IrCrSb et IrCrGe. Couleur rouge les orbitales d up et down, couleur bleu les orbitales p up et down, couleur verte les orbitales s up et down.	50

## Liste tableaux

N°	Chapitre I	P
1	Tableaupériodiquedeséléments.Ungrandnombre d'alliagesHeuslerpeutêtrereforméparlacombinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs. [5]	4
2	différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1 <sub>b</sub>	7

## CHAPITRE III

## Liste des Figure et des Tableaux

---

1	Valeurs des RMT pour les différents atomes Ir , Cr , Ge , Sb	44
2	Etat de valence pour chaque atome	45
3	Différents types de la structure pour les composés IrCrZ(Z=Ge,Sb).	45
4	Propriétés structurales des composés IrCrGe et IrCrSb obtenues à l'aide de l'approximation GGA	46
5	Valeurs des énergies de gap $E_g$ et les bandes de transitions des composés demi HeuslerIrCrZ(Z=Ge , Sb)	49
6	Moments magnétiques total et partiels en( $\mu$ B) du composé demi HeuslerIrCrZ (Z= Ge, Sb)	51

## Introduction générale

Toujours l'homme cherche à améliorer ces conditions de vie en créant à partir de son Environnement des outils. La physique de la matière condensée et la science des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans l'amélioration des applications technologiques, et ce rôle ne fera que progresser dans beaucoup des domaines. Avant d'employer les matériaux (solides) dans l'industrie il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurales, électroniques, et mécaniques...etc. La compréhension des propriétés physiques d'un matériau nécessite la connaissance fondamentale de sa structure.

Une classe très importante a été découverte dite les Alliages Heusler, sont une catégorie des alliages comprennent de plus de 1000 composés.

Dans le passé, les alliages Heusler sont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus approprié en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler sont 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.

Les Alliages 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, alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques. Depuis la prédiction de la demi-métallicité, par Groot et Al en 1983, de l'alliage  $NiMnSb$ , l'intérêt scientifique des alliages Heusler a été renouvelé et ces matériaux ont commencé à susciter des intérêts à la fois théoriques et expérimentaux considérables. En plus de  $NiMnSb$ , plusieurs autres alliages Heusler ont été prédit, par des calculs ab-initio, comme des demi-métaux (100% de taux de polarisation en spin), tels que les alliages Heusler à base de Co, qui sont considérés comme des candidats prometteurs pour les applications de spintroniques commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [1].

Les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes : ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) qui est l'une des méthodes les plus précises actuellement pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années

soixante [2,3], Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FP-LAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe.

Dans ce travail modeste, notre objectif est d'aboutir une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés demi Heusler IrCrZ (Z = Ge, Sb).

Ce mémoire est développé en trois chapitres principaux. Le premier chapitre (I) contient des informations générales sur la famille d'alliage étudié dans ce travail, les alliages de Heusler avec un exemple d'application. Le second chapitre (II) est décrira une présentation détaillée de l'ensemble des fondements de la DFT, les théorèmes de Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham, le calcul de l'énergie d'échange corrélation ces différentes approximations telles que la GGA ainsi que la méthode FP-LAPW et le code Wien2k [4]. Le troisième chapitre (III) résume nos résultats et leurs interprétations et nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

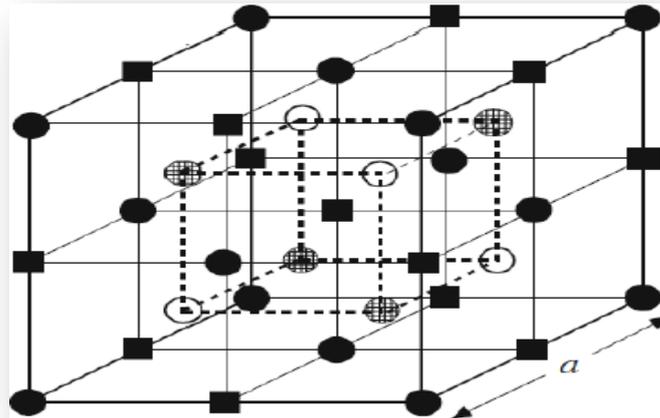
## **Référence**

- [1] H.Tuzcuoglu. Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nano structures de Co<sub>2</sub>FeAl. Physique.Université Paris 13, (2014).
- [2] Hohenberg, P .and W.Kohn, In homogeneous electron gas . Physical review, 136(3B) : p.B864, (1964).
- [3] Kohn,W.andL.J.Sham,Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review,140(4A):p.A1133,(1965).
- [4] Blaha,P.,etal.,Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. Computer Physics Communications,59(2):p.399-415,(1990).

# **CHAPITRE I :**

## Généralité sur les alliages d'Heusler





	●	○	■	◻
	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.1 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler [6]

### I.2.1 les alliages Heusler inverse

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  $X\alpha$ , où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est  $Hg_2TiCu$  [7]. Plusieurs Heuslers inverses ont été étudiés en utilisant des calculs de structure électronique de premier-principe [8-9]. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée par rapport à la structure  $L2_1$  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  $Mn_2CoGa$  et  $Mn_2CoSn$  ainsi que des échantillons  $Mn_3Go$  dopés par Co [10-11], mais des expériences sur  $Mn_2NiSb$  révèlent que l'arrangement réel des atomes sur les différents sites peut

être influencé par la méthode de préparation[12]. 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 Cr<sub>2</sub>CoGa [13]. 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 magnétique total de spin.

## I.2.2 les alliages Heusler quaternaires

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler ,a attiré une attention considérable pour l'application dans des dispositifs spintroniques [14].

Lorsque l'un des deux atomes  $X$  dans les composés  $X_2$  (composés Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent  $X'$ , un composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  peut désigner pour Heusler quaternaire, où  $X'$  et  $Y$  représentent des métaux de transition et  $Z$  représente les éléments de groupe principal.  $XX'YZ$  cristallise dans un LiMgPdSn.

## I.2.3 les alliages Full-Heusler (X<sub>2</sub>YZ) :

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique  $X_2YZ$ , où  $X$  et  $Y$  sont des éléments de transition et  $Z$  est un élément de groupe III, IV ou V. Cu<sub>2</sub>MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [15]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

## I.2.4 les alliages Half-Heusler(demi-Heusler)

Alliages Half-Heusler ont une formule chimique XYZ et sont constitués de deux parties : une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes  $X$  et  $Y$  ont un caractère cationique distinct, tandis que  $Z$  peut être considéré comme l'équivalent anionique .Leurs structures cristallographiques est C1b avec le groupe d'espace cubique F-43m(groupe d'espace N°216).[16]

## I.3 Propriétés structurales

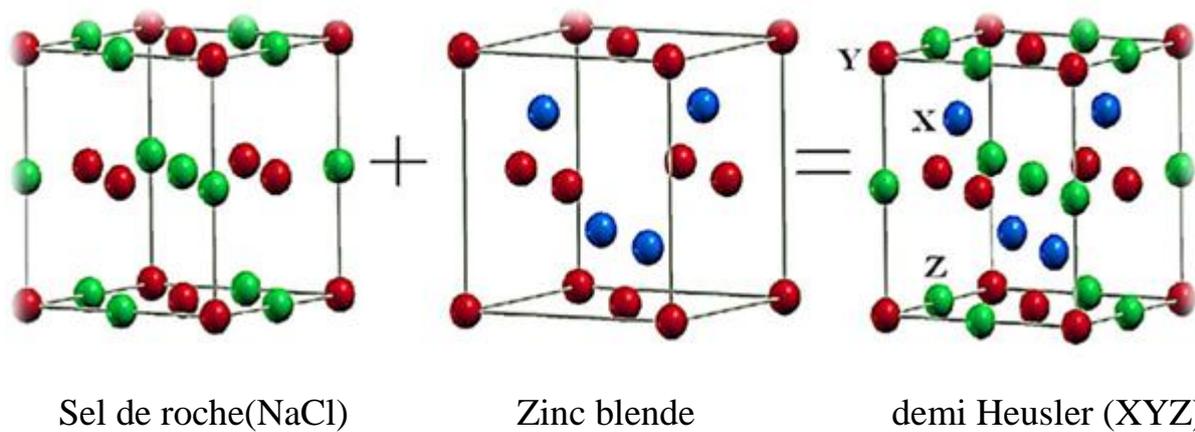
### I.3.1 Structure cristalline des alliages d'Heusler

Des alliages d'**Heuslers** sont habituellement séparés dans deux catégories différentes semi-Heusler et full-Heusler.

### I.3.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ, Les Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial n°216,Fm3m,C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un

remplissage des site octaédrique du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à face centrées (cfc), dont chacun est occupé par les atomes X, Y et Z[17].Les positions sont  $4a(0,0,0)$ ,  $4b(1/2,1/2,1/2)$ , et  $4c(1/4,1/4,1/4)$ .Figure I.2



**Figure I.2 :** Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.[18]

On trouve, trois arrangements atomiques différents et possibles dans ce type de structure comme indiquant dans le tableau suivant :

<i>Arrangement</i>	<i>4a</i>	<i>4b</i>	<i>4c</i>
<i>Type 1</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
<i>Type 2</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>
<i>Type 3</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>X</i>

**Tableau I.2 :** différents types d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type  $C1_b$

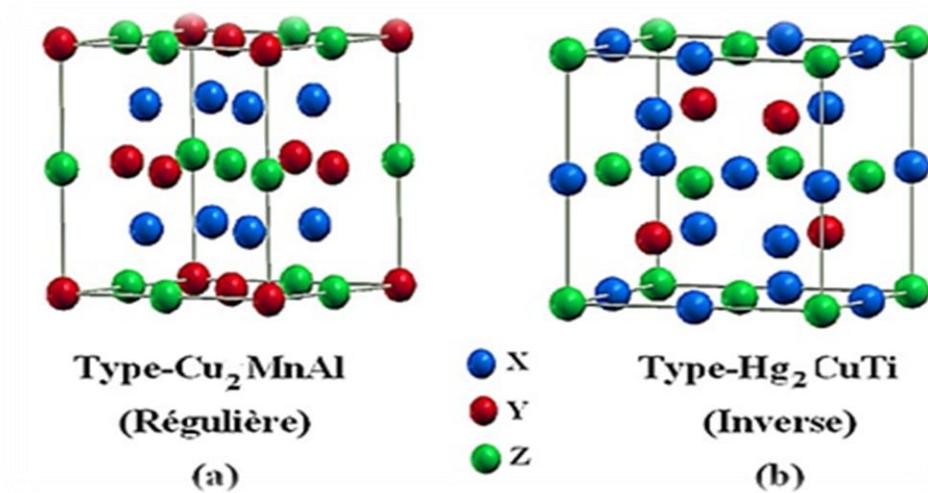
### I.3.3 structure cristalline des alliages Full-Heusler

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

- Structure cubique régulière de Heusler (Type-Cu<sub>2</sub>MnAl) avec groupe spatial Fm3m[19]. Si le nombre atomique ( $Z(X) > Z(Y)$ ), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements (0, 0,0)et (1/2,1/2,1/2), tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions (1/4,1/4,1/4) pour les atomes Y et (3/4,3/4,3/4) pour les atomes Z, **Figure.I.3 (a)** :

- La structure cubique inverse de Heusler (Type-Hg<sub>2</sub>CuTi) avec le groupe spatial Fm3m [27]. Si  $Z(Y) > Z(X)$  Les atomes X sont placés sur les positions 4a (0, 0,0) et 3d(3/4,3/4,3/4) alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2,1/2,1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4), respectivement.

Figure.I.3(b) :

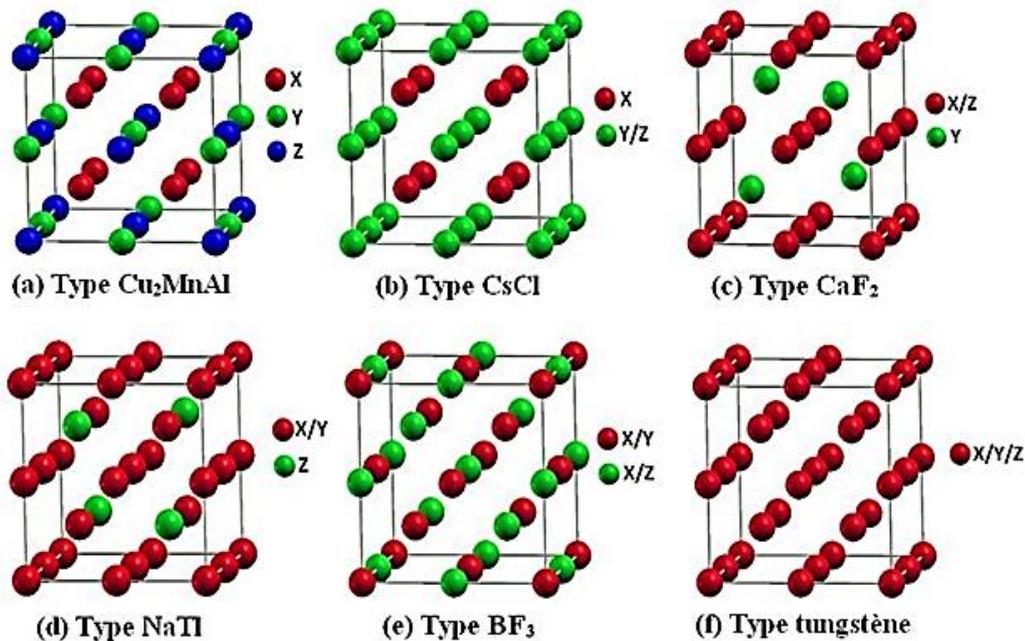


**FigureI.3** :Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [20,21]:

- La phase  $L2_1$  de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  qui a été expliqué précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase  $B2$  de type  $\text{CsCl}$ , où les sites correspondants aux atomes  $Y$  et  $Z$  sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase  $C1$  de type  $\text{CaF}_2$ , les sites correspondants aux atomes  $X$  et  $Z$  sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase  $B32a$  de type  $\text{NaTl}$  où les atomes  $X$  qui occupent le réseau  $\text{cfc}$ , sont mélangés avec les atomes  $Y$ , alors que les atomes  $X$  sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes  $Z$ .
- La phase  $\text{DO}_3$  de type  $\text{BF}_3$ , les atomes  $X$  et  $Y$  où les atomes  $X$  et  $Z$  sont distribués de façon aléatoire.
- La phase  $A_2$  de type  $W$  (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

Les six phases sont représentées sur la figure suivante:



**Figure I.4:** Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full)Heusler: (a) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (b) désordre de type  $\text{CsCl}$ , (c) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (d) désordre de type  $\text{BF}_3$ , (e) désordre de type  $\text{NaTi}$  et (f) désordre de type tungstène.

## I.4 Les propriétés magnétiques

### I.4.1 Rappel de magnétique

Les alliages d'Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes dues à leurs métaux de transition. Leurs moments magnétiques proviennent de la différence d'occupation des bandes de spin-up $\uparrow$  et spin-down $\downarrow$ . On peut étudier dans la même famille d'alliages divers phénomènes magnétiques comme le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme et le paramagnétisme de Pauli [22,23]. Ce comportement magnétique diversifié reflète la nature complexe des interactions d'échange responsable de l'orientation globale des moments magnétiques (l'alignement des spins parallèlement (solide ferromagnétique) ou antiparallèlement (antiferromagnétique)) dans ces systèmes, sans oublier l'effet de l'agitation thermique sur l'aimantation spontanée, qui provoque l'état désordonné paramagnétique au-dessus de la température de curie  $T_c$ .

On sait que l'atome est constitué d'un noyau autour duquel des électrons tournent, et d'après la loi d'Ampère [24,25], ce mouvement crée un moment magnétique appelé « moment orbital ». En parallèle, l'électron fait un mouvement de rotation sur lui-même en provoquant un autre moment magnétique dit « moment de spin » [26], ces deux moments magnétiques se composent pour donner le moment magnétique atomique qui est l'origine du magnétisme [27].

Sur la base de leurs comportements en présence d'un champ magnétique d'excitation, il est possible de distinguer des différents types de matériaux selon leur susceptibilité magnétique qui est définie comme étant le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation de la substance et le champ magnétique appliqué. D'après la mécanique quantique, le moment magnétique total (somme des moments magnétiques orbital et de spin) s'écrit :



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

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

## I.5 Les applications

### I.5.1 La magnétorésistance GMR

La magnétorésistance géante a été mise en évidence expérimentalement en 1988 dans des empilements de couches de fer et de chrome [33,34]. Il se manifeste par une variation de la résistivité électrique du système en fonction des orientations des différentes aimantations de chaque couche, de multicouches métalliques. Les couches ferromagnétiques sont séparées par des couches conductrices non magnétiques comme le Fe et Cr.



**Figure I.6** : les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géant magnétique

En effet, deux configurations possibles concernant ce type d'empilement dans la configuration avec des couches à magnétisation parallèle ou la direction de l'aimantation est identique dans les deux couches magnétiques, les électrons de spin majoritaire traversent la structure facilement sans subir d'événement de diffusion, cela impliquant un état de basse résistance.

### I.5.2 La magnétorésistance TMR

La magnétorésistance à effet tunnel est une propriété dérivant strictement de la mécanique quantique et elle est similaire à la magnétorésistance géante. Les premières observations de cet effet ont été faites en 1975 par Julliere [35], ce n'est qu'à partir de 1995, assisté par les travaux sur des empilements Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe, que la TMR a connu un regain d'intérêt.

La TMR a une structure semblable à celle des vannes de spin mais, à la différence que la couche séparatrice est une fine couche de matériau isolant appelée barrière tunnel (par exemple en alumine d'épaisseur 1,5nm) et donc il peut être observé dans les systèmes Ferro/Isolant/Ferro. Le passage du courant se fait par effet tunnel à travers cette barrière et pour qu'il soit possible l'épaisseur de cette couche ne doit pas excéder 1 à 2 nanomètres.



**Figure I.7:** les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ (jonctions magnétiques tunnels) [36, 37, 38], permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR.

## I.6 Les propriétés Thermoélectriques

### I.6.1 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'ils renferment 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.6.2 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 [39]. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules

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

Les propriétés physiques de l'équation de transport de Boltzmann (BTE), qui traite les électrons comme des particules ayant une position particulière  $r(t)$  et une impulsion  $p(t)$  à l'instant  $(t)$ . Dans cette équation, les particules (électrons) sont décrites par une fonction de distribution  $f(r, k, t)$ , 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, ce la contredit le principe d'incertitude de Heisenberg  $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$ .

Il est donc, en principe, impossible de déterminer à la fois la position et l'impulsion 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 décrivent la trajectoire d'un électron dans l'espace de phase  $(r,k)$ , est considérée comme la meilleure description mathématique des transporteurs et des distributions de porteurs dans la modélisation de dispositifs à semi-conducteurs[40].

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.6.3 Les effets thermoélectriques

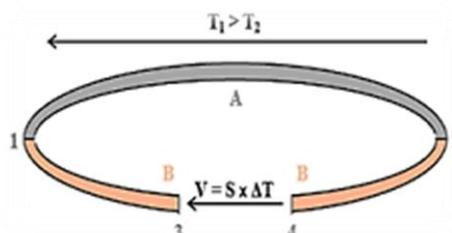
#### I.6.3.1 l'effet Seebeck ( $S$ (v/k))

En 1821, le physicien Allemand THOMAS SEEBECK remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de nature différente et soumis à un gradient de température [41].

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.7), Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité [42].

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I.6})$$

$\Delta V = -E$  : Différence de potentiel électrique et  $\Delta T$  : Différence de température



**Figure I.8:** Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

### I.6.3.2 L'effet Peltier ( $\Pi(v)$ )

En 1834, le physicien français Jean Peltier découvrit le second effet thermoélectrique [43]. 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.

$$\Pi_{AB} = \frac{Q}{I} \tag{I.7}$$

I : le courant électrique

Q : la chaleur libérée

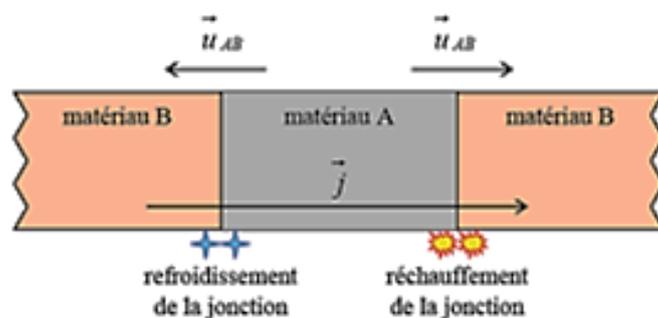


Figure I.9: illustration de l'effet Peltier

### I.6.3.3 L'effet Thomson ( $\tau(v/k)$ )

En 1851, le physicien WILLIAM THOMSON montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés [44]. L'effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique I traverse une région d'un matériau ayant un gradient de température (Figure I.10) [45]. 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.

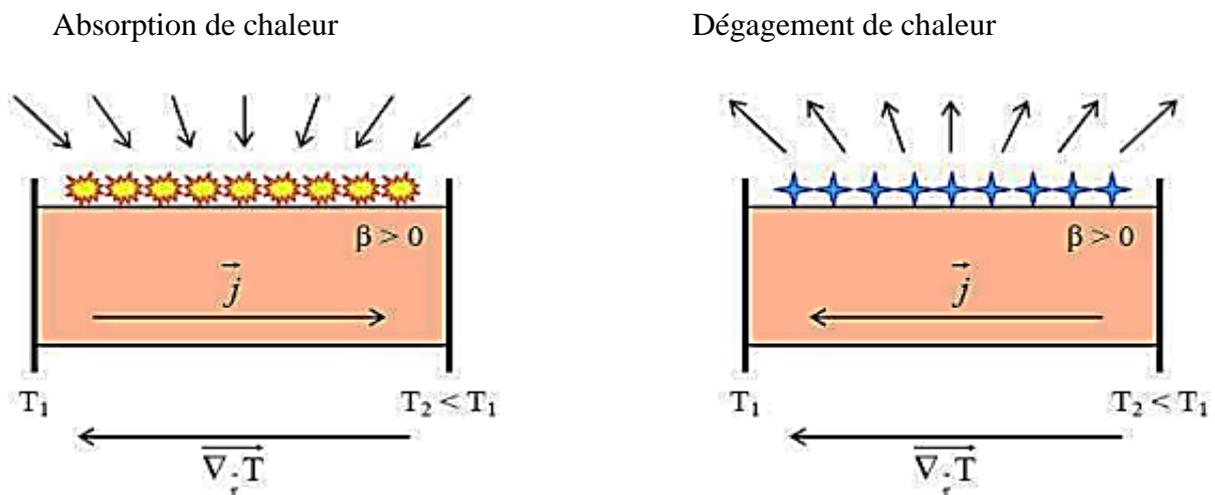


Figure I.10: schémas explicatifs de l'effet Thomson dans un matériau.

$$\frac{dQ}{dT} = \tau I \frac{dT}{dX} \tag{I.8}$$

Où X est la coordonnée spatiale et  $\tau$  est le facteur de Thomson, donné par la relation:

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \tag{I.9}$$

Les trois coefficients absolus S,  $\Pi$  et  $\tau$  sont liés par les relations:

$$\Pi_{AB} = \tau ST \tag{I.8}$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \tag{I.10}$$

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 :

$$S_{AB} = S_A - S_B \tag{I.11}$$

### I.6.4 Générateur thermoélectrique

Un générateur thermoélectrique est présente par deux branches constituées de deux semi-conducteurs l'un de type n et l'autre de type p en contact à leurs extrémités avec une source chaude à la température  $T_c$  et une source froide à la température  $T_f$ , étant fermées sur une résistance de charge R.[46]

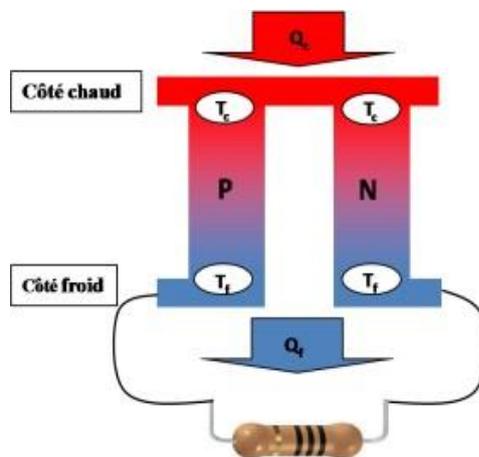


Figure I.11 : Représentation d'un générateur thermoélectrique

### I.6.5 Performances et interdépendance des grandeurs

#### I.6.5.1 Conductivité thermique ( $\lambda$ (w/mk))

C'est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Notée  $\lambda$ , elle représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par une unité de temps sous un gradient de température de 1 degré par mètre. [47]

### I.6.5.2 mobilité électronique ( $m^2/V.s$ )

La mobilité électronique est définie par l'équation:

$$v_d = \mu E \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (I.12)$$

Où  $E$  est le module du champ électrique appliqué à un matériau, est module de la vitesse de dérive des électrons provoquée par le champ électrique, et  $\mu$  est la mobilité des électrons.

### I.6.5.3 Conductivité électrique ( $\sigma(\Omega.m)^{-1}$ )

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité électrique ( $\rho$ ). Elle correspond à la conductance d'une portion de matériau de 1 m de longueur et de 1  $m^2$  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.6.5.4 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, 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  $F = -(E + v \times B) \cdot m_e$

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{e}{m_e} E_x - \frac{e}{m_e} v \times B - \frac{v}{\tau} \quad (I.13)$$

Énergie me stabilisé, le côté gauche disparaît et les deux composantes de l'équation ont lieu.

$$v_x = \frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y \quad (I.14)$$

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

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

$\omega_c$  : La fréquence angulaire du cyclotron classique.

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

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau \quad (I.16)$$

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

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} = - \frac{1}{ne} \quad (I.17)$$

### I.6.5.5 Concentration d'électrons

La concentration d'électrons  $n$  en déséquilibre thermique est exprimée en

$$n = \int_0^\infty g(E) f(E) dE \quad (I.18)$$

Où  $f(E)$  est la probabilité d'occupation dépendant de la température en déséquilibre thermique. Elle devient la distribution de Fermi-Dirac  $f_0(E)$  en équilibre thermique, qui devient unité au zéro absolu lorsque  $E$  est inférieur à  $E_F$  et égal à  $E$  lorsque  $E$  est supérieur à  $E_F$ . La concentration d'électrons  $n$  en équilibre thermique est  $f_0$

$$n = \int_0^\infty g(E) f_0(E) dE \quad (I.19)$$

et on a :

$$f_0(E) = \frac{1}{\frac{\exp(E-E_F)}{K_{BT}} + 1} \quad (I.20)$$

$$g(E) = \frac{dn}{dE} = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E)^{1/2} \quad (I.21)$$

En utilisant les équations (I.21) et (I.22), la concentration d'électrons  $n$  à l'équilibre thermique est  $E_F$ .

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{E}}{\frac{\exp(E-E_F)}{K_{BT}} + 1} dE \quad (I.22)$$

### I.6.5.6 Facteur de mérite ZT

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )
- 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  $\rho$  doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, il doit présenter une faible conductivité thermique  $\lambda$  pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau. Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite  $Z$  [48]. Un matériau est d'autant performant que  $Z$  est élevé :

$$Z = \frac{s^2 \sigma}{\lambda} \quad (I.23)$$

Où :  $Z$  est le facteur de mérite exprimé en  $K^{-1}$ .  $Z$  est exprimé en inverse de la température

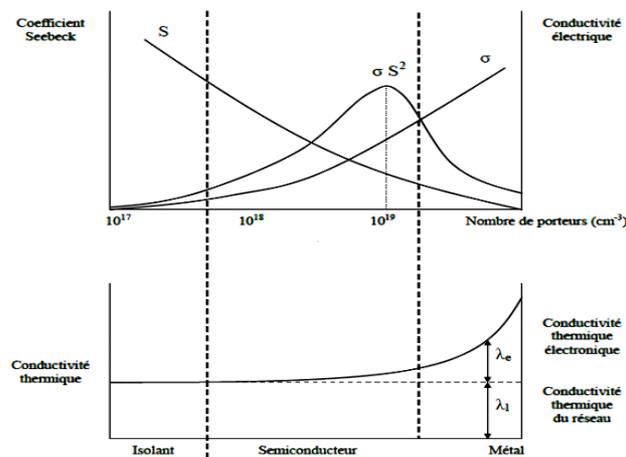
absolue, il est plus commode de déterminer le facteur de mérite sans dimensions  $ZT$  ( $T$  la température en Kelvin) puisque les trois paramètres varient avec la température, ainsi le facteur  $ZT$  est donné par:

$$ZT = \frac{s^2 \sigma}{\lambda} T \quad (\text{I.24})$$

Ou encore

$$ZT = \frac{PF}{\lambda} T \quad (\text{I.25})$$

Où  $PF$  est un facteur de puissance qui ne dépend que des propriétés électriques du matériau. Les trois propriétés de transport  $\sigma$ ,  $S$  et  $\lambda$  ne sont pas indépendantes et sont une fonction de la concentration des porteurs de charge comme le montre la Figure I.10. 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  $10^{18} \text{ cm}^{-3} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure I.12:** Variation schématique des propriétés de transport des solides en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante. [49]

### I.6.5.7 le Rendement de conversion

Le calcul du rendement de conversion d'un système thermoélectrique s'effectue en déterminant la relation entre le flux de chaleur et le courant électrique dans le matériau. Il nécessite l'utilisation des relations de Seebeck, Peltier et Thomson, mais aussi des lois de propagation de la chaleur et du courant électrique.

L'exemple suivant présente le calcul du rendement de conversion dans le cas de la réfrigération

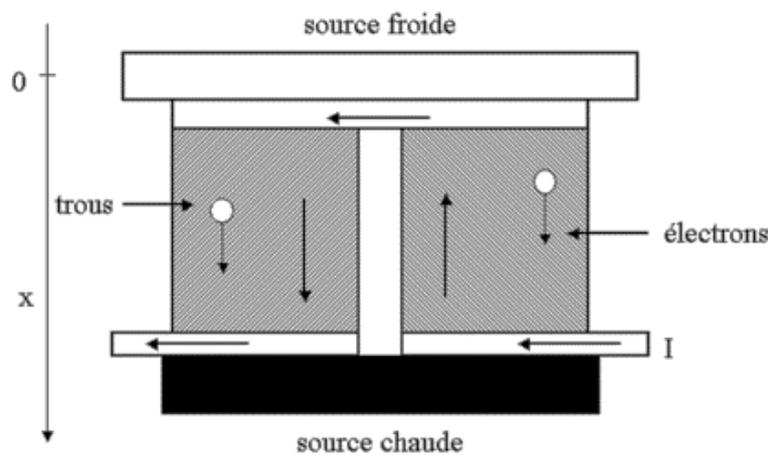
(celui de la génération d'électricité peut être effectuée par des raisonnements analogues).

Reprenons donc le schéma précédant. Dans chacune des deux branches du couple, le flux de chaleur généré par l'effet Peltier s'oppose à la conductivité thermique. Les flux totaux sont donc dans la branche p et la branche n :

$$Q_p = S_p IT - \lambda_p A_p \frac{dT}{dx} \tag{I.26}$$

$$Q_n = S_n IT - \lambda_n A_n \frac{dT}{dx} \tag{I.27}$$

Avec :  $x$  la coordonnées spatiale (voir le schéma)  $\lambda_p$  et  $\lambda_n$  les conductivités thermiques des matériaux, et  $A_p$  et  $A_n$  leurs sections.



**figure I.13:** module de réfrigération thermoélectrique

La chaleur est donc extraite de la source froide avec un flux  $Q_f$  :

$$Q_f = (Q_n + Q_p)_{x=0} \tag{I.28}$$

En utilisant l'équation de dominical et en supposant que le coefficient Thomson est nul (cela revient à supposer que  $S$  est indépendant de la température, voir la relation de Thomson), la conservation de l'énergie dans le système s'écrit dans les deux branches :

$$-\lambda_p A_p \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \rho_p}{A} \tag{I.29}$$

$$-\lambda_n A_n \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \rho_n}{A} \tag{I.30}$$

En considérant des conditions aux limites  $T=T_p$  en  $X=0$  et  $T=T_c$  en  $X=L_p$  ou  $X=L_n$  avec  $L$  et  $L$  les longueurs des branches p et n,  $T_f$  et  $T_c$  les températures des sources froide et chaude,  $Q_f$  s'écrit :

$$Q_f = (S_p - S_n) IT_f - K \Delta T - \frac{1}{2} I^2 R \tag{I.31}$$

Avec :

K : conductance thermique

R : résistance électrique

$$K = \frac{\lambda_p A_p}{L_p} + \frac{\lambda_n A_n}{L_n} \quad (\text{I.32})$$

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (\text{I.33})$$

La puissance électrique W fournie au couple correspond à l'effet joule et a l'effet Seebeck, soit :

$$W = I[(S_p - S_n)\Delta T + IR] \quad (\text{I.34})$$

Le rendement du système de réfrigération thermoélectrique correspond au rapport de la chaleur extraite de la source froide à la puissance électrique dissipée, soit :

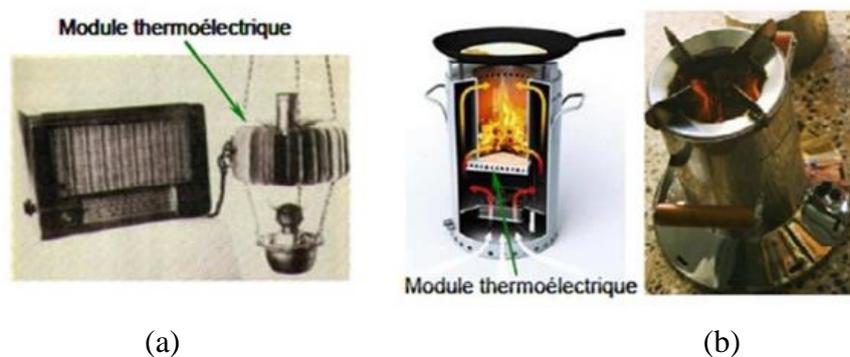
$$\eta = \frac{Q_f}{W} = \frac{(S_p - S_n)IT_f - K\Delta T - \frac{1}{2}IR}{I[(S_p - S_n)\Delta T + IR]} \quad (\text{I.35})$$

## I.6.6 Technologie de conversion thermoélectrique

Les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération et cette conversion est réalisée à l'aide des convertisseurs thermoélectriques.[50].

### I.6.6.1 Génération de puissance

On peut citer un exemple des radios alimentées par des modules thermoélectriques chauffées par une lampe à pétrole pour les régions lointaines de Sibérie (années 50) [51], ou bien les fours à bois qui peuvent produire quelques dizaines de watts d'électricité grâce à un module thermoélectrique intégré (Figure I.11). Ce type d'applications est donc spécifique aux zones isolées ou lointaines où il n'y a pas des réseaux électriques [52].



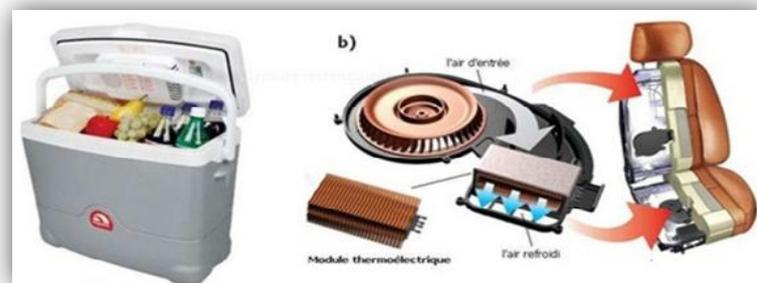
**Figure I.14:** (a) Radio alimentée par module thermoélectrique utilisant la chaleur d'une lampe à pétrole, (b) four à bois avec un module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité (Philips Research)

### I.6.6.2 Refroidissement

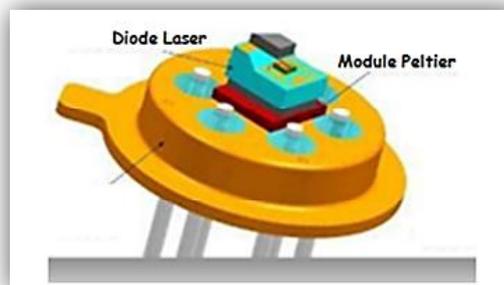
Par rapport aux techniques conventionnelles, le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications.

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 [53,54].

Actuellement, plusieurs types des dispositifs à base des modules thermoélectriques sont commercialisés pour différentes domaines d'applications domestique (Figure I- 12 ) [55,56].



**Figure I.15** : (a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile



**Figure I.16** : Diode laser

### I.6.7 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 [57]. De plus en électronique les refroidissements à air et à eau sont devenus insuffisant 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.

## **I.7 Conclusion**

Ce chapitre, vise à rappeler les différentes notions des phénomènes magnétiques et après enter les bases nécessaires pour la compréhension des mécanismes physiques d'aimantation des différents matériaux. L'électronique de spin est toujours un sujet d'actualité et d'innovation permanente, et son potentiel industriel est important. Les jonctions tunnel magnétiques en sont un exemple, car elles peuvent par exemple servir de capteur magnéto-résistif, d'actuateur, ou de mémoire non volatile. Nous nous intéressons aux alliages Heusler qui présentent des nombreux avantages qui pourraient bien s'adapter aux technologies actuelles, comme une forte aimantation, une température de Curie élevée et un faible amortissement magnétique.

## I.8 Référence

- [1] Resta, R., Macroscopic polarization in crystalline dielectrics: the geometric phase approach. Review of Modern Physics, p. 899-915, (1994).
- [2] F. Heusler, VerhDPG 5, 219, (1903).
- [3] R. A. de Groot et F. M. Mueller, New Class of materials :Half-metallic Ferromagnets, Phys. Rev. Lett. Vol. 50, no, (1983).
- [4] Haouam Marwa, Etude des propriétés structurales et électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Mémoire, Université de Guelma, Juin, p62 (2019).
- [5] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K Inomata, J. Claydon, Y. Xu, et G. Vanderlaan, Heusler alloy/semiconductor hybrid structures , Vol.10, no.2, pp93-107, (2006).
- [6] C. Felser, H. Atsufumi. Heusler Alloys Properties, Growth, Applications. Springer Series in Materials Science 222 (2016).
- [7] Le magazine d'information de l'université Paris-Sud, janvier-février, p69, (2008).
- [8] K. Zdogan, I. Galanakis, J. Magn. Mater. 321, L34, (2009).
- [9] E. Bayar, N. Kervan, S. Kervan, J. Magn. Mater. 323, 2945, (2011).
- [10] 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).
- [11] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, C. Felser, Appl. Phys. Lett. 99, 222510, (2012).
- [12] 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).
- [13] I. Galanakis, E. Saüsöglu, Appl. Phys. Lett. 99, 052509, (2011).
- [14] Yan, P, et al., The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys  $ZrTiCrZ$  ( $Z=Al, Ga, In, Si, Ge, Sn$ ): a first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics, 49, 255002, (2016).
- [15] Heusler, F, Über Mangan bronze und über die Synthese magnetischer barer Legierungen ungenau sun magnetischen Metallen. Angew andte Chemie, p.260-264, (1904).
- [16] Koudjeti Nabila Niama, Étude théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques d'alliage Full Heusler a base de terres rares, mémoire, université Tlemcen, (2018).

- [17] De Groot, R, RA de Groot, FM Mueller, PG van Engen, et KHJ Buschow, Phys. Rev. Lett.50,2024 (1983). Phys. Rev. Lett., 1983.50,p.( 2024).
- [18] Pušelj, M. and Z. Ban, Ternärephasen des typs MIVMIB (IIB) Hg<sub>2</sub>. Journal of the Less Common Metals,1975.42(3):p.279-283.
- [19] P.j.Webster, magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese, journal of physics and chemistry of solids, 32(6) :1221-1231,september (1997).
- [20] H.ABBASSA, Contribution l'étude des propriétés physico-chimiques des Alliages d'Heusler , Université de Mostaganem, Thèse(2015).
- [21] H.ZENASNI, Etude théorique des propriétés magnétique électronique et Structurales des alliages Heusler , Université de Tlemcen, Thèse(2013).
- [22] P. J. Webster and K. R. A. Ziebeck, Part 2, edited by H. P. J. Wijn, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19/c (Springer, Berlin, ), pp.75-184 (1988).
- [23] P. J. Webster, K.R. A.Ziebeck, and K.-U. Vol. 32/c, edited by H. P. J. Wijn, (Springer, Berlin) 64414, (2001).
- [24] J.Thurin, Electricité générale , 2<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, Paris, (1974).
- [25] C.Kittel, Physique de l'état solide, Dunod, Paris, (1983).
- [26] D.M.Pozar, Microwave Engineering, 3<sup>ème</sup> édition, John Wiley et Sons Inc, USA, (2005).
- [27] G.Goudet, L'électricité et la matière, Vol.3 du traité d'électricité, Masson, Paris, (1975).
- [28] Slater, J.C., The ferromagnetism of nickel .II. Temperature effects. Physical review, 1936. 49(12): p.931.
- [29] Pauling, L., The nature of the interatomic forces in metals. Physical review, 1938. 54(11): p.899.
- [30] Jung, D., H.-J. Koo, and M.-H. Whang bo, Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations. Journal of Molecular Structure: THEO CHEM, 2000.527(1-3): p.113-119.
- [31] Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, Origin and properties of the gap in the half – ferromagnetic Heusler alloys. Physical Review B, 2002.66(13):p.134428.

- [32] Kübler, J., First principle theory of metallic magnetism. *Physica B+ C*, 1984. 127(1-3): p.257-263. Université Bourdj Badji Mokhtare, (2014).
- [33] O.Hernandez, thèse , Université Toulouse , France, (2013).
- [34] R.A.De Groot and F.M.Mueller ,*phys.Rev.Lett* , vol.50,no.25,pp2024-2027, Jun.(1983).
- [35]C.Felser,G.H.Fecher,B.Balke,*Angew.Chem.*119,680;*Angew.Chem. Int.Ed.*,46(2007),668.
- [36]K.Inomata,S.Okamura,R.Goto,N.Yezuka,*JpnJApplPhys*42. L419.(2003).
- [37]S.Kämmerer,A.Thomas,A.Hütten,G.Reiss, *ApplPhysLett*85.79.(2004).
- [38]C.Herbot,E.A.Jorge,M.Jordan,*ApplPhysLett*94.142504.(2009).
- [39] S. Guarnay, Étude des mécanismes de dégradation de la mobilité sur les architectures FDSOI pour les nœuds technologiques avancés (<20nm), thèse, Université paris-sud école doctorale : Laboratoire de Simulation et de Modélisation, 43-47, (2015).
- [40] K. Rupp, Numerical Solution of the Boltzmann Transport Equation using Spherical Harmonics Expansions, mémoire , Institut d'analyse et d'informatique scientifique de l'Université de technologie de Vienne, 22 (2009).
- [41]G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*. Springer, (2001).
- [42] G. L. Bennett, «Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier », 4<sup>th</sup> International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 26-29 June (2006), San Diego, California, USA.
- [43] M.ZOUAK Belkacem, Thèse de Doctorat, Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque – Thermoélectrique,(2019).
- [44] T. M. Tritt, *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*. Springer, (2004).
- [45] A.LINDER « la Thermoélectricité » presse universitaire de France n°1381, (1970).
- [46] M. Ait Hamouda, K. Ziouche, M. Haffar « Etude du pouvoir thermoélectriques de couches de polysilicium dopées N et P de 20 à 450°C », Institut d'électronique microélectronique et de nanotechnologie IEMN, (2010).
- [47] M. Beekman, G. S. Nolas *Synthesis and thermal conductivity of type II siliconclathrates* *Physica B*, Vol.383, pp.111, (2006).
- [48] R.A.De Groot and F.M.Mueller ,*phys.Rev.Lett* , vol.50,no.25,pp2024-2027, Jun.(1983).

- [49] V. Richoux , Elaboration électrochimique en mode pulse de Tellure de Bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de l'alliage ternaire  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ , Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, (2008).
- [50] S. Priya et D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies*. Springer, (2008).
- [51] R. D. Abelson, « Space Missions and Applications », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, 2006, p. 56.1-56.29.
- [52] G. L. Bennett, « Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier », 4<sup>th</sup> International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 26-29 June 2006, San Diego, California, USA.
- [53] L. Bell, « Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with Thermoelectric systems », *Science*, vol. 321, no. 5895, p. 1457-1461, 2008.
- [54] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, p. 433-448, 2011.
- [55] V. A. Semenyuk, « Thermoelectric cooling of electro-optic components », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, (2006), p. 58.1-58.21.
- [56] G. Nolas et G. Slack, « Thermoelectric Clathrates », *American Scientist*, vol. 89, no. 2, p. 136, (2001).
- [57] M. Ohta, S. Hirai Synthesis and thermoelectric properties of ternary rare-earth sulfides  $\text{LnGdS}_3$  and  $\text{LnCuS}_2$  (Ln:Nd, and Sm) The 26th International Conference on Thermoelectrics: ICTS Symposium Proceedings, Jeju Island, South Korea, (2007).

# **CHAPITRE II :**

## Méthode de calcul

## II. Méthode de calcul

### II.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

#### II.1.1 Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « **d'expériences numériques** ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Il s'agit d'une part d'observer aussi finement que possible le comportement de la matière à l'échelle désirée : en cela, les simulations numériques peuvent seconder les expériences [1].

Les méthodes de type **ab-initio** sont basées sur la résolution de l'équation de **Schrödinger**. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... [2].

La résolution de l'équation de **Schrödinger** multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [2].

Dans ce chapitre, nous allons exposer les deux méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de **Schrödinger** (HF et DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes détaillés importants (système complexe).

#### II.1.2 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.

$\Psi$  : Fonction d'onde (Fonction propre).

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante [4]:

Pour un système de Ne électrons et Nn noyaux atomiques, l'hamiltonien s'écrit :

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

Avec :

$T_e$  : Terme d'énergie cinétique des électrons.

$T_n$  : Energie cinétique des noyaux.

$V_{e-e}$  : Terme d'interaction électron-électron.,

$V_{n-n}$  : Terme d'interaction noyaux- noyaux.

$V_{e-n}$  : Terme d'interaction électrons-noyaux.

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

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

**Avec :**

$\nabla_i$  : Opérateur gradient de la particule i.

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

$\vec{R}_j$  : 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.

$\epsilon_0$  : 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.1.3 Approximation de base

### II.1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born – Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [5], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux – noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante. L'hamiltonien de l'équation

(II.3) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique:

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

### II.1.3.2 Approximation de Hartree (1928)

En 1928, Hartree [6] 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 [7] :

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

Donc chaque électron est traité individuellement et l'équation de Schrödinger devient [8]:

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

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  $\vec{R}$ .

$V_H(\vec{r}_t, \vec{R})$  : 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.1.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, elle est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux son concept de base est quel'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique, ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons.

Les premières idées de la DFT furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927 puis amélioré par Dirac (1930). Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des deux théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [11].

### II.1.4.1 théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de *Hohenberg et Kohn* [12]. Les deux théorèmes sont comme suit:

#### Théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonctionnelle unique de la densité des particules  $\rho(\mathbf{r})$  pour un potentiel externe  $V_{ext}(\mathbf{r})$  donné. Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental  $\rho_0$  comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = \int v_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.7})$$

Où :  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  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 :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + v_{ee}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.8})$$

#### Théorème 2 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie:

$$E = \min_{\rho(\vec{r})} E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.9})$$

*Hohenberg et Kohn* ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $[E[\rho]]$  et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

### II.1.4.2 L'équation de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [13] 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)  $[(r \vec{r})]$  qui exprimée par l'expression suivante :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.10})$$

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

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.11})$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.12})$$

Dans cette expression (II.13)  $E_{xc}$  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 défini par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (\text{II.13})$$

Où :  $[E_{HK}]$  Est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique  $\rho_{fond}$  et l'énergie  $E$  du système, l'équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) est résolue utilisant le potentiel  $V_{eff}$  qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à  $Ne$  états  $\psi_j$  :

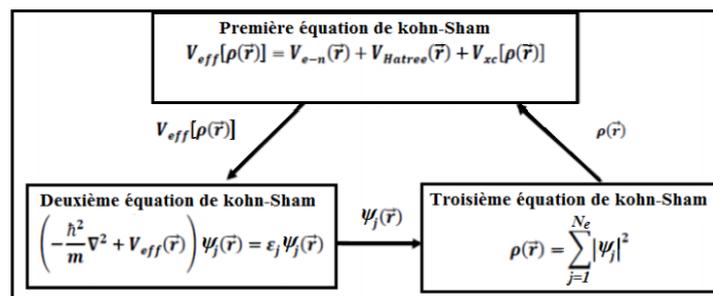
$$H_{KS}\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \equiv \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j \psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des  $Ne$  fonctions d'onde.

C'est la troisième équation de Schrödinger.

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.15})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II.1). Tous les calculs de type DFT sont basés 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.1.4.3 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 [14] :

$$\begin{aligned} H\Psi_i(\vec{r}) &= \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{XC}(\vec{r}) \right\} \Psi_i \\ &= \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

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

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

$\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$  : 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 :

$$(H - \phi \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Où : } H_{ij} = \int dv \Phi_i H \Phi_j \quad (\text{II.19})$$

$$S_{ij} = \int dv \Phi_i \Phi_j \quad (\text{II.20})$$

**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  $Exc$  n'est connu qu'approximativement [15].

### II.1.4.4 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 [16].

#### II.1.4.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité local (*Local Density Approximation LDA*) [17] considère

le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point  $r$  dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point  $r$  [18,19]. Ainsi, en un point  $r$  auquel correspond une densité  $\rho(r)$  il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité  $\rho(r)$ . L'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$  s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int [\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]]d^3r \quad (\text{II.21})$$

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 :

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

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 :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(\vec{r})]d^3r \quad (\text{II.23})$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

Où :  $\varepsilon_x[\rho(r)]$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c[\rho(r)]$  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 :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.25})$$

La partie corrélation, 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**[20], **Vosko – Wilk – Nussair**[19], **Perdew – Zunger**[21] à l'aide de calculs Monte-carlo quantiques variationnels (Variational Quantum Monte-Carlo VQMC) effectué par **Ceperley** et **Alder**[22].

### II.1.4.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [23], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3r \quad (\text{II.26})$$

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

L'approximation GGA donne des meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

## II.2 Méthodes de l'onde plane augmentée linéarisées (FP-LAPW)

### II.2.1 Introduction

Différentes méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs: la méthode de son des plane s'augmentées et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [24] est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), développée par Andersen [25], Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater. Alors avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

### II.2.2 La méthode APW

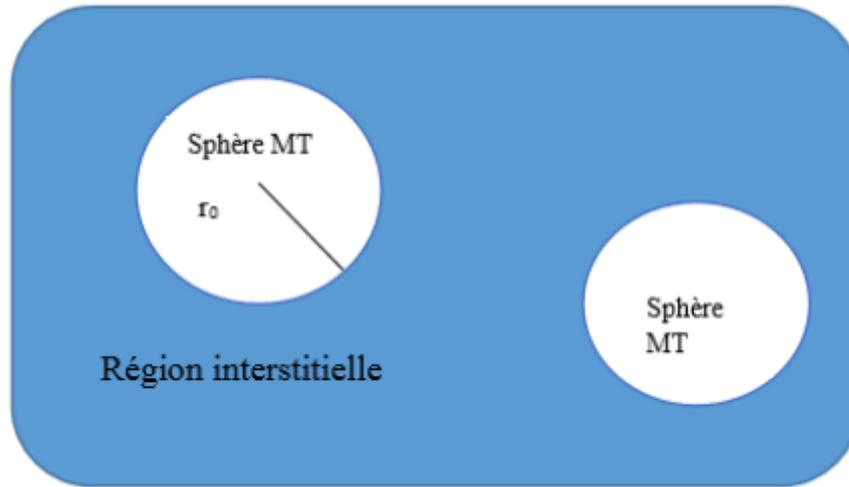
En 1937, Slater [26] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

- Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.

- Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation muffin tin).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : des sphères centrées sur

les sites atomiques de rayons RMT et une région interstitielle (figure II.2). De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon RMT et des ondes planes dans la région interstitielle.



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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_\alpha \\ \sum_{\ell m} A_{\ell m} U_\ell(r) Y_{\ell m}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

Où  $R_\alpha$  :représente le rayon de la sphère MT,

$\Omega$  : 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 :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell \cdot (\ell + 1)}{r^2} + V(r) - E_\ell \right\} r U_\ell(r) = 0 \quad (\text{II.28})$$

Où  $E_\ell$  : l'énergie de linéarisation.

$V(r)$  : 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 [27]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1)\mathbf{r} \cdot \mathbf{U}_1 \mathbf{U}_2 = \mathbf{U}_2 \frac{d^2 r \cdot \mathbf{U}_1}{dr^2} - \mathbf{U}_1 \frac{d^2 r \mathbf{U}_2}{dr^2} \quad (\text{II.29})$$

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,  $A_{lm}$  les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [41], nous trouvons que l'expression suivante :

$$A_{\ell m} = \frac{4\pi \cdot i^\ell}{\Omega^{1/2} U_\ell(R_\alpha)} \sum_G C_G j_\ell(|K + g|R_\alpha) Y_{\ell m}^*(K + G) \quad (\text{II.30})$$

Où :

$J_l$  : La fonction de Bessel.

$C_G$ : sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle

### II.2.3 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  $U_\ell$  sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction  $\dot{U}_\ell(r)Y_{\ell m}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.31})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

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  $E_l$  [13] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.33})$$

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.2.4 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Pour obtenir de bons résultats, il faut que le choix du paramètre d'énergie  $E_l$  soit au centre de la bande du spectre d'énergie, car comme on a déjà vu, les erreurs trouvées dans la fonction d'onde, ainsi que dans les énergies de bandes sont de l'ordre de  $O(E - E_l)^2$  et  $O(E - E_l)^4$  respectivement. Dans le cas où le paramètre d'énergie  $E_l$  est égal à la valeur propre  $E$ , la méthode LAPW est réduite à la méthode APW. On peut optimiser le choix de ce paramètre  $E_l$ , en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse [28].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $(r)Y_{lm}(r)$  et  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode LAPW dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [29].

### II.3 Code Wien2k

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de chimie des matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwartz K., Sorintin P. et Trickey S.B. en 1990 [30,31]. La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k.

Dans les années qui suivent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées selon l'année

de leur apparition, WIEN93, WIEN95, WIEN97...). Nous avons utilisé la version WIEN2K (année 2011).

Le package WIEN2K est écrit en FORTRAN, il fonctionne sous le système d'exploitation LINUX. Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui sont liés par C-SHELL SCRIPT. Ces programmes exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

### II.3.1 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.3.2 Le calcul SCF

L'initialisation du calcul ayant ainsi été créée, 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.3.3 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.

**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

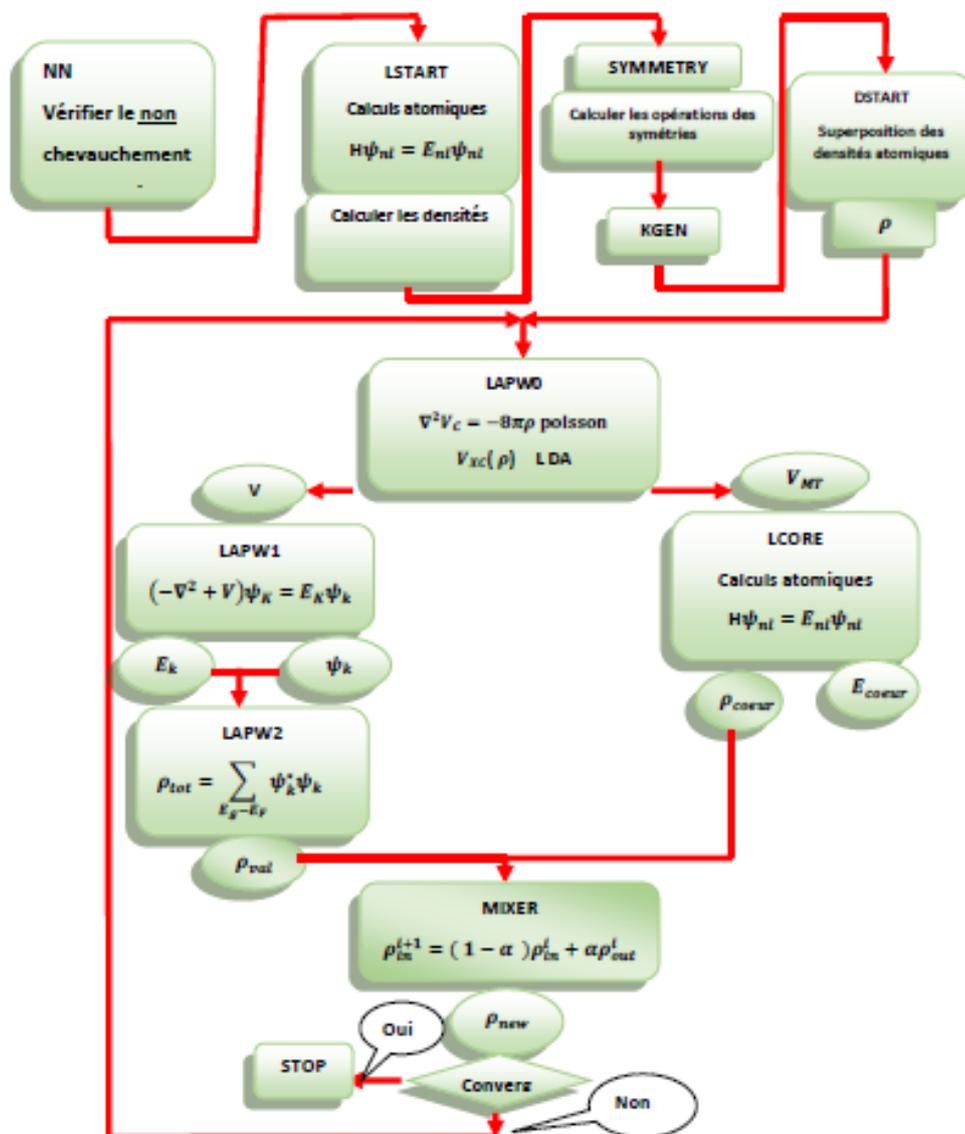


Figure II. 3: wien2k

## II.4 Conclusion

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

## II.5 Références

- [1] O.Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium(MgO), Thèse de doctorat, universite Mohamed Bodiaf,Oran,2010.
- [2] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOUBAKRBELKAID, Telemcen, 2013.
- [3] E. Schrödinger, The Energy- impulse Hypothesis of Material Waves », Ann. Phys.i (Leipzig) 82: 265, (1927).
- [4] E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys., 79, 361 (1926)
- [5] M.Born, J.R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln" Ann. Phys.87(1927)457.
- [6] D.R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] S. Matar, " Approches Mono électronique ", Institut de chimie de matière condense du Bordeaux (2004).
- [8] J. E. Demuth, H. Ibach, Chem. Phys. Lett. 60, 395 (1979).
- [9] L.H. Thomas, "The calculation of atomic fields"Proc. Camb. Phil. Sos. 23 (1927)542.
- [10] E.Z.Fermi,"Einestatistische Methode zur Bestimmungeiniger Eigen schaftendes Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente"Phys.48 (1928)73.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn: " Inhomogeneous Electron Gas" Phys. Rev. B 136 (1969)864.
- [12] P.Hohenberg,W.Kohn,Phys.Rev.B136,864(1964).
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [14] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, New York).

- [15] R. M. Dreizler, J. da Provincia, *Density Functional Methods in Physics*, (Plenum, New-York) (1985).
- [16] A.Rouabhia, Thèse de Magister. Université des Sciences et de la Technologie d’Oran-Mohamed Boudiaf, (2010).
- [17]  
R.M.DreizlerandJ.daProvincia,*DensityFunctionalMethodsInPhysics*,(1985),(Plenum,NewYork).
- [18]A.D.Becke,*Phys.Rev.A*38,3098(1988).
- [19]S.H.Vosko,L.WilkandM.Nussair,*Can.J.Phys.*58,1200(1980).
- [20] E.P.Wigner,*Trans.R.FaradaySoc.*,34,678(1938).
- [21] J.P.PerdewandA.Zunger,*Phys.Rev.B*23,5048(1981).
- [22] D.M.Ceperley,B.J.Alder,*Phys.Rev.Lett.* 45, 566 (1980).
- [23] J.P.Perdew, J.A.Chervay, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh, et C.Fiolhias, *Phys. Rev. B*46 6671(1992).
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, “AnAugmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties“(KarlheinzSchwarz,Techn.UniversitätWien,Austria),2001. ISBN3-9501031-1-2.
- [25] O.K.Andersen,“Linearmethodsinbandtheory”*Phys.Rev.B*12(1975)3060.
- [26] Slater,J.C.,Wave functions in a periodic potential. *Physical review*,1937. **51**(10): p.846.
- [27] 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.
- [28] D.J.Singh,*Phys.Rev.B*44,7451(1991).
- [29] S.Goedecker,K.Maschke,*Phys.Rev.B*42,8858(1990)
- [30] BENDAIF, S., Etude des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermiques des alliages quaternaires, 2015, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR–ANNABA.
- [31] Blaha, P., et al, An augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties, WIEN2 K, 2008, Austria Vienna.

# **CHAPITRE III :**

## Résultats et discussions

### III. CHAPITRE III : Résultats et discussions

#### III.1 Introduction

À 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. Et pour cela, la simulation joue un rôle très important dans les études des propriétés des matériaux, son 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. Parmi ces méthodes de simulation, on a utilisé la méthode FPLAPW[1,2,3] implémentée dans le code Wien2k[4]. Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des alliages half-Heusler de type IrCrZ (Z=Ge,Sb).

#### III.2 Détail de calcul

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) tel que développé par (Perdew, Burk et Ernzerhof) [5,6].

Les fonctions de base, les densités électroniques, ainsi que les potentiels sont développés en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. Le paramètre  $R_{MT} \cdot K_{max}$  est choisi égale à **8**, où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et  $K_{max}$  le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin. D'autres valeurs de paramètres sont  $G_{max} = 12 \text{ au}^{-1}$ , et l'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est basée sur  $-6.0 R_y$ . Tableau III.1 montre les rayons des sphères RMT des différents atomes pris en considération durant les calculs par le code WIEN2k. L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec  $12 \times 12 \times 12$  k-points.

Atome	Ir	Cr	Ge	Sb
$R_{MT}(\text{au})$	<b>2.30</b>	<b>2.28</b>	<b>2.15</b>	<b>2.20</b>

**Tableau III.1:** Valeurs des RMT pour les différents atomes Ir , Cr , Ge , Sb

La configuration électronique de chaque élément du composé **IrCrGe** et **IrCrSb** est :

Atome	Ir	Cr	Ge	Sb
Etat de valence	$5d^76s^2$	$3d^54s^1$	$4s^24p^2$	$5s^25p^3$

Tableau III.2: Etat de valence pour chaque atome

### III.3 Propriétés structurales

Dans un calcul de premiers principes (ab-initio), l'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental, qui vers la suite vont nous permettre de connaître d'autres propriétés physiques importantes. Les alliages demi Heusler ont une structure chimique XYZ avec la stœchiométrie de 1 :1:1, où X, et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. Ces composés cristallisent dans la structure cristalline de CuMnAl ( $C1_b$ ) avec le groupe d'espace  $216(F43m)$ . Les alliages demi Heusler IrCrZ (Z=Ge et Sb) peuvent avoir trois types différents de structures comme les montrent dans le Tableau III.3. Ces types sont les suivants:

	4a(0,0,0)	4b(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)
Type(A)	Ir	Cr	Z
Type(B)	Cr	Z	Ir
Type(C)	Z	Ir	Cr

Tableau III.3: Différents types de la structure pour les composés IrCrZ(Z=Ge,Sb).

Les différents types de structure étudiée:

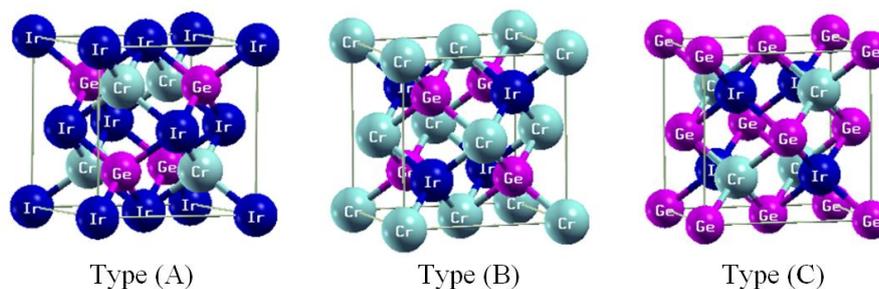


Figure III.1: Différents types de structure pour le composé IrCrGe.

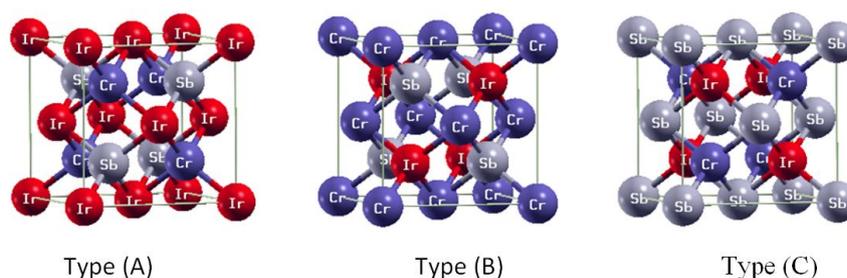


Figure III.2 : Différents types de structure pour le composé IrCrSb.

Afin d'obtenir la structure de l'état fondamental de notre alliage et l'état magnétique favorable, nous avons effectué des calculs d'énergie totale en fonction du volume pour les trois différents types de structures possibles pour la phase ferromagnétique(FM). La structure de l'alliage demi-Heusler a été optimisée en calculant l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan[7]:

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

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.

Les résultats obtenus pour la valeur du paramètre de réseau, les valeurs du module de compressibilité et valeurs de l'énergie totale, et sa dérivée première de deux composées sont donnés dans le tableau III.4, comparées aux valeurs expérimentales et théoriques a réf[8]. Et les courbes  $E(V)$  sont représentées dans la figure III.3 et la figure III.4.

Composés	$a(A^\circ)$	$B(GPa)$	$B'$	$E_0(Ry)$
IrCrGe	5.85	162.8213	4.8931	-42340.2549
	5.7168 <sup>a</sup>	204.6144 <sup>a</sup>	5.5524 <sup>a</sup>	
IrCrSb	6.1081	145.4330	5.3397	-50785.330
	5.9961 <sup>a</sup>	210.1183 <sup>a</sup>	1.3758 <sup>a</sup>	

Tableau III.4 : Propriétés structurales des composés IrCrGe et IrCrSb obtenues à l'aide de l'approximation GGA.

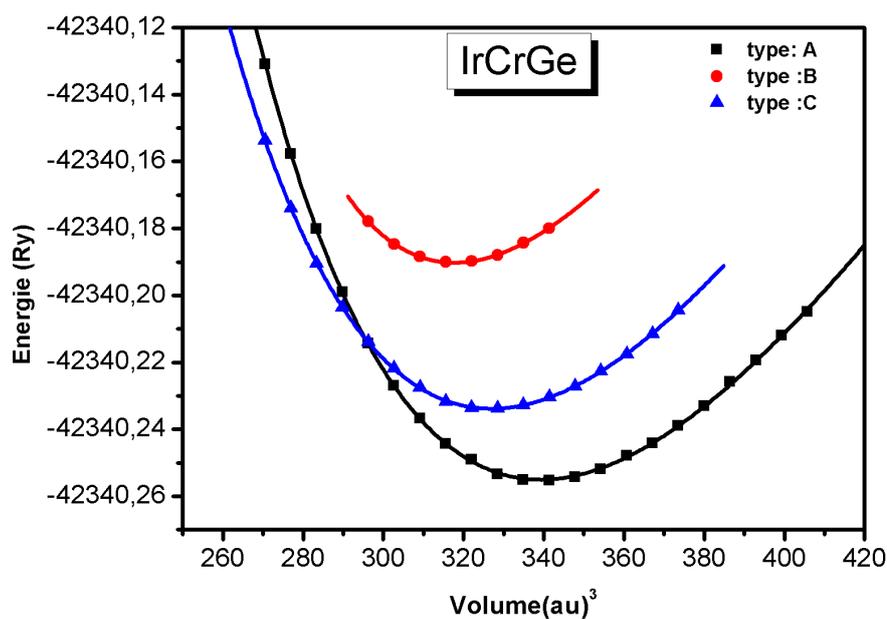


Figure III.3 : optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour le composé IrCrGe.

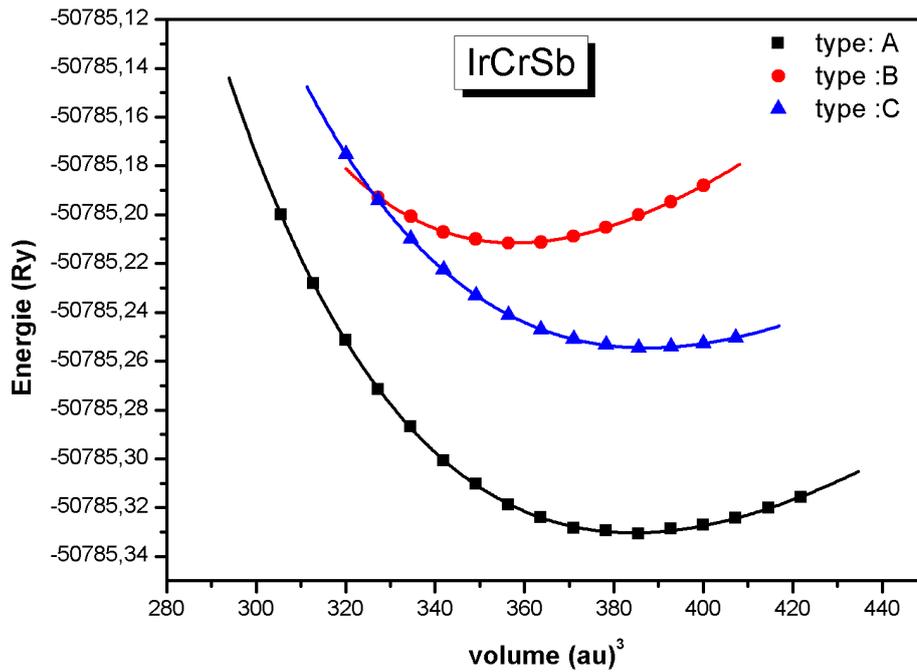


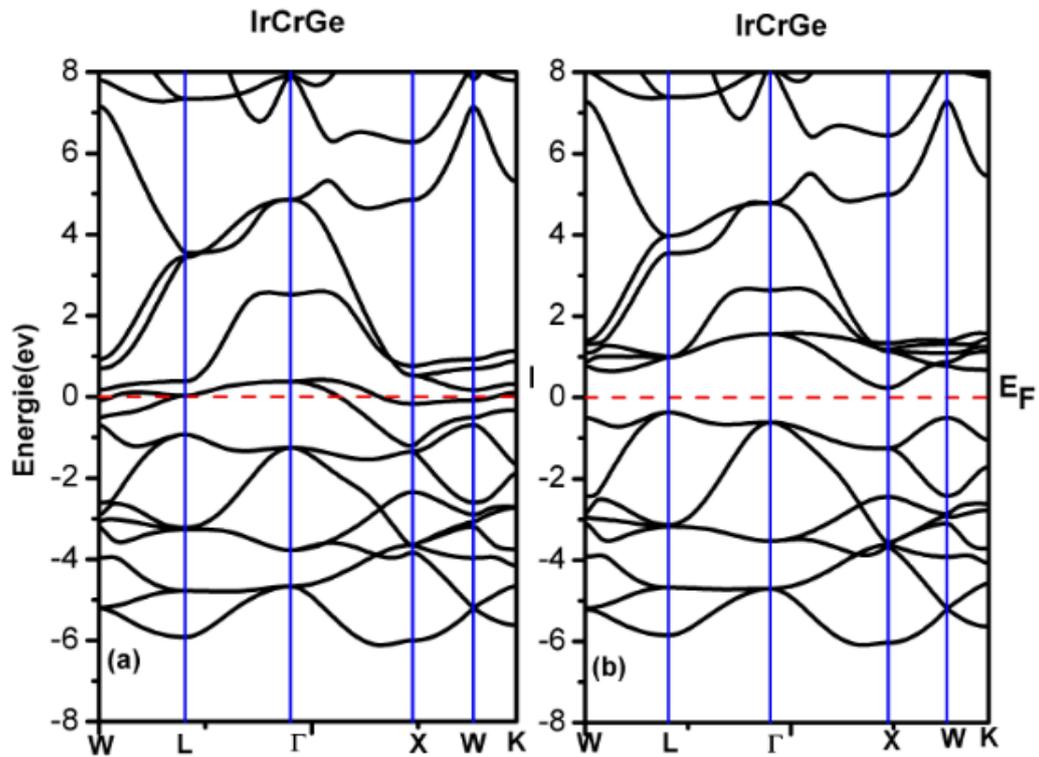
Figure III.4 : optimisation de l'énergie totale en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA pour le composé **IrCrSb**.

D'après les figures III.3 et III.4 nous observons que nos composés sont plus stables dans la phase ferromagnétique de **type A** parce que l'énergie correspondante est la plus basse.

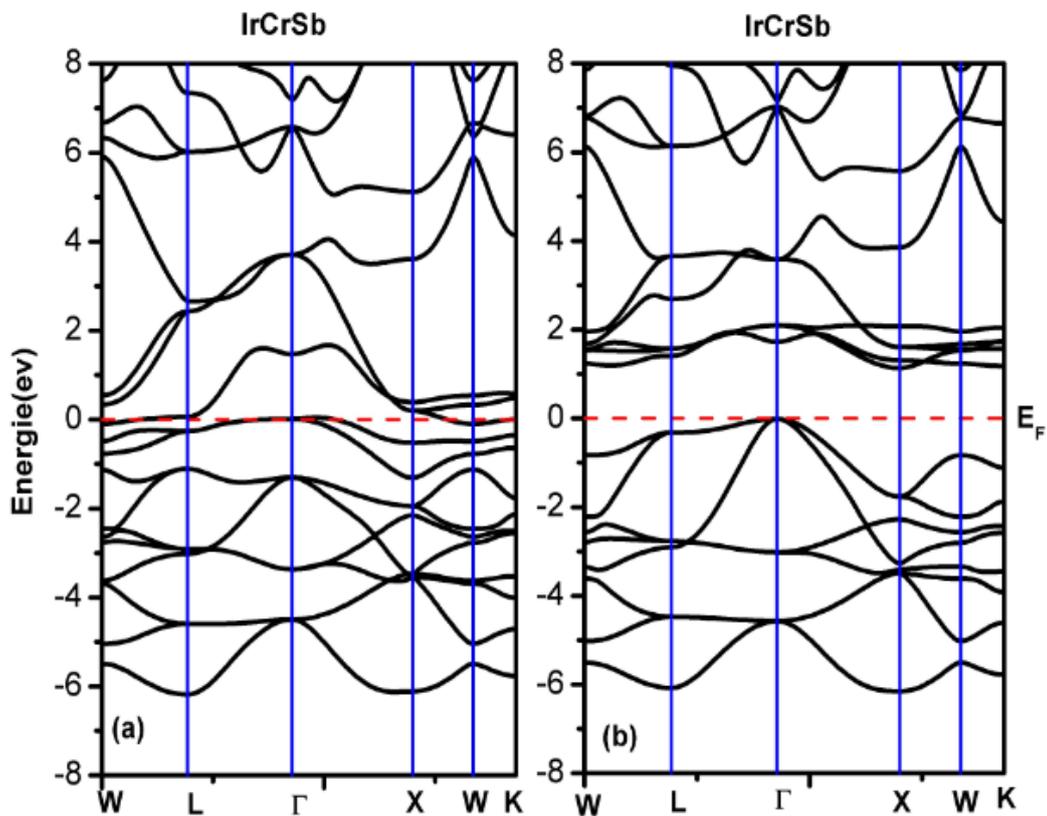
## III.4 Propriétés électroniques

### III.4.1 Structure de bande

La relation de dispersion  $E(k)$  présente une propriété très importante dans le cas des matériaux solides. Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (le gap d'énergie) qui représente la différence entre les valeurs des énergies de la bande de valence supérieure et la bande de conduction inférieure, car cela peut donner une idée sur les utilisations potentielles pour des applications de différents dispositifs. En utilisant la méthode FP-LAPW, nous avons calculé la structure des bandes électroniques figure III.5 et figure III.6 de nos composés suivants les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin.



**Figure III.5:** La structure de bande électronique pour les électrons : (a) les spins majoritaires (up) et (b) les spins minoritaires (down) du composé IrCrGe.



**Figure III.6:** La structure de bande électronique pour les électrons : (a) les spins majoritaires (up) et (b) les spins minoritaires (down) du composé IrCrSb.

D'après les Figures III.5(a) et III.6(a) nous constatons un chevauchement au niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour les spins majoritaires, qui présentent un comportement métallique (c-à-dire que le gap est nul). D'autre part, les composés IrCrGe et IrCrSb possèdent un caractère semi-conducteur dans la direction des spins minoritaires Figure III.5(b) et Figure III.6(b) où le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne coïncident pas en même point de symétrie, ce qui signifie qu'il a un gap indirect dans la direction des spins minoritaires autour du niveau de Fermi (voir tableau III.5). Par conséquent, les composés demi Heusler IrCrZ (Z= Ge, Sb) présentent un caractère ferromagnétique demi-métallique (HMF).

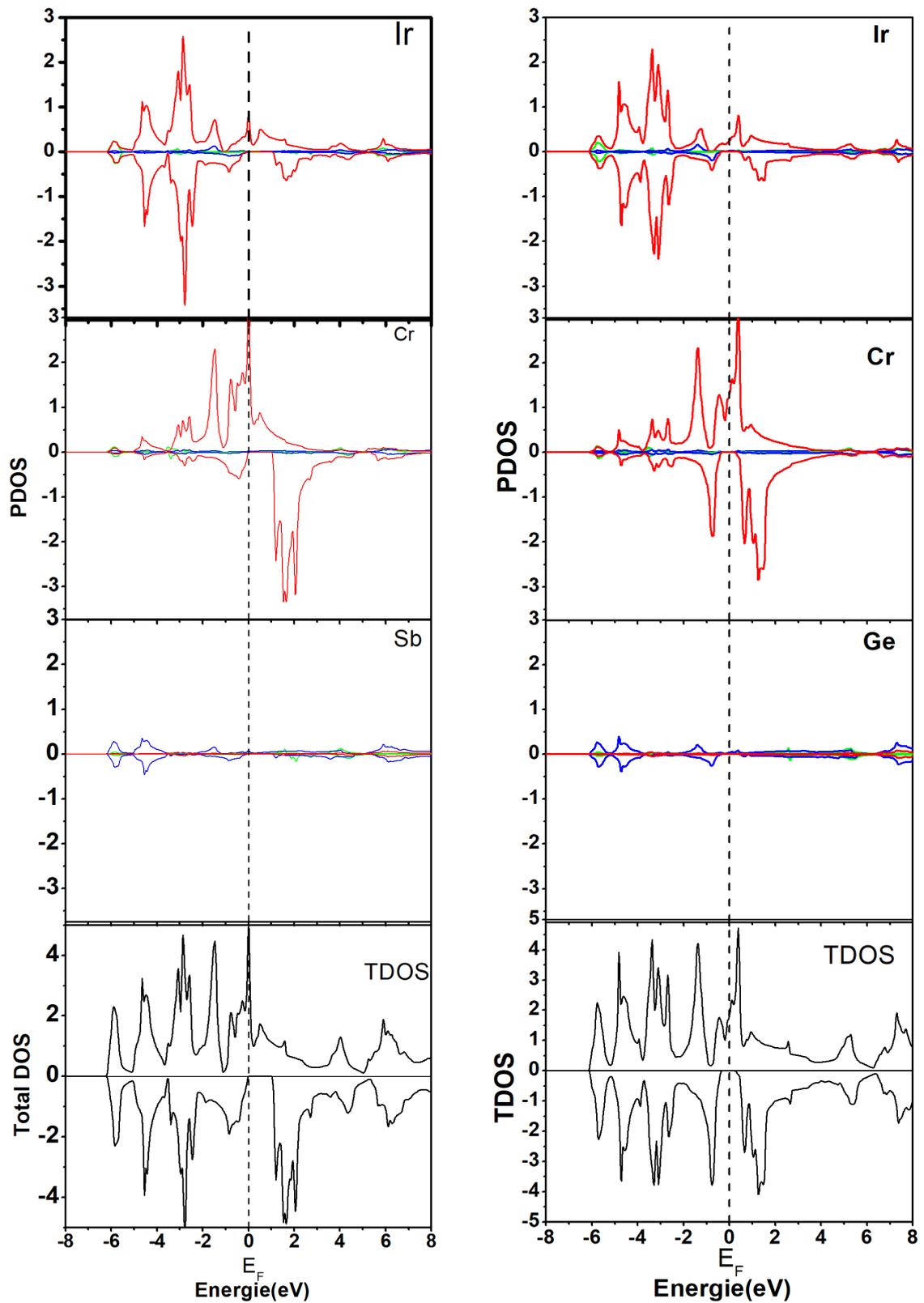
<b>Composés</b>	<b><math>E_{Gap}(ev)</math></b>	<b>Bande de transition</b>
<b>IrCrGe</b>	0.60	L→X
<b>IrCrSb</b>	1.14	Γ→X
	0.87 <sup>a</sup>	

**Tableau III.5 :** Valeurs des énergies de gap  $E_g$  et les bandes de transitions des composés demi Heusler IrCrZ (Z=Ge , Sb).

### III.4.2 Densité d'états

Dans une tentative d'analyser la structure de bande et de mieux comprendre les propriétés électroniques des composés étudiés, nous avons tracé les densités d'états partielles (PDOS) et la densité d'état totale (TDOS) Figure III.7, en spin majoritaire et minoritaire. Nous avons remarqué à partir du TDOS une antisymétrie autour du niveau de Fermi ( $E_F$ ) pour les deux figures qui confirme que nos matériaux sont ferromagnétiques.

De plus la partie entre (-6ev et 7ev) pour les spin majoritaires et minoritaires montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de l'orbitale **d** du **Ir** et **Cr** pour les deux matériaux et une intensité faible dominée principalement par la contribution de l'orbitale **p** du **Z** (Z=Ge,Sb).



**Figure III.7** : les densités d'états partielles (PDOS) pour les deux matériaux IrCrSb et IrCrGe. Couleur rouge les orbitales d up et down, couleur bleu les orbitales p up et down, couleur verte les orbitales s up et down.

### III.5 Propriétés magnétiques

Les moments magnétiques total  $M_{Tot}$ , interstitiel  $M_{int}$  et atomiques des composés demi Heusler IrCrZ (Z= Ge , Sb) ont été calculés en utilisant l'approximation GGA , les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.5

Composé (XYZ)	$M_{total}(\mu B)$	$M_{Ir}(\mu B)$	$M_{Cr}(\mu B)$	$M_Z(\mu B)$	$M_{int}(\mu B)$	P(%)
IrCrGe	1.0001	-0.1251	1.1775	-0.0403	-0.0118	100
	0.00 <sup>a</sup>					
IrCrSb	2.0002	-0.2058	2.2512	-0.0510	0.0059	100
	2.00 <sup>a</sup>					

**Tableau III.6 :** Moments magnétiques total et partiels en ( $\mu B$ ) du composé demi-Heusler IrCrZ (Z= Ge, Sb).

On note que le moment magnétique totale est égal à 1  $\mu B$  pour l'alliage IrCrGe et 2 $\mu B$  pour l'alliage IrCrSb, satisfaisant la règle de **Slater-Pauling** [9,10]

$$M_t = Z_t - 18$$

$Z_t$  est le nombre totale des électrons de valence :

Pour l'alliage **IrCrGe** :  $Z_t = 19$

Donc :  $M_t = 19 - 18 = 1 \mu B$

et pour l'alliage **IrCrSb** :  $Z_t = 20$

Donc :  $M_t = 20 - 18 = 2 \mu B$

Par conséquent, ces composés sont des matériaux demi-métalliques et obéit à la règle (Slater–Pauling). La contribution de chaque atome nous donne le phénomène magnétique. Nous observons que la contribution de l'élément **Cr** est très important, une contribution faible pour l'élément **Ir**, nous constatons aussi que les deux éléments **Ge** et **Sb** possédant des moments magnétiques négligeables.

#### III.5.1 polarisation de spin

La polarisation de spin électronique du composé étudié est calculée en utilisant la relation suivante:

$$P(E_F) = \frac{n\uparrow(E_F) - n\downarrow(E_F)}{n\uparrow(E_F) + n\downarrow(E_F)}$$

Avec  $n^{\uparrow}(E_F)$  et  $n^{\downarrow}(E_F)$  sont les densités d'états majoritaires (up) et minoritaires (down) dépendant du spin au niveau de Fermi  $E_F$ . On remarque à partir des résultats listés dans le Tableau III.5 que la polarisation de spin de composé IrCrSb égale à 100% , et de composé IrCrGe égale à 100%. Ces résultats ainsi que celui du moment magnétique total confirment le caractère demi-métallique de nos composés.

### III.6 Référence

- [1] O.K.Andersen,Phys.Rev.B, 12,3060(1975).
- [2] K.Schwarz,P.Blaha,Lecturenoteschemistry,67,139(1996).
- [3] S.H.Wei,H.Krakaner,andM. Weinert,Phys.Rev.B,32,7792(1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnickaand J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (KarlheinzSchwarz,Techn.UniversitatWienna,Austria),ISBN3-9501031-1-2.(2001).
- [5] Perdew, J., K. Burke, and M. Ernzerhof, Perdew, burke, and ernzerhof reply. Physical reviewletters,80(4):p.891 (1998).
- [6] Zhao, Y., N.E. Schultz, and D.G. Truhlar, Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and non metallic compounds, kinetics, and non covalent interactions, AIP (2005).
- [7] Feng, Y., et al., The effect of disorder on electronic and magnetic properties of quaternary Heusler alloy CoFeMnSi with LiMgPbSb-type structure. Journal of Magnetism and MagneticMaterials,2015. **378** :p. 7-15.
- [8] Marzieh,B., Mohmod,M., Mohammad,R., Saeed,D., journal of physics and chemistry of solids 92., p.85-93 (2016).
- [9] Slater,J.,JC Slater,Phys.Rev. 49,537 Phys. Rev.,1936. **49**:p.537 (1936)
- [10] Pauling,L.,L.Pauling,Phys. Rev.54,899.Phys.Rev.,1938.**54**: p.899 (1938).

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale

Nous avons appliqué la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) avec l'approche GGA pour étudier les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, électroniques, et magnétiques des composés demi-Heusler IrCrZ (Z = Ge, Sb). Dans le but d'identifier les qualités de ce matériau qui peuvent nous informer sur la possibilité d'être un bon candidat pour les applications spintroniques.

D'après notre calcul, les résultats obtenus sont comme suit:

### ✓ **Les propriétés structurales :**

L'étape la plus importante est de déterminer les propriétés structurales d'un système donné dans son état fondamental. L'alliages demi Heusler IrCrZ (Z = Ge, Sb) peut avoir trois types différents de structures.

D'après le cas calculs les composés IrCrGe et IrCrSb sont stables dans la phase ferromagnétique type A , ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre correspondants tels que la constante du réseaux, le volume  $V_0$ , le module de compressibilité B et sa première dérivé  $B'$ .

### ✓ **Les propriétés électroniques et magnétiques**

D'après le calcul de la structure de bande électronique et de la densité d'état totale polarisée en spin (DOS), nous avons constaté la présence du gap indirect dans le spin minoritaire des composés IrCrGe et IrCrSb. De plus, d'après les propriétés magnétiques, nous avons calculé les moments magnétiques totaux des IrCrGe et IrCrSb ainsi que le moment magnétique de chaque atome. On peut dire que la présence de **Cr** pour les deux matériaux fait augmenter le moment magnétique total, la polarisation de spin est 100% pour le composé IrCrSb et 100% pour le composé IrCrGe en plus, la règle de Slater-Pauling  $M_t = 20 - 18 = 2\mu_B$  pour le composé IrCrSb et  $M_t = 19 - 18 = 1\mu_B$  pour le composé IrCrGe est vérifiée. Toutes ces propriétés permettent de dire que l'alliage a un caractère demi-métallique.

## Abstract :

The aim of this work is the study of the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of the half-Heusler alloys IrCrSb and IrCrGe in the Clb 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 has a half-metallic behavior. The calculated total magnetic moment is satisfying the rule of Slater Pauling with  $M_t = Z_t - 18$

## Résumé :

Le but de ce travail est l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler IrCrSb et IrCrGe dans la structure Clb, 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 les composés ont un comportement demi-métallique. Le moment magnétique total calculé est satisfaisant à la règle de Slater Pauling avec  $M_t = Z_t - 18$ . 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 الإنشائية والإلكترونية والمغناطيسية والكهروحرارية لنصف سبائك هسلر IrCrSb و IrCrGe في بنية Clb ، باستخدام حساب ab initio في إطار طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). حسبنا هذه الخصائص في تقريب التدرج العام (GGA). المعلومات 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. إن إجمالي العزم المغناطيسي المحسوب يرضي قاعدة بولنج سليتر مع  $M_t = Z_t - 18$ . النتائج التي تم الحصول عليها لهذه الكميات تجعل هذه المركبات مرشحة مثيرة للاهتمام للمواد المستخدمة في أجهزة spintronic