

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE DJILLALI LIABES

FACULTE DES SCIENCES EXACTES

Département MDD



BP 89 SBA 22000 –ALGERIE

TEL/FAX 048-77-66-20

Thèse de Doctorat

Domaine : SM

Filière : Physique

Spécialité : Concepts Théoriques et Techniques de Modélisation en Sciences des Matériaux

Présentée Par

Mme. AMRANI Badia

Intitulée :

Etude de premiers principes des propriétés structurales, élastiques, magnéto-électroniques et thermoélectriques des matériaux half-Heusler RhCrZ (Z=Si, Ge, P, As)

Soutenue le : 12/10/2021 devant le Jury :

Président du Jury	ROZALE Habib	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Directeur de Thèse	CHAHED Abbas	Pr. Université de Sidi Bel Abbes
Examinatrice	RIANE Houaria	Dr. Université de Mascara
Examineur	KHACHAI Houari	Pr. Université de Sidi Bel Abbes

Année Universitaire: 2020 - 2021

Dédicaces

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents.

A Mon Mari.

A Mes Filles

Feryel et Lamis

A Mes frères et Mes sœurs.

Mes amis et Collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

Remerciements

Remerciements

Louange à Allah le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer cette thèse dans de bonnes conditions.

Cette thèse a été réalisée au *Laboratoire de la matière Condensée et du Développement Durable (LMCCD)* sous la direction du *Professeur CHAHED Abbes* que je remercie infiniment pour m'avoir permis pendant ces années d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire dans lequel j'ai passé des moments très remarquables au chemin de la recherche scientifique, des moments inoubliables dans ma vie durant lesquelles j'ai appris beaucoup de choses et durant lesquels j'ai eu mon expérience primitive, je le remercie surtout de m'avoir initiée aux joies de la recherche scientifique.

Toute ma gratitude est exprimée à monsieur *le Professeur CHAHED Abbes* une seconde fois, mais cette fois-ci autant qu'encadreur pour avoir été ces dernières années mon directeur de thèse, pour son soutien, ses conseils avisés, sa persévérance et surtout sa patience à mon égard. Je le remercie pour sa générosité tout au long de mon travail, son aide et surtout sa compréhension.

Je remercie infiniment les membres de jury qui ont honoré ma soutenance de thèse de Doctorat avec leur présence.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Monsieur *le Professeur ROZALE Habib* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui me fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je remercie particulièrement Madame *Maitre conférencière, RIANE Houaria*, de l'Université de Mascara qui m'a honoré de sa présence et d'être parmi le jury. Je remercie également Monsieur *le Professeur KHACHAI Houari* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes qui a accepté de juger cette thèse.

Résumé

Résumé

La structure électronique, les propriétés magnétiques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) ont été calculées en utilisant les premiers principes de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW+lo) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans tous les composés, la structure de configuration stable de type α + FM était énergétiquement plus favorable que les structures de type β et de type γ . Les propriétés élastiques montrent que tous nos composés ont une bonne résistance mécanique et une bonne stabilité thermique à caractère ductile, surtout s'ils doivent être utilisés dans un générateur thermoélectrique. Pour le paramètre du réseau à l'équilibre, nos calculs GGA ont montré que RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) sont des ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) avec un gap demi-métallique E_{HM} de 0,37, 0,35, 0,25 et 0,02 eV pour RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs, respectivement. Le moment magnétique de spin total par unité de formule en μ_B suit la règle $\mu_{tot} = Z_{tot} - 18$. La demi-métallicité s'avère robuste par rapport à la compression du réseau et est maintenue jusqu'à la contraction du paramètre du réseau de -3,37%, -3,77%, -5,56% et -8,77% pour RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs, respectivement. En outre, les propriétés de transport du matériau révèlent des résultats fructueux. Ces matériaux présentent une valeur élevée du coefficient Seebeck et du facteur de puissance avec les valeurs de température ambiante. La valeur du facteur de mérite calculée sur un intervalle de plusieurs valeurs différentes de température démontre que le composé RhCrAs présente une conductivité thermoélectrique préférée par rapport aux autres matériaux RhCrSi, RhCrGe, RhCrP. Étant donné que ces matériaux offrent une polarisation de spin élevée, une demi-métallicité robuste et un coefficient Seebeck élevé, ils sont des candidats crédibles pour les applications

Summary

Summary

Abstract: We use the first-principles-based density functional theory with full potential linearized augmented plane wave method in order to investigate the structural, elastic, electronic, magnetic and thermoelectric properties of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) Half-Heusler compounds. The preferred configurations of the RhCrZ alloys are all type α compared to β and γ . The structural parameters are in good agreement with the available theoretical results. The Young's and shear modulus, Poisson's ratio, sound velocities, Debye temperature and melting temperature have been calculated. Furthermore, the elastic constants C_{ij} and the related elastic moduli confirm their stability in the cubic phase and demonstrate their ductile nature. The compounds RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs are found to be halfmetallic ferrimagnets (HMFs) with a half-metallic gap EHM of 0.37, 0.35, 0.25 and 0.02 eV, respectively. The half-metallicity of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds can be kept in a quite large hydrostatic strain and tetragonal distortion. The Curie temperatures of RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs compounds are estimated to be 952, 1261, 82 and 297 K, respectively, in the mean field approximation (MFA). Thermoelectric properties of the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) materials are additionally computed over an extensive variety of temperatures and it is discovered that RhCrAs demonstrates higher figure of merit than RhCrSi, RhCrGe and RhCrP. The properties of half-metallicity and higher Seebeck coefficient make this material a promising candidate for thermoelectric and spintronic device applications.

ملخص

ملخص

بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT، تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و الكهروحرارية لمركبات هيسلر $RhCrZ$ ($Z = P, As, Sb$). أجريت الحسابات على طريقة الأمواج المستوية الخطية FP – LAPW باستخدام برنامج Wien2K، لأجل حساب كمون التبادل-ارتباط تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA. أظهرت الحسابات أن البنية الأكثر توازناً للمركبات الثلاثة هي بنية النوع $\alpha +$ فيرومغناطيسية. كما بينت الحسابات أن جميع المركبات المدروسة على أنها مواد فيرومغناطيسية نصف معدنية ذات عزم مغناطيسي 2 كامل μ_B . دراسة الخصائص الكهروحرارية أثبتت أن هذه المركبات تمتلك خصائص حرارية عالية مما يعني أنها مناسبة في تطبيقات الأجهزة الكهروحرارية.

Table des matières

Chapitre I : <i>Magnétisme et Alliages Heusler</i>	
I.1 Introduction générale	2
I.2 Origine historique du magnétisme	5
I.3 Origine atomique du comportement magnétique	7
I.4 Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling	10
I.5 Principaux types de comportement magnétique	10
I.5.1 Diamagnétisme $\chi < 0$	10
I.5.2 Paramagnétisme $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$	11
I.5.3 Ferromagnétisme $\chi \gg 10^{-3}$	12
I.5.4 Antiferromagnétisme	14
I.5.5 Ferrimagnétisme	14
I.6 L'électronique de spin	15
I.7 Polarisation en spin	16
I.8 Les demi-métaux	17
I.9 Les alliages Heusler	18
I.9.1 Structure cristalline	19
I.9.1.a Phase ordonnée $L2_1$	20
I.9.1.b Principales phases totalement désordonnées	21
I.9.2 Alliages Heusler sous forme de couches minces	22
I.9.3 Alliages Heusler inverses	24
I.9.4 Les verres de spin	25
I.9.5 Alliages Heusler Quaternaires	26
I.9.6 Les applications	27
Références	29
Chapitre II : <i>Théorie de la fonctionnelle de la densité</i>	
II.1 Equation de Schrödinger	35
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer	38
II.3 Approximation de Hartree	40
II.4 Approximation de Hartree-Fock	43
II.5 La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)	46
II.5.a Les débuts de la théorie de la fonctionnelle de la densité	46

II.5.b Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	47
II.5.b.1 Théorème 1 de Hohenberg et Kohn	47
II.5.b.2 Théorème 2 de Hohenberg et Kohn	48
II.5.c Equations de Kohn-Sham	49
II.6 Approximation de la Densité Locale (LDA)	56
II.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA)	57
II.8 La Fonctionnelle de Tran et Blaha	58
II.8.a Description mathématique de la Fonctionnelle de Tran et Blaha	58
II.8.b La fonctionnelle Becke et Jhonson modifier mBJ: le paramètre « C »	59
II.9 Résolution des équations de Kohn et Sham	61
Références	63
Chapitre III : Choix de la base des fonctions d'ondes et la forme du potentiel	
III.1 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées (LAPW)	66
III.2 Les grands types de base	67
III.2.a Base localisée autour d'un site atomique	67
III.2.b Base délocalisée	67
III.2.c Base mixte	68
III.3 La méthode APW	68
III.4 Code Wien2K	76
Références	79
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1 Méthode computationnelle	80
IV.2 Résultats et discussion	80
IV.2.1 Propriétés structurales	80
IV.2.2 Propriétés élastiques	86
IV.2.3 Propriétés thermiques	90
IV.2.4 Propriétés électroniques	91
IV.2.5 Propriétés thermoélectriques	101
IV.3 Conclusion	107
Références	108

Table des figures

Figure I.1 : Cuillère directive pour la divination. Chine, -220 avant J.C., Smith College. Museum, Northampton, USA, Massachusetts.	6
Figure I.2 : Modèle « classique » des deux composantes (moment orbital et spin) du moment magnétique total de l'électron (e-) dans l'atome	7
Figure I.3 : Tableau périodique magnétique	8
Figure I.4 : Magnétisme localisé dans Nd-Magnétisme délocalisé dans Fe	9
Figure I.5 : Rayon r (nm)	9
Figure I.6 : Diamagnétisme : (a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation. (b) variation thermique de la susceptibilité magnétique	11
Figure I.7 : Paramagnétisme : (a) réseau de spin. (b) variation du champ de l'aimantation. (c) variation thermique de $1/\chi$.	12
Figure I.8 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3 >$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée.	13
Figure I.9 : Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique. M_s est l'aimantation à saturation et H est le champ coercitif.	13
Figure I.10 : Antiferromagnétique : (a) réseau de spin, (b) variation sous champ de l'aimantation, (c) variation thermique de $1/\chi$	14
Figure I.11 : Ferrimagnétisme : (a) réseau de spin. (b) variation sous champ de l'aimantation. (c) variation thermique de $1/\chi$. (d) variation thermique de l'aimantation spontanée	15
Figure I.12 : Présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé non magnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).	17
Figure I.13 : Tableau périodique formant les composés Full-Heusler	19
Figure I.14 : Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).	20
Figure I.15 : Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à droite, la phase $B2$ est au centre et la phase $A2$ est à droite.	22
Figure I.16 : Schéma représentant la croissance d'un alliage Full-Heusler sur du MgO (à gauche) et sur du Cr (à droite).	24

Figure I.17 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler	25
Figure I.18 : Représentation schématique de la structure de spin aléatoire d'un verre de spin	26
Figure I.19 : Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff	26
Figure II.1 : Contribution à \hat{H} des différentes énergies	37
Figure II.2 : Contribution à \hat{H} des différentes énergies par l'approximation Bohr-Oppenheimer	39
Figure II.3 : Formation de trou de Coulomb et de trou de Fermi	44
Figure II.4 : Méthode RHF	45
Figure II.5 : Méthode UHF	46
Figure II.6 : Energie de dissociation de la molécule H ₂ O par les méthodes RHF et UHF	46
Figure II.7 : Premier théorème de Hohenberg et Kohn	48
Figure II.8 : Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	49
Figure II.9 : L'idée de Kohn et Sham	50
Figure II.10 : Suite de l'idée de Kohn et Sham	51
Figure II.11 : n ^{ème} itération dans la procédure auto-cohérente pour résoudre les équations de Kohn et Sham.	53
Figure II.12 : (a) effets d'échange, (b) effet de corrélation	55
Figure II.13 : Importance respective des différentes contributions à l'énergie totale	55
Figure II.14 : Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité	62
Figure III.1 : L'approximation Muffin-Tin de la forme du potentiel (à gauche). Forme de la fonction d'onde dans les deux régions (à droite).	69
Figure III.2 : Répartition de l'espace en sphères atomiques (I) et en régions interstitielles (II).	69

Figure III.3 : (a) Potentiel Muffin-tin (b) Potentiel complet	73
Figure III.4 : Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais de la FPLAPW comparés à ceux considérés dans une méthode type Pseudo-potentiel.	74
Figure III.5 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur IDFT	75
Figure III.6 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)	78
Figure IV.1 : Énergie totale en fonction du volume par unité de formule (f.u.) dans les trois arrangements atomiques type α , type β et type γ pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). Les courbes correspondent à l'état FM	82
Figure IV.2 : Énergie totale en fonction du volume par unité de formule (f.u.) dans les trois états magnétiques FM, AFM et NM pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). Les courbes correspondent à la structure de type α .	83
Figure IV.3 : Structure de bande avec spin polarisé pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge,P,As) à leur constante de réseau d'équilibre	93
Figure IV.4 : Densités totales et partielles en spin polarisé des états (T-DOS et P-DOS) des composés RhCrZ (Z = Si, Ge).	95
Figure IV.5 : Densités totales et partielles en spin polarisé des états (T-DOS et P-DOS) des composés RhCrZ (Z = P, As).	96
Figure IV.6 : Dépendance de l'état HM de la constante de réseau (déformation uniforme) (a) et du rapport c/a (distorsion tétragonale) (b) des composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). Les lignes bleues correspondent aux maxima des bandes de valence et les lignes rouges correspondent aux minima des bandes de conduction dans les états de spin minoritaire (spin-down).	98
Figure IV.7 : Coefficients de transport calculés de RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) (a) conductivité électrique σ/τ et (b) conductivité thermique électronique κ_e/τ (où τ est le temps de relaxation) en fonction de la température.	102
Figure IV.8 : Coefficients de transport calculés de RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) (a, b) coefficient seebeck (S), (c) facteur de puissance (PF) et (d) facteur de mérite (ZT) comme une fonction de la température	104

Liste des tableaux

<p>Tableau I.1 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage Full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.</p>	21
<p>Tableau IV.1 : Energies totales calculées E_{tot} (en Ry) par unité de formule, constante de réseau d'équilibre a_0 (en Å), module de compressibilité B (en GPa) et énergie de formation E_f (en Ry) pour RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$) des composés Half-Heusler dans leurs différents types de structures et configurations magnétiques.</p>	84
<p>Tableau IV.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa), module de cisaillement de Voigt calculé G_V (en GPa), module de cisaillement de Reuss G_R (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), module de masse B (en GPa), module de Young Y (en GPa), coefficient de Poisson ν, facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour les composés RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$).</p>	86
<p>Tableau IV.3 : Vitesse du son longitudinale calculée v_l (en ms^{-1}), vitesse du son transverse v_t (en ms^{-1}), vitesse moyenne du son v_m (en ms^{-1}), température Debye θ_D (en °K) et température de fusion T_{melt} (en °K) pour les composés RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$).</p>	91
<p>Tableau IV.4 : Le gap semi-conducteur $E_g(\Gamma-X)$ (en eV), le gap semi-métallique E_{HM} (en eV), le moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B), le moment magnétique par atome (Rh, Cr, Si, Ge, P, As), le moment magnétique dans la région interstitielle μ_{int} et la température de curie T_c (en °K) dans les composés RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$).</p>	92
<p>Tableau IV.5 : Valeurs de la conductivité électrique σ (en $10^{19} \Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$), de la conductivité thermique κ (en $10^{14} Wm^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$) et du coefficient Seebeck S (en $\mu V. K^{-1}$), facteur de puissance (PF) (en $10^{23} Wm^{-1}.K^{-2}.s^{-1}$) et facteur de mérite ZT à 300 K pour les composés RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$).</p>	106

Chapitre I

Magnétisme et Alliages

Heusler

I.1 Introduction générale

Courant toujours vers une vie meilleure en cherchant le confort, l'homme s'efforce à trouver des solutions à tout problème majeur qui entrave sa progression. Grâce à la science et au développement de la technologie il a pu réaliser l'impossible, et ce qui était considéré comme un miracle pendant des siècles est devenu aujourd'hui réalisable.

Les simulations *ab initio* quantiques permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans connaissance expérimentale appropriée des systèmes étudiés. Il est ainsi possible de calculer avec des précisions croissantes, même pour des systèmes de plus en plus larges. L'absence de paramètres empiriques permet de plus à ces approches d'explorer la matière dans des conditions extrêmes inaccessibles à l'expérience. Leur caractère prédictif autorise finalement les simulations quantiques à de nouveaux matériaux dans l'attente d'une hypothétique synthèse expérimentale. [1]

La communauté scientifique est engagée dans la recherche d'un matériau candidat qui a autant que possible une efficacité de conversion chaleur-électricité élevée et efficace [2]. Les alliages Heusler ont été extrêmement étudiés en ce qui concerne la technologie thermoélectrique en raison de leurs propriétés uniques telles que le ferromagnétisme demi-métallique (ferromagnets Half metallic, HFM), les isolants topologiques et les semi-métaux de Weyl [3]. Ils possèdent également un comportement de bande de spin spécial, où l'une des densités de spin présente généralement un comportement métallique tandis que l'autre est semi-conductrice.

Les alliages Heusler de formule chimique XYZ, X₂YZ et XX'YZ (où X, X', Y = métaux de transition, Z = s, p élément) se sont avérés être des candidats potentiels pour des applications spintroniques [4].

Le concept de ferromagnétisme demi-métallique a été introduit pour la première fois par de Groot et al. [5] sur la base de calculs de structure de bande en phases Half-Heusler NiMnSb et PtMnSb. Des matériaux demi-métalliques ont été trouvés théoriquement dans de nombreux matériaux, par exemple les oxydes métalliques ferromagnétiques [6], les semi-conducteurs magnétiques dilués [7], les composés de zincblende [8], les composés Full-Heusler [9], les composés Half-Heusler [10] et alliages Heusler quaternaires [11].

Bien que de nombreux composés Half-Heusler aient été prédits comme demi-métalliques par les calculs des premiers principes [12-14], une étude complète des propriétés structurales, électroniques et magnétiques de la famille des Half-Heusler est utile, car il n'est pas clair lesquels des nombreux Half-Heusler demi-métalliques que l'on peut imaginer sont stables structurellement. Ainsi, une étude systématique de la stabilité structurale de la famille Half-Heusler devrait fournir des orientations pour les expériences futures.

Une meilleure compréhension des propriétés élastiques et thermales des alliages Heusler facilite la conception et le développement de nouveaux dispositifs. Plusieurs composés Half-Heusler ont été étudiés dans ce sens [15-20] où ils sont trouvés être mécaniquement stables. Parmi ces alliages Half-Heusler, les composés RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) n'ont pas reçu beaucoup d'attention théoriquement et les informations expérimentales sur ces composés sont rares.

Ainsi, notre objectif dans cette thèse est l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des composés Half-Heusler RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$).

Jusqu'à présent, aucun gap Half-métallique E_{HM} , qui est l'énergie minimale pour que l'électron change de spin, n'a été trouvé ni dans la théorie ni dans les études expérimentales de ces composés. Les caractéristiques des bandes d'énergie et l'origine du gap Half-métallique n'ont pas non plus été étudiées. De

plus, l'effet de la déformation volumétrique et tétragonale sur le caractère de la demi-métallicité n'a pas été étudié.

Il est également intéressant d'estimer les températures de Curie des composés Half-Heusler RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) pour voir leur application potentielle en spintronique. D'autre part, les alliages Half-Heusler (HH) sont des candidats potentiels pour une utilisation dans des matériaux thermoélectriques à haute température [21-23]. Les composés HH sont également utilisés pour la production d'électricité car ils sont moins chers, abondants dans la nature et respectueux de l'environnement, c'est-à-dire exempts d'éléments toxiques [24]. Les composés HH ont attiré l'attention car ils ont des facteurs de puissance élevés en raison de la combinaison de grands coefficients Seebeck et d'une résistivité électrique modérément faible.

Pour toutes ces raisons, nous effectuons ces calculs en utilisant l'onde plane augmentée à potentiel complet (FP-LAPW) afin de fournir des données de référence aux expérimentateurs et de compléter les travaux théoriques existants sur ces composés.

I.2 Origine historique du magnétisme

Contemporains des premiers Mayas vers -1000 avant J.C. les Olmèques (les plus anciennes et mystérieuses civilisations précolombiennes connues) sont les premiers à trouver un intérêt probablement mystique, aux objets magnétiques [25] (le miroir Olmèque en magnétite) [26]. De nombreux artefacts, notamment sculptures de jaguars ou bustes macrocéphales présentent des éléments-clé (yeux, pattes, perforations et décorations traditionnelles) manufacturés en matériau magnétique [27,28] comme l'ilménite FeTiO_3 ou encore d'autres minerais de fer. De plus, les édifices de cette civilisation sont nombreux à présenter une curieuse orientation Nord-Sud. L'hypothèse d'une première « boussole » magnétique précolombienne semble donc aujourd'hui de plus en plus s'imposer contre la théorie aujourd'hui répandue d'une invention chinoise de l'instrument [29,30].

Loin de là, sur un autre continent apparaissent les premiers textes évoquant le magnétisme datant de -650 avant J.C. et sont attribués au chinois Guanzhong. On y parle pour la première fois de pierre d'aimant typiquement les oxydes magnétiques apparentés à la magnétite Fe_3O_4 . Celles-ci sont qualifiées de « pierres tendres » ou *tzhushih* (la pierre qui aime) en référence à leur attraction pour les dérivés du Fer, d'où l'étymologie du mot « aimant » [31].

Quelques centaines d'années avant J.C. les chinois fabriquent un prototype boussole, le premier « capteur magnétique ». La cuillère directive ou *Sinan*, en pierre d'aimant, désignait ainsi, par l'orientation de son « aiguille », le sud géographique (pôle nord magnétique). L'utilisation du *Sinan* pour orienter certains tombeaux et chambres cérémonielles en Chine quant à elle été scientifiquement démontrée [30,32].



Figure I.1 : Cuillère directive pour la divination. Chine, -220 avant J.C., Smith College .Museum, Northampton, USA, Massachusetts.

Aujourd'hui l'utilisation des matériaux magnétiques reste incontournable pour la production et l'utilisation de l'énergie électrique. Matériaux magnétiques «doux» sous forme métallique pour l'électrotechnique, ou sous forme d'oxydes pour l'électronique et les radiocommunications, matériaux magnétiques «durs» à l'état métallique pour la création d'aimants permanents, l'émergence de matériaux nouveaux conduit aussi à l'utilisation d'alliages amorphes nanocristallins.

Pratiquement les matériaux magnétiques que l'on appelle « aimants » peuvent être classés en deux catégories : les aimants « durs » et les aimants « doux ». Les aimants durs conservant leur aimantation en permanence et pouvant attirer à eux les aimants doux, ceux-ci perdant ensuite rapidement leur aimantation; les aimants doux pouvant donc être facilement magnétisés et démagnétisés [33].

I.3 Origine atomique du comportement magnétique

On peut assimiler la circulation des électrons sur les orbitales atomiques à un courant électrique tournant en boucle. Ce mouvement génère un moment magnétique perpendiculaire au plan de l'orbitale. De même, un électron qui tourne sur lui-même génère un moment magnétique, qui est toujours le même en intensité mais affecté d'un signe + ou – selon le sens de rotation (spin) [34].

Les atomes qui possèdent une couche électronique incomplète (couche $3d$ des métaux de transition (M.T) et couche $4f$ des métaux de terres rares (T.R)) présentent un moment magnétique. Le moment magnétique atomique provient alors :

- de la contribution orbitale de moment magnétique $\vec{\mu}_L$ due à la rotation des électrons autour du noyau.
- de la contribution de spin de moment magnétique $\vec{\mu}_S$.

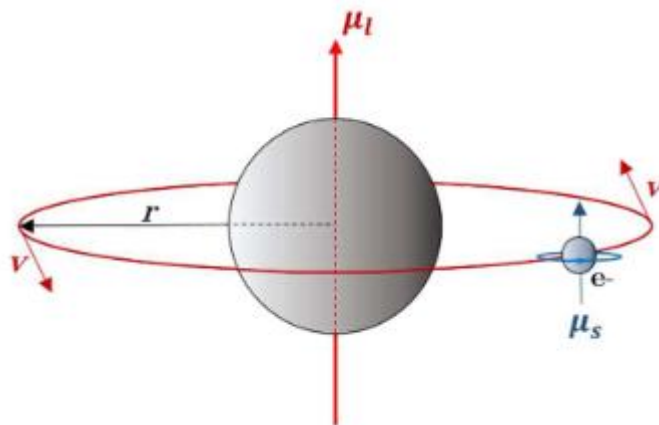


Figure I.2 : Modèle « classique » des deux composantes (moment orbital et spin) du moment magnétique total de l'électron (e^-) dans l'atome

La contribution des électrons est environ 1000 fois plus grande que celle du noyau [35]. Il existe donc deux classes : les métaux de transitions $3d$ et les terres rares $4f$. Les deux séries d'éléments ont un comportement très

différent. Les couches $4f$ sont des couches profondes, et les couches $3d$ sont des couches externes. Alors le magnétisme est délocalisé (itinérant) dans les métaux de transitions $3d$ et localisé dans les terres rares $4f$ [36].

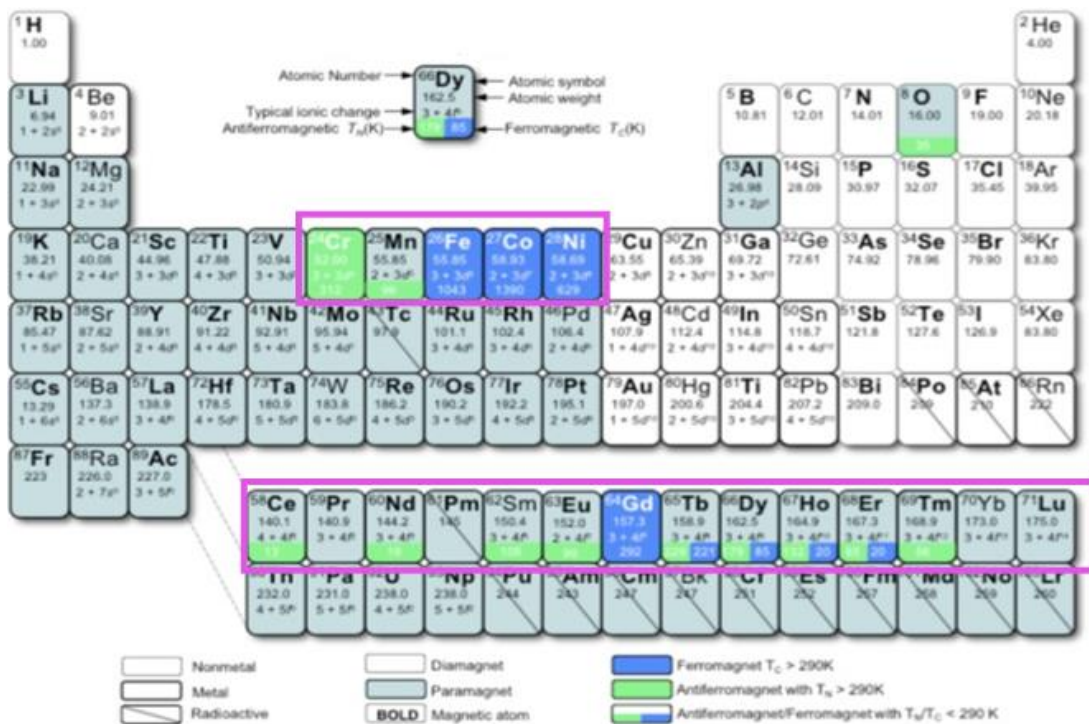


Figure I.3 : Tableau périodique magnétique

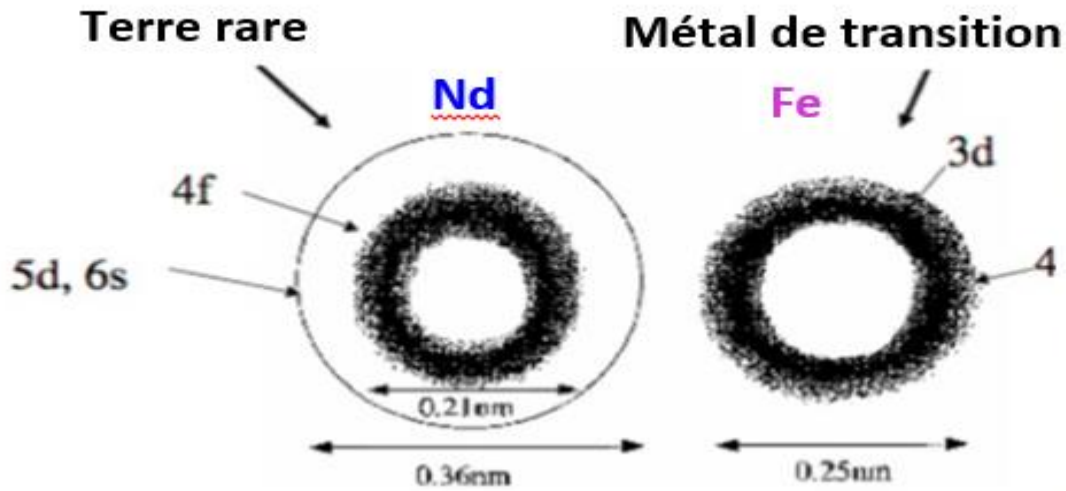


Figure I.4 : Magnétisme localisé dans Nd-Magnétisme délocalisé dans Fe

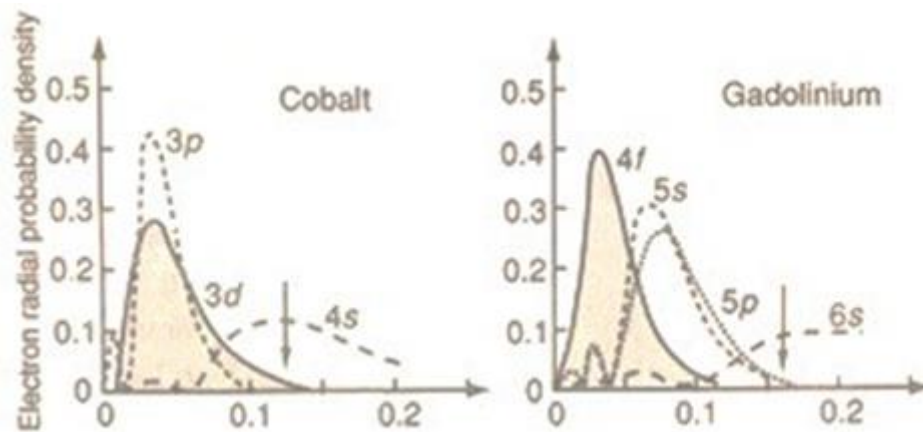


Figure I.5 : Rayon r(nm)

Une caractéristique fondamentale des matériaux magnétiques est leur réponse face à un champ magnétique \vec{H} qui leur est appliqué. La susceptibilité magnétique χ est la grandeur qui permet de décrire cette réponse. Elle est définie comme suit

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\sigma \vec{M}}{\sigma \vec{H}} \quad (\text{I.1})$$

L'aimantation \overline{M} est la grandeur macroscopique qui décrit le caractère magnétique d'un matériau, elle est définie comme le moment magnétique total par unité de volume. D'une manière générale $\bar{\chi}$ est un tenseur mais si le matériau est isotrope la susceptibilité devient un scalaire.

I.4 Moments magnétiques et la règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont développé une règle empirique liant le moment magnétique par atome m des éléments métaux de transition MT et leurs alliages au nombre moyen d'électrons de valence par atome qui est maintenant connu comme la règle Slater-Pauling. Si l'on définit $(n\uparrow)$ comme le nombre de majorité-spin, $(n\downarrow)$ minorité-spin des électrons de valence par atome, le moment magnétique par atome (en μ_B) est: [37]

$$m = n\uparrow - n\downarrow \quad (\text{I.2})$$

I.5 Principaux types de comportement magnétique

Les moments magnétiques possèdent des directions dans l'espace qui sont influencées par: le champ magnétique H , les interactions entre les moments, le réseau cristallin et l'effet d'agitation thermique de la température. Selon la configuration des moments, le matériau se situe dans un état magnétique donné. Et en fonction de la valeur que prend χ , différentes catégories de matériaux sont à distinguer [38].

I.5.1 Diamagnétisme $\chi < 0$

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, ils acquièrent une polarisation magnétique de sens opposé à la direction du champ. L'origine de ce phénomène provient d'une

déformation des orbitales atomiques et cela peut se décrire par application de la loi de Lenz. Un matériau diamagnétique isotrope est donc caractérisé par une susceptibilité magnétique négative. En réalité, tout corps présente une réponse diamagnétique, cependant, cette dernière est souvent négligeable devant les autres formes de magnétisme. Le bismuth, le mercure et l'argent sont des exemples de matériaux diamagnétiques.

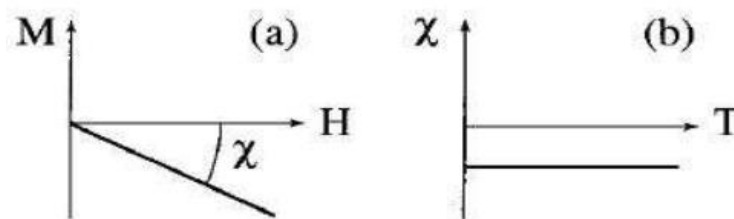


Figure I.6 : Diamagnétisme : (a) Variations sous champ magnétique de l'aimantation.
(b) variation thermique de la susceptibilité magnétique

I.5.2 Paramagnétisme $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$

Les matériaux paramagnétiques sont des matériaux qui possèdent un moment magnétique nul en absence de champ appliqué. A température ambiante, l'agitation thermique entraîne un arrangement désordonné des moments. Ces derniers se compensent mutuellement de telle façon que l'aimantation globale s'annule. Si un champ magnétique est appliqué, les moments magnétiques s'alignent avec la direction du champ. Ainsi, les matériaux paramagnétiques se caractérisent par une susceptibilité magnétique positive. L'aluminium, le manganèse et le tungstène sont des exemples de matériaux paramagnétiques.

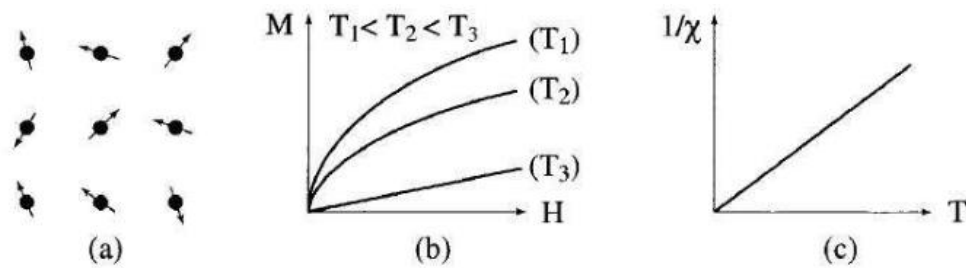


Figure I.7 : Paramagnétisme : (a) réseau de spin. (b) variation du champ de l'aimantation. (c) variation thermique de $1/\chi$.

I.5.3 Ferromagnétisme $\chi \gg 10^{-3}$

Dans un matériau ferromagnétique, les moments magnétiques interagissent entre eux et tendent à s'aligner parallèlement les uns par rapport aux autres. Cette interaction des moments entre eux est appelée interaction d'échange. En absence de champ appliqué, les moments s'arrangent dans des géométries complexes, appelées domaines magnétiques. Cet arrangement permet de diminuer l'énergie totale du système. Au sein d'un domaine, une multitude de moments sont alignés entre eux et la direction change rapidement dans les parois entre les domaines. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur un matériau ferromagnétique, les domaines magnétiques s'alignent progressivement avec la direction du champ. Si l'aimantation d'un matériau s'aligne facilement sous l'effet du champ, on dit que le matériau est doux. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis (Figure I.9) étroits, et par conséquent, par des champs coercitifs faibles. Généralement, les matériaux doux possèdent des susceptibilités élevées du fait qu'ils réagissent facilement avec le champ. Si le matériau nécessite des champs importants pour aligner son aimantation, on dit alors qu'il est *dur*. Ces matériaux sont caractérisés par des cycles d'hystérésis larges et par des champs coercitifs élevés. Ils sont souvent utilisés pour faire des aimants permanents.

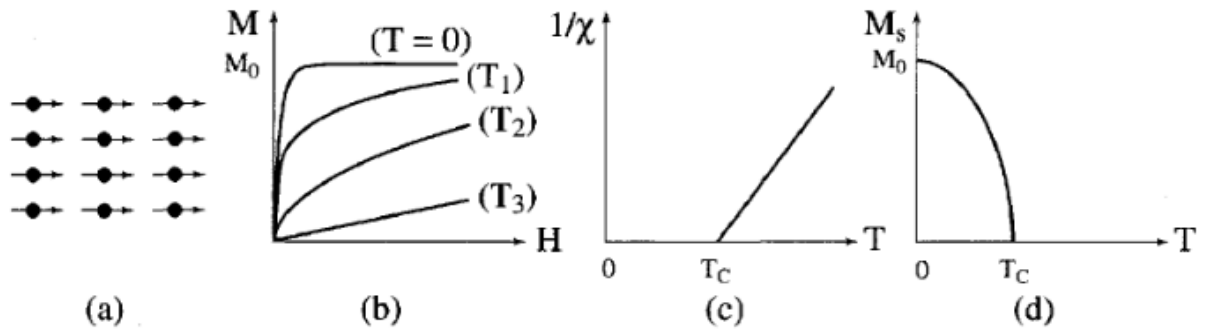


Figure I.8 : Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins, (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3 >$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée

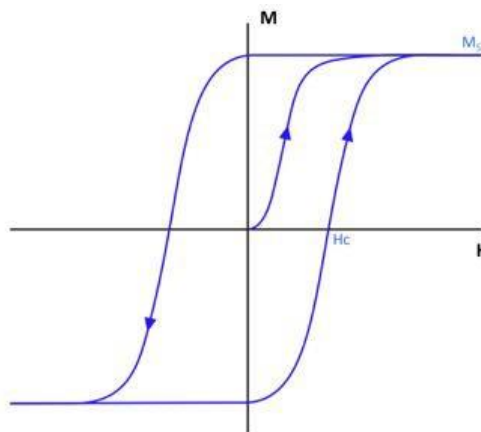


Figure I.9 : Schéma d'un cycle d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique. M_S est l'aimantation à saturation et H est le champ coercitif.

Si le matériau est isotrope, la susceptibilité magnétique est positive et elle est généralement de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des matériaux paramagnétiques. Pour donner une idée, la susceptibilité des matériaux paramagnétiques est comprise entre 10^{-5} et 10^{-3} et celle des matériaux ferromagnétiques, entre quelques unités et 10^4 [39].

A l'instar des paramagnétiques, l'agitation thermique joue un rôle important dans les matériaux ferromagnétiques. Au-delà d'une température critique, appelée température de Curie, l'interaction d'échange n'est pas suffisante pour maintenir alignés les moments magnétiques entre eux, et le matériau se comporte alors comme un paramagnétique. Le nickel, le cobalt et le

fer, et certains de ses alliages comme le NiFe ou le CoFe, sont les matériaux ferromagnétiques les plus couramment utilisés.

I.5.4 Antiferromagnétisme

Dans les matériaux antiferromagnétiques, l'interaction d'échange est telle que ces matériaux se décomposent en deux sous-réseaux ferromagnétiques de sens opposé. La susceptibilité magnétique de ces matériaux est positive mais généralement plus faible que celle des matériaux ferromagnétiques. De manière similaire aux matériaux ferromagnétiques, pour des températures supérieures à une température critique, appelée température de Néel [40], ces matériaux se comportent comme des paramagnétiques. Comme exemple les alliages FeMn et l'oxyde NiO.

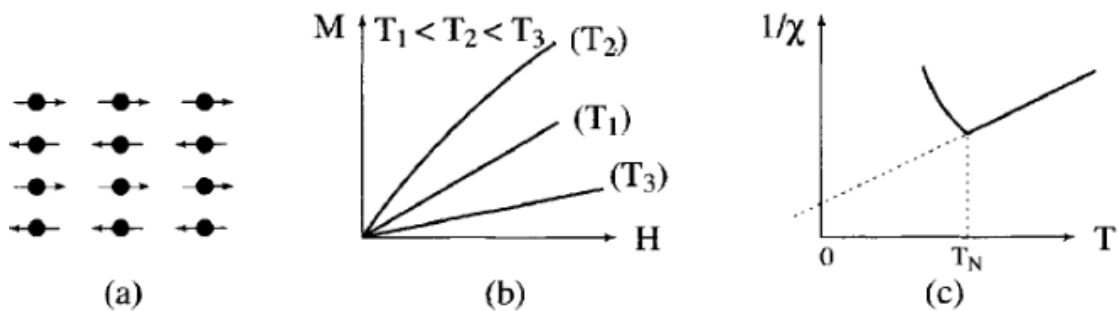
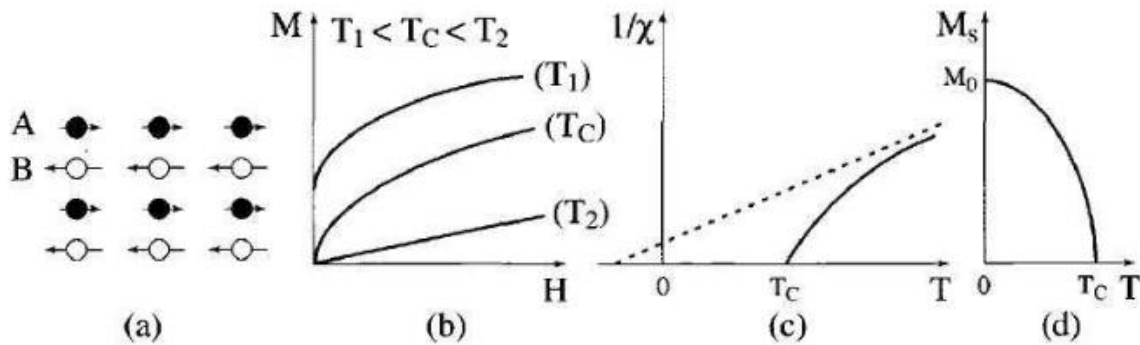


Figure I.10 : Antiferromagnétique : (a) réseau de spin, (b) variation sous champ de l'aimantation, (c) variation thermique de $1/\chi$

I.5.5 Ferrimagnétisme

Les matériaux ferrimagnétiques sont également composés de deux sous-réseaux, mais à la différence des ferromagnétiques, le moment total de chaque sous-réseau est différent. Au-dessus d'une température critique (température de Curie), l'ordre magnétique est perdu et le matériau se comporte comme un paramagnétique. Comme exemple : les ferrites comme la magnétite(Fe_3O_4), les

grenats magnétiques comme le YIG (grenat d'Yttrium et de Fer) et les hexaferrites comme le $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.



I.6 L'électronique de spin

L'électronique traditionnelle est basée sur l'utilisation de semi-conducteurs et repose sur la propriété essentielle de l'électron, sa charge électrique. La spintronique (ou électronique de spin) est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique, au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle, il est basé sur l'état de spin « up » ou « down » des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques. Elle ouvre des portes à des applications nouvelles pour les alliages Heusler.

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non-magnétique [41] et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'Université de Paris Sud -Orsay, et celle de Peter Grünberg du

Centre de recherche de Jülich en Allemagne [42,43]. Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu coûteuses pour envisager des applications commerciales.

L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante.

I.7 Polarisation en spin

La Polarisation est un moyen de comprendre et d'identifier certaines propriétés électroniques et pour des raisons scientifiques et technologiques, il est important de pouvoir mesurer directement et facilement la polarisation des spins $P(E_F)$ au niveau d'énergie de Fermi d'un matériau candidat. Cette tâche n'est pas facile expérimentalement [44], surtout pour un composé ferromagnétique avec des bandes étroites « d » polarisées partiellement ou complètement et les large bandes « s » moins polarisées, hybridées avec les bandes « d ». Ça nécessite une technique spectroscopique qui peut discriminer entre les électrons de spin-up et spin-down au niveau Fermi comme la spectroscopie de photoémission à spin polarisé. Sa formule est directement liée avec des densités d'états électroniques DOS dépendantes des spins par l'expression suivante :

$$P = \frac{N(E_F)\uparrow - N(E_F)\downarrow}{N(E_F)\uparrow + N(E_F)\downarrow} \quad (\text{I.3})$$

Où $N(E_F)\uparrow$ est la densité d'états de spin majoritaires et $N(E_F)\downarrow$ est la densité d'états de spin minoritaires au niveau de Fermi. $P(E_F)$ disparaît pour les

matériaux paramagnétiques ou antiferromagnétiques même en dessous de la température de transition magnétique.

I.8 Les demi-métaux

La première apparition du terme « demi-métal » est le début des années 1980 [45]. Dans un demi-métal, d'après De.Groot, seuls les électrons d'une orientation de spin donnée (« up↑ » ou « down↓ ») sont métalliques, tandis que les électrons de l'autre orientation de spin ont un comportement semi-conducteur. Autrement dit, les demi-métaux ont une polarisation en spin de 100 % puisque la contribution des électrons autour du niveau de Fermi existe dans une seule direction de spin (up or down).

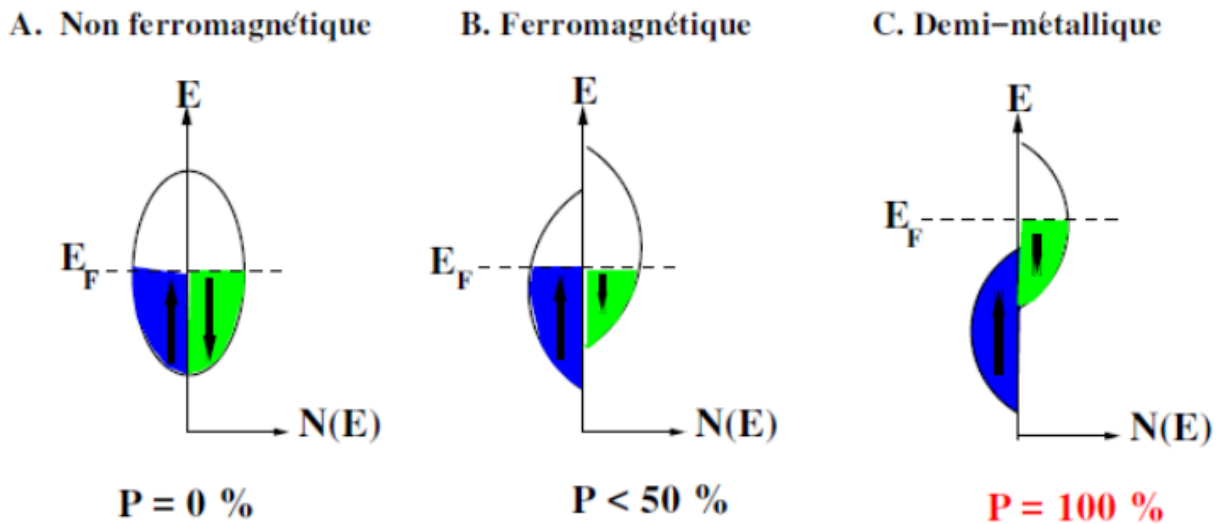


Figure I.12 : Présentation schématique des densités d'états et polarisation en spin d'un composé non magnétique (A), d'un matériau ferromagnétique (B) et d'un matériau demi-métallique (C).

On observe que pour un matériau demi-métallique le niveau de Fermi passe par un gap d'énergie pour une direction de spin et par une bande d'énergie pour l'autre direction. Les demi-métaux ne doivent pas être confondus avec les ferromagnétiques forts comme le Co ou le Ni. En effet, les bandes 3d du Co ou

Ni sont bien polarisées en spin à 100 % mais les bandes 4s, qui se trouvent au niveau de Fermi, ne sont pas polarisées.

Des électrons « up↑ » ou « down↓ » sont donc présents au niveau de Fermi. Pour obtenir un demi-métal, il faut alors une hybridation des bandes 3d et 4s pour que le niveau de Fermi ne se trouve plus dans la bande 4s. C'est pour cela qu'aucun matériau constitué d'un seul atome n'est demi-métallique. Les demi-métaux ne doivent pas non plus être confondus avec les semi-métaux, comme le bismuth, qui ont un nombre égal de trous et d'électrons du fait d'un léger recouvrement entre les bandes de valence et de conduction [46].

I.9 Les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnSb [47,48]. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963, qu'il a été démontré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages [49]. Il est intéressant de relever que le Mn pur présente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme.

X_2YZ Heusler compounds

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

Figure I.13: Tableau périodique formant les composés Full-Heusler [50]

I.9.1 Structure cristalline

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des Full-Heusler. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des Half-Heusler. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (Figure I.13). La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X , une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler et d'un Half-Heusler sont présentées sur la Figure (I.14).

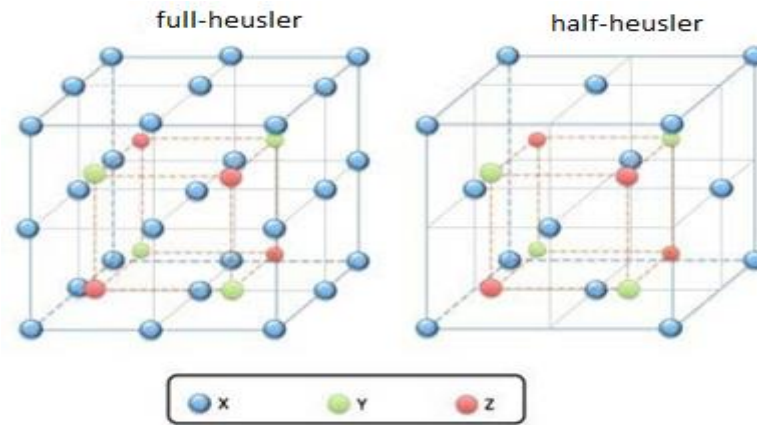


Figure I.14: Schémas représentatifs des mailles cubiques d'un Full-Heusler (gauche) et d'un Half-Heusler (droite).

Une nouvelle classification se fait en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Les atomes peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase $L2_1$ où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase $B2$ où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase $A2$ où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes. Les trois phases sont représentées sur la Figure (I.12). L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

I.9.1.a Phase ordonnée $L2_1$

Les alliages Full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée $L2_1$ est représentée sur les Figures (I.15). Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm3m$ (n°225), les atomes X , Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff $8c$, $4a$ et $4b$. Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z , alors que

les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont présentes dans la Figure (I.15). Généralement, les atomes X et Y sont des métaux de transition et l'atome Z est un élément du groupe principal; la liste exhaustive des combinaisons d'éléments aboutissant à un alliage d'Heusler est résumée dans le Tableau I.1.

Tableau I.1 : Nombre, nature et distance des premiers voisins de chaque type d'atomes dans un alliage Full-Heusler X_2YZ de structure $L2_1$. a_0 est le paramètre de maille de l'alliage.

atome	1 ^{er} voisins	d/ a_0	2 nd voisins	d/ a_0	3 ^e voisins	d/ a_0
X	4Y et 4Z	0.433	6X	0.5	12X	0.707
Y	8X	0.433	6Z	0.5	12Y	0.707
Z	8X	0.433	6Y	0.5	12Z	0.707

I.9.1.b Principales phases totalement désordonnées

Des investigations par diffraction de neutrons et par diffraction de rayons X ont révélé la présence récurrente de désordre chimique dans des échantillons de Full-Heusler [51,52]. Nous présentons donc dans cette sous-section, les principales phases cristallographiques totalement désordonnées des alliages Full-Heusler. Pour introduire ces phases, nous partons d'un exemple concret: l'alliage Co_2MnSi . La phase $L2_1$ parfaitement ordonnée est la phase décrite en amont pour présenter la famille des Full-Heusler. Dans cette phase, chaque espèce chimique occupe un site atomique bien défini: les atomes de Co sont sur les sites X, ceux de Mn sur les sites Y et ceux de Si sur les sites Z. En phase B2, les atomes de Mn et de Si sont distribués équitablement et aléatoirement entre les sites Y et Z. En phase A2, les espèces chimiques (Co,Mn,Si) sont toutes équitablement et aléatoirement réparties sur tous les sites atomiques X, Y et Z [53]. Ces quatre phases sont représentées dans la Figure (II.15).

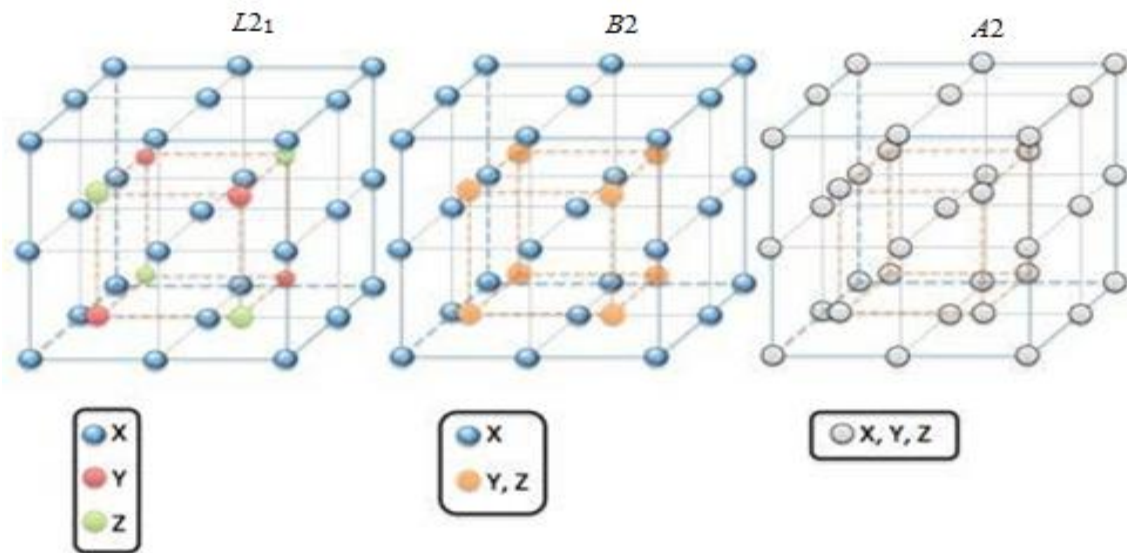


Figure I.15: Schéma représentant les trois différentes phases cristallographiques dans un alliage de type Full-Heusler. La phase $L2_1$ est à gauche, la phase $B2$ est au centre et la phase $A2$ est à droite.

I.9.2 Alliages Heusler sous forme de couches minces

Le besoin de miniaturisation privilégie l'utilisation des matériaux sous-forme de couches minces. Il a été mentionné que les propriétés ferromagnétiques des Heusler sont étroitement liées à la structure cristalline de ces matériaux. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la croissance épitaxiale lorsqu'il est question de les utiliser sous forme de couches minces. L'épitaxie est un dépôt qui consiste à faire croître, sur un matériau cristallin appelé substrat, un deuxième matériau cristallin. L'arrangement des atomes de l'élément déposé dépend de la structure cristalline du substrat. Si le substrat et l'élément déposé sont les mêmes, on parle d'homoépitaxie et si les deux espèces sont différentes, on parle alors d'hétéroépitaxie. Dans la croissance épitaxiale, il est important que les paramètres de maille du substrat et de l'élément à déposer soient le plus proche possible. De plus, il est nécessaire que la rugosité de surface du substrat soit la plus faible possible et que les conditions de pression et température soit optimales afin que les atomes du matériau à déposer puissent avoir l'énergie et le temps nécessaire pour qu'ils s'arrangent dans les sites cristallins adéquats. Le désaccord de paramètre de

maille $m_{h/s}$ d'un matériau h déposé sur un matériau s est défini comme suit

$$m_{h/s} = \frac{a_h - a_s}{a_s} \quad (\text{I.4})$$

Où a_h et a_s sont les paramètres de maille de l'élément à déposer et de celui du substrat respectivement. Plus la valeur de $m_{h/s}$ est faible, plus aisée sera la croissance du matériau sur le substrat. Dans la croissance épitaxiale, il existe deux types de régimes différents. Près de l'interface, la maille cristalline se déforme afin de s'accorder à la maille du substrat. Ce régime est appelé pseudomorphe. Dans un stade plus avancé du dépôt, l'énergie emmagasinée par la déformation devient trop importante et la maille se relaxe en créant des dislocations. Le matériau retrouve ainsi sa maille d'origine. Ce régime est appelé relaxé. Le paramètre de maille des alliages Heusler varie en fonction des éléments qui les composent. Quelques exemples de mailles de Full-Heusler massifs peuvent être trouvés en [54,55], comme le paramètre de maille du Co_2MnSi de 0,565 nm et celui du Co_2FeAl de 0,573 nm. Le choix des substrats s'effectue de telle façon que la valeur de m soit la plus faible possible. Un substrat qui est très populaire pour déposer des alliages Heusler est le MgO. Ce matériau possède une maille cubique de type NaCl ($a_{\text{MgO}} = 0,421\text{nm}$) et il est beaucoup utilisé dans les technologies de MTJ. Le paramètre de maille d'un Heusler comme le Co_2FeAl est proche de la diagonale d'une face de la maille du MgO ($2a_{\text{MgO}} = 0,842$). Ainsi, le Co_2FeAl se dépose avec une rotation de 45° par rapport à l'orientation du MgO (exemple de gauche de la Figure (II.16)), avec un désaccord de $m = -3$, 8%. Le Co_2MnSi croît de la même façon sur du MgO et son désaccord de paramètre de maille est de $m = -5$, 1%.

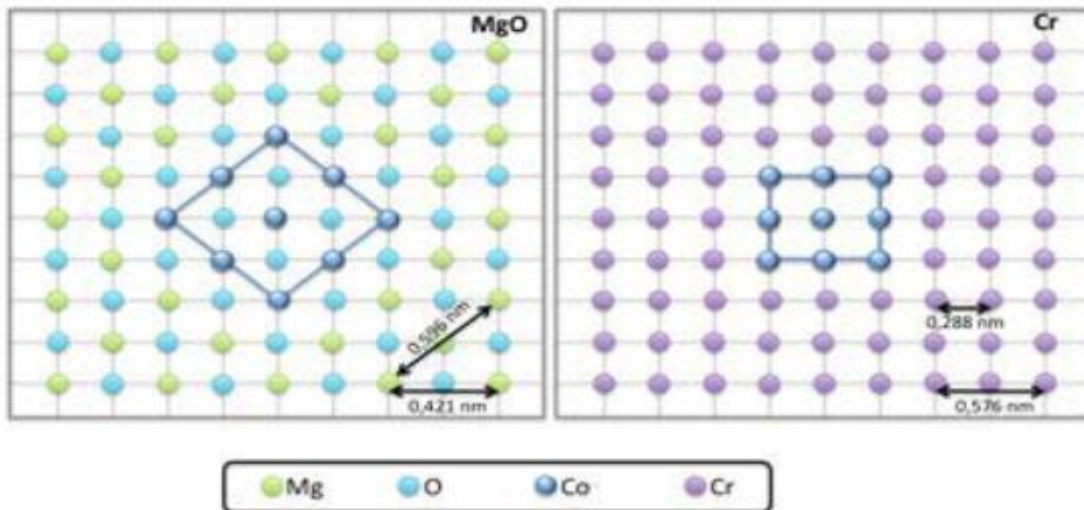


Figure I.16 : Schéma représentant la croissance d'un alliage Full-Heusler sur du MgO (à gauche) et sur du Cr (à droite).

Pour améliorer la croissance cristalline en diminuant le désaccord de paramètre de maille Une technique est souvent employée, elle consiste à utiliser une couche tampon (ou buffer). Une couche tampon doit posséder un paramètre de maille intermédiaire entre ceux du substrat et du matériau à déposer. Ainsi, les contraintes et les déformations dans le système déposé sont amoindries. Le Cr, à maille cristalline de type cubique centrée, est une couche tampon très utilisée dans la croissance des couches Heusler. En effet, son paramètre de maille est particulièrement proche de celui de la plupart des alliages de Heusler (en réalité, c'est deux fois la maille cristalline $2a_{Cr} = 0,576$ nm).

I.9.3 Alliages Heusler inverse

En plus de la structure décrite ci-dessus, il existe un autre type structure qu'on dénomme structure Heusler inverse, elle est observée si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais elle peut être aussi observées dans les alliages des métaux de transition de différentes périodes [56]. De même on peut distinguer entre les alliages Heusler inverses et les alliages Heusler directs par la formule

(XY)X'Z. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux avec $Z(Y) > Z(X)$ comme illustré dans la Figure (II.17). Un exemple qui a été montré est le Mn_2CoSn ou $(MnCo)MnSn$ [57,58].

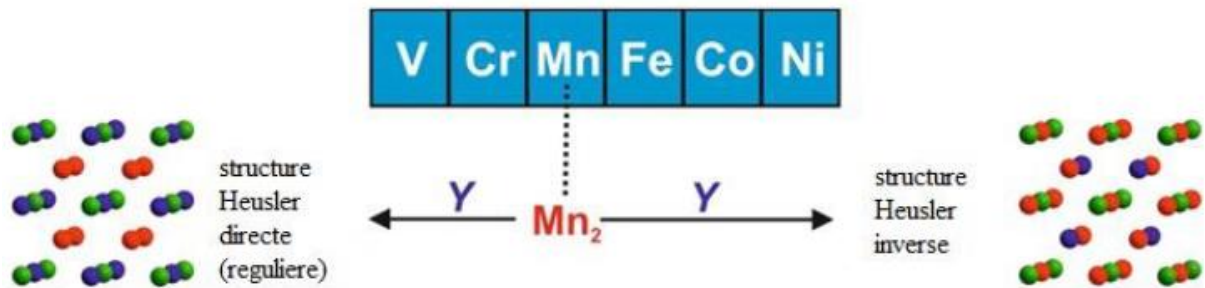


Figure I.17 : Structures (régulière et inverse) des alliages Full-Heusler

I.9.4 Les verres de spin

Un verre de spin est un matériau solide, généralement un alliage magnétique dilué, dans lequel il y a des moments magnétiques de spin qui sont en compétition les uns avec les autres. Les composants sont congelés en dessous d'une certaine température critique de congélation dans une distribution aléatoire comme mentionné dans la Figure (II.18). En général, ces matériaux sont cristallins, ils ne sont pas les mêmes que les verres métalliques ou les métaux vitreux, qui sont amorphes. Les systèmes de verre de spin bien connus sont des alliages magnétiques dilués dans lesquels il y a des moments magnétiques stables dans un métal hôte non-magnétique ou presque magnétique [59]. Les exemples sont CuMn, AuFe, AuMn,...

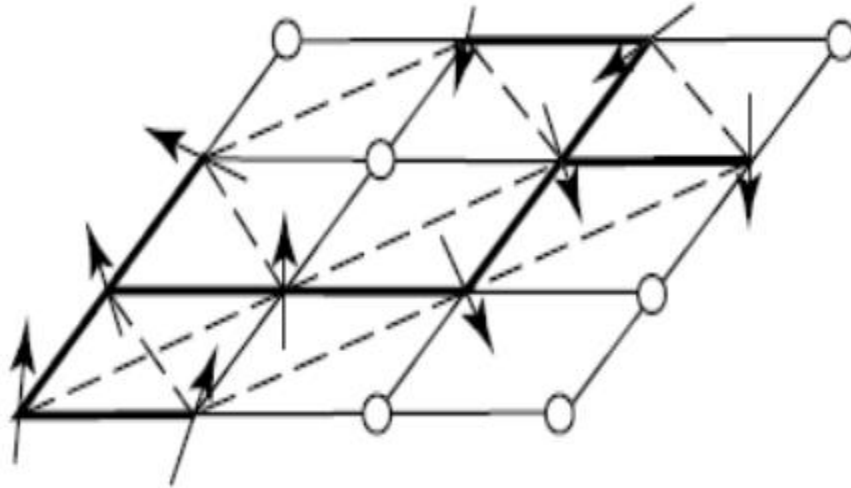


Figure I.18 : Représentation schématique de la structure de spin aléatoire d'un verre de spin

I.9.5 Les alliages Heusler Quaternaires

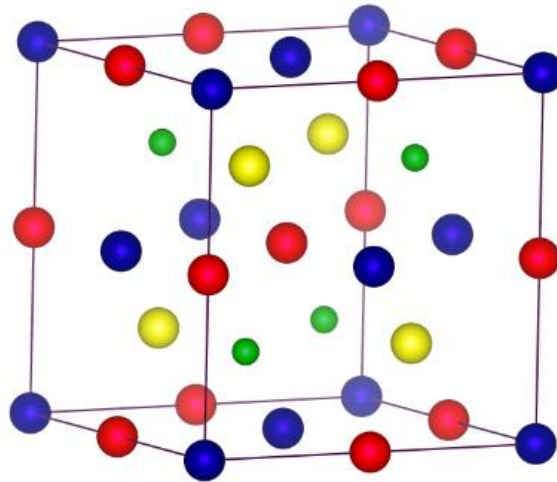


Figure I.19 : Structure Heusler quaternaire (LiMgPdSn). Les positions des atomes X=•, X'=•, Y=• et Z=• sont en coordonnées Wyckoff.

Dans une structure full-Heusler X_2YZ , où chaque site de sous-réseau est occupé par un élément différent c'est-à-dire l'un des éléments X est substitué par un autre élément de métal de transition X' . L'alliage Heusler formé est un quaternaire avec la formule chimique $XX'YZ$. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn (Space group no. 216; $F43m$) [60]. Dans cette optique,

les deux éléments différents X et X' situent dans les positions 4a et 4d, respectivement, Y est placé sur les positions 4b et Z sur les positions 4c comme illustrer dans la figure I.18.

I.9.6 Les applications

Les alliages Heusler eurent ces dernières décennies un grand intérêt pour leurs différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs électroniques. 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 [61]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [62,63] 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.

Aussi, une importante caractéristique 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 différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent 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 [64]. Dans d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), 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.

En plus, des études théoriques ont prédit que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [65], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \cdot 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié

à la réponse en fréquence du matériau, ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 10^{-3} [66] et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de $3 \cdot 10^{-3}$ [67]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

Une autre caractéristique très intéressante 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.

Références

- [1] J. Li, G. D'Avino, I. Duchemin, D. Beljonne and X. Blase, *J. Phys. Chem. Lett.*, 7, 2814 (2016).
- [2] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, *Semicond. Sci. Technol.*, 27, 06300 (2012).
- [3] M. Akasaka, T. Lida, A. Matsumoto, K. Yamanaka, Y. Takanachi, T. Imay, And N. Hamada, *J. Appl. Phys.*, 104, 013703 (2008).
- [4] R.A. Downie, S.A. Barczac, R.I. Smith, and J.W.G. Bos, *A. Chem.*, 2, 6107 (2014).
- [5] R.A. deGroot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 2024 (1983) .
- [6] S. Lv, H. Li, D. Han, F. Wu, X. Liu, and J. Meng, *J. Magn. Mater.*, 323, 416 (2011).
- [7] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, and A.H. Reshak, *J. Magn. Mater.* 322,3214 (2011).
- [8] I. Galanakis, and P. Mavropoulos, *Phys. Rev. B*, 67, 104417 (2003).
- [9] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C.J., Felser, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40, 1507 (2007).
- [10] J. Chen, G.Y. Gao, K.L. Yao and M.H. Song, *J. Alloys Compd.*, 509 10172 (2011).
- [11] L. Zhang, Z.X. Cheng, X. T. Wang, R. Khenata and H. Rozale, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31, 189 (2018).
- [12] I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou, *Phys. Rev. B*, 66 134428 (2002).
- [13] S. J.Youn and B. I. Min, *Phys. Rev. B*, 51, 10436 (1995).
- [14] S. Kervan and N. Kervan, *Intermetallics*, 19, 1642 (2011).
- [15] S.A. Khandy and J.D Chai, *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156615 (2021).

- [16] R. Ahmad and N. Mehmood, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31, 2637 (2017).
- [17] N. Mehmood, R. Ahmad and G. Murtaza, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 30, 2481 (2017).
- [18] K. Bencherif, A. Yakoubi, N. Della, O.M. Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S. B. Omran, K. Gupta and G. Murtaza, *Journal of Electronic Materials*, 45, 3479 (2016).
- [19] F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, B. Bestani, S. Bentata, *Computational Condensed Matter*, 21, e00407 (2019).
- [20] F. Hamiou and A. A. Mubarak, *International Journal of Modern Physics B*, 31, 23, 1750170 (2017).
- [21] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yana and P. Zhang, *Phys. Chem.*, 19, 4411 (2017).
- [22] T.M. Bhat and D.C. Gupta, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119, 281 (2018).
- [23] J. Wei, and G. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 757, 118e123 (2018).
- [24] P. Qiu, J. Yang, X. Huang, X. Chen and L. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 96 152105 (2010).
- [25] R. A. Diehl, *The Olmecs: America's First Civilization*. (Thames & Hudson), (2005).
- [26] V. F. Olson, *Olmec*, *Appl. Opt.*, 23, 4471, (1984).
- [27] M.L. Alva-Valdivia, A. Cyphers, M.L. Rivas-Sánchez, A. Agarwal, J. Zurita-Noguera, J. Urrutia-Fucugauchi, *Eur. J. Mineral.* 851, (2017).
- [28] S. Breiner, and M. Coe, *Am. Sci. - AMER SCI.*, 60, 566, (1972).
- [29] J. Klokočník, *Procedia Environ. Sci.*, 10, 255, (2011).
- [30] J. B. Carlson, *Lodestone, Mexico. Science*, 189, 753, (1975).
- [31] E. D. T. Lacheisserie, *Magnétisme I*, EDP Sciences, (2012).

- [32] I. Charvatova, J. Klokocnik, J. Kolmas, and J. Kostelecky, vol. 12 2064 (2010).
- [33] E. D. T. Lacheisserie, *Magnétisme II, Matériaux et Applications*, EDP Sciences, (2012).
- [34] J. Degauque, *Journal de Physique IV*, 2, C3-1, (1992).
- [35] M. Matougui, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Haid, T. Lantri, A. Zitouni, S. Bentata, B. Bouhafs, and Z. Aziz, *Chinese J. Phys.*, 57, 195, (2019).
- [36] D.L. Roy, *Introduction aux matériaux magnétiques.*, ILM, CNRS et Univ. Lyon 1, (2018).
- [37] M. Guezlane, H. Baaziz, F. El Haj Hassan, Z. Charifi, and Y. Djaballah, *J. Magn. Mater.*, 414, 219, (2016).
- [38] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Press, (2010).
- [39] D.C. Jiles. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. Chapman and Hall,(1998).
- [40] N.A. Spaldin, *Magnetic materials: fundamentals and device applications* (Repr. ed.). Cambridge Univ., (2006).
- [41] K. Yosida, *Phys. Rev.*, 106, 5, 893 (1957).
- [42] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 2442 (1986).
- [43] M. Baibich, N. J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988).
- [44] R.J. Soulen Jr, J.M. Bayers, M.S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambrose, S.F. Cheng, P.R. Broussard, C.T. Tanaka, J. Nowak, J.S. Moodera, A. Barry, J.M.D. Coey, *Science*, Vol. 282, Issue 5386, pp. 85-88 (1998).
- [45] Gary A. Prinz, *Spin-Polarized Transport*. *Physics today*, 58 (1995).
- [46] F. Faid, M. Elchik, S. Bahlouli, and K. Kaddar, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31, 2491 (2018).

- [47] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5, 220 (1903).
- [48] F. Heusler, Verh DPG, 5, 219 (1903).
- [49] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. Journal of the Physical Society of Japan, 19, 1494, (1964).
- [50] T. Graf, C. Felser, S. S. P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry, 39, (2011).
- [51] M.P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stroud, K.M. Bussmann, J.H. Claassen and V.G. Harris Phy.Rev B,66, 104429 (2002).
- [52] B. Ravel, M.P. Raphael, V.G. Harris, and Q. Huang, Phys.Rev B, 65, 184431 (2002).
- [53] L.D. Calvert, P.Villars, Crystal Research and Technology, 22(11), 1436 (1987).
- [54] P.J. Webster, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 32, 1221 (1971).
- [55] H.J. Elmers, S. Wurmehl, G.H. Fecher, G. Jakob, C. Felser, and G. Schönhense, Applied Physics A, 79, 557 (2004).
- [56] O. Heusler, Ann Phys, **19**, 155 (1934).
- [57] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact, Springer, 59, 469 (1990).
- [58] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci, 25, 309 (2002).
- [59] M. Heritier, «D.E.A de Physique des solides». (1997-1998).
- [60] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh and B.Sanyal, Scientific Reports, 7, 1803 (2017).
- [61] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, Phys. Rev. Lett., 50, 2024 (1983).
- [62] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou., Phys. Rev. B, 66, 134428 (2002).

- [63] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou., *Phys.Rev. B*, 66, 174429 (2002).
- [64] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck, *Journal Of Physics, Condensed Matter*, 12, 1827 (2000).
- [65] L. Chunsheng, K.A. Claudia K. A. Mewes, M. Chshiev, T. Mewes and H. W. Butler, *Applied Physics Letters*, 95, 022509 (2009).
- [66] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, And T. Miyazaki. *Journal of Applied Physics*, 105, 07D306 (2009).
- [67] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. *Japanese journal of applied physics*, 46, L205 (2007).

Chapitre II

*Théorie de la
Fonctionnelle de la
Densité*

II.1 Equation de Schrödinger

La description des propriétés de la matière à l'échelle atomique passe en principe par la résolution de l'équation de Schrödinger [1]. Cependant, cette équation est généralement bien trop compliquée à résoudre exactement et le défi relevé depuis près de 90 ans, aidée par l'essor de l'informatique depuis 60 ans, est de trouver des solutions approchées de cette équation. Nous décrivons les principales méthodes, devenues aujourd'hui standard, de résolutions de l'équation de Schrödinger basées sur la construction de fonctions d'onde approchées pour les systèmes à plusieurs particules.

En 1926 le physicien Erwin Schrödinger proposa dans le cadre de la théorie quantique une équation différentielle connue aujourd'hui sous le nom de « *équation de Schrödinger* » et dont la résolution permet en principe de décrire toutes les propriétés de la matière à l'échelle atomique.

Schrödinger spécifie que l'énergie totale d'un système de particules (électrons +noyaux) est la somme de l'énergie initiale de chaque particule plus l'énergie d'attraction entre électron, noyau plus l'énergie de répulsion entre électron, électron plus l'énergie de répulsion entre noyau, noyau.

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{II.1})$$

$$\hat{T}_{\text{él}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad : \text{ est l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{T}_{\text{noy}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M V_{\alpha}^2 \quad : \text{ est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$\hat{V}_{\text{noy-él}} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha,i}} \quad : \text{ est le potentiel d'interaction électrons-noyaux.}$$

$$\hat{V}_{\text{él-él}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{i,j}} \quad : \text{ est le potentiel d'interaction électrons-électrons.}$$

$\hat{V}_{\text{noy-noy}} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{R_{\alpha,\beta}}$: est le potentiel d'interaction noyaux-noyaux.

Où \vec{r} est le vecteur position pour les électrons et \vec{R} le vecteur position pour les noyaux. Les termes de l'Hamiltonien sont, en unités atomiques ($m_e = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1$). A cause des « relations d'indétermination de Heisenberg » [2] ou « inégalités de Heisenberg » [3,4] qui stipulent qu'il est impossible de connaître simultanément la position et la vitesse d'un électron ; la notion de trajectoire du mouvement de l'électron n'a plus de signification, elle est donc remplacée par la notion de « fonction d'onde » et l'équation de Schrödinger est réécrite :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II.2})$$

Et à cause de sa complexité (dépendante de $3N$ coordonnées des N électrons plus le spin et des $3M$ coordonnées des M noyaux) Paul Dirac [5] a souligné en 1929 la nécessité de faire des approximations pour pouvoir résoudre l'équation de Schrödinger pour des systèmes réels, mais ce n'est qu'au milieu des années soixante que ces approximations ont pu être développées grâce aux travaux des physiciens Hohenberg, Kohn et Sham. Approximations qui permirent une réduction considérable de la complexité des calculs quantiques et de la durée de leur exécution. Ces trois physiciens ont démontré qu'on peut écrire n'importe quel Hamiltonien comme une fonctionnelle de la densité.

\hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien du système considéré (atome, molécule, solide) ; il est connu et contient des termes relatifs à l'énergie cinétique des électrons et des noyaux atomiques, ainsi que des termes décrivant l'interaction coulombienne électron-noyau, électron-électron, et noyau-noyau. Les inconnues à déterminer sont la fonction d'onde Ψ et l'énergie E associée. La partie cinétique est constituée de deux termes T_e pour les électrons et T_{noy} pour les noyaux.

Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique attractive entre les électrons et les noyaux ($V_{\text{él}}, V_{\text{noy}}$) est stabilisante, alors que les interactions électrostatiques entre électrons ($V_{\text{él-él}}$) est entre noyaux ($V_{\text{noy-noy}}$) sont répulsives et donc déstabilisantes.

Donnons un exemple d'un système carré constitué de $M=9$ noyaux (sphères noirs) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables.

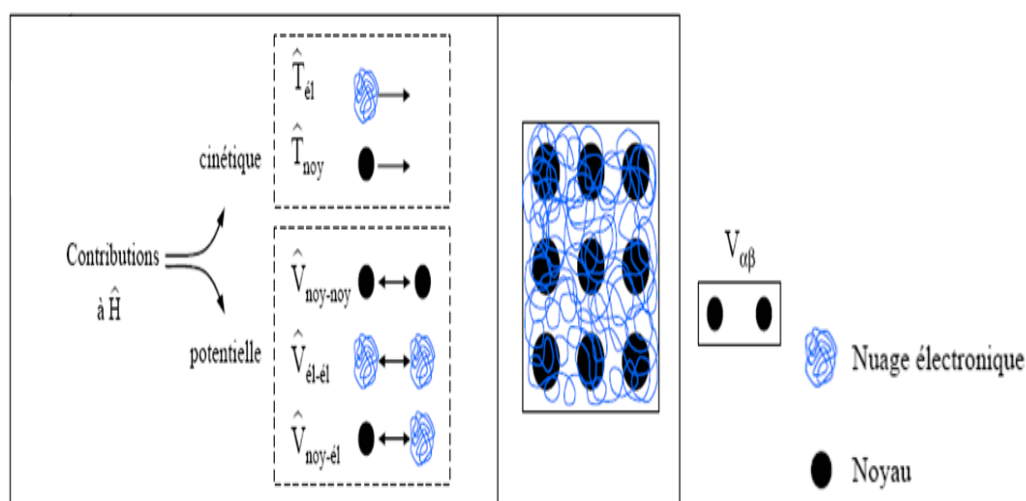


Figure II.1 : Contribution à \hat{H} des différentes énergies

La fonction d'onde est une fonction compliquée des positions de toutes les particules. Sa connaissance donne accès à toutes les propriétés du système. En particulier, son carré, Ψ^2 est relié à la probabilité de détecter les particules aux positions considérées. L'écriture $\hat{H}\Psi$ doit être comprise comme l'application de l'opérateur H à la fonction Ψ , ce qui pourrait être noté plus explicitement par $H(\Psi)$. Par contre, le terme $E\Psi$ désigne un simple produit entre le nombre réel E et la fonction Ψ . L'équation de Schrödinger ainsi décrite correspond mathématiquement à une « équation aux valeurs propres » et conduit à une infinité de solutions appelées états quantiques. A chaque état quantique correspond une fonction d'onde Ψ et une

énergie associée E . L'état de plus basse énergie s'appelle l'état fondamental, et les autres états ayant des énergies plus grandes sont les états excités. On remarque que la présence des termes en $1/r_{ij}$ implique que les coordonnées des différents électrons et noyaux ne peuvent être traités séparément. Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité. Comme par exemple, la grande différence entre les masses des noyaux et des électrons qui justifie la séparation entre le mouvement des noyaux et celui des électrons appelée l'approximation Born-Oppenheimer.

II.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

En exploitant le fait que le rapport entre la masse de l'électron et celle du proton est très faible, l'équation de Schrödinger peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation dite de Born-Oppenheimer [6,7] tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus faible que celui des électrons. Donc à l'échelle du temps du mouvement des électrons, les noyaux paraissent fixes. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne ($V_{\text{noy-noy}}$) due à la répulsion entre noyaux devient une constante. Nous passons ainsi, d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons + M noyaux à la résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. (Potentiel extérieur : $V_{\text{ext}} \approx V_{\text{noy-e}}$).

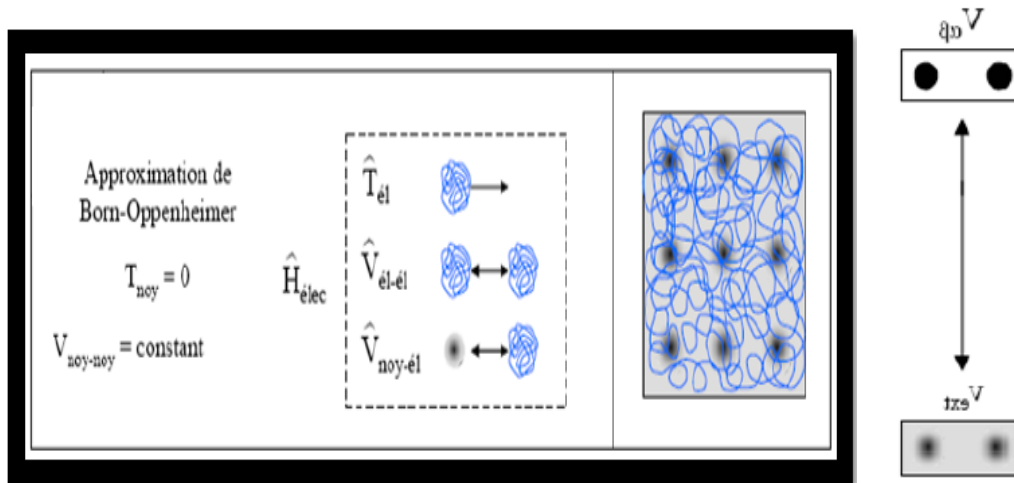


Figure II .2 : Contribution à \hat{H} des différentes énergies par l'approximation Bohr-Oppenheimer

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type mono électronique ($T_{él}$ et $V_{él-noy}$) et biélectronique ($V_{él-él}$) :

$$\hat{H}^{elec} = \hat{T}_{él} + \hat{V}_{él-noy} + \hat{V}_{él-él} \quad (II.3)$$

$$\Rightarrow \hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (II.4)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau. On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons) mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

* Conséquences de l'approximation de Born-Oppenheimer :

Résultant de l'approximation de Born-Oppenheimer la fonction d'onde des électrons s'écrit :

$$\hat{H}_e \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.5})$$

et l'Hamiltonien électronique devient :

$$\hat{H}^{elec} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II.6})$$

D'où :

$$\left[\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i=2}^N \sum_{\alpha=1}^M U_{i,\alpha} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{i,j} \right] \varphi_e = E_e \varphi_e \quad (\text{II.7})$$

Cette dernière équation ne peut, elle non plus, être résolue, à moins de la réduire à l'équation concernant une seule particule. L'approximation Born-Oppenheimer est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais la difficulté à décrire les électrons en interaction persiste. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet, elle, de réduire le problème initial à un ensemble d'équations à une seule particule plus pratique à résoudre. Avant de parler de cette théorie, on présentera d'abord deux tentatives antérieures de ramener le problème à plusieurs électrons à celui d'un électron dans un champ moyen du aux autres électrons. Ce sont les théories du champ moyen de Hartree [8] et de Hartree-Fock [8-9].

II.3 Approximation de Hartree :

Cette approximation de champ moyen permet de ramener le problème d'interaction à N corps à celui d'un électron indépendant se mouvant dans un champ moyen produit par le restant des électrons. Mathématiquement on parle de séparation

des variables électroniques. Dans ce cas la fonction d'onde totale électronique $\Psi(\vec{r})$ est écrite sous forme d'un produit direct de fonctions d'ondes à un électron $\varphi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi(r_1, \dots, r_N) = \prod_i^N \varphi_i(\vec{r}_i). \quad (\text{II.8})$$

Dans cette approximation l'Hamiltonien global H_i s'écrit comme la somme des Hamiltoniens mono électroniques ; et l'équation de Schrödinger à un électron s'écrit :

$$[-\nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + \Omega_i(\vec{r}_i)]\varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}_i). \quad (\text{II.9})$$

Où : $U_i(\vec{r})$ est le potentiel produit par tous les noyaux.

et :

$\Omega_i(\vec{r})$ est le potentiel moyen produit par les autres électrons (potentiel de Hartree).

***Résumé de l'idée de Hartree :**

Système d'électrons en interaction \rightarrow système d'électrons indépendants.

(Appel à la notion du champ self-consistent : auto-cohérent)



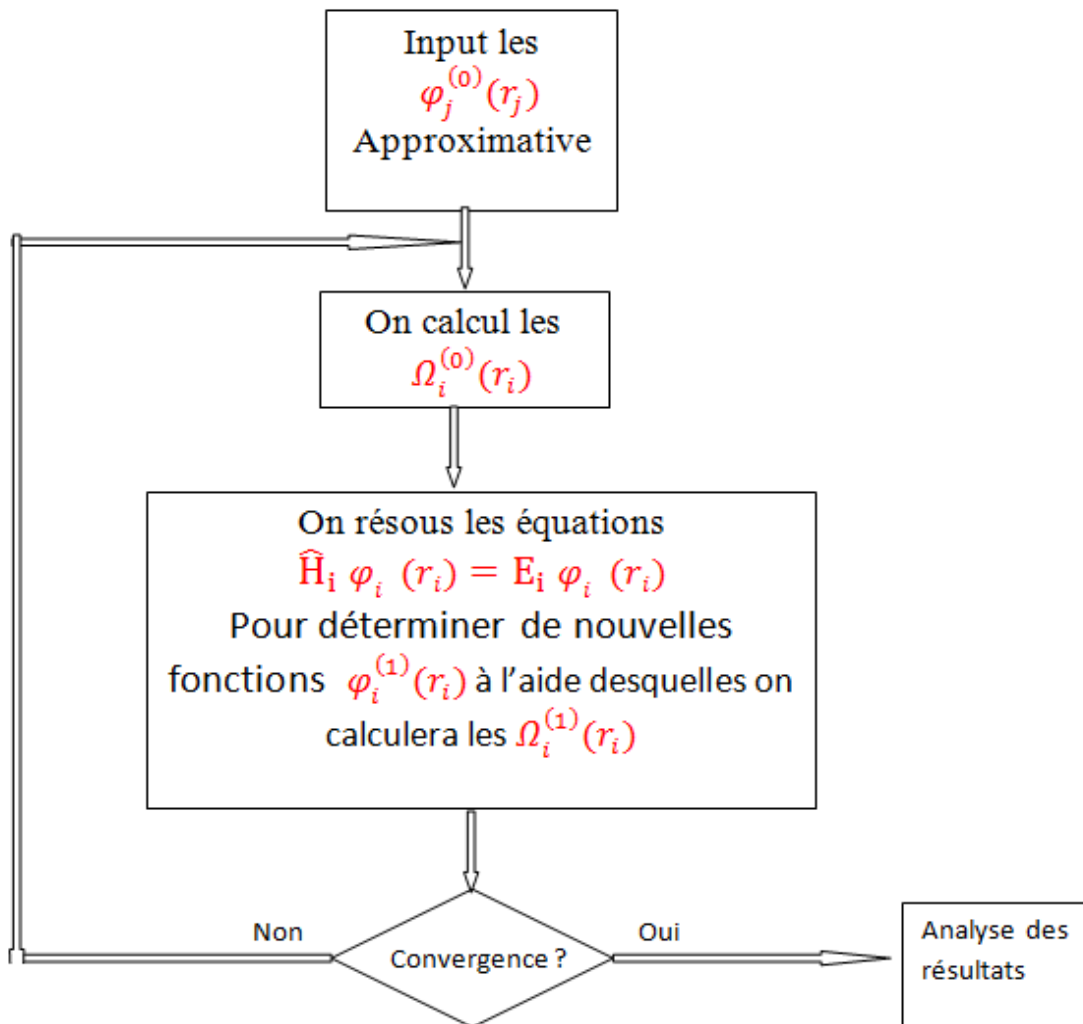
Réduction du problème pour électrons multiples à celui pour électron unique.

Ainsi, nous avons N équations intégral-différentielles qu'il faut résoudre simultanément pour n orbitales.

***Les lacunes dans l'approximation de Hartree :**

- Puisque cette méthode traite chaque électron indépendamment des autres ; l'échange n'est pas pris en compte.

- Les électrons sont des particules identiques indiscernables obéissantes au principe d'exclusion de Pauli et donc la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.



Ce processus devra être poursuivi jusqu'à ce que la $(n+1)^{\text{ème}}$ approximation ne se confonde avec la $n^{\text{ème}}$ approximation
(Avec un degré de précision fixé à l'avance)

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

Pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree ; Fock proposa de construire la fonction d'onde du système en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états mono électroniques :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \dots & \varphi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \dots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.10})$$

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono électroniques φ_i :

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} V(\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}_i) \\ & + \left[\sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_i(\vec{r}_i) \\ & - \sum_j \left[\int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right] \varphi_j(\vec{r}_j) = \varepsilon \varphi_i(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Où :

$$\left[\sum_j \int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_j(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$$

↓

Opérateur de Coulomb.

$$\sum_j \left[\int \varphi_j^*(\vec{r}_j) \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \varphi_i(\vec{r}_j) d\vec{r}_j \right]$$

↓

Opérateur d'Echange.

Une fonction d'onde satisfaisant les conditions aux limites physiques doit s'annuler lorsque plusieurs particules occupent la même position. Il existe, en quelque sorte, autour de chaque particule un volume dans lequel la probabilité de trouver une autre particule est négligeable.

Deux causes physiques peuvent intervenir :

- a- la répulsion coulombienne qui explique la formation du trou de coulomb.
- b- la répulsion de Pauli entre particules de spin parallèle responsable de la formation du trou de Fermi.

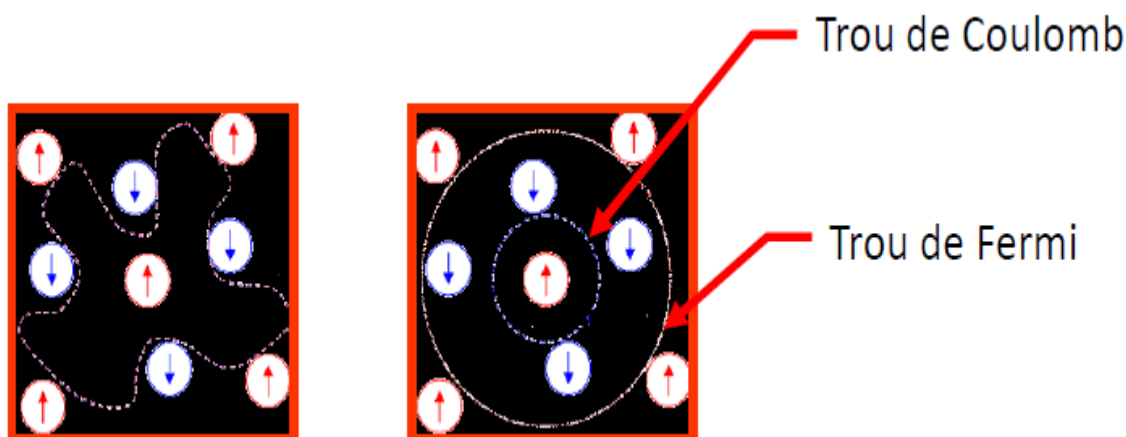


Figure II .3 : Formation de trou de Coulomb et de trou de Fermi

La méthode Hartree-Fock est une méthode à particules indépendantes ce qui veut dire que deux électrons de spins antiparallèles peuvent occuper simultanément la même position. Cela a pour conséquence d'augmenter la répulsion coulombienne électron-électron de manière non physique.

* **Méthodes avec contrainte de spin (RHF) ou sans contrainte de spin (UHF) :**

Avec un système à couches électroniques complètes (closed-shell), chaque électron est soumis à la répulsion d'un ensemble de paires électroniques, plus l'électron de spin opposé occupant la même OM. Les OM des électrons α et β sont donc deux à deux dans un environnement identique et on leur attribue a priori les mêmes coefficients : c'est la méthode RHF. (Restricted Hartree-Fock, H-F avec contrainte de spin).

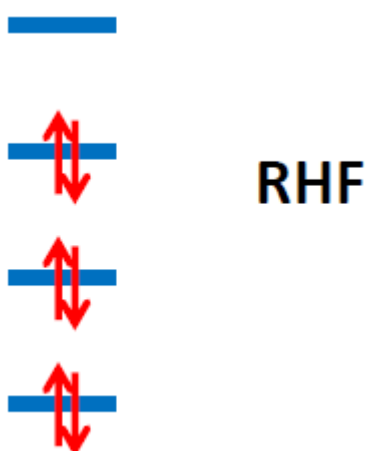


Figure II.4

Dans les systèmes possédant des couches incomplètes (open-shell), les électrons α et β ne sont pas soumis à la même répulsion, car ils ne «voient » pas le même nombre d'électrons de chaque spin. On peut donc optimiser indépendamment leurs coefficients orbitaux au cours du processus : c'est la méthode UHF (Unrestricted H-F), l'énergie s'en trouve améliorée.

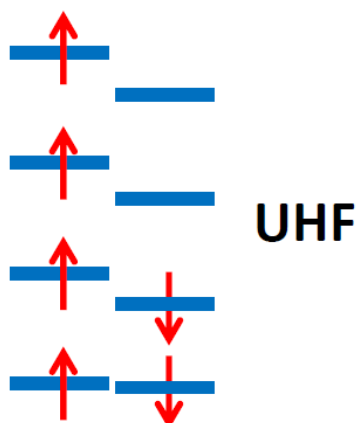


Figure II .5

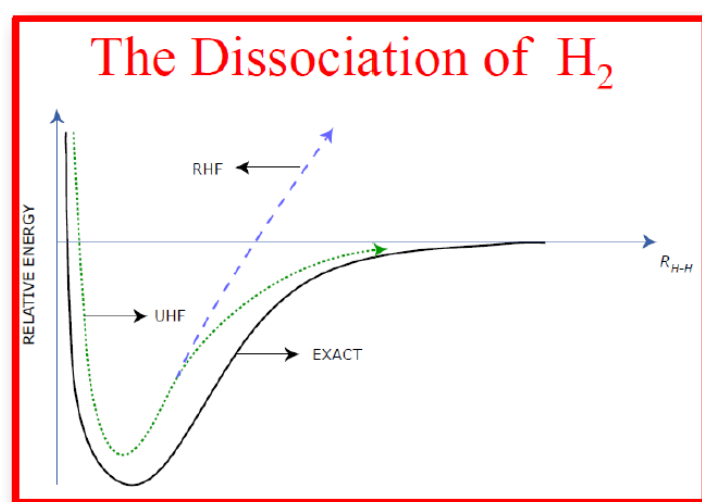


Figure II .6 : Energie de dissociation de la molécule H₂O par les méthodes RHF et UHF

II.5 La DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité)

II.5.a Les débuts de la théorie de la fonctionnelle de la densité :

Le concept fondamental de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. Une idée ancienne datant des travaux de Thomas [10] et Fermi [11]. L'utilisation de la densité électronique comme variable existe depuis les premières rapproches de la structure électronique de la matière, mais n'a été prouvé qu'après la démonstration de Khon et Sham. Utiliser

la densité électronique est plus intéressante car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales ou, à la limite, de six coordonnées en considérant deux populations de spin (\uparrow , \downarrow) pour la description des systèmes magnétiques contrairement à l'utilisation de fonction d'onde pour la description d'un système à plusieurs électrons qui dépendrait de $3N$ ou à $6N$ variables pour des systèmes respectivement sans spin ou magnétiques.

II.5.b Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

Au lieu de chercher directement la fonction d'onde à N électrons du système, la théorie de la fonctionnelle de la densité, proposée par Hohenberg et Kohn [12,13] utilise une autre approche. Elle permet en principe de déterminer la densité électronique exacte de l'état fondamental ainsi que toutes les quantités qui en sont des fonctions, en particulier l'énergie fondamentale, en se basant sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux :

1-Théorème 1 de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur et la densité électronique $\rho(r)$ permettant de représenter le premier comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la deuxième. Par conséquent, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.12})$$

Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation qui lui a été donnée. Ceci diffère de la méthode *Hartree-Fock* dans laquelle l'énergie totale du système est fonctionnelle de la fonction d'onde. Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur Hamiltonien du système. Ainsi, en connaissant la densité

électronique, l'opérateur Hamiltonien peut être déterminé et à travers de cet Hamiltonien, les différentes propriétés du matériau peuvent être calculées.

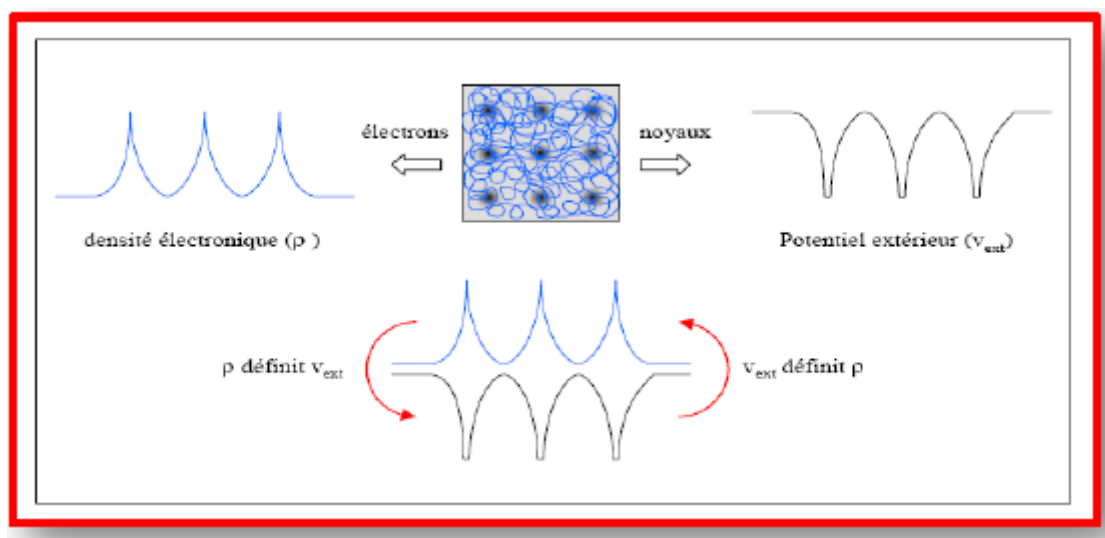


Figure II .7 : Premier théorème de Hohenberg et Kohn

2- Théorème2 de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont montré que : pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho_0) . \quad (\text{II.13})$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.14})$$

Où

V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules et $F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, avec :

$$F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (\text{II.15})$$

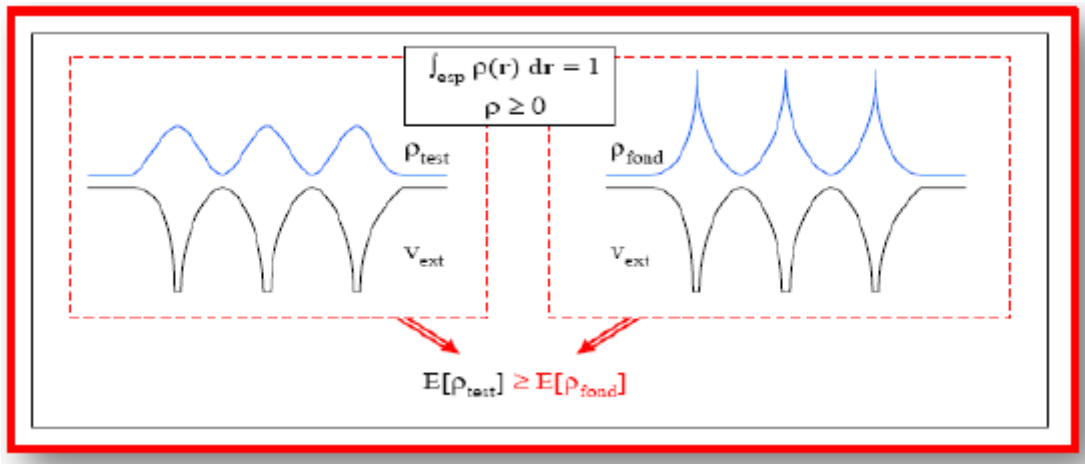


Figure II .8 : Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

II.5.c Equations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [14] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système réel interactif par un système fictif non interactif. Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système fictif, sont conservées dans ce système fictif.

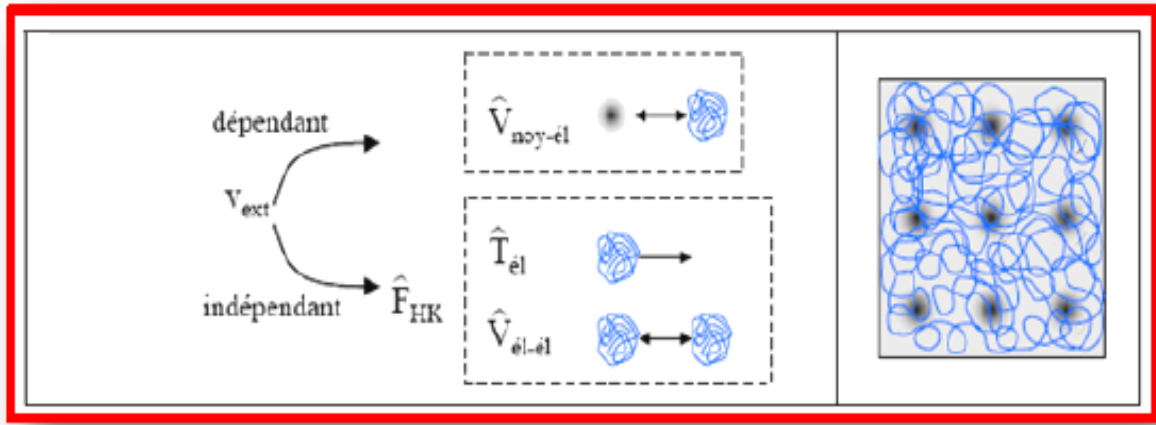


Figure II.9 : L'idée de Kohn et Sham

Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $F[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})]. \quad (\text{II.16})$$

Alors:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$:est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non-interagissant.

$E_H[\rho(\vec{r})]$:est l'énergie de Hartree.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:est l'énergie d'échange et de corrélation.

$V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$:est l'énergie d'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

D'où :

$$E_{xc} = (T_{\text{él-él}} - T_{\text{él}}^{\text{ind}}) + (V_{\text{él-él}} - V_{\text{él-él}}^{\text{cla}}) = T_{\text{él}}^{\text{dep}} + V_{\text{él-él}}^{\text{ncla}}. \quad (\text{II.18})$$

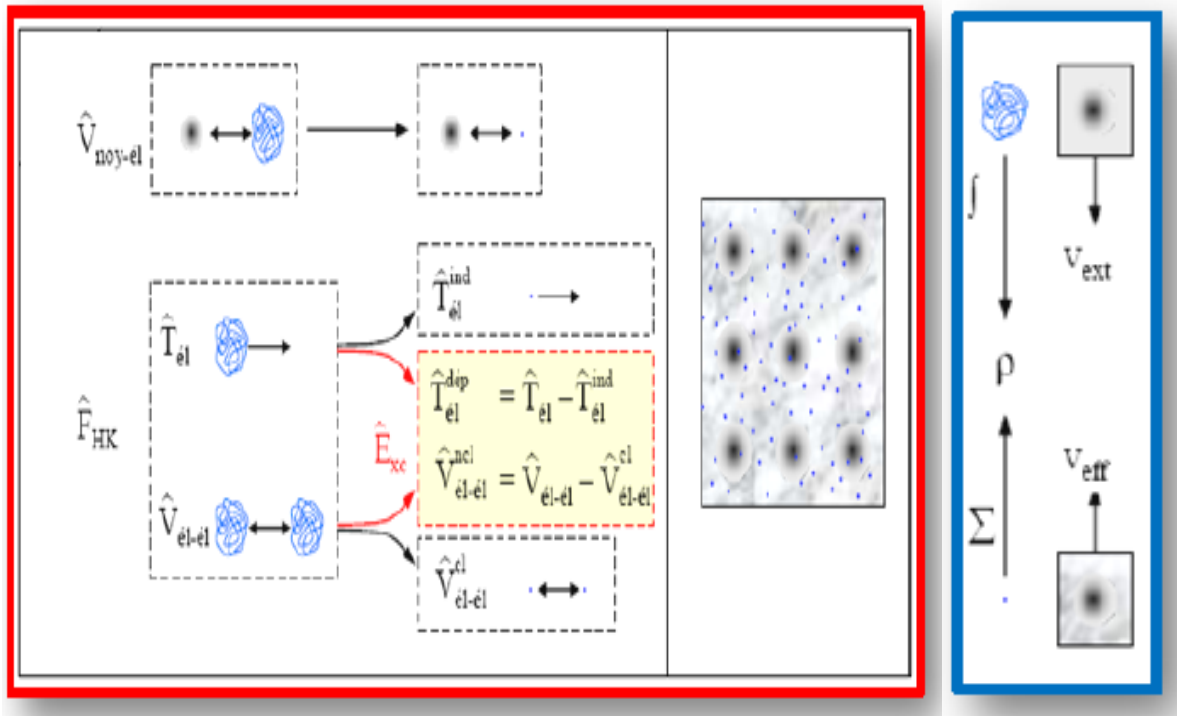


Figure II.10

Kohn et Sham à travers cette approche ont donc transféré ce qui n'est pas connu dans le terme le plus petit, E_{xc} . L'idée de base de Kohn et Sham est de représenter un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur par un système fictif auxiliaire de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif $V^{eff}[\rho(\mathbf{r})]$ qui implique la résolution de N équations de Schrödinger "mono électroniques".

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V^{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (\text{II.19})$$

Où :

$$V^{eff} = V_{KS} \quad (\text{Potentiel de Kohn et Sham}) \quad (\text{II.20})$$

Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn et Sham :

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

$$\rho(\mathbf{r}) \rightarrow V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{II.21})$$

- La seconde utilise ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono électroniques dans le but d'obtenir les φ_i .

$$V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \rightarrow \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + V^{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \right) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (\text{II.22})$$

-La troisième indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions d'onde mono électroniques :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \rightarrow \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.23})$$

Ces trois équations du fait de leur interdépendance doivent être résolues d'une manière auto cohérente car le potentiel V^{eff} qui permet de calculer la densité dépend lui-même de la densité. Il est à noter que les fonctions d'onde φ_i ne représentent pas les électrons. Ce sont des objets mathématiques sans lien direct avec la description physique. Seule la densité calculée à partir de ces fonctions d'onde se rapproche de la « vraie » densité électronique. De même les énergies ε_i ne sont pas les énergies des électrons. Nous sommes donc passés du calcul d'une fonction d'onde à N particules au calcul de fonctions d'onde de Kohn et Sham à une particule $\varphi_i(\mathbf{r})$. La difficulté du problème n'a cependant pas disparu car le potentiel $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{\mathbf{r}})]$ qui permet de tenir correctement compte des interactions entre électrons n'est pas connu. Cette reformulation du problème est cependant très utile : comme nous allons le voir, il existe des approximations qui permettent d'évaluer le potentiel d'échange et de

corrélation $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ en fonction de la densité électronique $\rho_0(r)$. Le calcul de $\rho_0(r)$ doit être auto-cohérent puisque les potentiels $V_H(r)$ et $V_{xc}(r)$ dépendent eux-mêmes de la densité électronique. Une densité initiale $n(r)$ est utilisée pour estimer le potentiel $V_{KS}(r)$. À partir de là, l'hamiltonien de Kohn et Sham est déterminé et le calcul des nouvelles fonctions d'onde $\varphi_i(r)$ et donc d'une nouvelle densité électronique est possible. Ce calcul auto-cohérent se termine lorsque la densité électronique ne change pas d'une itération à l'autre. La figure II.11 retranscrit les principales étapes pour la $n^{\text{ème}}$ itération du calcul auto-cohérent. Il faut également garder en mémoire que la densité et l'énergie de l'état fondamental sont les seules quantités qui ont un sens physique puisque les fonctions d'onde $\varphi_i(r)$ et les énergies ϵ_i n'ont pas de signification physique particulière (ce ne sont en principe que des intermédiaires de calcul). En pratique, cependant, les énergies ϵ_i seront quand même utilisées pour décrire la structure de bandes (la comparaison avec des spectroscopies montre que ceci est raisonnable pour les métaux).

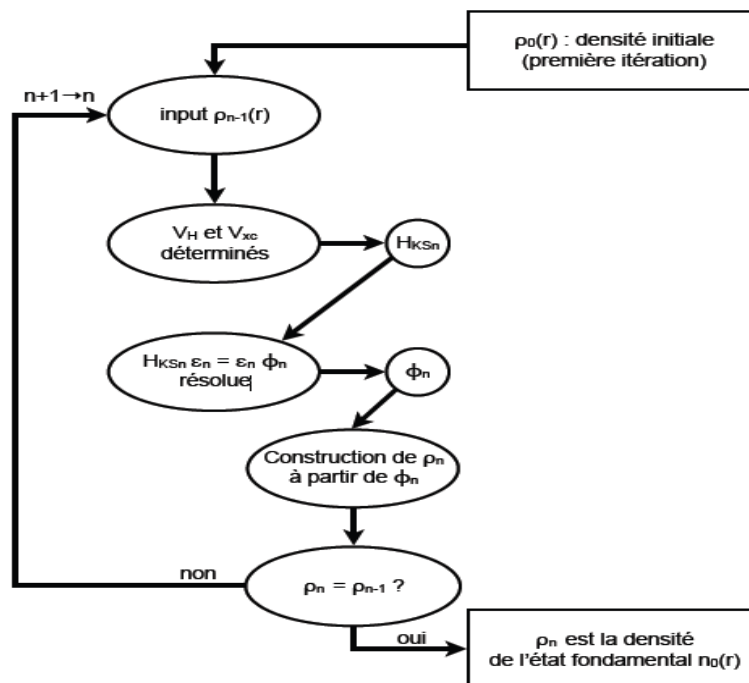


Figure II.11 : $n^{\text{ème}}$ itération dans la procédure auto – cohérente pour résoudre les équations de Kohn et Sham.

*** Traitement de l'échange et de la corrélation :**

L'élaboration des équations de Kohn et Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité qui demeure inconnue dans ce formalisme est la fonctionnelle de l'échange et de la corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Ainsi, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont été envisagées. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories : L'échange, la corrélation dynamique et la corrélation non dynamique.

1- L'effet de l'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est indépendant de la charge de l'électron et pris en compte dans la théorie de Hartree-Fock à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde.

2- L'effet de corrélation désigne la corrélation entre les mouvements électronique résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en $\frac{1}{r-r'}$. Il correspond essentiellement à des effets de corrélations des électrons du cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cet effet est dû à la charge de l'électron mais il est indépendant du spin. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

3- Le troisième effet provient du fait que les fonctions d'ondes électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes. Il s'agit de la correction de « self-interaction », qui doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons.

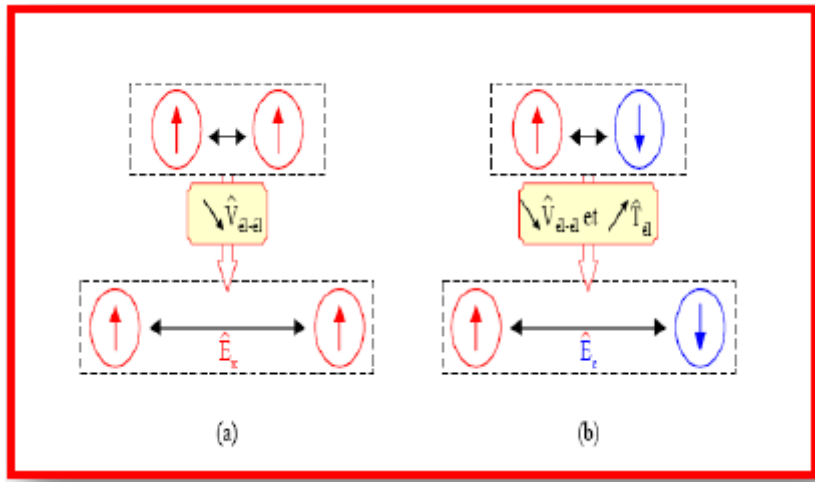


Figure II.12 : (a) effets d'échange, (b) effet de corrélation

Le choix de Kohn et Sham est des plus judicieux, car comme l'illustre la figure suivante l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale. Dans le cas présent il ne figure que l'échange dont l'effet est dominant dans E_{xc} ($E_c \approx 10\% E_{xc}$).

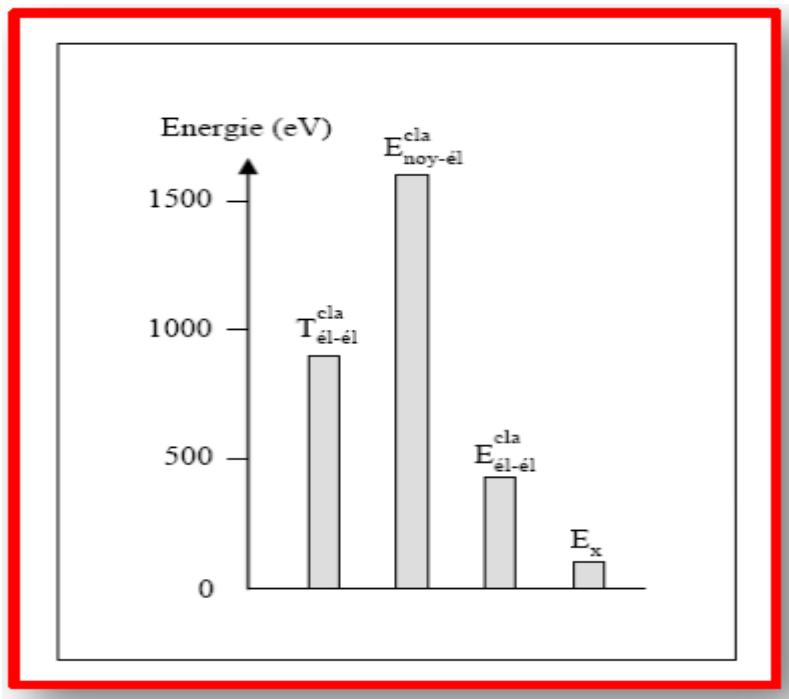


Figure II.13 : Importance respective des différentes contributions à l'énergie totale.

La fonctionnelle d'échange-corrélation se doit de tenir compte, en plus de ce qui a été énoncé, de la différence d'énergie cinétique entre le système fictif non interactif et le système réel. Ce qui revient à dire que la DFT est une méthode exacte, mais inutilisable dans la pratique, on a besoin de proposer une formule pour $\epsilon_{xc}[\rho(r)]$ et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations

II.6 Approximation de la Densité Locale (LDA) :

Dans les équations de Kohn et Sham le terme d'énergie d'échange et corrélation demeure toujours inconnu sous forme analytique. Comme cette énergie est directement liée à la charge électronique des atomes, la plupart des approximations qui ont pour but d'estimer le terme d'échange et de corrélation, sont basées sur la nature de distribution de charges des atomes. Pour les systèmes dont la densité de charge à une faible variation spatiale, Hedin et Lundqvist [15,16] ont développé une expression paramétrisée pour les matériaux non magnétique en se basant sur les calculs exactes de Monte Carlo quantique effectués par Ceperly [17]. Cette expression a été ensuite étendue aux matériaux magnétiques par Von Barth et Hedin [18]. Cette approximation, connue sous le nom de LDA est largement utilisée car elle a donné de très bons résultats surtout pour les systèmes dont les densités varient faiblement sur des distances de l'ordre de la longueur d'onde de Broglie.

*Postulat de la LDA :

L'idée de la LDA est de substituer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non-homogène a une densité similaire à une distribution de charges d'un gaz homogène.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (II.24)$$

où :

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'une particule d'un gaz d'électrons homogène.

$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange – corrélation par particule du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(\vec{r})$.

De plus, $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.25})$$

Le terme échange, communément appelé « échange de Dirac » (Symbolisé par S du fait que cette expression fut reprise par Slater) est connue exactement :

$$\varepsilon_x^S[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right]^{1/3} \quad (\text{II.26})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ ne peut être exprimée de manière exacte, même dans l'approximation du gaz homogène. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations de type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Ader [19]. Une expression analytique en a été déduite par interpolation par Vosko, Wilk et Nusair [20]. C'était la fonctionnelle locale la plus utilisée pour la corrélation jusqu'en 1992 avec l'apparition de la fonctionnelle de Perdew et Wang [21,22].

II.7 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

La plus grande source d'erreur de la LDA [23,24] provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Il paraît naturel qu'une autre approximation ait vu le jour pour tenter de

prendre en compte ces déviations dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation. L'approximation du gradient généralisé (GGA) [25,26] définit ainsi une fonctionnelle d'échange et de corrélation qui dépend non seulement de la densité électronique locale mais aussi du gradient local de cette densité :

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

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

II.8 La Fonctionnelle de Tran et Blaha :

Bien qu'en général la LDA et la GGA, donnent dans de nombreux cas, des résultats qui s'avèrent assez précis pour aider à interpréter les données expérimentales ou même à avoir un certain aspect prédictif vis-à-vis de certains matériaux ; l'application de la LDA et la GGA dans l'étude des propriétés physiques des solides, peut également conduire selon la propriété étudiée à des résultats incohérents par rapport à l'expérience, par exemple la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs ou des isolants, qui peut être sous-estimée ou même totalement absente. Dans le but d'acquiescer à de meilleurs résultats, tels que des valeurs améliorées du gap pour les semi-conducteurs à titre d'exemple Peter Blaha et Fabian Tran ont exploré une nouvelle fonctionnelle notée mBJ qui est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27]. Nous présenterons ainsi brièvement cette fonctionnelle en se basant sur l'article publié en juin 2009 par Tran et Blaha [28].

a-Description mathématique de la fonctionnelle de Tran et Blaha :

La fonctionnelle de Becke et Johnson [29], s'est révélée efficace quant aux modes de calculs les plus souvent utilisés tel que la LDA ou encore la PBE (la norme GGA pour les solides) [30], seulement le potentiel BJ sous-estime grossièrement les

gaps, ce qui ouvre les portes pour les améliorations. Dans leur travail, Tran et Blaha proposent une simple modification du potentiel de Becke et Jhonson (BJ), qui se représente sous la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{\text{mBJ}}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r}) + (3 - 2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{p_{\sigma}(\vec{r})}}} \quad (\text{II.28})$$

Où :

$\rho_{\sigma}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma)|^2$: est la densité électronique.

$t_{\rho}(\vec{r}) = (1/2) \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma) \nabla \varphi(i, \sigma)|^2$: est la densité de l'énergie cinétique.

$v_{x,\sigma}^{\text{BR}}$: est le potentiel de Becke –Roussel (BR), proposé par BJ pour traiter le potentiel de coulomb engendrer par le trou d'échange qu'on trouve dans l'expression du potentiel (BR). A la base Becke et Johnson ont utilisés le potentiel de Slater $v_{x,\sigma}^{\text{Slater}}(\vec{r})$ au lieu du potentiel $v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\vec{r})$ (BR), mais ils ont ensuite montré que ces deux potentiels étaient quasiment identiques pour les atomes [31].

b-La fonctionnelle Becke et Jhonson modifier mBJ: le paramètre « C »

Cette modification de ce potentiel est principalement ressenti au niveau du paramètre c qu'on trouve dans l'équation (II.28). Le paramètre c a été choisi de manière à dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne des densités : $\frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})}$, tel que c soit égale à :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{v_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{\rho(\vec{r})} d^3 \vec{r} \right)^{1/2}. \quad (\text{II.29})$$

Où : α et β sont deux paramètres libres, et v_{cell} est le volume de la cellule unitaire du solide. Si $C = 1$, on tombe sur le potentiel de Becke et Jhonson, C doit donc impérativement être différent de 1 pour accéder à la version modifiée de ce potentiel, noté mBJ. La minimisation de l'erreur relative sur la largeur des gaps des solides conduit aux valeurs des deux paramètres α et β suivantes :

$\alpha = -0,012$ sans unités et $\beta = 1,023 \text{bohr}^{1/2}$.

Tran et Blaha en faisant varier C dans l'équation (II.29) ont remarqué que pour certains matériaux les valeurs du gap augmentaient de façon monotone pour certains composés, par contre puisque pour $C=1$ les valeurs du gap très inférieures par rapport à l'expérience pour tous les cas étudiés ; Tran et Blaha ont conclu que pour $C > 1$, les valeurs du gap sont en meilleur accord avec l'expérience. Jusqu'à présent, de nombreux physiciens ont utilisé le potentiel mBJ pour calculer des propriétés électroniques pour différentes familles de solides et ont confirmé par leurs travaux l'efficacité de ce potentiel, à travers leurs résultats trouvés concernant le gap pour une large gamme de matériaux, des valeurs qui s'énoncent meilleurs et plus améliorées par rapport à l'expérience après application de la mBJ. Parmi ces œuvres nous citons, les études de Al-sawai et al [32] et Feng et al [33] sur les Half-Heusler isolants, Feng et al [34] sur les semi-conducteurs chalcopyrites, Guo et Liu [35] sur les pnictides et chalcogénures de métaux de transition. Dans un autre travail publié en Mai 2012 [36], Koller, Tran et Blaha, discutent les limites et les avantages de la mBJ, en appliquant ce potentiel à trois catégories différentes de matériaux : les oxydes et sulfures à base de métaux de transition non magnétiques semi-conducteurs, des métaux (ferromagnétiques) et des isolants (antiferromagnétiques). Les résultats trouvés dans ce travail confirment les valeurs remarquables dans des travaux précédents [28, 31, 32, 34] concernant le gap, montrant ainsi l'efficacité de ce potentiel mBJ (semi local) avec la plupart des semi-conducteurs et isolants.

Koller et al proposent que l'on peut atteindre une grande précision de calcul et une puissance prédictive vis-à-vis du comportement de certains matériaux, en choisissant un paramètre C de manière unique à partir de la densité électronique du système étudié (équation Y). Non seulement la structure de bande, mais aussi d'autres propriétés telles que le moment magnétique ou encore la densité d'électrons, peuvent être décrites avec précision par le potentiel mBJ. Cependant, ces chercheurs ont également trouvé et analysé quelques exemples pour lesquels cette approche n'est pas

aussi précise que souhaité ; cela laisse moyen à améliorer la détermination du paramètre C approprié.

II.9 Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de *Kohn et Sham* (II.21) (II.22) (II.23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de *Kohn-Sham (KS)* écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Où : $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la Figure 14. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.31})$$

Où : H représente la matrice Hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.32})$$

Où : i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et A est un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

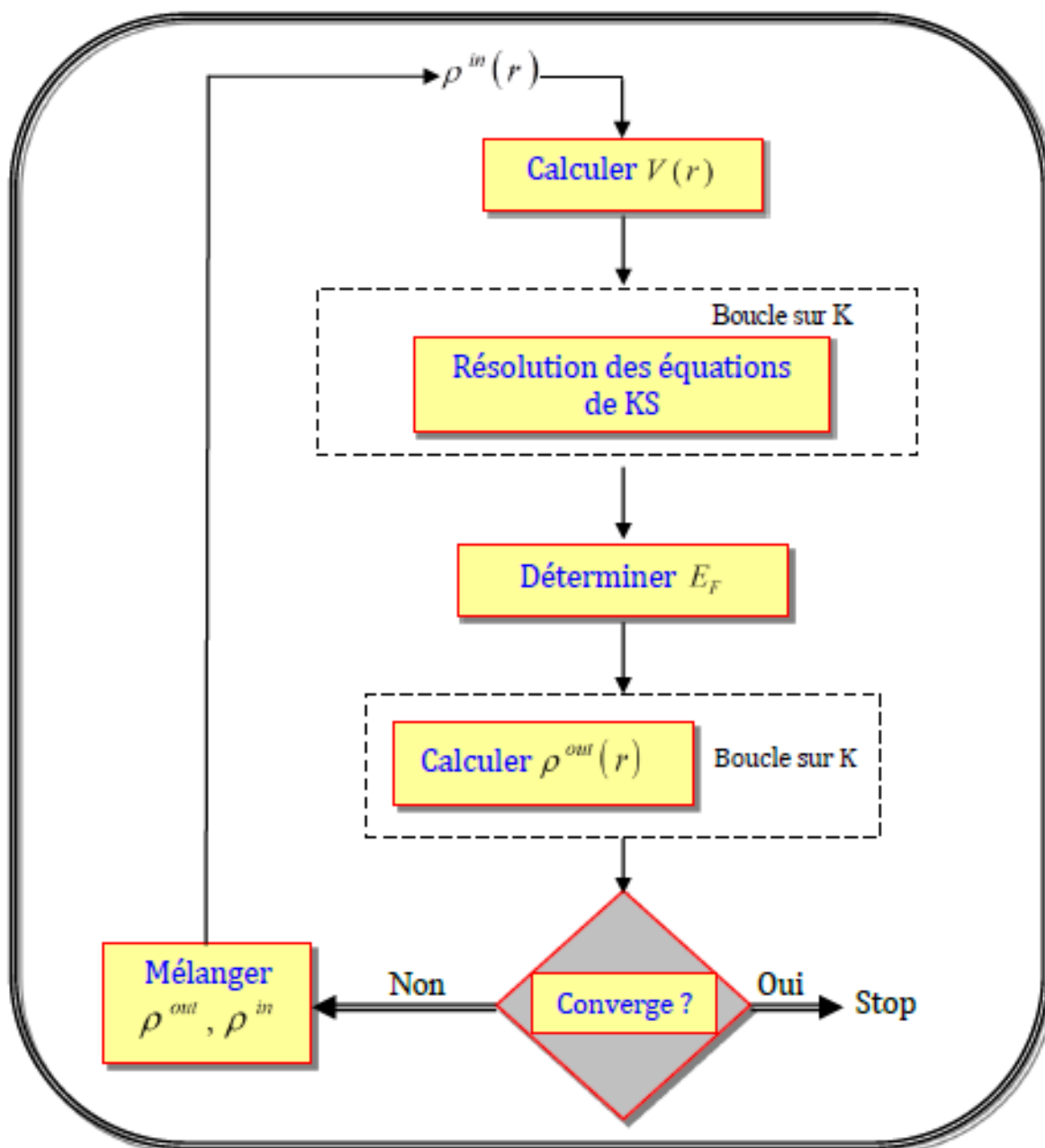


Figure II.14 : Le schéma des calculs self-consistent de la fonctionnelle de la densité

Références

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.*, 79, 361 et 489 (1926).
- [2] Office québécois de la langue française, G.D.T., Fiche terminologique (2007).
- [3] C. Antoine, *Introduction à la physique quantique*, Dunod, coll. Sciences Sup., (2017).
- [4] M. Le Bellac (préf. A. Aspect), *Le Monde Quantique*, EDP Sciences, coll. « Une introduction à... », (2010).
- [5] P. A. M. Dirac, *Quantum Mechanics Of Many-Electron Systems*, Royal society publishing, (1929).
- [6] E. Uggerud, T. Helgaker and J. A. M Chem. Soc., 114, 4265 (1992).
- [7] V. Rousse. *Approximation de Born-Oppenheimer en présence de (presque) Croisement de surfaces d'énergie*, CCSD, Hal (2004).
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930) et 62, 795 (1930).
- [10] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23, 542 (1927).
- [11] E. Fermi, *Z. Phys.* 48, 73 (1928).
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
- [13] F.S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.*, 124, 1786 (1961).
- [14] W. Kohn and L. Sham, *Phys. Rev.*, A140, 1133 (1965).
- [15] L. Hedin, B. Lundqvist and S. Lundqvist, *J. Res. Natl. Bur. Stand A Phys. Chem.* (1970).
- [16] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys.*, C, Solid Stat. Phys., 4 (1971).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Quantum Monte Carlo*, *Science*, 231, 4738 (1986).
- [18] V. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys.*, C5, 1629 (1972).
- [19] D.M. Ceperly and B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566 (1980).
- [20] S.J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Canad. J. Phys.*, 58, 1200 (1980).

- [21] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B 45, 23 (1992).
- [22] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev., B 34, 13244 (1992).
- [23] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Phys. Rev., B16, 5212 (1977).
- [24] G. Kresse, J. Hafner and R.J. Needs, J. Phys. Condens. Matter, 4, 7451 (1992).
- [25] J.P. Perdew and P. John, Phys. Rev. Lett., 55 (1985).
- [26] J.P. Perdew, Physica B, Elsevier, 172 (1991).
- [27] J.P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B33, 8800 (1986) and B40, 3399 (1989).
- [28] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev.Lett.,102, 226401 (2009).
- [29] A.D. Becke, Phys. Rev., A38, 3098 (1988).
- [30] P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, J. Chem. Phys., 105, 9982 (1996).
- [31] A.D. Becke and E.R. Johnson, Phys. Rev., 124, 221101 (2006).
- [32] W. Al-Sawai, H. Lin, R.S. Markiewicz, L.A. Wray and Y. Xia, Phys.Rev. B, (2010).
- [33] W. Freng, D. Xiao, Y. Zhang and Y. Yao, Phys. Rev., B82, 235121 (2010).
- [34] W. Freng, D. Xiao, J. Ding and Y. Yao, Phys. Rev. Lett., 016402 (2011).
- [35] S.D. Guo and B.G.Liu, EuroPhys. Lett., 93, 47006 (2011).
- [36] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev., B85, 155109 (2012).

Chapitre III

*Choix de la base des
fonctions d'ondes et la
forme du potentiel*

III.1 La Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées : (LAPW)

* Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois Principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

I- Les méthodes empiriques pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.

II- Les méthodes semi-empiriques pour lesquelles les calculs nécessitant à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.

III- Les méthodes ab-initio pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

** Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de premier principe, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I- Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques : (LCAO) [1,2], utilisables, par exemple, pour les bandes «*d*» des métaux de transition.

II- Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [1,3,4] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «*s-p*» des métaux simples.

III- Les méthodes cellulaires du type ondes planes augmentées (APW) [4] et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

IV-Les méthodes linéarisées mises au point par Andersen [7]: Ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

III.2 Les grands types de base :

Les bases disponibles peuvent être subdivisées en trois grandes catégories :

Les bases empreintes de la chimie, ou de la physique et mixtes.

a- Base localisée autour d'un site atomique :

C'est la base la plus proche des considérations de la chimie. En effet, la notion de caractère orbitalaire associé à un atome donné est aisément déductible d'une telle approche. Ces fonctions de base ont pour particularité d'être centrées sur les atomes. Elles sont de façon générale composées d'une partie radiale (gaussienne, orbitales de Slater,..) et d'une partie angulaire (harmoniques sphériques).

b- Base délocalisée :

Les ondes planes sont idéales du point de vue du physicien. Il s'agit de les mettre en équation et l'augmentation du nombre d'ondes planes entraîne une plus grande précision dans le calcul. Partant des fonctions de Kohn et Sham définies à partir du théorème de Bloch [10] :

soit une fonction périodique multipliée par une onde plane.

$$\varphi_j^k(r) = U_j^k(r) \exp(i \cdot k \cdot r) \quad (\text{III.1})$$

Si la fonction périodique est également une onde plane, alors la mise en sera équation beaucoup plus simple que dans le cas précédent (base localisée).

c- Base mixte :

Ce type de base est à la fois composé de fonctions localisées autour des Sites atomiques et de fonctions délocalisées entre les atomes. Elles sont de ce point de vue à l'interface entre les bases de la chimie et de la physique. Ils sont suffisamment flexibles pour pouvoir décrire correctement la fonction d'onde près des noyaux et entre les atomes. Pour un potentiel traité de façon exacte, deux comportements nécessitent d'être pris en compte :

- i- sa forte variation (en $1/r$) à proximité des noyaux.
- ii- sa variation modérée entre les atomes (liaison chimique).

Dans ce cas précis, il se conçoit aisément qu'une base constituée de fonctions délocalisées telles que des ondes planes ne conviendra pas la description de l'évolution de la fonction d'onde et de la densité électronique à proximité des noyaux. L'une des méthodes couplant base mixte est la méthode dite LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [2,8,9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

III.3 La méthode APW :

Slater expose la méthode APW (Augmented Plane Wave) dans son article [8]. Il introduisait en 1937 des ondes planes augmentées (APW) comme des fonctions de base pour résoudre les équations à un électron qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham.

Dans le schéma de l'APW, la cellule primitive est divisée en deux types de régions :

- I- Des sphères (MT) S_α concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons R_α . (région I)
- II- Une région interstitielle restante. (région II)

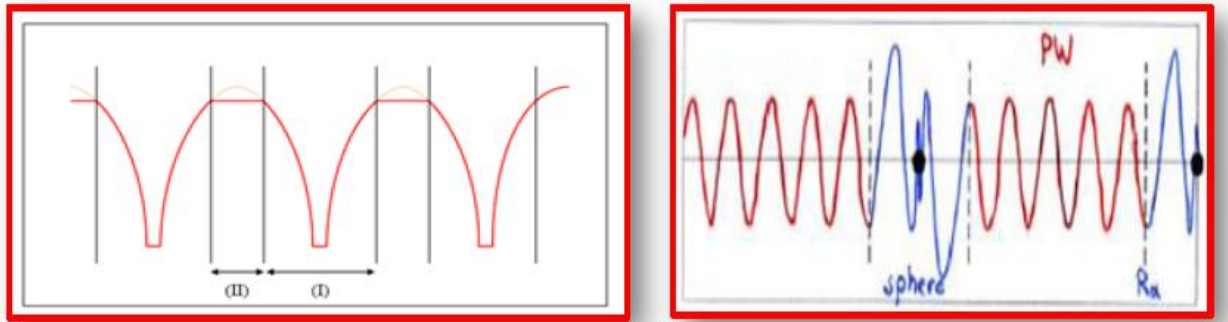


Figure III.1 : L'approximation Muffin-Tin de la forme du potentiel (à gauche). Forme de la fonction d'onde dans les deux régions (à droite).

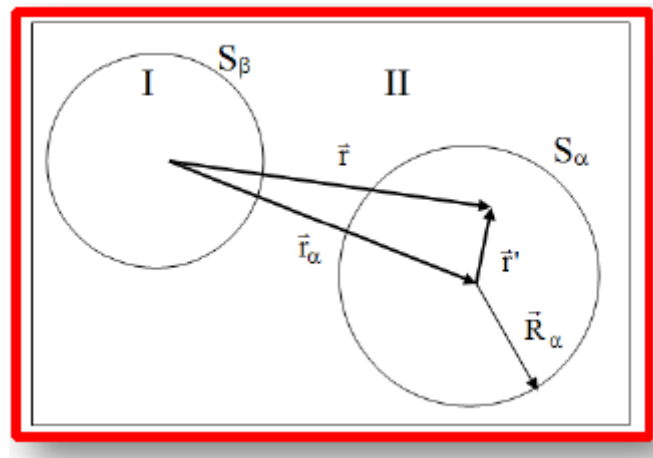


Figure III.2: Répartition de l'espace en sphères atomiques (I) et en régions interstitielles (II).

Ceci nous permet de construire une onde plane augmentée telle que :

$$\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \Pi \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E) Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in I \end{cases}$$

(III.2)

Les Y_m^l : correspondent aux harmoniques sphériques.

Les $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$: sont des paramètres.

Les U_l^α : sont solution de la partie radiale de l'équation de Schrödinger pour un atome libre.

Où \vec{k} est le vecteur de l'espace réciproque décrivant un point dans la zone de Brillouin du système.

\vec{K} est un vecteur du réseau réciproque et V est le volume d'une cellule unité.

Pour Garantir la continuité de la fonction d'onde $\varphi_{\vec{K}}^{\vec{k}}$, à la surface de la sphère Muffin-Tin, nous développons les ondes planes en harmoniques sphériques :

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_0} \sum_{l,m} i^l j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| |\vec{r}| \right) Y_m^{l*}(\Omega_{\vec{k}+\vec{K}}) Y_m^l(\Omega')$$

(III.3)

Où :

j_1 est le coefficient de Bessel à l'ordre 1.

Ainsi après quelques calculs algébriques, nous déduisons les coefficients

$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ tel que :

$$A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\vec{R}_\alpha, E)} j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{K} \right| \left| \vec{R}_\alpha \right| \right) Y_m^{l*}(\Omega_{\vec{k}+\vec{K}})$$

(III.4)

La méthode APW, ainsi construite représente quelques difficultés liées à la fonction $U_l^\alpha(r, E)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation précédente, car dans certains cas, suivant la valeur du paramètre E , $U_l^\alpha(r, E)$ peut devenir nulle sur la surface des sphères muffin-tin, produisant un découplage des fonctions radiales par rapport aux ondes planes. Pour surmonter ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Bross, par Koelling et enfin par Andersen. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde $\varphi_{\vec{k}}^{\vec{K}}$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire de la fonction radiale $U_l^\alpha(r, E)$ et de sa dérivée par rapport à l'énergie donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

La fonction radiale $U_l^\alpha(r, E)$ est calculée pour une énergie E_0 puis un développement de Taylor est effectué non loin de cette énergie :

$$u_l^\alpha(r', \varepsilon_k^n) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_k^n) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right|_{E=E_0}}_{u_l^\alpha(r', E_0)} + O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2$$

(III.5)

Où :

$O(E_0 - \varepsilon_k^n)^2$: est l'erreur quadratique énergétique.

En remplaçant U_l^α , par son développement du premier ordre vis-à-vis de l'énergie E_0 , dans l'équation nous obtenons :

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in \text{II} \\ \sum_{l,m} (A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}} \hat{u}_l^\alpha(r', E_0)) Y_m^l(\Omega') & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{III.6})$$

Les coefficients $B_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ sont de même nature que les coefficients $A_{lm}^{\alpha,\vec{k}+\vec{K}}$ et sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre la zone (I) et (II). La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde sur la surface de la sphère muffin-tin de sorte que le découplage n'apparaisse pas. Mais, avec cette procédure on risque de perdre l'exactitude des calculs. Car à titre de comparaison, la méthode APW reproduit les fonctions d'ondes très correctement, alors que la méthode LAPW produit une certaines erreurs sur les fonctions d'ondes de l'ordre de $(E-E_I)^2$ et une autre sur les énergies de l'ordre de $(E-E_I)^4$.

Néanmoins, Takeda et Kubler [11] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle N fonctions radiales sont utilisées (chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_0) de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit contournée.

La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-Tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour calculer l'énergie totale.

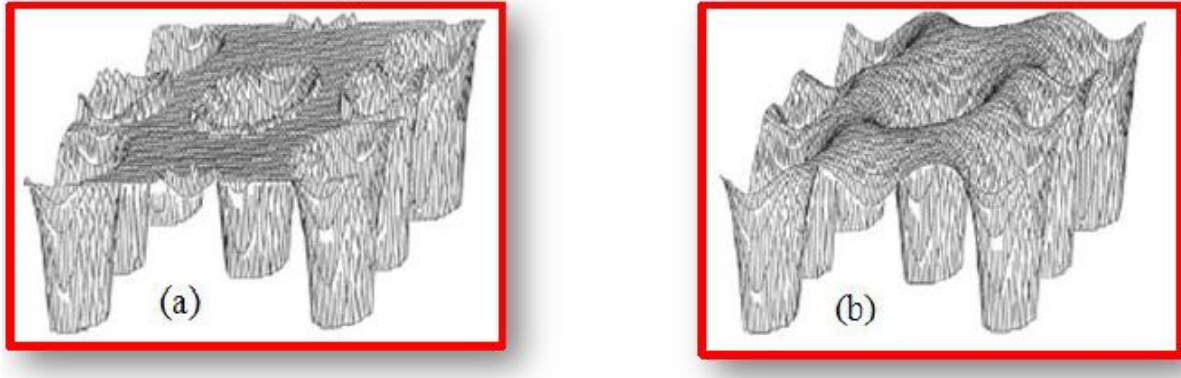


Figure III.3 : (a) Potentiel Muffin-tin (b) Potentiel complet

La FPLAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des fonctions d'ondes des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir les électrons de cœur, et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême. Le potentiel complet aura lui aussi deux représentations suivant la région considérée.

$$V(\mathbf{r}) \begin{cases} V_G e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} \in \Pi \\ \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\Omega') & \mathbf{r} \in I \end{cases} \quad (\text{III.7})$$

La Figure III.4 résume les différentes caractéristiques d'une pseudo-fonction d'onde, d'une pseudo-densité électronique et du pseudo-potential vis-à-vis des quantités issues d'un calcul tout électron/potential complet tel que la FP-LAPW. Jusqu'ici il n'a pas été spécifié quel état électronique était calculé. Il faut en effet séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la liaison atomique des états de valences qui le font. Les états de cœur se doivent de rester à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Mais à cause des hybridations électroniques, certains états sont appelés « semi-cœur » puisqu'ils participent à la liaison mais pour une faible part. Afin de résoudre ce problème de gestion des divers états, des orbitales dites locales (Local Orbital : LO) [12] sont introduites dans la base LAPW et sont données par :

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) \begin{cases} 0 & \vec{r} \in \text{II} \\ A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO}(\vec{r}, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,l}^\alpha) Y_m^l(\hat{\Omega}) & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

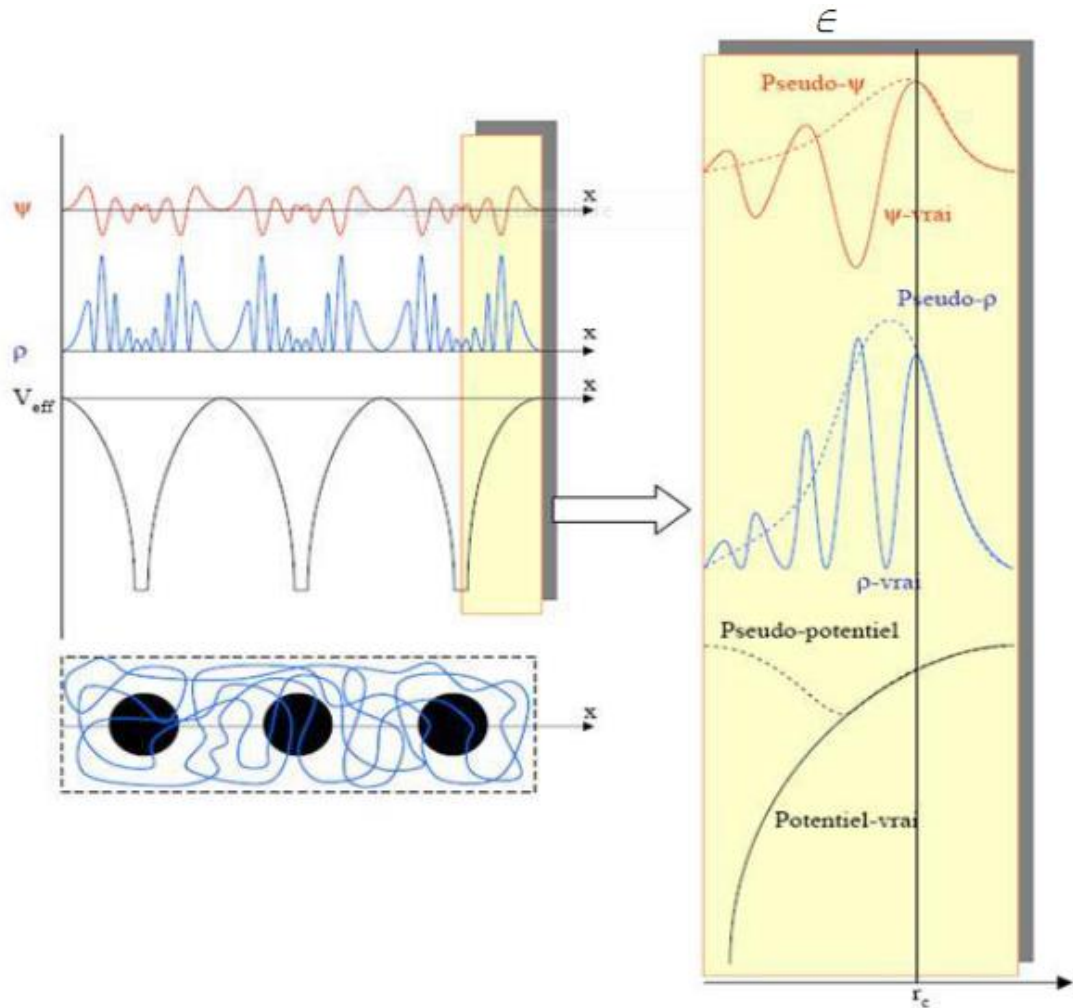


Figure III.4 : Fonction d'onde, densité électronique et potentiel vrais de la FPLAPW comparés à ceux considérés dans une méthode type Pseudo-potential.

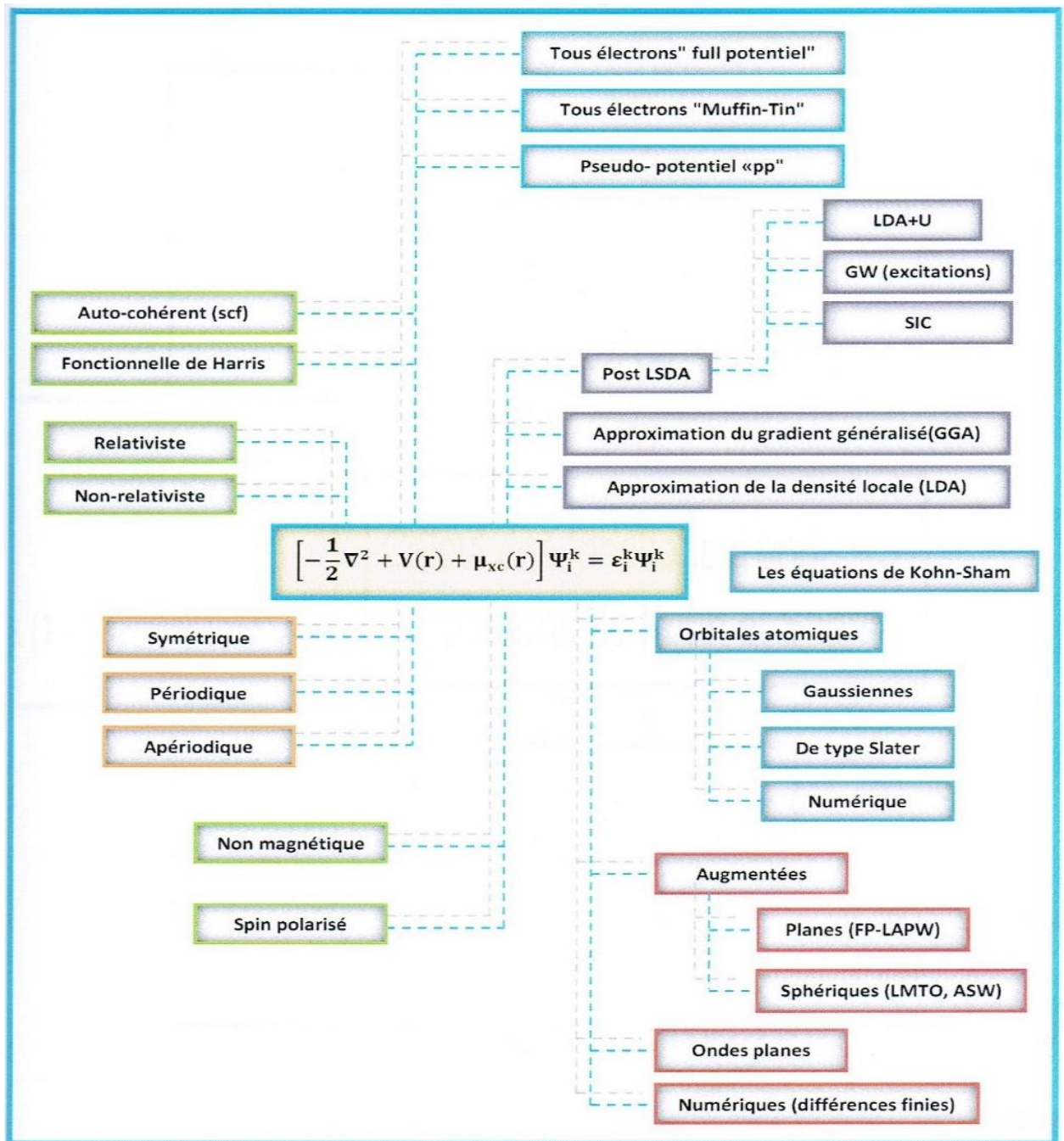


Figure III.5 : Représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT

Une orbitale locale est définie pour un l et m donné et pour un atome α . Elle est appelée locale car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se rapporte. Deux énergies de linéarisation $E_{1,l}^\alpha$ et $E_{2,l}^\alpha$ sont définies pour les

mêmes états l. L'un est utilisé pour l'état de valence le plus haut et l'autre pour le plus bas. Les trois coefficients $A_{lm}^{\alpha,LO}$, $B_{lm}^{\alpha,LO}$ et $C_{lm}^{\alpha,LO}$ sont déterminés de façon à ce que les orbitales locales soient nulles continuellement sur la sphère muffin-tin. Ces orbitales sont alors ajoutées à la base LAPW. Récemment, une autre approche a été proposée par Sjöstedt et al [13] dite « orbitale locale » APW+lo (petit 'lo' pour le différencier du grand 'LO' de l'approche précédente) qui emploie la même technique que la méthode APW seulement, la différence est que les fonctions d'ondes radiales définies dans cette approche sont calculées pour une énergie de linéarisation E fixe, pour éviter le problème de découplage invoqué précédemment, qui complique le calcul de la méthode APW. Ainsi la continuité peut être réalisée en ajoutant un autre type d'orbitales locales :

$$\Psi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in \text{II} \\ (A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{\Omega}) & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Le même problème des états appelés « semi-cœur » peut surgir ici, qui sera contourné de la même façon, en ajoutant des orbitales locales type « LO » à la base des orbitales locales type « lo » de manière à avoir des APW+lo+LO.

$$\Psi_{\alpha,LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in \text{II} \\ (A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(r, E_{1,l}^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(\vec{r}, E_{2,l}^\alpha)) Y_m^l(\hat{\Omega}) & \vec{r} \in \text{I} \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

III.4 Code Wien2K :

Historiquement, Wien2K a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [14] de l'institut de chimie des matériaux de l'université de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990 ; Les versions suivantes ont

été Wien93, Wien97, Wien2K. Wien2K [15] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté par la Figure (III.6). Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

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

LSTART : Est un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traités dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales, Il est utilisé dans la génération du potentiel atomique tronqué au rayon muffin-tin.

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 auto-cohérent 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 à partir de la densité.

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

LAPW2 : Calcule les densités de valence.

LCORE : Calcule les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie, et vérifie le critère de convergence.

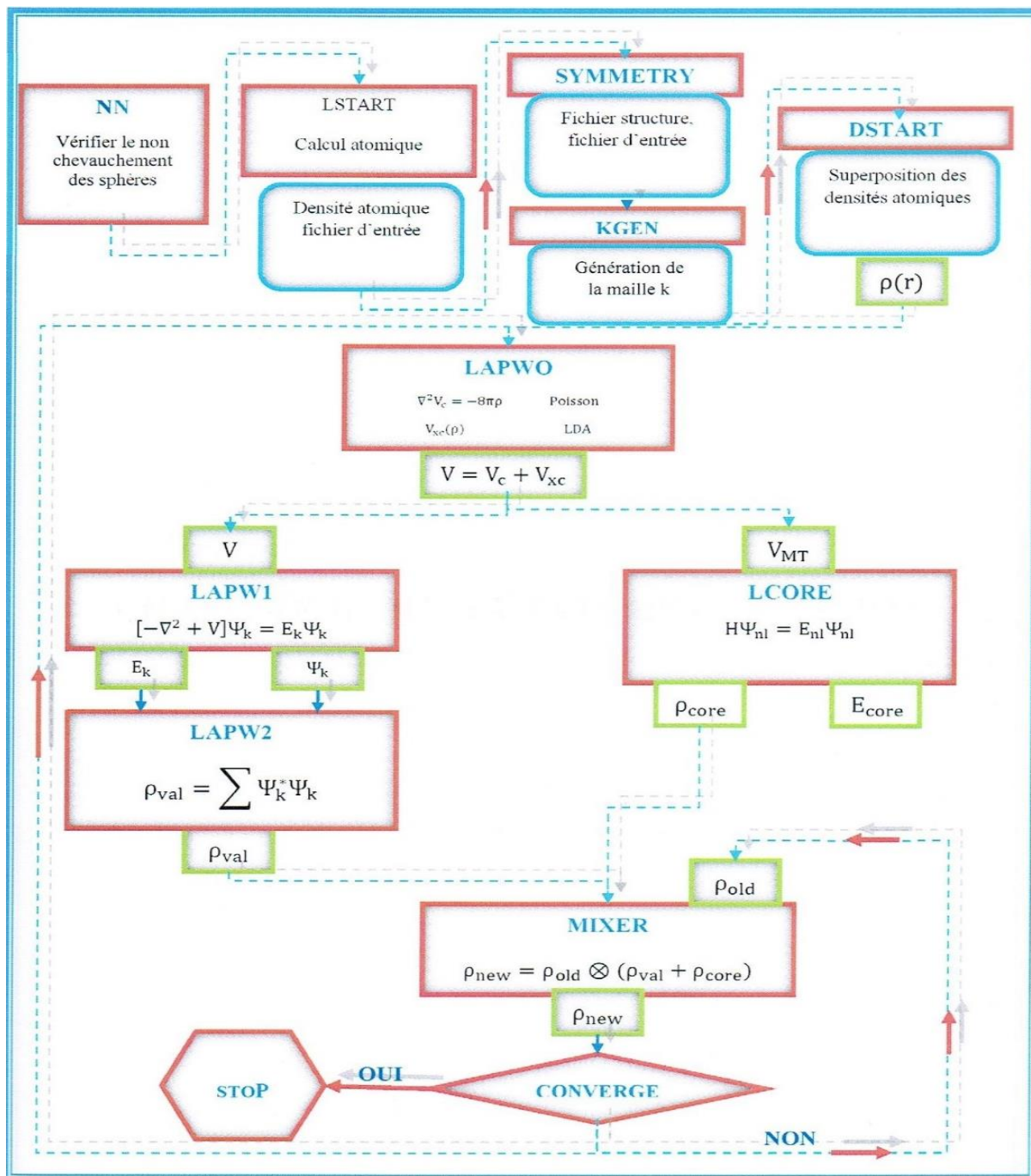


Figure III.6 : L'organigramme de la méthode FP-LAPW (code WIEN2K)

Références

- [1] D. M. Ceperley and B. J. Alder .Quantum Monte Carlo., Science., 7, 231 (1986).
- [2] J. C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [3] S. J. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Canad. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [4] D.M. Ceperly and B.J. Alder, Phys. Rev., Lett. 45, 566 (1980).
- [5] J. Koringa, Physical, 13, 392 (1947).
- [6] W. Kohn and N. Rostoker, Phys. Rev.,94, 1111 (1954).
- [7] O. K. Anderson, Phys. Rev., B12, 3060 (1975).
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev., 51, 846 (1937).
- [9] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Coll. Frontiers in Physics (1967).
- [10] F.Bloch, Z. Phys., 52, 555 (1928).
- [11] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys., F5, 661 (1979).
- [12] D. Singh, Phys. Rev., B43, 6388 (1991).
- [13] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Common., 114, 15 (2000).
- [14] J. Kuneš, P. Novák, R. Schmid, P. Blaha, K. Schwarz, Physical Review, B64, 15 (2001)
- [15] E. Wimmer, Computational materials design and processing, perspectives for atomistic approache , 37,1 (1996).

Chapitre IV

Résultats

et

Discussions

IV.1 Méthode computationnelle

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet plus la méthode des orbitales locales (FP-LAPW) [2], tel qu'implémenté dans le package Wien2k [3]. Le potentiel d'échange-corrélation a été traité sous l'approximation de gradient généralisé (GGA) [4]. Les états de noyau et de valence ont été traités avec l'approche relativiste et relativiste scalaire, respectivement. Les ondes partielles utilisées à l'intérieur des sphères atomiques sont étendues jusqu'à $L_{\max} = 10$ avec une taille de matrice $R_{\text{mt}} \cdot K_{\max}$ égale à 8, où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère atomique et K_{\max} est la coupure des ondes planes. Un maillage de 20x20x20 points k a été utilisé comme base pour le dans la première zone Brillouin s'est avéré suffisant dans la plupart des cas. Dans la méthode (FP-LAPW), nous imposons un critère de convergence de 10^{-5} mRy dans l'énergie totale et la densité de charge pour améliorer la précision des calculs avec spin polarisé.

IV.2 Résultats et discussion

IV.2.1 Propriétés structurales

En général, les alliages Half-Heusler, XYZ, ont la structure C_{1b} [5], qui est similaire à la structure d'un alliage Full-Heusler (X_2YZ), la structure $L2_1$, à l'exception d'un atome X manquant. Les éléments de X et Y sont des métaux alcalins, des métaux de transition ou des métaux des terres rares et Z est un élément principal du groupe sp. Les atomes Z constituent la partie la plus électronégative des composés Half-Heusler XYZ, suivis des atomes X, laissant l'atome Y comme constituant donneur d'électrons. La structure de type X_2YZ Full-Heusler $L2_1$ se compose de quatre sous-réseaux fcc. La maille élémentaire contient quatre positions atomiques, X en (0,0,0) et (1/2, 1/2, 1/2), Y en (1/4,1/4,1/4) et Z en (3/4, 3/4, 3/4). En raison de l'absence d'un atome X, il

existe trois configurations atomiques pour les alliages Half-Heusler XYZ, appelés types α , β et γ : type α : X (0,25, 0,25, 0,25), Y (0, 0, 0) et Z (0,5, 0,5, 0,5); type β : X (0,25, 0,25, 0,25), Y (0,5, 0,5, 0,5) et Z (0, 0, 0); type γ : X (0,5, 0,5, 0,5), Y (0,25, 0,25, 0,25) et Z (0, 0, 0). Dans les trois configurations atomiques, le site (0,75, 0,75, 0,75) est vide.

Dans un premier temps, afin d'obtenir la disposition atomique correcte et l'état fondamental magnétique correspondant au véritable état fondamental des composés Half-Heusler RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As), nous avons effectué la minimisation d'énergie totale en fonction du volume du réseau par rapport aux trois différentes occupations de sites possibles pour chaque configuration non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM) et les courbes obtenues sont illustrées sur les Figures (IV.1, IV.2). Les énergies totales calculées par la GGA en fonction du volume sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan pour obtenir les propriétés de l'état fondamental [6].

Comme on le voit sur les Figures (IV.1, IV.2), l'optimisation des paramètres de réseau cubique pour les trois configurations possibles dans leurs trois configurations magnétiques différentes a révélé l'énergie la plus faible pour la structure de type α avec un état fondamental ferromagnétique pour tous les composés (type α + FM). Les constantes de réseau à l'équilibre obtenues, le module de compressibilité B et les énergies totales E_{tot} correspondantes sont présentés dans le Tableau (IV.1).

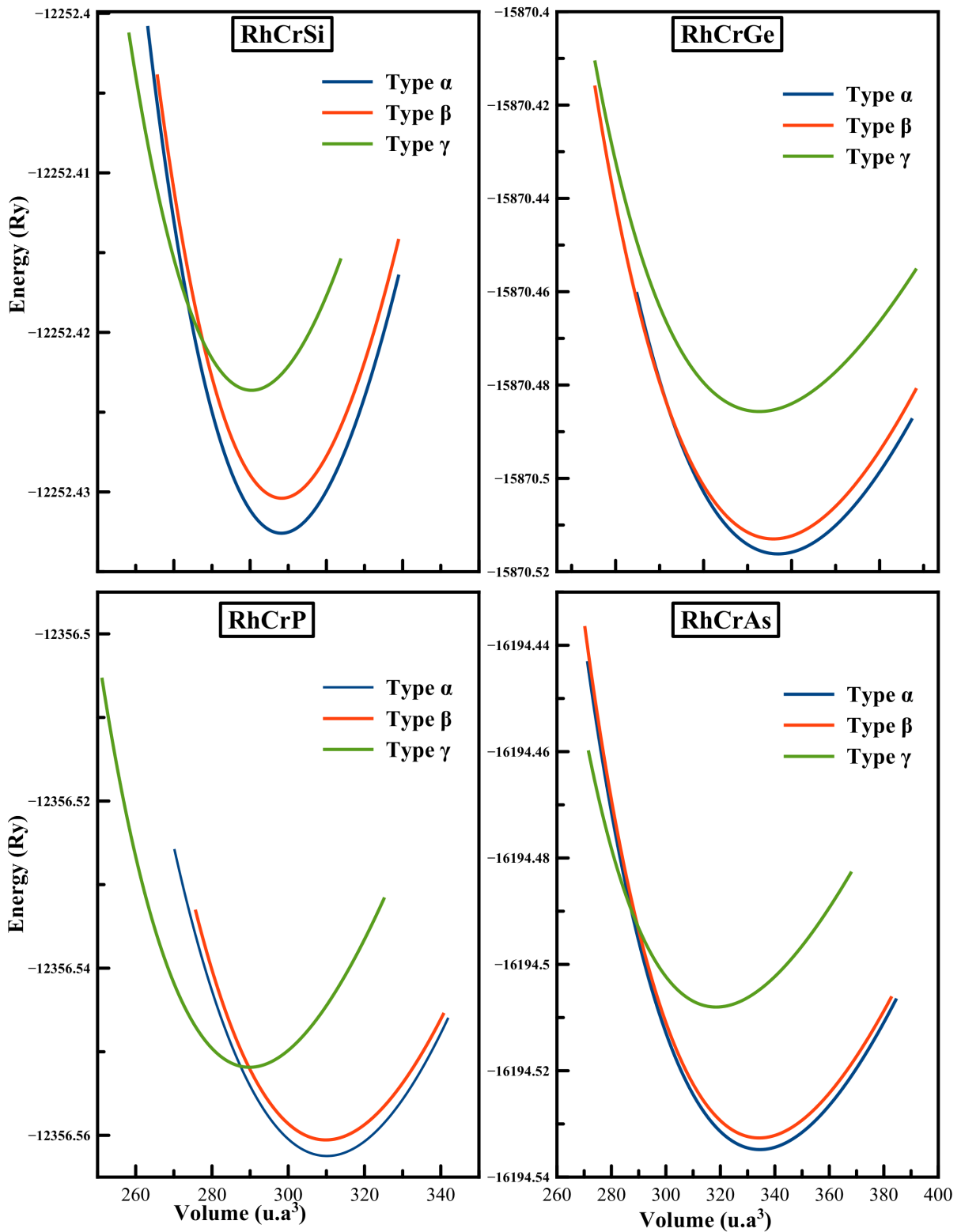


Figure IV.1 : Énergie totale en fonction du volume par unité de formule (f.u.) dans les trois arrangements atomiques type α , type β et type γ pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). Les courbes correspondent à l'état FM

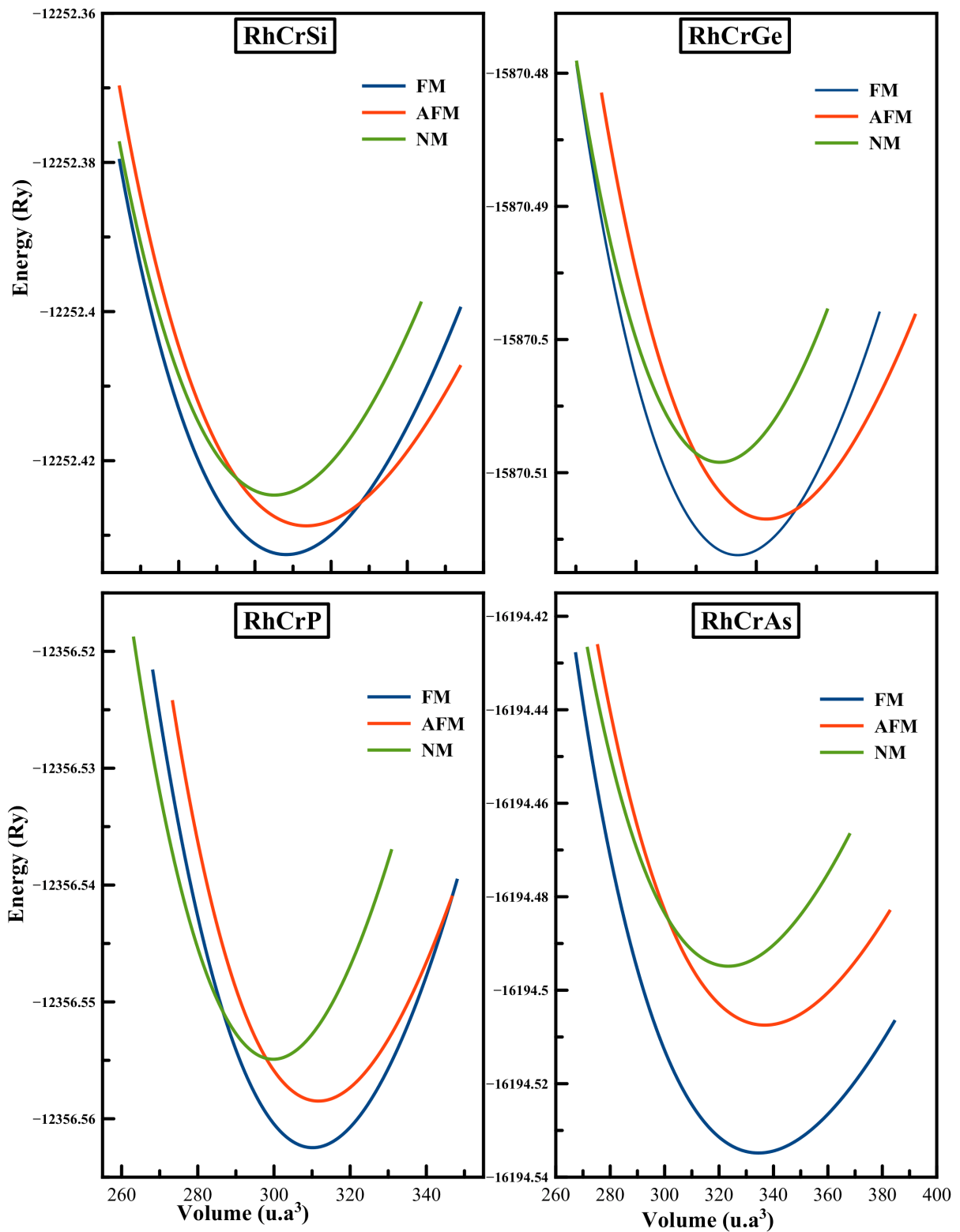


Figure IV.2 : Énergie totale en fonction du volume par unité de formule (f.u.) dans les trois états magnétiques FM, AFM et NM pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). Les courbes correspondent à la structure de type α .

Tableau IV.1 : Energies totales calculées E_{tot} (en Ry) par unité de formule, constante de réseau d'équilibre a_0 (en Å), module de compressibilité B (en GPa) et énergie de formation E_f (en Ry) pour RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) des composés Half-Heusler dans leurs différents types de structures et configurations magnétiques.

Compound	structure	E_{tot} (Ry)			a_0 (Å)	B (GPa)	E_f (Ry)
		NM	FM	AFM	FM	FM	FM
RhCrSi	Type α	-12252.424612	-12252.432589	-12252.428423	5.6742	185.0286	-1.71
	Type β	-12252.424521	-12252.432396	-12252.430944	5.6745	184.4734	-1.697
	Type γ	-12252.384913	-12252.423623	-12252.407615	5.65 ^a 5.65 ^b 5.6279	408.1 ^b 154.8741	-2.486 ^a -1.669
RhCrGe	Type α	-15870.509219	-15870.516193	-15870.513548	5.7776	168.7817	-1.585
	Type β	-15870.504840	-15870.513131	-15870.492267	5.7795	144.9142	-1.573
	Type γ	-15870.479146	-15870.485676	-15870.481536	5.75 ^a 5.76 ^b 5.8613	173.04 ^b 140.2142	-0.761 ^a -1.511
RhCrP	Type α	-12356.554924	-12356.562472	-12356.558487	5.686	171.0891	-1.707
	Type β	-12356.530538	-12356.560651	-12356.553949	5.6842	171.5793	-1.696
	Type γ	-12356.473652	-12356.551856	-12356.548623	5.65 ^a 5.67 ^c 5.7363	224.6 ^c 135.4124	-3.981 ^a -1.672
RhCrAs	Type α	-16194.494862	-16194.534822	-16194.507464	5.8312	145.2174	-1.608
	Type β	-16194.494837	-16194.532635	-16194.507476	5.8294	144.7208	-1.550
	Type γ	-16194.502575	-16194.508025	-16194.506468	5.81 ^a 5.80 ^c 5.7363	206.00 ^c 135.4124	-1.644 ^a -1.558

^a [7], ^b [8], ^c [9]

Jusqu'à présent, il n'y a pas d'autres résultats expérimentaux ou théoriques dans le type de structure α et très peu de résultats théoriques ont été rapportés pour ces composés dans le type de structure β [7-9] qui n'est pas l'état le plus stable comme le montrent les Figures (IV.1 et IV.2). Cependant, ce type de structure β est plus proche du type de structure α que le type de structure γ , comme le montrent la Figure (IV.1) et le Tableau (IV.1). Nos constantes de réseau optimisées pour nos composés montrent un très bon accord avec les résultats théoriques disponibles récents [7-9] énumérés dans le Tableau (IV.1). Nous pensons que nos résultats calculés sont fiables et nous proposons de futurs travaux expérimentaux pour vérifier nos résultats calculés. Les modules de compressibilité B calculés sont les plus élevés pour RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) dans la configuration de type $\alpha + \text{FM}$ ce qui confirme la stabilité de cette structure. L'énergie de formation E_f détermine si un composé peut être synthétisé

expérimentalement ou non. E_f est le changement d'énergie lorsqu'un matériau est formé à partir de ses éléments constitutifs dans leur état global et peut être calculé pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) comme suit:

$$E_f^{RhCrZ} = E_{tot}^{RhCrZ} - (E_{Rh}^{Bulk} + E_{Cr}^{Bulk} + E_Z^{Bulk}) ; Z = Si, Ge, P, As \quad (IV.1)$$

où E_{tot}^{RhCrZ} sont l'énergie totale d'équilibre calculée par les premiers principes des composés étudiés par unité de formule, E_{Rh}^{bulk} , E_{Cr}^{bulk} et E_Z^{bulk} sont les énergies totales d'équilibre par atome des éléments constituants purs Rh, Cr, Si, Ge, P et As dans leurs structures individuelles stables. Dans le Tableau (IV.1), nous donnons les valeurs de l'énergie de formation pour tous les types de structures et toutes les configurations magnétiques. Le signe négatif des valeurs d'énergie de formation pour les quatre alliages rapportés dans cette étude implique qu'ils peuvent être fabriqués expérimentalement. De plus, selon le Tableau (IV.1), les valeurs de E_f calculées confirment la stabilité structurale de la structure de type $\alpha + FM$ pour tous les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) (énergie de formation négative élevée). Parmi eux, RhCrSi est le plus facilement synthétisé en raison de sa plus faible énergie de formation. Sur cette base, tous les calculs sur les propriétés élastiques, thermiques, électroniques, magnétiques et thermoélectriques de RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) ont été effectués sur cette structure uniquement, c'est-à-dire dans la structure de type $\alpha + FM$.

IV.2.2 Propriétés élastiques

Pour confirmer la stabilité mécanique des composés étudiés, les propriétés élastiques ont été étudiées. Puisque les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) ont une symétrie cubique, nous n'avons calculé que les trois paramètres élastiques indépendants C_{11} , C_{12} et C_{44} . Les valeurs des constantes élastiques obtenues pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) sont données dans le Tableau IV.2. Le module de compressibilité calculé à partir des valeurs théoriques des constantes élastiques $B = (1/3) (C_{11} + 2C_{12})$ [10] est également donnée dans le Tableau (IV.2). Les conditions de stabilité mécanique traditionnelles imposées sur les constantes élastiques dans le cristal cubique [10] sont:

$$(C_{11} + 2 C_{12}) > 0 ; \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0 ; C_{11} > 0 ; C_{44} > 0 ; C_{12} < B < C_{11} \quad (IV.2)$$

Tableau IV.2 : Constantes élastiques calculées C_{ij} (en GPa), module de cisaillement de Voigt calculé G_V (en GPa), module de cisaillement de Reuss G_R (en GPa), module de cisaillement G (en GPa), module de masse B (en GPa), module de Young Y (en GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As).

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G_V	G_R	G	B	Y	ν	A	B/G
RhCrSi	223.7255	168.951	123.7067	85.178	51.399	68.288		187.208	0.337	4.517	2.7414
	247.32 ^a	165.46 ^a	137.66 ^a			87.48			0.30 ^a	3.35 ^a	2.20 ^a
RhCrGe	222.348	142.4235	123.2154	89.913	67.208	78.56	169.064	204.071	0.298	3.084	2.152
	277.50 ^a	125.14 ^a	117.48 ^a			98.7 ^a		249.4 ^a	0.26 ^a	1.53 ^a	1.78 ^a
RhCrP	192.8669	166.2601	96.0693	62.962	27.538	45.25	175.128	124.985	0.381	7.221	3.87
	261.08 ^b	206.53 ^b	108.85 ^b	108.50 ^b	49.50 ^b			35.50 ^b	0.38 ^b	3.99 ^b	2.38 ^b
RhCrAs	161.0483	121.2655	104.2189	70.487	38.66	54.573	134.526	144.217	0.321	5.24	2.465
	249.82 ^b	184.60 ^b	115.80 ^b	82.00 ^b	57.00 ^b			187.00 ^b	0.34 ^b	3.50 ^b	2.90 ^b

^a[8], ^b[9]

Ainsi, ces composés sont élastiquement stables car satisfaisant ces restrictions indiquant que la structure de type $\alpha + \text{FM}$ est une phase mécaniquement stable. On peut noter que la valeur de B (module de compressibilité) calculée à partir des constantes élastiques a presque la même valeur que celle obtenue à partir de la minimisation d'énergie. Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des calculs de constantes élastiques effectués dans ce travail pour nos composés.

D'après le Tableau (IV.2), il a été observé que la constante C_{11} pour les quatre composés Half-Heusler est plus grande que la constante C_{44} , ce qui implique que les composés étudiés présentent une résistance plus faible à la déformation de cisaillement pure par rapport à la résistance à la compression unidirectionnelle. Le paramètre d'anisotropie élastique A joue un rôle important en sciences de l'ingénierie pour détecter les microfissures dans les matériaux. L'écart de 1 montre le degré d'anisotropie élastique possédé par un cristal. Les constantes élastiques obtenues sont utilisées pour calculer la constante d'anisotropie A [10], qui est donnée par $A = 2 C_{44} / (C_{11} - C_{12})$. Selon les valeurs de A répertoriées dans Tableau (IV.2), tous nos composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) présentent un comportement anisotrope et possèdent une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts structurels au cours de son processus de croissance.

Aussi, nous pouvons clairement observer que l'anisotropie diminue lors de l'insertion de l'anion de grande taille atomique pour chaque colonne IV et V, respectivement. RhCrP se caractérise par une forte anisotropie par rapport aux trois autres composés. Les principaux paramètres mécaniques isotropes, à savoir le module de volume B, le module de cisaillement G, le module de Young Y et le coefficient de Poisson ν , qui sont les modules d'élasticité importants pour les applications, sont calculés à partir des constantes élastiques C_{ij} du monocristal

en utilisant l'approximation de Voigt–Reuss–Hill [11] par les relations suivantes:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{IV.3})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+(C_{11}-C_{12})} \quad (\text{IV.4})$$

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{IV.5})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{IV.6})$$

Le module de Young Y et le coefficient de Poisson ν calculés, sont liés au module de volume B et au module de cisaillement G par les équations suivantes :

$$Y = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (\text{IV.7})$$

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (\text{IV.8})$$

Nos résultats sur le module de Young (Y), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson (ν) des quatre composés utilisant la GGA sont donnés dans le Tableau (IV.2). Le module de cisaillement (G) et le module de Young (Y) peuvent être considérés comme indicateurs de rigidité. Nos calculs de G et Y montrent clairement que RhCrGe est plus rigide que RhCrSi \rightarrow RhCrAs \rightarrow RhCrP. Après avoir acquis les données nécessaires, trois paramètres sont utilisés pour estimer la nature ductile ou cassante de ces composés. La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$), l'indice de ductilité de Pugh (B/G) et le coefficient de Poisson (ν). Les valeurs actuelles de la pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) pour tous nos composés RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) sont positives donc ces composés sont

de nature ductile. Selon le critère de Pugh [12], la valeur critique (B/G) qui sépare le comportement ductile et cassant est de 1,75. Comme mentionné dans le Tableau (IV.2), ce rapport est supérieur à 1,75 pour tous nos composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) qui sont donc classés comme matériaux ductiles. Aussi pour les matériaux fragiles, le coefficient de Poisson est inférieur à 0,26; sinon, le matériau se comporte de manière ductile. Les résultats présentés dans le Tableau (IV.2) montrent que tous nos composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) sont également classés comme alliages ductiles. Ces différents résultats sont globalement en accord avec les autres résultats théoriques fondés sur le type β [8,9] et rapportés dans le Tableau (IV.2).

IV.2.3 Propriétés thermiques

L'étude des propriétés thermiques fournit des informations sur la stabilité de phase, le point de fusion, la résistance et la nature de la liaison. Aussi la température Debye θ_D joue un rôle central dans la détermination des caractéristiques thermiques des matériaux ainsi que dans le développement et la fabrication de dispositifs électroniques. De plus, la température de Debye est utilisée pour distinguer les régions à haute et basse température dans les solides. En règle générale, une θ_D plus élevée implique une température de fusion et une conductivité thermique plus élevées. La température de Debye (θ_D) peut être estimée à partir de la vitesse moyenne du son V_m , par la relation classique suivante [13]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} V_m \quad (\text{IV. 9})$$

où h et k sont respectivement les constantes de Plank et de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par unité de formule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du composé, M est la masse moléculaire par unité de formule et V_m est la vitesse moyenne du son [13] et est donnée par:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV.10})$$

Où V_t et V_l sont les vitesses des ondes élastiques longitudinales et transversales, respectivement, qui sont obtenues à partir des équations de Navier [13]:

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.12})$$

La température de fusion (T_{melt}) est calculée à partir de C_{11} en utilisant l'expression suivante [13]:

$$T_{\text{melt}} = \left[553\text{K} + \left(\frac{5.91\text{K}}{\text{GPa}} \right) C_{11} \right] \quad (\text{IV.13})$$

Les valeurs calculées de la température de Debye, des vitesses d'onde élastique longitudinale, transversale, moyenne et de la température de fusion à pression nulle pour les présents composés sont données dans Tableau (IV.3). A la lumière de ces résultats, la température de Debye et la température de fusion sont directement liées aux constantes élastiques et une diminution de celles-ci est constatée dans les composés de RhCrSi à RhCrGe et RhCrP à RhCrAs, respectivement. À notre connaissance, il n'existe aucune autre donnée théorique

et expérimentale pour comparaison. Quoi qu'il en soit, d'autres travaux expérimentaux sont souhaitables.

Tableau IV.3 : Vitesse du son longitudinale calculée v_l (en ms^{-1}), vitesse du son transverse v_t (en ms^{-1}), vitesse moyenne du son v_m (en ms^{-1}), température Debye θ_D (en $^\circ\text{K}$) et température de fusion T_{melt} (en $^\circ\text{K}$) pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As).

Composé	v_l	v_t	v_m	θ_D	T_{melt}
RhCrSi	6467.07	3203.73	3595.92	431.965	1875.2177
RhCrGe	5910.97	3166.17	3536.01	417.163	1867.0766
RhCrP	5921.09	2595.68	2930.73	351.324	1692.8433
RhCrAs	5189.29	2662.61	2982.24	348.578	1504.7954

IV.2.4 Propriétés électroniques

Les calculs de structure de bande électronique sont effectués pour prédire la nature électronique des composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). La structure de bande de spins majoritaires et minoritaires (spin-up et spin-down) le long de la direction de symétrie élevée de la première zone de Brillouin est représentée sur la Figure (IV.3 a-d) pour RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs, respectivement. Comme on peut le voir sur les Figure (IV.3 a-d), tous les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) ont montré une nature de demi-métallicité (Half-métallicity), parce que la structure des bandes spin-up (majoritaires) a des intersections au niveau de Fermi, indiquant clairement une forte nature métallique, tandis que pour les bandes de spin down (minoritaires), la structure présente un comportement semi-conducteur (présence de bande interdite). Ainsi, la Figure (IV.3) montre que dans le canal de spin minoritaire, les quatre composés ont une bande interdite indirecte E_g (Γ - X). Le gap Half-métallique E_{HM} est défini comme l'énergie minimale requise pour qu'un électron change de spin. Les valeurs des

bandes interdites calculées pour les composés étudiés sont listées dans Tableau (IV.4) comparés à d'autres calculs théoriques précédents [7-9].

Tableau IV.4 : Le gap semi-conducteur E_g (Γ -X) (en eV), le gap demi-métallique E_{HM} (en eV), le moment magnétique total μ_{tot} (en μ_B), le moment magnétique par atome (Rh, Cr, Si, Ge, P, As), le moment magnétique dans la région interstitielle μ_{int} et la température de Curie T_c (en °K) dans les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As).

Composé	E_g	E_{HM}	μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Cr}	μ_Z	μ_{int}	T_c
RhCrSi	0.95	0.37	1	-0.113	1.182	-0.051	-0.018	951.163
	0.57 ^a		1 ^a	-0.148 ^a	1.23 ^a	-0.093 ^a		
	0.26 ^b		0.94 ^b	-0.22 ^b	1.28 ^b	-0.05 ^b		
RhCrGe	0.71	0.35	1	-0.163	1.251	-0.075	-0.013	1261
	0.67 ^a		1 ^a	-0.191 ^a	1.293 ^a	-0.098 ^a		
	0.82 ^b		0.97 ^b	-0.11 ^b	1.17 ^b	-0.05 ^b		
RhCrP	1.01	0.25	2	-0.204	2.214	-0.085	0.075	81.436
	0.91 ^a		2 ^a	-0.234 ^a	2.297 ^a	-0.121 ^a		
	1.49 ^c		2 ^c	-0.13 ^c	2.13 ^c	-0.07 ^c		
RhCrAs	1.06	0.02	2	-0.249	2.299	-0.111	0.061	296.4
	0.95 ^a		2 ^a	-0.291 ^a	2.384 ^a	-0.135 ^a		
	1.07 ^c		2 ^c	-0.15 ^c	2.35 ^c	-0.04 ^c		

^a [7] , ^b [8] , ^c [9]

Le gap Half-métallique E_{HM} est fortement influencé par les éléments du groupe IV (Si, Ge) et du groupe V (P, As) et diminue de RhCrSi à RhCrGe et de RhCrP à RhCrAs, respectivement. On voit clairement que les bandes interdites indirectes calculées (Γ -X) sont légèrement plus importantes que celles obtenues par M. Jianhua et al. [7] et généralement proches de ceux obtenus par N. Mehmood et al [8] et R. Ahmad et al [9].

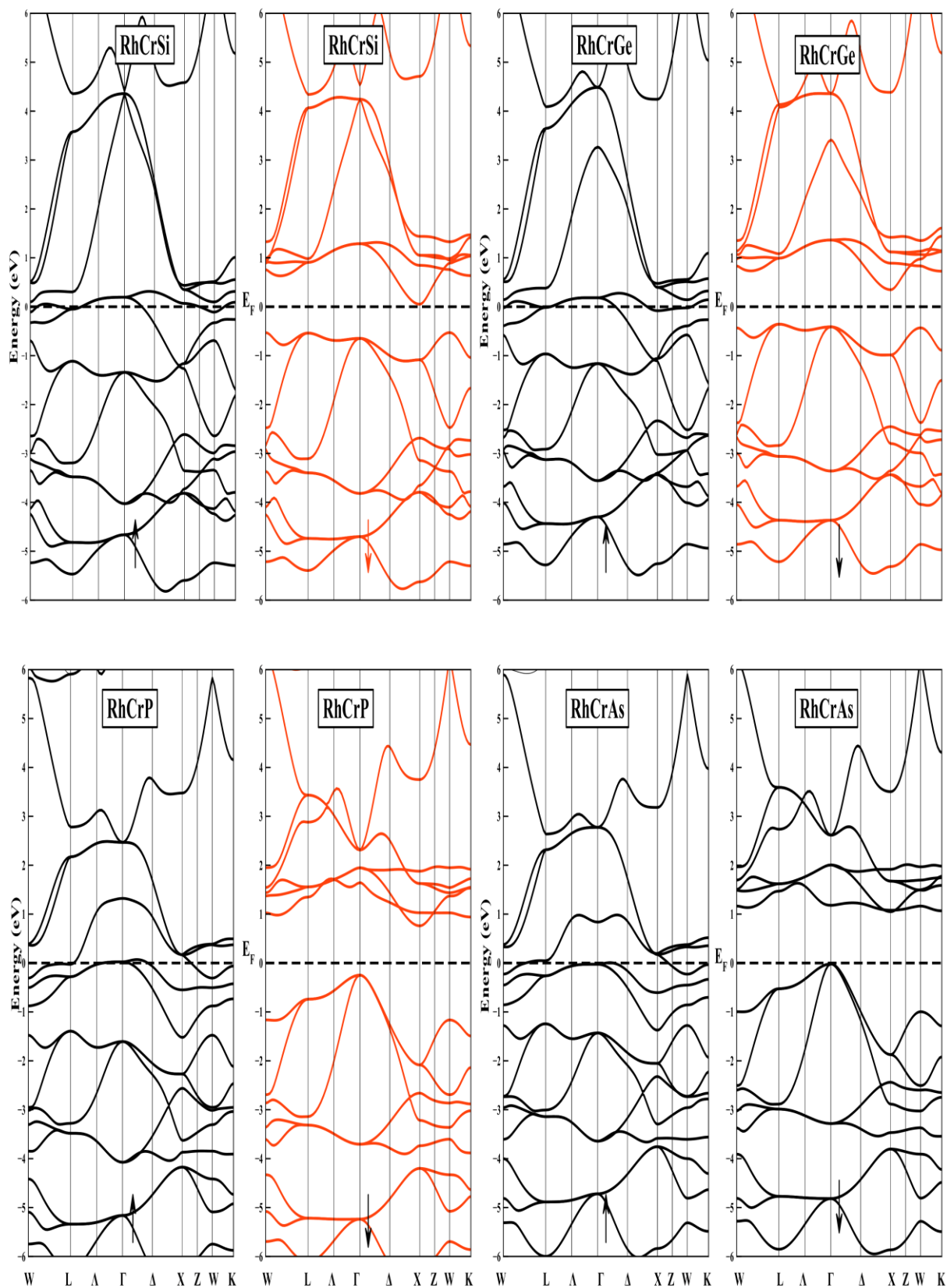
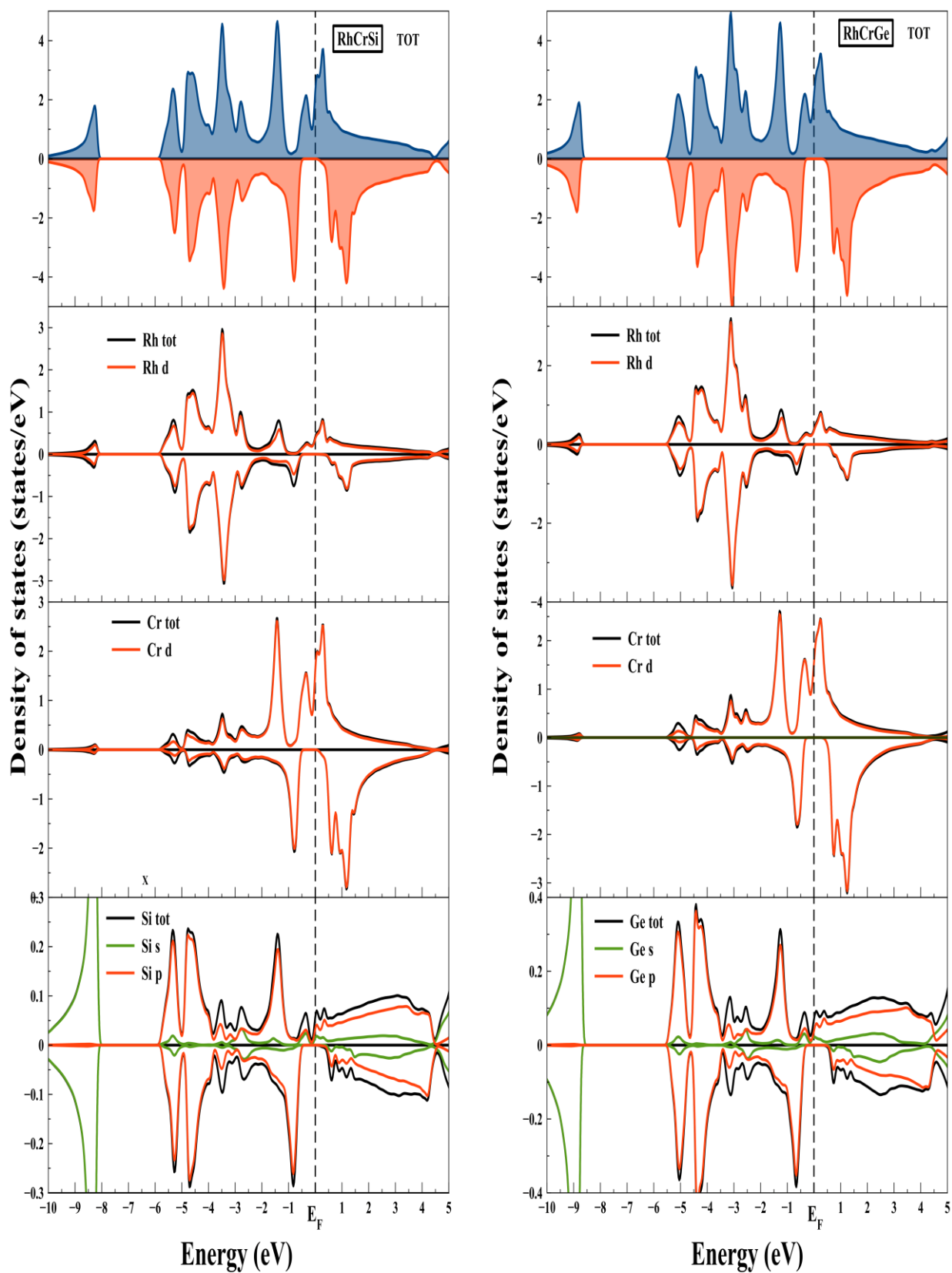


Figure IV.3 : Structure de bande avec spin polarisé pour les composés RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) à leur constante de réseau d'équilibre

Malheureusement, jusqu'à présent, aucun calcul théorique pour le gap Half-metallic E_{HM} de nos composés n'a été effectué pour pouvoir comparer. Le moment magnétique totaux par unité de formule calculés se révèlent être des valeurs entières (Tableau (IV.4)), $1,00\mu_{\text{B}}$ et $2,00\mu_{\text{B}}$ pour RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et RhCrZ ($Z = \text{P, As}$), respectivement, et sa valeur obéit à la règle Slater-Pauling sur les ferromagnétiques demi-metalliques (HFM) [14], $M_{\text{tot}} = (Z_{\text{tot}} - 18)$ où M_{tot} et Z_{tot} sont le moment magnétique total et le nombre d'électrons de valence totaux. Z_{tot} vaut 19 et 20 pour RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) et RhCrZ ($Z = \text{P, As}$), respectivement.

Afin d'analyser les configurations magnétiques de nos composés Half-Heusler demi-métalliques, nous présentons également dans le Tableau (IV.4) les moments magnétiques locaux aux sites atomiques Rh, Cr et Z ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$). Comme le montre le Tableau (IV.4), pour les quatre composés demi-métalliques, la contribution principale au moment magnétique total est due au moment relativement important de l'atome Cr avec des moments alignés antiferromagnétiquement beaucoup plus petits de l'atome Rh (signe négatif). L'augmentation du nombre atomique des éléments Z provoque une faible hybridation, ce qui entraîne une augmentation du moment magnétique local au site Cr. Les petits moments des atomes Rh sont dus à la difficulté de polariser magnétiquement l'atome Rh et le moment magnétique sur les atomes Z ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) est assez faible.

Une petite quantité de moment magnétique se trouve également dans la région interstitielle. Pour expliquer les propriétés magnétiques de ces composés, nous avons calculé les densités totales d'états en spin polarisés (spin-TDOS) et les densités d'états partielles (spin-PDOS) des composés RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) à leur constante de réseau d'équilibre et sont représentées dans les Figures (IV.4 et IV.5).



;

Figure IV.4 : Densités totales et partielles en spin polarisé des états (T-DOS et P-DOS) des composés RhCrZ (Z = Si, Ge).

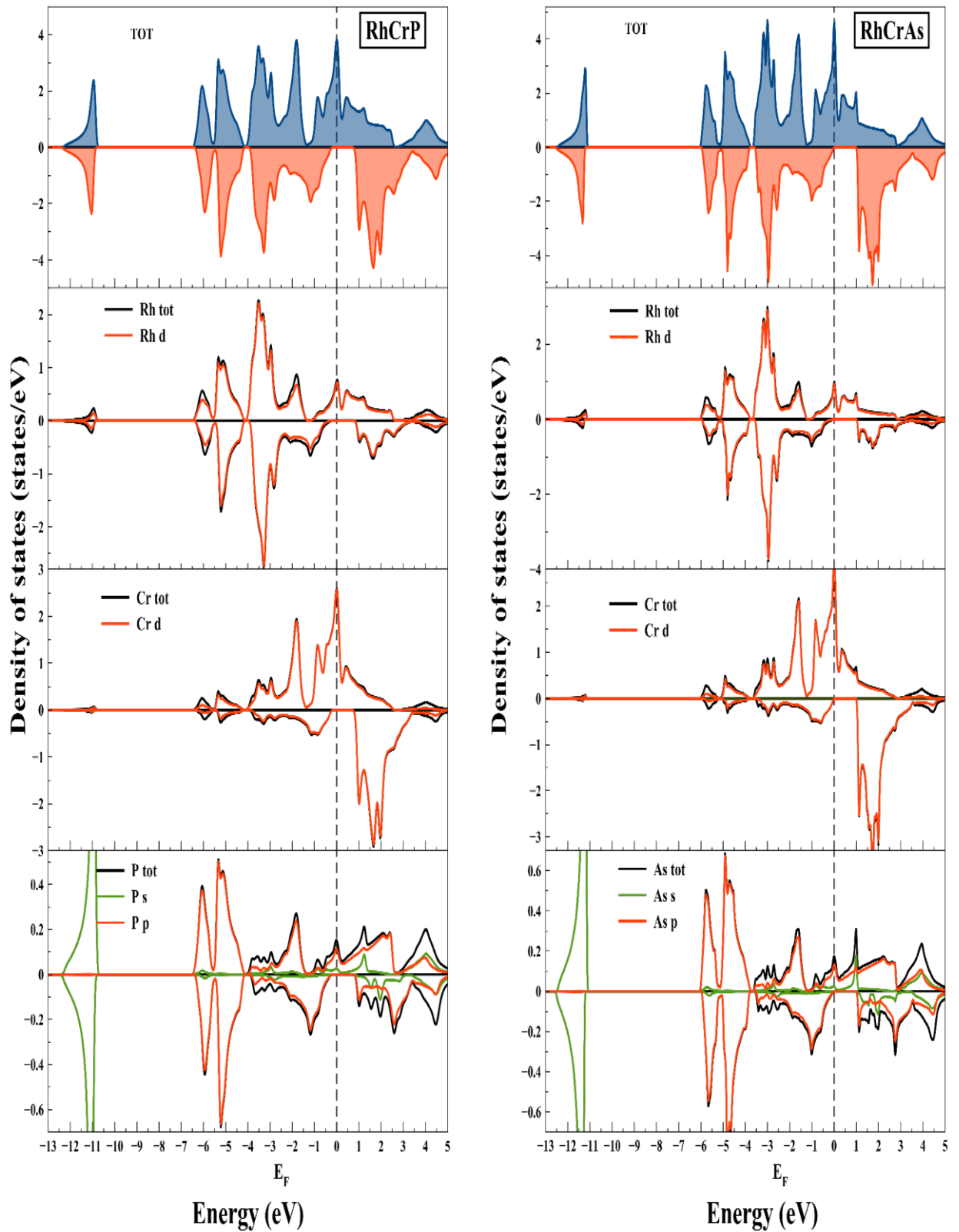


Figure IV.5 : Densités totales et partielles en spin polarisé des états (T-DOS et P-DOS) des composés RhCrZ (Z = P, As).

Comme on peut le voir, la structure générale de la densité totale T-DOS est similaire pour nos composés. À première vue, on peut facilement visualiser que la DOS totale est principalement contribué par les états 3d de Cr et 4d de Rh tandis que l'état p de Z (Z = Si, Ge, P, As) près du niveau de Fermi E_F a une contribution insignifiante à T-DOS. Par exemple, dans le composé RhCrGe, le large échange des états Cr-3d conduit à un grand moment magnétique de $1,251\mu_B$ au site Cr. L'échange des états Rh-4d est relativement faible et induit un moment magnétique de $-0,163\mu_B$. La densité partielle de l'atome Ge est presque symétrique, ce qui donne un très petit moment magnétique de $-0,075\mu_B$.

La T-DOS total (spin-TDOS) du composé RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) a un écart énergétique dans les états de spin minoritaires au niveau de Fermi. L'origine de la bande interdite peut être attribuée à la forte hybridation entre les électrons Cr-3d et Rh-4d. De plus, comme la densité totale (T-DOS) de nos composés est généralement de forme similaire, nous pouvons conclure que l'élément Z n'est pas responsable de la bande interdite. Cependant, les substitutions de l'élément Z dans la même colonne entraînent un déplacement du niveau de Fermi vers les basses énergies. D'autre part, la raison de l'absence d'un gap semi-conducteur dans le spin majoritaire est due à la dominance des électrons Cr-3d et Rh-4d avec une faible contribution de Z-p autour du niveau de Fermi E_F pour tous les matériaux RhCrZ.

Parce que les matériaux demi-métalliques sont habituellement préparés sous forme de films minces pour des applications spintroniques où la constante de réseau du matériau demi-métallique dépend fortement du paramètre de réseau du substrat de croissance et en conséquence, la demi-métallicité peut être détruite.

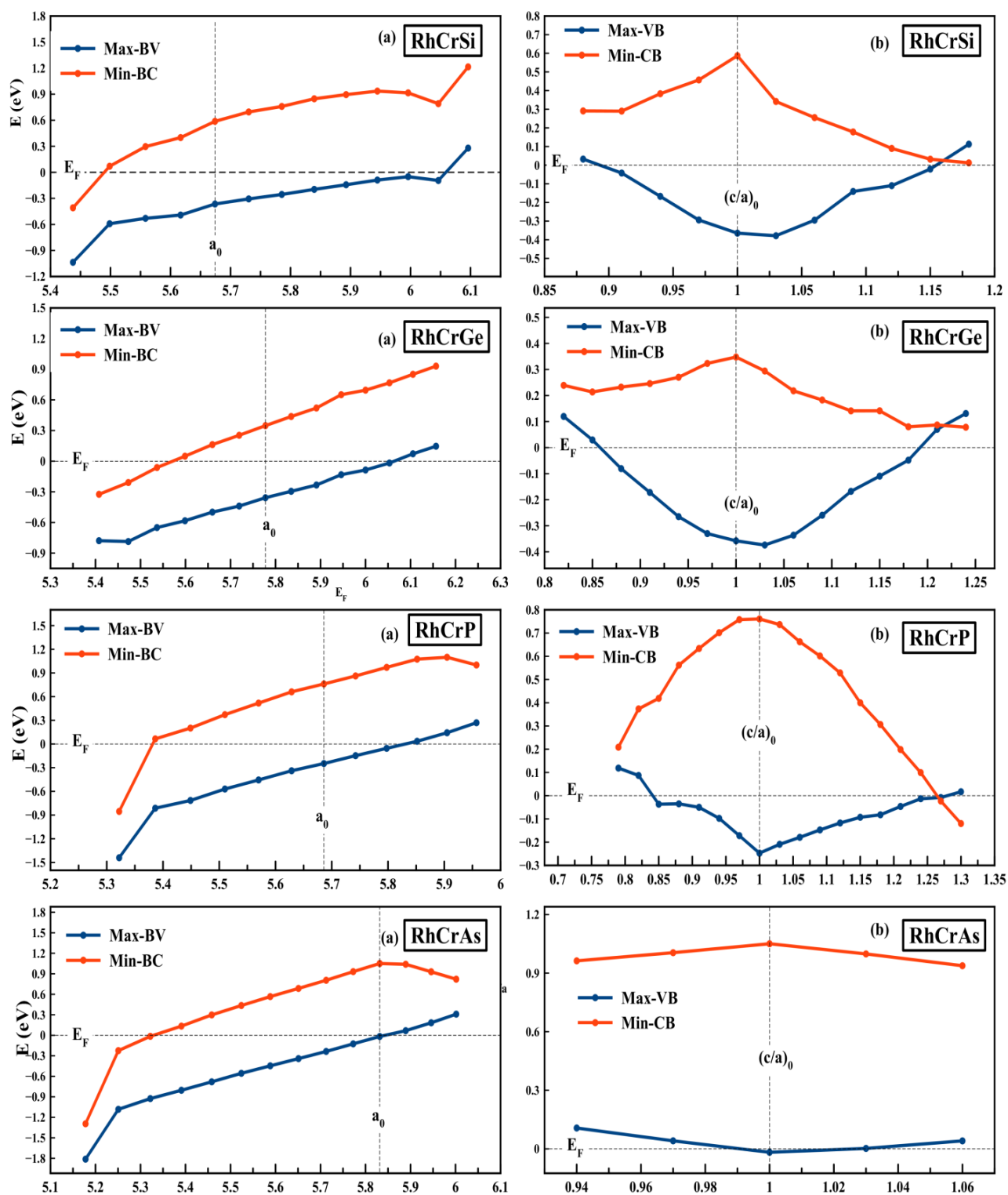


Figure IV.6 : Dépendance de l'état HM de la constante de réseau (déformation uniforme) (a) et du rapport c/a (distorsion tétragonale) (b) des composés RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$). Les lignes bleues correspondent aux maxima des bandes de valence et les lignes rouges correspondent aux minima des bandes de conduction dans les états de spin minoritaire (spin-down).

L'effet du changement de la constante de réseau (déformation uniforme) sur les propriétés électroniques et magnétiques a été simulé pour tester la robustesse des propriétés semi-métalliques dans les alliages RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As). La demi-métallicité représentée par les variations du maximum de bande de valence (Max-BV) et du minimum de bande de conduction (Min-BC) en fonction de la constante de réseau est présentée sur la Figure (IV.6.a). À partir de cette Figure, nous pouvons voir que les alliages Heusler RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs conservent leur nature demi-métallique dans une large gamme de (5,483 à 6,06 Å), (5,56 à 6,07 Å), (5,37 à 5,85 Å) et (5,32 à 5,85 Å) correspondant à (-3,37% à +6,8%), (-3,77% à +5,06%), (-5,56% à +5,69% et (-8,77% à +0,37%, respectivement. Comme on peut le voir, la demi-métallicité des composés RhCrGe et RhCrP est plus robuste en fonction du changement de la constante de réseau que celle des composés RhCrSi, RhCrAs. En revanche, pour les composés RhCrAs (RhCrSi), bien que leur demi-gap métallique E_{HM} soit petit, la demi-métallicité s'avère être plus robuste vis-à-vis de la compression du réseau (expansion) et est maintenue jusqu'à la constante du réseau contraction de 8,77% (expansion de + 6,8%), par rapport aux autres deux composés RhCrGe et RhCrP.

Par rapport à la déformation uniforme, les distorsions tétraogonales (déformation dans le plan) sont plus pratiques dans les applications spintroniques potentielles. En effet, lors de la croissance de films minces, la distorsion tétraogonale à volume fixe est la plus susceptible de se produire et est l'un des problèmes le plus indésirable pour le processus de croissance. Pour étudier l'effet d'une distorsion tétraogonale, les variations du maximum de bande de valence (Max-BV) et du minimum de bande de conduction (Min-BC) en fonction du rapport c/a pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) sont représentés sur la Figure (IV.6.b). Pour simuler cet effet, nous varions le rapport c/a et nous gardons le volume de la cellule unitaire le même que le volume d'équilibre ($a_0 \times a_0 \times a_0 =$

a³). On peut voir que le caractère demi-métallique présente une faible sensibilité à une distorsion tétragonale de la structure du réseau principalement pour les composés RhCrGe et RhCrP. En détail, les composés RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs peuvent conserver leur demi-métallicité lorsque le rapport (c/a) change dans l'intervalle (0.893 – 1.156), (0.85 – 1.19), (0.83 – 1.26) et (0.99 – 1.03), respectivement. Le Max-BV, le Min-BC et la bande interdite de la partie spin-down sont approximativement à leur maximum à la constante de réseau d'équilibre et leur valeur absolue diminue de manière monotone avec la déformation tétragonale positive et négative. Étant donné que les constantes de réseau à l'équilibre des composés RhCrSi (5,6742 Å), RhCrP (5,686 Å), RhCrGe (5,7776 Å) et RhCrAs (5,8312 Å) sont proches de celles des semi-conducteurs zinc-blende tels que les composés GaAs (5,65 Å) et CdS (5,818 Å) [15], il est suggéré de développer de nouveaux alliages Heusler HM sous forme de films minces sur de tels substrats appropriés pour obtenir de nouveaux candidats pour les applications de la spintronique.

La température de Curie est un autre aspect important de l'application du matériau spintronique. En utilisant l'approximation du champ moyen (MFA) [16]. La température de Curie du composé demi-métallique Mn₂VAl, estimée en utilisant l'approximation du champ moyen est de 638 °K et sa valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale de la température de Curie de 760 °K [16].

La température de Curie (T_C) peut être calculée comme suit:

$$T_C = \frac{2\Delta E}{3k_B} \quad (\text{IV. 14})$$

où ΔE est la différence d'énergie totale entre les états antiferromagnétique et ferromagnétique ($\Delta E = E_{\text{AFM}} - E_{\text{FM}}$) et k_B est la constante de Boltzmann.

Les résultats sont donnés dans le Tableau (IV.4). La température de Curie a été calculée comme étant de 81,436 K, 296,4 K, 951,163 K et 1261 K pour les composés RhCrP, RhCrAs, RhCrSi et RhCrGe, respectivement. La température de Curie T_c est fortement influencée par les éléments du groupe IV (Si, Ge) et ceux du groupe V (P, As) et augmente du composé RhCrSi à RhCrGe et RhCrP à RhCrAs, respectivement. Parmi les quatre composés étudiés, les composés RhCrSi et RhCrGe semblent être les plus adaptés aux applications spintroniques à température ambiante.

IV.2.5 Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques (TE) transforment l'énergie thermique en énergie électrique utilisable et offrent ainsi une solution possible à la crise énergétique actuelle. Cette catégorie de matériaux est actuellement étudiée à un rythme rapide que les autres matériaux technologiquement importants en raison de leur gestion écologique et efficace de l'énergie [17]. Les propriétés thermoélectriques des composés RhCrX (X = Si, Ge, P, As) sont calculées par le code BoltzTrap [18] qui est lié à la théorie semi-classique de Boltzmann. Dans cette étude, nous avons calculé la conductivité électrique σ/τ , la conductivité thermique électronique κ_e/τ , le coefficient Seebeck S , le facteur de puissance thermique PF et le facteur de mérite ZT et sont représentés sur les Figures (IV.7 et IV.8).

Un matériau thermoélectrique efficace doit avoir une conductivité électrique élevée d'un métal, une faible conductivité thermique d'un verre et un coefficient Seebeck élevé. Un compromis difficile à atteindre. À notre connaissance, l'efficacité thermoélectrique des composés considérés ici n'a pas été étudiée jusqu'à présent. Les résultats combinés des deux types de spin pour estimer la

conductivité thermique électronique κ_e , la conductivité électrique σ , le coefficient Seebeck S , le facteur de puissance PF et le facteur de mérite ZT, peuvent être exprimés [19] respectivement par :

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow) \quad (IV.15)$$

$$\kappa = \kappa(\uparrow) + \kappa(\downarrow) \quad (IV.16)$$

$$S = [S(\uparrow) \cdot \sigma(\uparrow) + S(\downarrow) \cdot \sigma(\downarrow)] / [\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)] \quad (IV.17)$$

$$PF = S^2 \sigma \quad (IV.18)$$

$$ZT = T \cdot S^2 \cdot \sigma / \kappa \quad (IV.19)$$

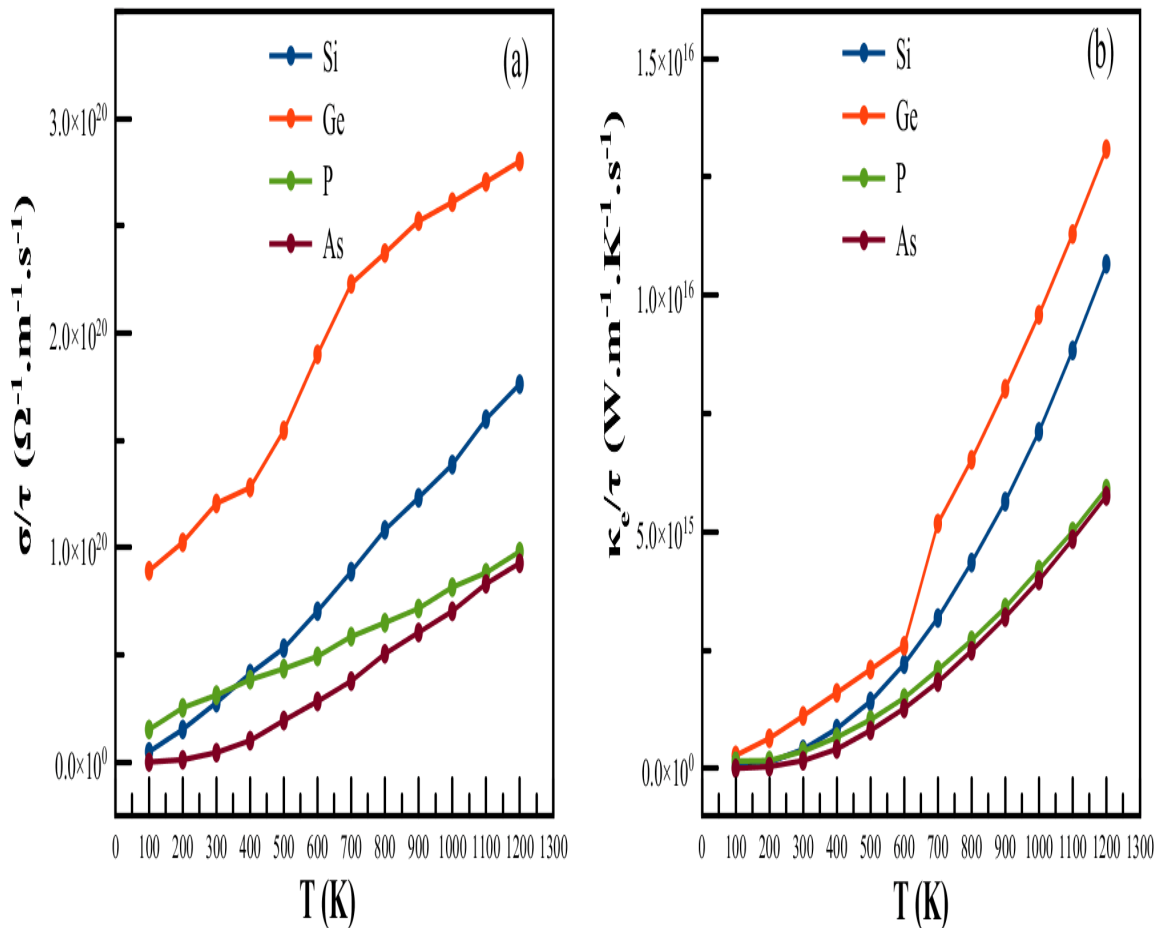


Figure IV.7 : Coefficients de transport calculés de RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) (a) conductivité électrique σ/τ et (b) conductivité thermique électronique κ_e/τ (où τ est le temps de relaxation) en fonction de la température.

La variation de la conductivité électrique σ/τ en fonction de la température est représentée sur la Figure (IV.7.a) où τ est le temps de relaxation. On voit qu'elle augmente principalement linéairement avec la température pour tous les composés. Cela pourrait être justifié par le fait que l'augmentation de la température améliore l'énergie thermique des électrons pour former librement un état conducteur élevé. La Figure (IV.7.b) montre les variations de la conductivité thermique κ en fonction de la température. Les graphes de κ_e/τ suivent une tendance similaire à celle de la conductivité électrique σ/τ . La valeur κ_e augmente progressivement à partir de presque zéro pour les quatre matériaux dans l'intervalle de température comprise entre 100K et 600K. Au-delà de cette température, il y a une augmentation presque linéaire dans le reste de l'intervalle étudié. Les augmentations de la conductivité thermique électronique avec la température sont principalement dues à la concentration plus élevée de porteurs de charge. Notons au passage que les graphes presque indiscernables (Figure IV.7.a.b) suggèrent que les composés RhCrP et RhCrAs devraient avoir approximativement les mêmes bandes interdites (1,01 et 1,06 eV, respectivement).

Nous avons également calculé la variation totale du coefficient de Seebeck S calculée par le modèle à deux courants [36] donnée par les Figures (IV.8.a.b). Comme on peut le voir, le coefficient Seebeck des deux composés RhCrSi et RhCrGe est négatif pour tout l'intervalle de température et positif dans les composés RhCrP et RhCrAs. Le signe négatif de S signifie que les électrons sont des porteurs de charge dominants et le signe positif de S signifie que les trous sont des porteurs de charge dominants. Par conséquent, RhCrSi et RhCrGe sont des matériaux de type n et les RhCrP et RhCrAs sont des matériaux de type p.

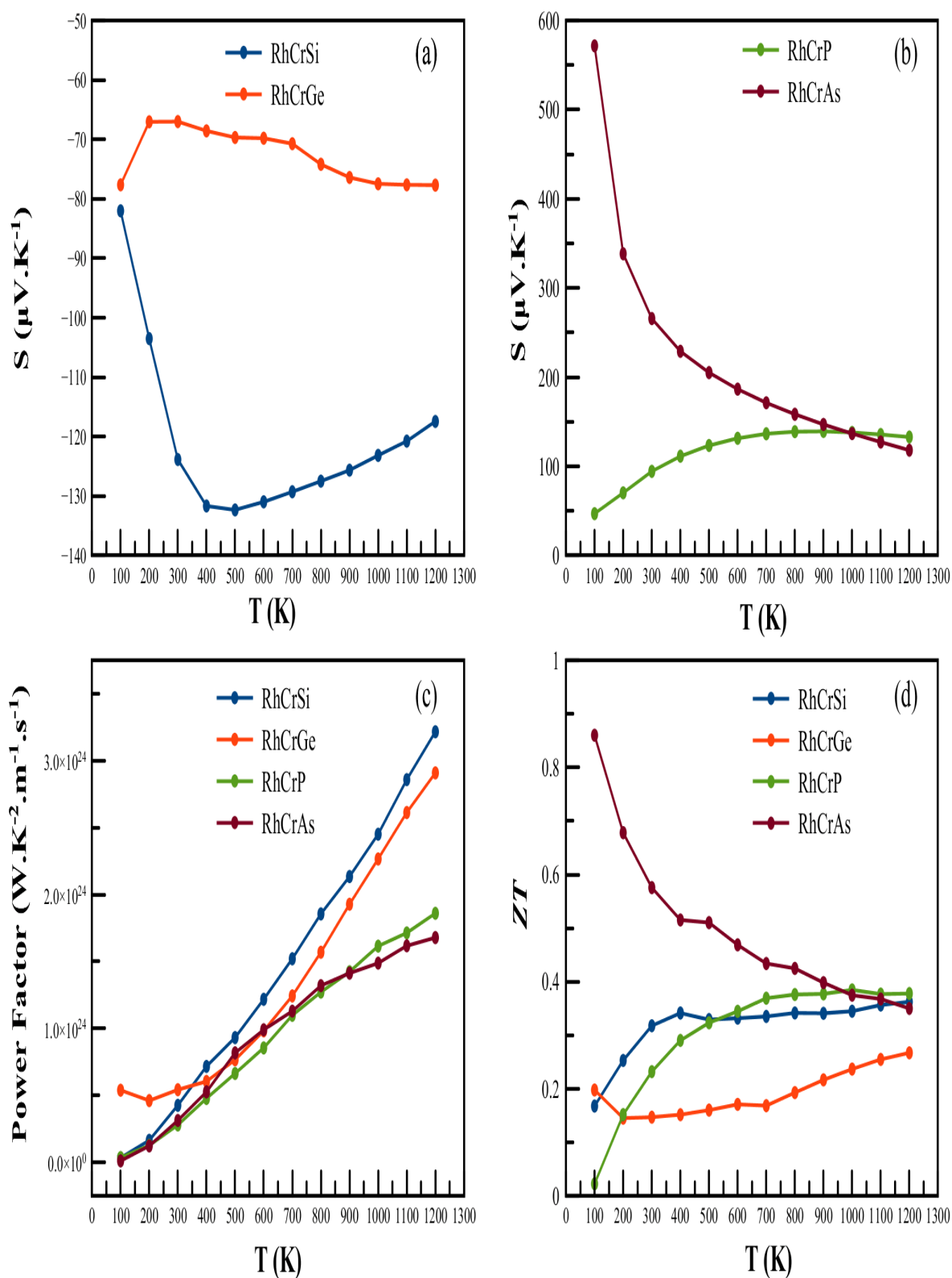


Figure IV.8 : Coefficients de transport calculés de RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) (a, b) coefficient seebeck (S), (c) facteur de puissance (PF) et (d) facteur de mérite (ZT) comme une fonction de la température.

Le facteur de puissance (PF) a été évalué afin de déterminer les performances des composés $RhCrX$ ($X = Si, Ge, P, As$) en tant que matériaux thermoélectriques, où un grand PF indique que d'importantes tensions et courants sont générés. Le PF est représenté en fonction de la température sur la Figure (IV.8.c) qui démontre clairement que le PF augmente progressivement avec la température, ce qui suggère un fort potentiel de ces composés pour des applications thermoélectriques commerciales à haute température.

Enfin, les coefficients de transport calculés sont maintenant utilisés pour estimer le rendement thermoélectrique à travers le paramètre dit Facteur de mérite ZT . Les matériaux sont considérés comme de bons éléments pour les dispositifs thermoélectriques si leur ZT est égal ou supérieur à l'unité [20]. La variation de ZT est représentée dans la Figure (IV.8.d) qui montre une augmentation linéaire avec la température dans les trois composés $RhCrSi$, $RhCrGe$ et $RhCrP$ et une diminution dans le composé $RhCrAs$. La valeur la plus élevée de 0.86 est atteinte pour le composé $RhCrAs$ à 100 °K, où le coefficient Seebeck atteint son maximum (voir Figure IV.8.a). Cette valeur est la même par rapport à celle des matériaux thermoélectriques tels que le Sb_2Te_3 ($ZT = 0.9$) trouvée à $\sim 273^\circ K$ [21] et les composés zintl Ba_3AlAs_3 ($ZT = 0.74$) et Sr_3AlAs_3 ($ZT = 0.85$) trouvés à 100 °K et 150 °K, respectivement [22]. En retour, la valeur de $RhCrP$ à 100 °K est plus petite en raison du faible coefficient Seebeck à la même température.

À température ambiante, le rendement thermoélectrique calculé de $RhCrAs$ ($ZT = 0.568$) est presque supérieur à la gamme de quelques alliages Half-Heusler étudiés expérimentalement comme 0.45 [23,24] et peut être un candidat potentiel pour un matériau thermoélectrique. Bien que les valeurs de ZT observées soient faibles pour les trois composés $RhCrSi$, $RhCrGe$ et $RhCrP$ par rapport aux matériaux thermoélectriques disponibles, les performances thermoélectriques des présents matériaux pourraient être améliorées par un

dopage avec des éléments sp appropriés ou en miniaturisant la taille, c'est-à-dire en passant à des nano dimensions [25,26]. Par conséquent, les présents matériaux sont susceptibles de trouver leurs applications en tant que matériaux thermoélectriques à haute température. La valeur de la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck à température ambiante sont résumés dans le Tableau (IV.5). En vue de ces résultats et en considérant un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-15} s [27], le composé RhCrAs possédant un coefficient de seebeck S ($265.738 \mu\text{V.K}^{-1}$) le plus élevé et une conductivité thermique la plus faible ($0.1623 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$) peut probablement être le plus émergeant pour les applications thermoélectriques.

Tableau IV.5 : Valeurs de la conductivité électrique σ ($10^{19} \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$), de la conductivité thermique électronique κ_e ($10^{14} \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-1}$), du coefficient Seebeck S optimale (en $\mu\text{V.K}^{-1}$), du facteur de puissance (PF) ($10^{23} \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-2}.\text{s}^{-1}$), et du facteur de mérite ZT adimensionnel à 300 K pour les composés RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As).

Composé	σ	κ	S	PF	ZT
RhCrSi	2.770	4.016	-123.850	4.249	0.317
RhCrGe	12.060	11.082	-67.001	5.414	0.146
RhCrP	3.120	3.603	94.418	2.782	0.232
RhCrAs	0.441	1.623	265.738	3.115	0.575

IV.3 Conclusion

En conclusion, la structure électronique, les propriétés magnétiques et thermoélectriques des alliages demi- Heusler RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) ont été calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Dans tous les composés, la structure de configuration stable de type α + FM est énergétiquement plus favorable que les structures de type β et de type γ . Les propriétés élastiques montrent que tous nos composés ont une bonne stabilité mécanique et thermique à caractère ductile, surtout s'ils doivent être utilisés dans un générateur thermoélectrique. Pour le paramètre du réseau à l'équilibre, nos calculs GGA ont montré que RhCrZ (Z = Si, Ge, P, As) sont des ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) avec un gap demi- métallique E_{HM} de 0,37, 0,35, 0,25 et 0,02 eV pour RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs, respectivement. Le moment magnétique de spin total par unité de formule en μ_B suit la règle $\mu_{tot} = Z_{tot} - 18$.

La demi-métallicité s'avère être robuste par rapport à la compression du réseau et est maintenue jusqu'à la contraction du paramètre du réseau de -3,37%, -3,77%, -5,56% et -8,77% pour RhCrSi, RhCrGe, RhCrP et RhCrAs, respectivement. En outre, les propriétés de transport du matériau révèlent des résultats fructueux. Ces matériaux présentent une valeur élevée du coefficient Seebeck et du facteur de puissance à la température ambiante. La valeur du facteur de mérite calculée sur un intervalle de plusieurs valeurs de température démontre que le composé RhCrAs présente une conductivité thermoélectrique préférée par rapport aux autres matériaux RhCrSi, RhCrGe, RhCrP. Étant donné que ces matériaux offrent une polarisation de spin élevée, une demi-métallicité robuste et un coefficient Seebeck élevé, ils sont des candidats crédibles pour les applications spintroniques et thermoélectriques.

Références

- [1] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [2] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 24, 864 (1981).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,” 2th Edition, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [4] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [5] T. Graf, C. Felser, and S.S.P. Parkin, Progress Solid State Chem., 39, 1 (2011).
- [6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 30, 244 (1944).
- [7] J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh and W. H. Butler, Phys. Rev. B, 95, 024411 (2017).
- [8] R. Ahmad and N. Mehmood, J. Supercond. Nov. Magn., 31, 2637 (2017).
- [9] N. Mehmood, R. Ahmad and G. Murtaza, J. Supercond. Nov. Magn., 30 2481 (2017).
- [10] GV. Sinko and N.A. Smirnov, J. Phys. Condens. Matter, 14, 6989 (2002).
- [11] R. Hill, Proc. Phys. Soc., Lond., 65, 909 (1953).
- [12] S.F. Pugh, Philos. Mag., 45, 823 (1954).
- [13] M.E. Fine, M.D. Brown and H.L. Marcus, Scr. Metall, 18, 951 (1984).
- [14] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P.H. Dederichs, J. Phys. D. Appl. Phys., 39, 765 (2006).
- [15] K. Sato, P.H. Dederichs, H.K. Yoshida and J. Kudrnovsky, J. Phys. Condens. Matter, 16, S5491 (2004).
- [16] E. Şasioğlu, L.M. Sandratskii and P. Bruno, J. Phys., Condens. Matter,

- 17, 995 (2005).
- [17] SA. Khandy, DC. Gupta, *J. Magn. Magn. Matter*, 441, 166 (2017).
- [18] G.K.H. Madsen, and D.J. Singh, *Phys. Commun.*, 175, 67 (2006).
- [19] H.J. Xiang and D.J. Singh, *Phys. Rev.*, B, 76, 195111 (2007).
- [20] T. Takeuchi, *Mater. Trans.*, 50, 2359 (2009).
- [21] G. J. Snyder and E.S. Toberer, *Nature Materials*, 7, 105 (2008).
- [22] A. Bekhti-Siad, K. Bettine, D. P Rai, Y. Al-Dourid, X. Wang, R. Khenata, A. Bouhemadou and C.H. Voon, *Chinese J. Physics*, 56, 870 (2018).
- [23] C.C. Hsu, Y.N. Liu and H.K. Ma, *J. Alloys Compd.*, 597, 217 (2014).
- [24] D. Wang, G. Wang and W. Li, *J. Alloys Compd.*, 692, 599 (2017).
- [25] S.A. Khandy, and D.C. Gupta, *J. Magn. Magn. Matter*, 441, 166 (2017).
- [26] H. Geng, and H. Zhang, *J. Appl. Phys.*, 116, 033708 (2014).
- [27] S.A. Khandy, J.D. Chai, *J. Alloys Compd.*, 850, 156615 (2021).

Physical Properties of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) Half-Heusler Compounds: A First-Principles Study

B. Amrani^a, A. Chahed^a, M. Rahmoune^a, K. Benkaddour^a and A. Sayede^b

^a *Condensed Matter and Sustainable Development Laboratory (LMCDD), University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria.*

^b *UCCS, CNRS-UMR 8181, Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin, Rue Jean Souvraz, SP 18, 62307 Lens Cedex, France.*

Received on: 5/6/2019;

Accepted on: 7/11/2019

Abstract: We use the first-principles-based density functional theory with full potential linearized augmented plane wave method in order to investigate the structural, elastic, electronic, magnetic and thermoelectric properties of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) Half-Heusler compounds. The preferred configurations of the RhCrZ alloys are all type α . The structural parameters are in good agreement with the available theoretical results. The Young's and shear modulus, Poisson's ratio, sound velocities, Debye temperature and melting temperature have been calculated. Furthermore, the elastic constants C_{ij} and the related elastic moduli confirm their stability in the cubic phase and demonstrate their ductile nature. The compounds RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs are found to be half-metallic ferrimagnets (HMFs) with a half-metallic gap E_{HM} of 0.37, 0.35, 0.25 and 0.02 eV, respectively. The half-metallicity of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds can be kept in a quite large hydrostatic strain and tetragonal distortion. The Curie temperatures of RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs compounds are estimated to be 952, 1261, 82 and 297 K, respectively, in the mean field approximation (MFA). Thermoelectric properties of the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) materials are additionally computed over an extensive variety of temperatures and it is discovered that RhCrAs demonstrates higher figure of merit than RhCrSi, RhCrGe and RhCrP. The properties of half-metallicity and higher Seebeck coefficient make this material a promising candidate for thermoelectric and spintronic device applications.

Keywords: Heusler alloys, Electronic structures, Magnetic properties, Mechanical properties.

Introduction

The scientific community is engaged in finding a material candidate that has a conversion efficiency as high as possible [1]. The Heusler alloys have been immensely studied with respect to thermoelectric technology due to their unique properties, like half-metallic ferromagnetism, topological insulation and Weyl semimetallicity [2]. They also possess a special spin band behavior, where one of the spin densities shows typically a metallic behavior

while the other is semiconducting. Heusler alloys with chemical formulae of XYZ, X₂YZ and XX'YZ (where X, X', Y = transition metals, Z = s, p element) have been found to be potential candidates for spintronic applications [3].

The concept of half-metallic ferromagnets was first introduced by de Groot et al. [4], on the basis of band structure calculations in NiMnSb and PtMnSb semi-Heusler phases. Half-metallic materials have been found theoretically in many

materials; for example, ferromagnetic metallic oxides [5], dilute magnetic semiconductors [6], zincblende compounds [7], full-Heusler compounds [8], half-Heusler compounds [9] and quaternary Heusler alloys [10].

Although numerous half-Heusler compounds have been predicted to be half-metallic by first-principles calculations [11-13], a comprehensive study of the structural, electronic and magnetic properties of the half-Heusler family is useful, because it is not clear which of the many half-metallic half-Heuslers that can be imagined are stable. Thus, a systematic study of the structural stability of the half-Heusler family should provide guidance for future experiments. Among these, the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds have not received much attention theoretically and experimental information on these compounds is also scarce.

Until now, no half-metallic gap E_{HM} , which is the minimum energy for the electron to change the spin, has been found in either theory or experiment investigations of these compounds. The characteristics of energy bands and origin of half-metallic gap were also not studied. In addition, the effect of volumetric and tetragonal strain on the half-metallicity character was not investigated. It is also interesting to estimate the Curie temperatures of the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) half-Heusler compounds to see their potential application in spintronics. On the other hand, half-Heusler (HH) alloys are potential candidates for use in high-temperature thermoelectric materials [14-16]. HH compounds are also used for power generation, because they are cheaper, abundant in nature and environmentally friendly; i.e., free from toxic elements [17]. HH compounds have attracted attention, because they have high-power factors due to the combination of large Seebeck coefficients and moderately low electrical resistivity.

For all these reasons, we perform these calculations by using the full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) in order to provide reference data for experimentalists and to complete existing theoretical works on these compounds. Our paper is organized as follows: theoretical background, results and discussion and a summary of the results.

Computational Method

The calculations were performed within the density functional theory (DFT) [18]. We use the full potential linear-augmented-plane waves plus local orbital (FP-LAPW) method [19], as implemented in the Wien2k package [20]. The exchange-correlation potential was treated under the generalized gradient approximation (GGA) [21]. The core and valence states were treated with the relativistic and scalar relativistic approach, respectively. The partial waves used inside the atomic spheres are expanded up to $l_{max} = 10$ with a matrix size $R_{mt} K_{max}$ equal to 8, where R_{mt} represents the smallest atomic sphere radii and K_{max} is the plane waves' cut-off. A 20x20x20 k -point mesh was used as base for which the first Brillouin zone was found to be sufficient in most cases. Within the (FP-LAPW) method, we impose a convergence criterion of 10^{-5} in the total energy and charge density to improve accuracy in the spin-polarized calculations.

Results and Discussion

Structural Properties

In general, half-Heusler alloys, XYZ, have CI_b structure [22], which is similar to the structure of a full-Heusler alloy (X_2YZ), the $L2_1$ structure, except missing one X. The elements of X and Y are alkali metals, transition metals or rare-earth metals and Z is a main group element. The Z atoms constitute the most electronegative part of the half-Heusler XYZ compounds, followed by the X atoms, leaving the Y atom as the electron donating constituent. The X_2YZ full-Heusler $L2_1$ type structure consists of four fcc sublattices. The unit cell contains four atomic positions, X at (0,0,0) and (1/2,1/2,1/2), Y at (1/4,1/4,1/4) and Z at (3/4,3/4,3/4). Due to missing one X atom, there are three atomic configurations for XYZ half-Heusler alloys, which are called α , β and γ types; type α : X (0.25, 0.25, 0.25), Y (0, 0, 0) and Z (0.5, 0.5, 0.5); type β : X (0.25, 0.25, 0.25), Y (0.5, 0.5, 0.5) and Z (0, 0, 0); type γ : X (0.5, 0.5, 0.5), Y (0.25, 0.25, 0.25) and Z (0, 0, 0). In all three atomic configurations, the (0.75, 0.75, 0.75) site is empty.

In the first step, in order to obtain the correct atomic arrangement and the magnetic ground state corresponding to the true ground state of the half-Heusler RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds, we performed the energy

minimization as a function of lattice constant with respect to the three different possible site occupations for every non-magnetic (NM), ferromagnetic (FM) and antiferromagnetic (AFM) configurations and the obtained curves

are shown in Fig. 1 and Fig. 2. The calculated total energies within GGA as a function of volume are fitted to Murnaghan's equation of state to obtain the ground-state properties [23].

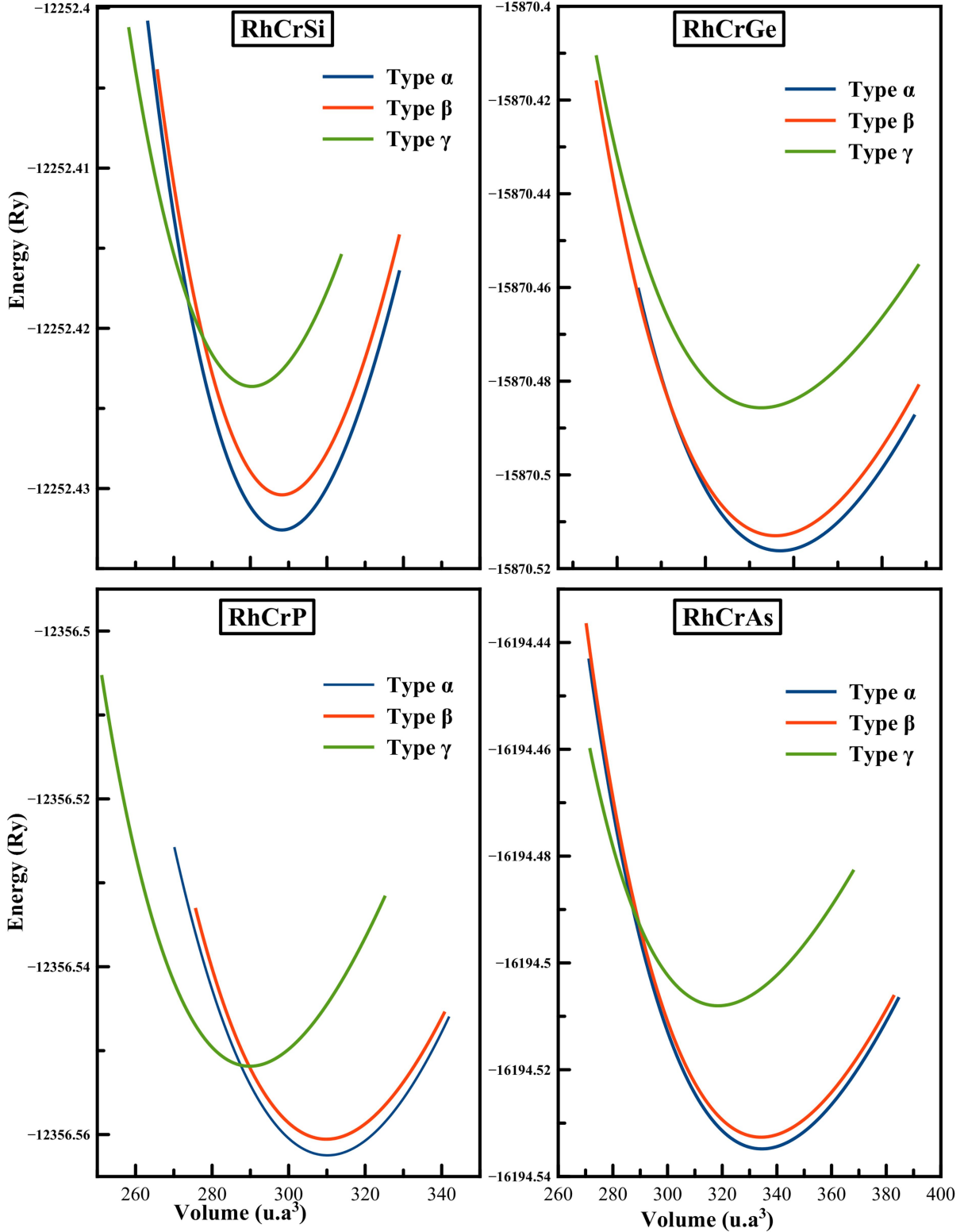


FIG. 1. Total energy as a function of volume per formula unit (f.u.) in the three atomic arrangements: type α , type β and type γ for the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds. The curves correspond to the FM state.

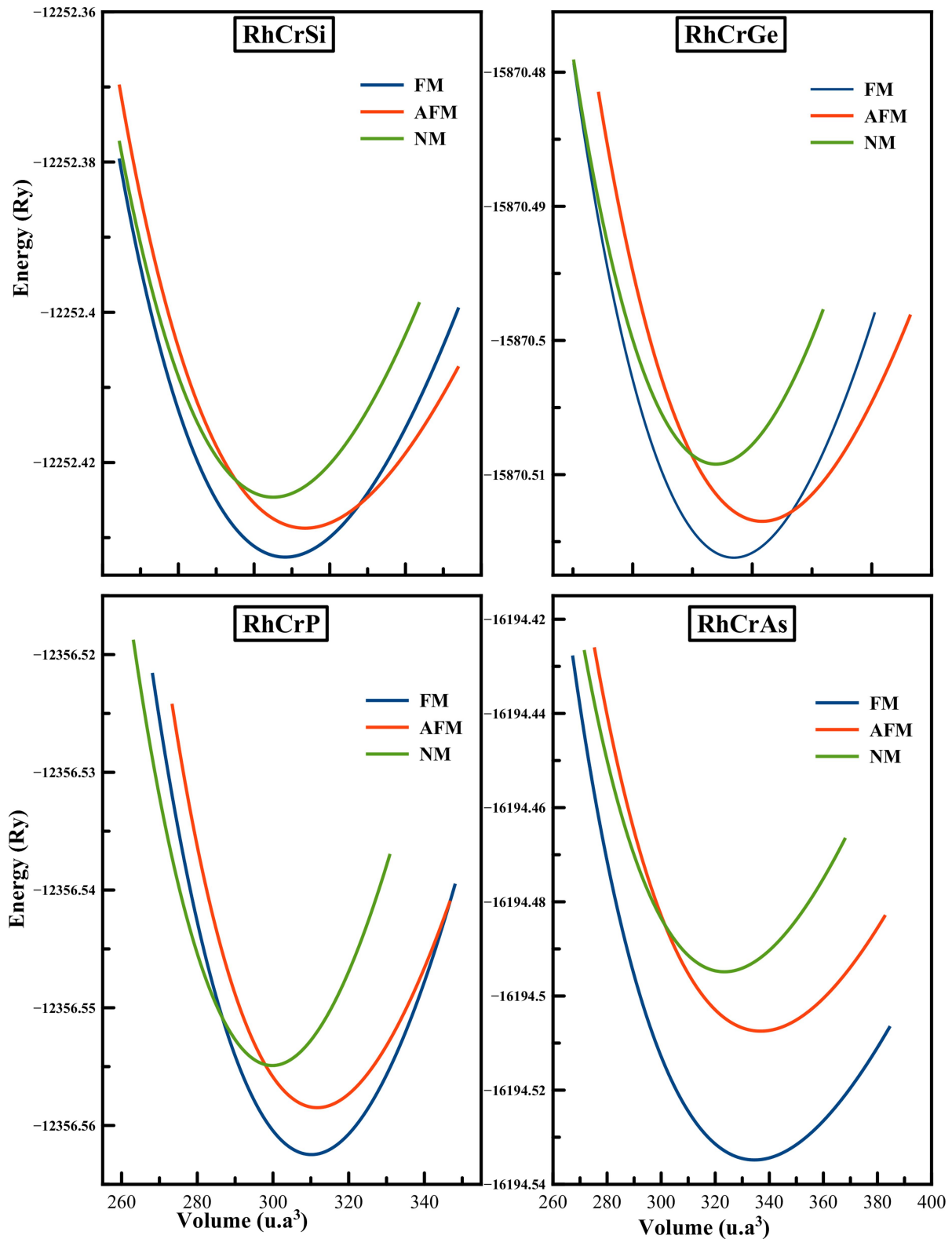


FIG. 2. Total energy as a function of volume per formula unit (f.u.) in the three magnetic states: FM, AFM and NM for the RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) compounds. The curves correspond to the type α structure.

As seen in Figs. (1,2), the optimization of the cubic lattice parameters for all three possible configurations in their respective three different magnetic configurations revealed the lowest energy for *type α* structure with a ferromagnetic

ground state for all compounds (type $\alpha + FM$). The obtained equilibrium lattice constants, bulk modulus and the corresponding total energies are presented in Table 1.

TABLE 1. Calculated total energies E_{tot} (in Ry) per formula unit, equilibrium lattice constant a_0 (in Å), the bulk modulus B (in GPa) and formation energy E_f (in Ry) for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) half-Heusler compounds in their different structure types and magnetic configurations.

Compound	Structure	E_{tot} (Ry)			a_0 (Å)	B (GPa)	E_f (Ry)
		NM	FM	AFM	FM	FM	FM
RhCrSi	Type α	-12252.424612	-12252.432589	-12252.428423	5.6742	185.0286	-1.71
	Type β	-12252.424521	-12252.432396	-12252.430944	5.6745	184.4734	-1.697
					5.65 ^a	408.1 ^b	-2.486 ^a
	Type γ	-12252.384913	-12252.423623	-12252.407615	5.6279	154.8741	-1.669
RhCrGe	Type α	-15870.509219	-15870.516193	-15870.513548	5.7776	168.7817	-1.585
	Type β	-15870.504840	-15870.513131	-15870.492267	5.7795	144.9142	-1.573
					5.75 ^a	173.04 ^b	-0.761 ^a
	Type γ	-15870.479146	-15870.485676	-15870.481536	5.8613	140.2142	-1.511
RhCrP	Type α	-12356.554924	-12356.562472	-12356.558487	5.686	171.0891	-1.707
	Type β	-12356.530538	-12356.560651	-12356.553949	5.6842	171.5793	-1.696
					5.65 ^a	224.6 ^c	-3.981 ^a
	Type γ	-12356.473652	-12356.551856	-12356.548623	5.7363	135.4124	-1.672
RhCrAs	Type α	-16194.494862	-16194.534822	-16194.507464	5.8312	145.2174	-1.608
	Type β	-16194.494837	-16194.532635	-16194.507476	5.8294	144.7208	-1.550
					5.81 ^a	206.00 ^c	-1.644 ^a
	Type γ	-16194.502575	-16194.508025	-16194.506468	5.7363	135.4124	-1.558

^a [24], ^b [25], ^c [26]

Until now, there are no other experimental or theoretical results in the structure type α and only very few theoretical results have been reported for these compounds in the structure type β [24-26], which is not the most stable state, as shown in Figs. (1,2). However, this structure type β is closer to the structure type α than the structure type γ , as shown in Fig. 1 and Table 1. Our optimized lattice constants for our compounds show very good agreement with the recent available theoretical results [24-26] listed in Table 1. We believe that our calculated results are reliable and we propose a future experimental work to verify our calculated results. The highest calculated bulk moduli for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) in type α + FM configuration confirm the stability of this structure.

The formation energy E_f determines whether a compound can be experimentally synthesized or not. E_f is the change in energy when a material is formed from its constituent elements in their bulk states and can be calculated for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds as:

$$E_f^{RhCrZ} = E_{tot}^{RhCrZ} - (E_{Rh}^{Bulk} + E_{Cr}^{Bulk} + E_Z^{Bulk});$$

$$Z = \text{Si, Ge, P, As} \quad (1)$$

where E_{tot}^{RhCrZ} represents the first-principles calculated equilibrium total energy of the studied compounds per formula unit, E_{Rh}^{bulk} , E_{Cr}^{bulk} and E_Z^{bulk} are the equilibrium total energies per atom of the pure constituent elements Rh, Cr, Si, Ge, P and As in their individual stable bulk structures. In Table 1, we give the values of formation energy for all types of structures and all magnetic configurations. The negative sign of formation energy values for the four alloys reported in this study implies that they can be experimentally fabricated. Also, according to Table 1, the calculated E_f values confirm the structural stability of type α + FM structure for all RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds (high negative formation energy). Among them, RhCrSi is most easily synthesized because of its lowest formation energy. Based on this, all the further calculations on elastic, thermal, electronic, magnetic and thermoelectric properties of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) were performed on this structure only; i.e in the type α + FM structure.

Elastic Properties

To confirm the stability of the studied compounds, the elastic properties have been studied. Since RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds have cubic symmetry, we have calculated only three independent elastic parameters; C_{11} , C_{12} and C_{44} . The obtained elastic constant values for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds are given in Table 2. The bulk modulus values calculated from the theoretical values of the elastic constants $B = (1/3)(C_{11} + 2C_{12})$ is also listed in Table 2. The traditional mechanical stability conditions of the elastic constants in cubic crystal [27] are:

$$(C_{11} + 2C_{12}) > 0; \quad \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) > 0;$$

$$C_{11} > 0; C_{44} > 0; C_{12} < B < C_{11} > 0 \quad (2)$$

Thus, these compounds are elastically stable as satisfying these restrictions indicating that the α -type +FM structure is a mechanically stable phase. It may be noted that the value of B (bulk modulus) calculated from the elastic constants has nearly the same value as the one obtained from energy minimization. This gives a good estimate of the precision and accuracy of the elastic constants' calculations performed in this article of our compounds.

TABLE 2. Calculated elastic constants C_{ij} (in GPa), Calculated Voigt shear modulus G_V (in GPa), Reuss shear modulus G_R (in GPa), shear modulus G (in GPa), bulk modulus B (in GPa), Young's modulus Y (in GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A and B/G ratio for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds.

Compound	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G_V	G_R	G	B	Y	ν	A	B/G
<i>RhCrSi</i>	223.7255 247.32 ^b	168.951 165.46 ^b	123.7067 137.66 ^b	85.178	51.399	68.288 87.48	187.208	182.654 227.84 ^b	0.337 0.30 ^b	4,517 3.35 ^b	2.7414 2.20 ^b
<i>RhCrGe</i>	222.348 277.50 ^b	142.4235 125.14 ^b	123.2154 117.48 ^b	89.913	67.208	78.56 98.7 ^b	169.064	204.071 249.4 ^b	0.298 0.26 ^b	3.084 1.53 ^b	2.152 1.78 ^b
<i>RhCrP</i>	192.8669 261.08 ^c	166.2601 206.53 ^c	96.0693 108.85 ^c	62.962 108.50 ^c	27.538 49.50 ^c	45.25	175.128	124.985 35.50 ^c	0.381 0.38 ^c	7.221 3.99 ^c	3.87 2.38 ^c
<i>RhCrAs</i>	161.0483 249.82 ^c	121.2655 184.60 ^c	104.2189 115.80 ^c	70.487 82.00 ^c	38.66 57.00 ^c	54.573	134.526	144.217 187.00 ^c	0.321 0.34 ^c	5.24 3.50 ^c	2.465 2.90 ^c

^a [24], ^b [25], ^c [26].

From Table 2, it was observed that the C_{11} constant for the four half-Heusler compounds is larger than the C_{44} constant, which implies that the investigated compounds present a weaker resistance to pure shear deformation compared to the resistance to unidirectional compression. The elastic anisotropy parameter A plays an important role in engineering sciences to detect the micro-cracks in materials. The deviation from 1 shows the degree of elastic anisotropy possessed by a crystal. The obtained elastic constants are used to compute the anisotropy constant A [27], which is given by $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$. According to the values of A listed in Table 2, all our RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds show anisotropic behaviour and possess a low probability to develop micro-cracks or structural defects during their growing process. Also, we can clearly observe that the anisotropy decreases on insertion of the anion with large atomic size for each IV and V column, respectively. RhCrP is characterized by a strong anisotropy compared to the other three compounds. The main isotropic mechanical parameters; namely, bulk modulus B , shear

modulus G , Young's modulus Y and Poisson's ratio ν , which are the important elastic moduli for applications, are calculated from the elastic constants C_{ij} of the single crystal using the Voigt–Reuss–Hill approximation [28] by the following relations:

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + (C_{11} - C_{12})} \quad (4)$$

$$B_V = B_R = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (6)$$

The Young's modulus Y and Poisson's ratio ν were calculated, which are related to the bulk modulus B and the shear modulus G by the following equations:

$$Y = \frac{9BG}{(3B+G)} \quad (7)$$

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (8)$$

Our results on Young's modulus (Y), shear modulus (G) and Poisson's ratio (ν) of the four

compounds using GGA are listed in Table 2. Shear modulus (G) and Young modulus (Y) can be considered as stiffness indicators. Our calculations of G and Y show clearly that RhCrGe is stiffer than RhCrSi \rightarrow RhCrAs \rightarrow RhCrP.

Having acquired the necessary data, three parameters are used to estimate the ductile or brittle nature of these compounds. The Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$), Pugh's index of ductility (B/G) and Poisson's ratio (ν). Present values of Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$) for all our compounds RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) are positive; therefore, these compounds are ductile in nature. According to Pugh criterion [29], the critical value (B/G) which separates the ductile and brittle was found to be 1.75. As mentioned in Table 2, this ratio is greater than 1.75 for all our compounds RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As), which are classified as ductile materials. For brittle materials, the Poisson's ratio is less than 0.26; otherwise the material behaves in a ductile manner. The results displayed in Table 2 show that all our compounds RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) are also classified as ductile alloys. These different results are in overall agreement with the other theoretical results found for type β [25, 26] and reported in Table 2.

Thermal Properties

Study of thermal properties provides information about phase stability, melting point, strength and bonding nature, among other properties. We estimated that the Debye temperature θ_D performs a central role in determining thermal characteristics of materials as well as in the development and manufacturing of electronic devices. Also, Debye temperature is used to distinguish between high- and low-temperature regions in solids. As a rule of thumb, a higher θ_D implies a higher melting temperature and thermal conductivity. The

Debye temperature (θ_D) can be estimated from the average sound velocity, v_m , by the following classical relation [30]:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (9)$$

where h and k are the Plank's and Boltzmann's constants, respectively, n is the number of atoms per formula unit, N_A is the Avogadro's number, ρ is the density of the compound, M is the molecular mass per formula unit and v_m is the average wave velocity [30] which is given by:

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (10)$$

where v_l and v_t are the longitudinal and transverse elastic wave velocities, respectively, which are obtained from Navier's equations [30]:

$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (11)$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (12)$$

The melting temperature (T_{melt}) is calculated from C_{11} using the following expression [30]:

$$T_{melt} = \left[553K + \left(\frac{5.91K}{GPa} \right) C_{11} \right] \quad (13)$$

The calculated Debye temperature, longitudinal, transverse and average elastic wave velocities and melting temperature at zero pressure for the present compounds are given in Table 3. In light of these results, the Debye temperature and the melting temperature are directly related to elastic constants and decrease from RhCrSi to RhCrGe and from RhCrP to RhCrAs, respectively. To the best of our knowledge, there is no other theoretical and experimental data existent for comparison. Anyway, further experimental works are desirable.

TABLE 3. The calculated sound velocity longitudinal v_l (in m.s⁻¹), sound velocity transverse v_t (in m.s⁻¹), average sound velocity v_m (in m.s⁻¹), Debye temperature θ_D (in K) and melting temperature T_{melt} (in K) for RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds.

Compound	v_l	v_t	v_m	θ_D	T_{melt}
<i>RhCrSi</i>	6467.07	3203.73	3595.92	431.965	1875.2177
<i>RhCrGe</i>	5910.97	3166.17	3536.01	417.163	1867.0766
<i>RhCrP</i>	5921.09	2595.68	2930.73	351.324	1692.8433
<i>RhCrAs</i>	5189.29	2662.61	2982.24	348.578	1504.7954

Electronic Properties

The electronic band structure calculations are done to predict the electronic nature of RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) compounds. The majority and minority spins (spin-up and spin-down) band structure along the high symmetry direction of the first Brillouin zone are depicted in Fig. 3 (a-d) for RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs, respectively. As can be seen in Fig. 3, all RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) compounds have shown half-metallicity, because the spin-up (majority) band structure has metallic intersections at the Fermi level, indicating clearly strong metallic nature, whereas the spin-down (minority) band structure exhibits a semiconductor behavior. Fig. 3 shows that in minority spin channel, all four compounds have an indirect band gap E_g (Γ -X). The half-metallic gap E_{HM} is defined as the minimum energy required to flip a minority-spin electron from the valance band maximum to the majority-spin Fermi level, as listed in Table 4. The calculated band gap values for the investigated compounds are listed in Table 4, along with the other previous theoretical calculations. The half-metallic gap E_{HM} is strongly influenced by group IV elements (Si,Ge) and group V ones (P,As) and decrease from RhCrSi to RhCrGe and from RhCrP to RhCrAs, respectively. It is clearly seen that the calculated indirect band gaps (Γ -X) are slightly larger than those obtained by M. Jianhua et al. [24] and are usually closes than those obtained by N. Mehmood et al. [25] and R. Ahmad et al. [26]. Unfortunately, so far, no experimental measurements for band gap E_g and no experimental or theoretical data for the half-metallic gap E_{HM} for the investigated compounds have been carried out to compare with. Our total magnetic moment per formula unit values calculated are found to be integer values (see Table 4); $1.00\mu_B$ and $2.00\mu_B$ for RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) and RhCrZ ($Z = \text{P, As}$), respectively, and obey the Slater-Pauling behavior of HM ferromagnets [31], $M_{tot} = (Z_{tot} - 18)$; here, M_{tot} and Z_{tot} are the total magnetic moment and the number of total valence electrons. Z_{tot} is 19 and 20 for RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge}$) and RhCrZ ($Z = \text{P, As}$), respectively. In order to analyze the magnetic configurations of the half-metallic half-Heusler compounds, we also list in Table 4 the local magnetic moments at Rh, Cr and Z ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) sites.

As seen in Table 4, for all four half-metal compounds, the main contribution to the total magnetic moment is due to the relatively large moment on the Cr sub-lattice with much smaller antiferromagnetically aligned moments on the Rh sub-lattice. The increase in atomic number of Z elements causes weak hybridization, yielding the enhancement of the local magnetic moment at the Cr site. The small moments on Rh are due to the difficulty in magnetically polarizing Rh atoms and the magnetic moment on the Z ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) atoms are quite small. A small amount of magnetic moment is found in the interstitial region too. To explain the magnetic properties in these compounds, we calculate the spin-polarized total densities of states (spin-TDOS) and partial density of states (spin-PDOS) of the RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) compounds at their optimized lattice constant presented in Fig. 4 and Fig. 5. As it can be seen, the general structure total TDOS is similar in shape for our compounds. At the first glance, it can easily be visualized that total DOS is mainly contributed by the 3d states of Cr and 4d states of Rh, while p state of Z ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) near the E_F makes no significant contribution to the total DOS. For example, in RhCrGe compound, the large exchange splitting of the Cr-3d states leads to a large magnetic moment of $1.251\mu_B$ at the Cr site. The exchange splitting of the Rh-4d states is relatively small and induces a magnetic moment of $-0.163\mu_B$. The DOS of Ge atom is almost symmetrical, yielding a very small magnetic moment of $-0.075\mu_B$.

The total DOS (spin-TDOS) of the RhCrZ ($Z = \text{Si, Ge, P, As}$) compound has a gap in the minority spin states at the Fermi level. The origin of the band gap may be attributed to the strong hybridization between the Cr-3d and Rh-4d electrons. In addition, since the total DOS of our compounds is generally similar in shape, we can conclude that the Z element is not responsible for the band gap. However, the substitutions of Z element result in a shift in the Fermi levels. On the other hand, the reason of the absence of a semiconducting gap in the majority spin is due to the dominance of the Cr-3d and Rh-4d electrons with little contribution of Z-p around the E_F for all the RhCrZ materials.

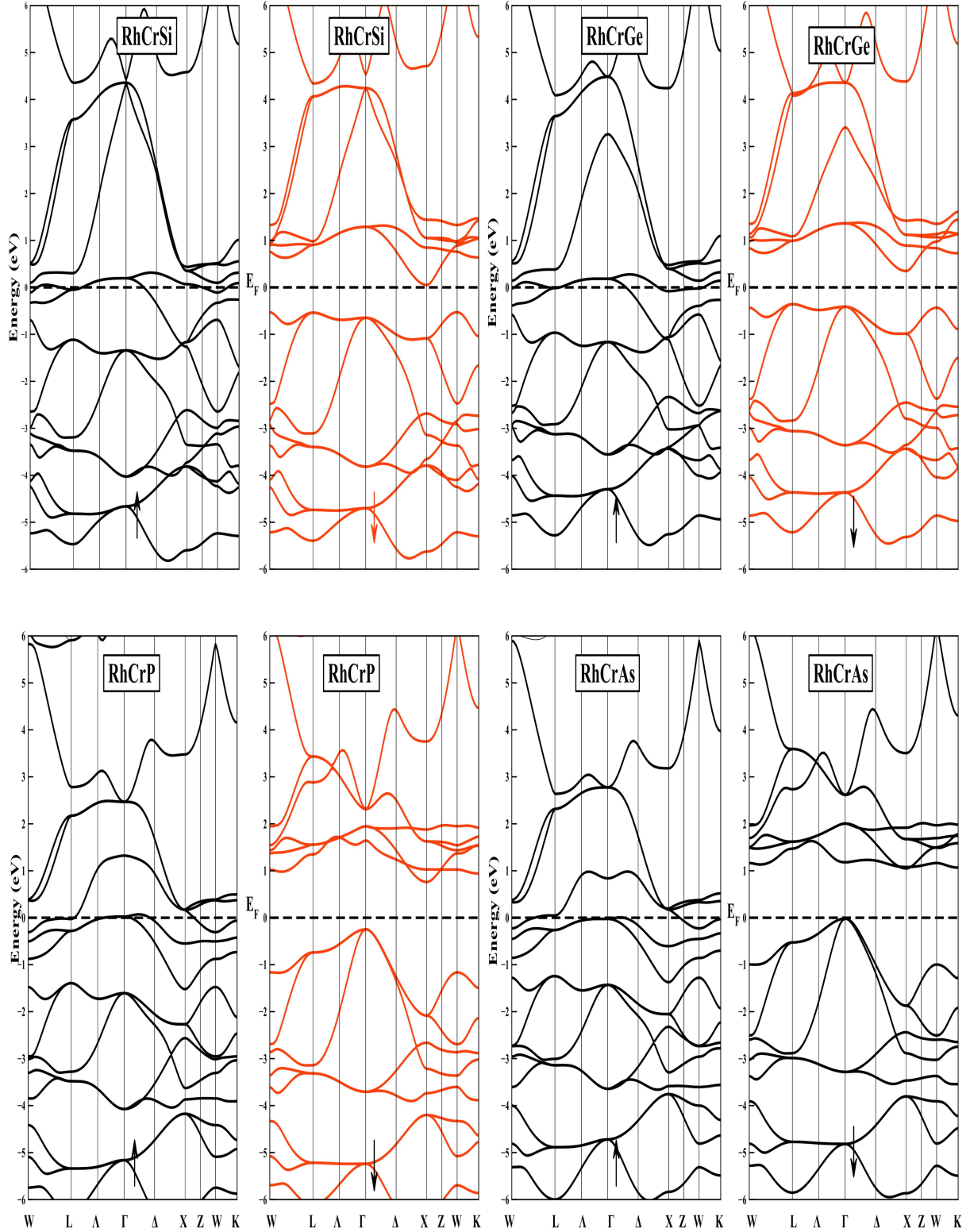


FIG. 3. Spin polarized band structure for the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds at their equilibrium lattice constants.

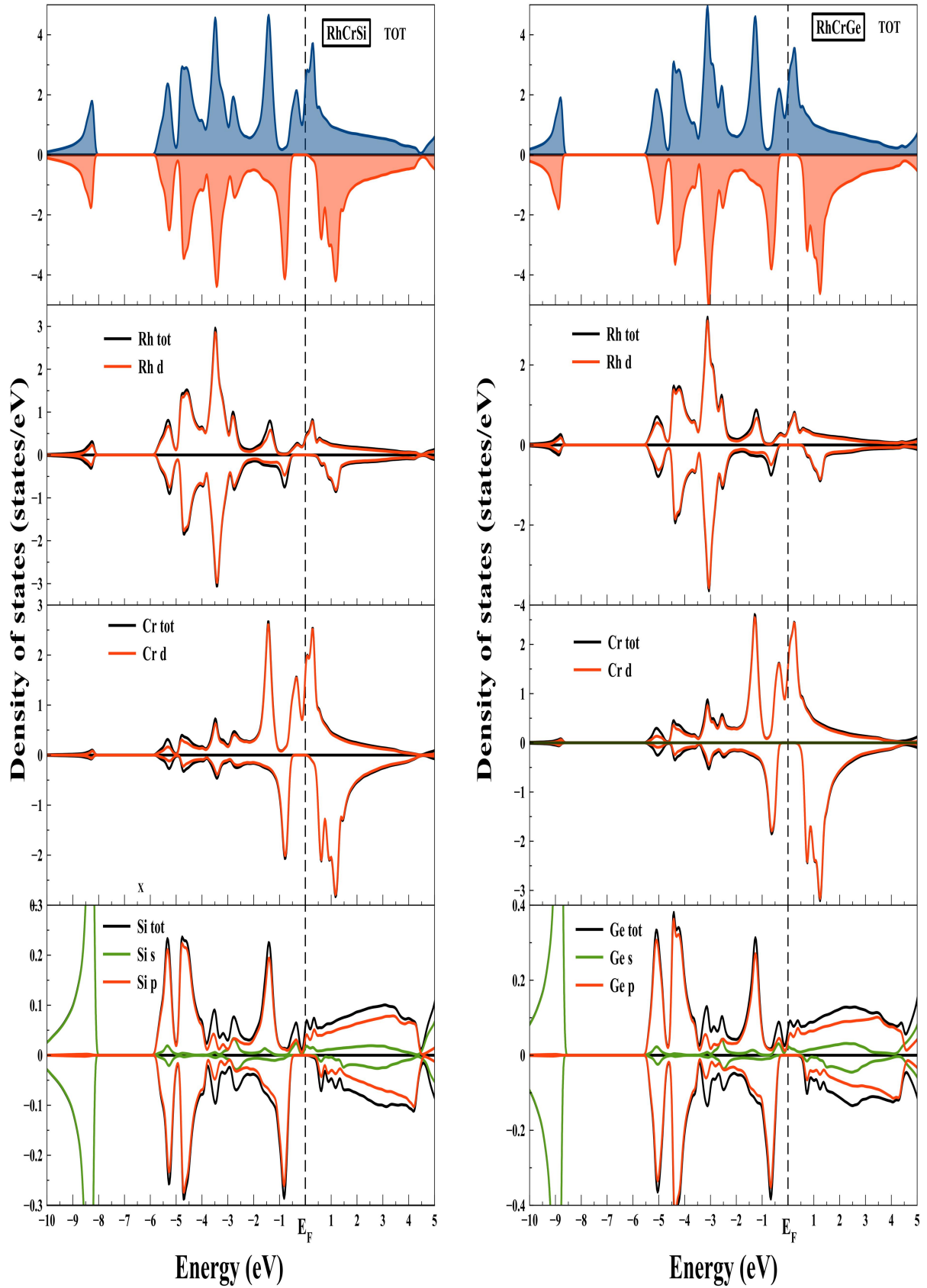


FIG. 4. Spin-polarized total and partial densities of states (DOS and P-DOS) of RhCrZ (Z= Si, Ge).

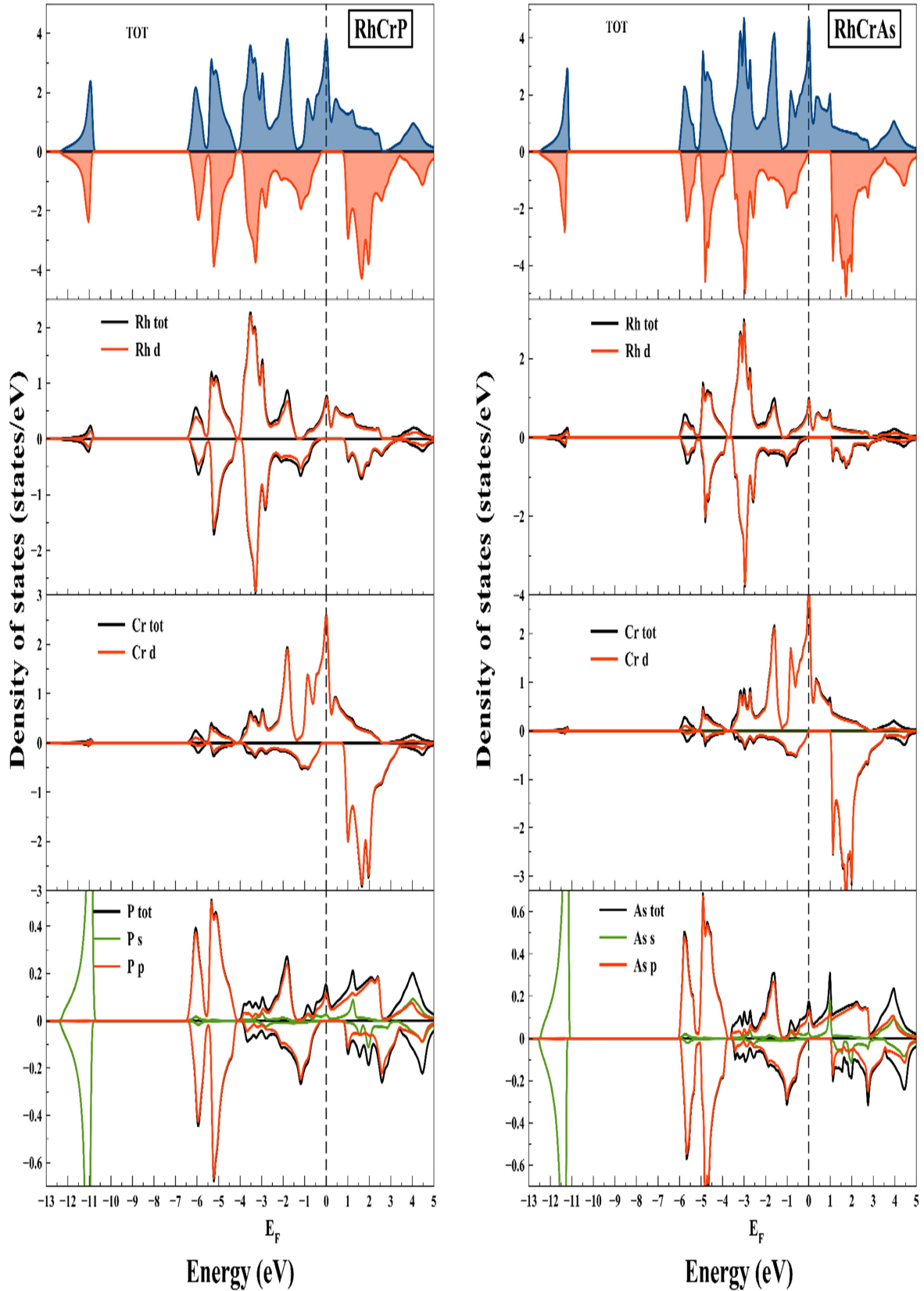


FIG. 5. Spin-polarized total and partial densities of states (DOS and P-DOS) of RhCrZ (Z= P, As).

TABLE 4. The semiconducting gap E_g^{I-X} (in eV), the half-metallic gap E_{HM} (in eV), total magnetic moment μ_{tot} (in μ_B), magnetic moment per atom (Rh, Cr, Si, Ge, P, As), magnetic moment in the interstitial region μ_{int} and Curie temperature T_c (in K) in compounds RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As).

Compound	E_g	E_{HM}	μ_{tot}	μ_{Rh}	μ_{Cr}	μ_Z	μ_{int}	T_c (°K)
<i>RhCrSi</i>	0.95		1	-0.113	1.182	-0.051	-0.018	951.163
	0.57 ^a	0.37	1 ^a	-0.148 ^a	1.23 ^a	-0.093 ^a		
	0.26 ^b		0.94 ^b	-0.22 ^b	1.28 ^b	-0.05 ^b	-0.06	
<i>RhCrGe</i>	0.71		1	-0.163	1.251	-0.075	-0.013	1261
	0.67 ^a	0.35	1 ^a	-0.191 ^a	1.293 ^a	-0.098 ^a		
	0.82 ^b		0.97 ^b	-0.11 ^b	1.17 ^b	-0.05 ^b	-0.03	
<i>RhCrP</i>	1.01		2	-0.204	2.214	-0.085	0.075	81.436
	0.91 ^a	0.25	2 ^a	-0.234 ^a	2.297 ^a	-0.121 ^a		
	1.49 ^c		2 ^c	-0.13 ^c	2.13 ^c	-0.07 ^c	0.08 ^c	
<i>RhCrAs</i>	1.06		2	-0.249	2.299	-0.111	0.061	296.4
	0.95 ^a	0.02	2 ^a	-0.291 ^a	2.384 ^a	-0.135 ^a		
	1.07 ^c		2 ^c	-0.15 ^c	2.35 ^c	-0.04 ^c	0.06 ^c	

^a [24], ^b [25], ^c [26]

Because half-metallic materials are usually prepared as thin films for spintronic applications, where the lattice constant of the half-metallic material strongly depends on the substrate lattice parameter and correspondingly the half-metallicity may be destroyed. The effect of the change of lattice constant (uniform strain) on the electronic and magnetic properties was preformed to test the robustness of the half-metallic properties in RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) alloys. The half-metallicity represented by the variations of the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) in the spin-down direction as a function of lattice constant is exhibited in Fig.6(a). From Fig. 6(a), we can see that the RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs Heusler alloys will maintain their half-metallic nature with the lattice constants in the wide range of 5.483 – 6.06 Å, 5.56 – 6.07 Å, 5.37 – 5.85 Å and 5.32 – 5.85 Å corresponding to -3.37% – 6.8%, -3.77% – 5.06%, -5.56% – 5.69% and -8.77% – 0.37%, respectively. As it can be seen, the half-metallicity of RhCrGe and RhCrP is more robust against lattice constant change than that of RhCrSi and RhCrAs equilibrium lattice constant. On the other hand, in the RhCrAs (RhCrSi) compounds, although their half-metallic gap E_{HM} is small, the half-metallicity is found to be more robust with respect to the lattice compression (expansion) and is maintained up to the lattice constant contraction of 8.77% (expansion of +6.8%), compared with both other compounds RhCrGe and RhCrP.

Compared to the uniform strain, the tetragonal distortion (in-plane strain) is more practical in potential spintronic applications. In fact, in the growth of thin films, the tetragonal distortion with fixed volume is most likely to occur and is one of the most undesired troubles for the growing process. To study the effect of a tetragonal distortion with the c/a ratio, the variations of valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) as a function of the c/a ratio for the RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds are shown in Fig. 6(b). We keep the unit-cell volume the same as the equilibrium bulk volume ($a \times a \times a = a^3$). It can be seen that the half-metallic character appears to exhibit a low sensitivity to a tetragonal distortion of lattice structure mainly for both RhCrGe and RhCrP compounds. In detail, the RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs compounds can maintain their half-metallicity when the c/a ratio changes within the range 0.893 - 1.156, 0.85 - 1.19, 0.83 - 1.26 and 0.99 - 1.03, respectively. The CBM, VBM and band gap of minority spin channel are approximately maximum at the equilibrium lattice constant and the absolute values of them decrease monotonically with both positive and negative tetragonal strain.

Since the equilibrium lattice constants of RhCrSi (5.6742 Å), RhCrP (5.686 Å), RhCrGe (5.7776 Å) and RhCrAs (5.8312 Å) compounds are close to those of zinc blende semiconductors, such as GaAs (5.65 Å) and CdS (5.818 Å) [32], it is suggested to grow new HM Heusler alloys in the form of thin films on suitable substrates to get new candidates for spintronic applications.

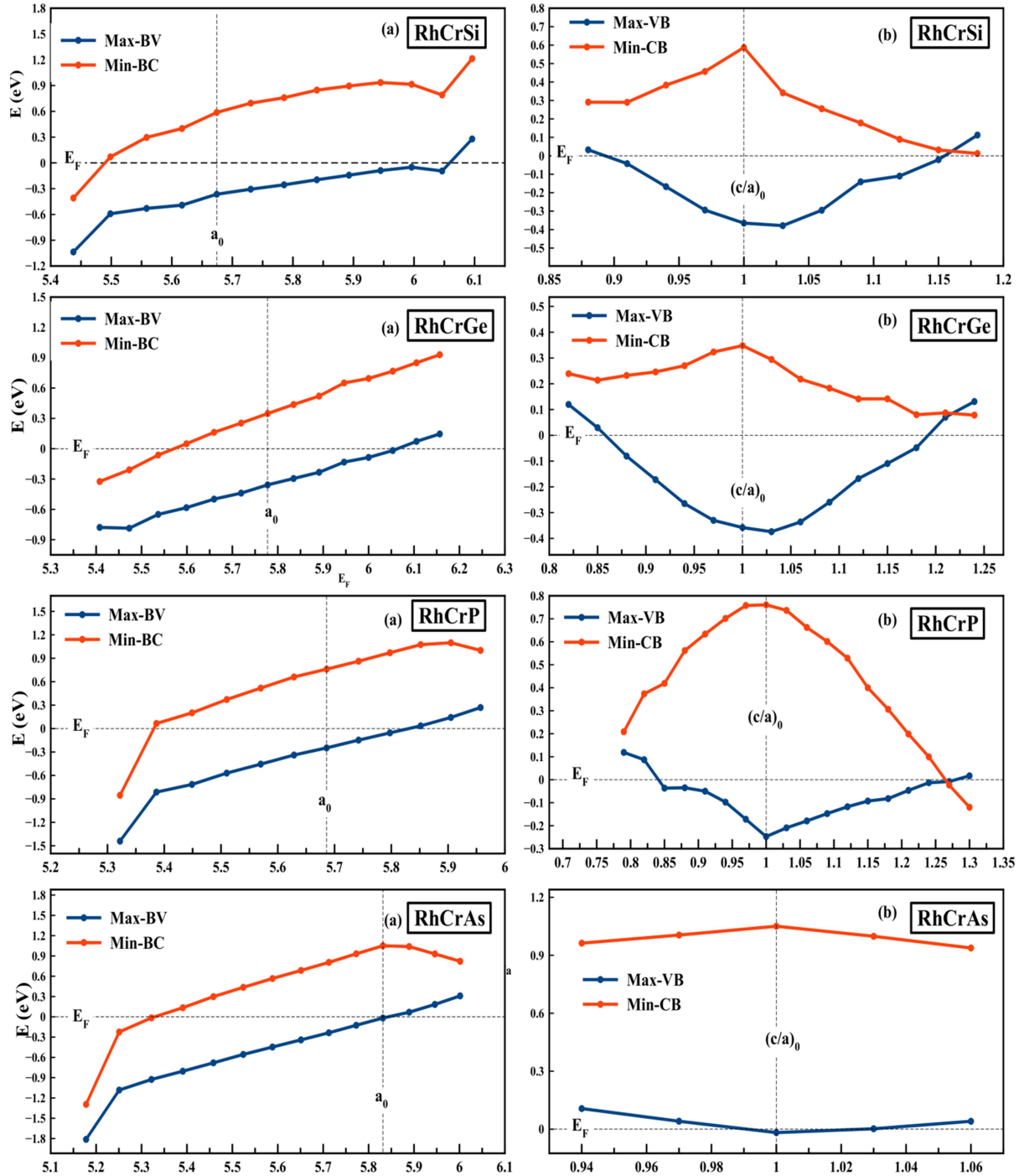


FIG. 6. Dependence of the HM state on the lattice constant (uniform strain) (a) at the c/a ratio (tetragonal distortion) (b) of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) compounds. The blue lines correspond to the valence band maxima and the red lines correspond to the conduction band minima in the minority spin states (spin-down states).

The Curie temperature is another important aspect of application for spintronic materials. Using the mean field approximation (MFA) [33], the Curie temperature (T_C) can be calculated as:

$$T_C = \frac{2\Delta E}{3k_B} \quad (14)$$

where ΔE is the total energy difference between the antiferromagnetic and ferromagnetic states

($\Delta E = E_{AFM} - E_{FM}$) and k_B is the Boltzmann constant. The results are given in Table 4. The Curie temperature has been calculated to be 81.436 K, 296.4 K, 951.163 K and 1261 K for RhCrP, RhCrAs, RhCrSi and RhCrGe, respectively. The Curie temperature T_C is strongly influenced by group IV elements (Si,Ge) and group V ones (P,As) and increases

from RhCrSi to RhCrGe and from RhCrP to RhCrAs compounds, respectively. Among the four studied compounds, RhCrSi and RhCrGe seem to be the most suitable for applications, since they show the largest T_C . The Curie temperature of the half-metallic Mn_2VAl compound, estimated by using the mean field approximation, is 638 K and its value is in good agreement with the experimental value of the Curie temperature of 760 K [33].

Thermoelectric Properties

Thermoelectric (TE) materials transform the waste heat energy into usable electric energy, thereby offering a possible solution to the present-day energy crisis. This category of materials is currently being investigated at faster rates than other technologically important materials because of their ecofriendly and efficient energy management [34]. The thermoelectric properties of RhCrX ($X = Si, Ge, P, As$) compounds are calculated by the BoltzTrap code [35], which is related to the semiclassical Boltzmann theory and rigid band approach. In this study, we calculated the electrical conductivity σ , thermal conductivity κ , Seebeck coefficient S , thermopower factor PF and figure of merit ZT and the results are plotted in Fig. 7 and Fig. 8. An efficient thermoelectric material is required to have high electrical conductivity, a low thermal conductivity and a large Seebeck coefficient. To our information, the thermoelectric efficiency for the considered compounds has not been surveyed till now. The combined results of both spin channels to estimate overall thermal conductivity κ , electrical conductivity σ , Seebeck coefficient S , power factor PF and figure of merit ZT , can be expressed [36] respectively by:

$$\sigma = \sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow) \quad (15)$$

$$\kappa = \kappa(\uparrow) + \kappa(\downarrow) \quad (16)$$

$$S = [S(\uparrow) \cdot \sigma(\uparrow) + S(\downarrow) \cdot \sigma(\downarrow)] / [\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)] \quad (17)$$

$$PF = S^2 \sigma = S(\uparrow)^2 \cdot \sigma(\uparrow) + S(\downarrow)^2 \cdot \sigma(\downarrow) \quad (18)$$

$$ZT = T \cdot S^2 \cdot \sigma / \kappa \quad (19)$$

The variation of the electrical conductivity σ as a function of temperature is plotted in Fig. 7(a). We see that the electrical conductivity increases mostly linearly with temperature for all compounds. This could be justified by the fact that increasing temperature enhances thermal energy of the electrons to freely form a high-conducting state.

Fig. 7(b) displays the temperature dependence of thermal conductivity κ . The κ plots follow a similar trend as those of electrical conductivity σ . The κ value increases gradually from nearly zero for all four materials in the range of temperature between 100K and 600K. Beyond these temperatures, there is almost a linear increase in the range studied. The rise of thermal conductivity with increasing temperature is mainly due to the higher charge carrier concentration. Note in passing that the nearly indistinguishable plots (Fig. 7(a,b)) suggest that RhCrP and RhCrAs should have approximately the same band gaps (1.01 and 1.06 eV, respectively). We also computed the total Seebeck coefficient S variation calculated by two-current model [36] to designate its nature as shown in Fig. 8 (a,b). As one can see, the Seebeck coefficient of both RhCrSi and RhCrGe Heusler compounds is negative for the entire temperature range and negative in both RhCrP and RhCrAs Heusler compounds. The negative sign of S explains that electrons are the dominant charge carriers and the positive sign of S explains that the holes are dominant charge carriers. Therefore, the RhCrSi and RhCrGe compounds are n -type materials and the RhCrP and RhCrAs compounds are p -type materials. The power factor (PF) was evaluated in order to determine the performance of RhCrX ($X = Si, Ge, P, As$) compounds as thermoelectric materials, where a large PF denotes that large voltages and currents are generated. The PF is shown as a function of temperature in Fig. 8(c), which clearly demonstrates that PF increases gradually with temperature, suggesting its potential stand for commercial thermoelectric applications. Finally, the calculated transport coefficients are now used to estimate the thermoelectric efficiency through the figure of merit ZT measurement. The materials are considered as good elements for thermoelectric devices if their ZT is about or greater than unity [37].

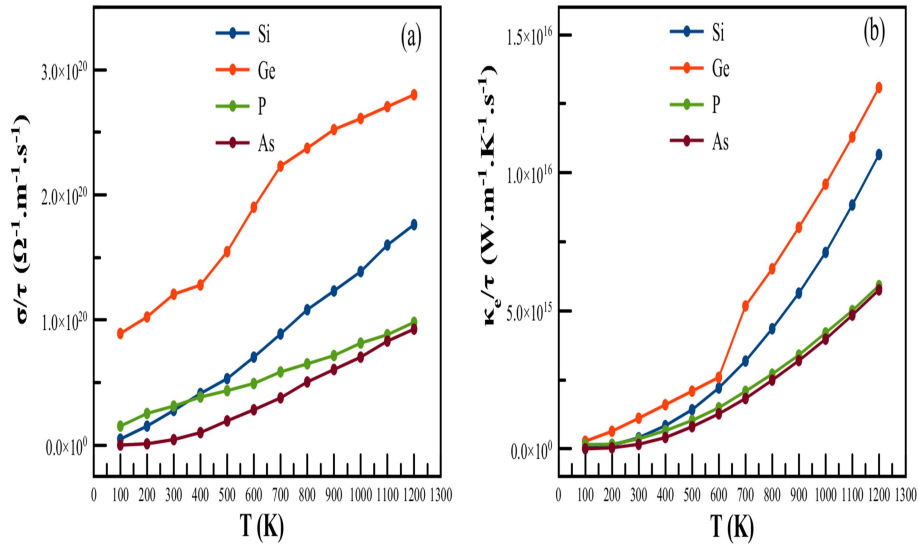


FIG. 7. Calculated transport coefficients of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) (a) electrical conductivity σ/τ and (b) electronic thermal conductivity κ_e/τ (where τ is the relaxation time) as a function of temperature.

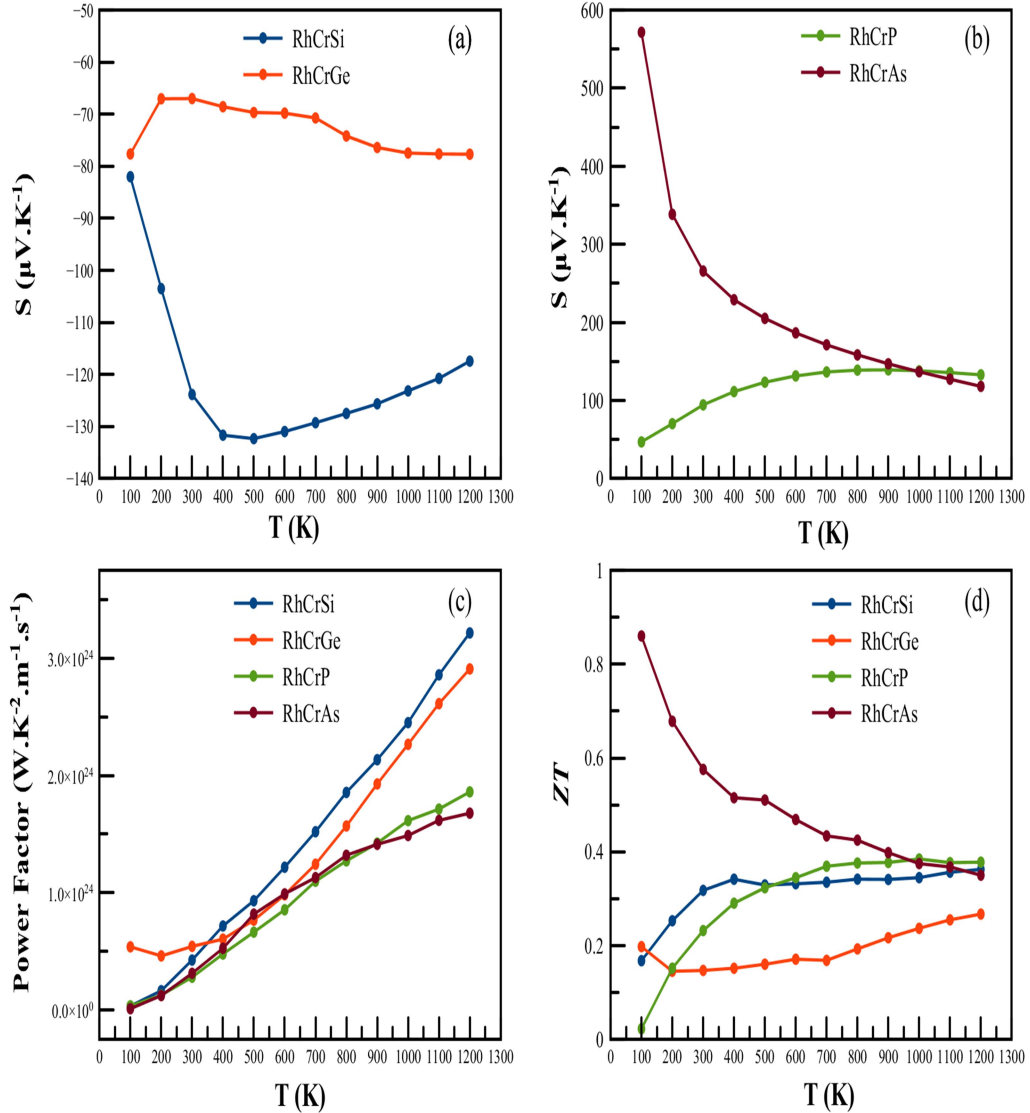


FIG. 8. Calculated transport coefficients of RhCrZ (Z= Si, Ge, P, As) (a,b) Seebeck coefficient (S), (c) power factor (PF) and (d) figure of merit (ZT), as a function of temperature.

The variation of ZT is shown in Fig. 8(d), which shows a linearly increasing trend with temperature in the three RhCrSi, RhCrGe and RhCrP compounds and a decrease in the RhCrAs compound. The highest value of 0.86 is reached for RhCrAs at 100K, where the Seebeck coefficient reaches its maximum (Fig. 8(a)). This value is the same compared to that of thermoelectric materials, such as Sb_2Te_3 ($ZT \sim 0.9$) found at $\sim 273K$ [38] and zintl compounds Ba_3AlAs_3 ($ZT = 0.74$) and Sr_3AlAs_3 ($ZT = 0.85$) found at 100K and 150K, respectively [39]. In return, the value for RhCrP at 100K is smaller due to the lower Seebeck coefficient at the same temperature. At room temperature, the computed thermoelectric efficiency of RhCrAs ($ZT = 0.568$) is nearly greater than the range of the few half-Heusler alloys studied experimentally as 0.45 [40, 41] and may trigger its stand as potential candidate for a thermoelectric material.

Although the observed ZT values are small for the three RhCrSi, RhCrGe and RhCrP compounds compared to available thermoelectric materials, the thermoelectric performance of the present materials could be improved by doping with suitable sp -elements or miniaturizing the size; i.e., shifting to nano-dimensions [42,43]. Therefore, the present materials are likely to find their application as high temperature thermoelectric materials. The values of electrical conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient at room temperature are summarized in Table 5. Based on these types of results, RhCrAs can be considered to be probably the most noticeable material for thermoelectric applications. Unfortunately, a comparison of our results is not achieved due to lack of any experimental data regarding these materials. Exactness and contrast are not possible, but these calculations may act as reference data and expand the valuable information to forthcoming theoretical or experimental investigations.

Table 5. Values of electrical conductivity σ (in $10^{19} \Omega^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$), thermal conductivity κ (in $10^{14} W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$), Seebeck coefficient S (in $\mu V \cdot K^{-1}$), power factor (PF) (in $10^{23} W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2} \cdot s^{-1}$) and figure of merit ZT at 300 K for RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$) compounds.

Compound	σ	κ	S	PF	ZT
<i>RhCrSi</i>	2,770	4,016	-123,850	4,249	0,317
<i>RhCrGe</i>	12,060	11,082	-67,001	5,414	0,146
<i>RhCrP</i>	3,120	3,603	94,418	2,782	0,232
<i>RhCrAs</i>	0,441	1,623	265,738	3,115	0,575

Conclusion

In conclusion, the electronic structure, magnetic and thermoelectric properties of the half-Heusler alloys RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$) have been calculated using the first-principles full-potential linearized augmented plane waves (FP-LAPW+lo) method within the generalized gradient approximation (GGA). In all compounds, the stable type $\alpha + FM$ configuration structure was energetically more favorable than type β and type γ structures. Elastic properties show that all our compounds have good mechanical strength and good thermal stability with ductile nature, especially if they are used in a thermoelectric generator. At the equilibrium lattice constant, our GGA calculations have shown that RhCrZ ($Z = Si, Ge, P, As$) are half-metallic ferromagnets (HMFs) with a half-metallic gap E_{HM} of 0.37, 0.35, 0.25 and 0.02 eV for RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs, respectively. The total spin magnetic

moment per formula unit in μ_B follows the rule $\mu_{tot} = Z_t - 18$. The half-metallicity is found to be robust with respect to the lattice compression and is maintained up to the lattice-constant contraction of -3.37%, -3.77%, -5.56% and -8.77% for RhCrSi, RhCrGe, RhCrP and RhCrAs, respectively. Further, the transport properties of the materials reveal some fruitful results. These materials exhibit high values of Seebeck coefficient and power factor with room temperature values. The computed figure of merit showed an extensive variety of temperatures demonstrating that HH RhCrAs exhibits a preferred thermoelectric conduct over other HH RhCrSi, RhCrGe and RhCrP materials. Since these materials offer high spin-polarization, robust half-metallicity and high Seebeck coefficient, this makes them credible applicants for spintronic and thermoelectric applications. To the best of our knowledge, most of the investigated properties are reported for the

first time and provide a reference for future experimental work.

Research (MESRS) and the Directory General of Scientific Research and Technological Development (DGRST).

Acknowledgments

This work has been supported by the PRFU project (N° B00L02UN220120190013) of the Ministry of Higher Education and Scientific

References

- [1] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B. and Felser, C., *Semicond. Sci. Technol.*, 27 (2012) 06300.
- [2] Akasaka, M., Iida, T., Matsumoto, A., Yamanaka, K., Takanashi, Y., Imai, T. and Hamada, N., *J. Appl. Phys.*, 104 (2008) 013703.
- [3] Downie, R.A., Barczak, S.A., Smith, R.I. and Bos, J.W.G., *J. Mater. Chem. A.*, 2 (2014) 6107.
- [4] deGroot, R.A., Mueller, F.M., van Engen, P.G. and Buschow, K.H.J., *Phys. Rev. Lett.*, 20 (1983) 2024.
- [5] Lv, S., Li, H., Han, D., Wu, F., Liu, X. and Meng, J., *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 416.
- [6] Saeed, Y., Nazir, S., Shaukat, A. and Reshak, A.H., *J. Magn. Magn. Mater.*, 322 (2011) 3214.
- [7] Galanakis, I. and Mavropoulos, P., *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 104417.
- [8] Kandpal, H.C., Fecher, G.H. and Felser, C.J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40 (2007) 1507.
- [9] Chen, J., Gao, G.Y., Yao, K.L. and Song, M.H., *J. of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 10172.
- [10] Zhang, L., Cheng, Z. X., Wang, X. T., Khenata, R. and H. Rozale, *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31 (2018) 189.
- [11] Galanakis, I., Dederichs, P. H. and Papanikolaou, N., *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 134428.
- [12] Youn, S. J. and Min, B. I., *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 10436.
- [13] Kervan, S. and Kervan, N., *Intermetallics*, 19 (2011) 1642.
- [14] Fang, T., Zheng, S., Zhou, T., Yana, L. and Zhang, P., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 4411.
- [15] Bhat, T.M. and Gupta, D.C., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 119 (2018) 281.
- [16] Wei, J. and Wang, G., *Journal of Alloys and Compounds*, 757 (2018) 118e123.
- [17] Qiu, P., Yang, J., Huang, X., Chen, X. and Chen, L., *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 152105.
- [18] Hohenberg, P. and Kohn, W., *Phys. Rev. B*, 136 (1964) 864.
- [19] Wimmer, E., Krakauer, H., Weinert, M. and Freeman, A.J., *Phys. Rev. B*, 24 (1981) 864.
- [20] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D. and Luitz, J., *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Technische Universität Wien, 2001).
- [21] Perdew, J.P., Burke, S. and Ernzerhof, M., *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3865.
- [22] Graf, T., Felser, C. and Parkin, S.S.P., *Progress Solid State Chem.*, 39 (2011) 1.
- [23] Murnaghan, F.D., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30 (1944) 244.
- [24] Ma, J., Hegde, V.I., Munira, K., Xie, Y., Keshavarz, S., Mildebrath, D.T., Wolverton, C., Ghosh, A.W. and Butler, W. H., *Phys. Rev. B*, 95 (2017) 024411.
- [25] Ahmad, R. and Mehmood, N., *J. Supercond. Nov. Magn.*, 31 (2017) 2637.
- [26] Mehmood, N., Ahmad, R. and Murtaza, G., *J. Supercond. Nov. Magn.*, 30 (2017) 2481.
- [27] Sinko, G.V. and Smirnov, N.A., *J. Phys. Condens. Matter*, 14 (2002) 6989.

- [28] Hill, R., Proc. Phys. Soc. Lond., 65 (1953) 909.
- [29] Pugh, S.F., Philos. Mag., 45 (1954) 823.
- [30] Fine, M.E., Brown, M.D. and Marcus, H.L., Scr. Metall, 18 (1984) 951.
- [31] Galanakis, I., Mavropoulos, P. and Dederichs, P.H., J. Phys. D. Appl. Phys., 39 (2006) 765.
- [32] Sato, K., Dederichs, P.H., Yoshida, H.K. and Kudrnovsky, J., J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004) S5491.
- [33] Şasioğlu, E., Sandratskii, L.M. and Bruno, P., J. Phys.: Condens. Matter, 17 (2005) 995.
- [34] Khandy, S.A. and Gupta, D.C., J. Magn. Mater., 441 (2017) 166.
- [35] Madsen, G.K.H. and Singh, D.J., Phys. Commun., 175 (2006) 67.
- [36] Xiang, H.J. and Singh, D.J., Phys. Rev. B, 76 (2007) 195111.
- [37] Takeuchi, T., Mater. Trans., 50 (2009) 2359.
- [38] G. J. Snyder and E.S. Toberer, Nature Materials, 7, 105, (2008).
- [39] Bekhti-Siad, A., Bettine, K., Rai, D. P., Al-Dourid, Y., Wang, X., Khenata, R., Bouhemadou, A. and Voon, C.H., Chinese J. Physics, 56 (2018) 870.
- [40] Hsu, C.C., Liu, Y.N. and Ma, H.K., J. of Alloys and Compounds, 597 (2014) 217.
- [41] Wang, D., Wang, G. and Li, W., J. of Alloys and Compounds, 692 (2017) 599.
- [42] Khandy, S.A. and Gupta, D.C., J. Magn. Mater., 441 (2017), 166.
- [43] Geng, H. and Zhang, H., J. Appl. Phys., 116 (2014) 033708.