

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Sciences.

RESUME DE THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique des matériaux.

Présentée et soutenue publiquement
le Hichem Boulebdà.

NOM et Prénom
Boulebdà Hichem

THEME

Etude ab-initio des propriétés physiques des nouveaux matériaux ternaires et quaternaires

JURY :

Monsieur	Ben makhlouf Abdennour	Président du jury	MCA	Univ-Lagh
Monsieur	Benyelloul Kamel	Examineur	Professeur	CDER/URAER
Monsieur	Gueddouch Ahmed	Examineur	MCA	Univ-Lagh
Monsieur	Boutaïba Farouk	Examineur	Professeur	Univ-USTO
Monsieur	Halit Mohamed	Rapporteur	Professeur	Univ-Lagh
Monsieur	Bourourou Yahia	Co-Rapporteur	MCA	Univ-Lagh

REMERCIEMENT

Avant tout, je remercie ALLAH qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Je remercie mon encadreur Monsieur HALIT MOHAMED professeur à l'université de Laghouat, et Co - encadreur Monsieur BOURROUOU Yahia, Maitres de conférence à l'université de Laghouat pour m'avoir proposé un sujet de mémoire, ainsi que pour leur dirigé et suivi ce travail.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur BEN MAKHLOUF Abdelnour enseignant à l'université de Laghouat, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette these. Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur GHEDDOUH Ahmed et BOUTAIBA Farouk enseignant à l'Université de Laghouat et Ghardaia, d'avoir acceptés d'être examinateurs de ce travail.

Je remercie également tous mes collègues et mes amis pour leur soutien, leur présence, et leur encouragement.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

DÉDICACE

Je dédie ce modeste travail

A toute ma famille,

A tous mes amis,

A tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

BOULEBDA HICHEM

Table des matières

Remerciement.....	A
Dédicace.....	B
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	IX
Introduction générale.....	1

Chapitre I

Le magnétisme et les alliages d'Heusler

I.1 Introduction.....	7
I.2 L'historique du magnétisme.....	7
I.3 L'origine du magnétisme.....	8
I.4 Température Curie et Température de Néel.	8
I.4.1 La température de curie	10
I.4.2 La température de Néel.....	10
I.5 Les différentes formes du magnétisme.....	10
I.5.1 Diamagnétisme.....	10
I.5.2 Paramagnétisme	11
I.5.3 Ferromagnétisme	11
I.5.4 Antiferromagnétisme	11
I.5.5 Ferrimagnétisme	12
I.6 Les domaines magnétiques.....	12
I.7. Généralités sur les alliages Heusler	13
I.7.1 Alliage Heusler	13
I.7.2 Alliages demi-Heusler	14

I.7.3 Full Heusler régulière	15
I.7.4 Alliages inverse-Heusler	16
I.7.5 Alliages quaternaire-Heusler	16
I.7.6 La distorsion tétragonale des Composés de Heusler.....	17
I.8 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt.....	19
I.8.1 Gap direct	21
I.8.2 Gap indirect	21
I.9 Matériaux Heusler demi-métalliques Ferromagnétiques :.....	21
I.9.1 Classification des demi-métalliques :	22
I.10 La règle de Slater-Pauling (SP).....	22
I.11 Intérêts et applications des alliages Heusler :	23
I.12 La Thermoélectricité :	25
I.12.1 Introduction :	25
I.12.2 Principe Thermoelectrique :	26
I.12.3 Génération et refroidissement thermoélectrique :	29
I.12.4 Rendement et facteur de mérite :	29
I.12.5 L'optimisation des matériaux :	31

Chapitre II

Cadre théorique

II.1. Introduction	40
II.2 Equation de Schrödinger d'un cristal	40
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer	41
II.4 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock	42

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité.....	44
II.5.1 Le modèle de Thomas-Fermi.....	44
II.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	44
II.5.3 Les équations de Kohn-Sham.....	45
II.6 Approximation de la densité locale (LDA).....	46
II.7 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	46
II.8 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin.....	47
II.9 L'approximation mBJ	47
II.10 Paramètres de calcul.....	48
II.10.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k.....	48
II.10.2 L'énergie de coupure E _{CUT}	48
II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	49
II.12 Le code de calcul Wien2k.....	50

Chapitre III

Effets de la corrélation électronique sur la stabilité magnétique des alliages full Heusler Rh₂TMSn (TM=Cr, Mn et Fe)

III.1 Introduction.....	55
III.2 La structure cristalline des composés Rh ₂ TMSn (TM=Cr, Mn et Fe).....	55
III.3 Détails du calcul.....	56
III.4 Les propriétés structurales des composés Rh ₂ TMSn (TM=Cr, Mn et Fe).....	57
III.5 la stabilité structurale-chimique.....	62
III.6 Propriétés magnétiques	63
III.6.1 Le moment magnétique.....	63

III.6.2 Interactions d'échange	67
III.7 Le phonon et les propriétés électroniques.....	68

Chapitre IV

Propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermoélectrique des alliage quaternaire Heusler RhCoTMSn (TM=Cr, Mn et Fe)

IV. 1 Introduction.....	84
IV.2 Détails de calcule.....	84
IV.3 la stabilité structurale-chimique.....	84
IV.4 propriétés structurales.....	86
IV.5 Propriétés magnétiques	88
IV.5.1 Le moment magnétique.....	88
IV.6 Propriétés Phononiques.....	90
IV.7 Propriétés électroniques	92
IV.7.1 Structure de bande.....	92
IV.7.2 Densité d'état (DOS).....	94
IV.8 Les propriétés thermoélectriques	98

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 La magnétite Fe_3O_4	7
Figure I.2 Maquette d'une boussole chinoise indiquant le sud.....	8
Figure I.3 L'origine du magnétisme dans l'atome.....	9
Figure I.4 Confraternités magnétiques.....	11
Figure I.5 Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température	12
Figure I.6 Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi	13
Figure I.7 Structure cristalline de rempli-Heusler (a) et de demi-Heusler (b).....	14
Figure I.8 Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possibles des alliages Heusler..	14
Figure I.9 Structure cristalline d'Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.....	16
Figure I.10 Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.	16
Figure I.11 Structures de Heusler régulières (a) et une cellule (b) unitaire déformée tétraogonalement..	18
Figure I.12 Structures de inverses Heusler (a) et une cellule (b) unitaire déformée tétraogonalement.	18
Figure I.13 Illustration de l'origine de gap et l'hybridation des états d dans les matériaux à base de cobalt.	20
Figure I.14 Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux.	20
Figure I.15 Schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.....	21
Figure I.16 Diagrammes de bandes d'énergie des trois types des demi-métal type (a) et (b).	22
Figure I.17 Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages demi-Heusler (à gauche), et rempli-Heusler (à droite). les lignes discontinues représentent le comportement (SP).....	23
Figure I.18 schéma d'une MRAM.....	24
Figure I.21 Principe de l'effet Seebeck.....	26
Figure I.22 Effet Peltier si on fait passer un courant I à travers un conducteur a, à l'aide de fils b, une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a-b.	27

Figure I.23 Effet Thompson Absorption de chaleur et Dégagement de chaleur.	28
Figure I.24 Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques.	29
Figure I.25 Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante	32

Chapitre II

Figure II.1: potentiel « Muffin-Tin ».....	49
--	----

Chapitre III

Figure III.1 (a) structure cubique (b) structure tétragonale Arrangement ferromagnétique dans Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn et Fe),.....	55
Figure III.2 (a) cubique structure (b) tétragonal structure arrangement Antiferromagnétique de type I dans Rh_2TMSn ,	56
Figure III.3 arrangement Antiferromagnétique de type II dans le cubique- Rh_2TMSn	56
Figure III.4 Les énergies totales en fonction des volumes dans les trois phases magnétiques (FM, AFM-I et AFM-II) pour les composés cubiques- Rh_2TMSn en utilisant les deux approches GGA et GGA + U.....	59
Figure III.5 Les énergies totales en fonction des volumes dans les deux phases magnétiques (FM et AFM-I) pour les composés Rh_2TMSn en utilisant les deux approches GGA et GGA + U.	60
Figure III.6 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2CrSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U..	66
Figure III.7 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.	66
Figure III.8 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2FeSn dans la phase AFM-II, calculées par l'approche GGA+U.	67
Figure III.9 La courbe de dispersion des phonons pour Rh_2CrSn cubique dans l'état FM en utilisant GGA.....	69
Figure III.10 La courbe de dispersion des phonons pour le Rh_2MnSn tétragonal dans l'état FM utilisant GGA.....	69

Figure III.11 La courbe de dispersion des phonons pour Rh ₂ FeSn cubique dans l'état AFM II en utilisant GGA.....	70
Figure III.12 Les structures de bande GGA + U calculées pour la structure cubique, (a et b) pour la phase FM de Rh ₂ TMSn (TM=Cr,Mn) et (c) pour la phase AFM-II de Rh ₂ FeSn. (a et b) pour la phase FM de Rh ₂ TMSn (TM=Cr,Mn) et (c) pour la phase AFM-II de Rh ₂ FeSn.	72
Figure III.13 Les structures de bande GGA + U calculées dans la structure tétragonale, (a) pour la phase AFM-I de Rh ₂ CrSn et (b et c) pour les canaux spin-up et spin-dn, phase FM de Rh ₂ TMSn (TM=Mn et Fe).....	73
Figure III.14 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique-Rh ₂ CrSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.	75
Figure III.15 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique-Rh ₂ MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.	76
Figure III.16 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique-Rh ₂ FeSn dans la phase AFM-II, calculées par l'approche GGA+U.	77
Figure III.17 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal-Rh ₂ CrSn dans la phase AFM-I, calculées par l'approche GGA+U.	78
Figure III.18 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal-Rh ₂ MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.	79
Figure III.19 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal-Rh ₂ FeSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.....	80

Chapitre IV

Figure IV.1 Les énergies totales en fonction des volumes dans les deux phases magnétiques (FM et NM) des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoTMSn (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb) en utilisant l'approche GGA.....	85
Figure IV.2 Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) et (Z= Sn et Sb).	87
Figure IV.3 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoCrSn cubique dans l'état FM utilisant GGA.....	90
Figure IV.4 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoCrSb cubique dans l'état FM utilisant GGA.....	90

Figure IV.5 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoMnSn cubique dans l'état FM utilisant GGA.....	91
Figure IV.6 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoMnSb cubique dans l'état FM utilisant GGA.....	91
Figure IV.8 structure de bande calculée par LSDA mbj pour le composés RhCoCrSn.....	92
Figure IV.8 structure de bande calculée par LSDA mbj pour le composés RhCoCrSb.....	93
Figure IV.9 structure de bande calculée par LSDA mbj pour le composés RhCoMnSn.....	93
Figure IV.10 structure de bande calculée par LSDA mbj pour le composés RhCoMnSb.....	94
Figure IV.11 la densité d'état calculée avec LSDA-mbj pour le composés RhCoCrSn.....	96
Figure IV.12 la densité d'état calculée avec LSDA-mbj pour le composés RhCoCrSb.....	97
Figure IV.13 la densité d'état calculée par LSDA-mbj pour le composés RhCoMnSn.	98
Figure IV.14 la densité d'état calculée par LSDA-mbj pour le composés RhCoMnSb.	99
Figure IV.15 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoCrSn.....	101
Figure IV.16 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoCrSb.....	102
Figure IV.17 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoMnSn.....	103
Figure IV.18 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZTe) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoMnSb.....	104

Liste des Tableau

Chapitre I

Tableau I.1 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi- Heusler groupe d'espace N°216..	15
Tableau I.2 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages Full- Heusler groupe d'espace N° 225..	15
Tableau I.3 Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages quaternaire- Heusler groupe d'espace N° 216.	17

Chapitre III

Tableau 1 Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Rh, Cr, Mn, Fe et Sn.....	57
Tableau 2 Volume d'équilibre V_0 , module de masse B, sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les composés Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans la structure $L2_1$, comparés à d'autres résultats..	61
Tableau 3 Volume d'équilibre V_0 , module de masse B, sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les composés Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn, Fe) dans la structure tétragonale, comparés à d'autres résultats.	62
Tableau 4 Énergie cohésive (E_{coh}) et enthalpie de formation ΔH_f calculées par GGA+U, dans la phase magnétique la plus stable, pour la phase cubique et tétragonale..	63
Tableau 5 Moments magnétiques en (μ_B) de Rh_2TMSn (TM = Cr, Fe et Mn) dans la phase cubique, obtenus par GGA et GGA + U, comparés aux résultats expérimentaux et théoriques.	64
Tableau 6 Moments magnétiques en (μ_B) de Rh_2TMSn (TM = Cr, Fe et Mn) dans la phase tétragonale, obtenus par GGA et GGA + U, comparés aux résultats expérimentaux et théoriques.	65
Tableau 7 Les interactions d'échange J_1 et J_2 calculées, la température de Curie et Néel pour le composé Rh_2TMSn dans la phase cubique, obtenues à partir des calculs GGA + U calculs.....	68

Chapitre IV

Tableau IV.1 RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr.....	84
Tableau IV.2 Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) avec (Z= Sn et Sb) calculées par GGA.....	86
Tableau IV.3 Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B, sa dérivée B'et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés.....	87
Tableau IV.4 Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoCrZ (Z=Sn et Sb) obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.	89
Tableau IV.5 Le Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoMnZ (Z= Sn et Sb) obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.	89

La physique des matériaux est une science qui s'est avérée indispensable. Son but est de fournir une compréhension avisée des propriétés principales qui caractérisent les matériaux de l'échelle atomique vers l'échelle microscopique (macro vers micro). La recherche de nouveaux matériaux innovantes aux propriétés physiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle, et ce quels que soient les domaines d'applications considérés (matériaux émergents, micro-électronique, environnement biomatériaux, énergie etc.). Ces dernières années les chercheurs se sont orientés vers cette nouvelle discipline pour trouver des matériaux multicouches rapides, et non volatiles, qui combinent les avantages des matériaux magnétiques et des semi-conducteurs. Cette classe des matériaux qui hybride entre un conducteur et un semi-conducteur ou isolant est appelée des demi-métaux [1].

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation ... etc. C'est une méthode dite de premier principe. En effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [2].

La simulation aussi permet d'explorer diverses propriétés dans le domaine quantique telles que, les propriétés structurales, électroniques et même dynamiques de la matière loin de toute connaissance expérimentale a priori du système étudié. Les méthodes ab-initio ont actuellement la possibilité d'effectuer avec une grande précision des calculs pour différentes grandeurs, tels que l'élasticité, les spectres optiques, les fréquences de vibration du réseau etc.... même pour des systèmes très larges. Parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises pour calculer la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Les propriétés de ces alliages ayant un intérêt pour les applications spintroniques et nanoélectroniques qui attire l'attention des chercheurs pour développer des blocs des dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique.

Les alliages Heusler, qui sont le sujet de notre étude, appartiennent à l'une des catégories des nouveaux matériaux magnétiques les plus intéressantes et remontent à l'année 1903. Découverts par l'ingénieur minier allemand Fritz Heusler [1-3], en étudiant l'alliage Cu_2MnAl . Cette découverte est particulière du fait que les éléments simples qui constituent l'alliage ne sont pas eux même Ferromagnétique mais l'alliage des trois l'est ! En effet ce dernier présente une aimantation non nulle. Il a fallu attendre jusqu'en 1963 pour comprendre que c'est le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [4] sachant que ce dernier est lui-même de type antiferromagnétique. Ceci a été expliqué par le mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ainsi les propriétés magnétiques des alliages Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au Ferromagnétisme.

Les matériaux Ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) sont d'un grand intérêt en raison de leurs applications potentielles dans les dispositifs spintroniques. Dans ces composés, la structure de bande des spins majoritaires présente un caractère métallique tandis que la structure de bande de spin minoritaire présente un caractère semiconducteur, conduisant à une haute polarisation de spin au niveau de Fermi [1, 4, 5]. De nombreuses applications sont à prévoir de la part de Heusler composés. L'une des caractéristiques qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme initiale. Cette caractéristique, appelée mémoire à forme magnétique [6], a été beaucoup étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champ relativement faibles. Cette déformation entière de l'élément conduit à un changement de la résistance électrique. En 2010, Trudel et al. [7] ont résumé un article compilant la plupart des travaux concernant les alliages Full-Heusler à base de Co. Une autre propriété impressionnante est la propriété semi-métallique où on trouve un gap d'énergie au niveau de Fermi, le caractère isolant est présenté dans une sous-bande de spin, et le caractère métallique dans l'autre, conduisant à une polarisation de spin de 100%. Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers.

Ces composés ont été largement étudiés expérimentalement et théoriquement au cours de ces dernières années. La plupart de ces travaux ont été concentrés sur les composés Heusler à base de Cobalt (Co), tandis que les composés à base des métaux de transition $4d$ sont moins étudiés.

En fait, en 1976, James C. Suits [8], l'est en outre connu que plusieurs composés à base de Rh_2 cristallisent dans une variation tétragonale déformée du Heusler structure [9]. Plusieurs composés de Heusler tétragonaux présentent propriétés électroniques et magnétiques très prometteuses pour applications de couple de transfert de spin [10, 11]. Ce dernier a étudié les propriétés structurales de Rh_2MnZ ($Z = Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb$ et Sb) par les rayons X et l'analyse magnétique et il a constaté que Rh_2MnSn cristallise dans la structure $L2_1$, et présente un comportement ferromagnétique avec une température de Curie supérieures à la température ambiante et présentent de grand moment magnétique à basse température. M. Pugacheva et A. Jezierski (1995) [12] ont étudié la structure électronique et le moment magnétique de trois alliages Heusler, Rh_2MnX avec ($X = Ge, Sn$ et Pb) à l'aide de la méthode linéaire des orbitales de muffin tin (LMTO). Les résultats montrent que le moment magnétique total augmente avec l'augmentation du nombre atomique X. Dans les densités d'états (DOS), il existe un gap d'énergie entre les états s de l'atome X et les états p et d de Rh et Mn. Pour l'alliage $Rh_2(MnX)$ désordonné, le calcul montre que la distribution des atomes dans la cellule influence sur la structure et le comportement électronique ainsi que les moments magnétiques.

L'objectif de ce travail est la contribution scientifique par une étude théorique afin de déterminer les propriétés structurales, électroniques, magnétique et la stabilité dynamique des alliages Heusler ternaires Rh_2TMSn ($TM=Cr, Mn, Fe$) ainsi que les propriétés thermoélectriques pour les composés quaternaires $RhCoTMSn$ ($TM = Cr, Mn$ et Fe). La formule générale des composés quaternaires est $XX'YZ$ Ou X, X' et Y sont des métaux de transitions, et Z un élément de sp obtenu par la substitution de l'atome Rh par l'atome Co. Généralement les composés quaternaires cristallisent dans le type $LiMgPdSb$ avec les groupe d'espace $F-43m$. Notre calcul est effectué par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) avec les approches GGA et LDA. Les 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 spintronique commerciaux, en raison notamment de leurs hautes températures de Curie [13] .

- ❖ Le travail est divisé en quatre chapitres :
 - Le premier chapitre est une étude bibliographique sur le magnétisme et les alliages Heusler. Il présente également les principaux comportements magnétiques des matériaux Heusler et leurs applications avec des propriétés thermoélectriques.
 - Dans le deuxième chapitre nous exposerons la méthode qui utilise le formalisme de la DFT pour traiter le potentiel, c'est la méthode de tous électrons FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves: FP-LAPW).
 - Le troisième chapitre et quatrième chapitre nous présentons les résultats obtenus avec, des commentaires sur ses données. Finalement toutes les étapes de travail ont été conclues et justifiées par une conclusion générale.

Références

- [1] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical review letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [2] F. Heusler, "Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen," *Angewandte Chemie*, vol. 17, pp. 260-264, 1904.
- [3] A. Knowlton and O. Clifford, "The Heusler alloys," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 8, pp. 195-206, 1912.
- [4] G. Felcher, J. Cable, and M. Wilkinson, "The magnetic moment distribution in Cu_2MnAl ," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 24, pp. 1663-1665, 1963.
- [5] M. Katsnelson, V. Y. Irkhin, L. Chioncel, A. Lichtenstein, and R. A. de Groot, "Half-metallic ferromagnets: From band structure to many-body effects," *Reviews of Modern Physics*, vol. 80, p. 315, 2008.
- [6] C. G. F. Blum, S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, S. Ueda, K. Kobayashi, C. Felser, S. Wurmehl, and B. Büchner, "Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn_2NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements," *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 252501, 2011.
- [7] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 193001, 2010.
- [8] J. C. Suits, "New magnetic compounds with Heusler and Heusler-related structures," *Physical Review B*, vol. 14, p. 4131, 1976.
- [9] R. Pillay, A. Grover, P. Tandon, and P. Veillet, "NMR and Mössbauer effect studies in ferromagnetic Rh_2MnPb and Rh_2MnSb ," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 15, pp. 647-648, 1980.
- [10] B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, " Mn_3Ga , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 152504, 2007.

Introduction générale

- [11] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, "Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga : Experiments and first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 77, p. 054406, 2008.
 - [12] M. Pugacheva and A. Jezierski, "Dependence of the magnetic moment on the local atomic order in Rh_2MnX Heusler alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 151, pp. 202-206, 1995.
 - [13] H. Tuzcuoglu, "Corrélation entre les propriétés structurales et magnétiques des couches minces et nanostructures de Co_2FeAl ," Université Paris-Nord-Paris XIII, 2014.
-

Chapitre I

*Magnétisme
matériaux Heusler
et thermoélectricité*

I.1 Introduction

A l'état libre, nous disons qu'un atome est magnétique s'il a un moment magnétique permanent représenté par un vecteur de module constant. Toute substance matérielle est formée d'un ensemble d'atomes qui peuvent être soit magnétique, soit non magnétique. Dans le cas où les atomes sont magnétiques, la direction et parfois le module du moment magnétique peut dépendre de l'environnement particulier de chaque atome (nature et position des atomes voisins, température, champ magnétique appliqué). Nous présentons dans ce chapitre, les principaux comportements magnétiques des matériaux et Les alliages Heusler avec les propriétés thermoélectriques.

I.2 L'histoire du magnétisme

Depuis la nuit des temps, le magnétisme existe dans la nature sous différentes formes phénomènes macroscopiques et microscopiques. Dans l'antiquité, certains écrits grecs datant entre 800 et 600 ans avant le prophète Issa (Jésus) (Que la paix soit sur lui), proposent que la première personne qui aurait pris un aimant et joué avec celui-ci serait un enfant qui aurait placé cette roche mystérieuse qui s'appelle la magnétite Fe_3O_4 (Figure I.1), au bout d'un bâton pour ainsi attirer des objets métalliques. Cette découverte faite dans la région de Magnésie en Grèce, qui a donc donné le nom de magnétisme au phénomène.



Figure I.1 La magnétite Fe_3O_4

Les Chinois ont été aussi les premiers à trouver une utilité au magnétisme. En effet, en plaçant une cuillère à base de magnétite sur une surface liquide, on remarquait que cette dernière pointait toujours le sud (Figure I.2). Cependant On utilisa ce nouvel objet (cuillère et bol d'eau) et on lui donna le nom de «pointeur de sud» qui aboutit à la création de la boussole et qui sera ensuite récupérée puis diffusée en occident par les arabes. On retrouve aussi des traces de légendes à propos des effets magnétiques de la magnétite chez les Égyptiens dans l'Égypte antique d'un usage thérapeutique du magnétisme pour soigner des maux légers comme les petites migraines.



Figure I.2 Maquette d'une boussole chinoise indiquant le sud

Les premières études scientifiques du magnétisme commencent avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt. En 1269, il définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. L'Anglais William Gilbert (1540-1603) a été le premier à avoir fait une étude scientifique du magnétisme dont il exprima que la planète Terre est un gigantesque aimant. Puis le Français Charles Coulomb (1785) découvrit que la force d'attraction entre les aimants diminuait proportionnellement avec de la distance qui séparait les aimants et qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Au-delà, la compréhension du magnétisme prenait forme. Après le Danois Hans Christian Oersted (1777-1851) fait Une autre découverte très importante qui affirma que l'électricité et le magnétisme étaient intimement reliés. Et vers 1820, François Arago (1786-1853) découvrit le comportement magnétique d'une boucle de fil sur un morceau de fer et son collègue, André-Marie Ampère (1775-1836), suggéra que plusieurs boucles augmenteraient l'efficacité magnétique de la boucle de François Arago, et que cet électroaimant influence sur l'aiguille d'une boussole si on change le sens du courant. L'anglais, Michael Faraday (1791-1867) inventa le premier système permettant de créer un mouvement circulaire continu qui induit à la création du premier moteur électrique. En mars 1861, James Clerk Maxwell, un physicien écossais publia une série d'équations qui décrivent le comportement de l'électricité et le magnétisme. Elles sont aujourd'hui connues sous le nom « les équations de Maxwell ». Dans ses travaux, Maxwell a résumé seulement en quatre équations ce qui a été fait par d'autres chercheurs.

Par la suite, les inventions et les découvertes s'enchaînèrent spectaculairement et rapidement pour en arriver à l'utilisation aujourd'hui de l'électricité et du magnétisme.

I.3 L'origine du magnétisme

Le magnétisme d'un matériau est la conséquence du mouvement des électrons gravitant autour des noyaux des atomes, en effet un électron tournant sur un orbital est une charge électrique en

mouvement qui engendre un champ magnétique [1, 2], en plus l'électron tourne sur lui-même en rotation qui engendrera aussi un champ magnétique nommé le spin de l'électron (Figure I.3). Donc le mouvement orbital et de spin génère de dipôle magnétique, et ces derniers sont caractérisés par un moment magnétique et sont influencer par l'application d'un champ magnétique extérieure. L'unité de moment magnétique des atomes est le magnéton de Bohr (μ_B). Sachant que le moment magnétique orbital

$$\vec{m} = -\frac{1}{2} \frac{e}{m_e} \vec{l} \quad (\text{I.1})$$

l : nombre quantique orbital $l = 0, 1, 2, 3, \dots \text{etc}$.

m_e : masse de l'électron.

Le moment magnétique de spin est $m_s = \pm 1/2 \mu_B$. Donc le moment magnétique net de l'atome sera égal à la somme vectorielle des moments magnétiques orbitaux et de spins de tous les électrons gravitant autour du noyau de cet atome.

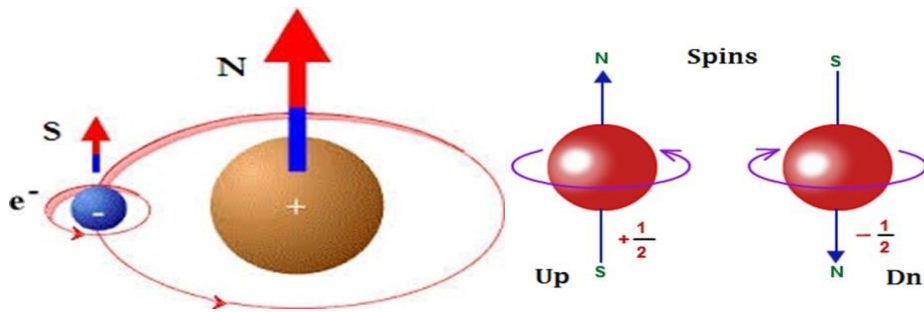


Figure I.3 L'origine du magnétisme dans l'atome

Toutefois si deux électrons de même couche ont des spins opposés, leur moment magnétique de spin est nul, donc ces deux électrons ne contribuent pas au moment magnétique totale de l'atome. Le moment magnétique résultant des électrons de toutes couches ou sous-couches électroniques remplies est aussi nul. Les électrons contribuent à la configuration magnétique des atomes qui subissent à des interactions entre eux. Deux types d'interactions plus connus sont: ferromagnétique où les deux moments magnétiques sont parallèles et l'interaction de l'antiferromagnétique où les deux moments sont antiparallèles. Ces configurations magnétiques peuvent être influencées par le champ magnétique extérieur $\vec{H}$ qui donne une explication très claire de l'induction magnétique $\vec{B}$. Cette induction

magnétique est la quantité de flux magnétique par unité de surface des matériaux qui est décrit par l'équation (1)

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} \quad (I.2)$$

Ou: χ_m : susceptibilité magnétique (sans unités) ; $\vec{B}$: Induction magnétique (T) ; $\vec{H}$: Champ magnétique (A/m) ; μ_0 : Perméabilité du vide (H/m)

I.4 Température Curie et Température de Néel

I.4.1 La température de curie

La température de Curie (ou point de Curie) [3] d'un matériau ferromagnétique ou ferrimagnétique est la température T_C à laquelle le matériau perd son aimantation permanente. Le matériau devient alors paramagnétique. Ce phénomène a été découvert par le physicien français Pierre Curie en 1895 L'aimantation permanente est causée par l'alignement des moments magnétiques. La susceptibilité magnétique au-dessus de la température de Curie peut alors être calculée à partir de la loi de Curie-Weiss, qui dérive de la loi de Curie. Par analogie, on parle également de température de Curie pour un matériau ferroélectrique. Elle désigne alors la température à laquelle le matériau perd sa polarisation permanente. Cette température est habituellement marquée par un maximum de la constante diélectrique.

I.4.2 La température de Néel

La température de Néel, ou point de Néel, est la température au-dessus de laquelle un matériau antiferromagnétique devient paramagnétique (l'énergie thermique est alors suffisante pour rompre l'ordre magnétique microscopique de la matière).

I.5 Les différentes formes du magnétisme

I.5.1. Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétiques sont des matériaux ne comportant pas de moments magnétiques en absence de champ magnétique appliqué. Lors de l'application d'un Champ externe $\vec{H}$ le phénomène diamagnétique apparaît et provoque l'induction du champ magnétique $\vec{B}$ existant à l'intérieur de ces substances et qui lui s'oppose car ce champ exciteur entraîne une déformation des orbitales électroniques, et le champ induit provient de cette déformation qui lui-même repousse les lignes du champ exciteur. La permittivité magnétique de ce type des matériaux $\mu \leq 1$ et on retrouve le caractère diamagnétique en particulier chez les gaz rares, et certains solides comme le Bismuth, Cuivre...etc.

N.B : Les Supraconducteurs sont des matériaux diamagnétiques parfaits qui réagissent en fonction de l'intensité du champ externe $\vec{H}$ et de la température, de même ils ont aussi une résistance électrique nulle comme le graphite pyrolytique [4], qui est un matériau fortement diamagnétique.

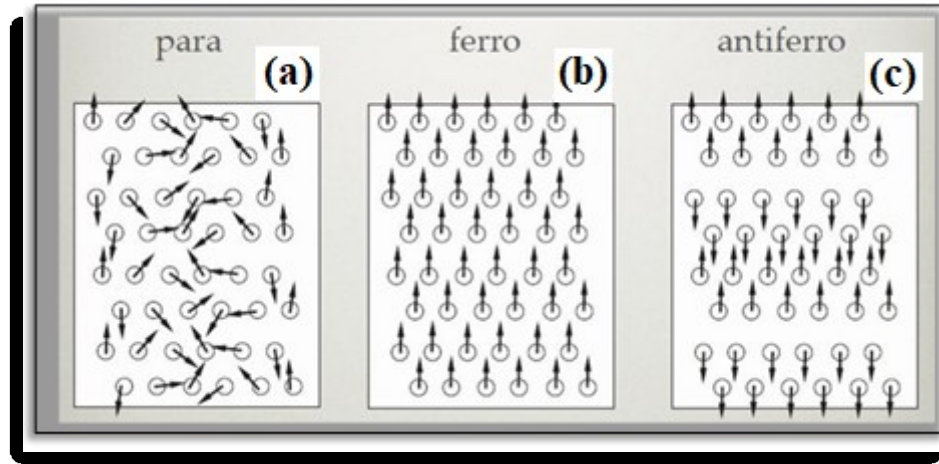


Figure I.4 Configurations magnétiques

I.5.2. Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui ne possèdent pas un moment magnétique spontané en absence de champ appliqué et entraînent un arrangement désordonné des moments magnétiques qui ne s'interagissent pas entre eux. Sous l'effet d'un champ magnétique externe $\vec{H}$, ils acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ (Figure I.4.a) et possèdent une permittivité magnétique relative $\mu \geq 1$. Nous avons à titre d'exemple: Aluminium, Baryum, Sodium...etc.

I.5.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques présentent une magnétisation spontanée importante même en absence de champ magnétique excitateur car les moments magnétiques s'alignent parallèlement de la même façon au sein des domaines magnétiques (Figures I.4.b et I.6). Dans ces substances la permittivité magnétique est élevée $\mu \gg 1$ et l'induction à l'intérieur dans ce type des matériaux est beaucoup plus élevée que le champ appliqué comme certains métaux tels que Fer, Nickel, Cobalt...etc. Si la température augmente les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une certaine température qui s'appelle la température de Curie (Figure I.5) qui atteint 747(K) pour le Co_2CrSi [5].

I.5.4. Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques (**figure I.4.c**) se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont égaux mais de sens opposé. Dans ce cas l'aimantation magnétique résultante est nulle.

Dans une même structure cristalline on peut avoir plusieurs configurations antiferromagnétiques. C'est le cas de la structure cubique du groupe d'espace N° 225 qui possède trois types de configuration antiferromagnétiques par maille élémentaire. Ces substances perdent leurs propriétés antiferromagnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques au-dessus d'une température critique qui s'appelle la température de Néel [6] qui atteint 350 (K) pour le Pt_2MnGa [7] (**Figure I.5**). Les alliages ErAs, Ru_2CrGe et l'oxyde NiO sont aussi des exemples des matériaux antiferromagnétiques.

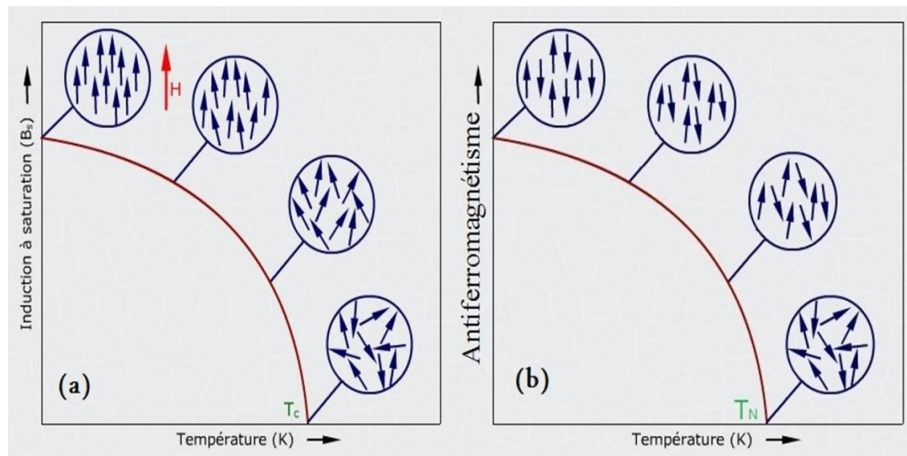


Figure I.5 Transition de configuration (a) ferromagnétique et (b) Antiferromagnétique vers paramagnétiques en fonction de la Température.

I.5.5. Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques également se décomposent en deux sous-réseaux comme les antiferromagnétiques où leurs moments magnétiques sont antiparallèles mais d'amplitudes différentes. L'aimantation magnétique résultante est non nulle. Ils possèdent une magnétisation spontanée même en absence de champ appliqué $\vec{H}$. Les ferrites comme la magnétite (Fe_3O_4) et $\text{NiO/Fe}_2\text{O}_3$ [8] sont des exemples de matériaux ferrimagnétiques.

I.6. Les domaines magnétiques

Dans un matériau ferromagnétique, l'orientation des moments magnétiques atomiques peut se produire spontanément même en absence du champ appliqué à condition que la température du matériau soit inférieure à la température de Curie [9].

La région du matériau où les moments magnétiques ont la même orientation est appelée un « domaine magnétique » ou « domaine de Weiss ». Lorsqu'on passe d'un domaine magnétique à un domaine voisin, les moments magnétiques changent progressivement l'orientation sur une courte distance. Cette interface où se produit cette transition d'orientation est appelée « paroi de Bloch » (voir **Figure I.6**). Si le matériau ferromagnétique subit un champ extérieur $\vec{H}$, les domaines dans l'orientation magnétique voisine du champ exciteur s'agrandissent et dépriment les domaines moins orientés et qui disparaissent progressivement quand l'intensité du champ exciteur augmente, jusqu'à qu'il atteigne une valeur supérieure qui s'appelle le champ de saturation, pour laquelle la substance sera constituée d'un seul domaine de Weiss dans l'induction magnétique aura la même orientation du champ exciteur.

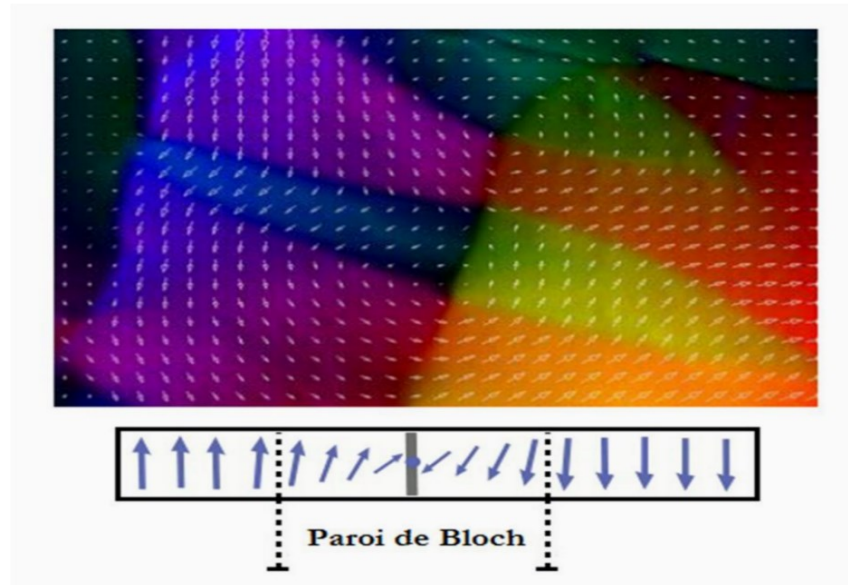


Figure I.6 : Image des domaines magnétiques faite par Microscopie Electronique par Transmission d'un échantillon ferromagnétique de Co_2MnSi [10].

I.7. Généralités sur les alliages Heusler

I.7.1. Alliage Heusleur

Les alliages Heusler sont des matériaux ternaires contenant deux éléments de métaux de transition et un élément (sp) du tableau périodique, qui sont classifiés en deux groupes : des alliages

Full-Heusler avec une formule chimique X_2YZ sous forme quatre cubes à faces centrées (CFC) interpénétrant en sous-réseaux, et des alliages Half-Heusler en formule chimique XYZ sous forme de trois cubiques à faces centrées [11] (voir **Figure I.7**). (**la figure I.8**) du tableau périodique représente les différentes possibilités pour former ces alliages Heusler. Beaucoup de matériaux de ce type ont été synthétisés expérimentalement pour donner des alliages Heusler quaternaires [12,13]. Par la suite nous présentons plus en détails la structure cristalline de ces matériaux.

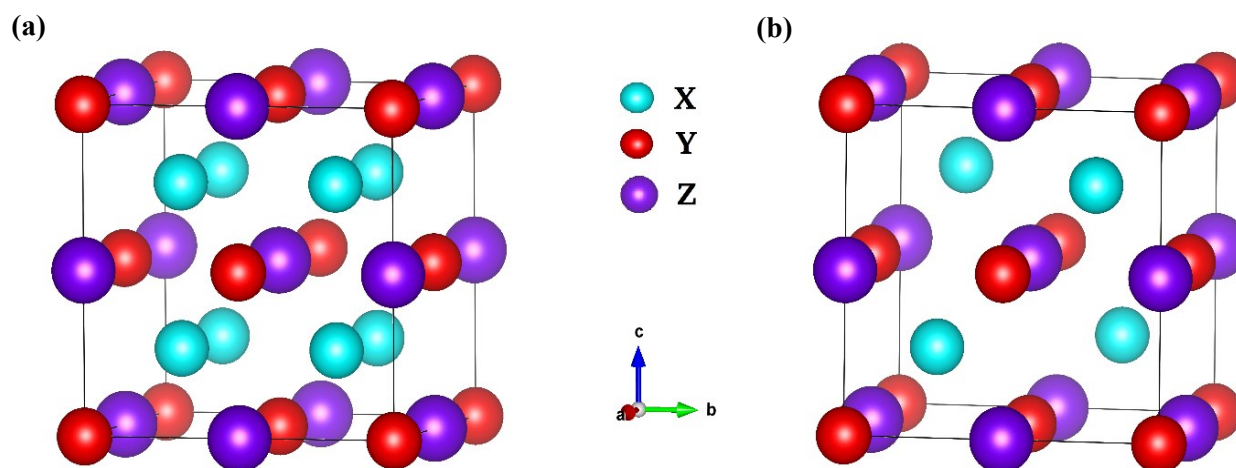


Figure I.7 Structure cristalline de Full-Heusler (a) et de Half-Heusler (b).

Figure I.8 Tableau périodique des éléments montrant la combinaison possible des alliages Heusler.

The periodic table is color-coded to show the possible combinations for Full Heusler (X_2YZ) and Half Heusler (XYZ) compounds. The legend indicates:

- X** (cyan): Transition metals (Sc to Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra).
- Y** (red): Transition metals (Sc to Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra).
- Z** (purple): Transition metals (Sc to Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra).

The periodic table is divided into two main sections: the top section for Full Heusler (X_2YZ) and the bottom section for Half Heusler (XYZ). The elements are color-coded according to the legend. The legend also indicates the possible combinations for Full Heusler (X_2YZ) and Half Heusler (XYZ) compounds.

Figure I.8 Tableau périodique des éléments montrant la combinaison possible des alliages Heusler.

I.7.2 Alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler de composition 1: 1: 1 cristallisent dans la phase cubique type-MgAgAs (C1b, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°216) [14] qui peuvent dériver de la structure tétraédrique type-ZnS en remplissant les sites octaédriques du réseau. Ces alliages sont connus par la formule chimique XYZ où (X et Y = métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z = non métal « anion ».) sous forme trois cubiques à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal avec des positions atomiques 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), and 4c (1/4, 1/4, 1/4) occupés par Z, X, Y respectivement, ex : (ScPtBi, CoVSn) [11,15] (voir figure I.7). Le **tableau I.1** résume les trois combinaisons inéquivalentes possibles de ce type de matériaux.

Tableau I.1 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Half- Heusler groupe d'espace N°216.

	X	Y	Z
<i>Type I</i>	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0 ,0 ,0)
<i>Type II</i>	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0 ,0)
<i>Type III</i>	4a (0 ,0 ,0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

I.7.3 Full Heusler régulier

Tableau I.2 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages Full- Heusler groupe d'espace N° 225.

	X	Y	Z
<i>Type I</i>	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4a (0 ,0 ,0)
<i>Type II</i>	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0 ,0)
<i>Type III</i>	4a (0 ,0 ,0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

Les alliages Heusler ou full-Heusler de type X_2YZ cristallisent dans le groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$ (N° 225) avec Cu_2MnAl (L2₁) comme prototype. Les atomes X occupent la position 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (1/2, 1/2, 1/2) et 4b (0,0, 0), respectivement. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux (CFC) interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les

plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende.

I.7.4 Alliages inverse-Heusler

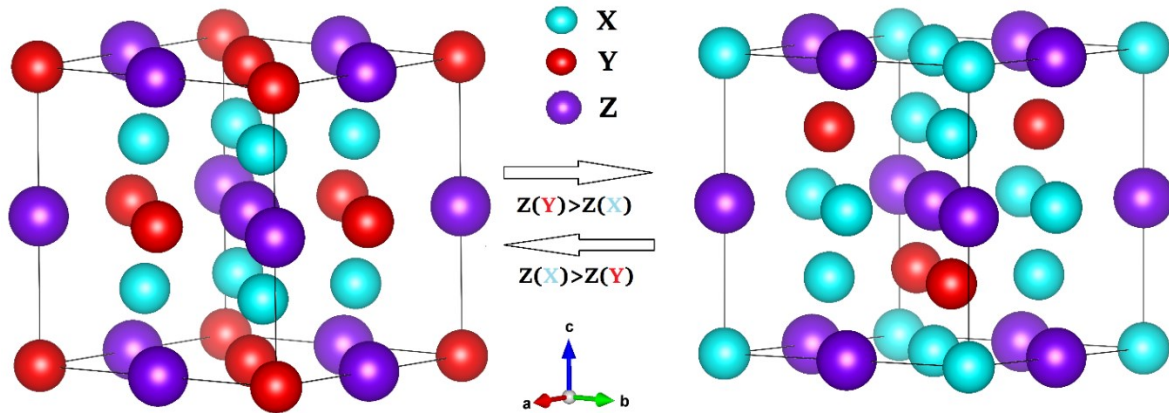


Figure I.9 Structure cristalline Inverse-Heusler et de Full-Heusler.

Les Alliages Full-Heusler sont basés sur un critère de stabilité des positions atomiques occupés par les éléments X et Y. dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est plus élevé que le numéro atomique de X c'est-à-dire $Z(Y) > Z(X)$ sur la même période, nous obtiendrons des alliages Inverse-Heusler de composition 2: 1: 1 qui cristallisent dans la phase cubique type-Hg₂CuTi (X, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°216). Cette structure est observée pour les matériaux à base de Mn₂ avec $Z(Y) > Z(Mn)$ par exemple (Mn₂CoSn) où le X occupe 4b (1/2, 1/2, 1/2), 4d (3/4, 3/4, 3/4) et les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement [16,17] (voir figures I.9) .

I.7.5 Alliages quaternaire-Heusler

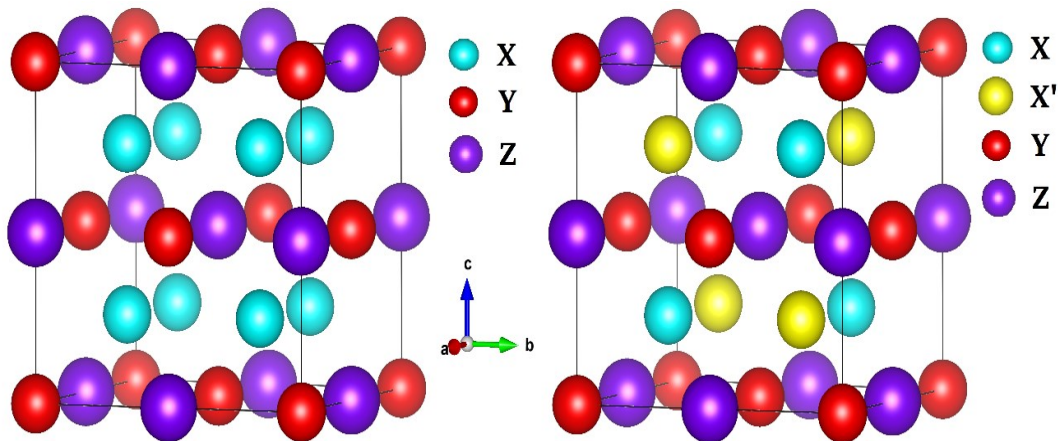


Figure I.10 Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de Full-Heusler.

Lorsque les alliages Heusler ternaires de composition $2 : 1 : 1$ où leurs éléments X seront partiellement substitués par X', génèrent d'autres alliages quaternaire-Heusler de formule chimique $XX'YZ$, qui cristallisent dans la phase cubique du type LiMgPdSn avec une composition $1:1:1:1$ (Y, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, N°216) [18]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques 4c ($1/4, 1/4, 1/4$), 4d ($3/4, 3/4, 3/4$), 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), 4a (0, 0, 0) respectivement [13] (voir figure I.10).

Tableau I.3 Les sites atomiques des combinaisons inéquivalentes des alliages quaternaire- Heusler groupe d'espace N° 216.

	X	X'	Y	Z
Type I	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)	4d ($3/4, 3/4, 3/4$)	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4a (0 ,0 ,0)
Type II	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4d ($3/4, 3/4, 3/4$)	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)	4a (0, 0 ,0)
Type III	4a (0 ,0 ,0)	4d ($3/4, 3/4, 3/4$)	4b ($1/2, 1/2, 1/2$)	4c ($1/4, 1/4, 1/4$)

I.7.6 La distorsion tétragonale des composés Heusler

D'autres structures liées à Heusler [19] sont les dérivés tétragonaux des phases mères cubiques, qui ont été largement traités dans le contexte des alliages à mémoire de forme magnétique. Rh_2YSn (Y = V, Cr, Fe ou Co) [20] et $Mn_{3-x}Ga$ [11,12]. Elle représentent un exemple plus important sur les Heusler qui sont étudiés à la déformation tétragonaux. La distorsion tétragonale était observée pour les composés de Mn_2YZ qui sont cristallisés dans la structure d'Heusler inverse. Dans cette structure, les atomes de Mn occupent deux sites différents de réseau, l'un tétragonale et l'autre à coordination octaédrique. Kübler a montré que l'atome de Mn sur le site octaédrique possède un état d'oxydation de +3 (Mn^{3+} , d 4) [16]. Selon la théorie du champ cristallin, les orbitales t_{2g} à triple dégénérescence et l'une des orbitales à double dégénérescence e_g sont occupées par un seul électron pour un seul ion de spin élevé d4 dans un environnement octaédrique. Cette configuration électronique n'est pas favorisée sur le plan énergétique et une énergie peut être gagnée par une distorsion de l'octaèdre. Un allongement et une compression sont possibles. Ces distorsions entraînent une diminution des niveaux d'énergie des orbitales occupées. Ce phénomène est souvent appelé distorsion de Jahn-Teller. Les rapports c/a pour les alliages Heusler indiquent généralement une distorsion qui est comparable ou supérieure à celle observée dans les spinelles tétragonales contenant les ions de Jahn-Teller Mn^{3+} et Cu^{2+} [21]. L'apparition de cette distorsion tétragonale est attribuée à une instabilité électronique de l'effet de la bande Jahn-Teller. Dans le type de bande à effet Jahn-Teller, les bandes dégénérées dans le système cubique ne le sont plus dans le système tétragonale, ce qui permet une repopulation des

électrons vers les bandes d'énergie inférieure. Contrairement à l'effet Jahn-Teller habituel, qui montre une scission des niveaux d'énergie, l'effet principal dans l'effet Jahn-Teller est une modification de la largeur des niveaux d'énergie - un rétrécissement des bandes dérivées d'orbitales qui se chevauchent dans la direction de l'élongation cristalline et l'élargissement des bandes qui se chevauchent dans la direction de la contraction. Par exemple, les orbitales à bande étroite 3d-eg sont dégénérées dans la structure cubique, mais dans la structure tétragonale, pour $c/a > 1$, la bande se rétrécira et la bande s'élargira respectivement en raison du chevauchement réduit de l'orbite [20]. Cela permet un transfert net d'électrons 3d vers la bande. La cellule unitaire cubique subit un allongement suivant l'axe c, dans le cas des composés Mn_2YZ . Par conséquent, similaires à la structure cubique de Heusler, deux types différents de structures sont connus pour la cellule tétragonale (voir **Figure I.11**). Comme le montre **la figure I.11**, une cellule tétragonale régulière (**figure I.11 (b)**) dérivée de la structure de type Cu_2MnAl (régulier structure de Heusler) et une cellule tétragonale inverse (**figure I.12 (b)**) dérivée de la structure de type $CuHg_2Ti$ (inverse Structure de Heusler). La symétrie de la structure tétragonale régulière est de $I4/mmm$ (groupe d'espace n° 139). Dans cette structure, les atomes X occupent la position de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4), les atomes Y et Z sont situés en 2b (0, 0, 1/2) et 2a (0, 0, 0), respectivement. Si $X = Y$, comme le montre Mn_3Ga , la symétrie devient (prototype Al_3Ti) [11] .

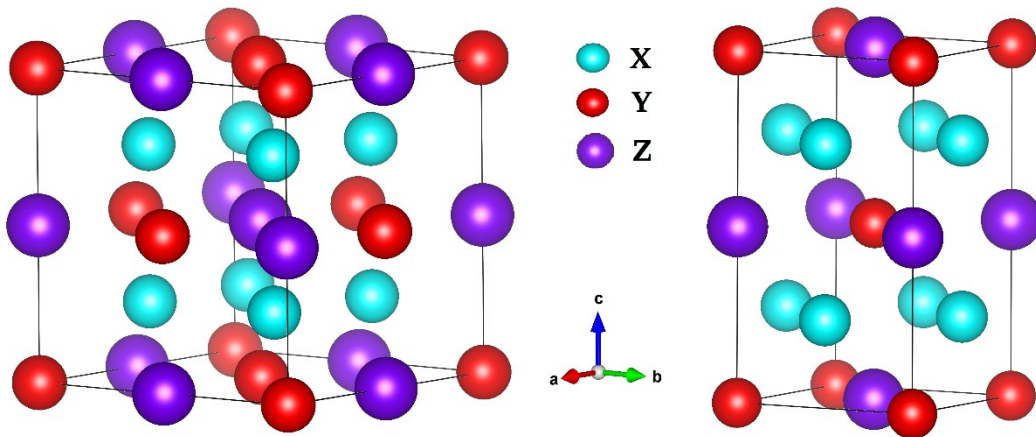


Figure I.11 Structures de Heusler régulières (a) et un cellule (b) unitaire déformée tétragonalement.

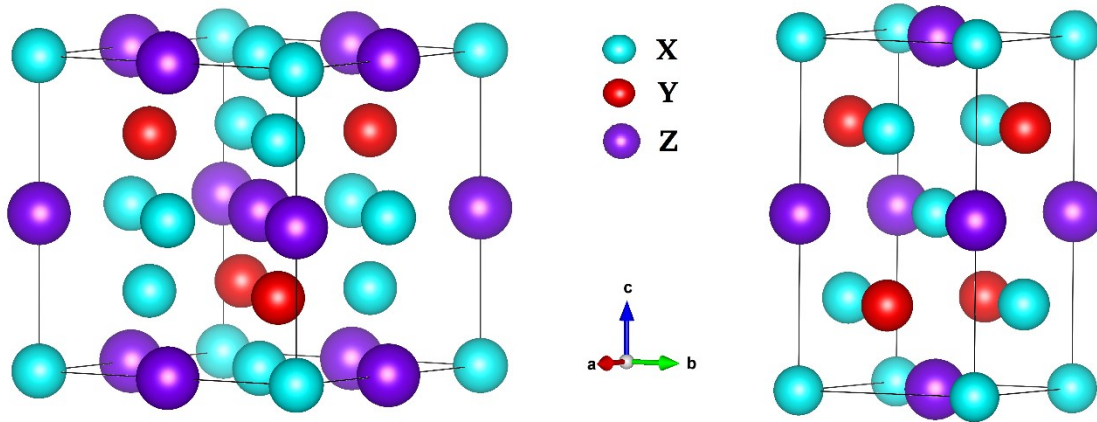


Figure I.12 Structures de inverses Heusler (a) et une cellule (b) unitaire déformée tétragonalement.

Dans la structure tétragonale inverse (groupe d'espace n° 119), deux atomes de Mn occupent deux sites de réseau différents, l'un avec une coordination tétragonale et l'autre avec coordination octaédrique. Le premier atome de Mn est situé à la position de Wyckoff 2b (0, 0, 1/2), tandis que le deuxième atome de Mn et l'atome de Y sont placés à la position de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4). Enfin, l'atome de Z occupe la position 2a (0, 0, 0). Expérimentalement, sur le diagramme DRX, la distorsion tétragonale devient évidente par une division de la réflexion cubique (220) en réflexion (112) et (200). En fonction de la direction de la distorsion (allongement ou compression), les réflexions se déplacent vers des angles de diffusion plus petits ou plus grands par rapport au réflexion cubique (220). Par conséquent, la distance entre les réflexions (112) et (200) est une mesure du degré de distorsion. A partir de la série des réflexions (112) et (200), on peut décider si $c/a > 1$ ou $c/a < 1$ et qu'un allongement est survenu dans la cellule et si la réflexion (200) apparaît avant la réflexion (112) signifie que la compression est produite dans la cellule et $c/a < 1$. Les composés Mn_2YZ sont des matériaux intéressants, car on y trouve à la fois des phases tétragonale et cubique. Les systèmes tétragonaux Mn_2YZ sont particulièrement intéressants en raison de leur anisotropie magnétique perpendiculaire qui peut être obtenue dans des films minces qui ouvre la porte vers les dispositifs de spin couple. Par conséquent, il est essentiel de concevoir de nouveaux matériaux qui remplissent les critères correspondants, à savoir une polarisation de spin élevée et une haute température de Curie, mais une magnétisation et un amortissement magnétique faible. Les systèmes cubiques Mn_2YZ attirent également beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés demi-métalliques. Il semble que les alliages cubiques Mn_2YZ soient la deuxième plus grande famille d'alliages de Heusler après les composés Co_2YZ qui présentent des matériaux (ou demi-métaux) polarisés en spin à 100% et respecte la règle de Slater-Pauling.

I.8 Origine du gap des alliages Heusler à base de cobalt

Les alliages Heusler sont des matériaux ferromagnétique demi-métalliques (HMF's) c'est-à-dire ont un comportement métallique pour les spins majoritaires et un comportement semi-conducteurs pour les spins minoritaires avec une bande interdite qu'est le gap. Beaucoup de chercheurs ont étudié cette propriété électronique sur ce type de matériaux en prouvant l'origine de la bande interdite. Ishida et al. ont entamé les premiers tests théoriques sur le Co_2MnSi [22] ensuite Galanakis et al étudiaient des alliages Full-Heusler à base de cobalt comme (Co_2MnGa et Co_2MnSn) [23]. A la base, l'origine du gap est due à la contribution des états électroniques des éléments X, Y et Z. Ce dernier possède dans sa bonde de valence des niveaux énergétiques faibles s et p qui ne contribuent pas d'une façon directe à la formation du gap, mais il est responsable de la localisation et le positionnement du niveau de Fermi dans la bande interdite [24]. D'après J. Kübler le remplissage des cases électroniques de ces niveaux énergétiques commence par les 8 électrons des spins minoritaires puis passant aux spins majoritaires [25] qui vont s'hybrider avec les états s et p de X(Co) et de l'atome Y. Les états électroniques d de l'atome X(Co) et Y réagissent entre eux en créant une hybridation de double et triple dégénérescences e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_z^2) et t_{2g} (d_{xy} , d_{yz} , d_{zx}) respectivement (voir figure 1.6), sachant que la forte hybridation des états d causé [26]

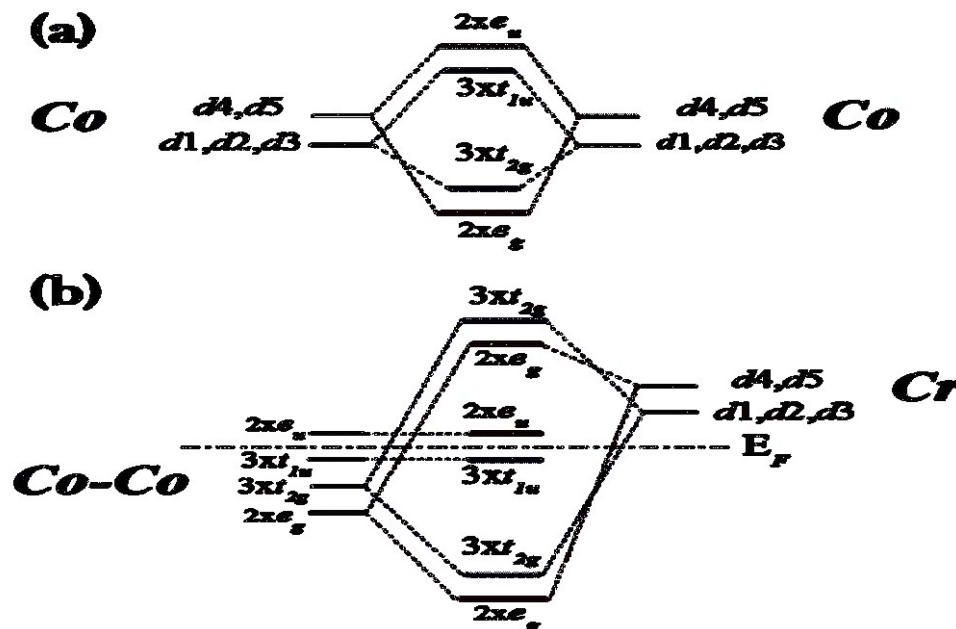


Figure I.13 Illustration de l'origine de gap et l'hybridation des états d dans les matériaux à base Co.

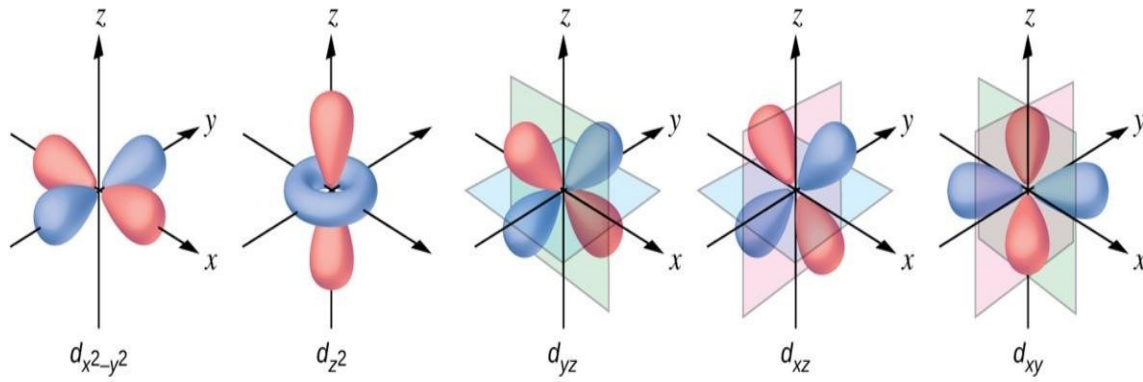


Figure I.14 Illustration de la dégénérescence des orbitales d en deux niveaux (t_{2g} , t_{1u}).

Par l'interaction entre les atomes X-X(Co-Co) génère des électrons liants et anti-liants t_{2g} (e_g), t_{1u} (e_{1u}) respectivement. Par la suite, ils vont s'hybrider aussi avec les états d liants et anti-liants de l'élément Y en donnant l'existence du gap entre les états anti-liants t_{1u} et e_u (voir figure II.6), où les notations $d1$ jusqu'à $d5$ correspondent aux orbitales d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} respectivement) [23, 26].

I.8.1 Gap direct

Le gap est l'écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence. Il est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde k . En pratique, on préfère les matériaux à gap direct, car la recombinaison des porteurs de charge est importante.

I.8.2 Gap indirect

Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points haut de symétries différents de la première zone de Brillouin.

I.9. Matériaux Heusler demi-métalliques Ferromagnétiques

Les applications de la spintronique ont élargi l'horizon de ce développement mondiale qui ne cesse pas de se progresser dans tous les secteurs de nos vies quotidiennes, en basant sur la demi-métalllicité ferromagnétique des matériaux. Cette nouvelle technologie a été découverte en 1983 par « Robert de Groot » sur NiMnSb et PtMnSb [27], qui a présenté une nouvelle classe de matériaux ferromagnétiques demi-métalliques (HMFs), dont l'orientation de spin des électrons attribue une classification de ce type de matériaux par la structure de bandes qui montre un comportement métallique dans une direction de spin « majoritaire ou minoritaire » et un comportement semi-conducteur dans l'autre direction (voir (e) **Figure I.15**).

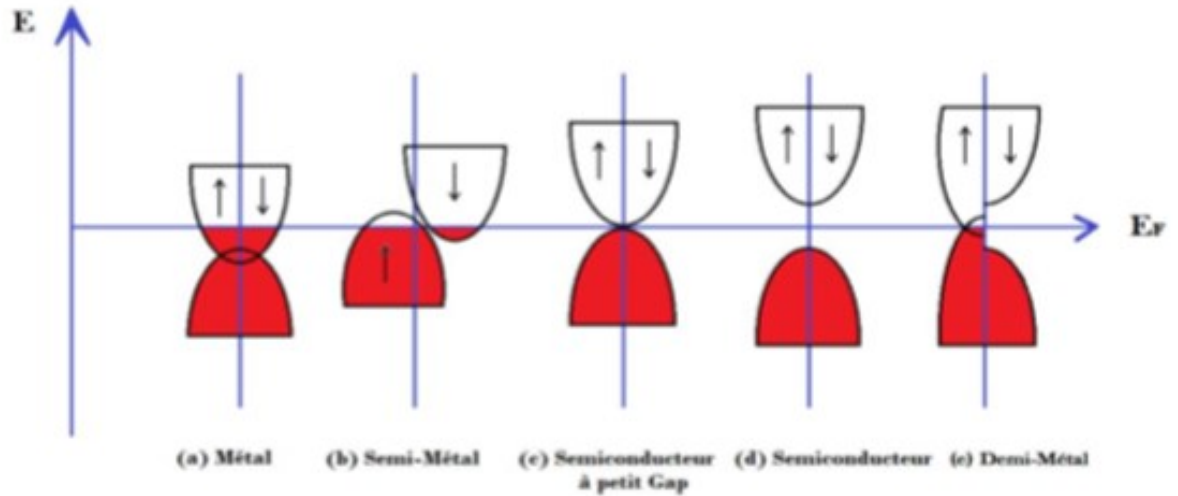


Figure I.15 Schéma représentatif de bandes d'énergies des matériaux en spins polarisés.

Cette structure de bandes particulière engendre une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, qui donne une efficacité maximale de ces dispositifs magnéto-électroniques [28]. Jusqu'à présent beaucoup de matériaux (HMFs) ont été étudiés expérimentalement et prédit théoriquement tels que les alliages Heusler (Co_2MnGe et NiMnSb) [26, 29,30], les oxydes (CrO_2 , TiO_2) [31], les semi-conducteurs magnétiques dilués (Mn dopé aux AlN , CdS/ZnS) [32, 33], les perovskites (LaSrMnO) [34].

I.9.1 Classification des composés demi-métalliques

La définition d'un demi métal est que l'un des deux orientations de spin majoritaire ou minoritaire soit un métal, opposée à l'autre orientation qui doit être un semi-conducteur (figure I.16(a)). Récemment, une nouvelle classe des demi-métaux (HM) est apparue, qui définit par le caractère métallique suivant un sens de spin et un caractère semi-conducteur suivant l'autre sens avec l'un des bandes (valence ou conduction) ne touche pas ou ne dépasse pas le niveau de fermi (figure I.16 (b)) [35, 36].

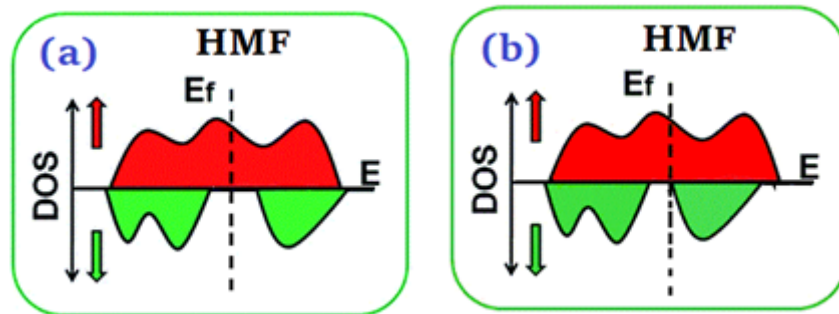


Figure I.16 Diagrammes de bandes d'énergie des trois types des demi-metal type (a) et (b).

I.10. La règle de Slater-Pauling (SP)

Généralement le moment magnétique dans les matériaux ferromagnétiques provient des éléments 3d. Selon les travaux de Slater et Pauling une explication de ce phénomène prend sous forme d'une règle décrivant le moment magnétique de ces éléments qui peut être estimé en fonction de leurs électrons de valence [37]. En plus l'hybridation des états d des éléments X et Y crée une dégénérescence des électrons liants t_{2g} (eg) et anti-liants t_{1u} (e_{1u}) qui forme le gap dans la direction des spins minoritaires avec des états remplis dans la valence au-dessous de niveau de Fermi (E_f) qui contient 9 électrons pour les demi-Heusler : $1 \times s, 3 \times p, 5 \times d$ ($2 \times eg, 3 \times t_{2g}$) et 12 électrons pour les Full-Heusler : $1 \times s, 3 \times p$ et $8 \times d$ ($2 \times eg, 3 \times t_{2g}, 3 \times t_{1u}$). Donc le nombre total des électrons de valence Z_{tot} par maille primitive est la somme des électrons de valence de chaque atome contribuant dans les deux directions des spins majoritaires $N\uparrow$ et des spins minoritaires $N\downarrow$. Le moment magnétique total M_{tot} est déduit par la différence entre Z_{tot} et les électrons de valence des spins minoritaires $N\downarrow$ multiplié par 2 suivant cette relation :

$$Z_{tot} = N\uparrow + N\downarrow \quad (I.1)$$

$$M_{tot} = N\uparrow - N\downarrow \rightarrow M_{tot} = Z_{tot} - 2N\downarrow \quad (I.2)$$

Pour les alliages Half-Heusler, nous avons 9 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 18 (\mu_B) \quad (I.3)$$

Et pour les alliages Full-Heusler, nous avons 12 électrons des états remplis des spins minoritaires, donc le moment magnétique total par maille primitive suit la règle :

$$M_{tot} = Z_{tot} - 24 (\mu_B) \quad (I.4)$$

Quelques exemples des alliages Heusler avec des valeurs expérimentales qui suivent la règle Slater-Pauling (SP) sont donnés comme suit :

Pour les Half-Heusler : NiMnSb $3.85(\mu_B)$, PdMnSb $3.95(\mu_B)$, PtMnSb $4.14(\mu_B)$, CoTiSb non magnétique.

Pour les Full-Heusler : Co₂MnAl $4.01(\mu_B)$, Co₂MnSi $5.07(\mu_B)$, Co₂MnGa $4.05(\mu_B)$, Co₂MnGe $5.11(\mu_B)$, Co₂MnSn $5.08(\mu_B)$, Co₂FeSi $5.9(\mu_B)$, Mn₂VAl $-1.82(\mu_B)$, Fe₂VAl non magnétique [26, 38,39] (voir **figure I.17**).

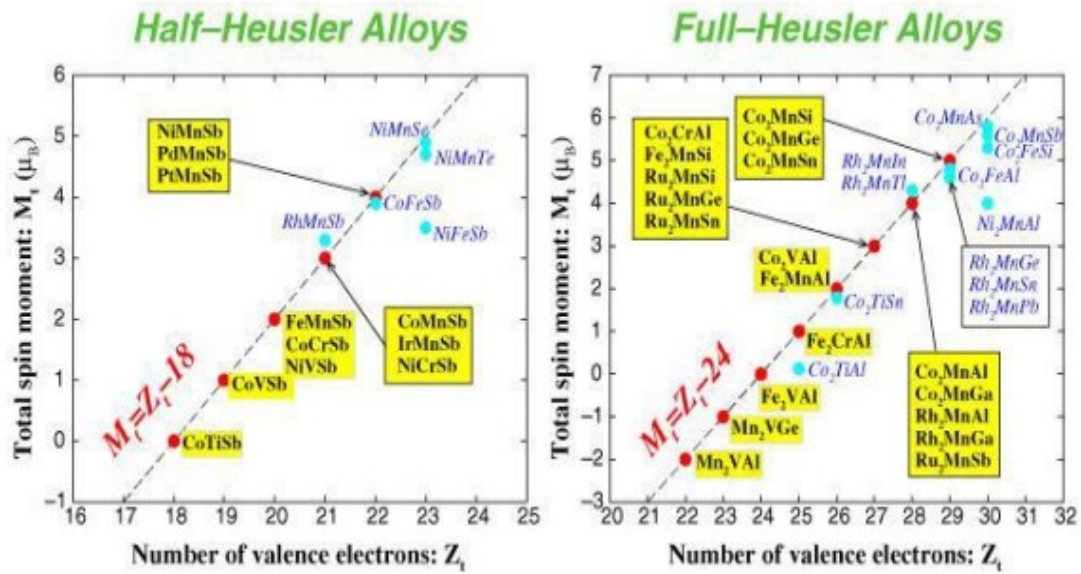


Figure I.17 Le moment magnétique total M_{tot} calculé en fonction du nombre total des électrons de valence Z_{tot} pour les alliages Half-Heusler (à gauche), et Full-Heusler (à droite). Les lignes discontinues représentent le comportement (SP)[26].

I.11 Intérêts et applications des alliages Heusler

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heuslers [41]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [24, 42] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques. Ainsi, les HMFs ont un courant 100% spin-polarisé et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories), voir la **figure I.18**.

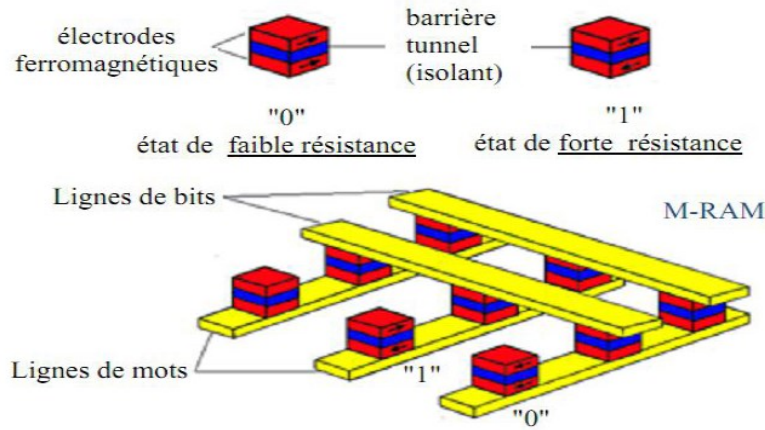


Figure I.18 schéma d'une MRAM.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [43], et Ishikawa et al. une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [44]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différents espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de site vacant, montre des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [45]. A la différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante. La température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

Une autre caractéristique qui mérite d'être mentionné est la capacité de certains alliages Heusler à modifier leur forme avec un champ appliqué. Sous l'effet d'un champ magnétique, la maille cristalline se déforme et lorsque le champ est enlevé, l'alliage reprend sa forme originelle. Cette caractéristique, appelée *mémoire à forme magnétique*, a beaucoup été étudiée dans l'alliage Ni_2MnGa qui peut atteindre jusqu'à 9% de déformation sous des champs relativement faibles.

I.12 La Thermoélectricité

Dans cette recherche bibliographique nous présenterons, dans un premier temps, les différents principes régissant la thermoélectricité afin d'en comprendre son fonctionnement puis, dans un second temps, les matériaux thermoélectriques utilisés dans les dispositifs actuels ainsi que ceux dévoilant des propriétés attrayantes pour l'avenir. Enfin nous dresserons un panorama des utilisations actuelles de la thermoélectricité et des recherches en cours, afin d'imaginer les applications futures de la thermoélectricité.

I.12.1 Introduction

Les préoccupations d'ordre énergétique n'ont jamais autant été d'actualité. Le changement climatique se confirme tandis que le prix des matières fossiles s'envole. Il convient donc de trouver de nouvelles sources d'énergie n'influant pas sur notre climat et pouvant faire face à la crise énergétique. De nombreuses pistes sont étudiées ou en voie de développement notamment l'énergie solaire, éolienne, marémotrice, géothermique.

Parmi ces nouvelles manières de produire de l'électricité nous trouvons la thermoélectricité. Son principe est simple : un matériau transforme directement de la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique.

- Ces applications concernent donc la réfrigération et la génération d'électricité grâce aux sources de chaleur perdue.
- Ce système offre de multiples avantages : absence de système mécanique et de désagréments sonores, grande fiabilité, durée de vie quasi illimitée, de surcroît, il permet de lutter contre les différentes pollutions créées par la combustion ou l'utilisation en réfrigération de gaz frigorifique.
- Ces applications peuvent être utiles dans de nombreux domaines comme la réfrigération des circuits électroniques ou la production d'électricité grâce à la chaleur dégagée par les moteurs thermiques.
- Cependant le rendement des modules thermoélectriques reste encore faible et leurs prix élevés limitent leurs utilisations à grande échelle.

De nombreuses recherches ont donc été engagées à partir des années 1990 en vue de développer cette technologie pourtant connue depuis 1821.

I.12.2 Principe Thermoelectrique

I.12.2.1 Principe Effet Seebeck

La première relation fondamentale de la thermoélectricité découle de la découverte de Seebeck, et montre qu'il est possible de générer un champ électrique dans un barreau si celui-ci est soumis à un gradient de température [46]. La relation entre ces deux grandeurs s'écrit alors :

$$dV = -SdT \quad (I.5)$$

V : est le potentiel électrique.

S : coefficient Seebeck

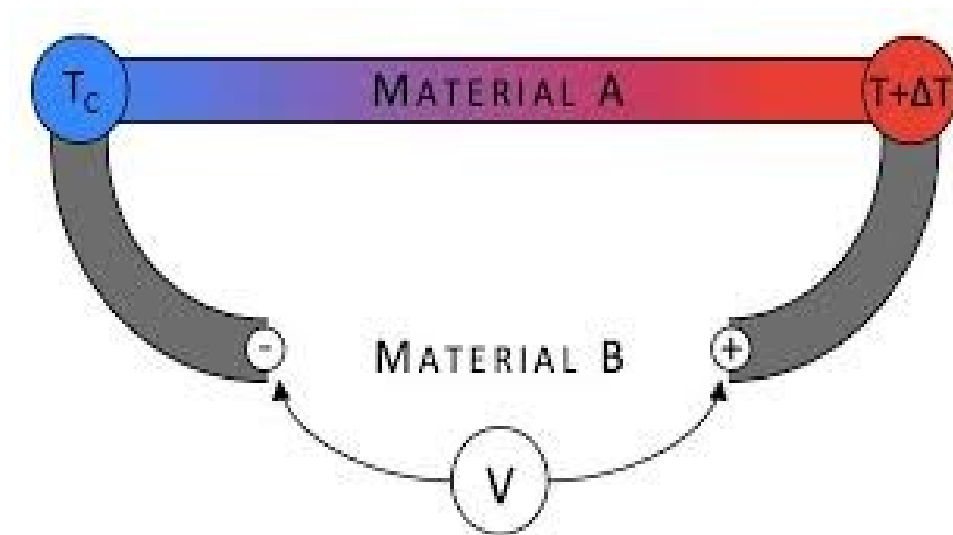


Figure I-19 Principe de l'effet Seebeck.

dT : Une différence de température dT aux jonctions de deux matériaux A et B implique une différence de potentiel électrique dV .

Le coefficient Seebeck, également appelé "pouvoir thermoélectrique" s'exprime en $V.K^{-1}$ (ou plus généralement en $\mu V/K$ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels). Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont liés au coefficient Seebeck du couple selon :

$$dV = (S_A - S_B)dT \quad (I.6)$$

$S_A - S_B$: Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont liés au coefficient Seebeck du couple.

L'application principale de cet effet est la mesure de température. En effet pour 2 matériaux donnés la différence de tension ne dépend que de la différence de température. On peut donc déduire de la fém

mesurée l'écart de température entre les 2 jonctions. La deuxième application, et non des moins intéressantes, est celle du thermo générateur, soit un générateur fonctionnant grâce à une différence de température.

I.12.2.2 Principe Effet Peltier

Dans le cas de l'effet Peltier, un courant électrique I est imposé à un circuit composé de deux matériaux, ce qui entraîne une libération de chaleur Q à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction, Le coefficient de Peltier [47] π_{ab} est alors défini tel que :

$$\pi_{A.B} = \frac{Q}{I} \quad (I.6)$$

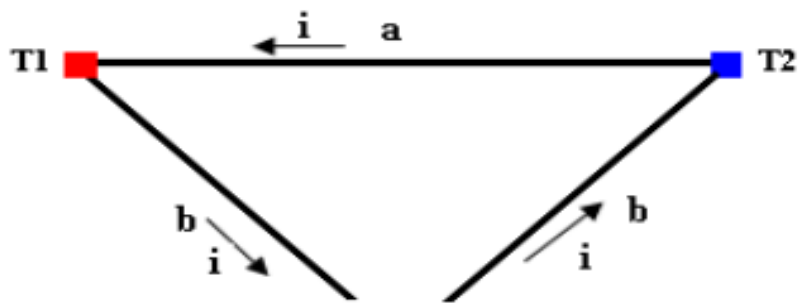


Figure I.20 Effet Peltier si on fait passer un courant I à travers un conducteur a , à l'aide de fils b , une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a - b .

Les applications les plus intéressantes de cet effet se trouvent dans le domaine de la réfrigération miniature de faible puissance et en particulier dans l'astronautique et l'électronique. Les réfrigérateurs thermoélectriques présentent des caractéristiques pour le moins très intéressantes : longue durée de vie, précisions, fiabilité, silence. Ils ont cependant un faible rendement. Toute fois des modèles de glacières portables fonctionnant sur allume-cigares sont commercialisés par certaine entreprise [48].

I.12.2.3 Principe Effet Thomson

Le troisième effet thermoélectrique [49] (l'effet Thomson) [50,51] est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique. Un matériau soumis à un gradient de température et à un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Soit une absorption de la chaleur du milieu extérieur quand le courant circule dans le sens inverse de la différence de température, et un dégagement de chaleur quand le courant circule dans le sens de la différence de température.

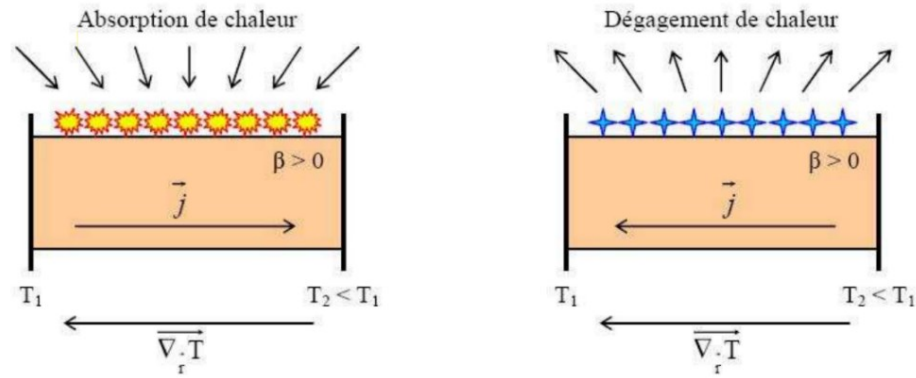


Figure I.21 Effet Thomson Absorption de chaleur et Dégagement de chaleur.

Réciproquement un courant électrique est généré si le matériau est soumis à un gradient de température et à un flux de chaleur. Cet effet est différent des effets Peltier et Seebeck. Ce dernier existe pour un seul matériau et ne nécessite pas de jonction. Le coefficient Thomson peut être défini directement pour un seul matériau. Lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique, il y a génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de matériau pris individuellement. Le gradient de flux thermique au sein du matériau est alors donné par :

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

x : est la coordonnée spatiale.

τ : est le coefficient Thomson du matériau.

I.12.3 Génération et refroidissement thermoélectrique

La génération d'électricité et le refroidissement sont produits par des machines thermiques appelées convertisseurs thermoélectriques, générateurs thermoélectriques ou encore refroidisseurs thermoélectriques. Dans la pratique les applications thermoélectriques utilisent des semi-conducteurs de type n et p placés thermiquement en parallèle et reliés électriquement en série par un matériau dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. En effet les semi-conducteurs n et p ont un courant créé de sens opposé pour une même différence de température. Ceci est exprimé par un coefficient de Seebeck positif pour les semi-conducteurs type p et un coefficient de Seebeck négatif pour ceux de type n.

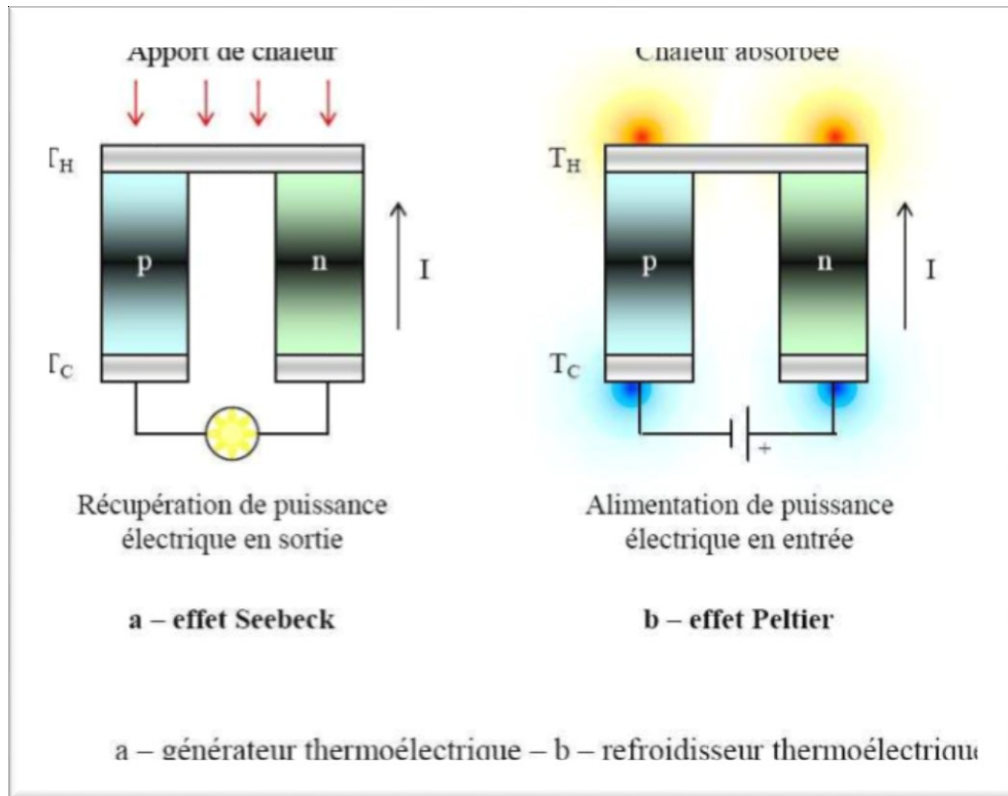


Figure I.22 Générateur (a) et refroidisseur (b) thermoélectriques.

I.12.4 Rendement et facteur de mérite

I.12.4.1 Rendement de conversion

Le calcul du rendement de conversion suppose la détermination d'une relation entre le flux de chaleur et le courant électrique dans le matériau.

Un convertisseur thermoélectrique est supposé fonctionner comme un générateur idéal sans perte de chaleur. L'expression de son rendement sera donc sa puissance électrique (W) sur la puissance thermique absorbée du côté chaud (Q_n) soit :

$$\vartheta = \frac{W}{Q_n} \quad (\text{I.9})$$

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

$$W = (S_p - S_n)I \cdot \Delta T \quad (\text{I.10})$$

Par ailleurs, le flux de chaleur diffusif ϕ se calcule par le produit de la conductance thermique totale par la différence de température ΔT , soit :

$$Q = \lambda \cdot \Delta T \quad (\text{I.11})$$

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

$$Q_n = (S_p - S_n)I \cdot T_n + \lambda \cdot \Delta T \quad (\text{I.12})$$

Ainsi, en négligeant les résistances de contact au niveau des jonctions chaudes et froides devant la somme des résistances des bras, nous obtenons finalement l'expression du rendement :

$$\vartheta = \frac{(S_p - S_n)I \cdot \Delta T}{(S_p - S_n)I \cdot T_n + \lambda \cdot \Delta T} \quad (\text{I.13})$$

Par ailleurs, le maximum du rendement peut se mettre sous la forme :

$$\vartheta = \eta_c \cdot \eta_{th} \quad (\text{I.14})$$

Où η_c et η_{th} représentent respectivement le rendement de Carnot et le rendement propre au système thermoélectrique :

$$\eta_c = \frac{T_n - T_c}{T_n} \quad (\text{I.15})$$

$$\eta_{th} = \frac{\sqrt{1 + Z_c T_m} - 1}{\sqrt{1 + Z_c T_m} + \frac{T_c}{T_n}} \quad (\text{I.16})$$

Dans cette dernière équation, Z_c et T_m sont définis respectivement comme étant le coefficient de mérite du couple n - p et la température moyenne. Le rendement maximal est donc le produit du rendement de Carnot, et de η_{th} qui prend en compte les propriétés physiques des thermo-éléments.

I.12.4.2 Facteur de mérite

Le facteur de mérite (ZT) [52] définit si le matériau a de bonnes propriétés thermoélectriques ou non. Nous retrouvons ce facteur dans l'expression du rendement η_{th} . Plus le facteur de mérite est élevé plus le matériau est bon. Un matériau est bon quand il a un pouvoir thermoélectrique élevé soit une conductivité électrique haute et une conductivité thermique faible. Les meilleurs matériaux actuels présentent des ZT légèrement supérieur à 1. Les rendements de conversion des modules thermoélectriques se limitent donc à des valeurs de l'ordre de 7 voir 15% c'est-à-dire que 7 à 15 % de

la chaleur traversant le module thermoélectrique est convertie en électricité ou que 7 à 15 % de l'électricité passant dans le module sert à réfrigérer.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot T}{\lambda} \cdot \sigma \quad (\text{I.17})$$

- T la température absolue (K).
- S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck (V.K-1).
- σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).
- λ la conductivité thermique (W/m.K).

I.12.5 L'optimisation des matériaux

Les matériaux sont à la base des applications thermoélectriques. La recherche de meilleurs rendements thermoélectriques passe donc par une optimisation des matériaux utilisés. Ce paragraphe présentera les différents aspects qu'il faut améliorer pour optimiser les matériaux électriques. Précédemment nous avons vu que le rendement d'un convertisseur thermoélectrique dépendait du facteur de mérite des matériaux utilisés. Ce facteur de mérite dépendant lui-même de la conductivité thermique ainsi qu'électrique et du coefficient de Seebeck.

$$ZT = \frac{S^2 \cdot T}{\rho \lambda} \quad (\text{I.18})$$

$$ZT = \frac{S^2 \cdot T}{\lambda} \cdot \sigma \quad (\text{I.19})$$

Où T_m est la température moyenne ($T_m = \frac{(T_n + T_c)}{2}$), S le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique ρ , la résistivité électrique et σ ($\sigma = \frac{1}{\rho}$) la conductivité électrique. On nomme $S^2 \cdot \sigma$ « facteur de puissance ». Un matériau à ZT élève est donc un matériau possédant à la fois un fort facteur de puissance, et une conductivité thermique faible. Cela revient donc à chercher un matériau possédant la conductivité thermique du verre alliée à la conductivité électrique d'un bon conducteur.

La (figure I.23) représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

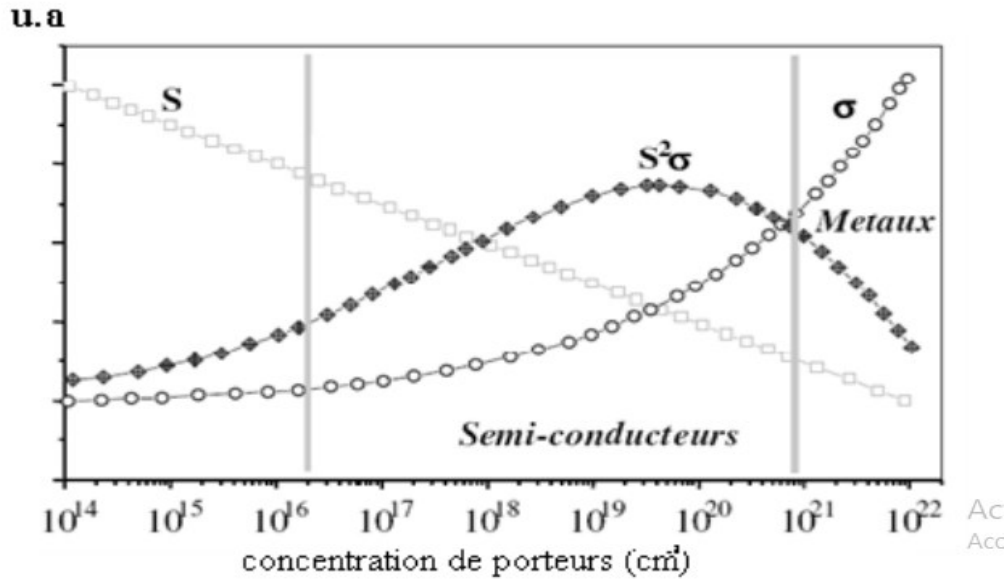


Figure I.23 Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante[52].

I.12.5.1 Optimisation du facteur de puissance

Le facteur de puissance dépend de 2 paramètres : le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique. Paradoxalement ces deux grandeurs varient de manière opposée. Le pouvoir thermoélectrique est élevé pour les matériaux présentant une faible concentration de porteurs de charges tandis que pour les éléments de forte conductivité électrique les matériaux présentent une forte concentration de porteurs de charges. Les meilleurs matériaux seront donc des semis conducteurs.

I.12.5.2 Diminution de la conductivité thermique

Une élévation de la conductivité thermique s'oppose à la création d'un gradient thermique. Il faut donc diminuer la conductivité thermique mais sans toucher à la conductivité électrique. La conductivité thermique se compose principalement de 2 conductivités la conductivité électronique (λ_e) et celle du réseau (λ_L).

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad (\text{I.20})$$

λ_e dépend des porteurs de charges il n'est donc pas judicieux de la réduire ce qui affecterait les propriétés électriques du matériau.

λ_L dépend de la vibration du réseau et de la propagation des phonons. Elle peut donc être modifiée. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques. La diminution de λ passe donc par la minimisation de la contribution de ces phonons à la conductivité thermique mais aussi par l'augmentation de la diffusion des phonons autres qu'acoustiques.

Références

- [1] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, "Electrodynamique des milieux continus," 1969.
- [2] L.-P. Lévy, *Magnétisme et supraconductivité*: Edp Sciences, 2012.
- [3] M. A. Marques and E. K. Gross, "Time-dependent density functional theory," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 55, pp. 427-455, 2004.
- [4] I. Morcos and E. Yeager, "Kinetic studies of the oxygen—peroxide couple on pyrolytic graphite," *Electrochimica Acta*, vol. 15, pp. 953-975, 1970.
- [5] X.-Q. Chen, R. Podloucky, and P. Rogl, "Ab initio prediction of half-metallic properties for the ferromagnetic Heusler alloys $\text{Co}_2\text{M}\text{Si}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}$)," *Journal of applied physics*, vol. 100, p. 113901, 2006.
- [6] L. Neel, "Magnétisme et champ moléculaire local," in *Conference Nobel*, 1970, p. 57.
- [7] S. Singh, S. D'souza, J. Nayak, E. Suard, L. Chapon, A. Senyshyn, V. Petricek, Y. Skourski, M. Nicklas, and C. Felser, "Room-temperature tetragonal non-collinear Heusler antiferromagnet Pt_2MnGa ," *Nature communications*, vol. 7, pp. 1-6, 2016.
- [8] S. Blum and P. C. Li, "Kinetics of nickel ferrite formation," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, pp. 611-617, 1961.
- [9] M. Curie, *Conference Nobel*: PA Norstedt, 1912.
- [10] G. Ortiz Hernandez, "Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences," Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.
- [11] B. Balke, G. H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser, " Mn_3Ga , a compensated ferrimagnet with high Curie temperature and low magnetic moment for spin torque transfer applications," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 152504, 2007.
- [12] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, and H. Liu, "New quaternary half metallic material CoFeMnSi ," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 07E901, 2009.
- [13] M. Halder, M. Mukadam, K. Suresh, and S. Yusuf, "Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ ($\text{Z} = \text{Al}, \text{Ge}, \text{and Sn}$)," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 377, pp. 220-225, 2015.
- [14] H. C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri, "Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 776, 2006.

- [15] G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, and K. Yao, "Thermoelectric properties of half-Heusler topological insulators MPtBi (M= Sc, Y, La) induced by strain," *Journal of Applied Physics*, vol. 119, p. 025105, 2016.
- [16] J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, M. C. Alves, F. Bernardi, and J. Morais, "Structural, electronic, and magnetic properties of tetragonal Mn_{3-x}Ga: Experiments and first-principles calculations," *Physical Review B*, vol. 77, p. 054406, 2008.
- [17] J. Winterlik, G. H. Fecher, B. Balke, T. Graf, V. Alijani, V. Ksenofontov, C. A. Jenkins, O. Meshcheriakova, C. Felser, and G. Liu, "Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn₂CoSn," *Physical Review B*, vol. 83, p. 174448, 2011.
- [18] J. Drews, U. Eberz, and H.-U. Schuster, "Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen," *Journal of the Less Common Metals*, vol. 116, pp. 271-278, 1986.
- [19] K. Özdoğan and I. Galanakis, "Effect of order on the half-metallic gap in Heusler compounds," ed: American Institute of Physics, 2011.
- [20] V. Alijani, O. Meshcheriakova, J. Winterlik, G. Kreiner, G. H. Fecher, and C. Felser, "Increasing Curie temperature in tetragonal Mn₂RhSn Heusler compound through substitution of Rh by Co and Mn by Rh," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 063904, 2013.
- [21] J. Kübler, A. Williams, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, p. 1745, 1983.
- [22] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano, "Search for half-metallic compounds in Co₂MnZ (Z= IIIb, IVb, Vb element)," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 64, pp. 2152-2157, 1995.
- [23] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 174429, 2002.
- [24] A. Kumar, T. Chandel, Diwaker, and N. Thakur, "Predicting the magnetism, structural, thermodynamic and electronic properties of new Co-based Heuslers: first principle perspective," *Philosophical Magazine*, vol. 100, pp. 2721-2734, 2020.
- [25] J. Kübler, "First principle theory of metallic magnetism," *Physica B+ C*, vol. 127, pp. 257-263, 1984.
- [26] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, "Electronic structure and Slater-Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 765, 2006.

- [27] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, p. 2024, 1983.
- [28] G. H. Fecher and C. Felser, "Substituting the main group element in cobalt–iron based Heusler alloys: $\text{Co}_2\text{FeAl}_{1-x}\text{Six}$," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, p. 1582, 2007.
- [29] S. Trudel, O. Gaier, J. Hamrle, and B. Hillebrands, "Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 193001, 2010.
- [30] Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, and K. Takanashi, "Fully epitaxial C 1 b-type NiMnSb half-Heusler alloy films for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices with a Ag spacer," *Scientific reports*, vol. 5, pp. 1-10, 2015.
- [31] V. Pardo and W. E. Pickett, "Half-metallic semi-Dirac-point generated by quantum confinement in TiO_2/VO_2 nanostructures," *Physical review letters*, vol. 102, p. 166803, 2009.
- [32] H. Li, H. Bao, B. Song, W. Wang, X. Chen, L. He, and W. Yuan, "Ferromagnetic properties of Mn-doped AlN ," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 403, pp. 4096-4099, 2008.
- [33] Y. Yang, O. Chen, A. Angerhofer, and Y. C. Cao, "Radial-position-controlled doping in CdS/ZnS core/shell nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 12428-12429, 2006.
- [34] W. Pickett and D. Singh, "Transport and fermiology of the ferromagnetic phase of $\text{La}_{23}\text{A}_{13}\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 172, pp. 237-246, 1997.
- [35] H. Luo, G. Liu, F. Meng, L. Wang, E. Liu, G. Wu, X. Zhu, and C. Jiang, "Slater–Pauling behavior and half-metallicity in Heusler alloys Mn_2CuZ ($\text{Z} = \text{Ge}$ and Sb)," *Computational materials science*, vol. 50, pp. 3119-3122, 2011.
- [36] S. Ayhan and G. K. Balci, "Half-metallic ferromagnetism in Co_2NiSi full-Heusler compound," in *AIP Conference Proceedings*, 2018, p. 020036.
- [37] Z. Yue, Z. Li, L. Sang, and X. Wang, "Spin-Gapless Semiconductors," *Small*, vol. 16, p. 1905155, 2020.
- [38] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds," *Progress in solid state chemistry*, vol. 39, pp. 1-50, 2011.

- [39] P. Webster and K. Ziebeck, "Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements, Part 2 (Landolt–Börnstein New Series Group III vol 19/c) ed HRJ Wijn," ed: Berlin: Springer, 1988.
- [40] P. Webster and K. Ziebeck, "Alloys and compounds of d-elements with main group elements," *Part*, vol. 2, pp. 75-184, 1988.
- [41] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. J. P. R. L. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," vol. 50, p. 2024, 1983.
- [42] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, p. 134428, 2002.
- [43] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata, "Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 182502, 2009.
- [44] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K.-i. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, "Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 07B110, 2009.
- [45] P. Brown, K.-U. Neumann, P. Webster, and K. Ziebeck, "The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, p. 1827, 2000.
- [46] N. Mehmood, R. Ahmad, and G. Murtaza, "Ab initio investigations of structural, elastic, mechanical, electronic, magnetic, and optical properties of half-Heusler compounds RhCrZ (Z= Si, Ge)," *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 30, pp. 2481-2488, 2017.
- [47] M. A. Popescu, "Modifications Induced in Non-Crystalline Chalcogenides," *Non-Crystalline Chalcogenides*, pp. 209-292, 2000.
- [48] G. Mahan, "Introduction to thermoelectrics," *APL Materials*, vol. 4, p. 104806, 2016.
- [49] Z. M. Gibbs, H.-S. Kim, H. Wang, and G. J. Snyder, "Band gap estimation from temperature dependent Seebeck measurement—deviations from the $2e|S|_{\max}T_{\max}$ relation," *Applied Physics Letters*, vol. 106, p. 022112, 2015.
- [50] T. William, *Mathematical and physical papers*: CUP Archive, 2017.
- [51] T. William, "Proceedings of the Royal Society of Edinburgh," ed: Royal Society of Edinburgh Edinburgh, 1851.

- [51] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, "Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics," *Nature*, vol. 473, pp. 66-69, 2011.
- [52] M. Aithammouda, K. Ziouche, M. Haffar, P. Godts, and D. Leclercq, "Étude du pouvoir thermoélectrique de couches de polysilicium dopées N et P de 20 à 450 C," in *MajecSTIC 2005: Manifestation des Jeunes Chercheurs francophones dans les domaines des STIC*, 2005, pp. 368-372.

Chapitre II

Cadre théorique

II.1 Introduction

La description quantique non-relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger (II.1). Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la Présentation de l'équation de Schrödinger exacte ("équation à plusieurs corps") qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. Le traitement de ce "problème à plusieurs corps" en mécanique quantique consiste à rechercher les solutions de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile.

Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation....[1]. 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 [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter les équations les plus importantes pour la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille important (système complexe).

II.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions (noyaux) lourds de charge positive et les électrons légers de charge négative. On peut calculer toutes les propriétés de ces particules (ions + électrons) à partir des lois de la mécanique quantique, à l'aide de l'équation de Schrödinger [2].

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

Tel que : E est l'énergie totale du système, décrit par la fonction d'onde ψ du cristal.

H est l'opérateur d'hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

Où H s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{N-e} \quad (\text{II.2})$$

Dans laquelle les termes T_e , T_N , V_{e-e} , V_{N-N} et V_{N-e} correspondent respectivement aux :

- T_e : l'énergie cinétique des électrons.
- T_N : l'énergie cinétique des noyaux.
- V_{e-e} : Interaction répulsive (électron - électron).
- V_{N-N} = Interaction répulsive (noyaux - noyaux).
- V_{N-e} = Interaction attractive (noyaux - électron).

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (II.1) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations [3], parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [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, une première approximation prend en compte une évolution des électrons dans un potentiel créé par des atomes fixes [6]. Selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N=0$) et l'énergie d'interaction noyaux-noyaux devient constant, alors on peut simplifier l'Hamiltonien de system en un Hamiltonien électronique qui s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} \quad (\text{II.3})$$

Cette approximation est la base de toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Elle réduit le nombre des variables pour la solution de l'équation (II.1) et on peut dire que la résolution de l'équation électronique devient :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

$$\left| -\sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha}^{n,N} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right| \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \Psi(\vec{r}_e, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{II.5})$$

Où $\vec{R}_\alpha^0$ est le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

E_e : est l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ crée par des noyaux fixes.

II.4 L'approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'équation (II.4) ne peut-elle non plus, être résolue a moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons tout en substituant un système d'électron indépendant à un système d'électrons en interaction [7].

Dans l'approximation de Hartree [8], on considère que les électrons sont indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [9]:

$$\Psi_e = \prod_{i=1}^n \Psi_i \quad (\text{II.6})$$

L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens individuel électronique :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = - \sum_i^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \Omega_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

$V_i(\vec{r}_i)$ est le potentiel qui subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux α .

L'énergie électronique totale est la somme des énergies de chaque électron :

$$E_e = \sum_i E_i \quad (\text{II.8})$$

L'énergie d'interaction de toutes ces paires d'électrons s'écrit comme une somme des énergies potentielles :

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{i=1}^N \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.9})$$

avec:

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (\text{II.10})$$

$V_H(\vec{r}_i)$: C'est le potentiel de **Hartree**.

Le potentiel effectif est donné par l'expression suivante :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (\text{II.11})$$

Donc l'équation de **Schrödinger** va être écrite par le potentiel effectif :

$$\frac{-\nabla_i^2}{2m} \Psi(\vec{r}_i) = V_{eff} \Psi(\vec{r}_i) = E_i \Psi(\vec{r}_i) \quad (\text{II.12})$$

L'équation résultante par l'approche de **Hartree** ne satisfait pas le principe de **Pauli**. La correction vient de la part de **Fock** par la considération de spin Up et Down, donc il donne une nouvelle expression pour la fonction d'onde utilisant le déterminant de **Slater**:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2, \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1, \vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2, \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N, \vec{\sigma}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.13})$$

où N est le nombre d'électrons.

$\vec{\sigma}_i$: représente le spin (s).

Cette façon d'exprimer la fonction d'onde d'un système à n électrons à partir des fonctions d'onde mono-électroniques satisfait le principe d'exclusion de Pauli car est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. L'équation (I.12) est dans ce cas, remplacée par un système d'équations de **Hartree-Fock** [10]:

$$\frac{-\nabla_i^2}{2m} \Psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\Psi(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) = E_i \Psi(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

Le seul terme qui fait la différence entre les équations de **Hartree-Fock** (I.13) et celles de **Hartree** (I.12) est le terme d'échange :

$$V_X = - \sum_j \int \frac{d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r}') \Psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.15})$$

L'approximation de **Hartree-Fock** permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, où chaque électron soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes de plusieurs électrons les calculs sont difficiles, pour cela on a recour à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système.

L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(r)$. Pour un système de N électrons, $\rho(r)$ correspond à la densité électronique au point de l'espace r [11].

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par **Hohenberg et Kohn** et ensuite étendus par **Kohn et Sham** [12, 13].

II.5.1 Le modèle de Thomas-Fermi

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité. C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de **Thomas** [14] et **Fermi** [15].

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.16})$$

L'avantage de ce modèle est que la densité ne dépend pas des trois coordonnées spatiales des électrons de système étudié. Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée [10], c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter plusieurs types de problèmes d'une manière suffisamment précise.

II.5.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT est basée sur les deux théorèmes de **Hohenberg et Kohn** [16] suivantes :

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

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) dr \quad (\text{II.17})$$

avec : $F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de **Hohenberg et Kohn** s'écrit comme suit :

$$F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle \quad (\text{II.18})$$

où T: L'énergie cinétique du système électronique.

U: L'interaction inter-particules.

T et U ne dépendent pas du potentiel extérieur.

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{II.19})$$

II.5.3 Les équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [13] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type **Schrödinger**, appelées équations de **Kohn-Sham**:

$$\left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.20})$$

$\Psi_i(\vec{r})$ est la fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$ représente le potentiel ionique.

$V_H(\vec{r})$ représente le terme de Hartree donné par :

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.21})$$

avec :

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

L'expression de la fonctionnelle de la densité et donc l'énergie qui s'y rapporte E_{XC} est inconnue. Cependant, de nombreux travaux proposent une forme approchée de cette fonctionnelle, et la recherche d'une fonction toujours plus proche de la véritable fonction fait l'objet de nombreuses recherches [17].

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations [18].

II.6 Approximation de la densité locale (LDA)

L'idée de la LDA [13] est de considérer l'énergie d'échange et de corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r . Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et de corrélation comparable à celui d'un gaz d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et de corrélation totale E_{XC} s'exprime alors en fonction de l'énergie d'échange-corrélation par particule de ε_{XC}^{LDA} de la manière suivante :

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

avec :

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz homogène d'électrons:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_X^{LDA}[\rho] + \varepsilon_C^{LDA}[\rho] \quad (\text{II.24})$$

et le potentiel d'échange-corrélation s'écrit par l'expression suivante :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{II.25})$$

Cette méthode permet d'obtenir l'énergie d'échange-corrélation en divisant le matériau en de petits volumes ayant une densité électronique constante. De ce fait, la LDA se révèle très performante pour des systèmes dont la densité varie peu ou lentement. Mais les résultats sont moins bons pour des systèmes où la densité électronique est moins homogène [19, 20]. Dans ce cas il est nécessaire de développer d'autre approximation telles que la GGA.

II.7 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [21], 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 :

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

où f est une fonctionnelle de la densité locale et son gradient dépendant de la densité électronique et de son gradient. 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 par rapport au LDA. Toutefois, les largeurs de bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

II.8 Les approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire sont différentes. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non [18] :

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

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}](\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II.28})$$

II.9 L'approximation mBJ

mBJ est une approximation améliorée pour le calcul du gap énergétique par la modification du potentiel de **Becke-Johnson**.

La fonctionnelle de **Tran et Blaha** [22] notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de **Becke et Johnson**. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA [23] ou PBE (la version du GGA pour les solides) [24].

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [25] est comme suit :

$$v_{X:C}^{mBj}(r) = v_{X:C}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.29})$$

avec:

ρ_σ : La densité électronique

$$\rho_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.30})$$

t_σ : la densité d'énergie cinétique.

$$t_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2 \quad (\text{II.31})$$

$u_{X:C}^{\text{BR}}$: le potentiel de Becke –Roussel.

$$u_{X:C}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left[1 - e^{X_\sigma(r)} - \frac{1}{2} X_\sigma(r) e^{X_\sigma(r)} \right] \quad (\text{II.32})$$

II.10 Paramètres de calcul

II.10.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin et points k

Le théorème de Bloch a permis de simplifier un système infini d'équations en un système fini mais pour un nombre infini de points k . l'énergie du système est calculée à partir d'intégration de zone de Brillouin (ZB) par un échantillonnage plus finement possible. Ceci nécessite l'utilisation d'un maillage très dense, ce qui prend un grand temps de calcul. Donc pour diminuer le nombre de points d'intégration, on peut utiliser les symétries du système. Monkhorst et Pack [17] ont proposés une méthode d'échantillonnage plus répandue qui admet d'obtenir une grille uniforme de points k de dimension choisie.

En pratique, les points k appartiennent au réseau réciproque qui a une relation de taille inverse avec le réseau direct, donc le réseau direct est de grand dimension, le réseau réciproque sera petite et le nombre de point k nécessaire pour un bon échantillonnage est donc plus faible. Par contre dans le cas où le réseau direct est petit le réseau réciproque sera grand le nombre de points k sera plus important pour intégrer la ZB correctement. De plus, le nombre de points k dans une direction de l'espace doit également être proportionnel à celui des autres directions.

II.10.2 L'énergie de coupure ECUT

Est une limite donnée à la base sphérique d'ondes planes [26] que l'on utilise pour développer les fonctions d'ondes de Bloch (périodicité des fonctions d'ondes du système est déterminée par la périodicité du réseau cristallin). Les fonctions d'ondes de Bloch s'écrivent naturellement, sous la forme d'une somme des ondes planes:

$$\Psi_{nk} = \sqrt{\frac{1}{\Omega}} \sum_{\Omega} C_{nk}(G) e^{i(K+G) \cdot r} \quad (\text{II.22})$$

G : les vecteurs du réseau réciproque ; K : les vecteurs d'onde appartenant à la première zone de Brillouin; n : l'index de bande ; Ω : le volume du système.

II.11 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

En 1975, Anderson [27] a résolu les problèmes rencontrés dans la méthode APW en proposant une méthode de structure des bandes exactes par l'égalisation de l'énergie fixe et continue pour les fonctions de bases ainsi que leurs dérivés. Cette méthode est appelée la méthode linéaire des ondes planes augmentées LAPW. La fonction de base de la méthode FP-LAPW possède des ondes planes dans la région interstitielle comme dans la méthode APW et harmoniques sphériques dans les sphères (Figure II. 1).

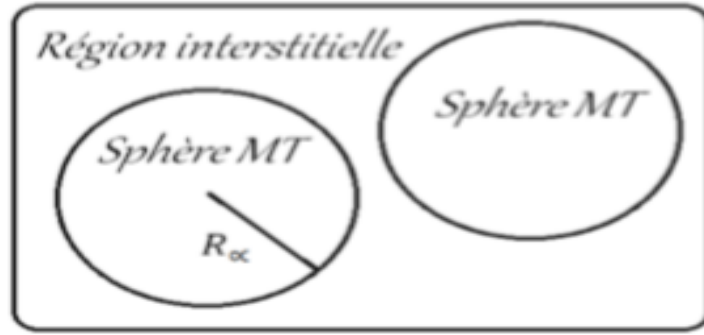


Figure II.1: potentiel « Muffin-Tin »

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) [28] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential. Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$v(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.37)$$

II.12 Le code de calcul Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par C. Shell Script [29]

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le 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 Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré les formalismes de la DFT et la méthode FPLAPW en basant sur l'équation de Schrödinger et les équations de Khon-Sham avec l'utilisation des approximations élaboré par nombreux chercheurs pour calculer la densité électronique d'un système de N corps organiser dans un calcul auto-cohérent implémentée dans le code WIEN2k pour pouvoir explorer les différentes propriétés de la matière.

Références

- [1] H. ZENASNI, "Etude Théorique des Propriétés magnétique, électronique et structurales des alliages Heusler," Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid, 2013.
- [2] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* , vol. 79, p. 489, 1926.
- [3] J. M. Thijssen, *Computational Physics*: Cambridge University press 1999
- [4] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, pp. 457-484, 1927.
- [5] P. Gutlich and H. Goodwin, "Structural aspects of spin crossover, examples of the [Fe II L n (NCS) 2] Complexes," *Springer Spin Crossover in Transition Metal Compounds. Top. Curr. Chem*, vol. 234, pp. 97-128, 2004.
- [6] Y. Garcia and P. Gütlich, "Thermal spin crossover in Mn (II), Mn (III), Cr (II) and Co (III) coordination compounds," *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, pp. 49-62, 2004.
- [7] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1928, pp. 89-110.
- [8] J. Enderby and A. Barnes, "Liquid semiconductors," *Reports on Progress in Physics*, vol. 53, p. 85, 1990.
- [9] B.-E. Mellander, "Electrical conductivity and activation volume of the solid electrolyte phase α -AgI and the high-pressure phase fcc AgI," *Physical Review B*, vol. 26, p. 5886, 1982.
- [10] O. Allal, "Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO)," Thèse de doctorat, université Mohamed Bodiaf, Oran, 2010.
- [11] K. Hammar, "Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10," UMMTO, 2014.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [13] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, p. A1133, 1965.

- [14] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, 1927, pp. 542-548.
- [15] E. Fermi, "Angular distribution of the pions produced in high energy nuclear collisions," *Physical review*, vol. 81, p. 683, 1951.
- [16] W. Hohenberg, "P.; Kohn," "Hohenberg, P.; Kohn, W.," *Phys. Rev*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [17] P. Philipsen and E. Baerends, "Cohesive energy of 3d transition metals: density functional theory atomic and bulk calculations," *Physical Review B*, vol. 54, p. 5326, 1996.
- [18] S. Lardjane, "Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt," Belfort-Montbéliard, 2013.
- [19] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Physical review A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [20] S. Wang, H. Dang, W. Xue, D. Shields, X. Liu, F. C. Jentoft, and D. E. Resasco, "Ab initio molecular dynamics simulations of furfural at the liquid-solid interface," *International Journal of Physical and Mathematical Sciences*, vol. 7, pp. 1104-1107, 2013.
- [21] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Physical Review B*, vol. 23, p. 5048, 1981.
- [22] M. Nagendra Prasad, K. Sanjay, M. Shravya Khatokar, M. Vismaya, and S. Nanjunda Swamy, "Health benefits of rice bran-a review," *J Nutr Food Sci*, vol. 1, pp. 1-7, 2011.
- [23] G. Jaiganesh, "TM erita Anto Britto," *RD Eithiraj and G Kalpana, Joournal of physics: Condensed Matter*, vol20, vol. 8, 2008.
- [24] V. Fock, "„Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium," *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [25] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical review*, vol. 51, p. 846, 1937.
- [26] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, "Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients," *Reviews of Modern Physics*, vol. 64, p. 1045, 1992.

- [27] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Physical Review B*, vol. 12, pp. 3060-3083, 1975.
- [28] D. Hamann, "Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials," *Physical Review Letters*, vol. 42, p. 662, 1979.
- [29] M. D. Segall, J. D. L. Philip, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, "First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 14, p. 2717, 2002.

Chapitre III

*Propriétés structurales,
électroniques et
magnétiques des alliages
full Heusler*

Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn et Fe)

III.1. Introduction

La structure cristalline et les propriétés magnétiques ont été déterminées expérimentalement pour une série de composés de la forme Rh_2TMSn avec TM = Mn, Ni, Cu, V, Cr, Fe ou Co [1]. Pour TM = Mn, Ni ou Cu, la structure à température ambiante est la structure Heusler cubique entièrement ordonnée. Les propriétés magnétiques dépendent fortement du type de métal TM [2,3,4]. Pour TM = V, Cr, Fe ou Co, une nouvelle distorsion tétragonale est observée.

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés physiques (structurales, magnétiques, électroniques...) ainsi que les effets des corrélations électroniques sur la stabilité magnétique des composés Full_Heusler Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans les structures cubiques et tétraogales. Nous avons étudié les différents ordres magnétiques (FM, AFM-I, AFM-II) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans les approches GGA et GGA+U.

III.2 La structure cristalline des composés Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn, Fe)

Les composés Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn et Fe) cristallisent dans une structure cubique avec le groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (N° 225) et tétragonal avec le groupe d'espace $\text{I}/4\text{mmm}$ (N° 149). Les configurations magnétiques peuvent être classées par l'orientation des moments atomiques dans la cellule. Les deux ordres AFM (AFM-I et AFM-II) en plus de l'ordre FM sont étudiés pour comparer les énergies à l'état fondamental. Les structures cubiques et tétraogales dans l'ordre FM, où les moments magnétiques sont tous parallèles ont été illustré aux Figures III.1 (a) et (b).

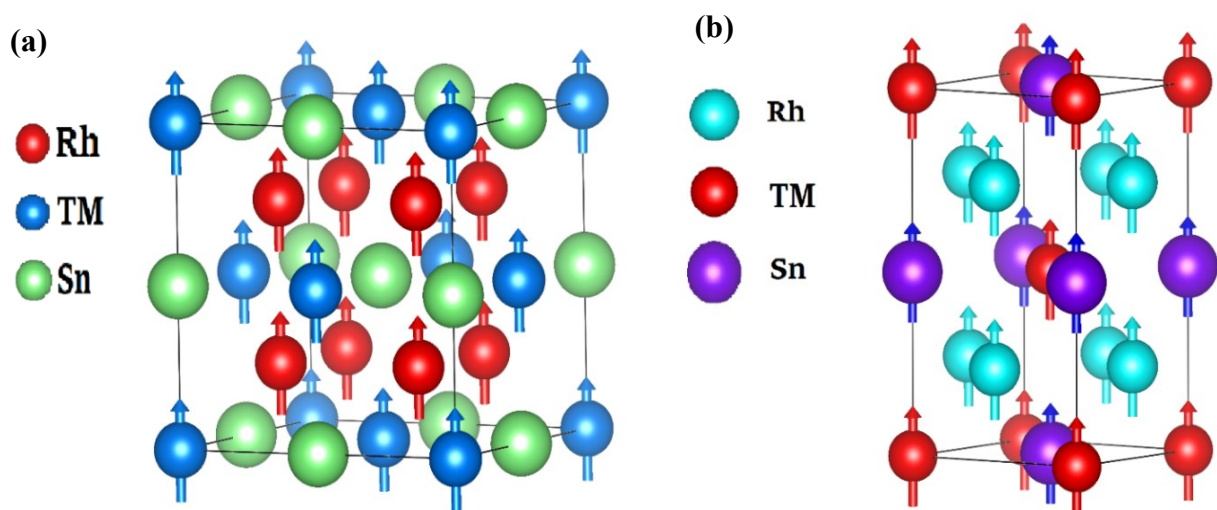
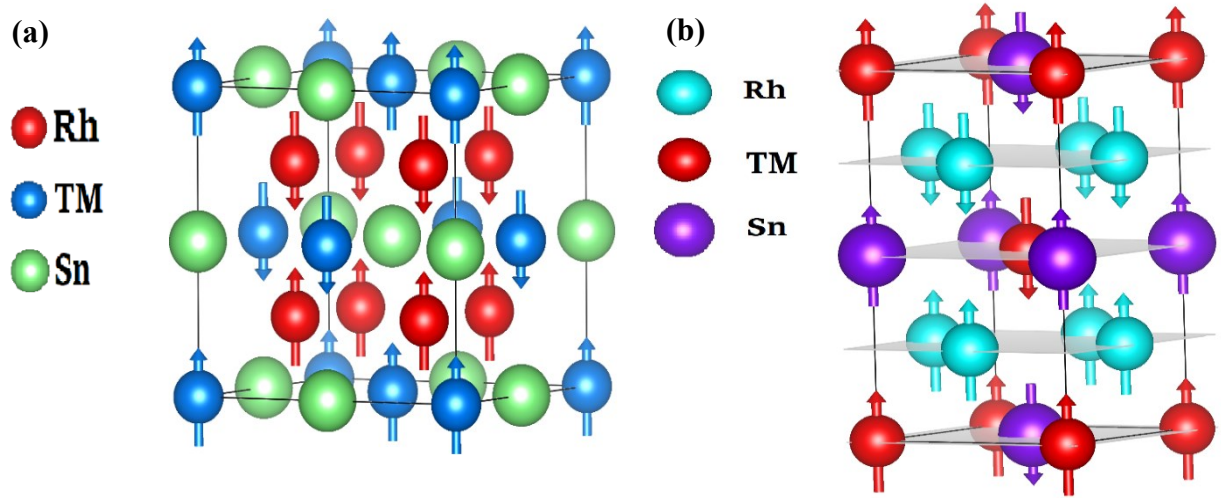


Figure III.1 Arrangement ferromagnétique dans Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn et Fe).

(a) structure cubique (b) structure tétragonale.

Pour l'AFM-I, les atomes de transition (TM) de même orientation de spin sont disposés dans des plans (001) (**Figure III.2**), tandis que pour l'AFM-II ils sont disposés dans des plans (111)



(Figure III.3).

Figure III.2 Arrangement antiferromagnétique de type I (AFM-I) dans Rh_2TMSn . (a) cubique structure (b) tétragonal structure

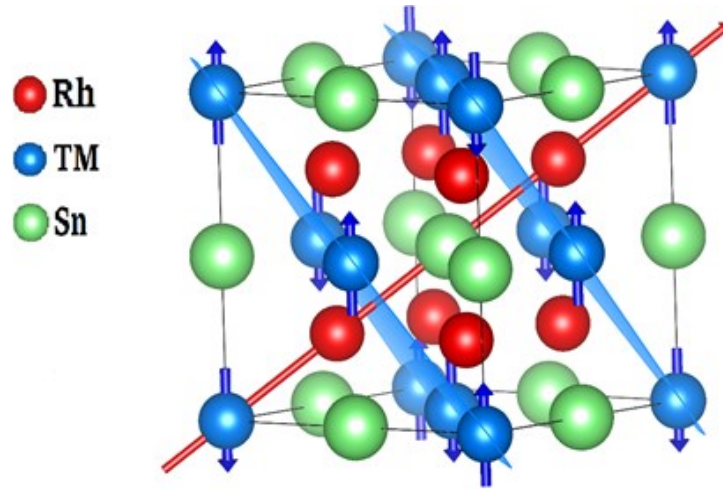


Figure III.3 Arrangement antiferromagnétique de type II (AFM-II) dans le cubic- Rh_2TMSn .

III.3 Détails du calcul

Les résultats des calculs donnés dans cette partie sont obtenus par le code WIEN2k [5] basés 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) [4, 6, 7]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [8, 9], et une combinaison de GGA avec une méthode comprenant le terme de Hubbard Coulomb (GGA+U) [10] pour l'énergie d'échange et de corrélation.

L'approximation **mBJ** (**modified Becke-Johnson**) paramétrisée par Tran et Blaha [5] a été utilisée pour améliorer les gaps énergétiques. Le choix des rayons muffin-tin (RMT) est fait de manière à ce que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite pour assurer la précision de nos calculs. Les valeurs RMT sélectionnées sont données dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Valeurs des RMT en u.a pour les différents atomes Rh, Cr, Mn, Fe et Sn

	Rh ₂ CrSn	Rh ₂ MnSn	Rh ₂ FeSn
RMT (a u)	Rh: 2.35	Rh: 2.35	Rh: 2.35
	Cr: 2.24	Mn: 2.25	Fe: 2.26
	Sn: 2.32	Sn: 2.32	Sn: 2.32

Le Rmt*Kmax est choisi égal à 9, ce qui détermine la taille de la matrice (convergence), où Kmax est la coupure de l'onde plane et Rmt est le plus petit de tous les rayons de sphère atomique. Le nombre de points k dans la partie irréductible de la zone de Brillouin (IBZ) a été choisi égal à 4000. Le critère de convergence pour l'énergie totale a été pris égal à 10⁻⁴ eV. Dans les calculs GGA+U, le paramètre effectif Ueff = U-J, où U est le paramètre de Hubbard et J le paramètre d'échange. Nous avons utilisé U = 1,91, 1,69, 1,59, 1,80 eV pour Rh, Mn, Cr et Fe respectivement, **par défaut** J = 0,0 eV.

Les spectres de phonons sont calculés par le package Quantum Espresso basé sur le pseudo-potentiel [11] dans le cadre de PBE [8]. En utilisant l'approche de réponse linéaire dans le contexte de la théorie des perturbations fonctionnelles de densité (DFPT). Les courbes de dispersion des phonons ont été étudiées pour la première fois.

III.4 Les propriétés structurales des composés Rh₂TMSn (TM=Cr, Mn et Fe)

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectuait des optimisations structurales sur les alliages Rh₂TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) pour des états spin (FM, AFM-I et AFM-II). Le calcul a été effectué avec l'approximation GGA. L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale en fonction du volume V. puis en ajustant les données à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [20] :

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

Où $E(V)$ représente l'énergie totale en fonction du volume de maille élémentaire V, et V_0 le volume de la maille primitive à une pression nulle, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité

et sa dérivée, respectivement. La drèves de module de compressibilité est déterminé par l'équation :

$$B' = \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Les énergies totales calculées en fonction du volume dans les configurations FM, AFM-I et AFM-II pour la structure cubique, et dans les configurations FM et AFM-I pour la structure tétragonale des trois composés sont ajustés à l'équation d'état de Birch-Murnaghan [12] et présenté dans les (**Figures III.4-5**). Comme on le sait, les fonctionnelles normales, telles que GGA-PBE et LSDA, donnent des descriptions inadéquates des effets d'échange-corrélation d'électrons 3d fortement localisés. De plus, des études récentes suggèrent que les fonctionnelles GGA-PBE/LSDA ne peuvent même pas prédire l'état fondamental correct pour les matériaux électroniques corrélés tels que MnN et MnO [13, 14]. La stabilité relative des composés a été étudiée à l'aide des fonctionnelles GGA et GGA+U pour couvrir d'éventuels effets de corrélation électronique.

Pour la phase Cubique **Figure III-4**, les résultats obtenus par calculs GGA et GGA + U montrent bien que l'état magnétique la plus stable est l'état ferromagnétique du composé Rh₂CrSn. Pour le composé Rh₂MnSn, GGA montre que la phase AFM-I est la plus stable tandis que GGA+U montre que l'état FM est la plus stable. Rh₂FeSn est plus stable dans la phase FM et AFM-II calculé par les deux approches GGA et GGA+U, respectivement.

Les résultats de la stabilité magnétique de la structure tétragonale sont présentés sur la **figure III-5**. Les calculs GGA et GGA + U montrent clairement que l'état magnétique la plus stable est l'état **AFM-I** pour Rh₂CrSn. et l'état **FM** pour les composés Rh₂FeSn. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux [4]. Pour le composé Rh₂MnSn, le calcul GGA montre que l'état **AFM-I** est le plus stable tandis que le calcul GGA+U montre que l'état **FM** est le plus stable.

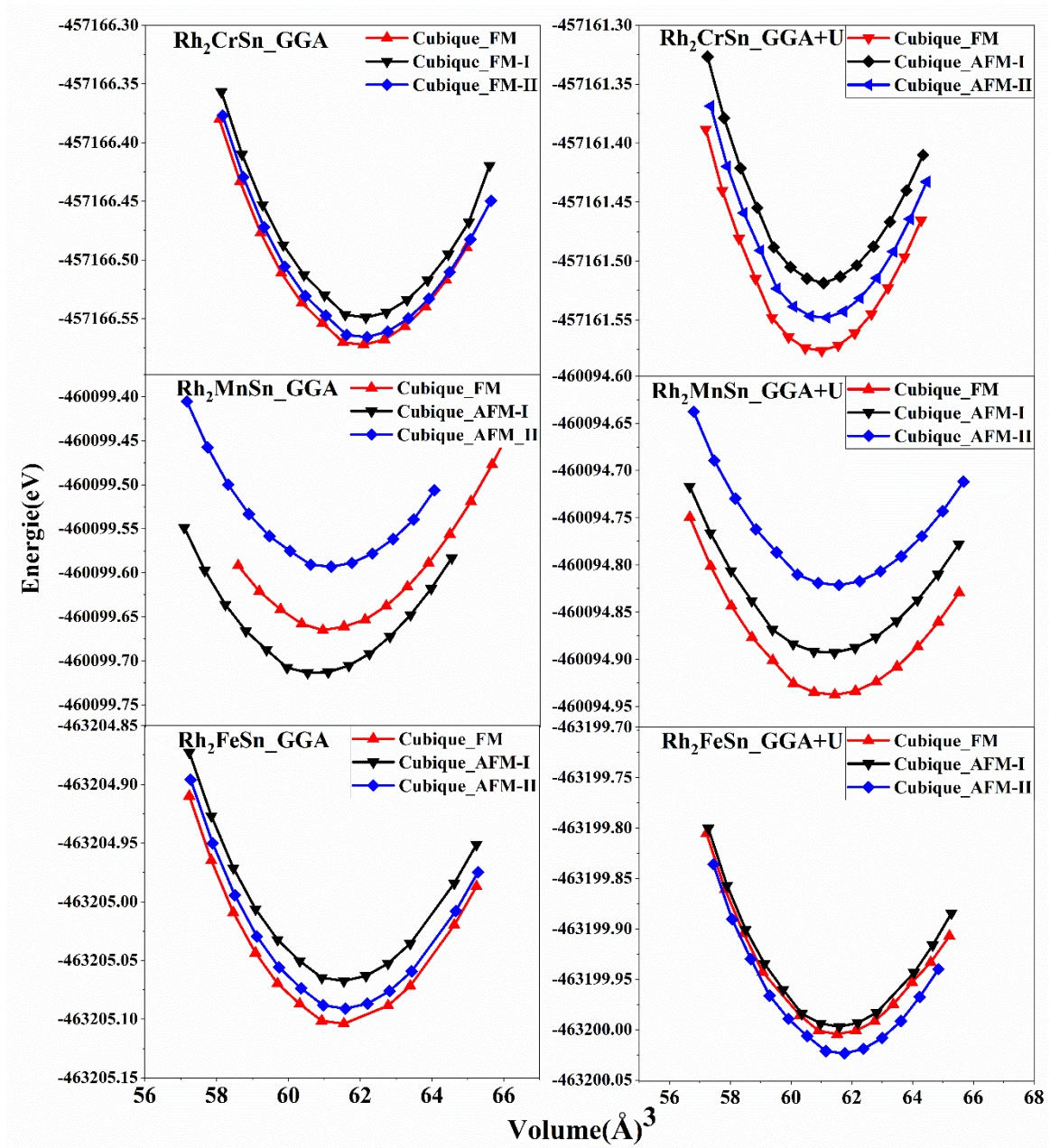


Figure III.4 : Les énergies totales en fonction des volumes dans les trois phases magnétiques (FM, AFM-I et AFM-II) pour les composés cubiques- Rh_2TMSn en utilisant les deux approches GGA et GGA + U.

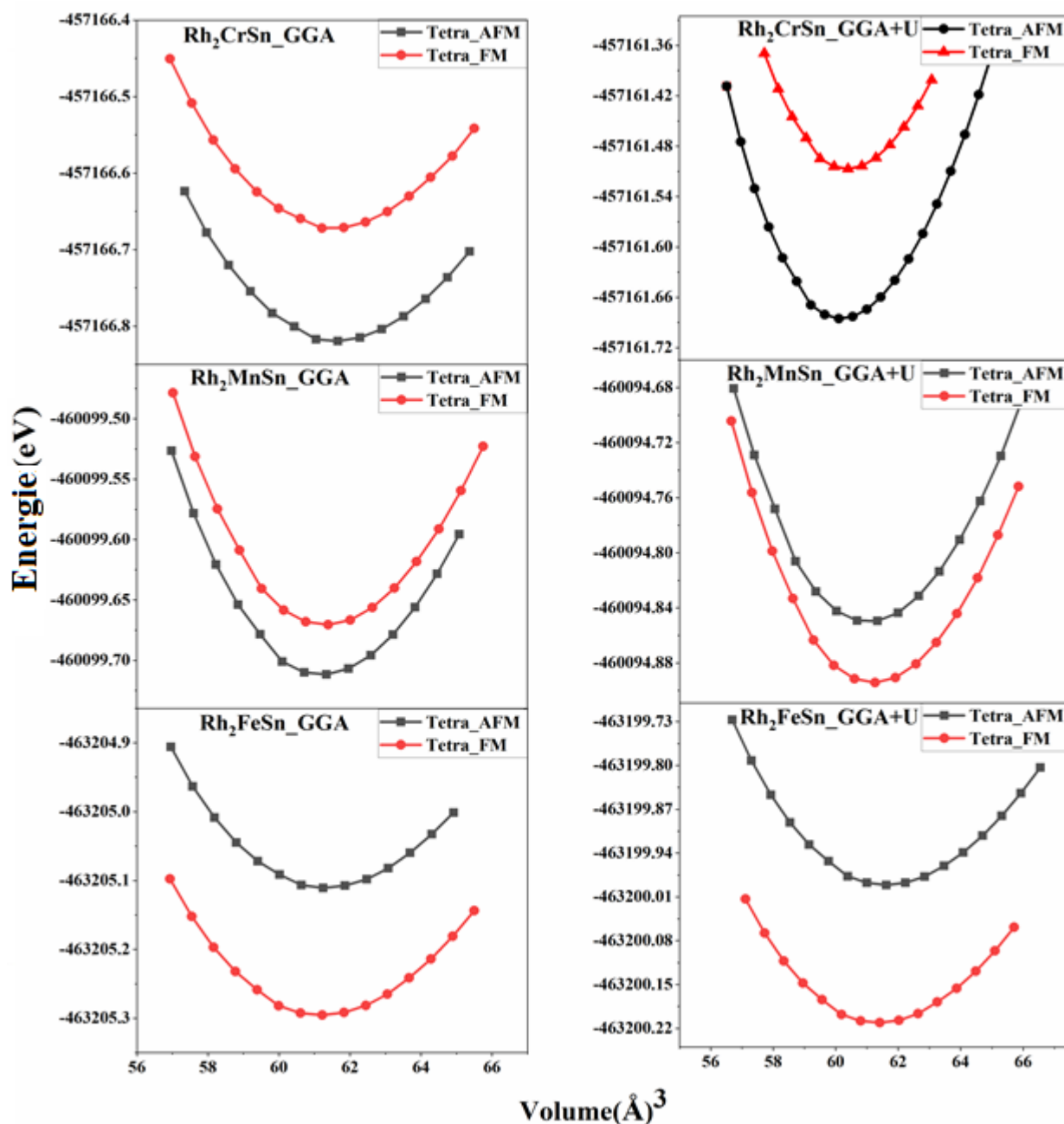


Figure III.5 : Les énergies totales en fonction des volumes dans les deux phases magnétiques (FM et AFM-I) pour les composés tétragonal- Rh_2TMSn en utilisant les deux approches GGA et GGA+ U.

Le volume d'équilibre, le module de compression, sa dérivée et l'énergie de l'état fondamental pour la phase magnétique la plus stable pour les trois composés par l'approximation GGA et GGA + U sont indiqués dans le (**Tableau III.2**) pour la phase cubique et dans le (**Tableau III.3**) pour la phase tétragonale. Les résultats sont comparés aux travaux théoriques et expérimentaux disponibles.

Nos résultats du volume d'équilibre et du module de compression sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et ceux trouvés dans la littérature. A notre connaissance, il n'existe pas de travaux expérimentaux ou des calculs théoriques explorant le volume d'équilibre et le module de compression des composés Rh_2CrSn et Rh_2FeSn en phase L2_1 , et le module de compression pour tous les composés en phase tétragonale.

Tableau III.2 : Volume d'équilibre V_0 , module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les composés Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans la structure L2_1 , comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

composés	Approximation	$V_0(\text{\AA})^3$	$B(\text{GPa})$	B'	E (eV)
Rh_2CrSn	<i>GGA (FM)</i>	62.66	190	4.77	-457166.574
	<i>GGA+U (FM)</i>	62.89	173	4.92	-457161.575
	<i>Autre</i>	—	—	—	—
	<i>Exp.</i>	—	—	—	—
Rh_2MnSn	<i>GGA (FM)</i>	62.52	177	5.30	-460099.665
	<i>GGA+U (FM)</i>	62.96	171	4.85	-460094.939
	<i>Autre (GGA_WC)</i> [15]	60.45	195	5.55	-
	<i>Autre (GGA+U)</i> [15]	62.82	171	5.20	-
	<i>Exp.</i> [4]	60.75	-	-	-
	<i>Exp.</i> [16]	60.74	-	-	-
Rh_2FeSn	<i>GGA (AFM_II)</i>	61.52	183	5.35	-463205.091
	<i>GGA+U(AFM_II)</i>	61.76	180	4.39	-463200.023
	<i>Autre</i>	-	-	-	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-

Tableau III.3 Volume d'équilibre V_0 , module de compression B , sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les composés Rh₂TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans la structure tétragonale, comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux.

composés	Approximation	$V_0(\text{\AA})^3$	$B(\text{GPa})$	B'	E (eV)
Rh₂CrSn	<i>GGA (AFM)</i>	220.27	186	4.09	-457166.8177
	<i>GGA+U (AFM)</i>	222.58	171	4.85	-457161.6829
	<i>Autre</i>	235 [17]	-	-	-
	<i>Exp.</i>	240 [4]	-	-	-
Rh₂MnSn	<i>GGA (FM)</i>	222.71	177	4.08	-460099.7110
	<i>GGA+U (FM)</i>	225.00	170	5.15	-460094.8933
	<i>Autre</i>				
Rh₂FeSn	<i>GGA (FM)</i>	218.65	184	4.40	-463205.2946
	<i>GGA+U (FM)</i>	219.24	180	4.97	-463200.2093
	<i>Autre</i>	230 [17]	-	-	-
	<i>Exp.</i>	238 [4]	-	-	-

III.5 la stabilité structurale-chimique

La stabilité chimique et thermodynamique de tous les composés peut être indiquée en calculant deux paramètres énergétiques, l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation. Ces deux valeurs d'énergie sont définies dans les équations. (1) et (2) :

$$E_{coh}(Rh_2TMSn) = (E_{total}^{Rh_2TMSn} - 2 \times E_{iso}(Rh) - E_{iso}(TM) - E_{iso}(Sn)) \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta H_f(Rh_2TMSn) = E_{coh}(Rh_2TMSn) - 2E_{coh}(Rh) - E_{coh}(TM) - E_{coh}(Sn) \quad (\text{III.2})$$

Où E_{total} fait référence à l'énergie totale du composé Rh₂TMSn par unité de formule au volume d'équilibre et $E_{iso}(Rh)$, $E_{iso}(TM)$ et $E_{iso}(Sn)$ sont l'énergie totale d'un atome isolé. $\Delta H_f(Rh_2TMSn)$ est l'enthalpie de formation. $E_{coh}(Rh_2TMSn)$ est l'énergie de cohésion de Rh₂TMSn $E_{coh}(Rh)$, $E_{coh}(TM)$ et $E_{coh}(Sn)$ est l'énergie de cohésion de Rh, TM= (Cr, Mn et Fe) et Sn. L'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation calculées de tous les composés de la phase cubique et de la phase tétragonale sont données dans le **Tableau 4**. Les valeurs négatives de $E_{coh}(Rh_2TMSn)$ et $\Delta H_f(Rh_2TMSn)$ nous assurent leur stabilité chimique. Ainsi, les composés Rh₂CrSn et Rh₂FeSn pourraient être synthétisés expérimentalement en phase L2₁, et Rh₂MnSn en phase tétragonale. On note que la structure des composés Rh₂CrSn et Rh₂FeSn déterminée expérimentalement est la structure tétragonale, tandis que le composé Rh₂MnSn adopte la structure cubique [4].

Tableau III.4 Énergie cohésion (E_{coh}) et enthalpie de formation ΔH_f calculées par GGA+U, dans la phase magnétique la plus stable, pour les deux phases cubique et tétragonale.

	E_{coh} (eV/atom)	ΔH_f (eV/atom)
C_Rh ₂ CrSn(GGA+U_FM)	-4.42	-0.60
T_Rh ₂ CrSn(GGA+U_AFM)	-4.45	-0.63
C_ <i>Autre</i>		-0.30 [20 ,201]
C_Rh ₂ MnSn(GGA+U_FM)	-3.89	-0.92
T_Rh ₂ MnSn(GGA+U_FM)	-3.87	-0.91
C_ <i>Autre</i>		-0.46 [22]
C_ <i>Autre</i>		-0.42 [23]
C_Rh ₂ FeSn(GGA+U_AFM_II)	-3.89	-0.50
T_Rh ₂ FeSn(GGA+U_AFM_II)	-3.93	-0.54

III.6 Propriétés magnétiques

III.6.1 Le moment magnétique

Pour discuter le comportement magnétique des composés Rh₂TMSn, nous avons calculés les moments magnétiques de spin dans les sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels, en utilisant GGA et GGA + U **Tableaux III.5-6**. De plus, nous avons comparé les résultats obtenus à d'autres travaux. Le magnétisme dans ces composés est dû principalement à l'atome TM car il est le principal contributeur du moment magnétique total et l'atome Rh apporte une petite contribution au moment magnétique total. Les moments magnétiques des composés Rh₂MnSn (cubique) et Rh₂FeSn (tétragonale) obtenus avec GGA sont plus proches du résultat expérimental que celui obtenu par GGA + U. Le moment magnétique total de Rh₂CrSn dans la phase tétragonale est nul en raison du comportement antiferromagnétique en accord avec l'expérience, où le composé montre un très petit moment magnétique [2].

Tableau III.5 : Moments magnétiques en (μ_B) de Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans la phase cubique obtenus par GGA et GGA + U, comparés aux résultats expérimentaux et théoriques.

composés	Approximation	μ_{Tot}	μ_{Rh}	μ_{TM}	μ_{Sn}	$\mu_{In.}$
Rh₂CrSn	<i>GGA_FM</i>	3.94	0.34	3.00	-0.01	0.26
	<i>GGA+U_FM</i>	4.14	0.34	3.25	-0.03	0.24
	<i>Autre (LSDA_FM) [10]</i>	3.82	-	-	-	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-	-
Rh₂MnSn	<i>GGA_FM</i>	4.79	0.43	3.78	-0.01	0.14
	<i>GGA+U_FM</i>	5.03	0.49	4.02	0.02	0.05
	<i>Autre (GGA_WC_FM) [26]</i>	4.72	0.43	3.81	-0.01	0.04
	<i>Other (GGA+U_FM) [26]</i>	5.18	0.93	3.69	-0.10	-0.28
	<i>Autre (LSDA_FM) [10]</i>	4.56				
	<i>Exp. [4]</i>	3.10	-	-	-	-
Rh₂FeSn	<i>GGA_AFM-II</i>	0.00	0.20	3.15	0.00	0.00
	<i>GGA+U_AFM-II</i>	0.00	0.34	3.35	0.00	0.00
	<i>Autre (LSDA_FM) [10]</i>	3.44	-	-	-	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-	-

Tableau III.6 : Moments magnétiques en (μ_B) de Rh₂TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) dans la phase tétragonale obtenus par GGA et GGA + U comparés aux résultats expérimentaux et théoriques.

composés	Approximation	μ_{Tot}	μ_{Rh}	μ_{TM}	μ_{Sn}	$\mu_{In.}$
Rh₂CrSn	<i>GGA_AFM</i>	0.00	0.03	2.70	0.00	0.00
	<i>GGA+U_AFM</i>	0.00	0.01	3.14	-0.05	0.00
	<i>Autre (LSDA_FM) [10]</i>	2.30	-	-	-	-
	<i>Exp.</i>	-	-	-	-	-
Rh₂MnSn	<i>GGA_FM</i>	4.32	0.28	3.68	-0.02	0.10
	<i>GGA+U_FM</i>	5.05	0.48	4.02	-0.03	0.08
	<i>Autre (LSDA_FM)</i>	3.78	-	-	-	-
Rh₂FeSn	<i>GGA_FM</i>	3.93	0.40	3.15	0.15	0.00
	<i>GGA+U_FM</i>	4.14	0.43	3.36	-0.02	0.05
	<i>Autre (LSDA_FM)</i>	3.68	-	-	-	-
	<i>Exp. [4]</i>	3.70	-	-	-	-

Cependant, il n'y a pas de contribution magnétique des atomes de Sn. Ces résultats peuvent être vus clairement dans les cartes de distribution de densité de spin pour les composés mentionnés précédemment **Figure III.6-8**.

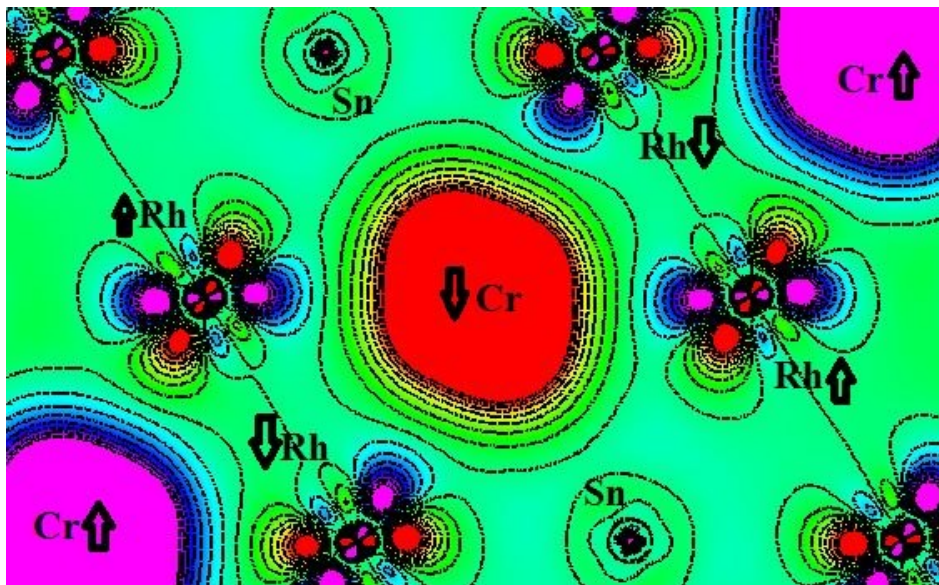


Figure III.6 Densités de Spin-up et -down pour le composé cubique- Rh_2CrSn dans la phase AFM, calculées par l'approche GGA+U.

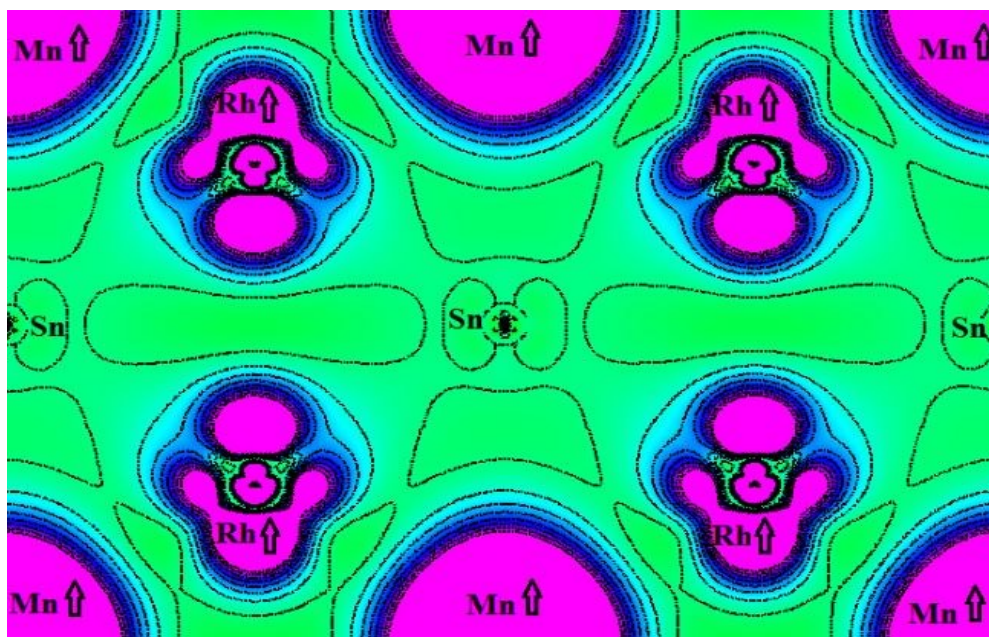


Figure III.7 Densités de Spin-up et -down pour le composé cubique- Rh_2MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

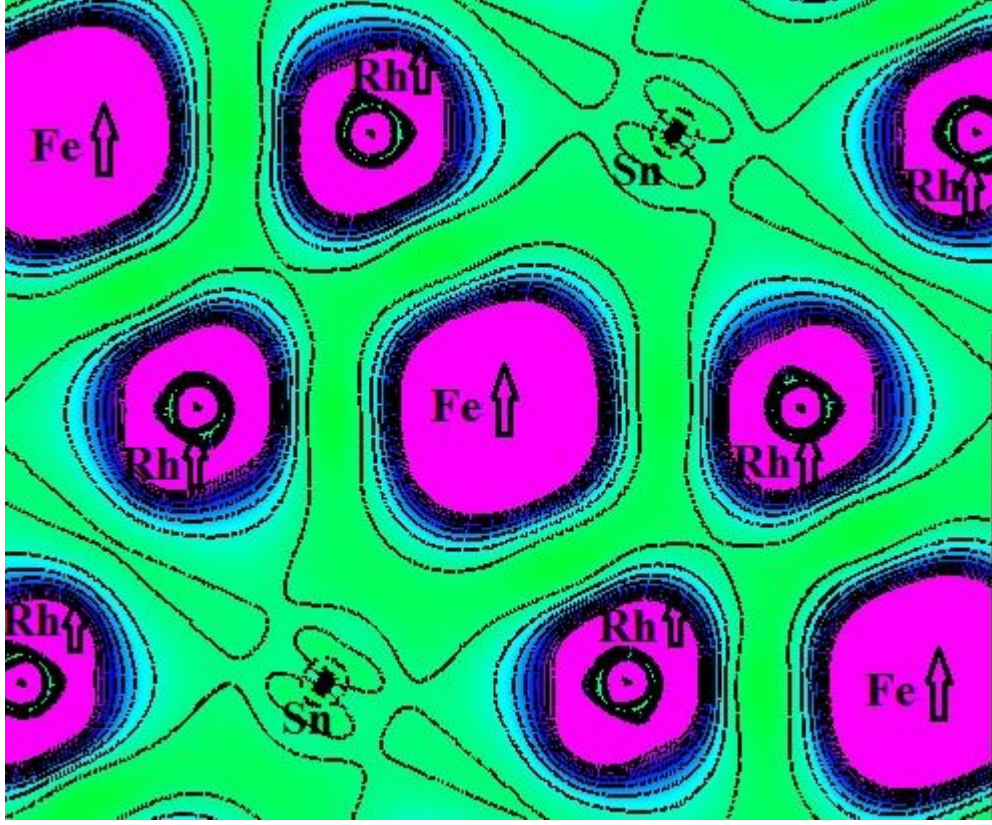


Figure III.8 Densités de Spin-up et -down pour le composé cubique- Rh_2FeSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

III.6.2 Interactions d'échange

En utilisant la méthode des différences d'énergie, nous avons pu calculer les interactions d'échange puis estimer la température de Curie et Néel du composé Rh_2TMSn dans le cas des structures cubiques.

L'idée est de calculer les énergies totales pour les arrangements magnétiques différents et de les faire intervenir dans le modèle d'Heisenberg [18]. Dans ce modèle, l'hamiltonien s'écrit.

$$H = - \sum_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j J_{ij} \quad (III.3)$$

Où (i et j) sont les sites des spins S, J_{ij} sont les interactions d'échange et S_i/S_j est considéré comme le moment magnétique de l'atome occupant le site i/j. Afin de calculer les interactions d'échange J_1 et J_2 dans la phase $L2_1$, nous devons étudier trois arrangements magnétiques différents FM, AFM-I et AFM-II tels que définis dans les équations. (III.4) et (III.5). **Rfe**

$$J_1 = \frac{1}{32S^2} (E_{AFM-I} - E_{FM}) \quad (III.4)$$

$$J_2 = \frac{1}{96S^2} (4E_{AFM-II} - 3E_{AFM-I} - E_{FM}) \quad (III.5)$$

En utilisant la formule bien connue de la température de Curie paramagnétique [18], on peut évaluer la température de Curie pour les alliages ferromagnétiques de Heusler en utilisant la formule suivante (III.6).

$$T_C = 2S(S+1) \frac{12J_1 + 6J_2}{3K_B} \quad (III.6)$$

Où K_B est la constante de Boltzman et S est le moment magnétique du chaque des matériaux considérés.

Les résultats du calcul des interactions d'échange J_1 et J_2 , la température de Curie et de Neel pour Rh₂TMSn sont donnés dans le **Tableau III.7**. Les deux constantes d'échange J_1 et J_2 sont positives pour Rh₂CrSn et Rh₂MnSn, car ces composés se stabilisent dans la configuration FM. Ainsi, nous pouvons clairement remarquer que J_1 constitue la partie mineure pour le composé Rh₂MnSn. On peut noter que la température de Curie de Rh₂MnSn calculée par GGA+U est très proche de la valeur expérimentale.

Tableau III.7 : Les interactions d'échange J_1 et J_2 calculées, la température de Curie et Néel pour les composés Rh₂TMSn dans la phase cubique, obtenues à partir des calculs GGA + U calculs.

	J_1	J_2	T_c (K)	T_N (K)
Rh ₂ CrSn (GGA+U)	0.487	0.073	674	—
<i>Autre</i> (Exp.)	—	—	—	—
Rh ₂ MnSn (GGA+U)	0.084	0.214	360	—
<i>Autre</i> (Exp.)	—	—	410 [3]	—
Rh ₂ FeSn (GGA+U)	-3.874	-0.0005	—	338
<i>Autre</i> (Exp.)	—	—	—	—

III.7. Les phonons et les propriétés électroniques

III.7.a. Les phonons

Pour garantir davantage la stabilité des composés Rh₂TMSn (TM=Cr et Fe) dans la structure cubique et Rh₂MnSn dans la structure tétragonale. Nous avons calculé la stabilité dynamique à partir de la courbe de dispersion des phonons comme indiqué sur la (**Figure III.9-11**). Aucune fréquence négative de phonon est observée dans toute la zone de Brillouin comme le montre les courbes de dispersion des phonons, Les résultats indiquent que tous les composés sont dynamiquement stables dans leurs phases prévues.

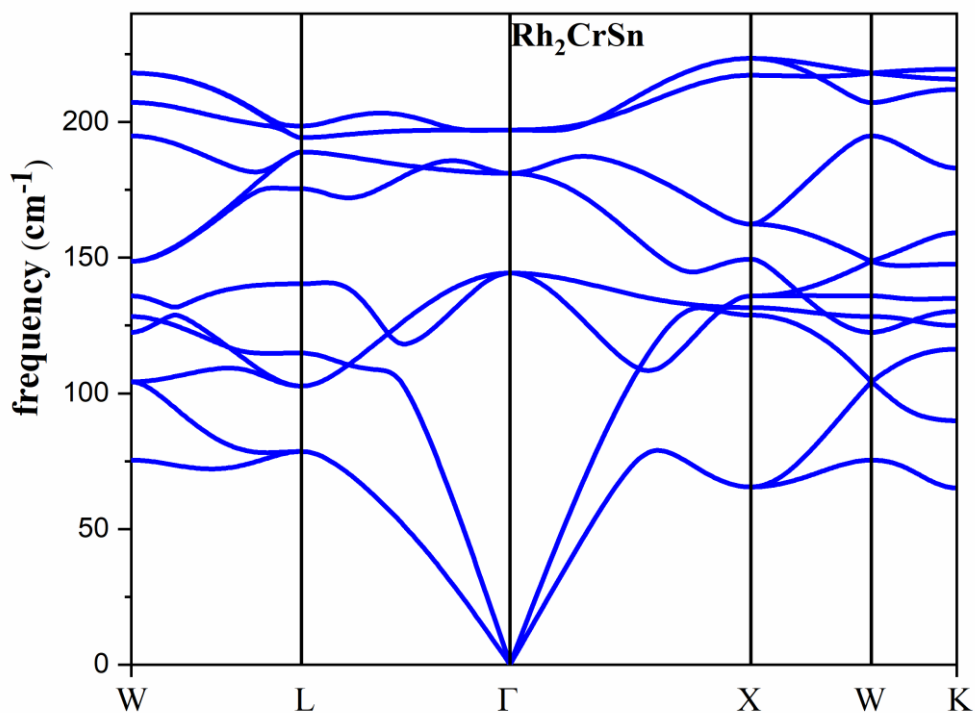


Figure III.9 La courbe de dispersion des phonons pour cubique- Rh_2CrSn dans l'état FM en utilisant GGA.

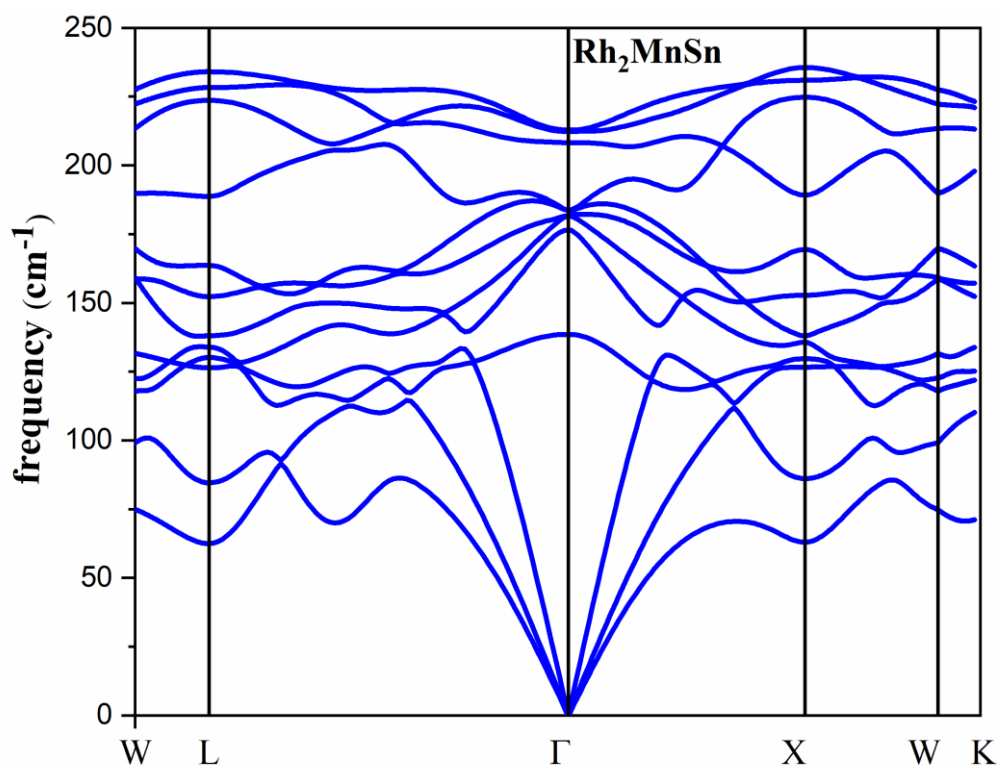


Figure III.10 La courbe de dispersion des phonons pour le tétragonal - Rh_2MnSn dans l'état FM en utilisant GGA.

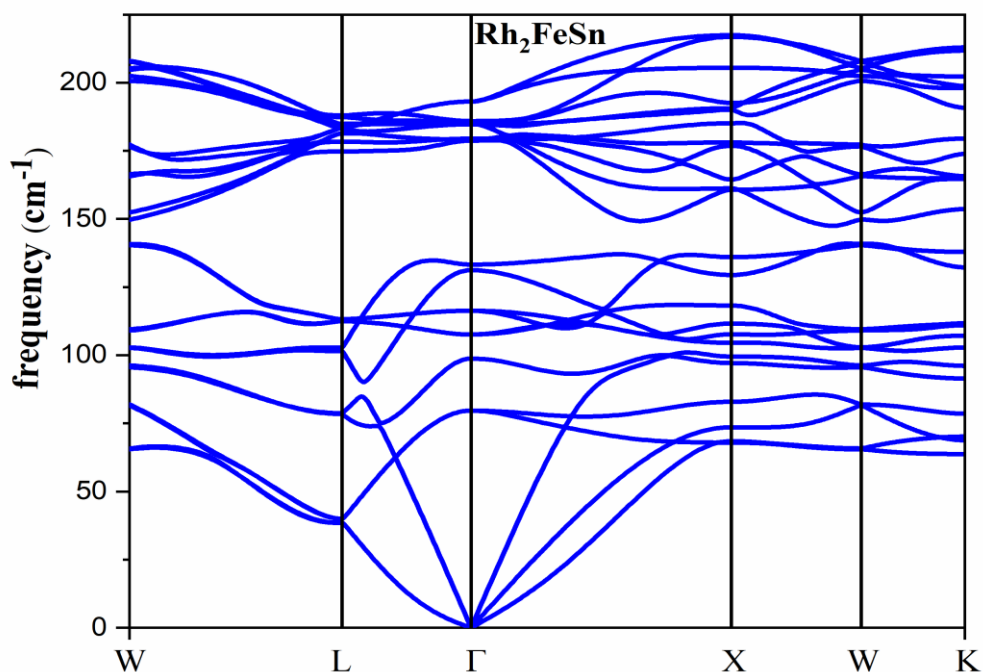
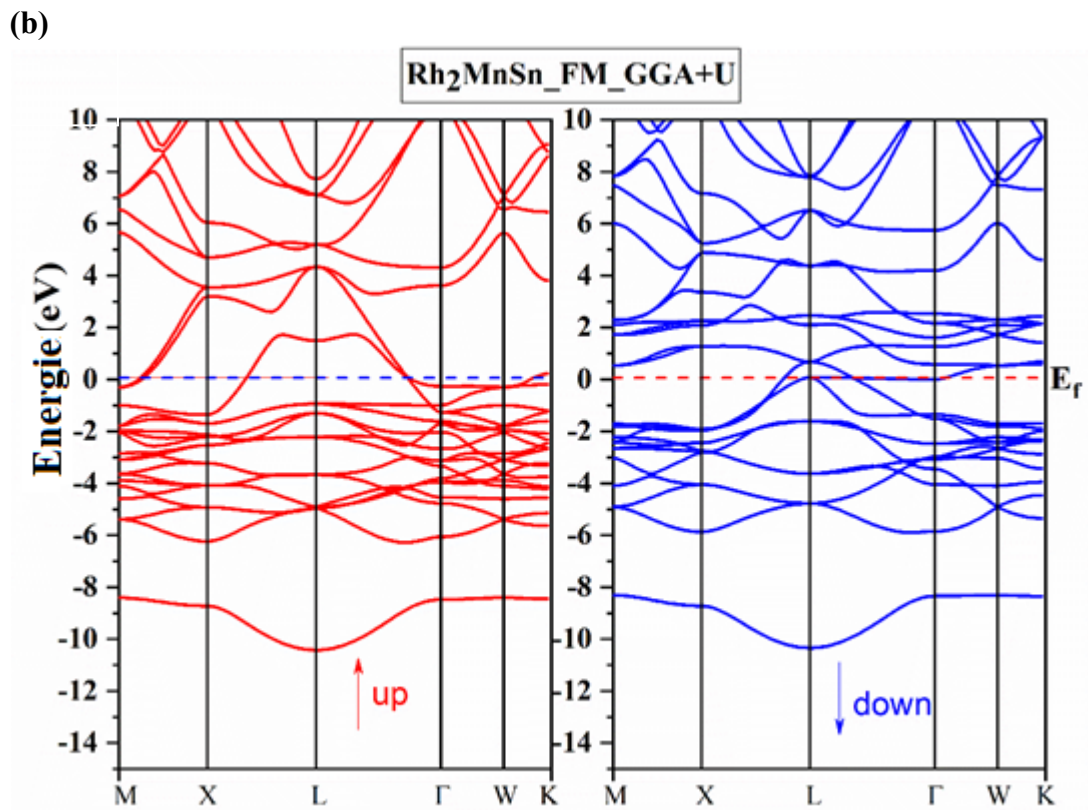
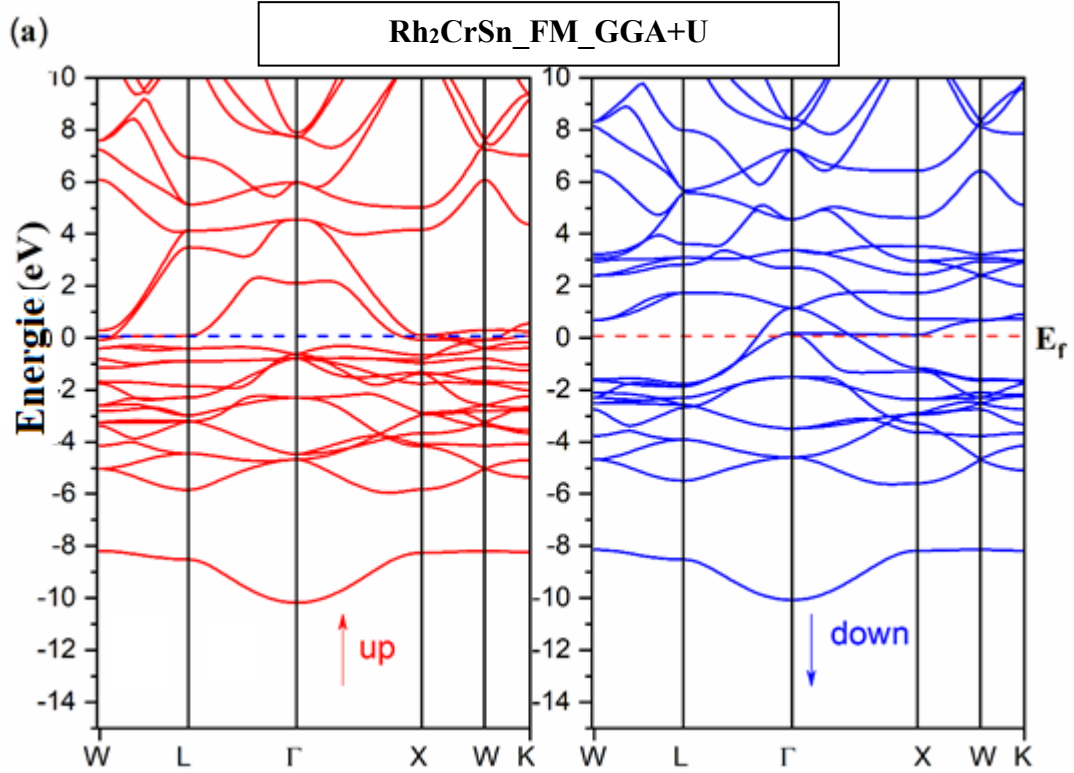


Figure III.11 La courbe de dispersion des phonons pour cubique- Rh_2FeSn dans l'état AFM II en utilisant GGA.

III.7.b. les propriétés électroniques

Les structures de bandes des composés Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe), pour les deux structures cubiques et tétragonale sont montrées dans les **Figures III.12-13**, en utilisant l'approche GGA+U. Pour les composés antiferromagnétiques, les structures de bande des deux canaux de spin sont similaires. Par conséquent, un canal de spin sera montré. D'après ces Figures, il existe un chevauchement entre les bandes de valence et les bandes de conduction pour tous les composés ce qui fournit un caractère métallique.



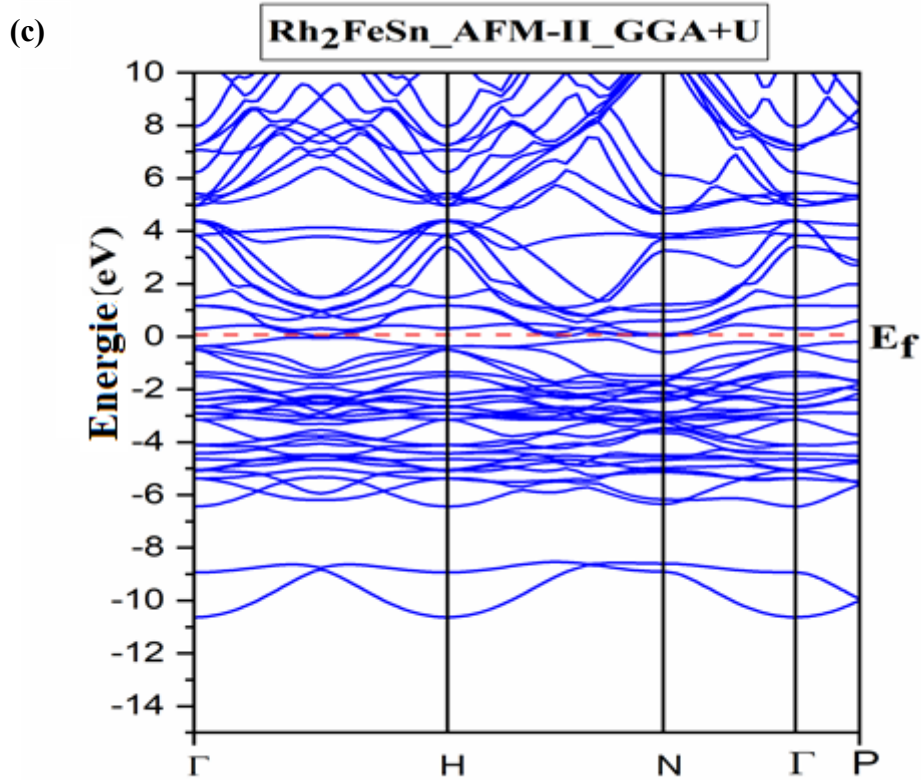
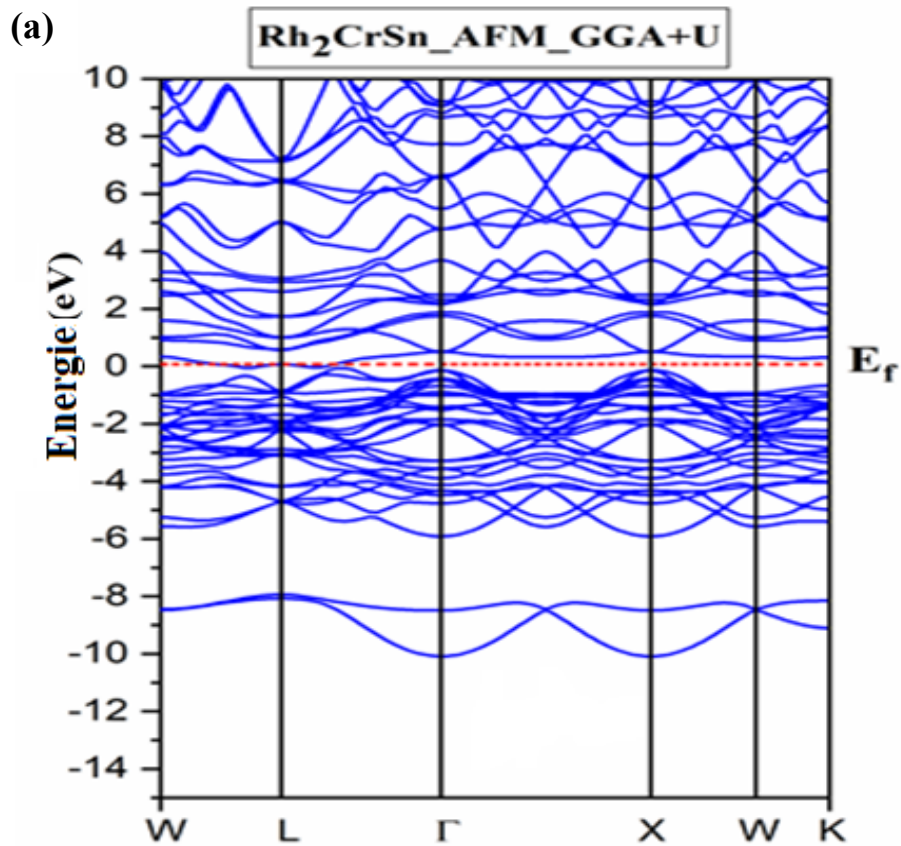


Figure III.12 Les structures de bande GGA + U calculées pour la structure cubique, (a et b) pour la phase FM de Rh_2TMSn (TM=Cr,Mn) et (c) pour la phase AFM-II de Rh_2FeSn .



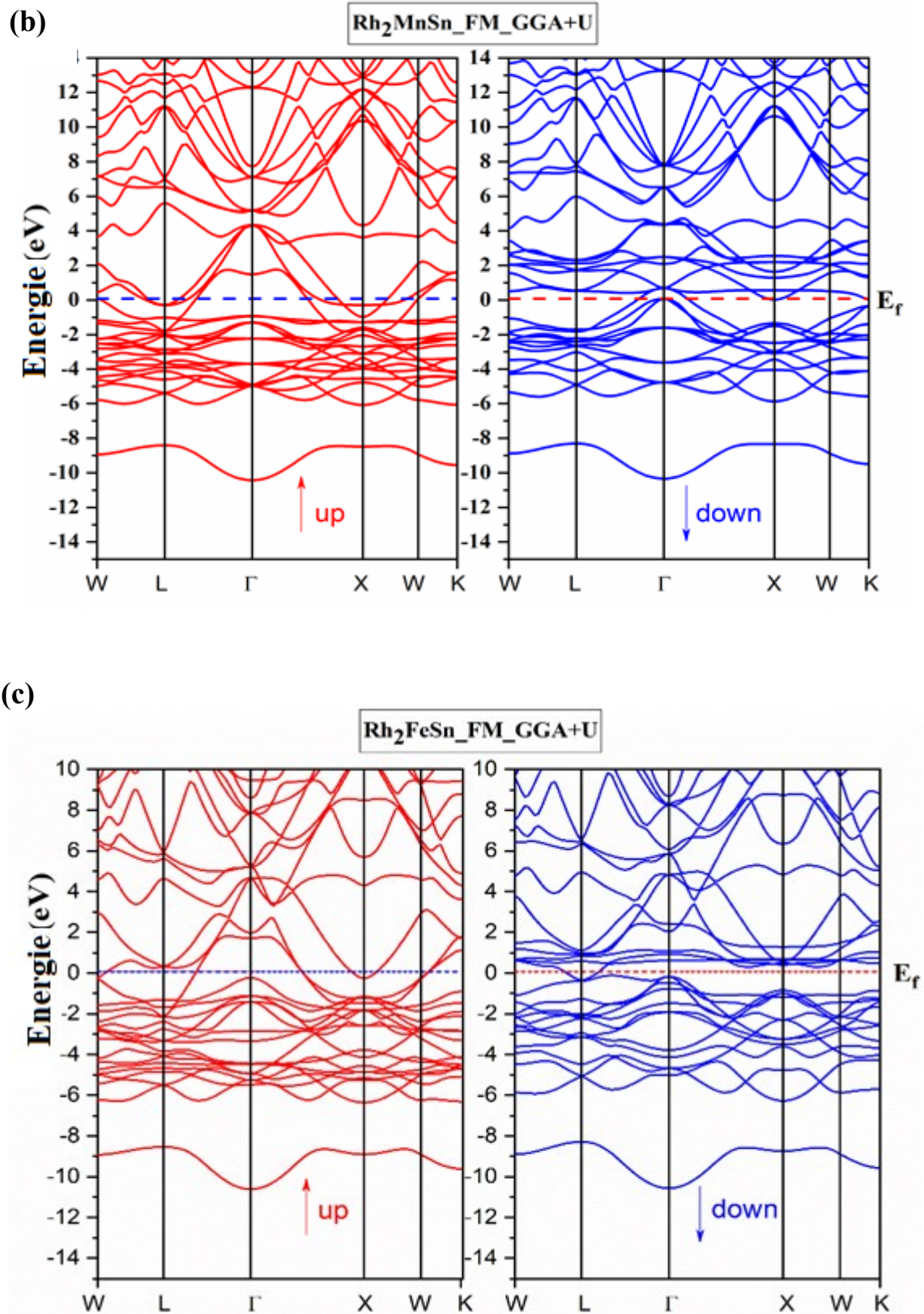


Figure III.13 Les structures de bande GGA + U calculées dans la structure tétragonale, (a) pour la phase AFM-I de Rh_2CrSn et (b et c) pour les canaux spin-up et spin-dn, phase FM de Rh_2TMSn (TM=Mn et Fe).

Les densités totales et partielles de l'état de l'ensemble des composés par rapport à l'énergie, pour la phase magnétique la plus stable et les structures cubiques et tétraгонаles sont présentées dans les **Figures III 14-19**. La ligne en pointillée représente le niveau de Fermi. Nous avons tracé la densité partielle et totale des états (DOS) de Rh- d , TM- d , et les états S- p pour les canaux spin-up et spin-down pour les composés Rh_2CrSn , Rh_2MnSn et Rh_2FeSn .

D'après les **Figures III 14 et 16** pour la phase cubique et les **Figures III 17 et 18** pour la phase tétraгонаle, la DOS autour du niveau de Fermi provient principalement des états Cr/Fe et Rh d pour Rh_2CrSn et Rh_2FeSn . Pour Rh_2MnSn (**Figures III 15 et 19**), la DOS autour du niveau de Fermi provient uniquement des états Rh d . Les états p des éléments Sn occupent la partie la plus basse des états de valence et présentent une petite contribution autour du niveau de Fermi.

Les composés ferromagnétiques montrent une très faible spin-down au niveau de Fermi et les résultats sont en accord avec les calculs de Galanakis et al. [24] qui a également trouvé un très petit spin-down au niveau de Fermi et non un véritable écart. La densité d'état de valence résulte d'une hybridation entre les états 3d de TM et 4d de Rh et les états p de Sn. Les états de valence des atomes Rh, TM et Sn s'hybrident bien dans une large gamme d'énergie. À partir du DOS, nous pouvons voir que le décalage d'énergie entre la population de spin $\uparrow$ et $\downarrow$ est significatif pour les états TM- d , ce qui se traduit par de grandes valeurs de moment magnétique. Ce déplacement d'énergie des bandes d TM affecte les autres états de valence. Par exemple, la DOS de spin-up Rh du composé Rh_2MnSn a un pic (états d -eg) près du niveau de Fermi alors qu'il y a un écart près du niveau de Fermi dans l'état de spin-down. La DOS de l'atome Rh est symétrique en raison du moment magnétique négligeable, comme indiqué dans les **Tableaux III.5-6**.

Le niveau de Fermi se situe dans une région de très petit spin DOS pour le composé cubique antiferromagnétique Rh_2FeSn **Figure III.16**. Le DOS autour du niveau de Fermi provient principalement des états d Rh₁, Rh₂ et Fe₂ ; les états d de Fe₁ occupent la partie la plus basse des états de valence. Les états p Sn ne contribuent pas au niveau de Fermi. Pour le composé tétraгонаle antiferromagnétique Rh_2CrSn (**Figure III.17**), la DOS autour du niveau de Fermi provient principalement des états d Rh₁, Rh₂ et Cr₁ ; les états d de Cr₂ occupent la partie la plus basse des états de conduction.

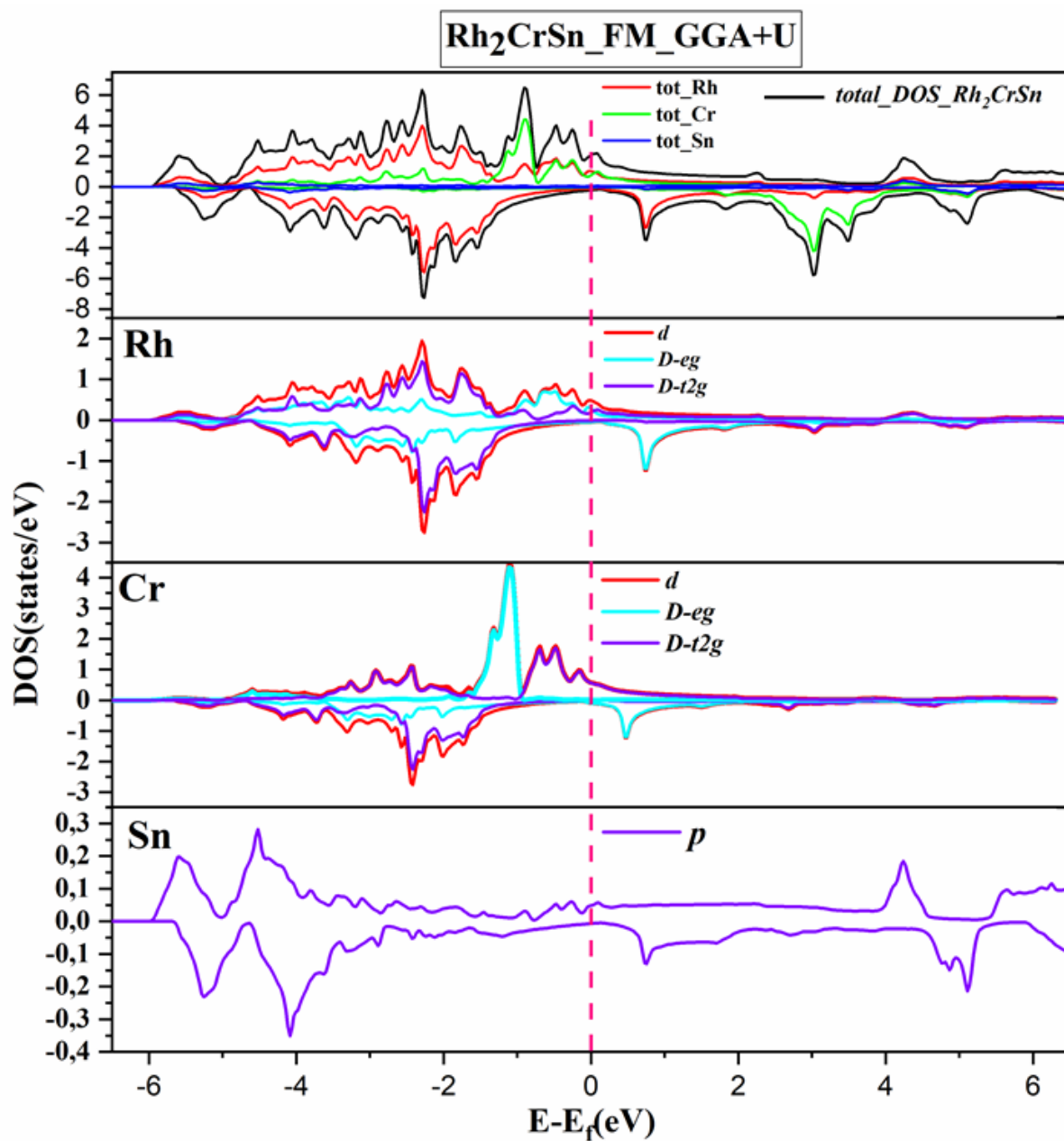


Figure III.14 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2CrSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

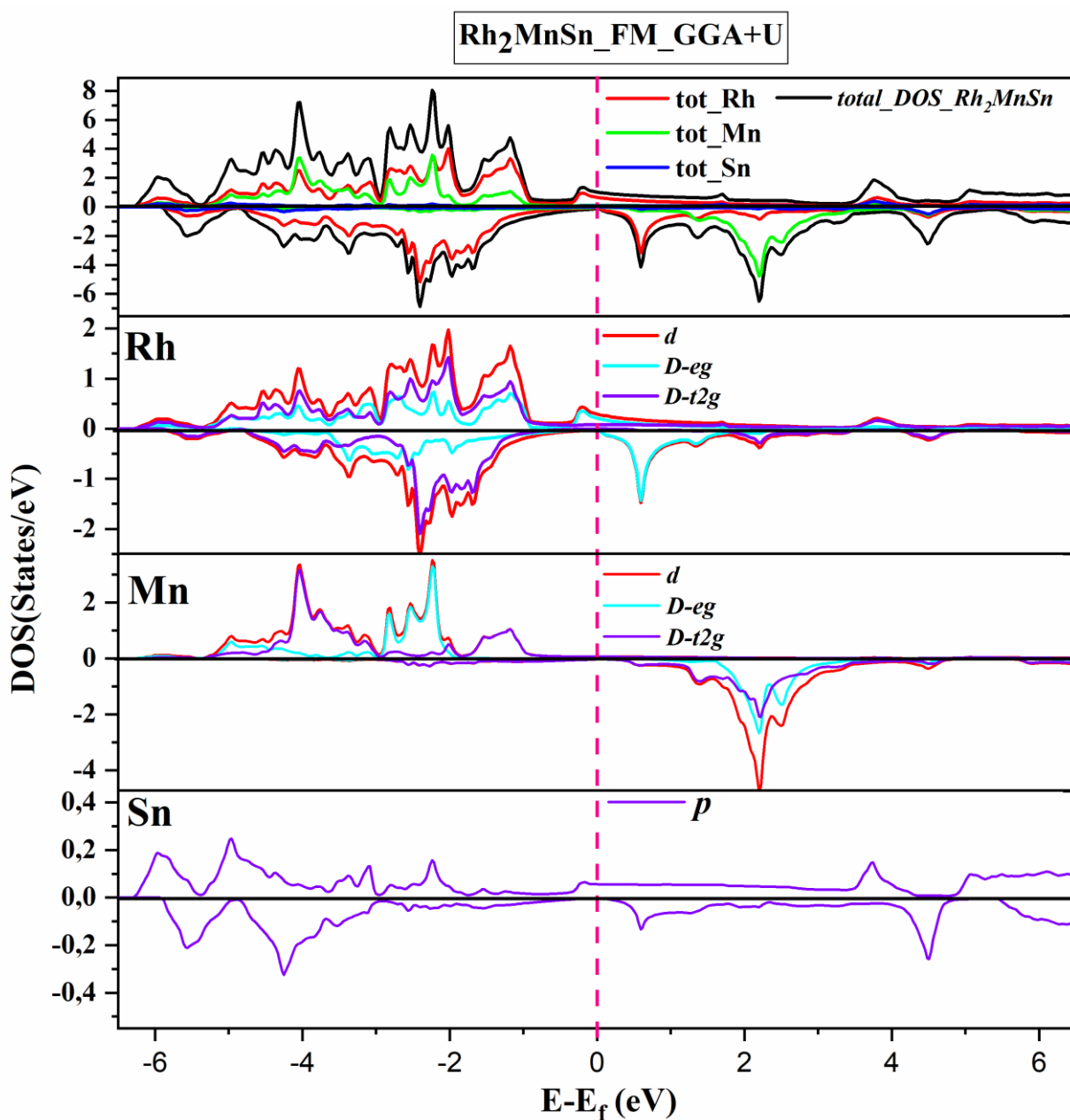


Figure III.15 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

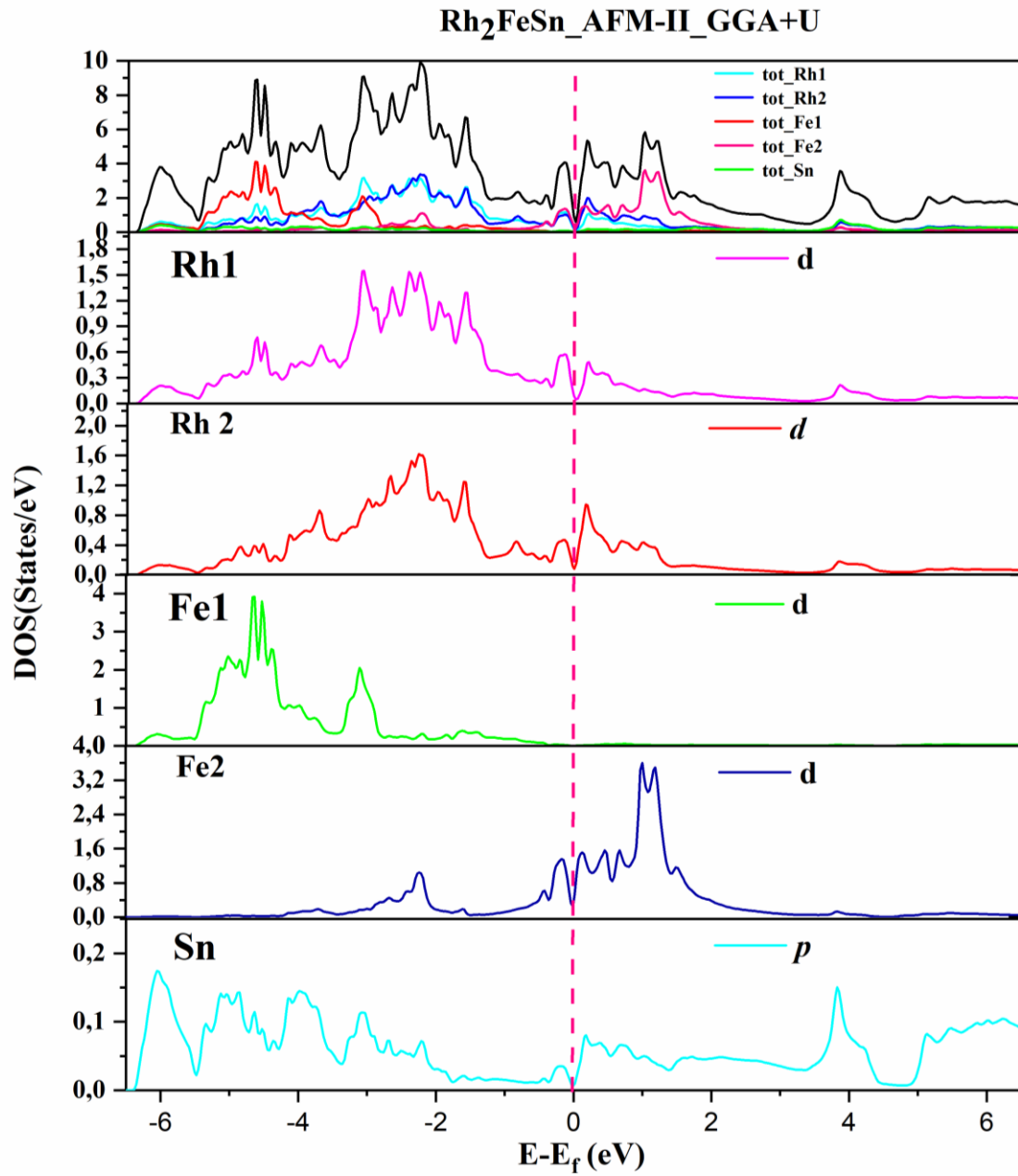


Figure III.16 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé cubique- Rh_2FeSn dans la phase AFM-II, calculées par l'approche GGA+U.

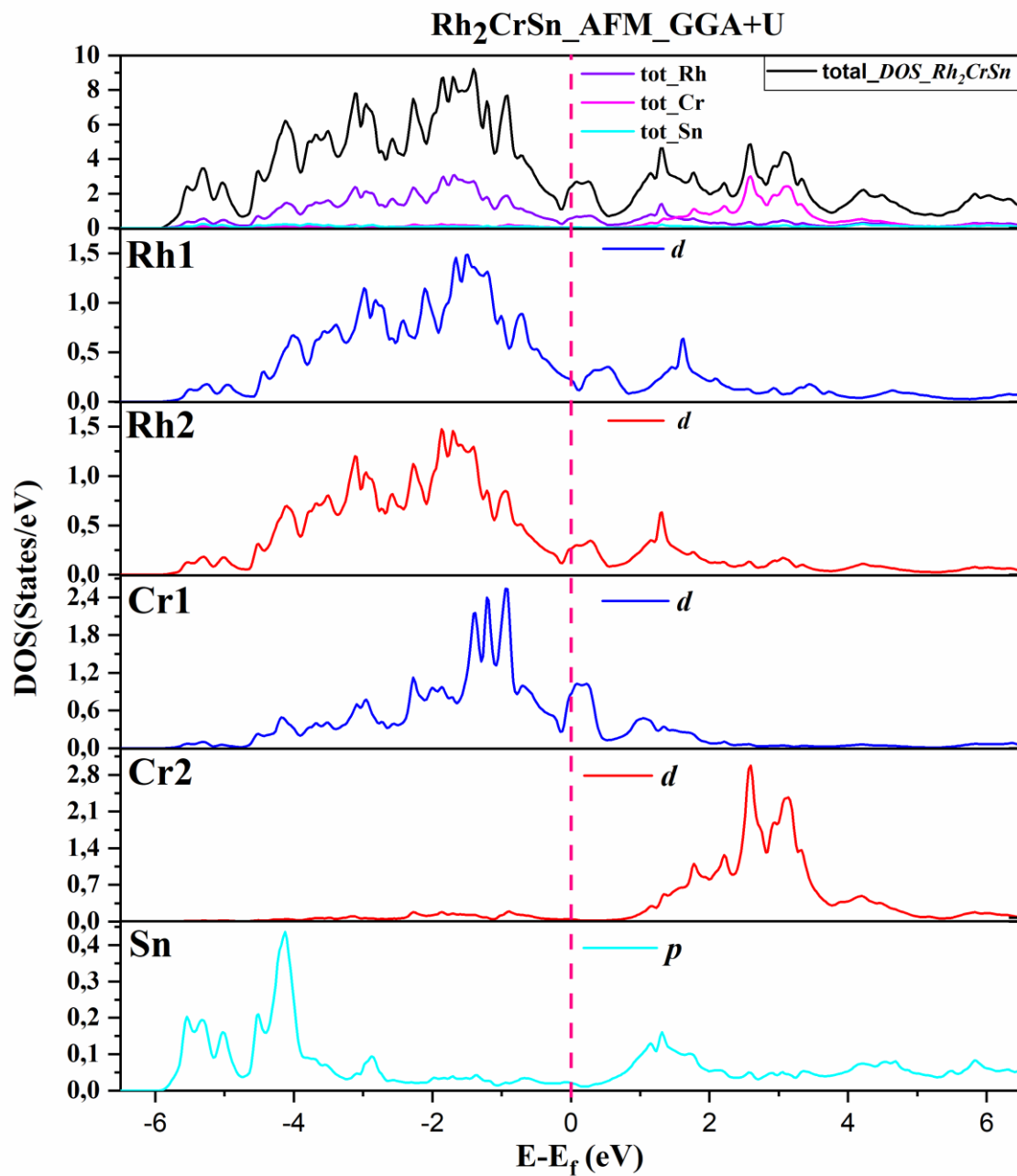


Figure III.17 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal- Rh_2CrSn dans la phase AFM-I, calculées par l'approche GGA+U.

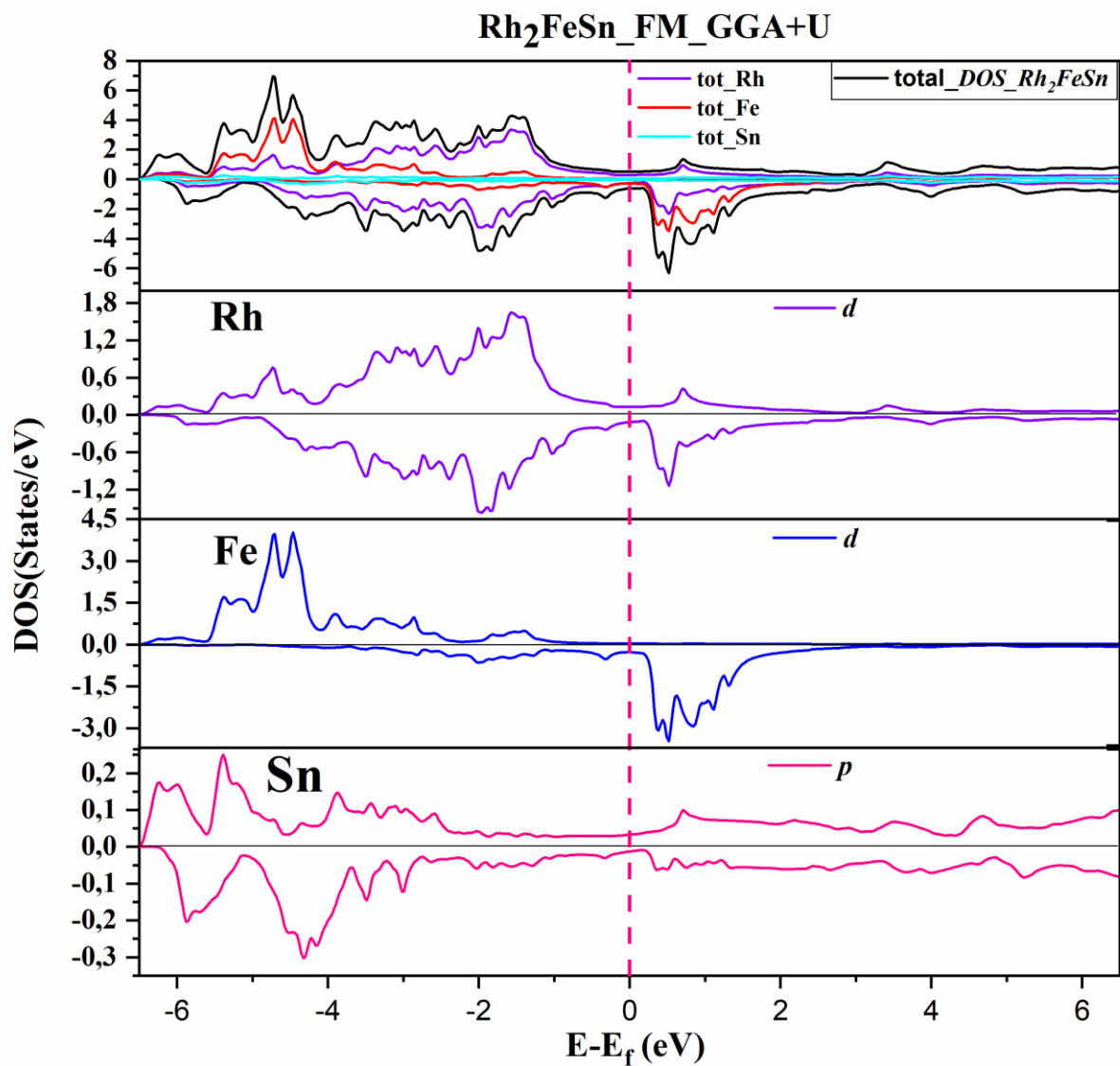


Figure III.18 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal- Rh_2MnSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

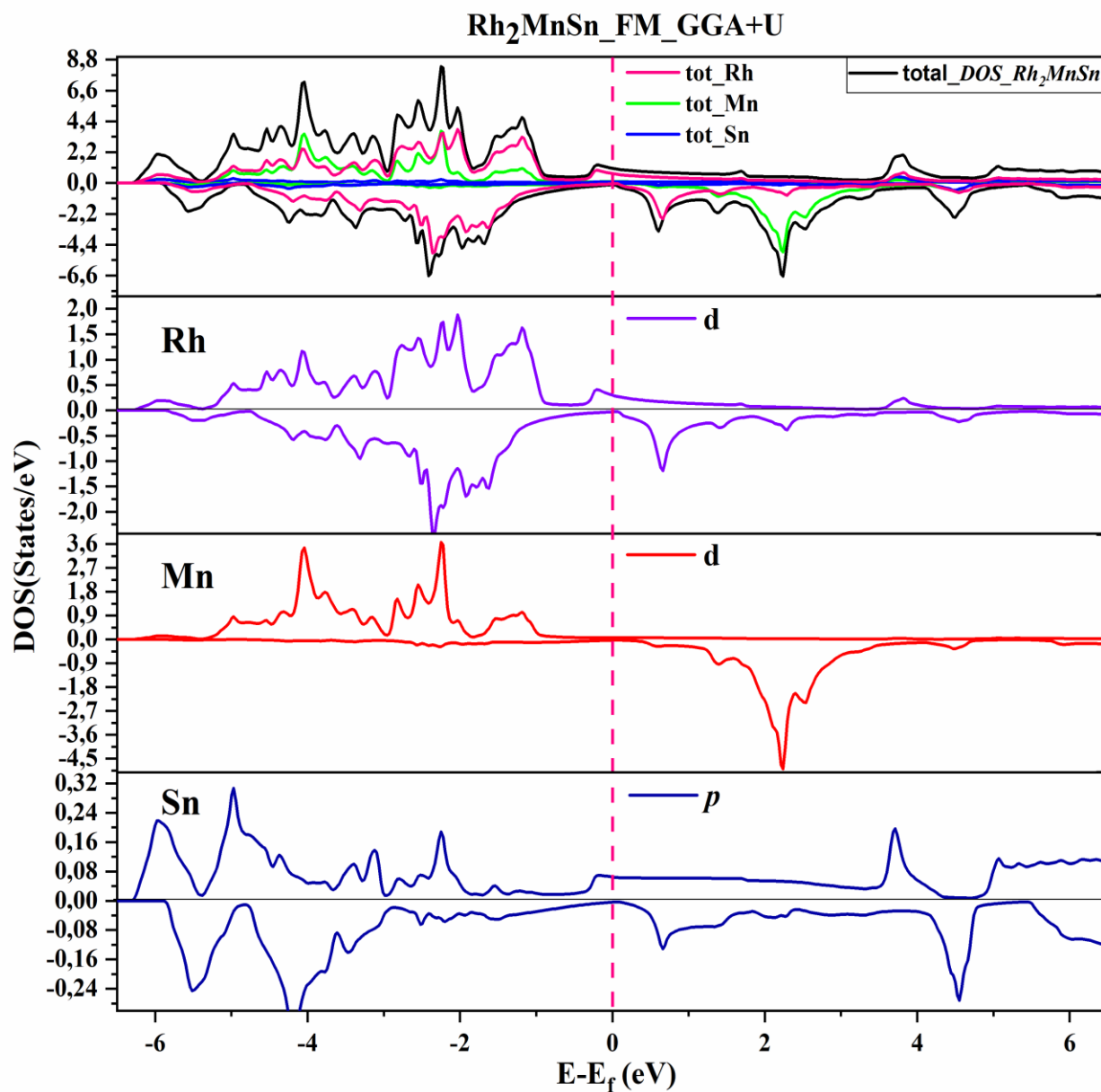


Figure III.19 Spin-up et -dn densités totales et partielles d'états pour le composé tétragonal- Rh_2FeSn dans la phase FM, calculées par l'approche GGA+U.

Références

- [1] J. Suits, "Structural instability in new magnetic Heusler compounds," *Solid State Communications*, vol. 18, pp. 423-425, 1976.
- [2] J. Itoh, K. Shimizu, H. Mizutani, and R. Vijayaraghavan, "Hyperfine Fields in Rhodium-Based Ferromagnetic Heusler Alloys," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 42, pp. 1777-1778, 1977.
- [3] O. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, and M. Yussouff, "Electronic band structure and its applications," *Springer Lecture Notes in Physics*, vol. 283, p. 1, 1987.
- [4] S. Dhar, A. Grover, S. Malik, and R. Vijayaraghavan, "Peaks in low field ac susceptibility of ferromagnetic Heusler alloys," *Solid State Communications*, vol. 33, pp. 545-547, 1980.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [6] W. Hohenberg, "P.; Kohn," "Hohenberg, P.; Kohn, W.," *Phys. Rev*, vol. 136, pp. B864-B871, 1964.
- [7] D. J. Singh and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*: Springer, 2005.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, "Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system," *Physical Review B*, vol. 54, pp. 16533-16539, 1996.
- [10] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, and F. Illas, "First-principles LDA+ U and GGA+ U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter," *Physical Review B*, vol. 75, p. 035115, 2007.
- [12] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, vol. 30, p. 244, 1944.
- [13] A. Schrön, C. Rödl, and F. Bechstedt, "Energetic stability and magnetic properties of MnO in the rocksalt, wurtzite, and zinc-blende structures: Influence of exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 82, no. 16, p. 165109, 2010.
- [14] J. Chan, J. Z. Liu, H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, "Relative stability, electronic structure, and magnetism of MnN and (Ga, Mn) N alloys," *Physical Review B*, vol. 78, no. 18, p. 184109, 2008.
- [15] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail, and Y. Medkour, "Study of structural, electronic and magnetic properties of Rh₂MnX (X= Al, Ge and Sn) Heusler alloys using GGA-WC and GGA+ U approaches," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 418, pp. 58-64, 2013.
- [16] Y. Adachi *et al.*, "Pressure effect on the Curie temperature of the Heusler alloys Rh₂MnZ (Z= Sn, Ge)," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 383, no. 1-2, pp. 37-39, 2004.
- [17] W. Zhang, T. Yu, Z. Huang, and W. Zhang, "Band Jahn–Teller effects in Rh₂TMSn full Heusler compounds," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 618, pp. 78-83, 2015.
- [18] I. Galanakis, P. Dederichs, and N. Papanikolaou, "Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 66, no. 13, p. 134428, 2002.
- [18] J. Kübler, A. William, and C. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Physical Review B*, vol. 28, no. 4, p. 1745, 1983.
- [19] C. Campbell, T. Birchall, and J. Suits, "A study of Sn and Fe site hyperfine fields in ferromagnetic metals, including the Rh-based Heusler alloys," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 7, no. 4, p. 727, 1977.

- [20] J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, and C. Wolverton, "Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD)," *JOM*, vol. 65, no. 11, pp. 1501-1509, 2013.
- [21] S. Kirklin *et al.*, "The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies," *npj Computational Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 1-15, 2015.
- [22] K. v. Buschow, P. Van Engen, and R. Jongebreur, "Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 38, no. 1, pp. 1-22, 1983.
- [24] L. Guangwei and W. Dingsheng, "The self-consistent electronic structure of the interstitial compounds Fe_2B and FeB ," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 1, no. 10, p. 1799, 1989. [Online]. Available: <http://stacks.iop.org/0953-8984/1/i=10/a=002>.
- [25] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, F. Zerarga, L. Louail, and Y. Medkour, "Study of structural, electronic and magnetic properties of Rh_2MnX (X= Al, Ge and Sn) Heusler alloys using GGA-WC and GGA+ U approaches," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 418, pp. 58-64, 2013.
- [26] P. Lukashev and W. R. L. Lambrecht, "First-principles study of the preference for zinc-blende or rocksalt structures in FeN and CoN ," *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, p. 245205, 2004. [Online]. Available: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.245205>.

Chapitre IV

*Propriétés structurales,
électroniques, magnétiques
et thermoélectrique des
alliages quaternaires
Heusler RhCoTMZ
(TM=Cr, Mn) et (Z=Sn, Sb).*

IV.1 Introduction

Nous allons présenter dans ce chapitre, en un premier lieu, la méthode et les différents paramètres utilisés dans nos calculs. Le reste de ce chapitre sera consacré aux résultats des calculs *ab-initio* de l'ensemble des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, et thermoélectriques des composés Heusler complet RhCoTMZ avec (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb).

IV.2 Détails de calcul

Les propriétés physico-chimiques sont calculées par une méthode *ab-initio* basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k [1]. L'énergie d'échange et de corrélation est traité par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 (PBE-GGA) [2], ainsi que l'approximation de densité locale a spin polarisé (LSDA)[3]. 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 choix des rayons muffin-tin (RMT) est effectué de telle façon que la région interstitielle entre les différentes sphères soit la plus petite afin d'assurer la précision de nos calculs. Les valeurs choisies de RMT sont regroupées dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1 RMT des différents sites atomiques donnés en unité du rayon de Bohr.

	RhCoCrSn	RhCoCrSn	RhCoMnSn	RhCoMnSb
RMT (u a)	Rh : 2.35	Rh : 2.35	Rh : 2.35	Rh : 2.35
	Co : 2.29	Co : 2.29	Co : 2.29	Co : 2.29
	Cr : 2.25	Cr : 2.25	Mn : 2.26	Mn : 2.26
	Sn : 2.38	Sb : 2.40	Sn : 2.38	Sb : 2.40

Après le test de convergence le paramètre RMT*Kmax (Ecut) est choisi égale à 9, où RMT est le plus petit rayon muffin-tin de la sphère MT et Kmax le module maximal de vecteur réciproque dans la première zone de Brillouin et le paramètre k-points est choisi égale à 4000.

IV.3 la stabilité structurale-chimique

Nos calculs pour les différentes propriétés de RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb) sont effectués dans la structure cubique de type-LiMgPdSn avec le groupe d'espace $F4\bar{3}m$ (N° 216). La maille conventionnelle de nos composés compte seize atomes par maille : 4 atomes de Rh, 4 atomes de Co, 4 atomes de TM et 4 atomes de Sn, les atomes Rh, Co, TM et Sn occupent plusieurs sites atomiques (Y Type-I, Y Type-II et Y Type-III), où ils sont bien présenté dans le

Chapitre IV Résultats et discussions pour RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) avec (Z=Sn et Sb).

Tableau I.3 . Expérimentalement, Vajihel Alijani et autres [4] ont trouvé que RhCoMnSn est un ferromagnétique avec une structure de type Y. Afin de voir le type le plus stable, nous avons varié l'énergie totale en fonction du volume de la maille dans chacun des trois types les plus probables : Y Type I, Y Type II et Y Type III dans la phase ferromagnétique en utilisant l'approche GGA (figure IV.1).

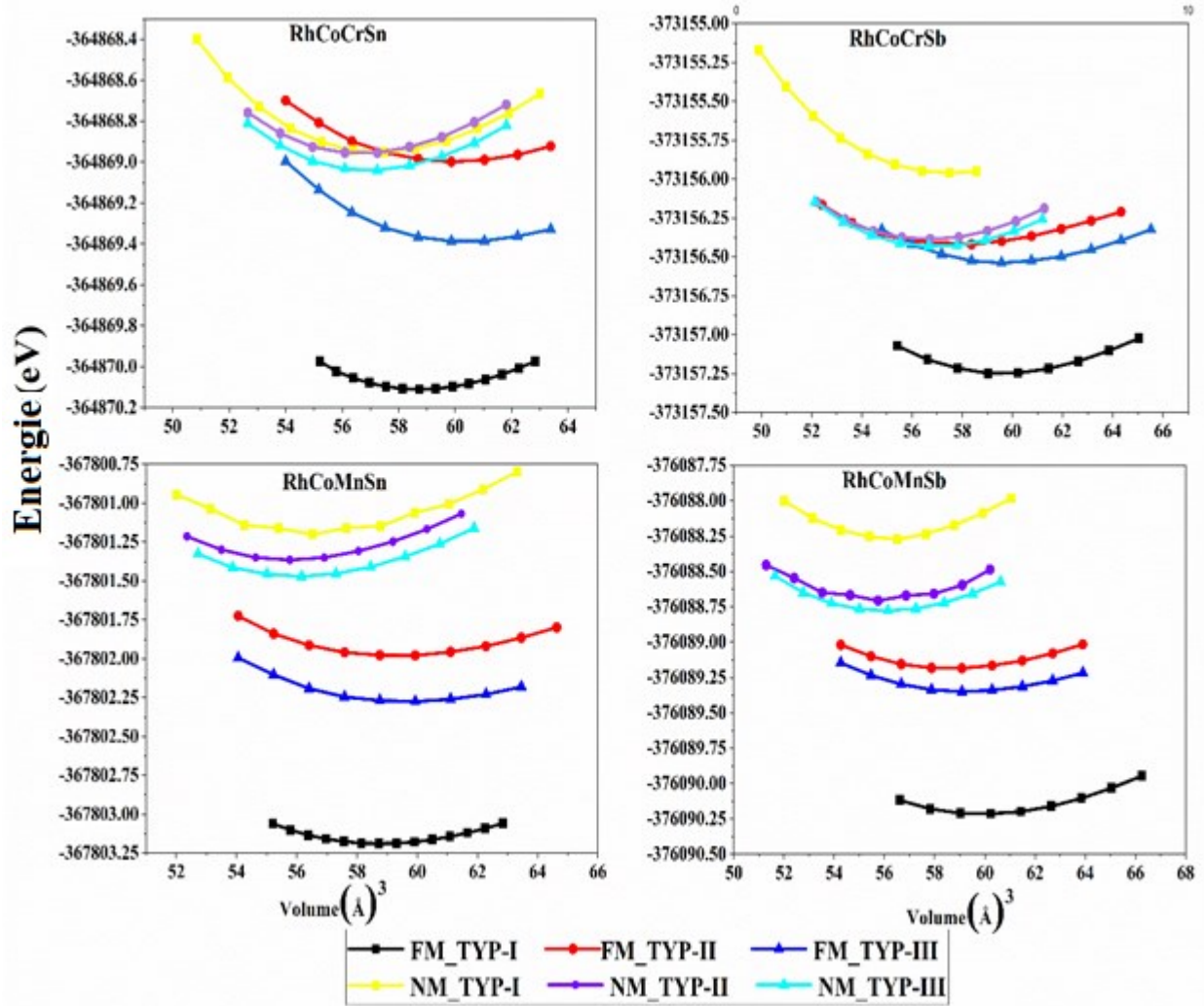


Figure IV.1 Les énergies totales en fonction des volumes dans les deux phases magnétiques (FM et NM) des trois Types (Types I, II et III) pour RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb) en utilisant l'approche GGA.

Dans les résultats obtenus on remarque que les composés RhCoCrSn, RhCoCrSb, RhCoMnSn et RhCoMnSb, sont plus stables dans la structure Y Type I. On peut vérifier la stabilité de ces composés RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb) dans la structure Y type-I à partir de l'énergie de cohésion et l'enthalpie de formation. L'énergie de cohésion d'un solide est l'énergie qu'il faut fournir pour le séparer en ses constituants à l'état libre. L'énergie de cohésion est donnée par :

$$E_{coh} = E_{total}^{XX'YZ} - E_{iso}^X - E_{iso}^{X'} - E_{iso}^Y - E_{iso}^Z \quad (IV.1)$$

Chapitre IV Résultats et discussions pour RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) avec (Z=Sn et Sb).

Ou $E_{total}^{XX'YZ}$ se réfère à l'énergie totale du composé à l'équilibre et E_{iso}^X , $E_{iso}^{X'}$, E_{iso}^Y , E_{iso}^Z sont les énergies totales des atomes libres (isolé).

L'enthalpie de formation ΔH est un potentiel thermodynamique correspond à l'énergie interne nécessaire pour créer le système physique et assurer sa formation, par laquelle le travail dans cette substance doit exercer contre la pression extérieure pour occuper son volume. L'enthalpie de formation ou l'énergie de formation est une grandeur mesurable. Son unité est le joule. On l'utilise pour estimer la possibilité de synthétiser ces matériaux expérimentalement si elle est négative. C'est bien notre cas dans tous les quatre composants (**Tableau IV.2**).

L'enthalpie de formation est donné par :

$$\Delta H = E_{coh}^{XX'YZ} - E_{coh}^X - E_{coh}^{X'} - E_{coh}^Y - E_{coh}^Z \quad (IV.2)$$

Les valeurs de l'énergie de cohésion et de l'enthalpie de formation calculées sont données dans le **Tableau IV.2**.

Tableau IV.2 Energie de cohésion et de formation de nos composés RhCoTMSn (TM=Cr et Mn) avec (Z= Sn et Sb) calculées par GGA.

	E_{coh} (ev)	ΔH (eV/mailles)
RhCoCrSn	-22.47	-0.78
RhCoCrSb	-22,93	-0.43
RhCoMnSn	-20.13	-1.70
RhCoMnSb	-20,40	-1.16

Nos résultats confirment la stabilité de ces composés dans la structure cubique, type-LiMgPdSn avec une occupation des sites atomiques Y type-I.

Plus le composé est stable plus ΔH est plus grande négativement. Donc c'est bien le RhCoMnSn est le composée le plus stable après RhCoMnSb puis RhCoCrSn et RhCoCrSb. On conclue aussi que nos résultats prédissent que les alliages RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb) peuvent être synthétisés expérimentalement.

IV.4 propriétés structurales

Nous avons effectué un calcul auto-cohérent pour déterminer les paramètres de maille pour les quatre alliages RhCoTMZ avec (TM=Cr et Mn) et (Z=Sn et Sn) dans la phase ferromagnétique (FM). Dans un alliage ferromagnétique, tous les atomes possèdent des spins orientés parallèlement les uns par rapport aux autres (Figure IV.1).

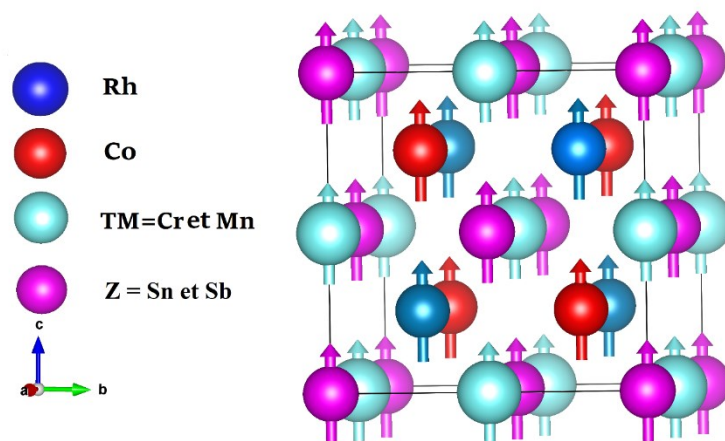


Figure IV.1 Ordre ferromagnétique dans un alliage quaternaire-full Heusler RhCoTMZ avec (TM=Cr et Mn) et (Z= Sn et Sb).

Afin de calculer les différentes propriétés de nos composés à l'état fondamental, nous avons réalisé une optimisation de paramètre de réseau.

Tableau IV.3 Paramètre du réseau a_0 , module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie totale E pour les matériaux étudiés.

composés	Approximation	a (Å)	B(GPa)	B'	E (eV)
RhCoCrSn	GGA	6.16	176	5.94	-364717.6797
	LDA	6.02	223	5.03	-364330.8598
Rh ₂ CrSn	GGA [7]	6.30	190	-	-
RhCoCrSb	GGA	6.20	169	4.81	-373157.6315
	LDA	6.05	203	4.69	-372766.577
RhCoMnSn	GGA	6.16	170	5.98	-367649.5330
	LDA	6.02	220	5.44	-367259.7610
	Exp. [4]	6.14	-	-	-
Rh ₂ MnSn	GGA [7]	6.30	177	-	-
RhCoMnSb	GGA	6.21	155.71	4.62	-376090,6028
	LDA	6.04	199.39	4.69	-375696,6188

Cette optimisation consiste à ajuster les courbes par une équation d'état. Dans notre étude, nous avons utilisé l'équation d'état de Murnaghan [6]. L'énergie totale, le paramètre de maille à l'équilibre, le module de compressibilité ainsi que sa dérivée pour les quatre composés en utilisant la GGA et la LSDA, sont présentés dans le **Tableau IV.3** avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que nos résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles (pour le composé RhCoMnSn) et ceux trouvés dans la littérature. La valeur du paramètre du réseau a_0 calculé par GGA pour le composés RhCoMnSn est plus proche de l'expérimental que celle calculée par LSDA. Pour les deux composés ternaires Rh₂MnSn et Rh₂CrSn, on remarque que si on remplace un atome de Rh par un atome de Co, le paramètre de maille a_0 et le module de compressibilité B diminuent qui est due au différences entre Rh et Co. Les différences entre Rh et Co sont le rayon atomique et le moment magnétique, c'est-à-dire la taille atomique de Rh est plus grande et il n'a pas de moment magnétique considérable.

IV.5 Propriétés magnétiques

IV.5.1 Le moment magnétique

Dans ce qui suit, nous allons étudier les propriétés magnétiques de nos composés. Les **Tableaux IV.(4-5)** regroupent les résultats et les valeurs obtenues pour le moment magnétique total et local (μ_B) à l'équilibre pour les alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb, RhCoMnSn et RhCoMnSb en utilisant les approches GGA, GGA-mbj, LSDA et LSDA-mbj. En plus, nous citons aussi des résultats obtenus par d'autres travaux (Chapitres III).

Le moment magnétique total dans les matériaux résulte de la somme des moments partiels des différents éléments et du moment de la zone interstitielle.

Le magnétisme dans ces composés est dû en premier lieu aux atomes Co et TM car c'est les principaux contributeurs au moment total. Ainsi l'atome Rh présente une petite contribution au moment magnétique total. La valeur de moment magnétique total calculés par LSDA-mbj ou par GGA-mbj pour les composées, RhCoCrSn, RhCoCrSb, RhCoMnSn et RhCoMnSb est entier, alors les composés correspondants sont donc probablement demi-métallique.

Selon la règle de Slater-Pauling [8, 9] pour les composés Heusler semi-métalliques, le moment magnétique pour RhCoCrSn est de $4.00 \mu_B$. Pour RhCoCrSb et RhCoMnSn il est de $5.00 \mu_B$. le composé RhCoMnSb a moment magnétique $6.00 \mu_B$. Le moment magnétiques calculé pour l'alliage RhCoMnSn dans la structure Y Type-I ordonnée est en bon accord avec le valeur du moment magnétique déterminé expérimentalement.

Tableau IV.4: Les Moments magnétiques en (μ_B) de RhCoCrZ avec (Z = Sn et Sb) obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.

composés	Approximation	μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_{Z}	$\mu_{\text{interstitial}}$
RhCoCrSn	GGA_FM	4.02	0.27	1.07	2.62	-0.04	0.09
	GGA_mbj_FM	4.00	0.19	1.54	2.43	-0.05	-0.10
	LDA_FM	3.99	0.34	1.04	2.49	-0.02	0.13
	LDA_mbj_FM	3.99	0.24	1.47	2.41	-0.05	-0.08
Rh ₂ CrSn	GGA_FM	3.94	0.34	-	3.00	-0.01	-
RhCoCrSb	GGA_FM	4.97	1.33	2.99	-0.00	0.43	0.21
	GGA_mbj_FM	5.00	1.67	3.01	-0.02	0.28	0.04
	LDA_FM	4.55	1.09	2.79	0.01	0.41	0.24
	LDA_mbj_FM	5.00	1.58	2.99	-0.01	0.37	0.05

Tableau IV.5: Les moments magnétiques en (μ_B) de RhCoMnZ obtenus par GGA, GGA-mbj, LDA et LDA-mbj.

composés	Approximation	μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Co}	μ_{TM}	μ_{Z}	$\mu_{\text{interstitial}}$
RhCoMnSn	GGA_FM	5.02	0.36	1.2	3.49	-0.03	0.00
	GGA_mbj_FM	5.08	0.24	1.56	3.58	-0.07	-0.23
	LDA_FM	5.08	0.25	1.54	3.59	-0.07	-0.23
	LDA_mbj_FM	5.04	0.27	1.49	3.54	-0.07	-0.20
	Exp.	4.83	-	-	-	-	-
Rh ₂ MnSn	GGA_FM	4.79	0.43	-	3.78	-0.01	-
RhCoMnSb	GGA_FM	5.97	0.60	1.49	3.69	0.03	0.14
	GGA_mbj_FM	5.99	0.52	1.72	3.79	0.01	-0.05
	LDA_FM	5.20	0.45	1.13	3.44	0.01	0.14
	LDA_mbj_FM	5.99	0.57	1.71	3.72	0.02	-0.04

IV.6 Propriétés Phononiques

L'objectif dans cette section est de vérifier la stabilité dynamique des alliages quaternaire RhCoTMZ (TM= Cr et Mn) avec (Z=Sn et Sb) par un calcul phononique effectué par le pseudo potentiel basé sur le package Quantum Espresso [10 11]. Les (figures IV.3-6) représentent les courbes de dispersion des phonons des alliages cités au-dessus. Par l'observation de ces figures on

voit une absence de fréquence des phonons imaginaire dans toute la zone de Brillouin ce qui confirme la stabilité dynamique des alliages quaternaire étudiés.

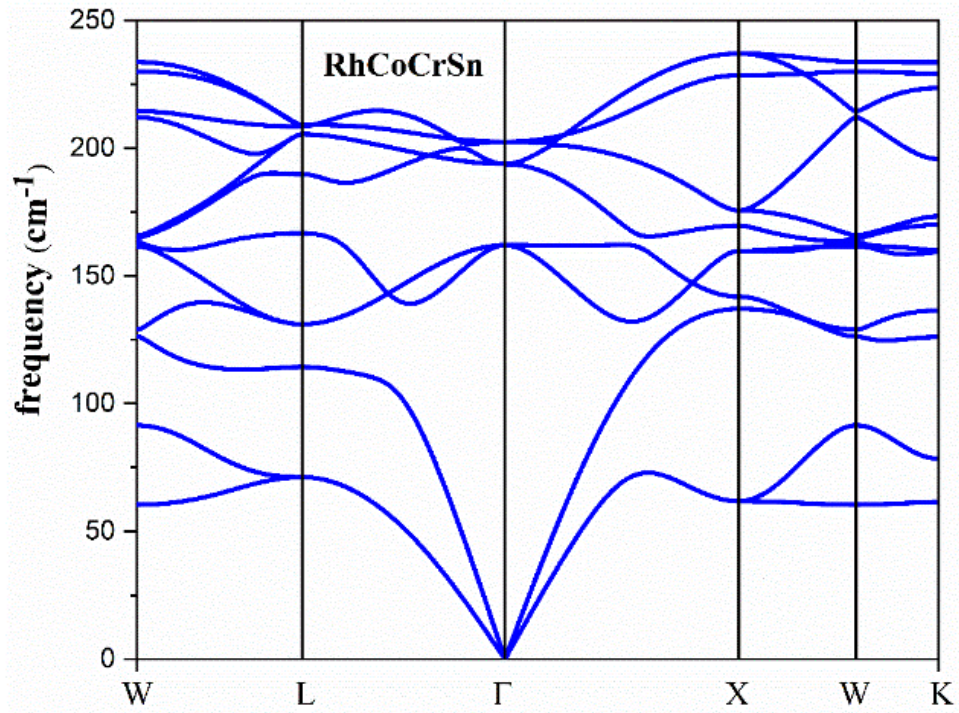


Figure IV.3 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoCrSn dans l'état FM en utilisant GGA.

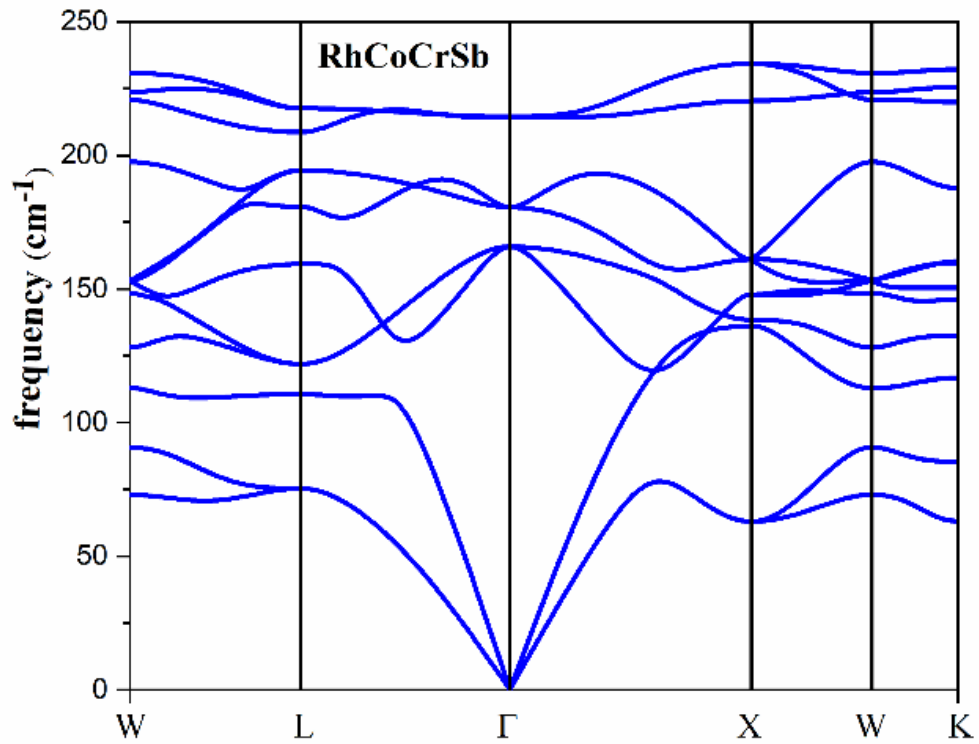


Figure IV.4 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoCrSb dans l'état FM en utilisant GGA.

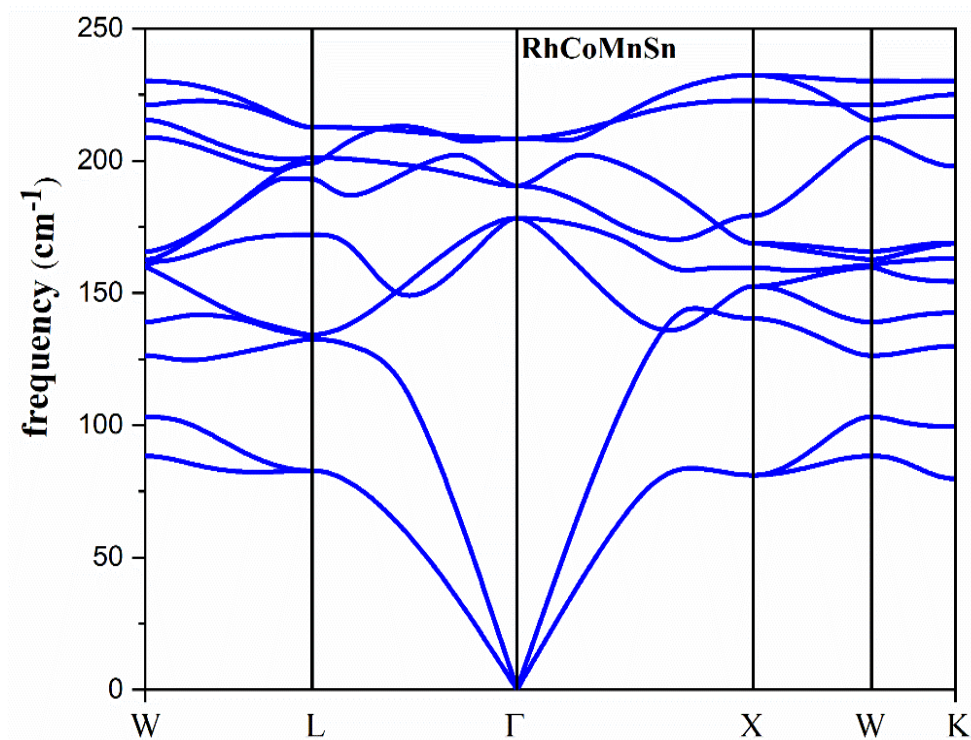


Figure IV.5 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoMnSn cubique dans l'état FM en utilisant GGA.

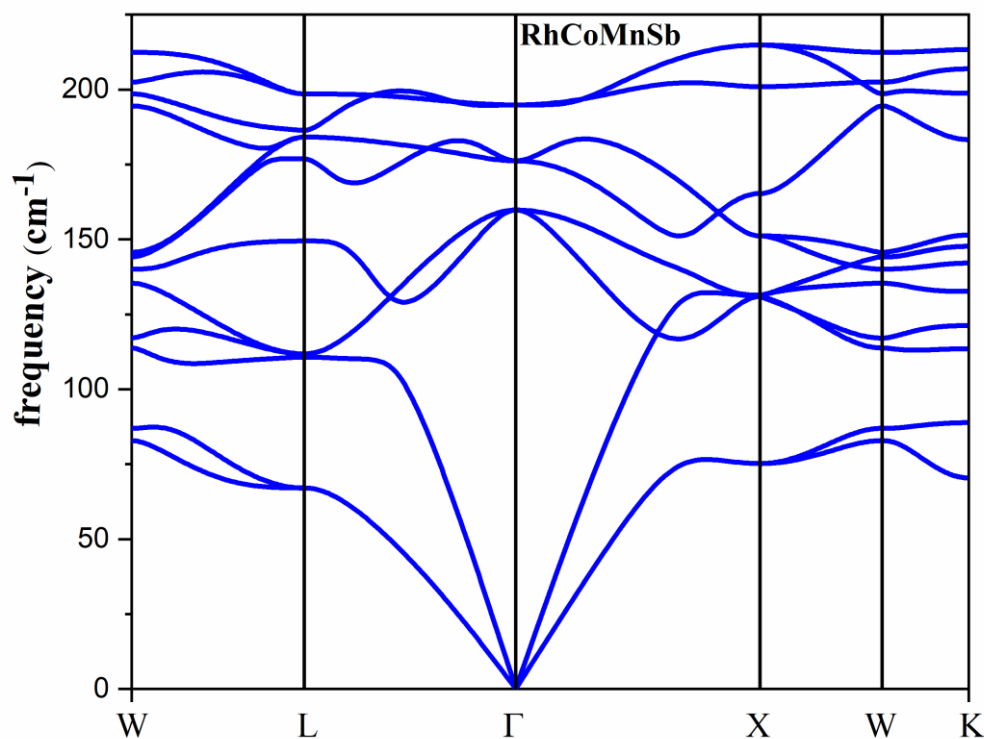


Figure IV.6 La courbe de dispersion des phonons pour le RhCoMnSb cubique dans l'état FM en utilisant GGA.

IV.7 Propriétés électroniques

IV.7.1 Structure de bande

Dans cette partie nous avons étudié la structure de bande électronique de nos alliages, par l'intégration des points de haute symétrie dans la zone de Brillouin, avec l'approximation LSDA-mbj **Figures VI 7-10**. On remarque que les caractéristiques générales des structures de bandes pour les quatre composés étudiés sont qualitativement semblables en raison de la similarité de leur structure cristalline et leur environnement chimique, alors qu'il existe quelques différences dans les détails de structures. Pour les quatre composés étudiés, les quatre structures de bandes pour la direction des spins majoritaires (up) ont révélé des comportements métalliques à cause de la présence des intersections des états au niveau de Fermi, alors que l'autre direction de spin c'est-à-dire les spins minoritaires (down) présentent des gap énergétiques indirectes égaux aux 0.75 eV, 0.68 eV et 0.86 eV pour RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb respectivement ce qui indique la demi-métallité de ces trois alliages. Pour le composé RhCoMnSn étudié, le spin minoritaire présente un comportement presque demi-métallique du à l'intersections des états au niveau de Fermi E_F .

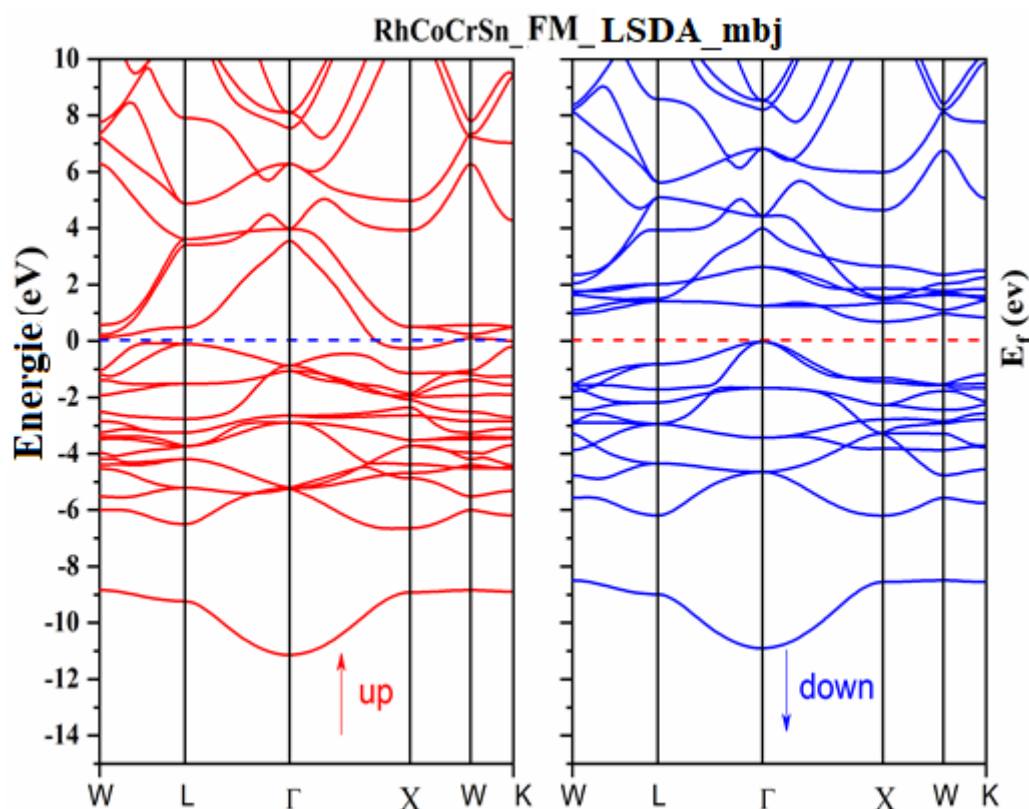
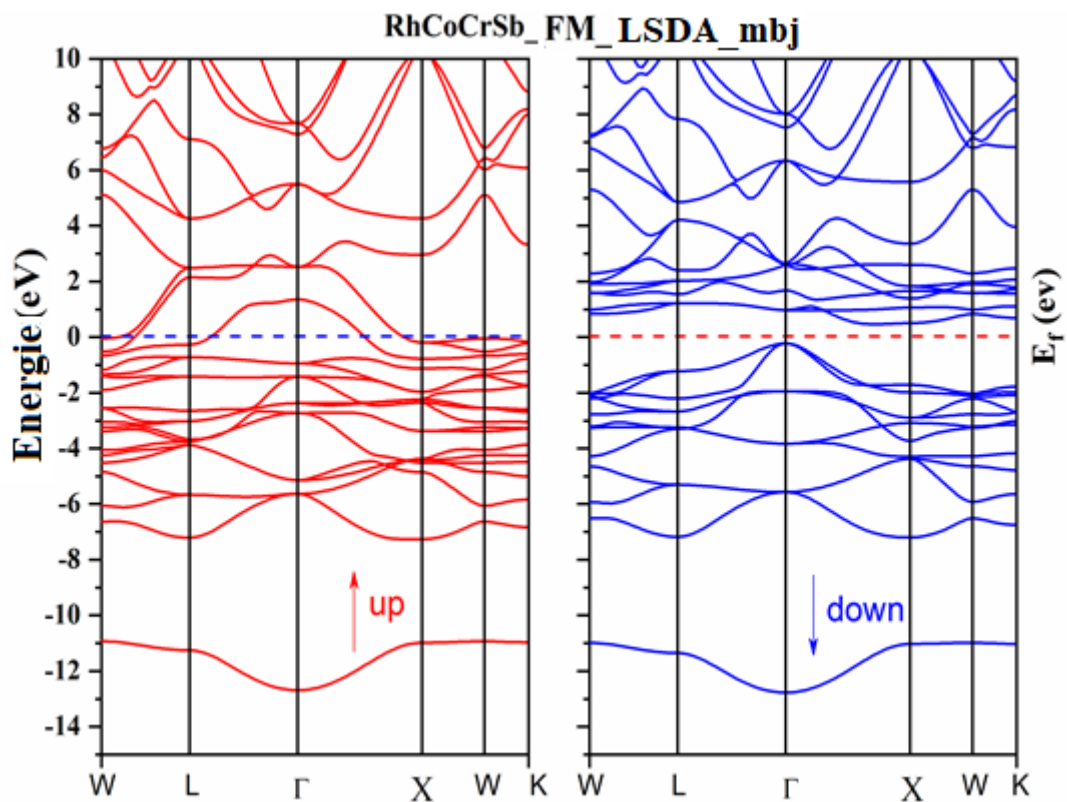
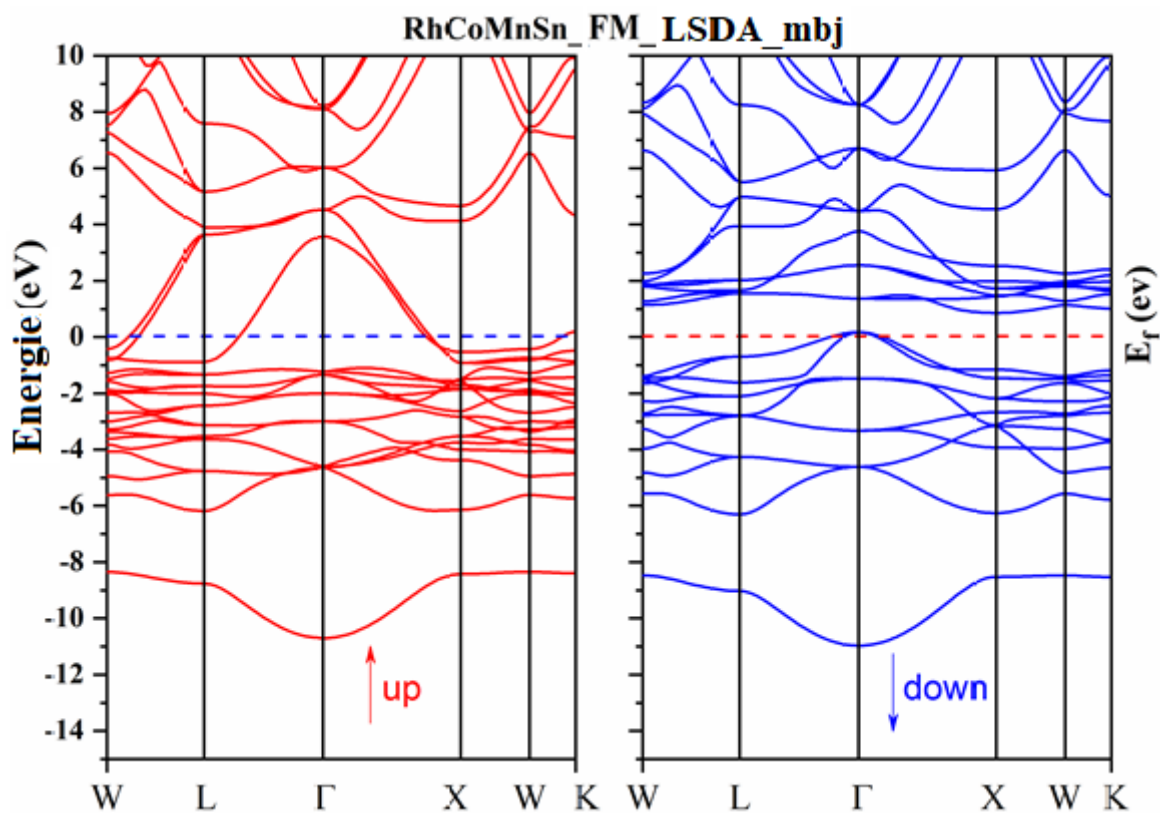


Figure IV.7: structure de bande calculée par LSDA mbj pour RhCoCrSn.



FigureIV.8: structure de bande calculée par LSDA mbj pour RhCoCrSb.



FigureIV.9: structure de bande calculée par LSDA mbj pour RhCoMnSn.

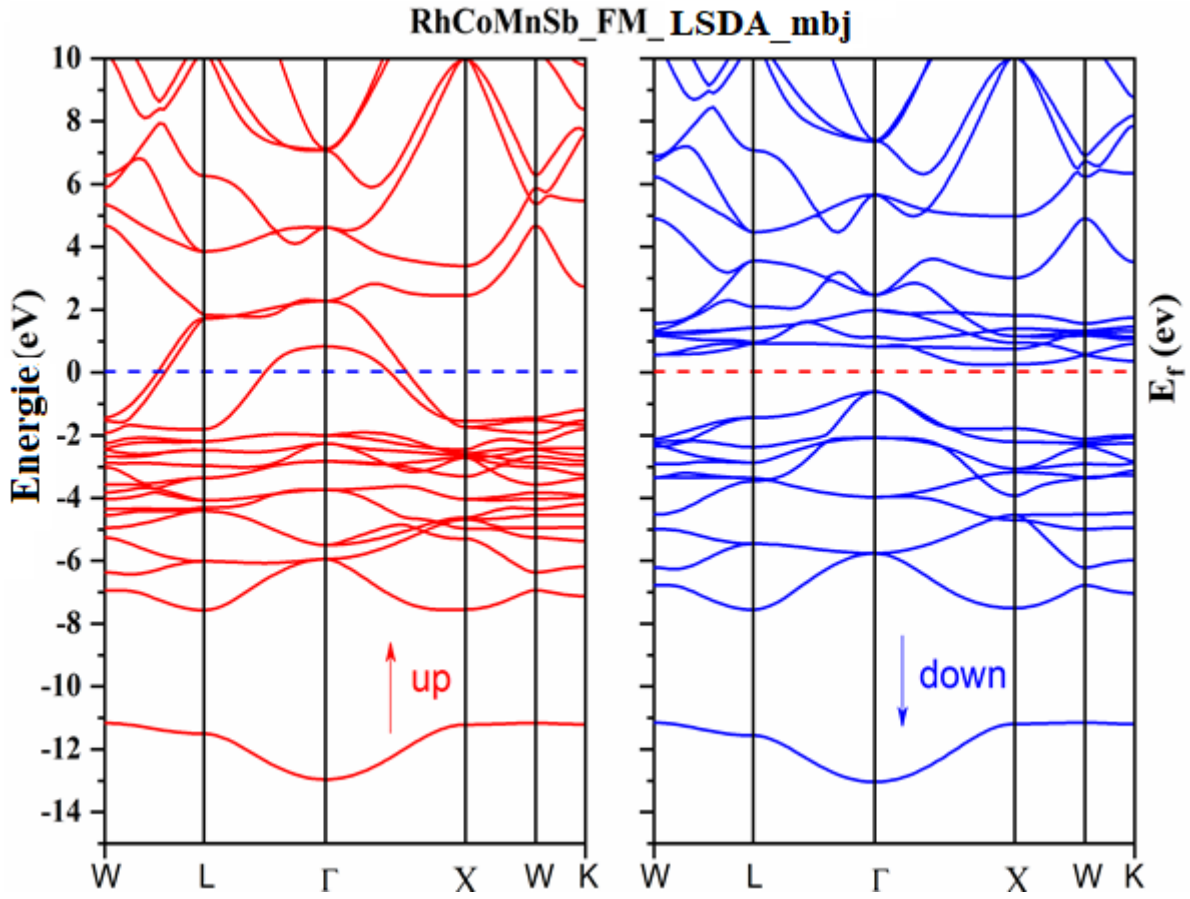


Figure IV.10 : structure de bande calculée par LSDA mbj pour RhCoMnSb.

Les demi-métaux exhibent une polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi, ce qui est très recherché. Ces composés devraient avoir un courant totalement spin-polarisé pour être des injecteurs idéaux de spin dans un semi-conducteur, en maximisant l'efficacité des dispositifs spintroniques. En utilisant LSDA-mbj et confirmant le comportement demi-métallique, la polarisation en spin P au niveau de Fermi est calculé. Cette dernière atteinte 100% pour les alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb, RhCoMnSb et 98.83% pour RhCoMnSn.

IV.7.2 Densité d'état (DOS)

Pour interpréter les caractères des structures de bandes de nos matériaux, nous avons calculé la densité d'état totale et partielle (DOS) des alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb, RhCoMnSn et RhCoMnSb en utilisant LSDA-mbj. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (IV.11-14). D'après ces figures, pour les atomes magnétiques Cr, Mn et Co, on note un écart d'énergie important entre le Dos de spin-up et celle de spin-down et l'écart presque nul pour les atomes non magnétiques As, Ge, Sb et Sn. La densités d'états autour de niveau de Fermi est d'origine des états *d* de Rh, Co, Cr et Mn, avec une petite contribution des états *p* de Z = Sn et Sb. Donc il y'a une hybridation entre les états *d* des atomes Rh, Co, Cr et Mn dans un intervalle d'énergie important dans les deux directions des spins. Les trois alliages RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb présentent une grande densité d'états autour de niveau de Fermi pour la direction des spin

Chapitre IV Résultats et discussions pour RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) avec (Z=Sn et Sb).

minoritaires (down), et présentent une petite densité d'états au niveau de Fermi dans la direction des spins majoritaire (up). La confirmation de la demi-métallicité vient de la DOS nulle autour du niveau de Fermi pour les composés RhCoCrSn, RhCoCrSb et RhCoMnSb qui apparaît clairement sur le spin minoritaire d'après la visualisation de nos **figures (IV.11-14)**.

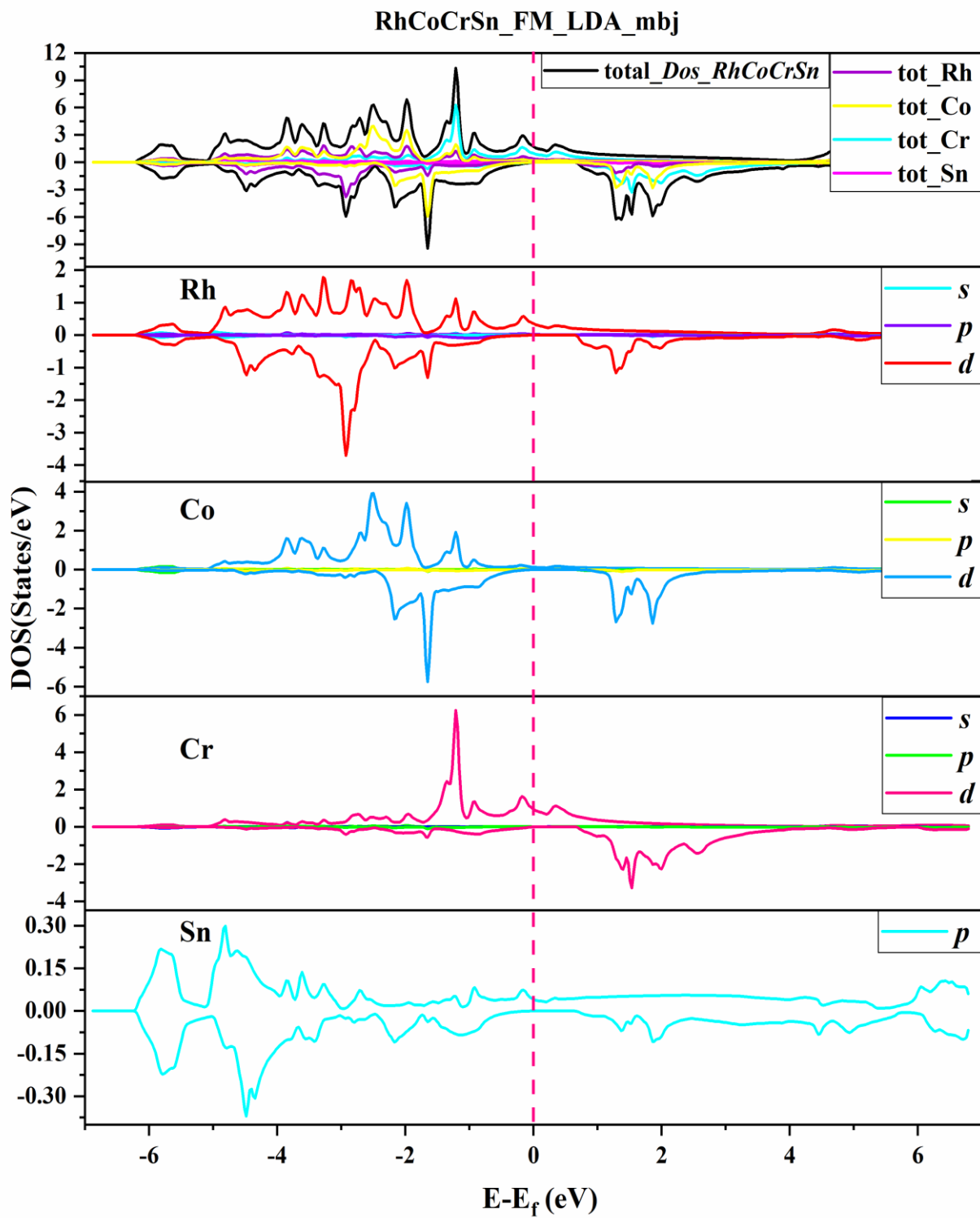


Figure IV.11 la densité d'état calculée avec LSDA-mbj pour le composé RhCoCrSn.

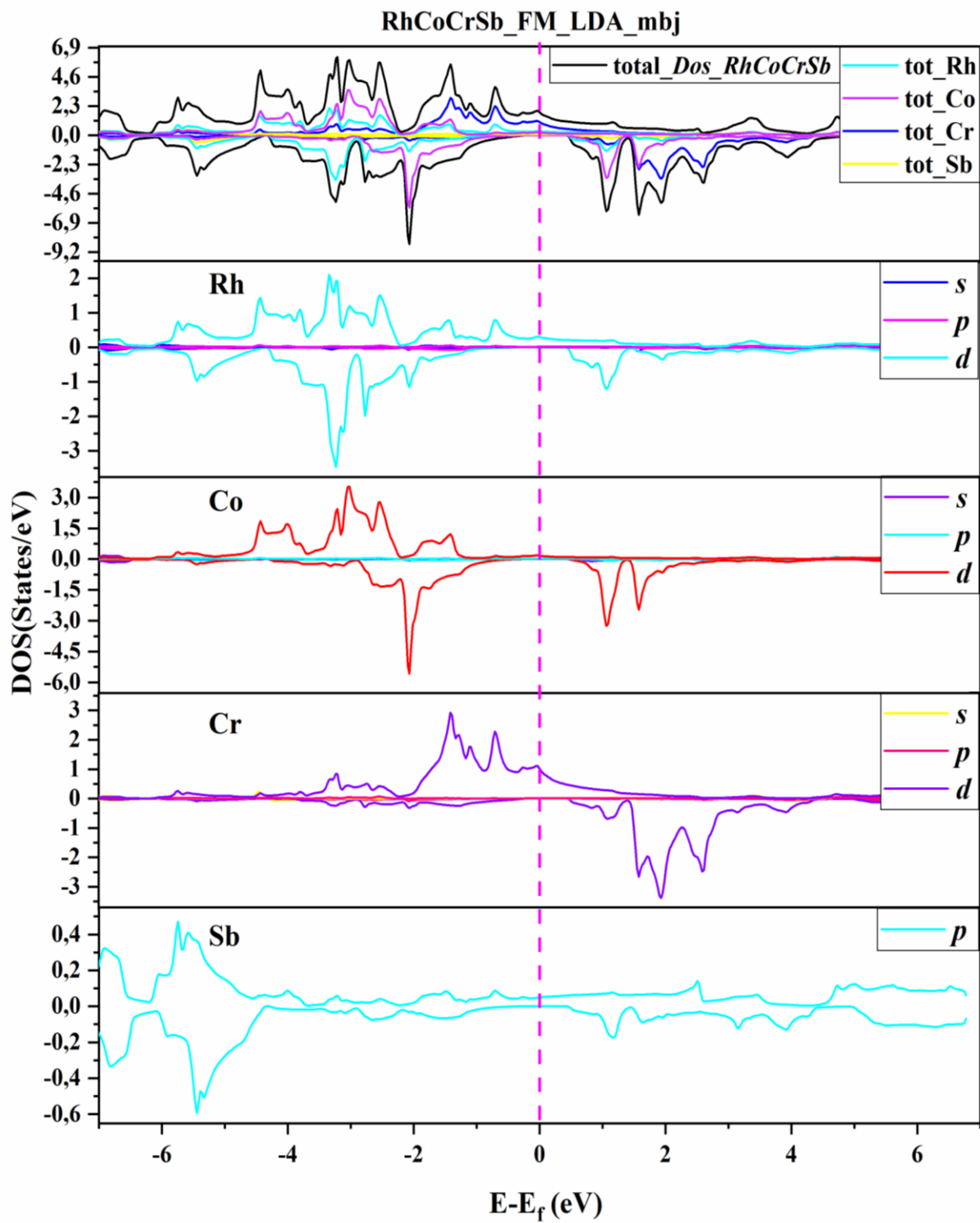


Figure IV.12 la densité d'état calculée avec LSDA-mbj pour le composé RhCoCrSb.

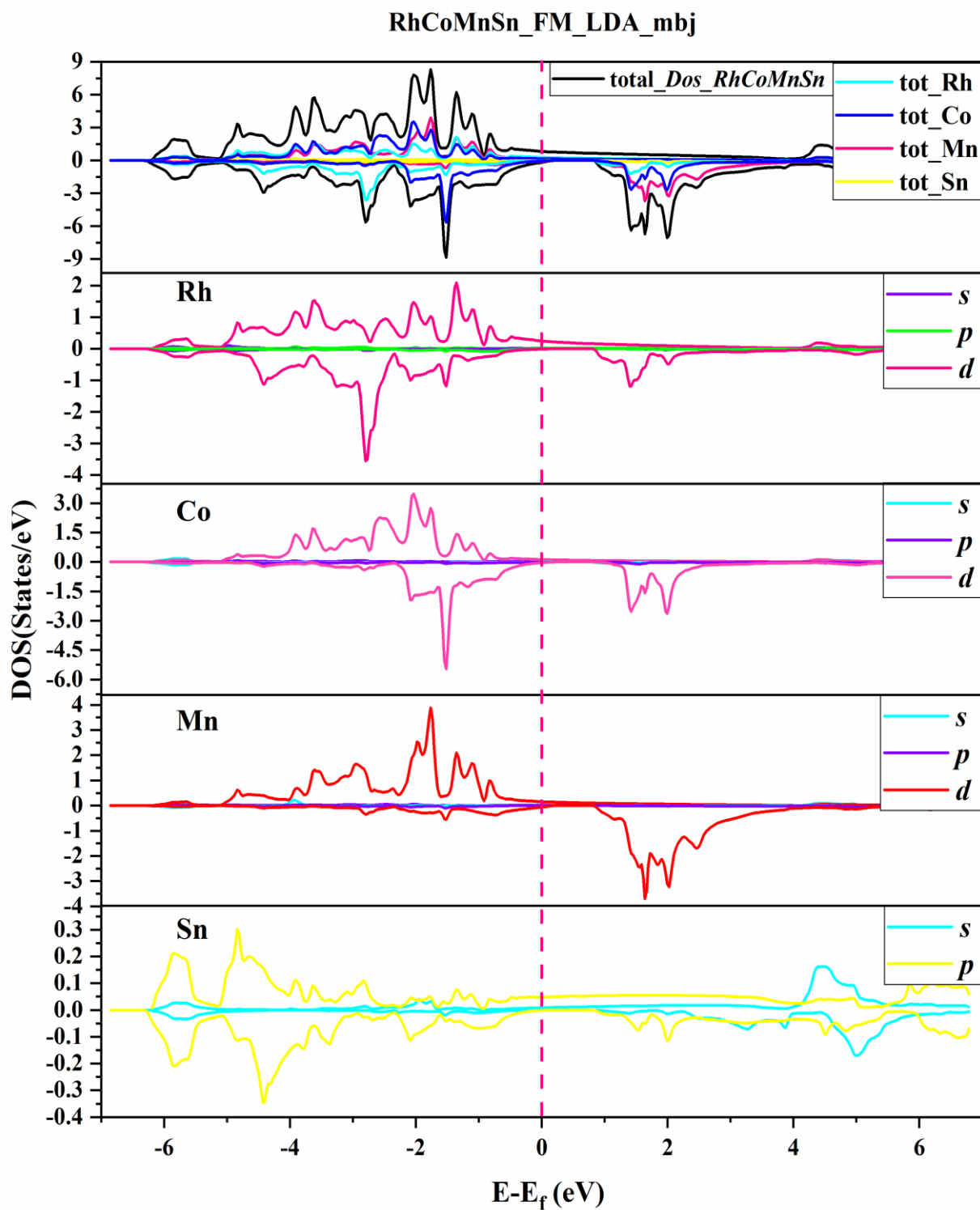


Figure IV.13 la densité d'état calculée par LSDA-mbj pour le composé RhCoMnSn.

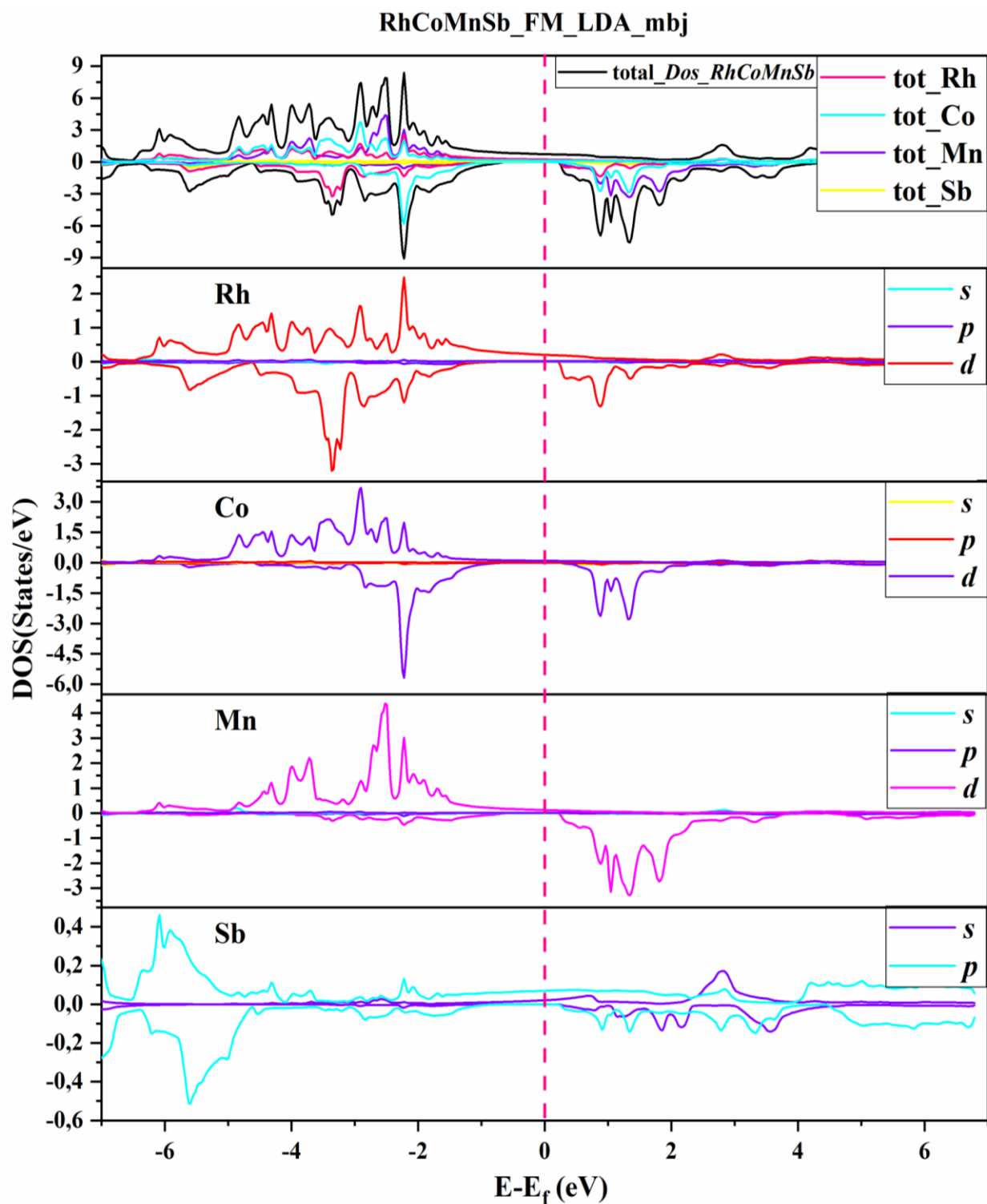


Figure IV.14 la densité d'état calculée par LSDA-mbj pour le composé RhCoMnSb.

IV.8 Les propriétés thermoélectriques

La conversion de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement décrite par un paramètre appelé facteur du mérite (ZT), sous la forme, $ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1}$ où S représente le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, T est la température et κ est la conductivité thermique. Jusqu'à présent, de nombreux matériaux ont été utilisés comme matériaux thermoélectriques tels que les alliages Heuslers. Ces derniers ont globalement démontré des

Chapitre IV Résultats et discussions pour RhCoTMZ (TM=Cr et Mn) avec (Z=Sn et Sb).

performances thermoélectriques élevées et ont considérablement attiré l'attention sur l'évolution des matériaux thermoélectriques.

La moitié de certains composés de Heusler, ont atteint une valeur élevée de facteur de mérite (ZT) ≥ 1.0 à la température très basse. Dans ce travail, nous présentons quelques propriétés thermoélectriques des composés Heusler RhCoTMZ (TM = Cr et Mn) et (Z=Sn et Sb).

Les **Figure IV.15-18** illustrent la variation des coefficients thermoélectriques tels que le coefficient Seebeck, les facteurs de puissance thermoélectrique (power Factors PF), la conductivité électrique et le facteur de mérite ZT_e respectivement, en fonction du potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) dans la plage de -1,5 eV à 1,5 (eV) en utilisant cinq températures constantes 300K, 400K, 600 K, 800K et 1000 K. On observe que dans tous les composés des valeurs très élevées du le coefficients Seebeck à température ambiante par rapport aux valeurs obtenues à 600K, 800 K et 1000 K. Les valeurs les plus élevées de thermo_puissance pour les régions de type p sont de 244,724 mV/K et 254,109 mV/K pour les composés RhCoCrSn et RhCoMnSn, les composés RhCoCrSb, RhCoMnSb montrent respectivement presque les mêmes valeurs, tandis que pour le dopage de type n les valeurs maximales sont acquises à 224,64 mV/K pour RhCoCrSn et RhCoCrSb, et 219,565 mV/K pour RhCoMnSn et RhCoMnSb. Nous notons que le coefficient Seebeck de tous les composés à une valeur plus élevée pour les régions de type p que les régions de type n à température ambiante.

Le facteur de puissance thermoélectrique est une quantité importante dans l'analyse de l'efficacité du matériau TE. Il a été remarqué que la plus petite valeur de DOS correspond à son facteur de puissance maximum. On constate d'après la courbe de conductivité électrique (σ/τ) en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_f$) que le comportement de ce dernier est quasiment identique pour tous les composés pour toutes les températures Ceci est dû à la participation des composés quaternaires avec les trois atomes Rh, Co et Sn.

La grande DOS au niveau de Fermi indique une plus grande conductivité électrique qui contribue à améliorer le facteur de puissance. Sur la même base, nous pouvons en déduire que nos composés devraient avoir un facteur de puissance plus élevé pour le dopage de type n que pour le dopage de type p car il a un grand DOS à VBM par rapport à CBM. En outre, nous observons que la valeur du facteur de mérite ZT_e de tous les composés est atteinte à l'unité à température ambiante, par rapport à d'autres températures. Il est évident que la valeur du facteur de mérite ZT_e est très sensible à la haute température induite. Le niveau de dopage optimal auquel le facteur de puissance thermoélectrique atteint la valeur maximale est un aspect important de la recherche théorique des matériaux thermoélectriques qui fournit des conseils pour réduire la fenêtre de dopage dans les

expériences. Enfin, nous constatons que les composés étudiés sont des candidats potentiels pour des dispositifs thermoélectriques spintroniques.

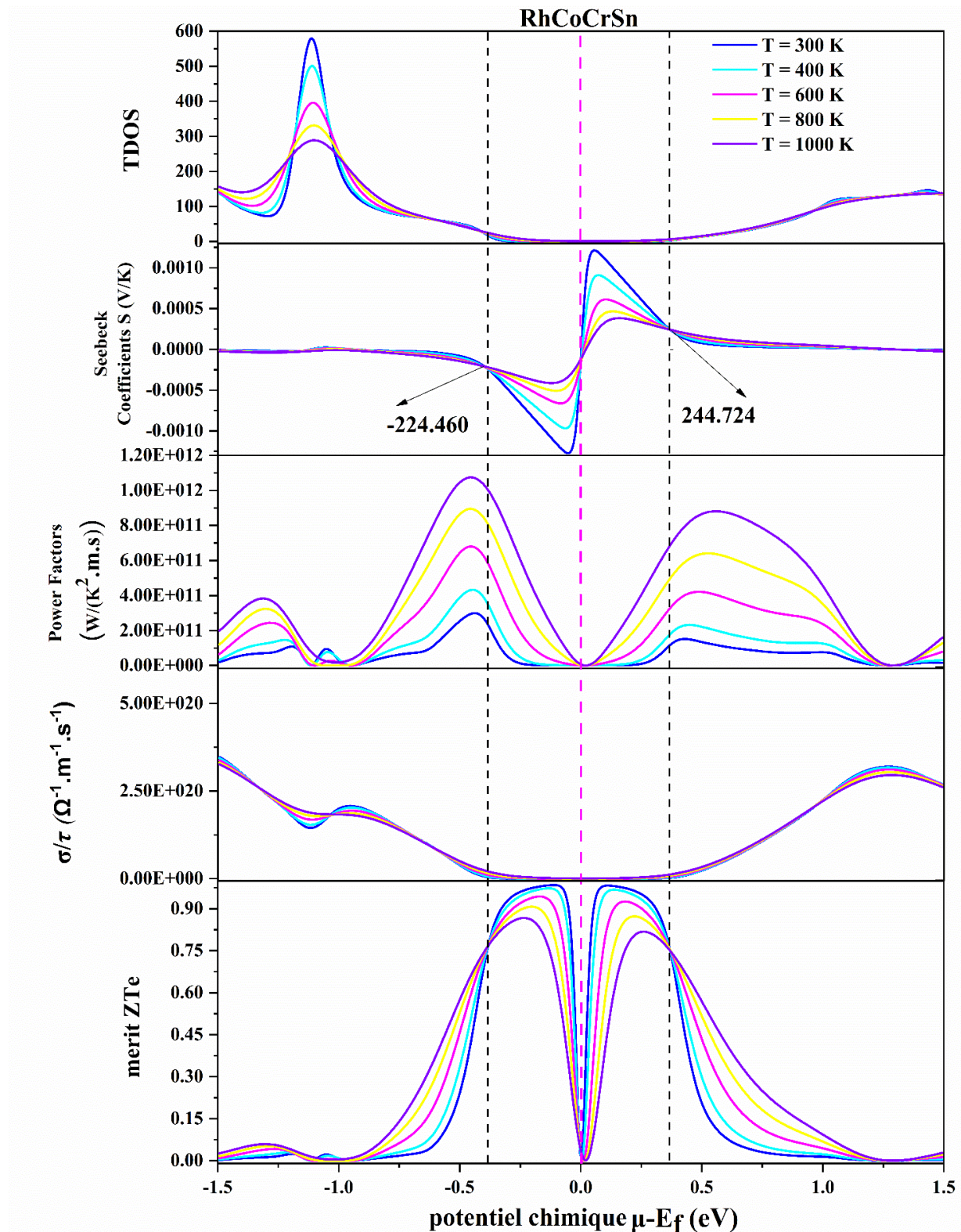


Figure IV.15 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoCrSn.

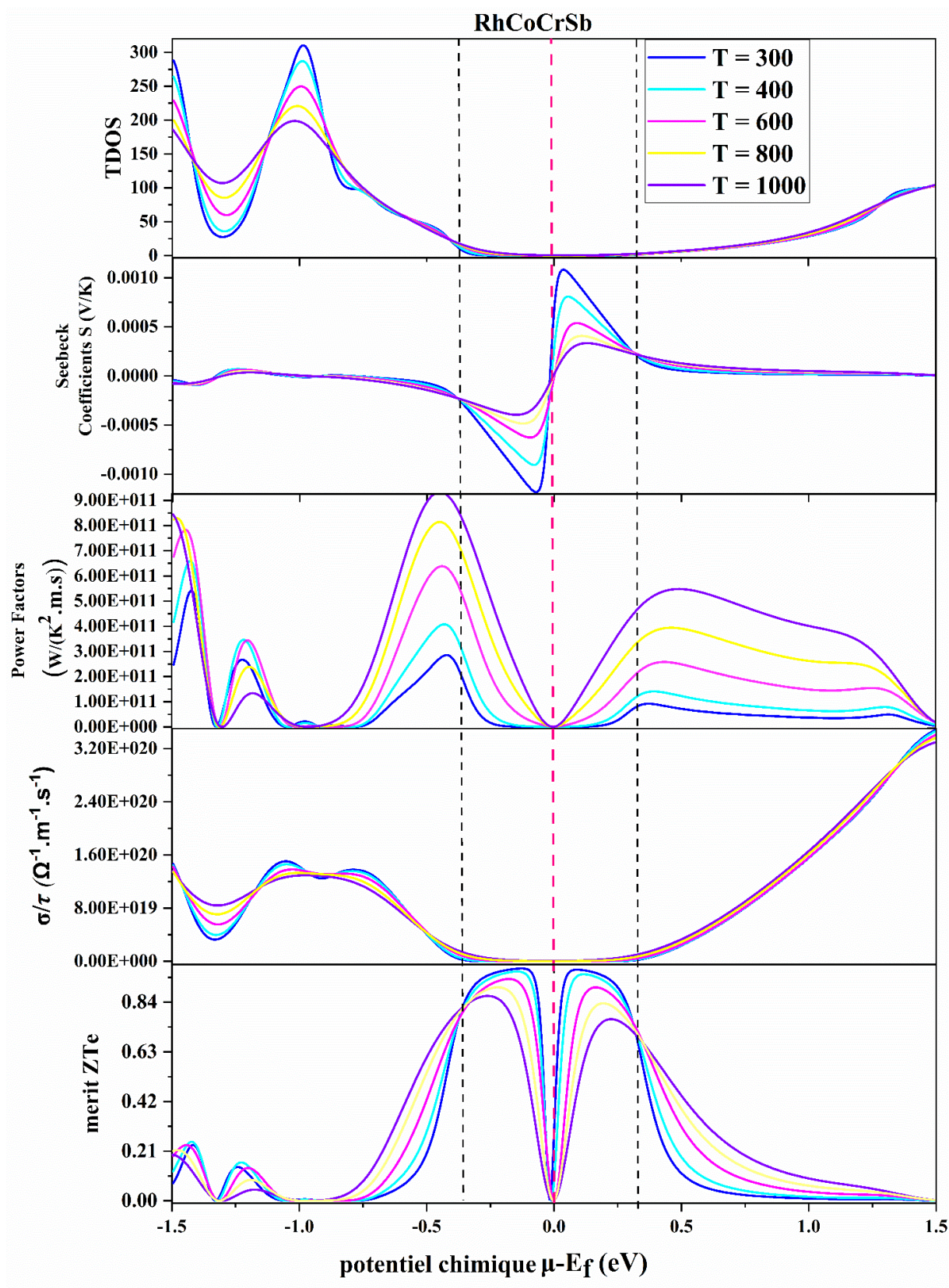


Figure IV.16 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoCrSb.

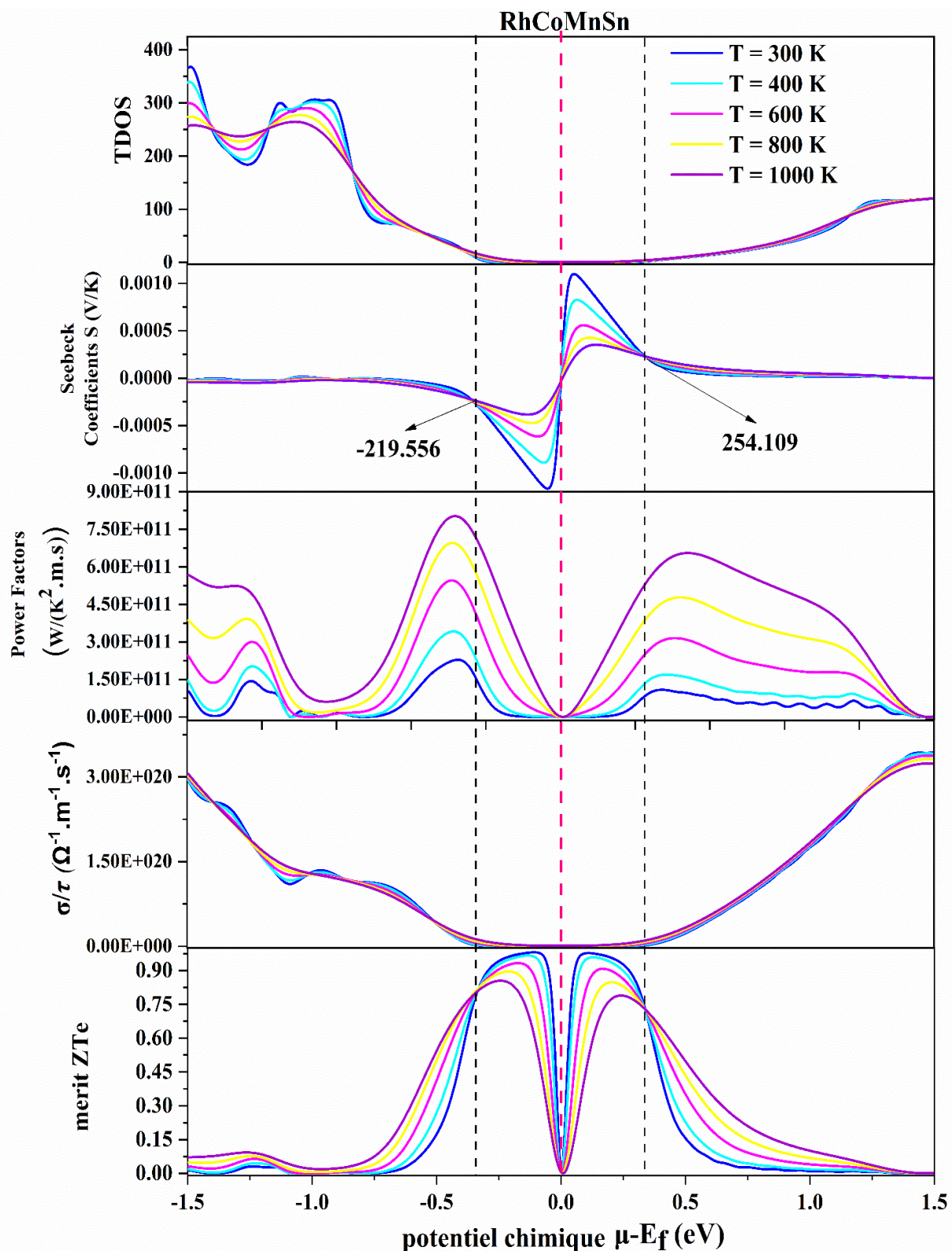


Figure IV.17 Densité d'états, coefficient Seebeck S , conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZT) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCrMnSn.

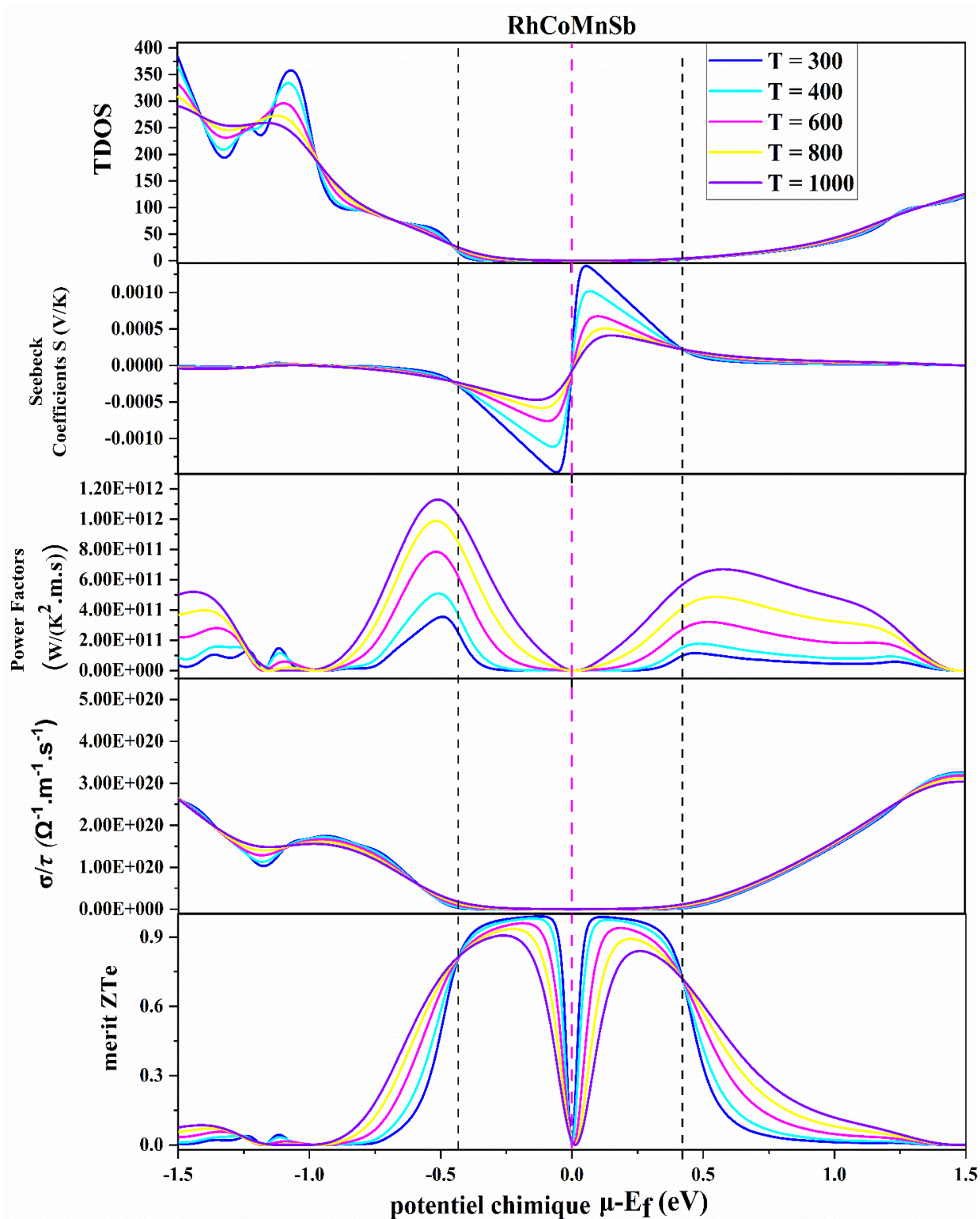


Figure IV.18 Densité d'états, coefficient Seebeck S, conductivité électrique (σ/τ), PF et le facteur de mérite (ZTe) en tant que fonction de potentiel chimique $\mu-E_f$ (eV) pour le composé Heusler RhCoMnSb.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria, 2012.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Physical Review Letters*, vol. 77, pp. 3865-3868, 1996.
- [3] S. Blügel and G. Bihlmayer, "Computational Nanoscience: Do It Yourself," *Forschungszentrum Jülich GmbH*, pp. 85-129, 2006.
- [4] V. Alijani, J. Winterlik, G. H. Fecher, S. S. Naghavi, S. Chadov, T. Gruhn, and C. Felser, "Quaternary Heusler compounds $\text{Co}_2\text{-xRh}_x\text{MnZ}$ (Z= Ga, Sn, Sb): crystal structure, electronic structure, and magnetic properties," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, p. 046001, 2012.
- [5] D. Vanderbilt and R. King-Smith, "Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge," *Physical Review B*, vol. 48, p. 4442, 1993.
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 30 p. 5390, 1944.
- [7] " HAFSI DJAOUHARE Etude Ab-initio des propriétés magnétiques des composés Heusler Rh_2TMSn (TM=Cr,Mn et Fe) " 2019.
- [8] J. C. Slater, "The ferromagnetism of nickel," *Physical Review*, vol. 49, p. 537, 1936.
- [9] L. Pauling, "The nature of the interatomic forces in metals," *Physical Review*, vol. 54, p. 899, 1938.
- [10] F. Benkhelifa, A. Lekhal, and S. Méçabih, GGA and GGA+ U description of structural, magnetic, and elastic properties of Rh_2MnZ (Z= Ge, Sn, and Pb). *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 2573–2583 (2013).
- [11] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C. Felser, Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. *J. Phys. D Appl. Phys.* 40, 1507 (2007).

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons présenté les résultats d'une étude de premier principe des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de deux familles des alliages Heusler à savoir : les alliages Full Heusler régulières Rh_2TMSn ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) et les alliages Heusler quaternaires RhCoTMZ ($\text{TM}=\text{Cr}, \text{Mn}$ et $\text{Z}=\text{Sn}, \text{Sb}$). Dans tous nos calculs, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW basée sur la DFT implémentée dans le code de calcul Wien2k.

A l'aide de l'approximation GGA et GGA+U, nous avons focalisé notre étude dans la première partie sur les alliages Heusler Rh_2TMSn ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) dans deux structures cubique (L2_1 , groupe d'espace N° 225) et tétragonale ($\text{I}/4\text{mmm}$, groupe d'espace N° 149) dans trois configurations magnétiques (ferromagnétique FM, Antiferromagnétique type I (AFM-I) et Antiferromagnétique type II (AFM-II).

Notre étude pour les propriétés structurales avec différentes configurations magnétiques en utilisant l'approche GGA+U montre que ces alliages sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Dans la structure cubique les alliages Rh_2CrSn et Rh_2MnSn sont stables dans la phase ferromagnétique. Cependant, Rh_2FeSn est stable dans la phase Antiferromagnétique type II (AFM-II). Par contre, Rh_2CrSn est stable dans la phase antiferromagnétique et les deux alliages Rh_2MnSn et Rh_2FeSn sont stables dans la phase ferromagnétique, dans la structure tétragonale. De plus, les courbes de dispersion des phonons garantissent la stabilité dynamique des alliages étudiés. Cela peut traduire par l'absence des fréquences des phonons imaginaires dans toute la zone de Brillouin.

L'étude des propriétés électroniques avec spin polarisé, en utilisant l'approximation GGA+U qui prend en compte la corrélation forte entre électrons des couches $3d$ des métaux de transition par l'ajout d'une correction de type Hubbard a permis de montrer que les alliages Heusler Rh_2TMSn ($\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}$ et Fe) présentent un caractère métallique. ‘

Dans le cadre de modèle de Heisenberg, nous avons calculer les interactions d'échange entre premier et second proche voisins ainsi que la température de Curie (T_c) pour l'alliages ferromagnétique Rh_2MnSn et la température de Néel (T_N) pour les alliages antiferromagnétiques Rh_2CrSn et Rh_2FeSn dans la structure cubique. Notre estimation de la température de Curie (T_c)

Conclusion générale

et température de Néel (T_N) pour les alliages étudiés sont en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler quaternaires $RhCoTMZ$ ($TM=Cr, Mn$ et $Z= Sn, Sb$) en utilisant les approximations LSDA et GGA. Ces alliages sont obtenus par la substitution de l'atome de Rh de composé full-Heusler Rh_2TMZ par l'atome Co. L'étude des propriétés structurales montre que ces alliages sont stables dans la structure type Y-I dans la configuration ferromagnétique. De plus, les énergies de formations et de cohésions confirment que ces alliages sont stables chimiquement et physiquement. Les courbes de dispersion des phonos ont des fréquences positives qui garantissent la stabilité dynamique des alliages quaternaires étudiés.

L'étude des propriétés électroniques nous permet de prévoir que les trois alliages $RhCoCrSn$, $RhCoCrSb$ et $RhCoMnSb$ sont des demi-métaux ferromagnétiques avec des gaps indirects 0.75 eV, 0.68 eV et 0.86 eV, respectivement, dans la direction de spins minoritaires tandis que la bande majoritaire a un comportement métallique. Ainsi la polarisation de spin atteinte 100% au niveau de Fermi. Ces gaps sont dus aux fortes hybridations des atomes de transition ce qui traduit par un splitting $t_{1u} - t_{2g}$. Nous avons trouvé aussi que le moment magnétique total calculé pour les composés $RhCoCrSn$, $RhCoCrSb$, $RhCoMnSn$ et $RhCoMnSb$ est de 4.00 μ_B , 5.00 μ_B , 5.00 μ_B et 6.00 μ_B , respectivement, par unité de formule, ce qui est en parfait accord avec la règle de Slater-Pauling $M_{tot} = (Z_{tot} - 24) \mu_B$ pour les alliages Heusler quaternaires. Notre calcul montre que les moments magnétiques partiels des atomes Cr, Co et Mn sont parallèles. Par conséquent, les atomes dans les alliages d'Heusler quaternaires sont en arrangement ferromagnétique.

L'étude des propriétés thermoélectriques montrent que le facteur de mérite dans les alliages Heusler quaternaires étudiés presque 1 ($ZT_e \approx 1$), ce qui permet de les proposer comme des nouveaux candidats pour les applications technologiques.

Résumé

Des calculs d'énergie totale selon les premiers principes ont été effectués pour étudier la stabilité de Rh_2TMSn (TM = Cr, Mn et Fe) vis-à-vis de différents ordres magnétiques, ferromagnétique (FM), antiferromagnétique de type I (AFM-I) et antiferromagnétique de type II (AFM II). Nous avons étudié les effets de la corrélation électronique sur la stabilité magnétique des composés dans les structures cubiques et tétraogonales en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation généralisée du gradient (GGA) et GGA+U. Les résultats montrent que la corrélation électronique joue un rôle important dans la détermination de la stabilité magnétique des composés. La stabilité magnétique obtenue à partir de GGA+U concorde bien avec les résultats expérimentaux disponibles. La stabilité thermodynamique des trois composés montre que tous les composés sont stables dans les structures cubiques et tétraogonales. En utilisant la méthode des différences d'énergie, nous avons pu calculer les interactions d'échange et estimer la température de Curie du Rh_2MnSn un composé dans la structure cubique.

Afin d'améliorer les propriétés physiques de nos composés ternaires, nous avons remplacé l'atome Rh du composé Heusler complet Rh_2TMSn par un atome Co. nous avons présentés une étude théorique des propriétés structurales, magnétiques et électroniques des composés RhCoTMZ (TM=Cr, Mn et Z=Sb, Sn). Cette étude est réalisée par la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Planes waves), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT implémentée dans le code de calcul Wien2k. Pour le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé GGA, GGA_mbj, LDA et LDA_mbj. Nous avons commencé par étudier la stabilité chimique des quatre composés dans la phase cubique de type Y (Type I, Type II et Type III). Les paramètres de maille optimisés, les modules de compressibilité et les moments magnétiques pour le type le plus stable, sont calculé par les deux approches GGA et LDA. Nous avons aussi calculé la structure de bande et la densité d'état afin de connaître la valeur et la nature du gap et savoir les classifies selon leurs comportements électroniques, en utilisons l'approche LDA_mbj.

Mots-clés Calculs des premiers principes alliages Heusler complets, stabilité magnétique, DFT, propriétés électroniques, Wien2k.

Abstract

First-principles total energy calculations were performed to study the stability of Rh_2TMSn (TM=Cr, Mn, and Fe) toward different magnetic ordering, ferromagnetic (FM), antiferromagnetic type I (AFM-I), and antiferromagnetic type II (AFMII). We studied the effects of electron correlation on the magnetic stability of the compounds in both cubic and tetragonal structures using density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and GGA+U.

The results show that the electron correlation has an important role in determining the magnetic stability of the compounds. The magnetic stability obtained from GGA+U agrees well with the available experimental results. The thermodynamic stability of the three compounds shows that all the compounds are stable in both cubic and tetragonal structures. Using the energy difference method, we were able to calculate the exchange interactions and estimate the Curie temperature of the Rh_2MnSn a compound in the cubic structure.

For the study of the Heusler RhCoTMSn quaternary alloy (TM = Cr, Mn and Fe) we have substituted an Rh atom of the full-Heusler compound Rh_2TMSn by the Co atom. we have presented a theoretical study of structural and magnetic properties of RhCoTMZ (TM = Cr, Mn and Z=Sn, Sb) compounds. This study is conducted by FP-LAPW (Full Potential linearized Augmented Planes waves) method, in the frame-work of the density functional theory (DFT), which is implemented in the Wien2k calculation code. For the exchange and correlation potential, we have used GGA, LDA, GGA_mbj and LDA_mbj. First, we have studied the chemical stability of the four compounds in the cubic structure for the three types (I, II and III). The optimized lattice parameters, bulk moduli and magnetic moments for the most stable type are calculated by the two approaches GGA and LDA. We have also studied the band structure and the density of state in order to know the value and the nature of the gap and to know how to classify them according to their electronic behavior using LDA_mbj approach.

Keywords First-principles calculations · full Heusler alloys · magnetic stability · DFT · electronic properties · Wien2k