

N° D'ORDRE

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE

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

UNIVERSITE DJILLALI LIABES  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES SIDI BEL ABBES



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

**Mr. GHERIBALLAH Slimane**

*Intitulée*

*Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des matériaux Heusler quaternaires RbCaCZ (Z=P, As, Sb)*

Soutenue le : / 07/ 2021 devant le Jury:

Président du Jury	ROZALE Habib	Pr. Université de Sidi Bel Abbès
Examinatrice	RIANE Houaria	Dr. Université de Mascara
Examineur	KHACHAI Houari	Pr. Université de Sidi Bel Abbès
Examineur	CHAHED Abbès	Pr. Université de Sidi Bel Abbès
Directeur de Thèse	MESRI Dalila	Pr. Université de Sidi Bel Abbès
Co-Directeur de Thèse	BENHELAL Omar	Pr. Université de Sidi Bel Abbès

Année Universitaire : 2020 - 2021

# Dédicace

---

*Je dédie ce modeste travail à :*  
*Mes chers parents.*  
*Mes frères et à Mes sœurs.*  
*Mes amis et Collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.*

---

# 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 des *Professeurs MESRI Dalila* et *BENHELAL Omar* 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 initié aux joies de la recherche scientifique.

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

Monsieur *le Professeur ROZALE Habib* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes

Monsieur *le Professeur CHAHED Abbes* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes

Madame *la Maître conférencière RIANE Houaria*, de l'Université de Mascara

Monsieur *le Professeur KHACHAI Houari* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes

Madame *la Professeure MESRI Dalila* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes

Monsieur *le Professeur BENHELAL Omar* de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes

---

# Résumé

---

## Résumé

Les calculs ab initio basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total auto-cohérentes (FP-LAPW) ont été effectués pour explorer les structures électroniques, les propriétés magnétiques et thermoélectriques des alliages quaternaires RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) à structure de Heusler quaternaire. Les résultats ont montré que FM-Y3 est l'arrangement atomique le plus favorable. Tous les composés se révèlent être des matériaux ferromagnétiques semi-métalliques avec un moment magnétique entier de  $2,00 \mu\text{B}$ , qui dérive principalement de la forte polarisation de spin de  $p$  canaux de C hybrides avec des éléments Z. Les bandes interdites minoritaires (semi-métalliques) prédites étaient de 1,86 (0,87), 1,72 (0,78) et 1,78 (0,71) eV pour  $Z = \text{P, As}$  et  $\text{Sb}$ , respectivement. Les propriétés thermoélectriques des matériaux RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) sont en outre calculées sur une grande variété de températures et on découvre que tous les composés présentent un facteur de mérite plus élevé. Les structures semi-métalliques de ces composés avec de grandes bandes interdites et des coefficients Seebeck adéquats signifient qu'ils conviennent pour une utilisation dans des applications de dispositifs spintroniques et thermoélectriques.

---

# Summary

---

## *Summary*

The ab initio calculations based on the density functional theory (DFT) using the self-consistent full potential linearized augmented plane wave (FPLAPW) method were performed to explore the electronic structures, magnetic and thermoelectric properties of quaternary alloys RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) with quaternary Heusler structure. Results showed that FM-Y3 is the most favorable atomic arrangement. All the compounds are found to be half-metallic ferromagnetic materials with an integer magnetic moment of  $2.00 \mu_B$ , which predominantly derives from the strong spin polarization of  $p$  channels of C hybridized with Z elements. The predicted minority (half-metallic) band gaps were found to be 1.86 (0.87), 1.72 (0.78), and 1.78 (0.71) eV for  $Z = \text{P, As, and Sb}$ , respectively. Thermoelectric properties of the RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) materials are additionally computed over an extensive variety of temperature and it is discovered that all compounds demonstrates higher figure of merit. The half-metallic structures of these compounds with large band gaps and adequate Seebeck coefficients mean that they are suitable for use in spintronic and thermoelectric device applications.

---

# ملخص

---

## ملخص

بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT، تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المغناطيسية و الكهروحرارية لمركبات هيسلر الرباعية RbCaCZ (Z = P, As, Sb). أجريت الحسابات على طريقة الأمواج المستوية الخطية FP – LAW 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 3 + فيرومغناطيسية. كما بينت الحسابات أن جميع المركبات المدروسة على أنها مواد فيرومغناطيسية نصف معدنية ذات عزم مغناطيسي صحيح  $2\mu$ . دراسة الخصائص الكهروحرارية أثبتت أن هذه المركبات تمتلك خصائص حرارية عالية مما يعني أنها مناسبة في تطبيقات الأجهزة الكهروحرارية.

## Sommaire

Dédicace .....	I
Remerciements .....	II
Résumé .....	III
Summary .....	IV
ملخص .....	V
Sommaire.....	VI
Liste des figures.....	VII
Liste des tableaux .....	VIII
*****	
<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
Références de l'introduction generale .....	4
*****	
<b>CHAPITRE I : Generalites Sur Les Alliages Heusler .....</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction .....	5
I.2 Nomenclature des alliages Heusler.....	6
I.2.1 Aliage semi-Heusler : .....	6
I.2.2 Aliage Heusler .....	7
I.3 Structure cristalline .....	7
I.4 les proprietés structurales et les phénomènes ordres-désordres .....	11
I.5 Le magnétisme et alliages Heusler .....	13
I.5.1 Le ferromagétisme semi-métallique.....	15
I.5.2 La règle Slater-Pauling.....	16
I.5.3 La relation entre le désordre et la polarisation de spin.....	22
I.6. Les composes Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques .....	24
I.7. Les alliages Heusler et la thermoelectrisite.....	26
I.8. Conclusion .....	28
References du Chapitre I.....	29
*****	
<b>CHAPITRE II : Méthodes de Calcul.....</b>	<b>33</b>
II.1 Theories de la densité fonctionnelle (DFT).....	33
II.1.1 Introduction.....	33
II.1.2 Equation de Shrödinger .....	33
II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer .....	35
II.1.4. Approximation Hartree (Des Electrons Libres) .....	35
II.1.5. La Theorie de la fonctionnelle de la densite (DFT).....	36
II.1.5.1 theoremes de Hohenberg et Kohn .....	37
II.1.5.2. Les equations de Kohn et Sham .....	37

II.1.6. Les modes de calculs .....	38
II.1.6.1. L'approximation de la densite locale (LDA) .....	38
a - Approximation de Ceperley et Alder .....	39
b -Approximation de Hedin Et Lundqvist .....	40
II.1.6.2. L'approximation du gradient generalise (GGA) .....	41
II.1.6.3. La fonctionnelle de Tran et Blaha .....	41
II.1.6.3.1 de Becke et Johnson a Tran et Blaha, description mathematique de la fonctionnelle .....	41
II.1.6.3.2 une Becke et Johnson modifiee : le parametre " c " .....	42
II.1.7. La solution des equations de kohn-sham a une particule .....	43
II.1.8. La procedure de calcul dans la theorie de la fonctionnelle de densite .....	43
II.1.9. Les systemes a spin polarises .....	44
II.2. La methode des Ondes Planes Augmentees (APW) .....	45
II.2.1 Introduction.....	45
II.2.2 La methode lineaire des ondes planes augmentees (LAPW).....	48
II.2.3 Les fondation de base .....	48
II.2.4 Les propriétés des fondation de base .....	49
II.2.5 Le role de la linéarisation.....	50
II.3. Representation de la densite de charge et du potentiel .....	51
II.3.1 Introduction.....	51
II.3.2 Construction des étoiles .....	52
II.3.3 l'expansion de l'harmonique du reseau .....	54
II.3.4 Solution de l'équation de Poisson .....	57
II.3.5 Le potentiel d'échange et de correlation .....	60
II.3.6 La synthese des fonctions de base de la methode LAPW .....	63
II.3.6.1 La construction des fonctions radiales .....	64
II.3.6.2 Les fonctions radiales relativistes .....	65
II.3.6.3 Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$ .....	67
II.3.7 Le calcul de la densité de charge de valence .....	68
II.3.7.1 La densité de charge interstitielle .....	68
II.3.7.2 La densité sphérique .....	70
II.3.8 La synthèse de l'hamiltonien et des matrices de chevauchement.....	72
II.3.9 Potentiel total et densité de charge .....	73
II.3.10 Amelioration de la méthode FP-LAPW .....	73
II.3.10.1 Les fenêtrés d'énergie multiple .....	74
II.3.10.2 Le développement en orbital local .....	75
II.4. Le code WIEN2K .....	75
II.5. Conclusion .....	77



References du Chapitre II .....	78
*****	
<b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b> .....	81
III.1 Introduction.....	81
III.2 La structure cristalline des composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) .....	81
III.3 Détails des calculs .....	83
III.4 Propriétés structurales des composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) .....	84
III.5 Propriétés électroniques des composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb).....	88
II.5.1 La structure de bandes .....	88
II.5.1 Densités d'états totales et partielles .....	93
III.6 Propriétés thermoélectriques.....	97
II.6.1 Coefficient de Seebeck .....	97
II.6.2 Conductivité thermique .....	98
II.6.3 Conductivité électrique .....	100
II.6.4 Facteur de mérite .....	103
III.7 Conclusion .....	105
References du Chapitre III .....	106
*****	
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	107

## Liste des Figures

<b>Figure I.1</b>	(a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d)	8
<b>Figure I.2</b>	Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn2 dépendant de la position de l'élément Y.	10
<b>Figure I.3</b>	Structure Heusler inverse CuHg <sub>2</sub> Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).	11
<b>Figure I.4</b>	Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type BiF <sub>3</sub> de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.	12
<b>Figure I.5</b>	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF <sub>2</sub> , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu <sub>2</sub> MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.	13
<b>Figure I.6</b>	(a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de X <sub>2</sub> YZ, nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.	15
<b>Figure I.7</b>	Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.	16
<b>Figure I.8</b>	(a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de Co <sub>2</sub> . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.	18
<b>Figure I.9</b>	Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende [NiSb] <sup>3-</sup> est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides [NiSb] <sup>3-</sup> interagissant avec les Mn <sup>3+</sup> .	19
<b>Figure I.10</b>	Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb.	20
<b>Figure I.11</b>	Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co <sub>2</sub> MnSi.	21
<b>Figure I.12</b>	La température de Curie des composés Heusler à base de Co <sub>2</sub> .	22
<b>Figure I.13</b>	Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.	26
<b>Figure II.1</b>	Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.	44
<b>Figure II.2</b>	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et en région interstitielle (II).	50
<b>Figure II.3</b>	(a)- Potentiel muffin-tin.	50
<b>Figure II.4</b>	Construction des étoiles.	54
<b>Figure II.5</b>	La construction des harmoniques du réseau. Rotations aux harmoniques sphériques réels et on somme sur les opérations R du site symétrique.	56
<b>Figure II.6</b>	Solution de l'équation de poisson utilisant la méthode de la pseudo-charge.	60

<b>Figure II.7</b>	Le potentiel d'échange et de corrélation.	62
<b>Figure II.8</b>	L'utilisation de $A^T$ et R pour la transformation des Harmoniques du réseau à l'espace réel et vice versa.	63
<b>Figure II.9</b>	Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères Equivalentes.	68
<b>Figure II.10</b>	Le calcul de la charge interstitielle.	70
<b>Figure II.11</b>	Détermination de la charge de la sphère.	72
<b>Figure II.12</b>	Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur	74
<b>Figure II.13</b>	L'organigramme des programmes du code wien2k	77
<b>Figure III.1</b>	la structure cristalline des composés $RbCaCZ$ ( $Z=P, As, Sb$ ) pour les trois type (Y1, Y2 et Y3).	82
<b>Figure III.2</b>	Énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations atomiques type1, type2 et type3 (Les courbes correspondent à l'état FM) pour $RbCaCZ$ ( $Z=P, As, Sb$ ) par l'approximation GGA.	86
<b>Figure III.3</b>	Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé $RbCaCP$ avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. ( $\uparrow$ ) spin haut, ( $\downarrow$ ) spin bas.	90
<b>Figure III.4</b>	Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé $RbCaCAs$ avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. ( $\uparrow$ ) spin haut, ( $\downarrow$ ) spin bas.	91
<b>Figure III.5</b>	Structure de bandes magnétique calculée à l'équilibre pour le composé $RbCaCSb$ avec l'approximation GGA. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. ( $\uparrow$ ) spin haut, ( $\downarrow$ ) spin bas.	92
<b>Figure III.6</b>	La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le $RbCaCP$ calculé par la GGA.	94
<b>Figure III.7 :</b>	La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le $RbCaCAs$ calculé par la GGA	95
<b>Figure III.8 :</b>	La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le $RbCaCAs$ calculé par la GGA	96
<b>Figure III.9</b>	variation du coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler $RbCaCP$ (a), $RbCaCAs$ (b) et $RbCaCSb$ (c)	99
<b>Figure III.10</b>	variation du coefficient total de Seebeck ( $Stot$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler $RbCaCSZ$ ( $Z=P, As$ et $Sb$ ).	99
<b>Figure III.11</b>	variation de la conductivité thermique par temps de relaxation ( $k/\tau$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler $RbCaCP$ (a), $RbCaCAs$ (b) et $RbCaCSb$ (c)	101
<b>Figure III.12</b>	variation de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler $RbCaCP$ (a), $RbCaCAs$ (b) et $RbCaCSb$ (c)	102
<b>Figure III.13</b>	variation du facteur de mérite ( $ZT$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler quaternaire $RbCaCZ$ ( $Z=P, As, Sb$ ).	104

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs	5
<b>Tableau I.2</b>	Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure C1b.	8
<b>Tableau III.1</b>	Les valeurs de $R_{mt}K_{max}$ , $K_{point}$ , $R_{mt}$ de Rb, Ca, C et $R_{mt}$ de l'atome Z (P, As, et Sb) dans la structure quaternaire Heusler (type1, type2 et type3).	84
<b>Tableau III.2</b>	Energie totale $E_{tot}(Ry)$ pour différentes configurations magnétiques (NM et FM) et structurales (type-Y1, type-Y2, type-Y3), paramètre de maille d'équilibre $a_0(\text{Å})$ et le module de compressibilité $B_0(\text{GPa})$ pour la configuration FM+type(Y1-Y2-Y3)des trois composé RbCaCZ (Z=P, As, Sb).	87
<b>Tableau III.3</b>	Energie du gap de la partie semiconductrice $E_g$ (eV), Le gap demi-métallique (the half-metallic gap) $E_{HM}$ (eV), le moment magnétique total $\mu_{tot}$ ( $\mu B$ ), le moment magnétique par atome (Rb, Ca, C, Z=P, As, Sb), le moment magnétique dans la région interstitielle ( $\mu_{int}$ ) pour les composés RbCaCZ (Z = P, As, Sb).comparés à d'autres alliages quaternaires $d^0$ .	89
<b>Tableau III.4</b>	Valeur optimal de la conductivité électrique $\sigma/\tau$ ( $10^{13} \Omega^{-1} \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ) conductivité thermique $\kappa/\tau$ ( $10^{10} W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$ ), coefficient Seebeck $S$ ( $\mu V \cdot K^{-1}$ ), et de facteur de mérite $ZT$ à 300 °K pour les composés RbCaCZ (Z = P, As, Sb) par rapport aux valeurs des autres alliages Heusler quaternaires, y compris les métaux de transition.	104



**INTRODUCTION  
GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE :

Au début du 3<sup>ème</sup> millénaire, les alliages Heuslers (HA) ont attiré une attention particulière en raison de leurs propriétés intéressantes dans les applications pratiques comme les domaines magnéto-électronique et spintronique [1,2], aussi ils restent attractifs pour d'autres applications techniques comme les dispositifs d'injection de spin [3], les filtres à spin [4], les jonctions de tunnels [5] ou les dispositifs GMR [6,7] en raison de haute température de Curie par rapport à ces composés [8]. En plus des dispositifs spintroniques, les alliages Heusler présentent actuellement, plusieurs types d'applications, particulièrement dans le domaine thermodynamique [9], thermoélectriques [10] et optoélectroniques [11].

Beaucoup d'entre eux devraient présenter une demi-métallicité [12], où cette propriété exceptionnelle a été découverte au sein de l'alliage demi-Heusler NiMnSb en utilisant des calculs de premiers principes [1]. Récemment, beaucoup d'efforts ont été faits pour étudier les alliages Heuslers et plus précisément les HMF (Half-Metallic Ferromagnets) [13, 14], où les études sont concentrées sur une nouvelle classe d'alliages Heuslers nommée les alliages Heuslers quaternaires qui sont obtenue en remplaçant l'un des atomes X dans la stœchiométrie  $X_2YZ$  par un autre atome X' sous la formule chimique  $XX'YZ$ , où X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément *sp*. Ces alliages se cristallisent sous la structure de LiMgPbSb-type [15, 16] connue sous le nom de Y-type (*L21*) avec le groupe d'espace *F-43m* [15, 16]. La valence de site X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est inférieure à la valence des deux atomes X et X'.

Plusieurs alliages Heuslers quaternaires ont été prédits comme des matériaux demi métalliques tels que CoFeMnSi [17]. Ozdogan *et al* ont étudié 60 alliages Heuslers quaternaires, où tous les composés obéissent à la règle de Slater-Pauling dans les quels, 41 composés se sont des demi-métaux, 8 composés sont des spin-gapless semi-conducteurs, 2 composés sont des semi-conducteurs magnétiques et 9 sont des semi-conducteurs [18]. Vajiheh Alijani *et al.* ont étudié en simultanément expérimentalement et théoriquement les CoFeMnZ (Z = Al, Ga, Si, et Ge) et les CoFeMnZ (Z = Si, As, et Sb) [19, 20]. De plus, d'autres alliages comme ZrFeTiZ et ZrNiTiZ (Z = Al, Si, et Ge) [21] ont été rapportés comme étant des composés demi-métalliques ferromagnétiques (HMF), également cette propriété est trouvée pour les alliages CoFeTiZ et CoFeVZ (Z = Al, Ga, Si, Ge, As, et Sb) [22], NiCoMnZ

( $Z = \text{Al, Ge, et Sn}$ ) [23],  $\text{CoFeScZ}$  ( $Z = \text{As, et Sb}$ ) [24],  $\text{FeMnScZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga, et In}$ ) [25] et  $\text{CoFeCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Si, Ga, et Ge}$ ) [26].

Les études récentes sur ces alliages Heuslers quaternaires ont montré dans la majorité un caractère demi-métallique ferromagnétique (HMF) [18, 19]. Ces matériaux sont caractérisés par une structure de bande électronique de nature métallique pour le cas des spins majoritaires, tandis qu'elle est d'un caractère isolant ou semi-conducteur pour le cas des spins minoritaires, cette asymétrie entraîne une forte polarisation en spin au voisinage du niveau de Fermi avec un pourcentage de 100 %, où cette valeur présente une propriété unique pour les matériaux spintroniques.

Dans les matériaux demi-métalliques ferromagnétique HMF mentionnés ci-dessus, le moment magnétique est principalement dû à la présence d'électrons  $d$  localisés de métaux de transition. Récemment, plusieurs études ont été analysées et ont proposé une classe inhabituelle de matériaux HMF en excluant les métaux de transition et les éléments de terres rares, renforçant ainsi l'intérêt de la recherche dans le domaine de la spintronique. En effet, l'observation du magnétisme des électrons  $p$  dans certains matériaux a pris en compte l'intérêt de la recherche en tant qu'un nouveau phénomène magnétique qui diffère des phénomènes magnétiques conventionnels provenant d'une couche  $d$  ou  $f$  partiellement remplie. En effet, ce ferromagnétisme inattendu à la température ambiante qui se trouve dans des semi-conducteurs ou des isolants en l'absence de dopants ioniques magnétiques est appelé magnétisme- $d^0$  ou magnétisme d'électrons  $p$ .

Afin de mener une étude approfondie sur cette nouvelle classe des matériaux dite HMF  $d^0$  et leurs comportements, nous avons choisis les alliages Heusler quaternaires sans aucun métal de transition  $\text{RbCaCZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ). Dans ce travail, nous allons appréhender les aspects structuraux, électroniques, magnétiques ainsi que thermoélectrique de trois matériaux quaternaires Heusler  $\text{RbCaCZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2K. Différentes structures cristallines pour les deux configurations magnétiques (NF : Non-Ferromagnétique, FM : Ferromagnétique) sont étudiées dans ce travail. Ce mémoire de thèse se compose de trois chapitres. Dans le premier nous présentons en général les différents matériaux Heusler. Dans le deuxième chapitre nous présentons les bases du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange corrélation, appliquée par la méthode des

ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectrique. Enfin une conclusion générale résumant nos résultats est présentée ; ainsi que quelques perspectives pour des futures travaux dans le domaine.



Références

- [1] R.A.Groot, F.M.Mueller, P.G.van Engen and K. H.J.Buschow, *Phys. Rev. Lett*, 50 (1983) 2024.
- [2] M.Julliere, *Phys. Lett*, A54 (1975) 225.
- [3] R.Pandey, J.E.Jaffe and A.B Kunz, *Phys. Rev*, B43 (1991) 9228.
- [4] Y.Miura, H.Uchida, Y.Oba, K.Abe and M.Shirai, *Phys. Rev*, B78 (2008) 064416.
- [5] B.Hülsen, M.Scheffler, P.Kratzer, *Phys. Rev*, B79 (2009) 094407.
- [6] S. Yuasa, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, K. Ando, *Appl. Phys. Lett*, 89 (2006) 042505.
- [7] S.S.P.Parkin, C.Kaiser, A.Panchula, P.M.Rice, B.Hughes, M.Samant and S.H. Yang, *Nat. Mat*, 3 (2004) 862.
- [8] I.Zutic, J.Fabian and S.D.Sarma. *Rev. Mod. Phys*, 76 (2004) 323.
- [9] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, *J Supercond Nov Magn*, 23 (2010) 75.
- [10] Lihong Huang, et al, *Materials Research Bulletin*, 76 (2016) 107.
- [11] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, *Phys. Rev*, B81 (2010) 075208.
- [12] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin, *Progress in Solid State Chemistry*, 39 (2011) 1.
- [13] S.Ishida, S.Akazawa, Y.Kubo and J.Ishida, *J. Phys. F: Met. Phys*, 12 (1982) 1111.
- [14] S.Fujii, S.Ishida and S.Asano, *J. Phys. Soc. Jpn*, 64 (1995) 185.
- [15] J.Drews, U.Eberz and H.Schuster, *J. Less-Common Met*, 116 (1986) 271.
- [16] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H. Liu, *J.Appl.Phys*, 105 (2009) 07E90.
- [17] X.F.Dai, G.D.Liu, L.J.Chen, J.L.Chen and G.Hu, *J.Solid.State.Commun*, 140 (2006) 533.
- [18] K.Ozdogan, E.Sasıoglu and I.Galanakis, *J.Appl.Phys*.113 (2013) 193903.
- [19] V.Alijani, S.Ouardi, G.H.Fecher, J.Winterlik, S.S.Naghavi, X.Kozina, G.Stryganyuk and C.Felser, *Phys.Rev*, B84 (2011) 224416.
- [20] H.Rached, M.H.Elahmar, D.Rached, R.Khenata, G.Murtaza, S.Bin Omran and W.K. Ahmed, *J.Magn.Magn.Mater*, 393 (2015) 165.
- [21] S.Berri, M.Ibir, D .Maouche and M.attallah, *J.Magn.Magn.Mater*, 371 (2014) 106.
- [22] L.Xiong, L.Yi and G.Y.Gao, *J.Magn.Magn.Mater*, 360 (2014) 98.
- [23] M.Halder, M.D. Mukadam, K.G.Suresh, S.M.Yusuf, *J.Magn.Magn.Mater*, 377 (2015) 220.
- [24] Q.Gao, L.Li, G. Lei, J. Deng and X.Hu, *J.Magn.Magn.Mater*, 379 (2015) 288.
- [25] Y.C.Gao, Y.Zhang and X.T.Wang, *J. Korean Physical Society*, 66 (2015) 959.
- [26] G.Y.Gao, Lei Hu, K.L.Yao, Bo.Luo and Na.Liu, *J.Alloys.Compnd*, 551 (2013) 539.

CHAPITRE I :  
*GENERALITES SUR*  
*LES ALLIAGES*  
*HEUSLER*

## I- GENERALITES SUR LES ALLIAGES HEUSLER

### I.1- Introduction :

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages d'Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliage d'Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $Cu_2MnAl$  [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes: les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément des groupes III à V. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le Tableau

**Tableau (I.1) :** Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

**$X_2YZ$  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		

Les Semi-conducteurs comportent une autre sous-catégorie importante avec plus de 250 combinaisons et ils sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies de l'énergie. Leurs largeurs de bande peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV en modifiant simplement leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré l'attention en tant que candidats potentiels pour les applications des cellules solaires et des applications thermoélectriques à la fois.

En effet, d'excellentes propriétés thermoélectriques ont été récemment mises en évidence pour les matériaux à base de TiNiSn [3]. Sur la base de leur structures de bandes électroniques calculées 'une nouvelle classe d'alliages Heusler a été prédite appelée isolants topologiques multifonctionnels. C'est un nouvel état de la matière, dans lequel les états de surface sont topologiquement protégés contre la diffusion d'impureté [4,5].

La grande classe de composés  $X_2YZ$  magnétiques montre tous les types de comportement magnétique et propriétés magnétiques multifonctionnelles, telles que les caractéristiques magnéto-optiques [6], magnétocaloriques [7] et magnéto-structurales [8].

Les alliages Heusler ferromagnétiques semi-métalliques sont des semi-conducteurs selon une orientation du spin, alors qu'ils sont métalliques pour l'orientation opposée du spin. Ces composés montrent une complète polarisation de spin pour les électrons de conduction, ce qui les rend matériaux plus adaptés pour les applications technologiques en spintronique.

Les alliages Heusler ont continuellement attiré l'intérêt en raison de leurs températures de Curie élevées [9]. Actuellement, ils sont utilisés dans les jonctions tunnel magnétiques [10].

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles de base connues à propos de alliages Heusler et nous essayons de fournir un aperçu général de cette classe exceptionnelle des matériaux, les relations qui existent entre leurs propriétés et envisager aussi les diverses applications possibles.

## **I.2.Nomenclature des alliages Heusler**

### **I.2.1. Alliages semi-Heusler**

Les semi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-centrosymétrique (groupe spatial n°216,  $Fm\bar{3}m$ , C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques

du réseau. Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [11]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

### I.2.2. Alliage Heusler

Dans le passé, les alliages Heusler ont souvent été compris comme alliages intermétalliques, bien que la description comme un composé intermétallique soit plus appropriée en raison de leur caractéristique d'ordre atomique. Les Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple  $Co_2MnSi$ ,  $Fe_2VAl$  [12,13]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans lesquelles l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple  $LiCu_2Sb$  et  $YPd_2Sb$  [14]. Ici, l'élément électropositif est mis au début en accord avec la nomenclature l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA).

### I.3. structure cristalline

Les alliages d'Heusler se classent en deux grandes familles, l'une avec la formule générale XYZ selon une stoechiométrie de 1:1:1 et l'autre avec la formule générale  $X_2YZ$  selon une stoechiométrie de 2:1:1. Les alliages XYZ nommés demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m) connue sous la structure C1b et qui est dérivée d'une structure tétraédrique de type ZnS par le remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure I.1). Ce type de structure peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [15], selon les positions de Wyckoff suivantes; 4a (0,0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). On peut associer trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (C1b), le Tableau I.2 présente ces différentes possibilités.

Tableau I.2: Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure C1b.

	4a	4b	4c
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Généralement, la structure semi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff 4a et 4c) dans lequel les sites octaédriques (4b) sont occupés.

Cette description met l'accent sur l'interaction de liaison covalente entre deux des éléments contenus et qui joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques du matériau. En revanche, il est intéressant de mentionner que les atomes sur les sites 4a et 4b construisent un sous-réseau de type NaCl, à savoir leur interaction a un fort caractère ionique. L'ordre spécifique des atomes dépend beaucoup de la nature chimique des éléments.

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (voir le tableau I.2) est fréquemment observé. Dans MgAgAs, les atomes Ag et As forment un sous réseau covalent de type ZnS, tandis que Mg et Ag construisent une maille de type NaCl [16].

Même si MgAgAs est le prototype même de tous les composés semi-Heusler, il doit être précisé que ce matériau cristallise en fait avec un ordre atomique différent de la plupart des autres composés semi-Heusler [17].

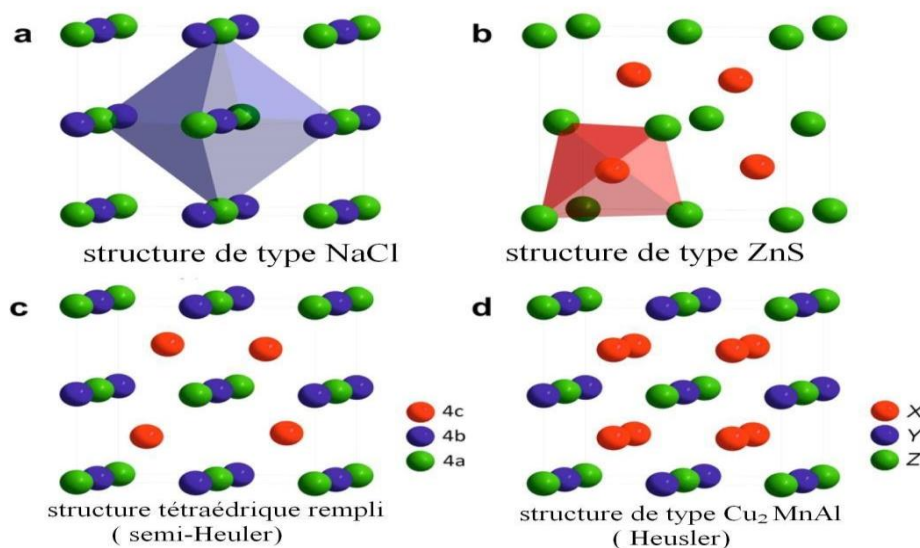


Figure I.1 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

Dans ce cas, une situation particulière se présente, le prototype attribué lui-même est une exception!  $\text{MgCuSb}$  est un exemple qui représente l'arrangement atomique dans la plupart des alliages semi-Heusler [16,18], ici, le Cu et le Sb anionique forment le sous réseau ZnS, et le Mg (électropositif) et Sb (électronégatif) occupent le sous-réseau ionique de type NaCl. Ainsi, Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

Ces deux arrangements atomiques préférés qui sont décrits dépendent d'une part de la différence de taille entre des atomes impliqués, et d'autre part du type des interactions interatomiques. Si la différence de taille des cations est plutôt petite (Mg, Ag), l'anion a huit cations dans cette coordination sphérique et chaque cation est entouré par quatre anions.

En chimie organique, il est bien connu que certains métaux présentent une forte tendance à former des liaisons covalentes, par exemple Mg, Ag ou Li. Cette propriété conduit à la formation d'une maille covalente de type ZnS si ces éléments sont contenus dans les composés, nous citerons  $\text{LiAlSi}$ ,  $\text{LiMgSb}$  et  $\text{MgAgAs}$  comme exemples discutés ci-dessus.

L'anion (Sb) est entouré par quatre cations (Cu), l'atome Cu est entouré par quatre anions et quatre cations et l'atome Mg par quatre cations. D'autres exemples de ce genre d'ordre sont tous les composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition.

Dans la littérature, deux variantes sont identifiées avec le même prototype  $\text{LiAlSi}$  [17]. La plupart des composés semi-Heusler contenant deux métaux de transition, cependant, ils sont désignés par la structure de type  $\text{MgAgAs}$  [17], qui est en fait inexact. Nous tenons à souligner que la bonne affectation des positions du réseau est essentielle pour comprendre la relation entre les propriétés structurales de ces matériaux et un soin particulier doit être pris lors de la réalisation des études théoriques pour obtenir des résultats corrects.

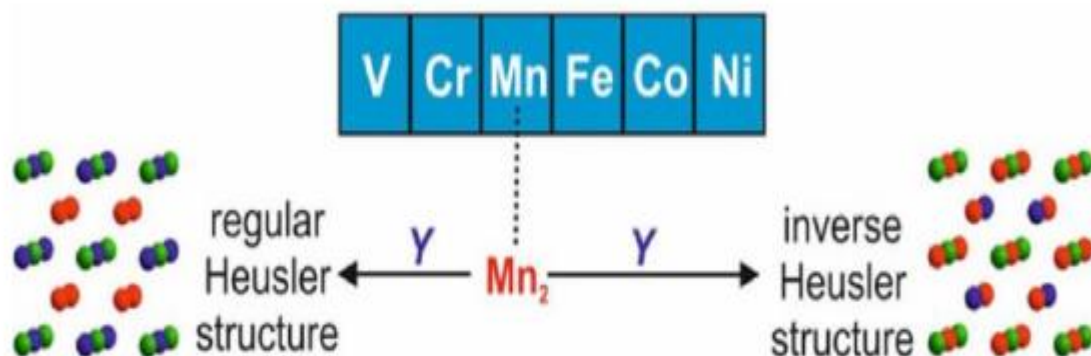
Une deuxième famille des alliages Heusler est celle dont la formule générale est  $\text{X}_2\text{YZ}$  et d'une stoechiométrie de 2:1:1 connue souvent sous "full-heusler". Celles-ci cristallisent dans le groupe d'espace cubique  $\text{Fm-3m}$  (groupe d'espace N° 225) avec un prototype  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  noté souvent (L21) [2, 19, 20, 21]. Dans ce prototype les atomes X occupent la position 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ), les atomes Y et les atomes Z sont situés aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), respectivement. Deux sous-mailles sont occupées par le X et les deux autres sont occupées par les éléments Y et Z. La structure L21 présente une phase complètement ordonnée. La structure L21 reste la structure la plus favorable

fréquemment observée dans la plupart des alliages Heusler, mais dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ( $Z(Y) > Z(X)$ ), une structure inverse et différente est observée [22]. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA, avec le prototype CuHg<sub>2</sub>Ti. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [22]. Dans tous les cas, l'élément X est plus électropositif que Y. Par conséquent, X et Z forment une structure rock salt pour réaliser une coordination octaédrique pour X. Les atomes X et les atomes Y restants occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement.

Il est également possible de distinguer ces alliages d'Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule (XY) X'Z. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn<sub>2</sub> avec  $Z(Y) > Z(Mn)$  comme illustré dans la figure I.2. Un exemple qui a été bien étudié est le Mn<sub>2</sub>CoSn ou (Mn Co) Mn Sn [23,24].

Une autre famille existe pour les alliages d'Heusler, c'est le cas de composés Heusler quaternaires, où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, avec deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. Cette structure présente le prototype LiMgPdSn et cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216).

Une illustration de la structure d'Heusler inverse et l'alliage d'Heusler quaternaire est donnée dans la Figure (I.3)



**Figure (I.2) :** Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn<sub>2</sub> dépendant de la position de l'élément Y.



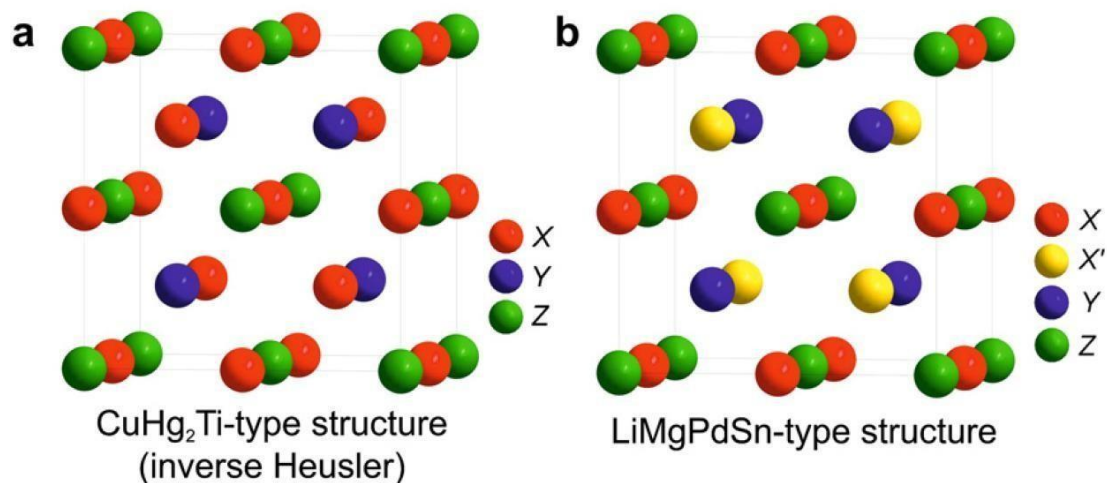
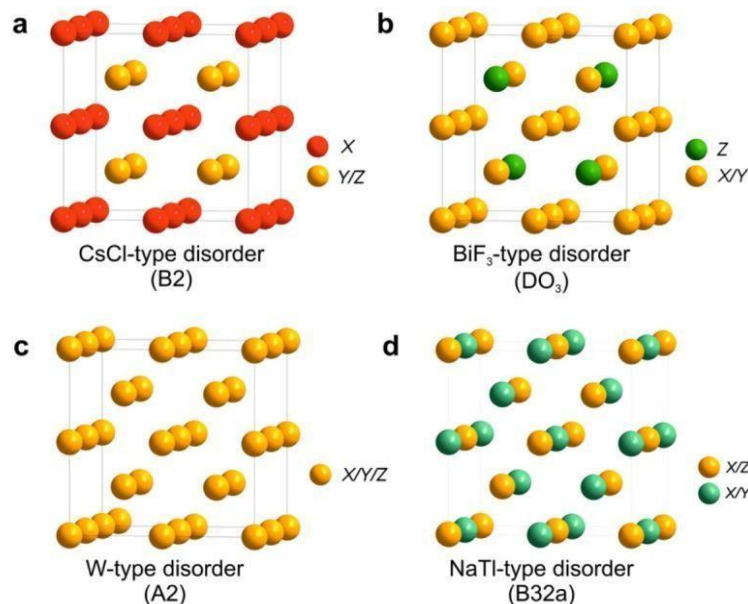


Figure I.3: Structure Heusler inverse CuHg<sub>2</sub>Ti (a), structure quaternaire LiMgPdSn (b).

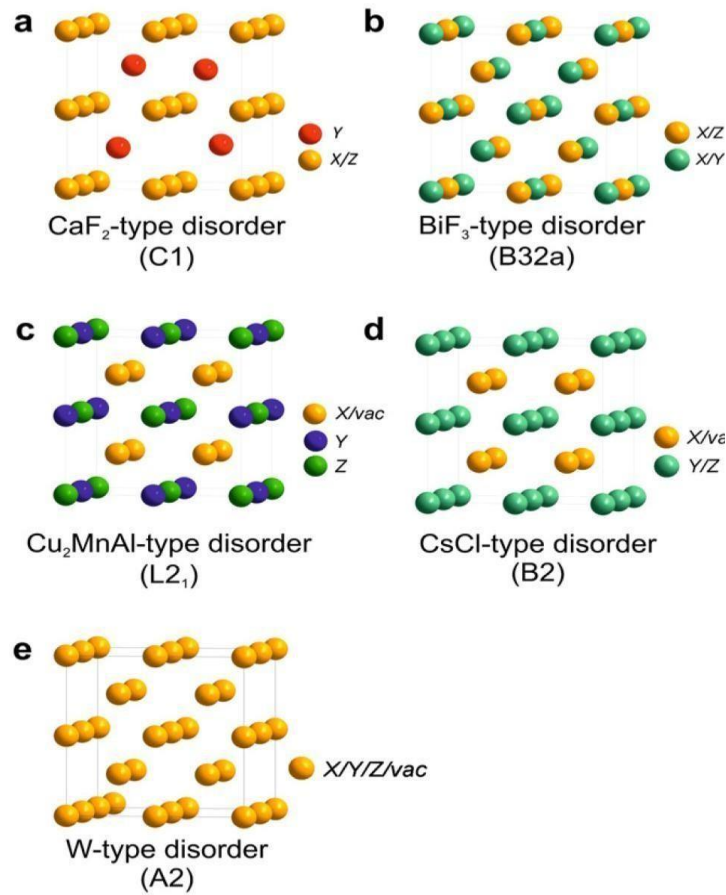
#### I.4. Les propriétés structurales et les phénomènes ordre-désordre

Les propriétés des alliages d'Heusler sont décrites par leur arrangement atomique, dont une modification partielle dans l'empilement peut conduire à une autre structure électronique. Les alliages demi-Heusler sont des structures tétraédriques remplies, et de même ils sont liés aux semi-conducteurs binaires à une certaine limite. L'interaction de liaison covalente est importante dans ces composés, et leur ordre cristallin est conservé à la température de composition [25]. Il est très rare qu'un composé demi-Heusler ait un désordre structural qui conduit à une occupation des sites de réseau vacants. Les alliages X<sub>2</sub>YZ présentent souvent des désordres atomiques. Mais, ils adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B2, DO<sub>3</sub> ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A2 (voir figure I.4). Quand les atomes de X occupent leur sites respectives, définis ci-dessus, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure B2 est obtenue (Dans le cas de la phase DO<sub>3</sub>, il existe un échange de sites entre les atomes de X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X, Y et Z, cette phase est nommée A2. Ce désordre peut être mesuré directement par diffraction de rayons X où l'influence de désordre chimique est observée en mesurant les intensités des pics diffractés. En effet, pour la structure L2<sub>1</sub>, les pics de diffraction ( $hkl$ ) sont tous observables sous la seule restriction que  $h$ ,  $k$  et  $l$  soient de même parité : ainsi, doivent apparaître les raies (111), (113), (133), (333). Ainsi que les raies (002), (022), (222), (004), (024), (224), (006). La

structure B2 impose une restriction supplémentaire :  $h, k$  et  $l$  doivent être tous trois pairs, d'où, pour cette structure, la disparition attendue des raies (111), (113), (133), (333)... Enfin, dans la phase A2,  $h, k$  et  $l$  doivent, de plus, vérifier la relation :  $h + k + l = 4n$  où  $n$  est un entier, d'où de nouvelles disparitions telles que les raies (002), (222), (024), (006). Le pic (004) est donc fondamental pour la phase A2 alors que la présence d'un pic (002) supplémentaire indique une structure B2. La détection du pic (111) n'est possible que pour la phase L21. Cette structure L21 est hautement désirable pour certains alliages d'Heusler complets. Généralement, les alliages n'ayant subi aucun traitement après le dépôt sont désordonnés. Un recuit post-dépôt est alors nécessaire afin d'obtenir des structures bien ordonnées. La température de transition ordre-désordre est un facteur important pour obtenir un haut degré d'ordre dans les alliages Heusler. Cette température de transformation ordre-désordre a été étudiée pour plusieurs composés Heusler à base de Co [26-27]. Pour le  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  la structure ordonnée  $L2_1$  est stable jusqu'au point de fusion. Ce composé est considéré comme l'un des meilleurs alliages pour les TMJs (jonctions tunnel magnétiques) et les dispositifs utilisant la magnétorésistance géante GMR). L'une des raisons est peut-être que la structure ordonnée  $L2_1$  est obtenue par une température de recuit relativement faible ( $\sim 350$  °C [28]).



**Figure I.4 :** Présentation des différents types de désordre pouvant survenir dans la structure Heusler: (a) désordre de type CsCl, (b) désordre de type  $\text{BiF}_3$  de type (c) désordre de type NaTl, et (d) désordre de type tungstène.



**Figure I.5 :** Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type  $\text{CaF}_2$ , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

Les propriétés magnétiques et la demi-métallicité dépendent fortement de l'ordre atomique c'est pourquoi la caractérisation de la structure cristalline est importante pour comprendre cette relation.

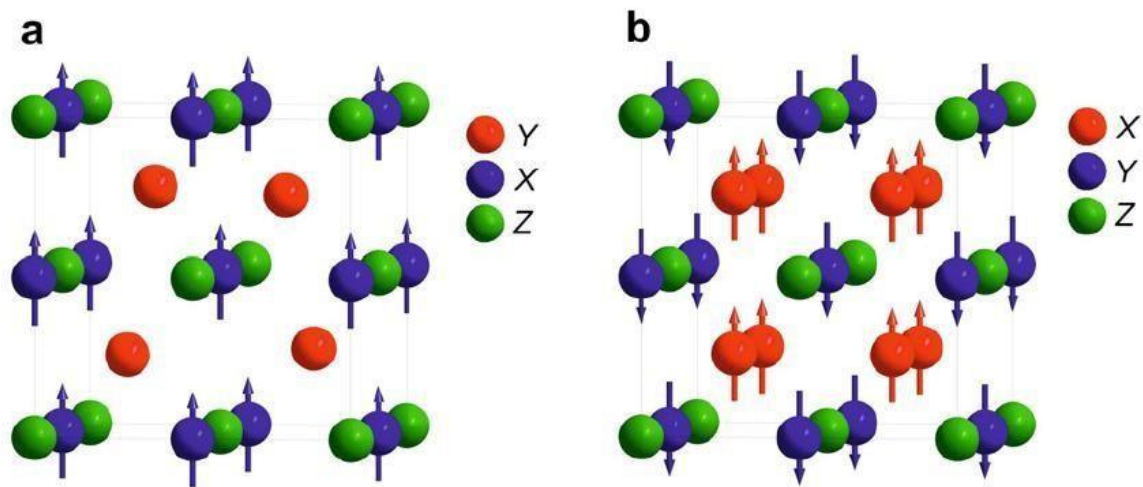
## I.5. Le magnétisme et alliages Heusler

En 1903, F. Heusler a constaté que le composé  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  devient ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne sont pas ferromagnétiques [2]. Cependant, il a fallu trois décennies jusqu'à ce que la structure cristalline ait été déterminée à être cubique à faces centrées [20,21]. Malheureusement, ils sont tombés dans l'oubli dans les décennies suivantes, et seulement peu de rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler ont été édités dans les années 70 [29, 30]. Il a fallu attendre la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans  $\text{MnNiSb}$  par de Groot et al. [31] et dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  par Kübler et al. [32] en 1983, pour que les matériaux Heusler retrouvent un intérêt scientifique.

Les matériaux XYZ présentent un sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué dans la figure I.6. Les matériaux semi-Heusler magnétiques de formule XYZ n'existent que pour X=Mn et Re. Ceci résulte de la nature localisée des quatre électrons 3d de  $Mn^{3+}$  et des électrons 4f, respectivement, qui portent le moment magnétique.

Expérimentalement, un petit moment magnétique induit se retrouve également dans le nickel et aussi dans les métaux de transition qui se trouvent dans la fin de la liste. En effet, cette circonstance ne peut être négligée du point de vue des règles simples. Parmi les composés Heusler contenant Re connus dans la littérature la plupart des composés semi-conducteurs ou des systèmes métalloïdes sont antiferrimagnétiques, ayant une faible température de Néel [33,34]. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous réseau NaCl, la distance est grande ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls quelques composés semi-Heusler ferromagnétiques sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb [35,36]. Les composés semi-Heusler contenant du Mn sont ferromagnétiques semi- métalliques à haute température de Curie.

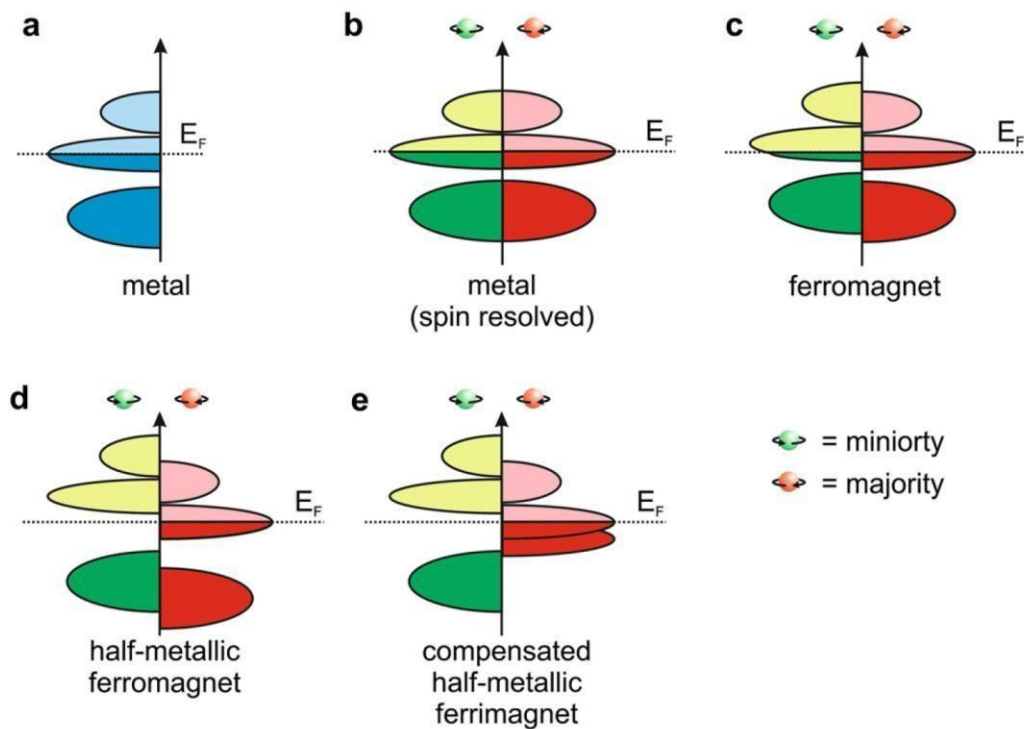
Dans les composés Heusler  $X_2YZ$  la situation est complètement différente à cause des deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Figure I.6). En raison de ces deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés Heusler  $X_2YZ$  peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, aujourd'hui plusieurs types sont connus tel que ferromagnétisme, ferrimagnétisme et ferromagnétisme semi-métallique.



**Figure I.6 :** (a) Alliages semi-Heusler de type XYZ, seulement un sous réseau magnétique puisque seulement les atomes sur les emplacements octaédriques portent un moment magnétique localisé. (b) Les alliages Heusler de  $X_2YZ$ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

### I.5.1. Le ferromagnétisme semi-métallique

Dans les années quatre-vingt, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, qui a conduit à un résultat inattendu. Selon l'orientation de spin, certains matériaux Heusler se montrent métalliques et en même temps ils montrent des propriétés isolantes dans l'autre orientation de spin, une fonctionnalité appelée ferromagnétisme semi-métallique [31,32]. De Groot et al. ont mis au point un système de classification en distinguant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique [37].



**Figure I.7** : Illustration schématique de la densité des états (a) d'un métal, (b) un métal (spin polarisé), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique, et (e) un ferrimagnétique semi-métallique.

La figure I.7 donne une représentation schématique de la densité d'états (DOS) de : (a) un métal avec une densité d'états au niveau de Fermi, et (b) une représentation avec spin polarisé d'un métal: les deux états sont identiques dans les deux directions de spin et tout aussi occupés, (c) montre la DOS d'un matériau ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, conduisant à une aimantation mesurable.

(d) un semi-métal ferromagnétique (HMF) qui se comporte comme un métal pour une orientation de spin et comme un isolant pour l'autre orientation de spin. Formellement, la polarisation de spin complète de porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite de la température zéro et la disparition des interactions spin-orbite. Comme la plupart des composés Heusler ne contiennent que des éléments 3d donc ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter le ferromagnétisme semi-métallique.

### I.5.2. La règle Slater-Pauling

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique  $m$  des éléments

3d et de leurs alliages binaires peut être estimé sur la base du nombre moyen d'électrons de valence ( $N_V$ ) par atome [38,39]. Les matériaux sont divisés en deux zones en fonction de  $m$  ( $N_V$ ). La première zone de la courbe Slater-Pauling est le domaine des faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_V \leq 8$ ) et du magnétisme localisé. Ici, les structures liées principalement trouvées sont les bcc. Le second domaine est le domaine de concentrations élevées d'électrons de valence ( $N_V \leq 8$ ) et du magnétisme itinérant. Dans ce domaine, des systèmes avec des structures fermées sont trouvés (cfc et hcp).

Le fer est situé à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure I.8 (b) montre la courbe Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette

courbe. Par conséquent, nous nous concentrons sur cette partie de la courbe. Le moment magnétique est donné par l'équation :

$$m = N_V - 2n_{\downarrow} \quad (1)$$

Où  $2n_{\downarrow}$  désigne le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaire force le nombre d'électrons dans la bande d'orbitales d'être environ trois. En négligeant les électrons s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe Slater-Pauling peut être calculé selon :

$$m \approx N_V - 6 \quad (2)$$

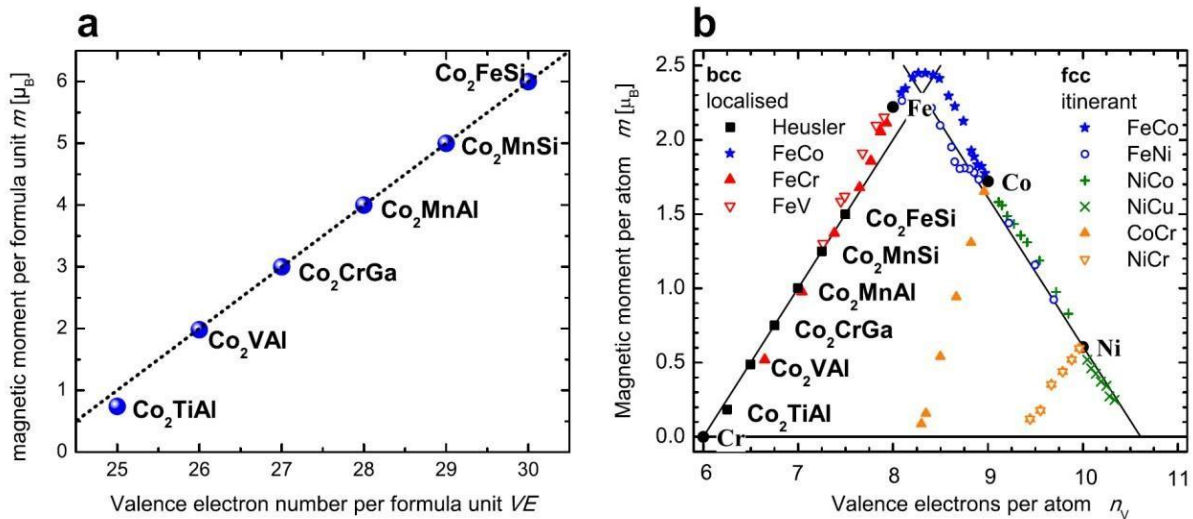
Ce qui signifie que le moment magnétique par atome n'est que le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques présentent par définition un gap dans les densités d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de ce gap, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est exactement confirmé pour le cas  $m = N_V - 6$  [40, 41]. Cette règle peut conduire à des valeurs non entières, si la concentration moyenne des électrons de valence n'est pas entière. Ainsi, il est souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule. Pour les composés semi-Heusler avec trois atomes par formule unitaire, la règle Slater-Pauling est donnée par :

$$m_{XYZ} = N_v - 18 \quad (3)$$

Dans le cas des alliages Heusler  $X_2YZ$ , il ya quatre atomes par maille conduisant à la formule :

$$m_{X_2YZ} = N_v - 24 \quad (4)$$

Le moment magnétique en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule est représenté dans la Figure I.8.



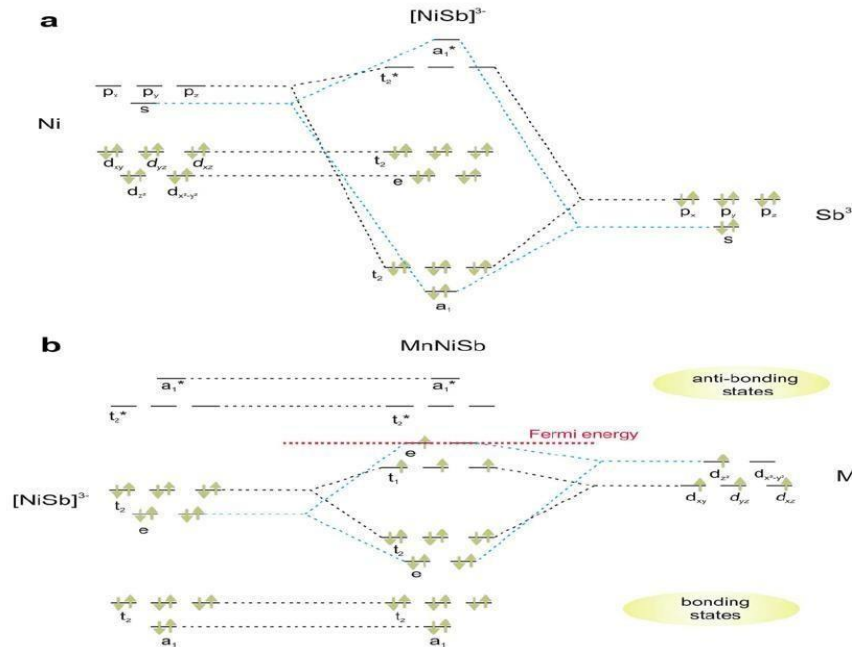
**Figure I.8 :** (a) Le moment magnétique par unité de formule des alliages Heusler à base de  $Co_2$ . (b). Les valeurs du moment magnétique pour des métaux des transitions 3d et leurs alliages sont indiquées pour la comparaison.

Ces relations peuvent être facilement comprises sur la base des diagrammes d'orbitales moléculaires des composés de Heusler semi-métalliques. Tout d'abord, nous discutons l'exemple de  $MnNiSb$  ( $N_V = 22$ ), qui est illustré dans la figure I.9 présentant le schéma d'hybridation. Le couplage de ces orbitales hybrides  $[NiSb]^{3-}$  avec l'atome  $Mn^{3+}$  conduit à la formation de deux ensembles d'orbitales antiliantes. Les orbitales de liaison doublement occupées sont remplies avec 18 électrons de valence. Les quatre électrons de valence restants sont situés dans les orbitales hybrides antiliantes, mais maintenant il est énergétiquement favorable d'occuper une seule de ces orbitales, donnant lieu à un moment magnétique de valeur  $4 \mu_B$ .

Ce modèle est également confirmé par des calculs théoriques qui montrent que la bande de valence a un caractère Ni pour les deux directions de spin, mais seulement les états majoritaires d de Mn sont observés, alors



que la bande de conduction contient également des états minoritaires de Mn. Cela justifie l'occupation unique des orbitales hybrides proches du niveau de Fermi dans la figure I.9.



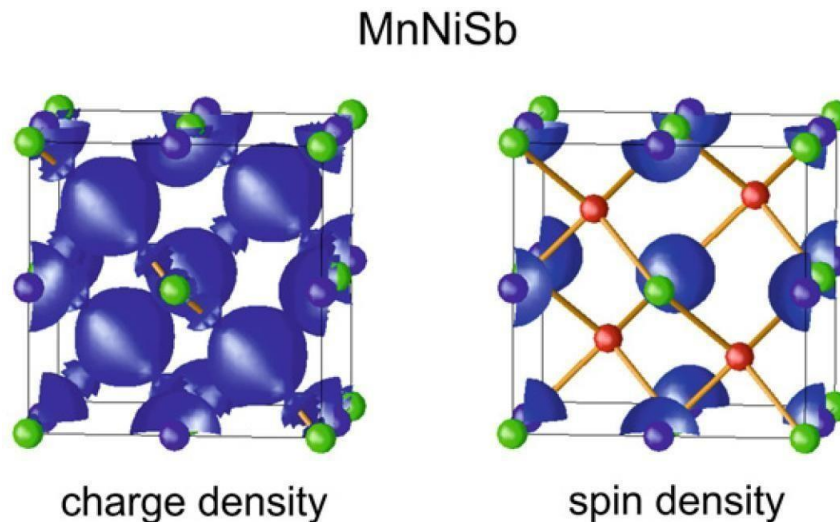
**Figure I.9:** Illustration schématique de l'hybridation de MnNiSb. (a) le sous réseau covalent zinc blende  $[\text{NiSb}]^{3-}$  est formé à partir des états atomiques de Ni et Sn, (b) les orbitales hybrides  $[\text{NiSb}]^{3-}$  interagissant avec les  $\text{Mn}^{3+}$ .

Nous tenons à souligner qu'en dehors de quelques exceptions, les composés semi-Heusler magnétiques ne sont stables que pour un certain nombre d'électrons de valence de 22 avec Mn ou un élément de terre rare sur le site du réseau octaédrique, ce qui peut être attribuée à la forte tendance à ce que le moment magnétique de Mn soit localisé, comme décrit par Kübler et al. [32].

Cette règle de Kübler joue un rôle important dans tous les composés Heusler. Leur état d'oxydation peut être décrit formellement comme étant  $\text{Mn}^{3+}$  avec une configuration  $d^4$  donnant lieu à un moment magnétique d'environ 4  $\mu\text{B}$ . Le moment magnétique localisé de Mn est également représenté dans la distribution de densité de spin calculée de Mn dans MnNiSb, et présentée dans la Figure I.10. La modification du nombre d'électrons de valence à une valeur différente provient principalement de la formation d'une structure cristalline différente, par exemple MnCrSb, FeMnSb et  $\text{Mn}_2\text{Sb}$  ne

cristallisent pas dans la structure semi-Heusler [42, 43].

Une liste détaillée des moments magnétiques situés sur le site Mn Y est donnée dans référence [32].



**Figure I.10:** Distribution de densité de charge et densité de spin pour MnNiSb.

Maintenant, nous nous intéressons aux composés Heusler de type  $X_2YZ$  et à titre d'exemple nous discuterons  $Co_2MnSi$  ( $N_V = 29$ ). Ici le schéma d'hybridation (Figure I.11) ressemble à celui du semi-conducteur  $Fe_2VAl$  ( $N_V = 24$ ). Co et Si, qui sont situés dans le sous réseau zinc blende forment deux ensembles d'orbitales liantes  $t_2$  et antiliantes  $a_1$ . Les orbitales atomiques d de sous-structure [CoSi] et le second atome de Co construisent deux ensembles d'orbitales hybrides  $t_{2g}$  et e. Le Mn qui est situé sur le site du réseau octaédrique, insère ses états d entre ces états hybrides. Ces orbitales moléculaires sont remplies avec 29 électrons de valence selon la règle de Hund et le principe de Pauli. Les orbitales sont doublement occupées, résultant en une configuration électronique identique à celle du semi-conducteur  $Fe_2VAl$ .

Il faut noter que la différence d'énergie entre les orbitales ci-dessus est si petite qu'une occupation à électron unique avec l'orientation du spin parallèle est énergétiquement favorable, entraînant un état semi-métallique et un moment magnétique de  $5 \mu_B$  par unité de formule. Cette similarité entre les  $Fe_2VAl$  et  $Co_2MnSi$  a été récemment confirmée par des calculs de structure de bande, révélant que la structure de bande minoritaire change à peine lorsqu'on passe d'un composé de Heusler semi-conducteur à un ferromagnétique semi-

métallique [44].

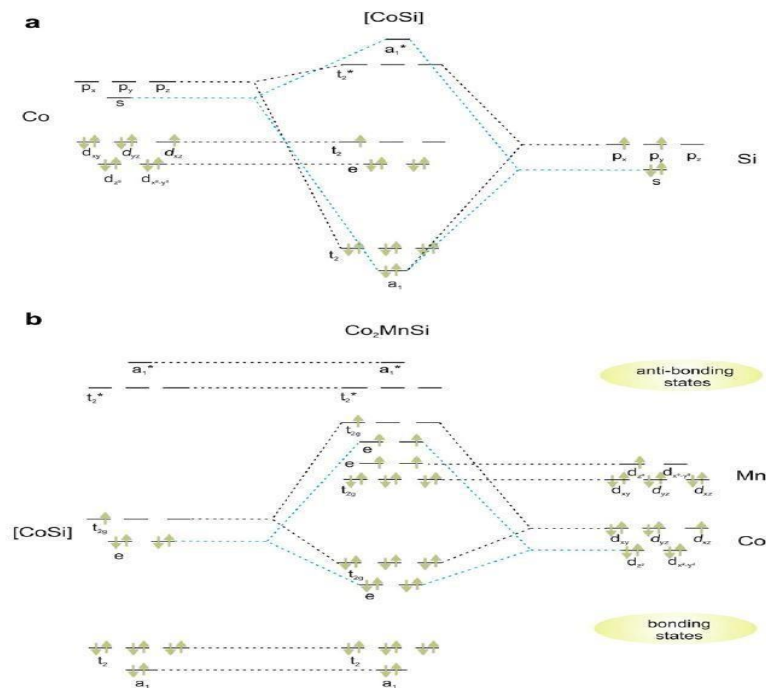


Figure I.11 : Diagramme d'orbitale moléculaire pour Co<sub>2</sub>MnSi.

Par conséquent, le moment magnétique des matériaux Heusler semi-métalliques change de façon linéaire avec le nombre d'électrons de valence selon la loi  $M = V_E - 24$  comme indiqué dans la Figure I.8. Seuls quelques-uns d'entre eux avec  $V_E \leq 24$  sont connus, nous prendrons l'exemple de Mn<sub>2</sub>VAI qui est un ferromagnétique semi-métallique avec 22 électrons de valence [45]. En remplaçant l'atome Co dans la moitié des atomes de Mn dans la position X, (Co<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>VAI devient non magnétique avec 24 électrons de valence [46]. Cet exemple montre que la règle Slater-Pauling est également valable pour les composés Heusler quaternaires.

En outre, la température de Curie (TC) des composés Heusler à base de Co<sub>2</sub> montre une dépendance linéaire dans le moment magnétique [9]. En raison du comportement Slater-Pauling du moment magnétique, TC suit une loi linéaire, considérée comme une fonction des électrons de valence, comme indiqué dans

la Figure I.12. Cette loi linéaire est interrompue pour des matériaux ayant  $V_E=27$ . Des études théoriques ont révélé que les moments magnétiques dans Co et dans les sites Y augmentent en même temps que  $V_E$ , ce qui conduit à une non-linéarité avec le moment magnétique. Ceci est compensé par les variations de la moyenne d'échange de Heisenberg entraînant une dépendance linéaire dans  $V_E$  [47,48]. Il convient de noter que l'aimantation en fonction de la température descend très lentement. Pour  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  une réduction de moins de 1% est observée lors du changement de la température de 5 K à la température ambiante. En fait,  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  est le composé Heusler avec le moment magnétique élevé de  $5,97 \mu\text{B}$  à 5 K et de température de Curie très élevée de 1100 K [9,49].

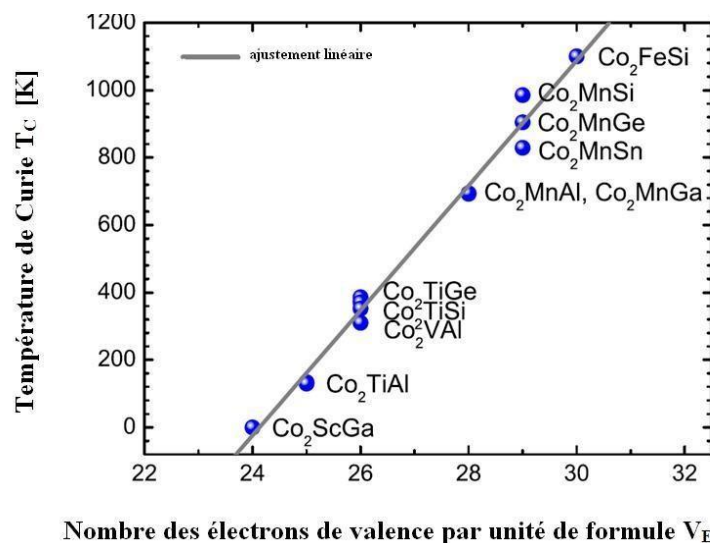


Figure I.12 : La température de Curie des composés Heusler à base de  $\text{Co}_2$ .

### I.5.3. La relation entre le désordre et la polarisation de spin

L'effet de désordre atomique sur la structure électronique des alliages semi-Heusler a été pour la première fois étudié par Ebert et Schütz pour  $\text{MnPtSb}$  [50]. La densité d'états locale (LDOS) a été calculée en utilisant la méthode spin polarisé relativiste Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) dans le cadre d'une approximation de sphère atomique (ASA). La comparaison de la bande de spin minoritaire au niveau de Fermi  $E_F$  entre un composé ordonné et un autre désordonné a révélé que les états d'impuretés comblent la bande gap localement. Cet effet est plus prononcé dans le cas des atomes de Mn sur les sites Pt, dans lequel un pic apparaît dans la partie des spins minoritaires,

conduisant à une nette réduction de la polarisation de spin et du moment magnétique. Une étude plus quantitative sur l'effet de désordre atomique a été réalisée par Orgassa et al. pour MnNiSb [51,52]. Ici, l'effet des distributions atomiques aléatoires sur chaque site du réseau a été étudié par la méthode KKR-ASA combinée avec l'approximation du potentiel cohérent (CPA). Les auteurs considèrent différents types de désordre atomique: l'échange partiel de Ni et Mn, l'occupation partielle des sites vacants du réseau par Mn et Ni ou Sb. Dans tous les cas, les états de désordre induit apparaissent dans la direction des spins minoritaires, ce qui entraîne une réduction de la largeur de bande et une réduction de la polarisation de spin au niveau de Fermi. Bien que la polarisation de spin reste à 100% pour les niveaux de désordre inférieur à quelques pour cent, une baisse considérable est constatée pour des valeurs supérieures à 5%. Par exemple, la polarisation de spin est réduite à 52% pour 5% d'échange Mn-Ni. Quand Mn et Sb occupent les sites vacants du réseau, une réduction des valeurs aussi marquée que 24% aura lieu. Une analyse très attentive de la structure est nécessaire pour obtenir des polarisations de spin élevées dans les matériaux semi-Heusler. Des défauts intrinsèques dans MnNiSb et leurs conséquences pour la polarisation de spin ont également été étudiés théoriquement par Attema et al. [53]. Les auteurs ont montré que la plupart des types de défauts qui sont susceptibles de se produire n'influencent pas la polarisation de spin distinctement.

L'effet de magnétorésistance tunnel (TMR) a été observé pour la première fois à la température ambiante dans les jonctions tunnel magnétiques avec des électrodes de type CsCl désordonnés (B2) [54].

Afin de clarifier la relation entre le désordre atomique et la polarisation de spin, Miura et al. ont étudié théoriquement la structure électronique dans  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$ , sur la base de calculs du premier principe[55].

Cette étude a révélé que dans la phase  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , la polarisation de spin reste élevée (plus de 90%), même pour un échange complet entre Cr et Al. Une analyse détaillée de la densité d'états (DOS) et de la densité d'états locale (LDOS) des états 3d pour Co a révélé que le déficit énergétique de la DOS minoritaire près du niveau de Fermi est principalement constitué des états 3d de Co.

Ainsi, le désordre entre Cr et Al n'affecte pas significativement la structure électronique près du niveau de Fermi, et par conséquent, le caractère semi-conducteur des groupes minoritaires est toujours conservé, même dans la structure désordonnée B2. La polarisation du spin des  $\text{Co}_2\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}$  est

réduite avec l'augmentation de la concentration de Fe pour la structure ordonnée  $L2_1$  et aussi la structure désordonnée B2, la polarisation de spin est évaluée à 90% et 77% pour les structures de type  $L2_1$  et B2, respectivement [56]. Contrairement à l'échange Cr-Al, l'échange Co-Cr donne lieu à une réduction considérable de la polarisation de spin, en raison de l'apparition des états anti-sites 3d de Co dans la bande des spins minoritaires. Le moment magnétique total est réduit linéairement de 3  $\mu\text{B}$  par unité de formule avec une quantité croissante de désordre Co-Cr. Wurmehl et al. ont montré que cette réduction du moment magnétique total peut être attribuée à l'ordre ferrimagnétique avec un alignement antiparallèle des moments anti-site Cr aux autres moments magnétiques sur le Cr ordinaire et sur les Co [57].

### **I.6. Les composés Heusler dans les dispositifs pour les applications spintroniques**

La découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) dans les multicouches et sandwichs magnétiques en 1986 par P. Grünberg [57] et A. Fert [58] a révolutionné le domaine de la technologie de l'information.

Pour cette découverte exceptionnelle, ils ont reçu le prix Nobel de physique en 2007. Aujourd'hui, nous sommes en contact avec la spintronique dans notre vie quotidienne, par les vannes de spin basées sur l'effet GMR, qui sont utilisées dans les disques durs magnétiques. Dans une telle vanne de spin, deux couches magnétiques prennent en sandwich une très mince entretoise métallique non magnétique. Si l'aimantation des deux couches ferromagnétiques est alignée dans la direction parallèle, la résistance du dispositif est faible, tandis que la résistance est élevée, si les couches ferromagnétiques sont alignées antiparallèlement.

En haut de la figure I.13 un exemple d'un tel système Fe-Cr-Fe multicouche est présenté [58]. En appliquant un champ magnétique, la résistivité de ces empilements peut être diminuée par des ordres de grandeur. En fonction de l'épaisseur des couches d'espacement Cr, l'échange entre les couches de couplage entre les couches de Fe passe d'un état ferromagnétique (parallèle) à un état antiferromagnétique (anti-parallèle).

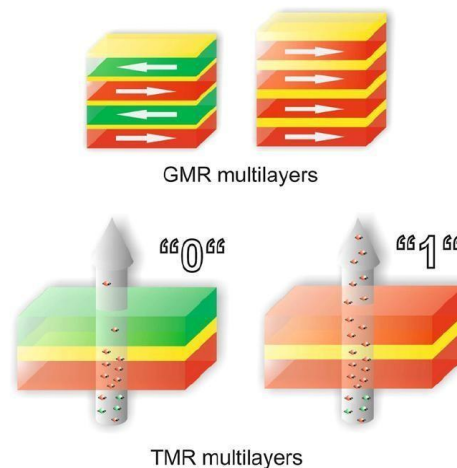
Les mesures de la résistivité électrique montrent qu'un échange antiferromagnétique conduit à une forte résistance, qui peut être modifiée en appliquant des champs magnétiques externes. La résistivité diminue lorsque la

configuration de l'aimantation dans les couches voisines de Fe est changée de l'état antiparallèle à l'état parallèle. Les électrons orientés de spin des couches de Fe sont accélérés par un champ électrique appliqué, jusqu'à ce qu'ils rencontrent un centre de diffusion. À condition que l'épaisseur de la couche intermédiaire soit inférieure à la longueur de cohérence, l'électron arrive à l'interface de la couche ferromagnétique voisine, portant toujours son orientation de spin initiale. Dans le cas des couches ferromagnétiques couplées de Fe, nous avons une forte probabilité pour que l'électron entre dans la couche adjacente, grâce à l'orientation de spin correspondante. Si le couplage d'échange est antiferromagnétique, les électrons sont fortement dispersés à l'interface, résultant en une résistance élevée. Le ratio de magnétorésistance d'une multicouche Fe-Cr-Fe atteint 79% à 4 K et 20% à la température ambiante pour des systèmes avec une couche Cr d'épaisseur 9 Å [58].

D'autre part, une tête de lecture ou un dispositif de détection magnétique est constitué d'un matériau de film mince multicouche avec une alternance de métaux ferromagnétiques et non magnétiques. En fait, IBM a introduit ces appareils en 1997 [59]. Dans un dispositif GMR le courant peut circuler soit d'une façon perpendiculaire aux interfaces (CPP, current-perpendicular-to-plane), ou parallèlement aux interfaces (CIP, current-inplane).

La GMR a été découverte dans une configuration CIP, mais la configuration CPP montre des effets encore plus importants. Une vanne de spin est constituée de deux couches ferromagnétiques prenant en sandwich une couche de métal non magnétique mince. L'une des couches magnétiques est «épinglée» par un matériau antiferromagnétique, et est donc insensible aux champs magnétiques modérés, la seconde couche est "libre", c'est à dire son aimantation peut être orientée par l'application de petits champs magnétiques.

Les vannes de spin GMR ont conduit à une augmentation spectaculaire de la densité de stockage, mais le développement des nouvelles technologies avec des vitesses incroyablement élevées, l'ère de la GMR est remplacée par des dispositifs à effet tunnel dépendant du spin. Le remplacement de l'entretoise métallique par un cordon de matériau isolant résulte en une augmentation de la magnétorésistance par un facteur de 10 par rapport aux vannes de spin GMR. Comme l'effet est basé sur l'effet tunnel des électrons à travers une barrière isolante, ces nouveaux appareils sont connus comme des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) ou appareils à magnétorésistance tunnel (TMR) (Figure I.13) [60].



**Figure I.13 :** Illustration des dispositifs de base pour la spintronique. Dans la partie supérieure, des multicouches GMR. Dans la partie inférieure, un dispositif TMR.

Fait intéressant, le but ultime de la spintronique repose sur quelques points, c'est à dire un dispositif tunnel avec un effet de magnétorésistance de plusieurs milliers de pour cent, peut être atteint par deux techniques différentes. La première consiste à concevoir la barrière d'isolation, et l'autre à développer de nouveaux matériaux d'électrodes avec 100 % de polarisation de spin. Les candidats potentiels sont les oxydes ferromagnétiques semi-métalliques ainsi que des métaux ferromagnétiques semi-métalliques, tels que les composés Heusler. En particulier, les matériaux Heusler à base de  $\text{Co}_2$  ont été intensément étudiés en raison de leur fort potentiel de nouveaux matériaux d'électrodes dans des dispositifs spintroniques, tels que les jonctions tunnel magnétiques (MTJs) [54, 61-66], les appareils à magnétorésistance géante (GMR) [67-71], et pour l'injection de spin des électrodes ferromagnétiques dans les semi-conducteurs [72].

### I.7. Les alliages Heusler et la thermoélectricité :

La performance d'un matériau thermoélectrique est généralement qualifiée par une figure de mérite  $ZT$ , qui met en relation trois propriétés thermoélectriques fondamentales à savoir: la conductivité électrique, la conductivité thermique et le coefficient Seebeck. Pour un composé comme le  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , sa valeur peut varier entre 0.2 et 1.5 selon la température et le dopage [73], alors que la demande actuelle requiert un coefficient qui s'approche de 2. Certains chercheurs dans le domaine de la thermoélectricité croient qu'un



coefficient  $ZT$  rejoignant une valeur rapprochée de 3 sera plausiblement atteignable dans le futur [74]. Les alliages demi-Heuslers sont des candidats potentiels pour la thermoélectricité du fait de leurs stabilités à haute température, de leurs faibles résistivités électriques et de leurs forts pouvoirs thermoélectriques. Cependant, le facteur de mérite  $ZT$  est limité par la grande conductivité thermique qui est de l'ordre de 10 W/K.m à température ambiante [75-76]. De nombreux efforts sont consentis ces dernières années sur les alliages demi-Heuslers dans le sens d'abaisser leurs conductivités thermiques tout en préservant les propriétés électroniques exceptionnelles. Des travaux de recherche sur les demi-Heuslers [77-79] ont montré que des composés semi conducteurs à faible gap voient leurs propriétés thermoélectriques améliorées par l'utilisation de dopants tels que Sb pour  $MNiSn$  et Sn pour  $MCoSb$ . En outre, la conductivité thermique élevée peut être considérablement réduite en utilisant une substitution isoélectronique sur le site M avec Ti, Zr et Hf. La diffusion des défauts de masse réduit efficacement la conductivité thermique ( $\sim 4-5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à température ambiante), tout en préservant de bonnes propriétés électroniques [80]. En 2014, K.Kirievsky et al. [81] dans un travail intitulé "An ab initio study of the thermoelectric enhancement potential in nano-grained  $TiNiSn$ ", montre que le demi-Heusler  $TiNiSn$  présente un potentiel thermoélectrique élevé pour des applications de production d'énergie pratiques et renouvelables. Leurs principal défi été d'augmenter l'efficacité thermoélectrique de l'alliage par une réduction de la valeur de la conductivité thermique du réseau sans affecter les propriétés de transport électronique. Ils ont montré que l'augmentation de la fraction Ni dans le composé intermétallique  $TiNiSn$  via la formation de nanoparticules métalliques  $TiNi_2Sn$  réduit la conductivité thermique, en d'autre terme la structure nanométrique du matériau influe sur la valeur de l'efficacité thermoélectrique. Par la suite, L. Shanming et al [82] ont synthétisé par une réaction entre le Bi et la phase intermédiaire  $YNi$  l'alliage demi-Heusler  $YNiBi$ . Les propriétés thermoélectriques mesurées ont données un facteur de puissance modéré de  $13,3 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$  atteint à 485 K et une conductivité thermique du réseau relativement faible. Une contribution bipolaire significative à la conductivité thermique a été observée ce qui induit un  $ZT$  de dimension thermoélectrique relativement faible. Afin d'améliorer le  $ZT$  du composé  $YNiBi$ , ils recommandent un dopage approprié pour supprimer l'effet bipolaire.

**I.8 Conclusion :**

L'idée générale de l'électronique de spin est basée sur le passage du courant d'électrons dans des matériaux ferromagnétiques et d'utiliser l'influence de spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Depuis la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par Fert et Grünberg [62] [63], en 1988, ce domaine se développe autour de trois grands défis : augmentation du taux de magnétorésistance, injection de spin d'un matériaux ferromagnétique vers un matériau semi-conducteur et le phénomène de transfert de spin.

La solution commune et idéale aux différents défis cités au-dessus est l'utilisation des matériaux demi-métalliques tels que les alliages Heusler. Par conséquent, la bonne compréhension et le contrôle précis des propriétés d'alliages Heusler sont d'un intérêt scientifique et technologique certain. Cet aspect est abordé dans ce manuscrit de thèse.

## Références :

- [1] R. A. de Groot and F. M. Mueller, "New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets," *Phys. Rev. Lett*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. (1983).
- [2] F. Heusler, "Über magnetische Manganlegierungen," *Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges*, vol. 5, p. 219, (1903).
- [3] S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett*, 86 (2005) 082105.
- [4] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. S. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mat*, 9 (2010)541.
- [5] H. Lin, A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R.J. Cava, *Nat Mat*, 9 (2010)546.
- [6] P.G. Van Engen, K.H. J. Bushow, R. Jongebreur, M. Erman, *Appl Phys Lett*, 42 (1983)202.
- [7] T. Krenke, E. Duman, M. Acet, E.F. Wassermann, X. Moya, L. Manosa, *Nat Mat*, 4 (2005) 450.
- [8] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, H. Morito, S. Okamoto, O. Kitakami, *Nature* 439 (2006)957.
- [9] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, *Appl Phys Lett*, 88 (2006) 032503.
- [10] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, *Phys Rev*, B 81 (2010) 140402.
- [11] P. J. Webster. "Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6): 1221–1231, September 197
- [12] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, *Phys Rev*, B 68 (2003)104330.
- [13] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, *Phys Rev Lett*, 79 (1997) 1909.
- [14] M. Morcrettea, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaugheyc, M.M. Thackerayc, *Electrochim Acta*, 52 (2007) 5339.
- [15] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. C. Berlin: Springer; 19, 75-184(1988).
- [16] H. Nowotny, W. Sibert, *Z. Metallkunde* 33 (1941) 391.
- [17] P. Villars, L.D Calvert. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. American Society of Metals, 1991.
- [18] J. Nuss, M. Jansen, *Z Anorg Allg Chem*, 628 (2002) 1152.
- [19] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5, 220(1903).
- [20] O. Heusler, *Ann Phys* 19, 155 (1934).

- [21] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144, 340 (1934)
- [22] M. Puselj, Z. Ban, Croat Chem Acta 41, 79 (1969).
- [23] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59, 469 (1990).
- [24] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25, 309 (2002).
- [25] I. Skovsen, L. Bjerg, M. Christensen, E. Nishibori, B. Balke, C. Felser, B. B. Iversen, Dalton Trans 39, 10154 (2010).
- [26] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, “Phase stability and magnetic properties of L21 phase in  $\text{Co}_2\text{Mn}(\text{Al}_{1-x}\text{Six})$  Heusler alloys,” Scr. Mater., vol.58, no. 9, pp. 723–726, May (2008).
- [27] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, “Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates,” IEEE Trans. Magn., vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. (2006).
- [28] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, “Epitaxial Growth of Full-Heusler Alloy  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates,” IEEE Trans. Magn., vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. (2006).
- [29] P.J Webster, *J Phys Chem Solids*, 32 (1971) 1221.
- [30] S. Brooks, J.M Williams, *Phys. Stat Sol*, A 32 (1975) 413.
- [31] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett*, 50 (1983) 2024.
- [32] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, *Phys Rev*, B 28 (1983) 1745.
- [33] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, *Phys Rev*, B 72 (2005) 094409.
- [34] F. Casper, C. Felser, *Z Allgem Anorg Chem*, 634 (2008) 2418.
- [35] L. Heyne, T. Igarashi, T. Kanomata, K.U. Neumann, B. Ouladdiaf, K.R.A. Ziebeck, *J Phys Condens Matter*, 17 (2005) 4991.
- [36] K. Hartjes, W. Jeitschko, *J Alloys Compd*, 226 (1995) 81.
- [37] C.M. Fang, G.A. de Wjis, R.A. de Groot, *J Appl Phys*, 91 (2002) 8340.
- [38] J.C. Slater, *Phys Rev*, 49 (1936)537.
- [39] L. Pauling, *Phys Rev*, 54 (1938) 899.
- [40] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism. Oxford: Clarendon Press; 2000.*
- [41] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V Ksenofontov, C Felser, H.J. Lin, *Phys Rev*, B 72 (2005) 184434.
- [42] R.A. de Groot, A.M. van der Kraan, K.H.J. Buschow, *J. Magn. Magn. Mater*, 61 (1986)330.

- [43] R.A de Groot, *Physica*, B 172 (1991) 45.
- [44] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Private communication*
- [45] R. Weht, W.E. Pickett, *Phys Rev*, B 60 (1999) 13006.
- [46] I. Galanakis, P. Dederichs, *Halfmetallic alloys (lecture notes in physics)*, vol.676. Berlin: Springer Verlag; 2005.
- [47] J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, *Phys Rev*, B 76 (2007) 024414.
- [48] G.H. Fecher, H.C. Kandpal, S. Wurmehl, C. Felser, G. Schönhense, *J Appl Phys*, 99 (2006) 08J106.
- [49] S. Wurmehl, G.H. Fecher, V. Ksenofontov, F. Casper, U. Stumm, C. Felser, *J Appl Phys*, 99 (2006) 08J103.
- [50] H. Ebert, G. Schütz, *J Appl Phys*, 69 (1991) 4627.
- [51] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *Phys Rev*, B 60 (1999) 13237.
- [52] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, *J Appl Phys*, 87 (2000) 5870.
- [53] J.J. Attema, C.M. Fang, L. Chioncel, G.A. de Wijs, I.A. Lichtenstein, R.A. de Groot, *J Phys Condens Matter*, 15 (2004) S5517.
- [54] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, *Jpn J Appl Phys*, 42 (2003) L419.
- [55] Y. Miura, M. Shirai, K. Nagao, *J Appl Phys*, 95 (2004) 7225.
- [56] S. Wurmehl, G.H. Fecher, K. Kroth, F. Kronast, H.A. Dürr, Y. Takeda, *J Phys D Appl Phys*, 39 (2006) 803.
- [57] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M.B. Brodsky, H. Sowers, *Phys Rev Lett*, 57 (1986) 2442.
- [58] M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, *Phys Rev Lett*, 61 (1988) 2472.
- [59] P. Ball, *Nature*, 404 (2000) 918.
- [60] J.S. Moodera, J. Nassar, G. Mathon, *Annu Rev Mater*, 29 (1999) 381.
- [61] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, *Appl Phys Lett*, 85 (2004) 79.
- [62] H. Kubota, J. Nakata, M. Oogane, Y. Ando, A. Sakuma, T. Miyazaki, *Jpn J Appl Phys*, 43 (2004) L984.
- [63] T. Ishikawa, T. Marukame, H. Kijima, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto. *Appl Phys Lett*, 89 (2006) 192505.
- [64] S. Tsunegi, Y. Sakuraba, M. Oogane, N.D. Telling, L.R. Shelford, E. Arenholz, *J Phys D Appl Phys*, 42 (2009) 195004.
- [65] T. Taira, T. Ishikawa, N. Itabashi, K. Matsuda, T. Uemura, M. Yamamoto, *J Phys D Appl Phys*, 42 (2009) 084015.
- [66] C. Herbot, E.A. Jorge, M. Jordan, *Appl Phys Lett*, 94 (2009) 142504.

- [67] K. Yakushiji, K. Saito, S. Mitani, K. Takanashi, Y.K. Takahashi, K. Hono, *Appl Phys Lett*, 88 (2006) 222504.
- [68] T. Furubayashi, K. Kodama, H. Sukegawa, Y.K. Takahashi, K. Inomata, K. Hono, *Appl Phys Lett*, 93 (2008) 122507.
- [69] Y. Sakuraba, T. Iwase, S. Mitani, K. Takanashi, *Appl Phys Lett*, 94 (2009) 012511.
- [70] K. Kodama, T. Furubayashi, H. Sukegawa, T.M. Nakatani, K. Inomata, K. Hono, *J Appl Phys*, 105 (2009) 07E905.
- [71] K. Nikolaev, P. Kolbo, T. Pokhil, X. Peng, Y. Chen, T. Ambrose, *Appl Phys Lett*, 94 (2009) 222501.
- [72] C. Dong, X.Y. Adelman, J.Q. Xie, C.J. Palmstrom, L.X.J. Strand, P.A. Crowell, *Appl Phys Lett*, 86 (2005) 102107.
- [73] H.Goldsmid. *Materials*, 7(4) (2014) 2577.
- [74] T.M.Tritt, H.Böttner, and L.Chen, *MRS Bulletin*, 33(04) (2011) 366.
- [75] S.Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett*, **86** (2005) 082105.
- [76] Q.Shen, L.Chen, T.Goto, T.Hirai, J.Yang, G.P.Meisner, and C.Uher, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 4165.
- [77] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Scoloza, K. Durczewski, *Z. Physik B - Condensed Matter*, **80** (1990) 353.
- [78] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, *Phys Rev, B* **59** (1999) 8615.
- [79] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, T. M. Tritt, *J Appl Phys* **88** (2000) 1952.
- [80] S.R.Culp, J. W. Simonson, S. J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T. M. Tritt, *Appl Phys Lett* **93** (2008) 022105.
- [81] K.Kirievsky, M.Shlimovich, D.Fuks and Y.Gelbstein, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014)20023
- [82] Shanming Li, Huaizhou Zhao, Dandan Li, Shifeng Jin, and Lin Gu, *Journal of Applied Physics* 117 (2015) 205101.

**CHAPITRE II :**  
**METHODES DE**  
**CALCUL**

## II- METHODES DE CALCUL

### II.1. Théorie de la densité fonctionnelle (DFT) :

#### I.1.1 Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement à la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique.

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) [1] le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2,3] avec l'approximation de la densité locale (LDA) [4,5] et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [6] ont joué un rôle important dans la physique de la matière condensée. Il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques,...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [7].

#### II.1.2. Equation de Schrödinger :

Un corps cristallin est un ensemble de noyaux et des électrons en interaction. En 1926, le physicien Autrichien Schrödinger a proposé une équation qui décrit toutes ces interactions, et qui est donnée par :

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

Où :  $E$  est l'énergie totale du système,  $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_K)$  est la fonction d'onde et  $H$  est l'Hamiltonien de ce système. Pour un système ayant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. L'Hamiltonien s'écrit



$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{1}{M_K} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_I^N \frac{Z_K Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{KI}} \quad (\text{II. 2})$$

Où  $m$  : est La masse de l'électron.

$r_{ij}$  : est la distance entre l'électron  $i$ , et l'électron  $j$ .

$M_k$  : est la masse du noyau.

$R_{kl}$  : est la distance entre les centres des noyaux  $k$  et  $l$ .

$Z_k, Z_l$  : Les nombres atomiques des noyaux  $k$  et  $l$ .

D'une façon condensée.  $H$  s'écrit :

$$H_{total} = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II. 3})$$

Avec :

$T_e$  : est l'énergie cinétique des électrons.

$T_N$  : est l'énergie cinétique des noyaux.

$V_{ee}$  : est l'énergie d'interaction électron-électron.

$V_{eN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-électron.

$V_{NN}$  : est l'énergie d'interaction noyau-noyau.

Par la suite. Les unités utilisées seront les unités atomiques, et l'unité de longueur est le Bohr :  $a_0 = 0.5292 \text{ \AA}$ .  $m_e = 1$ ,  $e = 1$ ,  $\hbar = 1$  et  $4\pi\epsilon_0 = 1$ .

L'équation de Schrödinger (II.1) contient  $3(Z+1)N$  variables,  $N$  étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin près de  $5.10^{22}$  atomes, en posant  $Z=14$ , le nombre des variables sera égale  $2.10^{24} \approx 10^{24}$  [8]. Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

### II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Dans l'approximation de *Born* et *Oppenheimer* [9], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total [II.3] peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivante [9] :

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

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Avec  $E_e$  et  $\Psi_e$  : l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

$E_{totale}$  : l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{totale} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (II.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de  $N_e$  électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie

$E_e$ . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

### II.1.4. Approximation Hartree (des électrons libres) :

L'approximation de *Hartree* [10] consiste à chercher les fonctions propres de l'hamiltonien  $H$  sous la forme approchée :

$$\Psi_{approchée} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II.7})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.

➤ Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « *Hartree-Fock* » [11] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de la valeur moyenne de l'opérateur hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.8})$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde  $\Psi_i(\mathbf{r})$  doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne  $\langle H \rangle$ , être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$[-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{r}) = E_i\Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme potentiel  $W(\mathbf{r})$  d'équation (II.9) est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel  $U_i(\mathbf{r})$  de l'équation (II.9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $j \neq i$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$  :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{II.10})$$

Ou :

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad (\text{II.11})$$

Pour chaque densité électronique au point  $\mathbf{r}'$ , il existe  $N$  équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $U(\mathbf{r})$ . Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées [12].

### II.1.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Dans la théorie de la fonctionnelle de la densité, les propriétés de l'état fondamental d'un système de particules interagissant entre-elles, sont exprimées en fonction de la densité électronique.

Historiquement, les premières idées de la théorie de la fonctionnelle de la densité furent introduites dans les travaux de Thomas [13] et Fermi [14] en 1927. Notons cependant que la *DFT* a été réellement établie avec l'apparition des théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [15] qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

### II.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité [2,3] (**DFT**) est basé sur le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* [15]. Ces derniers stipulent que l'énergie totale  $E$ , d'un système interagissant de spin non polarisé dans un potentiel externe est une fonctionnelle unique de la densité d'électron  $\rho$  :

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

Et comme la valeur minimale de la fonctionnelle de l'énergie totale est l'énergie de l'état fondamental du système, ils ont montré que la densité qui donne cette valeur minimale est la densité exacte de l'état fondamentale à une particule, et que les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité.

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

Pour un système à spin polarisé l'énergie totale et les autres propriétés de l'état fondamental deviennent une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E = E[\rho \uparrow, \rho \downarrow] \quad (\text{II.14})$$

Mais quoique ce théorème soit très important, les équations correspondantes ne peuvent pas être résolues car la fonctionnelle n'est pas connue.

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (\text{II.15})$$

### II.1.5.2. Les équations de Kohn et Sham :

Dans ce but *Kohn* et *Sham* (1965) [16, 17] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une prescription pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit :

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r) V(r) d^3r \quad (\text{II.16})$$

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad (\text{II.17})$$

Où  $T_s(P)$  : l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ei}(p)$ : L'énergie d'interaction électron noyau (de nature coulombienne)

$E_{ii}(p)$  : L'énergie d'interaction noyau – noyau

$E_H(p)$  : L'énergie de Hartree.

$$E_H(p) = \frac{e^2}{2} \int \frac{p(r)p'(r)}{|r-r'|} d^3 r d^3 r'. \quad (\text{II.18})$$

Si  $E_{xc}$  est connu l'énergie peut être calculée. Cependant  $E_{xc}$  est inconnu.

### II.1.6. Les modes de calculs :

Jusqu'ici la DFT est une méthode exacte, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisables dans la pratique, on a besoin de proposer une formule Pour  $E_{xc}[\rho(r)]$  et pour cela, on est obligé de passer par d'autres approximations.

#### II.1.6.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Le théorème de *Hohenberg* et *Kohn* a fourni quelques motivations pour l'utilisation des approximations pour décrire d'énergie d'échange et de corrélation comme fonctionnelle de la densité électronique.

*Kohn* et *Sham* ont utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) [4, 5], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}^{lda}[P] = \int p(r) \varepsilon_{xc}[p(r)] d^3 r \quad (\text{II.19})$$

D'autre approximation s'est développées la **WDA** [18] (Weighted density approximation). la **WDA** est une approche très sophistiquée qui fait introduire des informations non- linéaire à travers l'intégrale de la densité, et peut de calculs en été fait en utilisant cette approche.

*Kohn* et *Sham* ont aussi permis pour les systèmes magnétiques la polarisation de spin par l'approximation de la densité locale de spin (**LSDA**) où l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}$  devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[p \uparrow, p \downarrow] = \int p(r) \varepsilon_{xc}[p \uparrow(r), p \downarrow(r)] d^3 r \quad (\text{II.20})$$

avec

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom } 0}[p(r)] \quad (\text{II.21})$$

La **LDA** suppose que la fonctionnelle de  $\varepsilon_{xc}$  est purement local. Cette énergie est divisée en :

$$\varepsilon_{xc}(p) = \varepsilon_x(p) + \varepsilon_c(p) \quad (\text{II.22})$$

$\varepsilon_x$  Est l'énergie d'échange et est l'énergie de corrélation.

D'autre part l'énergie de corrélation d'un gaz d'électrons libres de densité uniforme à été modélisée dans une simulation Monte Carlo par *Ceperly et Alder* uniforme [19] et à été paramétrisée par *Perdew et Zunger* [20].

### II.1.6.1.1. Approximation de Ceperley et Alder:

Dans cette approximation l'énergie  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est considérée comme étant l'énergie de Dirac :

$$\varepsilon_x(p) = -C_x \rho^{1/3} \quad (\text{II.23})$$

Avec :

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II.24})$$

Ce qui donne :

$$V_X = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 p)^{1/3} \quad (\text{II.25})$$

L'énergie de corrélation  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  est paramétrisée par *Perdew et Zunger* [20] par un calcul Monte-Carlo.

Ainsi on posant :  $r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3}$  on a:

1- pour  $r_s < 1$ :

$$V_C = 0.031 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013r_s \ln(r_s) - 0.0084r_s \quad (\text{II.26})$$

2- pour  $r_s \geq 1$ :

$$V_C = -0.1423 \frac{1 + 1.2284\sqrt{r_s} + 0.4445r_s}{(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334)^2} \quad (\text{II.27})$$

D'autres para métrisations existent pour l'énergie de corrélation d'un gaz l'électrons homogène parmi elles de *Kohn et Sham* [16], *Hedin et Lundqvist* [21], et *Perdew et Wang* [22].

### II.1.6.1.2 Approximation de Hedin et Lundqvist :

Une des approximations les plus utilisées est celle de *Hedin* et *Lundqvist* [21], les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément.

Le terme d'échange est défini par :

$$\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi} (3\pi^2 p)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (\text{II.28})$$

Où  $r_s$  est le paramètre d'un gaz d'électrons vérifiant la condition:

$$\frac{4\pi}{3} (r_s a_B)^3 = \frac{1}{p} \quad (\text{II.29})$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_X(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_x(r_s)}{dr_s} = \frac{4}{3} \varepsilon_x(r_s) \quad (\text{II.30})$$

L'énergie de corrélation de *Hedin- Lundqvist* a la forme suivante :

$$\varepsilon_c(r_s) = -\frac{Ce^2}{2} \left[ (1 + X^3) \log(1 + 1/X) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (\text{II.31})$$

$A = 21$ ,  $C = 0.045$  et  $X = r_s / A$

Le potentiel de corrélation est donnée par :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log(1 + 1/X) \quad (\text{II.32})$$

En écrivant l'énergie totale sous cette forme, le principe variationnel a été appliqué et les équations de *Kohn –Sham* à un électron ont été données par :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\} \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.33})$$

Où est la fonction d'onde de l'état électronique  $i$ ,  $\varepsilon_i$  est la valeur propre de *Kohn- Sham* et  $V$  est le potentiel de *Hartree* des électrons donné par :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{p(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{II.34})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation,  $V$  est donné par :

$$V_X(r) = \frac{\delta E_{XC}[P]}{\delta P(r)} \quad (\text{II.35})$$

Dans cette méthode le problème à plusieurs a été remplacé par les équations de *Kohn et Sham* à un électron qui peuvent être résolus. Dans le schéma *KS* la densité d'électron est obtenue par une sommation sur tous les états occupés :

$$\rho(r) = \sum_{occ} \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (II.36)$$

Les équations de *Kohn et Sham* doivent être résolus d'une manière self consistante de telle façon que les états électroniques occupés génèrent une densité de charge qui produit le potentiel électronique qui a été utilisé pour construire les équations.

### II.1.6.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons.

Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (II.37)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs [23,24].

### II.1.6.3. La fonctionnelle de Tran et Blaha :

Cette partie a pour but de présenter de manière succincte et en se basant sur l'article de Tran et Blaha publié le 3 Juin 2009 dans *Physical Review Letters* [25] la nouvelle fonctionnelle mise au point par messieurs Tran et Blaha.

#### II.1.6.3.1 De Becke et Johnson à Tran et Blaha, description mathématique de la fonctionnelle :

La fonctionnelle de Tran et Blaha [26] notée (*MBJ*) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que *LDA* ou *PBE* (la version du *GGA* pour les solides). Messieurs Tran et Blaha proposent dans leur article une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [27], sous la forme :



$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3 - 2c) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{15}{12} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{p_{\sigma}(r)}}} \quad (\text{II.38})$$

Avec :

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

$t_{\sigma}(r) = 1/2 \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi(i, \sigma) * \nabla \varphi(i, \sigma)|^2$  la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha fait partie des méta GGA).

$v_{x;\sigma}^{BR}(r)$  : le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel Becke et Johnson [27]. Pour les atomes ils sont quasiment identiques [26].

### II.1.6.3.2 Une Becke et Johnson modifiée : le paramètre " c " :

La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend  $c=1$  on retombe sur la fonctionnelle de Becke et Johnson [27]. Ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de  $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$ .

La forme proposée pour est la suivante :

$$c=c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.39})$$

$\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres,  $V_{cell}$  le volume de la cellule unitaire du système. Dans l'article, la minimisation de l'erreur sur les gaps donne :

$$\begin{aligned} \alpha &= -0.012 \quad \text{sans unités} \\ \beta &= 1.023 \quad \text{bohr}^{1/2} \end{aligned}$$

Nous allons à présent nous intéresser à l'influence de la variation de sur les gaps électroniques.

Pour  $c=1$  on retrouve Becke et Johnson, donnant un meilleur gap que LDA, mais toujours moins bon que le gap expérimental.

Pour  $c>1$ , les gaps augmentent de manière monotone avec, si bien qu'on obtient de meilleur gap que pour Becke et Johnson [26, 27].

Il faut trouver des valeurs de de fonctionnement optimales.

### II.1.7. La solution des équations de Kohn-Sham à une particule :

Les méthodes basées sur la *DFT* sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et le plus important les orbitales de *KS*. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le coût de calcul en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de *KS* sont donnés par :

$$\varphi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.40})$$

Où  $\phi_\alpha(r)$  sont les fonctions de base et les  $C$  sont les coefficients de l'expansion. Puisque l'énergie total est variationnelle dans la *DFT*, la solution self consistante des équations de *KS* revient à déterminer les  $C_{i\alpha}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Pour le faire, l'énergie peut être réécrite en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue,  $T_s[p]$ .

$$E[P] = E_{ii}[p] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{xc}[p] - \int p(r) \left( V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{II.41})$$

Où la somme est portée sur toutes les orbitales occupées, et  $p$ ,  $V_H$  et  $V_{XC}$  sont données par les équations (II.36), (II.34) et (II.35) respectivement.

Dans la plupart des approches pour le calcul de la fonctionnelle de densité (illustré schématiquement dans la figure (II.1)) l'optimisation des  $C_{i\alpha}$  et la détermination de la densité de charge self consistante sont séparées. Dans ce schéma, il est nécessaire de déterminer d'une manière répétitive les  $C_{i\alpha}$  qui résous les équations à une particule pour une densité de charge fixe. Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Spécialement si les bases sont données, la matrice hamiltonienne et de chevauchement,  $H$  et  $S$  sont construit, et l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.42})$$

Est résolu à chaque point  $k$  dans la partie irréductible de la zone de Brillouin.

### II.1.8. La procédure de calcul dans la théorie de la fonctionnelle de densité :

Les équations (II.36), (II.33) et (II.41) sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle self constant qui est illustré dans la figure (II.1). En introduisant une densité de départ  $p$  ; l'équation séculaire  $(H - \varepsilon_i S) C_i = 0$  est diagonalisée en assurant que les orbitales sont orthonormales et qu'aucune orbitale n'a été oubliée. Une nouvelle densité  $p^{out}$  est construite de l'équation (II.36), si on n'a pas de convergence des calculs cette densité est mélangée avec la densité d'entrée de la manière suivantes:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.43})$$

Où l'indice  $i$  représente le nombre de l'itération et  $\alpha$  le paramètre de mélange. La procédure des itérations est poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

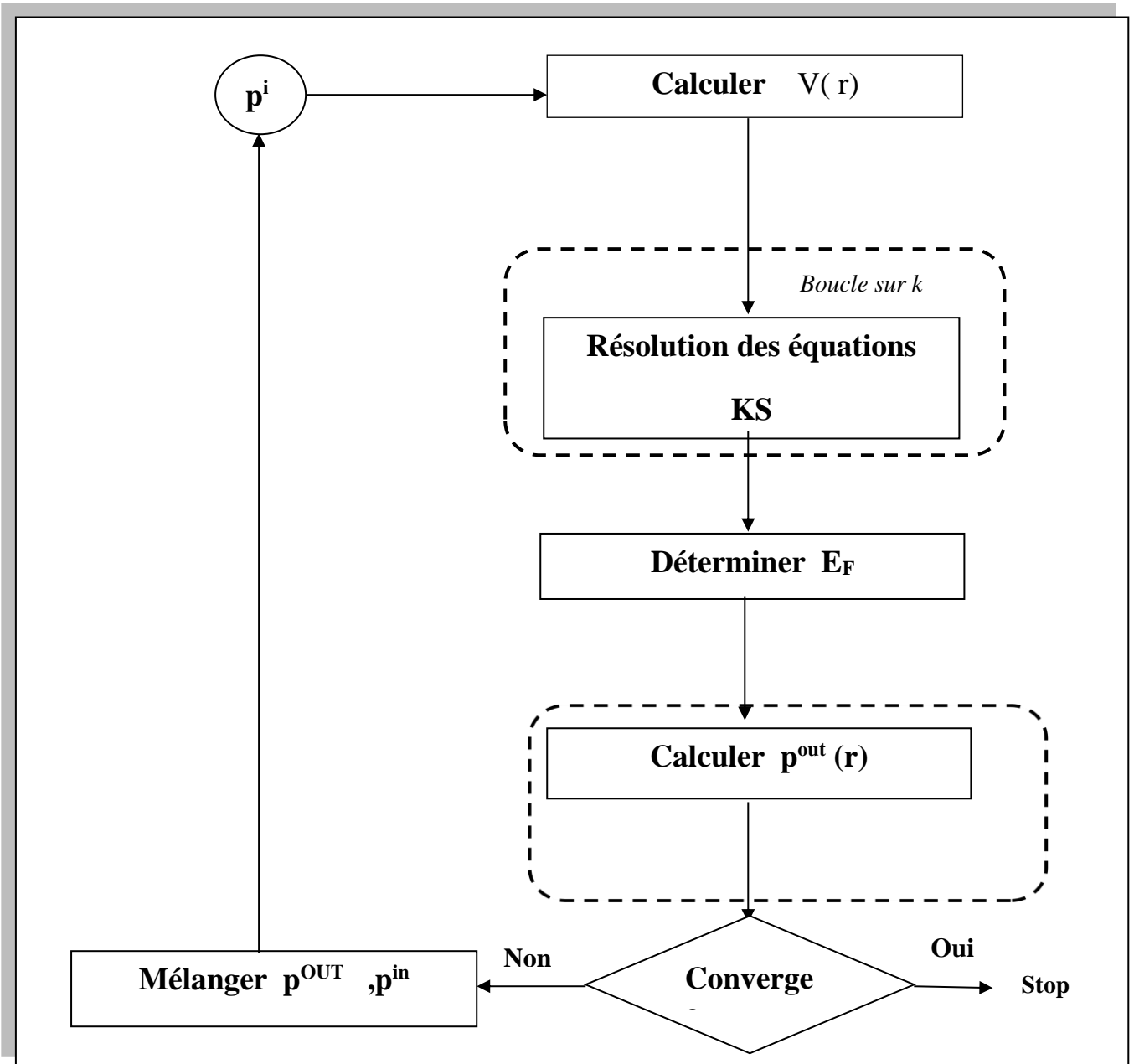


Figure II.1 : Le cycle auto cohérent de la fonctionnelle de densité.

### II.1.9. Les systèmes à spin polarisés :

Dans la généralisation de la *DFT* pour les systèmes à spin polarisé, la densité de charge  $\rho(r)$  est décomposée en deux densités de spin haut et bas :

$$\rho(r) = \rho_{\uparrow}(r) + \rho_{\downarrow}(r) \quad (\text{II.44})$$

L'énergie totale devient une fonctionnelle variationnelle es deux densités de spin :

$$E = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (\text{II.45})$$

L'énergie est décomposée comme dans l'équation (II.17). le terme de Coulomb reste une fonctionnelle de la densité totale, mais cinétique  $T$  et  $E$  deviennent fonctionnelle des deux densités de spin :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r)\} \varphi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma} \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.46})$$

Où  $\sigma$  est l'indice du spin et :

$$p_{\sigma}(r) = \sum_{occ} \varphi_{i\sigma}^*(r) \varphi_{i\sigma}(r) \quad (\text{II.47})$$

Le potentiel d'échange et la corrélation est donnée par :

$$V_{XC,\sigma} = \frac{\delta E_{xc}[p \uparrow, p \downarrow]}{\delta p_{\sigma}(r)} \quad (\text{II.48})$$

L'expression de l'énergie totale devient alors :

$$E[p] = E_{ii}[p] + \sum_{occ} \varepsilon + E_{xc}[p \uparrow, p \downarrow] - \frac{1}{2} \int p(r) V_H(r) d^3r - \int (p \uparrow(r) V_{XC\uparrow}(r) + p \downarrow(r) V_{XC\downarrow}(r)) d^3r \quad (\text{II.49})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self constante comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont : (1) la densité consiste en deux densités de spin, et (2) Il y a séparation des orbitales de **KS** des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule nécessite d'être résolu pour les obtenir.

Cependant, pour la résolution des équations de *Kohn-Sham* plusieurs méthodes sont utilisées comme la méthode du pseudo potentiel, la méthode de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO), la méthode linéaire de l'orbital muffin tin (LMTO), et la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW).

**II.2. La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW) :**

**II.2.1. Introduction :**

La LAPW est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées la APW de Slater [22,28,29] Avant de nous embarquer dans l'exposition de la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW [30-32]. Slater en 1937 [28] a développé la méthode APW dans laquelle il a supposé qu'auprès du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux dans un atome, ils varient fortement mais ils sont presque sphériques. Entre les sphères le potentiel et les fonctions d'ondes sont lisses, sur cela l'espace est divisé en deux régions:

- 1- Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome, dans les quelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- 2- La région interstitielle décrite par des ondes planes.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II.52)}$$

$\Omega$  Est le volume de la maille

$U_l$  Est la solution radiale de l'équation de Schrödinger :

$$\left( -\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{(II.51)}$$

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients d'expansion,  $E_l$  est un paramètre et  $V$  le composant sphérique du potentiel dans la sphère. Les unités de Rydberg sont utilisées les fonctions radiales définies par l'équation (II.51) sont automatiquement orthogonales à n'importe quel état du même hamiltonien qui disparaît aux limites de la sphère.

Dans cette méthode, Slater a utilisé l'approximation muffin tin dans laquelle le potentiel est constant dans la région interstitielle et à une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères fournissant ainsi que  $E$  est égale à la valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux compacts (hcp et cfc).

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode *APW*, les  $A_{lm}$  ont été définis en termes des coefficients  $C_G$  des ondes planes, et après quelques calculs algébriques on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\Omega^{1/2}U_l(R)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.52})$$

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

Ainsi les  $A_{lm}$  sont déterminés par les coefficients des ondes planes  $C_G$  et les paramètres l'énergie  $E_l$ . Ces paramètres sont variationnels dans la méthode *APW*. Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice  $G$  et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées *APW*. La méthode *APW* ainsi construite présente quelques difficultés :

- 1- Si  $E_l$  est pris comme un paramètre fixe au lieu d'être variationnel, la méthode *APW* se résumera simplement à utiliser les *APW* comme base. Ceci implique la résolution de l'équation séculaire (II.52), mais les *APW* ne sont pas orthogonales et ceci entraîne un chevauchement non trivial  $S$ , en plus les *APW* ne sont solutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères qu'à l'énergie  $E_l$ . Ceci entraîne un manque de liberté variationnel qui implique l'impossibilité d'obtenir des énergies à un point fixe ( $k$ ) à partir d'une seule diagonalisation.
- 2- Il se trouve que l'utilisation d'un potentiel du cristal, dans la méthode *APW* est une tâche assez dure. Les différentes bandes en général ont différents caractères d'orbitales dans la sphère, et cependant, dans un potentiel non sphérique, ces orbitales leur correspondent différents potentiels effectifs, ce qui diffère de la moyenne sphérique qui est utilisée pour déterminer la fonction radiale.
- 3- Le  $U_l(R)$  apparaît dans le dénominateur du coefficient  $A_{lm}$  cependant il y a des valeurs du paramètre de l'énergie,  $E_l$  pour lesquelles  $U_l(r)$  s'annule au limite de la sphère, causant ainsi un découplage des ondes planes et des fonctions radiales. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Ainsi et afin de surmonter ces problèmes, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*, notamment celles proposées par Koelling [33] et Andersen [34]. L'alternative de ce dernier était de représenter la fonction d'onde

à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leur dérivées ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

### II.2.2. La méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW) :

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode *LAPW* [34-38], [30] est une procédure destinée à résoudre les équations de *Kohn et Sham* pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les valeurs propres d'un système à plusieurs électrons, un cristal, et cela en introduisant des bases qui sont spécialement adaptées au problème. Cette adaptation est réalisée en divisant la cellule unité figure (II.2) en:

- Sphères atomiques non chevauchées centrées (I) autour des sites atomiques.
- Une région interstitielle (II), comme dans la méthode *APW*.

Pour la construction des fonctions de base, l'approximation muffin tin telle que montrée à la figure (II.3) est utilisée aussi ; son potentiel est supposé avoir une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères I mais constant à l'extérieur II.

### II.2.3. Les fonction de base :

Dans ces régions, les différentes bases utilisées sont :

Dans les sphères atomiques, les solutions pour un potentiel un symétrie sphérique sont des fonction de base atomiques qui consistent en des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l ( r, E )$  et de leurs dérivés multipliées par les harmoniques sphériques .

$$\varphi(r) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l'(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.53})$$

$U_l ( r, E_l )$  est la solution régulière de l'équation radiale de Schrodinger pour l'énergie  $E_l$  choisie normalement auprès du centre de la bande correspondante avec  $l$  comme caractère.

$U_l ( r, E_l )$  c'est la dérivée de  $U_l$  par rapport à l'énergie prise à la même énergie  $E_l$ . Les  $B_{lm}$  sont les coefficients de dérivées similaires aux  $A_{lm}$ .

Ces fonctions sont égalées aux valeurs et dérivés des ondes planes aux limites de la sphère. Les ondes planes augmentées de cette façon sont les fonctions de base de la méthode *LAPW*.

Dans la région interstitielle un développement en ondes planes est utilisé :

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad (\text{II.54})$$

$K$  est le vecteur d'onde,  $G$  est le vecteur du réseau réciproque dans la première zone de Brillouin, et  $\Omega$  est le volume de la cellule unité.

Les solutions des équations de *Kohn -- Sham* sont développées dans ces bases de la *LAPW* selon :

$$\psi_i = \sum_n C_n \varphi_n(r) \quad (\text{II.55})$$

#### II.2.4. Les propriétés des fonctions de base :

Les simplifications entraînées par la combinaison linéaire de  $U_l(r)$  et  $U_l(r)$  sont :

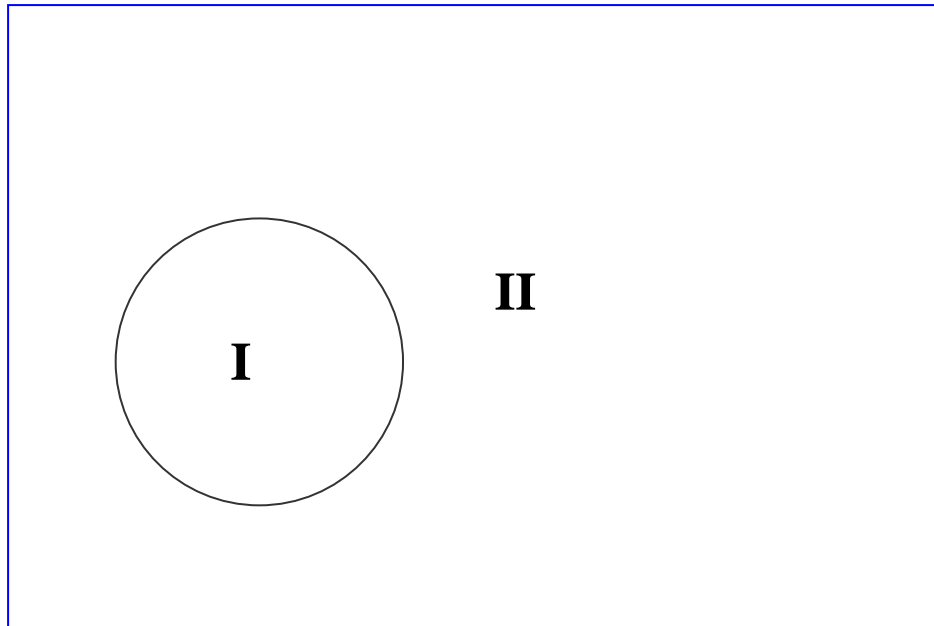
A l'intérieur des sphères les ondes planes augmentées linéairement ont plus de liberté variationnelle que dans la méthode *APW*, car si  $E$  diffère légèrement de l'énergie de bande,  $\varepsilon$ , une combinaison linéaire peut reproduire la fonction radiale de la méthode *APW* construite à l'énergie de bande.

$$U_l(\varepsilon, r) = U_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l)U_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.56})$$

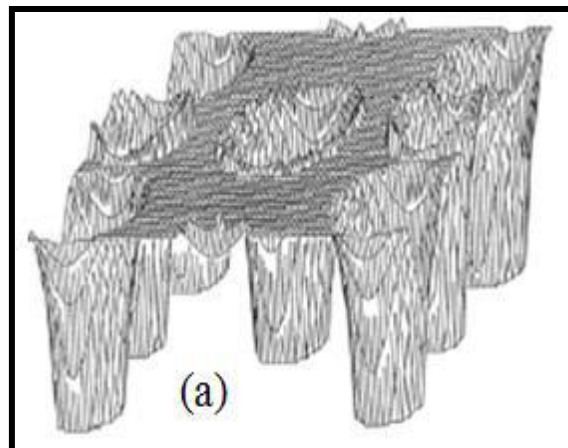
La méthode *APW* reproduit correctement les fonctions d'ondes. Le passage vers la méthode *LAPW* introduit des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(\varepsilon - E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes augmentées linéairement (*LAPW*) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

- Dans la méthode *LAPW*, les bandes d'énergie précises à un point  $k$  donné sont obtenues en une seule diagonalisation.
- Il n'y a pas de problème d'asymptote car la contrainte supplémentaire, c'est-à-dire la continuité de la dérivée, assure le non découplage des ondes planes et des orbitales locales.
- La convergence est devenue plus rapide.
- Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes en un point donné ( $k$ ) sont obtenues en une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode *APW*.
- Les fonctions de base de la *LAPW* ont une grande flexibilité que celle de l'*APW* dans les sphères, car on a deux fonctions à la place d'une. Ce qui signifie qu'il n'y a pas de difficultés dans le traitement des potentiels non sphériques.





**Figure II.2** : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomiques (I) et en région interstitielle (II).



**Figure II.3** : (a)- Potentiel muffin-tin.

### II.2.5. Le rôle de la linéarisation :

Avant de détailler la méthode *LAPW*, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies  $E_l$ . la méthode *LAPW*, et se réduit à elle essentiellement lorsque  $E_l$  est égale à l'énergie de bande  $\varepsilon$ , en plus les erreurs sur la fonction d'onde comme on l'a déjà vu sont de l'ordre de  $O(\varepsilon - E_l)^2$ , et sur les énergies de bande sont de l'ordre de  $O(\varepsilon - E_l)^2$ . Donc, il semble nécessaire de poser  $E_l$  simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des

résultats raisonnables, et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de  $E_l$ . Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de  $E_l$  et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, tandis que ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles ont échoué dans plusieurs autres, et la raison de cet échec est liée à la présence des états du cœur étendus appelés les états semi-cœur, dans plusieurs éléments particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition, et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}$  et  $U_l(r)Y_{lm}$  sont orthogonales à n'importe quel état du cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas des états du cœur avec le même  $l$ . Comme résultat, il y aura un composant des états du cœur étendus contenu dans les fonctions d'ondes de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états des cœurs étendus varient selon de choix de  $E_l$ . Dans le cas le plus critique, il y a un chevauchement entre les bases *LAPW* et l'état du cœur qu'un faux composant connu sous le nom de bande fantôme apparaît dans le spectre. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état du cœur, et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec  $E_l$  ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde semi cœur. Cependant, ces bandes fantômes sont facilement identifiables, elles ont une petite dispersion, elles sont hautement localisées dans la sphère, et ont un caractère  $l$  de l'état du cœur. Néanmoins, lorsqu'elles sont présentes elles empêchent les calculs d'aboutir sans une modification de  $E_l$ . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser une extension d'orbitales locale qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un  $l$  sélectionné.

### **II.3. Représentation de la densité de charge et du potentiel :**

#### **II.3.1. Introduction :**

L'efficacité des bases de la méthode *LAPW* dérive de son choix sensible des représentations des fonctions d'ondes dans différentes régions. En particulier un développement d'harmoniques sphériques dans une maille radiale est utilisée dans les sphères et un développement d'ondes planes à l'extérieur. Avec ce choix les variations rapides des fonctions d'ondes dans les sphères ne pose pas de problèmes particuliers et c'est pourquoi la méthode est bien adaptée aux calculs de tous les électrons. Cette variation rapide des fonctions d'ondes implique une variation

rapide des densités de charges et des potentiels, qui requièrent que leurs représentations soient équivalentes en flexibilité.

La solution pour cela dans la méthode *LAPW* est d'utiliser une représentation duelle pour la charge et le potentiel aussi bien que les fonctions d'ondes; un développement en ondes planes dans la région interstitielle et un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Cependant, cela conduit à sauvegarder un nombre excessif de paramètres. Ainsi, la symétrie est utilisée pour réduire ce nombre. Ceci a pour avantage de simplifier la construction de la densité de charge et d'accélérer la synthèse de la matrice hamiltonienne.

Les symétries employées sont ; (1) à l'intérieur des sphères la densité a la symétrie du site ; (2) la densité interstitielle a la symétrie du groupe spatial ; (3) la densité est une quantité réelle et (4) les densités dans les atomes équivalents qui sont reliées par une opération de symétrie sont identiques. Ceci est réalisé en utilisant des développements adaptés à la symétrie, des étoiles dans la région interstitielle et des harmoniques du réseau dans les atomes non équivalents.

### II.3.2. Construction des étoiles :

Les étoiles dans l'interstitiel sont données par :

$$\Phi_s = \frac{1}{N_{OP}} \sum_R e^{iRG \cdot (r-t_R)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G \cdot r} \quad (II.57)$$

$R$  sont les composantes de rotation des opérations du groupe spatial  $\{ R/t \}$ .

$N_{op}$  est le nombre d'ondes planes dans l'étoile, et qui doit être inférieur à  $N_{op}$ .  $\varphi$  est le facteur de phase qui assure que chaque étoile a la symétrie totale du réseau.

Il peut être noté que : (1) on trouve une onde plane donnée dans seulement une étoile à cause des propriétés du groupe ; (2) pour les réseaux à haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'onde planes ; (3) tous les composantes d'une étoile ont le même  $|G|$  quoique pas toutes les ondes planes avec un  $|G|$  donné nécessite d'être dans la même étoile, et le plus important (4) est que toute fonction ayant la symétrie du réseau peut être développée en étoiles. Les étoiles sont en plus orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi_s^* \Phi_{s'} = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (II.58)$$

$\Omega$  est le volume de la cellule unité. Les étoiles sont construites comme dans la figure (II.4). La boîte contenant toutes les ondes planes inférieures au vecteur d'onde de coupure  $G_{mas}$  est construite dans l'espace réciproque. Tous les  $G_i$  dans

la boîte sont synthétisés. Si  $|G_i| \leq G_{\max}$ , ils sont ajoutés à la liste. Après que tous les  $G_i$  soient examinés, la liste est classée par longueur. Il est à noter que tous les éléments de  $\Phi_s$  ont la même longueur. Elles sont ensuite subdivisées en listes de toutes les ondes planes de même longueur, ces listes même sont en plus subdivisées en ondes planes reliées par la symétrie. Ceci forme les  $\Phi_s$ . Les facteurs de phases sont construits en utilisant les opérateurs du groupe spatial.

$$\{R | t\}r' = Rr + t \quad (\text{II.59})$$

et (II.57) par

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{OP}} \sum_{e \in m} e^{-iRG \cdot t} \quad (\text{II.60})$$

La somme est réalisée sur toutes les opérations du groupe spatial qui transforme  $G$  au même  $RG$ . Pour les réseaux qui ont une symétrie inverse l'origine de la cellule unité peut être choisie dans un site d'inversion et dans ce cas les phases sont choisies de telle façon que les  $\Phi_s$  soient des fonctions réelles et donc les coefficients de  $\Phi_s$  pour la densité et le potentiel sont aussi réels. Par contre, pour les réseaux qui ne contiennent pas la symétrie inverse ceci n'est pas possible car l'étoile  $\Phi_s$  qui contient  $G$  ne peut contenir  $-G$ , et donc les coefficients de développement de l'étoile sont complexes. Ceci complique certaines opérations nécessaires pour construire le potentiel et pour symétriser la densité de charge.

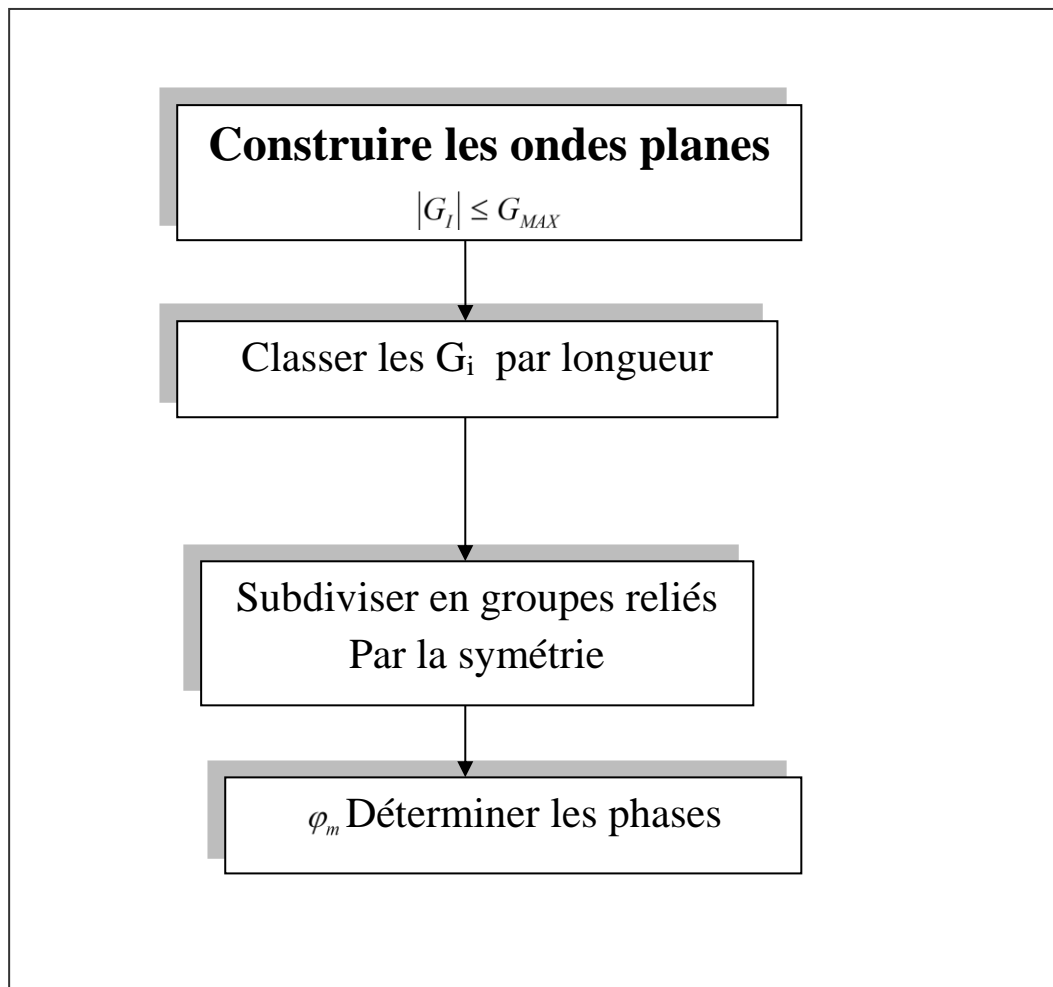


Figure II.4 : Construction des étoiles.

### II.3.3. l'expansion de l'harmonique du réseau:

Les harmoniques du réseau  $K_v$  sont les harmoniques sphériques utilisées pour la représentation de la sphère. Cependant, contrairement aux étoiles les harmoniques du réseau sont nécessairement référencées au centre de la sphère en question. A cause de cela les harmoniques du réseau sont construites en utilisant la symétrie du site plutôt que la symétrie élevée du groupe spatial.

$$K_{v,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m c_{v,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II.61})$$

$R_\alpha$  est la position du centre de l'atome. La somme est sur  $m$  plutôt que sur  $l$  et  $m$  car les rotations de  $Y_{lm}$  ne se couplent pas à  $l$ .

Pour déterminer les  $c_{vm}$ , il faut que les harmoniques restent réels et invariants sous les rotations correspondantes au site symétrique et qu'elles soient

ortho normales. Les  $K_v$  sont construits comme dans la figure (II.5), en utilisant la matrice de rotation:

$$D(R) \equiv (-1)^p D(\alpha, \beta, \gamma) \tag{II.62}$$

$\alpha, \beta, \gamma$  sont les angles d'Euler.

$p$  est le déterminant de  $R$  (1 ou -1).

L'harmonique du réseau  $l = 0$  est toujours présent et possède un coefficient seulement ; la composante sphérique qu'elle représente est contrôlée séparément.

Ceci est avantageux car la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques au voisinage du noyau et donc avec quelques rayons les composantes  $l \neq 0$  peuvent être négligés. On commence à calculer les  $D_{mm'}$  ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) sont donnés [39] pour chaque opération par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\epsilon} d_{mm'}(B) e^{-im'y} \tag{II.63}$$

$$\text{Avec : } d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l+m')!(l-m')!]}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \tag{II.64}$$

$$* \left( \cos \frac{\beta}{2} \right)^{2l+m-m'-\epsilon t} \left( \sin \frac{\beta}{2} \right)^{2t+m'-m}$$

La somme sur  $t$  est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur. Pour obtenir les harmoniques du réseau réel, on applique les rotations aux harmoniques sphériques réels et on fait la somme sur les opérations  $R$  du site symétrique.

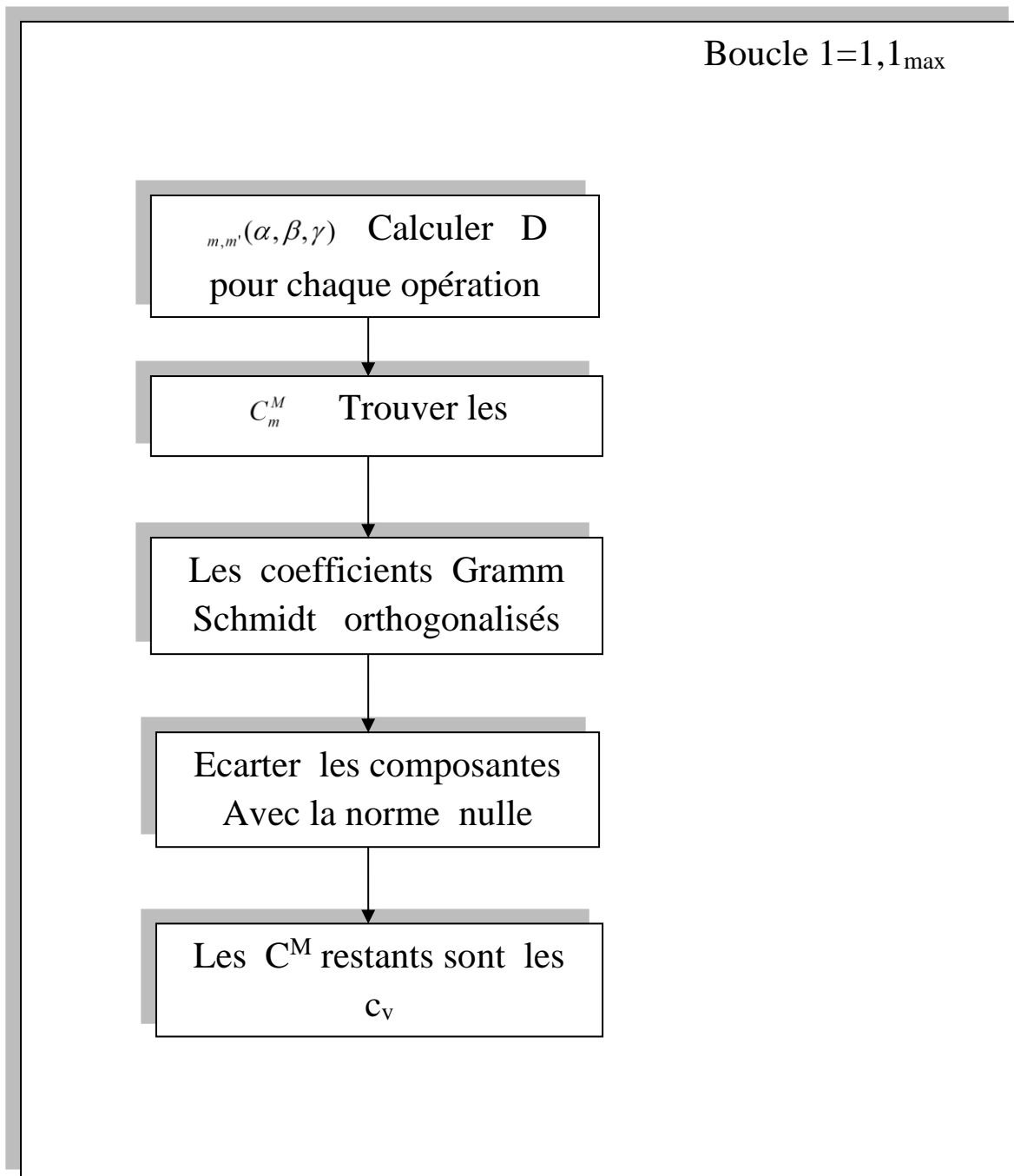


Figure II.5 : La construction des harmoniques du réseau .

Rotations aux harmoniques sphériques réels et on somme sur les opérations R du site symétrique.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II.65})$$

A ce point les  $C^M$  sont les coefficients Gramm-Schmidt orthogonalisés, et ceux qui ont une norme nulle sont écartés.

Les  $C^M$  restants sont exactement les  $c_v$ , où  $v$  est juste un nombre séquentiel de  $C^M$  restant.

Cependant, la densité et le potentiel dans une sphère sont développés en harmoniques du réseau dans une maille radiale  $r_i$ , la même que celle utilisée pour les fonctions d'ondes. Une représentation précise nécessite un nombre suffisant d'harmoniques du réseau et une maille radiale suffisamment dense. Le choix pratique pour cette dernière est une maille logarithmique.

$$r_{j+1} = r_i e^{\delta_x} \quad (\text{II.66})$$

Avec le dernier point de la maille  $r_{im} = R \alpha$ . Un degré élevé de convergence est atteint avec  $\delta_x \approx 0.03$ . L'utilisation des maille logarithmiques est pratique particulièrement pour l'intégration des équations différentielles comme par exemple l'équation radiale de Schrödinger, car si  $r = \exp(x)$  alors  $dr = r dx$ .

#### II.3.4. Solution de l'équation de Poisson :

Le potentiel utilisé dans les équations de *KS* consiste en des termes d'échange et de corrélation et un terme de Coulomb,  $V_c(r)$ , qui est la somme du potentiel de Hartree  $V_H(r)$ , et le potentiel nucléaire.  $V_c(r)$  est déterminé par la charge, par l'équation de Poisson, avec dans le système des unités atomiques  $e^2 = 1$ .

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.67})$$

Avec les conditions aux limites, l'intégration de cette équation peut être représentée efficacement dans une petite région. Cependant, en général la solution dans l'espace réel n'est pas évidente. En d'autres termes, l'équation de Poisson est diagonale dans l'espace réciproque, donnant la solution triviale :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.68})$$

Malheureusement, dans la méthode *LAPW*,  $p(r)$  contient une densité du cœur qui varie rapidement aussi bien que la fonction delta comme densité de charge nucléaire. Comme résultat l'expansion de Fourier  $p(G)$  ne converge pas. Ainsi le comportement à courte portée de la densité dans le cœur atomique complique la formulation du réseau réciproque, tandis que le caractère à longue portée du potentiel de Coulomb complique l'approche dans l'espace réel. Hamann [40] et Weinert [41] ont développé une méthode hybride. La technique est basée



sur trois observations : (1) la densité de charge interstitielle est lisse et le composant qui varie rapidement est confiné dans les sphères ; (2) le potentiel de Coulomb à l'extérieur d'une sphère dépend seulement de la charge à l'extérieur de la sphère et des multi pôles de la charge l'intérieur ; (3) les ondes planes représentent une description complète de la densité de charge interstitielle, puisque la transformé de Fourier de n'importe quelle fonction qui est confinée dans les sphères peut être ajoutée sans que la charge interstitielle change. La procédure est connue comme la méthode de la Pseudo-charge illustrée dans la figure (II.6). On calcule les multi pôles du développement en ondes planes de la densité de charge interstitielles dans chaque sphère.

$$q_{lm} = \sum_v c_{v,m} \int_0^{R_\alpha} r^{l+2} P_v(r) \delta_{l,l_v} dr \quad (II.69)$$

$R$  est la coordinnence radiale  $|r - r\alpha|$  où  $r\alpha$  est la position de sphère en question et  $R\alpha$  est rayon de la sphère correspondante. Les multi pôles de l'onde plane  $q^{pw}$  sont calculés par un développement de la fonction de Bessel.

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r_\alpha} \sum_{lm} i^l J_L(|G||r - r\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r\alpha) \quad (II.70)$$

L'intégrale nécessaire est :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_l(RG)}{RG} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (II.71)$$

Après, on construit une Pseudo-charge qui soit égale à la charge originale dans la région interstitielle, mais qui à les mêmes multi pôles qu'a l'intérieur de chaque sphère. La construction de la Pseudo-charge se fait en ajoutant des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur des sphères et qui ont des multi pôles égaux à la différence entre celle de la charge de la sphère et celles de l'onde plane. Pour des raisons de simplification, ces fonctions sont choisies ayant une forme polynomiale.

$$\tilde{q}\alpha(r) = \sum_{lm} Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left(\frac{r}{R_\alpha}\right)^l \left(1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2}\right)^N Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (II.72)$$

$r$  est la position par rapport au centre de la sphère. Cette forme a  $(N-1)$  dérivés continus et une transformé de Fourier analytique.

Les moments multipolaires  $\tilde{q}_{lm}$  sont :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma(l+3/2)\Gamma(N+1)}{2\Gamma(l+N+\frac{5}{2})} = Q_{lm} \frac{2^N N!(2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II.73})$$

Après que la transformée de Fourier de (II.72) soit ajoutée aux coefficients interstitiels des ondes planes, le potentiel de Coulomb  $V_{pw}$  est trouvé directement par l'équation (II.68). On synthétise ensuite  $V_{pw}$  aux limites de la sphère en un développement d'harmoniques du réseau dans le but d'intégrer l'équation de Poisson dans l'espace réel et cela en utilisant l'équation (II.70). Ceci est fait avec simplicité car les  $K_v$  sont ortho normaux. Si :

$$V_{pw}(r) = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(\hat{r}) = \sum_v V_v^{pw}(r) K_v(\hat{r}) \quad (\text{II.74})$$

Alors :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_m C_{v,m} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II.75})$$

Le  $l$  correspond à  $k_v$ . En utilisant une approche de la fonction de Green dans l'espace réel, le potentiel dans la sphère est calculé et il est donné par :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[ \frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} p_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l+1} p_v(r') \right\} - \frac{4\pi r^l}{(2l+1)R^{2L+1}} \int dr' r'^{l+2} p_v(r'). \quad (\text{II.76})$$

$\rho_v(r)$  sont les parties radiales du développement d'harmonique du réseau de la densité de charge, et le potentiel est en unités atomiques. Pour  $l = 0$  la charge nucléaire est inclus dans  $\rho_0$ .

Ceci revient à ajouter la contribution nucléaire au potentiel de Coulomb.

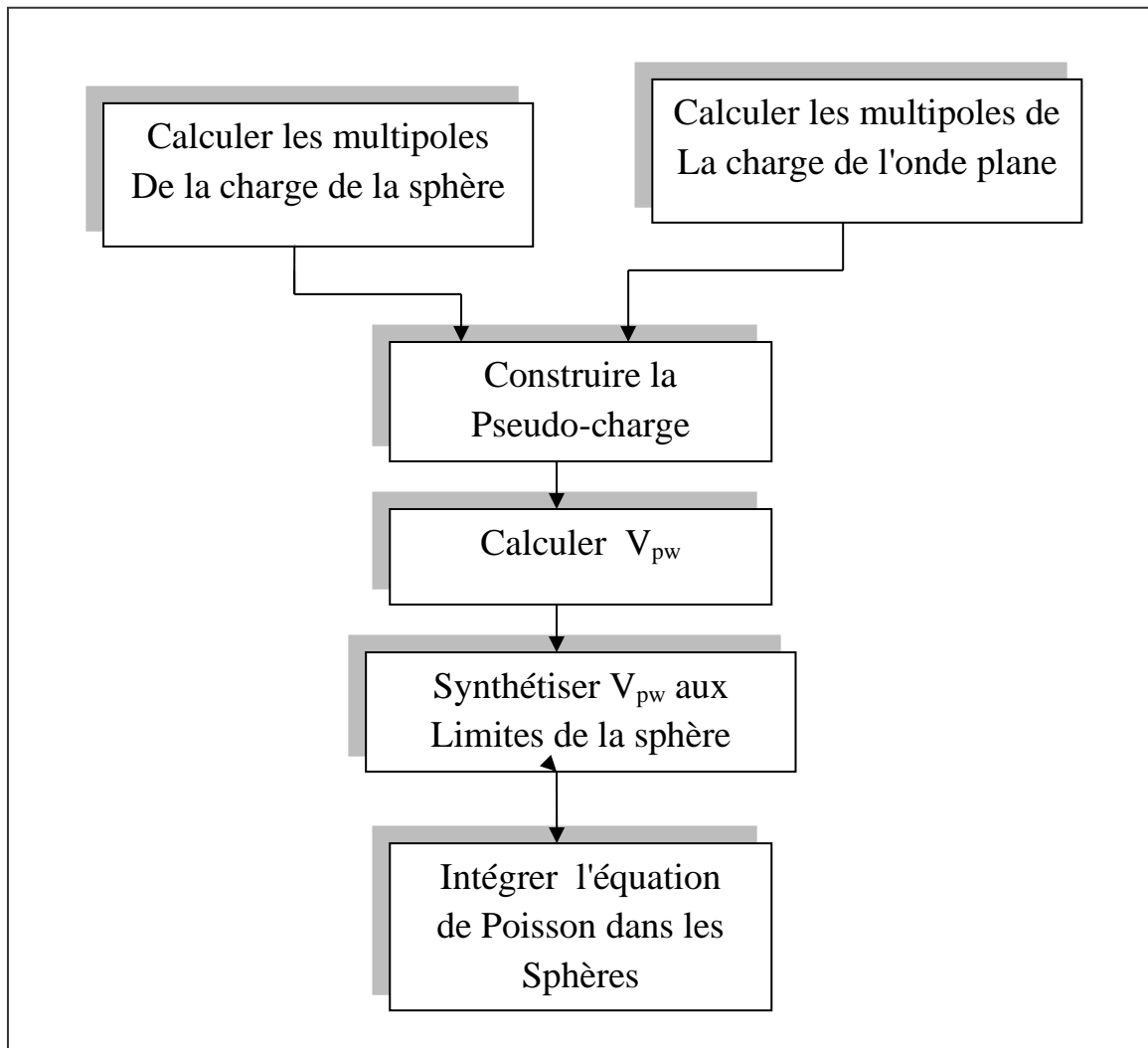


Figure II.6 : Solution de l'équation de poisson utilisant la méthode de la pseudo-charge.

### II.3.5. Le potentiel d'échange et de corrélation :

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par la *LDA*, contrairement au potentiel de Coulomb est non linéaire. A cause de cela, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème alors s'élève à transformer la densité de charge en une représentation dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{xc}(r)$  et revenir pour le transformer dans la représentation *LAPW*.

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier. Les coefficients des ondes planes sont construits de la représentation en étoile de la charge interstitielle en utilisant la figure (II.7). Une *FFT* est alors utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réel.  $V_{xc}(r)$  est calculé en chaque point de la maille

incluant ceux à l'intérieur des sphères pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille.

La *FFT* est encore utilisée pour transformer  $V_{xc}(r)$  en une représentation d'ondes planes pour laquelle les coefficients de l'étoile sont obtenus.

Un schéma similaire est utilisé dans les sphères, à l'exception des transformations qui sont différentes, du à la représentation différente de  $\rho$ . Puisque la variation radiale est déjà dans une grille de l'espace réel les transformations ne sont pas nécessaires dans cette coordonnée, et le calcul de  $V_{xc}$  dans les sphères peut être fait séparément pour chaque valeur radiale tabulée.

Donc les transformations sont entre la représentation en harmoniques du réseau et une grille de l'espace réel. La transformation de  $K_v$  en une représentation dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (II.61) à chaque point angulaire. La transformation inverse pour obtenir la représentation de  $V_{xc}$  en harmoniques du réseau est effectuée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés figure (II.8). Le nombre de points de la maille doit être égal au moins au nombre des harmoniques du réseau incluant  $l=0$ . Mais le  $V_{xc}(r)$  contient des harmoniques du réseau avec des moments angulaires plus élevés que la densité de charge introduite. Quoiqu'écartés, ils introduisent des erreurs dans la procédure d'ajustement. Donc il est désirable de prendre plus que le nombre minimum de points Mattheiss et Hamann [42] ont utilisé 72 dans la maille, qui intègrent tout les  $Y_m$  pour  $l \leq 14$  [43].

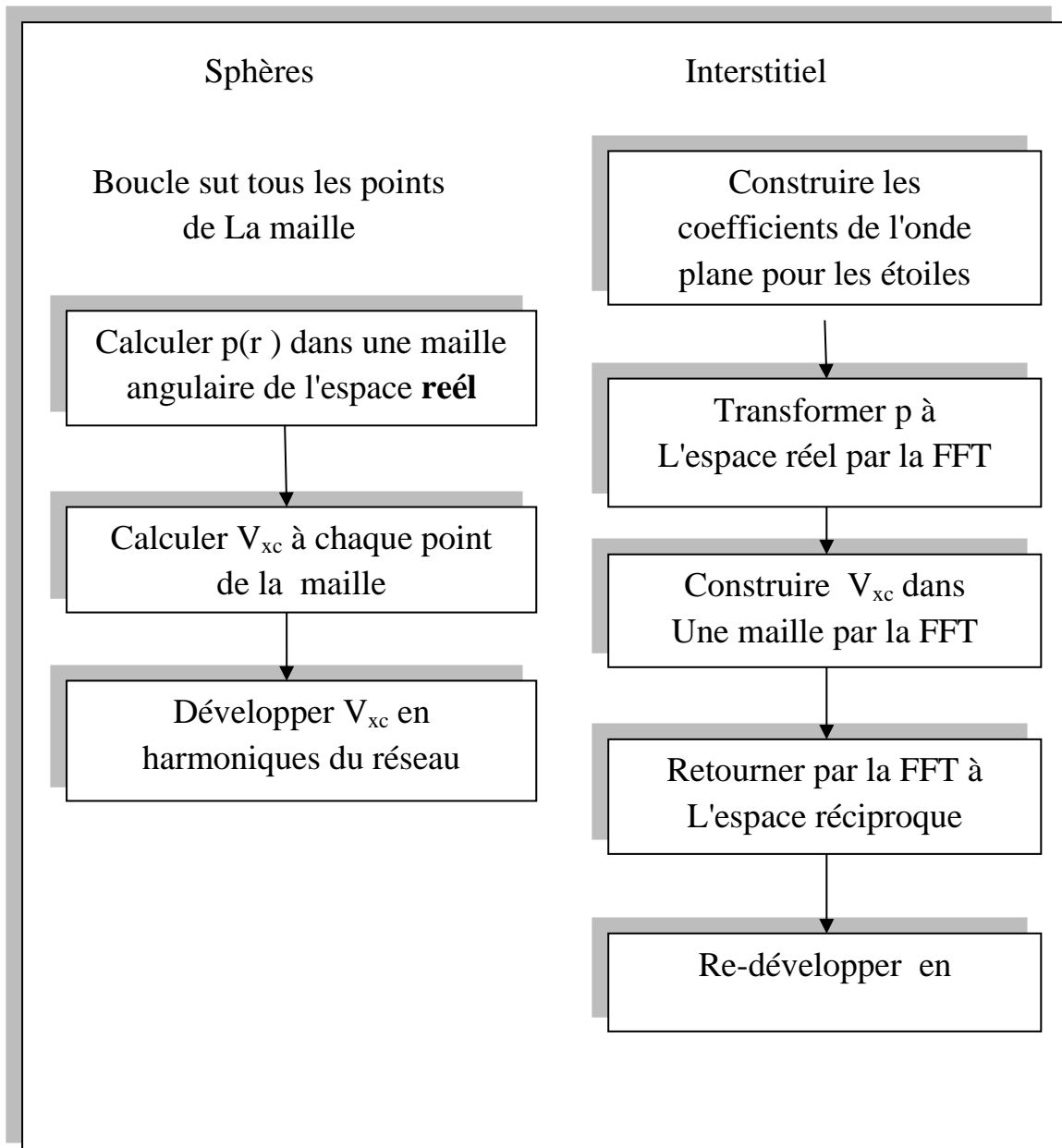
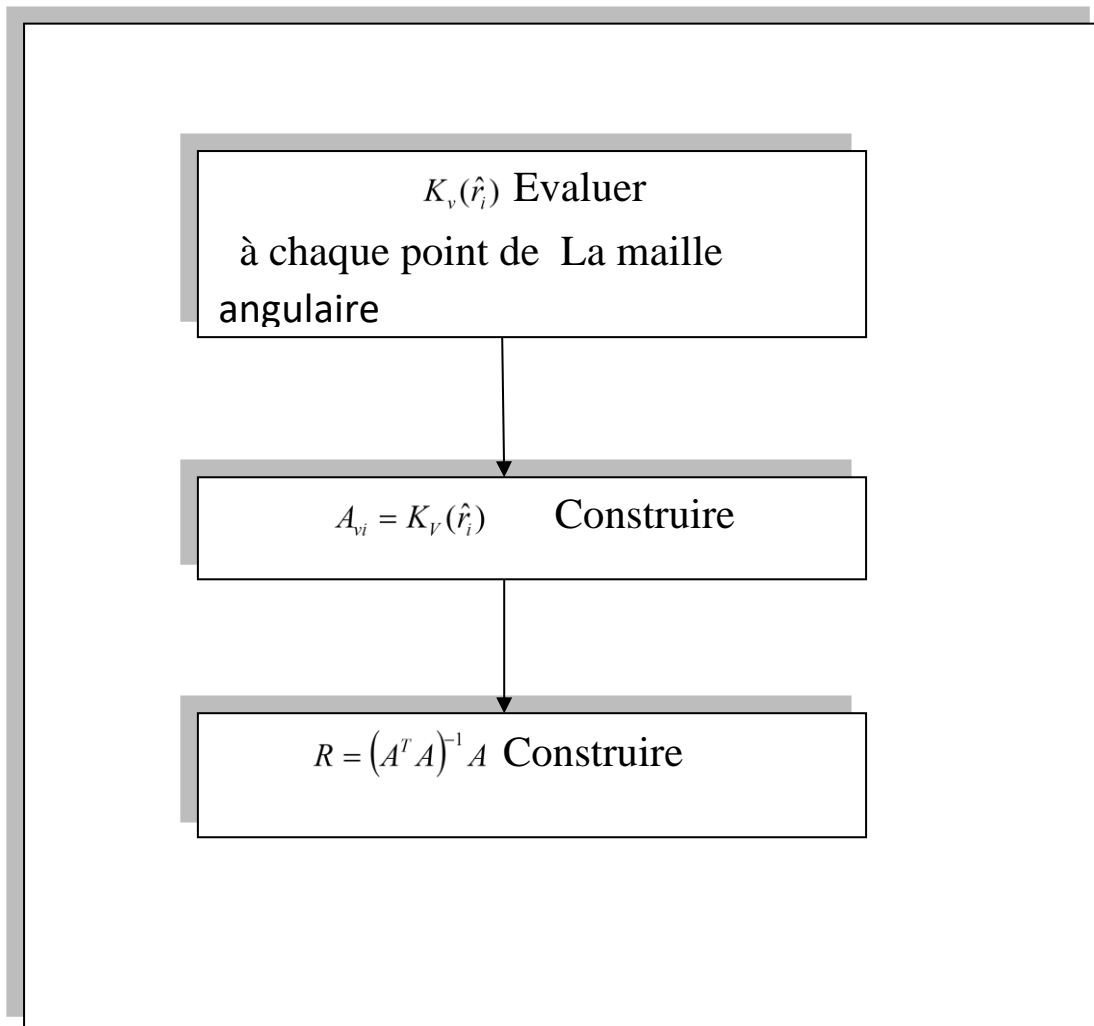


Figure II.7 : Le potentiel d'échange et de corrélation.



**Figure II.8 :** L'utilisation de  $A^T$  et  $R$  pour la transformation des Harmoniques du réseau à l'espace réel et vice versa.

### II.3.6. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW :

Les fonctions de base, les ondes planes augmentée linéairement, sont les ondes planes dans l'interstitiel, et elles sont égales aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la nécessité que les fonctions de base et leurs premières dérivées soient continues à la limite. Donc la synthèse des fonctions de base de la LAPW revient à déterminer ; (1) les fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $U_l(r)$  et (2) les coefficients  $a_{lm}$  et  $b_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent aussi une simple prescription pour déterminer des moments angulaires de coupure raisonnable,  $l_{\max}$  pour la

représentation de la sphère en termes d'ondes planes de coupure,  $G_{\max}$  la stratégie pour cela est de régler ces coupures de tel façons que les deux troncatures s'égalent. Ceci peut être fait en notant qu'u  $l_{\max}$  donné permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœud de  $2l_{\max}$  le long d'un grand cercle autour de la sphère par exemple à une distance de  $2\pi R_{\alpha}$ . D'une autre côté,  $G_{\max}$  correspond à une onde plane. En égalant ceci, un critère est suggéré,  $R_{\alpha} G_{\max} = l_{\max}$  qui marche bien en pratique. Depuis les calculs *LAPW* généralement converge pour une valeur de  $R_{\alpha} G_{MAX}$  dans l'intervalle 7.5-9, avec un  $l_{\max} \approx 8$ .

### II.3.6.1. La construction des fonctions radiales :

Dans l'application non relativiste, les fonctions radiales  $U_{lm}(r)$  sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec une moyenne sphérique du potentiel cristallin à l'énergie linéaire  $E_l$ .

En unité atomique on a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.77})$$

Où  $V(r)$  est la partie radiale de l'harmonique du réseau  $l=0$  et la condition au limite  $rU_l(0) = 0$  est forcée .En prenant la dérivé et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.78})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale en utilisant par exemple la méthode prédicteur-correcteur [44] . Cependant puisque l'équation (I.66) est linéaire, la norme de  $U_l$  est indéterminée et donne la solution,  $U_l$  de l'équation (I.67),  $U_l + cU_l$  est aussi une solution avec  $c$  arbitraire. En effet, il est pratique de forcer la normalisation,

$$\int_0^{R_{\alpha}} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.79})$$

Et d'orthogonaliser  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  :

$$\int_0^{R_{\alpha}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.80})$$

Avec ce choix, la norme de  $\dot{U}(\|\dot{U}_l\|)$  fournit une indication sur l'intervalle sur lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Particulièrement les erreurs de la linéarisation sont acceptable dans la plupart des cas où  $\|\dot{U}\|_{E_l} - \varepsilon \leq 1$ , où  $E_l$  sont les paramètres de l'énergie pour les  $l$  correspondants pour lesquels la bande en question à un caractère significatif, et  $\varepsilon$  est l'énergie de bande. Différentes options sont disponible, si un tel choix ne peut être déterminé qui sont : (1) diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le  $E_l$  approprié aux états ; (2) relaxer la linéarisation en utilisant une extension d'orbitales locales ou (3) réduire la taille des sphères, en réduisant  $\|\dot{U}_l\|$ . Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière qui est généralement applicable provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode *LAPW* cherche à augmenter la taille des bases, et donc dans cette méthode la troisième option peut être une bonne alternative [45].

### II.3.6.2. Les fonctions radiales relativistes :

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est large. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont petites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporer seulement dans les régions où le potentiel est fortement négatif, auprès du noyau. Dans la *LAPW* ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risque dans la région interstitielle, et seules les modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui opèrent dedans.

La modification relativiste est de remplacer les équations (II.77) et (II.78) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, et retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stage (l'approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée [46-47] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique dans laquelle les effets de spin-orbitales sont initialement négligés, mais qui peuvent être introduits après.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit :



$$\Phi_{ku} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{ku} \\ -if_k \sigma_r \chi_{ku} \end{bmatrix} \quad (\text{II.81})$$

Où  $k$  est le nombre quantique relativiste,  $\chi_{ku}$  représentant les deux composantes spin-orbites.

Koelling et Harmon (36 -37) ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II.82})$$

Le prime dénote la dérivée radiale,  $c$  est la vitesse de la lumière et

$$M = m + \frac{1}{2c^2} (E - v) \quad (\text{II.83})$$

à l'énergie  $E$ , et  $m$  est la masse. En négligeant le terme de spin-orbite la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels  $lm$  comme:

$$\Phi_{lms} = \begin{bmatrix} \frac{i}{2Mc} \sigma_r \left( g_l Y_{lm} \chi_s \right) \\ -g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \end{bmatrix} Y_{lm} \chi_s \quad (\text{II.84})$$

Où  $\chi$  est la composante spin- orbite non relativiste. En posant

$P_l = r g_{l1}$  et  $Q_l = r c \phi_l$ , les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P'_l = 2MQ + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.85})$$

Et

$$Q'_l = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.86})$$

Ceci peut être résolu numériquement de la même façon que l'équation de schrödinger non –relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II.87})$$

Le terme de spin-orbite peut être inclus en ajoutant  $(-V/4M^2c^2)(k+1)P$  au côté droit de l'équation (II.86 ). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non-relativiste.

$$p'_l = 2(MQ_l + MQ'_l) + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.88})$$

et

$$Q_l' = \frac{1}{r} Q_l + \left[ \frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l - \left[ \frac{l(l+1)M}{2m^2 R^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II.89})$$

De la solution,  $P_l$  et  $Q_l$ , les composants larges et petits,  $g_l$  et  $f_l$  peuvent être déterminés en utilisant les définitions de  $P_l$ ,  $Q_l$ , et  $\phi_l$ . Les deux composants larges et petits sont utilisés dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace  $U^2$  dans la normalisation, équation (II.79) est  $g^2 + f^2$ .

### II.3.6.3. Les coefficients $a_{lm}$ et $b_{lm}$ :

Comme déjà mentionné, les fonctions d'ondes de base de la méthode LAPW sont construits à être continus jusqu'à la première dérivée à travers les limites de la sphère. Ceci détermine les coefficients  $a_{lm}(k+G)$  et  $b_{lm}(k+G)$  pour chaque onde plane et atome. Dans le but de faire réaliser cela deux choses sont utilisées; (1) la valeur et la dérivé radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (équation (II.70)) et (2) la valeur et la dérivé radiale de  $U_l$  et  $U_l$  à la limite de la sphère. La continuité des dérivées angulaires résulte de la continuité de chaque composant  $l_m$ . Cette continuité à  $l = l_{\max}$  assure que la dérivée angulaire est continu à  $l_{\max} - 1$ .

Dans le cas où les atomes reliés par la symétrie, il est pratique de ne pas utiliser le système de coordonnées globale pour le  $Y_{lm}$ . Plutôt, à l'intérieur d'une sphère donnée les coordonnées subissent une rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle  $R$  (équation (II.60)), de l'opération du groupe spatial qui génère l'atome en question de l'atome représentatif figure (II.9), puisque la représentation de l'harmonique du réseau subit elle aussi une rotation, ce choix simplifie la construction et symétrisation de la densité de charge et l'opération du composant non- sphérique de l'hamiltonien dans les sphères. On obtient donc:

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r_\alpha} * \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II.90})$$

Qui est réécrite en termes de facteurs de structures  $F_{lm,\alpha}(K+G)$ ,

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_\alpha} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II.91})$$

Où  $r_\alpha$  et  $R_\alpha$  sont la position et le rayon de la sphère, respectivement,  $r$  est un point et  $F_{lm,\alpha}(k+G)$  est défini par (II.90) et (II.91). Dans cette dernière équation, toute la dépendance radiale est contenue explicitement dans l'argument

de la fonction de Bessel, et donc la dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient  $j_l'$  à la place de  $j_l$ .

Les fonctions de base pour  $r$  à l'intérieur de la sphère sont données par :

$$\phi_{k+G}(r) = \sum_m Y_m(R(r-r_\alpha)) \times [a_m U_l(|r-r_\alpha|) + b_m \dot{U}_m(|r-r_\alpha|)] \quad (\text{II.92})$$

En utilisant les conditions d'égalité, déterminer a et b revient à résoudre un système linéaire 2 x 2

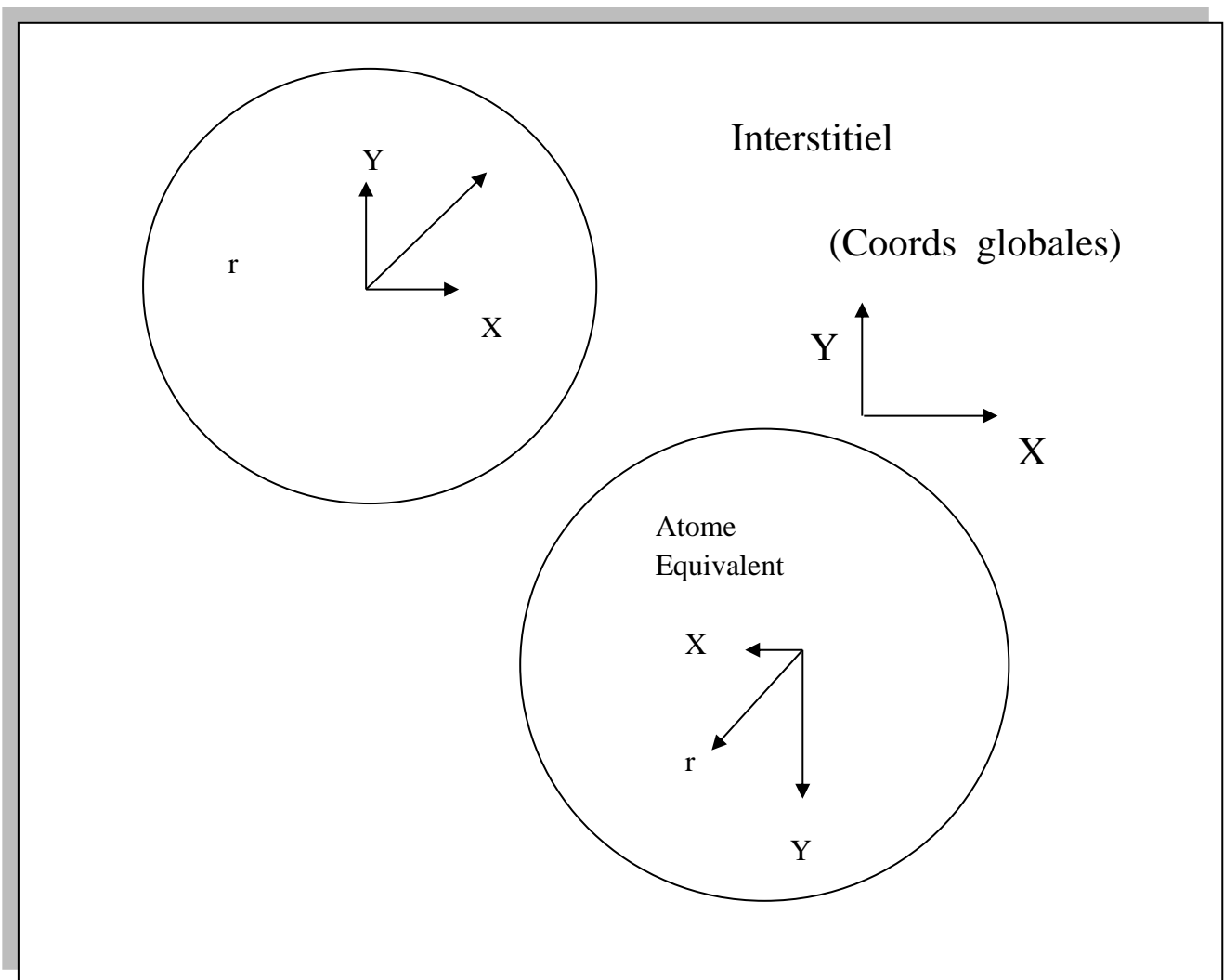


Figure II.9: Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères Equivalentes.

### II.3.7. Le calcul de la densité de charge de valence :

La densité de charge de valence consiste en deux composantes : la charge interstitielle représentée par les étoiles et la charge des sphères représentée par des harmoniques du réseau dans une grille radiale.

#### II.3.7.1. La densité de charge interstitielle:

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\rho(r) = \sum_s a_s \Phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} = \sum_{kj} W(k, j) \sum \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \quad (\text{II.93})$$

Où  $r$  est limité à l'interstitiel, les  $a_s$  sont les coefficients de l'étoile, les  $C_G$  sont les coefficients des ondes planes correspondants, les  $\phi_{G,k,j}$  sont les coefficients des vecteurs propres de bande,  $j$  sont les indices de bandes,  $W$  est un poids qui inclut le poids du point  $k$  et le facteur d'occupation, et la somme sur  $k$  est sur toute la zone de Brillouin. La procédure de calcul des  $a_s$  qui spécifie la densité de charge interstitielle est illustrée dans la figure (II.10). Puisque les vecteurs propres sont calculés seulement dans la zone irréductible de Brillouin, la symétrisation est nécessaire. Ceci est fait par la projection dans les étoiles, car elles ont la symétrie du réseau. Puisque les ondes planes et les étoiles sont des fonctions orthogonales, la projection est directe. Les  $C_G$  sont déterminés en utilisant les deux dernières équations de l'équation (II.93) mais avec la somme sur  $k$  limité à la zone de Brillouin irréductible.

Les  $a_s$  sont formés à partir de :

$$a_s = \sum_m \phi_m^* C_G \quad (\text{II.94})$$

Où les  $\phi_m$  sont les phases et la somme est sur tous les termes de l'étoile,  $s$ . Finalement, la double somme sur  $G$  et  $G'$  qui apparaît dans la dernière équation de (II.93) peut être évitée en transformant la fonction d'onde interstitielle à l'espace réel par une *FFT* et en formant la densité dans cette maille.

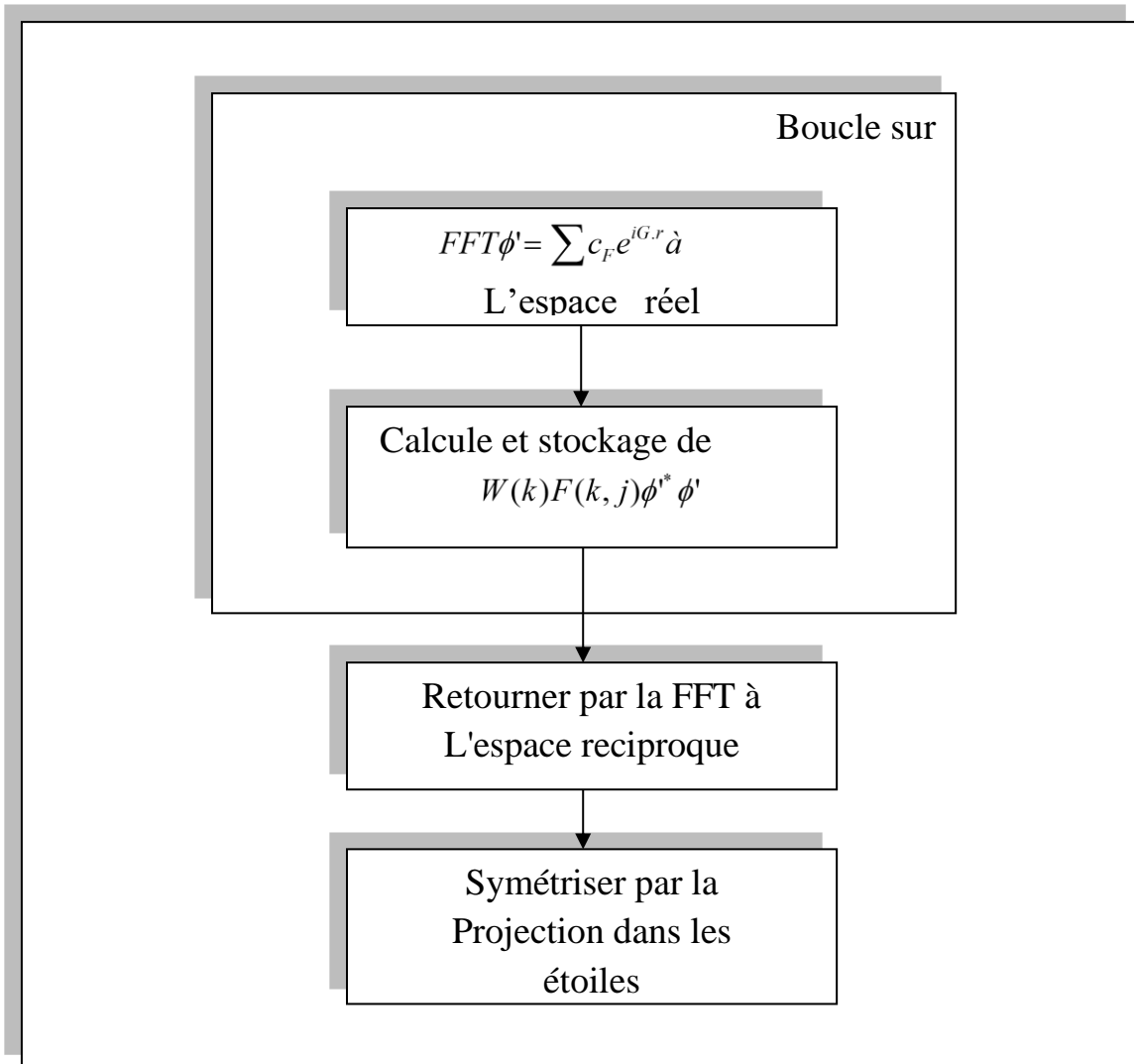


Figure II.10 : Le calcul de la charge interstitielle.

**II.3.7.2. La densité sphérique :**

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned}
 \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{G_{lm}} \sum_{G'_{l'm'}} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\
 b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + & \\
 b_{lm}^*(G) b_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r) & \quad (II.95)
 \end{aligned}$$

La somme sur k est sur toute la zone de Brillouin. La densité de charge dans les sphères comme il a été déjà mentionné auparavant est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients de l'expansion de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle les densités

sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone irréductible de Brillouin. La symétrisation est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

La projection  $P_v$  du terme  $Y_{lm}^*(r)Y_{l'm'}(r)$  dans  $K_v$  est donnée en termes de coefficients Gaunt par :

$$P_v = C_{v,m-m'}^* G_{l'l_v m' mm-m'} \tag{II.96}$$

Où les  $C_{v,m}$  sont la somme dans l'équation (II.81) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de  $lm$  et  $l'm'$  ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs procèdent comme illustré dans la figure (II.11).

Les paires  $lm$  et  $l'm'$  sont projetées et les  $P_v$  sont déterminés de leur valeurs qui peuvent contribuer. Pour chaque bande les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  de  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ , respectivement, sont déterminés pour chaque atome, en utilisant les  $a_{lm}$  et les  $b_{lm}$  et en sommant sur  $G$  : les coefficients bilinéaires avec le poids  $W(k,j)$

sont accumulés pour ces paires qui peuvent contribuer. Comme mentionné la symétrisation nécessite la projection dans les harmoniques du réseau et dans les atomes représentatifs et cela par  $P_v$ . Cette dernière est fait à ce stage en calculant les coefficients bilinéaires pour chaque membre des atomes équivalents, mais ils sont accumulés ensemble comme s'ils dérivait d'un seul atome. Après l'accumulation des coefficients bilinéaires pour chaque bande et point  $k$ , la représentation de l'harmonique du réseau,  $P_v(r)$  est construite pour chaque point de la maille radiale en utilisant les valeurs de  $u = U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ , le  $P_v$  et l'équation (II.95).

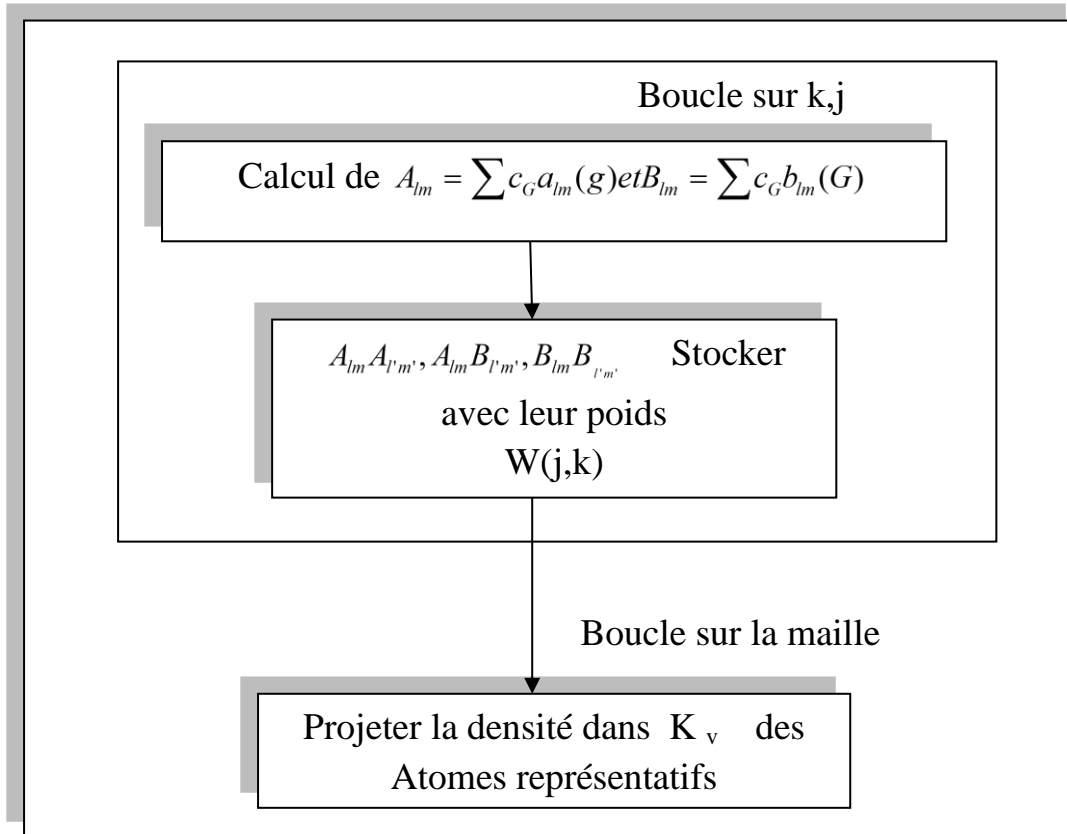


Figure II.11: Détermination de la charge de la sphère.

**II.3.8. La synthèse de l’hamiltonien et des matrices de chevauchement:**

Les éléments de matrices  $S_{GG'}$  et  $H_{GG'}$  sont :

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \tag{II.97}$$

$$H_{GG'} = \langle \phi_G^* | H | \phi_{G'} \rangle \tag{II.98}$$

Ils sont décomposés en composés interstitiels et sphériques, le dernier est en plus décomposé en termes sphériques, énergie cinétique plus la partie  $l = 0$  du potentiel, et non sphériques dans le cas de l’hamiltonien.

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \tag{II.99}$$

et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G+K)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \tag{II.100}$$

T est l'énergie cinétique, les  $S_\alpha$  ( G,G' ) sont les contributions au chevauchement de la sphère  $\alpha$ ,  $H_\alpha$  ( G,G' ) sont les contributions à l'hamiltonien,  $V_\alpha^{NS}$  ( G,G' ) sont les contributions pour le potentiel  $l \neq 0$ , et  $\Theta(r)$  est une fonction de pas définie comme étant nulle à l'intérieur de toute sphère et égale à l'unité dans l'interstitiel.

### II.3.9. Potentiel total et densité de charge :

L'approximation muffin tin (*MTA*) est fréquemment utilisée et s'applique raisonnablement dans les systèmes métalliques à haute coordination, tel que les métaux cubiques à faces centrées.

Mais pour les solides à liaisons covalentes, la *MTA* est une approximation pauvre qui conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Alors dans chaque cas un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode *FP – LAPW*, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- . Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- . Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_k V_k \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II.101})$$

r est pris à l'origine de la cellule unité.

### II.3.10. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode *FP-LAPW* est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [34]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies  $E_l$  au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : tels, les matériaux avec des orbitales 4f [48, 49] et les éléments des métaux de transition [50-51]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbital local



### II.3.10.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [49, 42]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure (II.12).

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode *LAPW*, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode *FP-LAPW* est basée sur le fait que les fonctions  $U_l$  et  $U_l$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

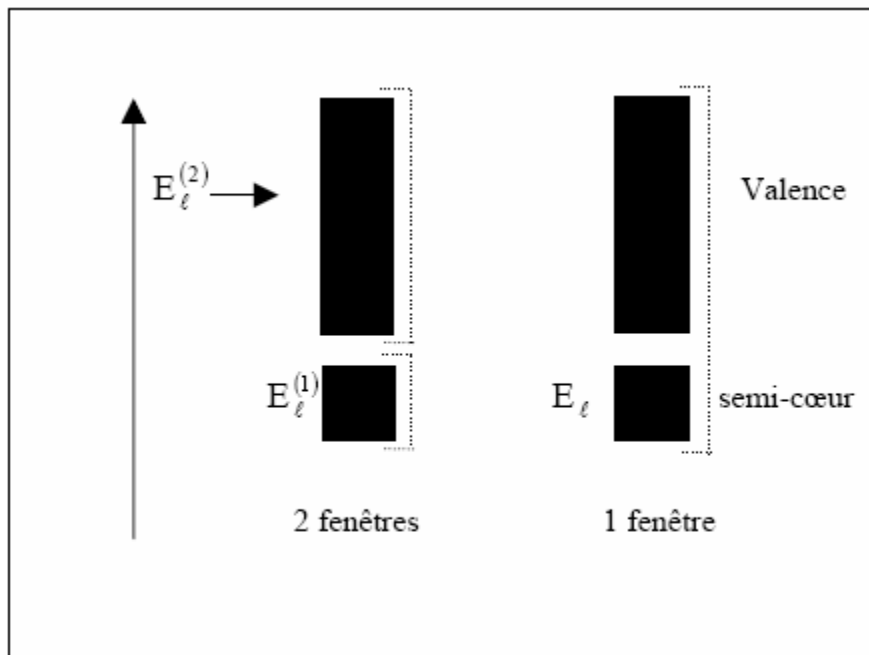


Figure II.12 : Exemple de fenêtres avec un état semi-cœur

### II.3.10.2. Le développement en orbital local :

Le développement de la méthode *LAPW* consiste en une modification des orbitales locales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres. L'idée principale est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie en particulierisant l'état de semi-coeur.

Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [52], Smrcka [53], Petru [54] et Schaughnessy [55]. Récemment Singh [56] a proposé une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, où les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  précédemment définis. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

Une importante modification a été introduite par la suite par Sjöstedt et al [57, 58] sur la méthode *LAPW*. Des bases *APW+lo* sont introduite en incluant encore un type d'orbitales locales (dénoter par *lo*) en combinant *U* et *U&*.

La méthode *APW+lo* permet un traitement précis des systèmes qui n'été pas accessibles à la linéarisation *APW* antérieurement.

### II.4. Le code WIEN2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Blaha* et *Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de *Vienne* (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussite de la méthode FP- *LAPW* est le programme WIEN, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [59]. Il a été appliqué avec succès à de grands problèmes tels que le gradient du champ électrique [60],[61], les systèmes supraconducteurs à haute température [62], les minéraux [63], les surfaces des métaux de transition [64], les oxydes non ferromagnétiques [65], et même les molécules [66].

WIEN2k [67], consiste en différents programmes indépendants qui sont lis par le C-SHELL SCRIPT. L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (II.13).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires qui gènèrent :

**NN** Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

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

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

**KGEN** Il génère une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.

**DSTART** Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes : convergence soit vérifiée. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

**LAPWO** Génère le potentiel pour la densité.

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

**LAPW2** Calcul les densités de valence pour les densités.

**LCORE** Calcul les états du cœur et les densités.

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

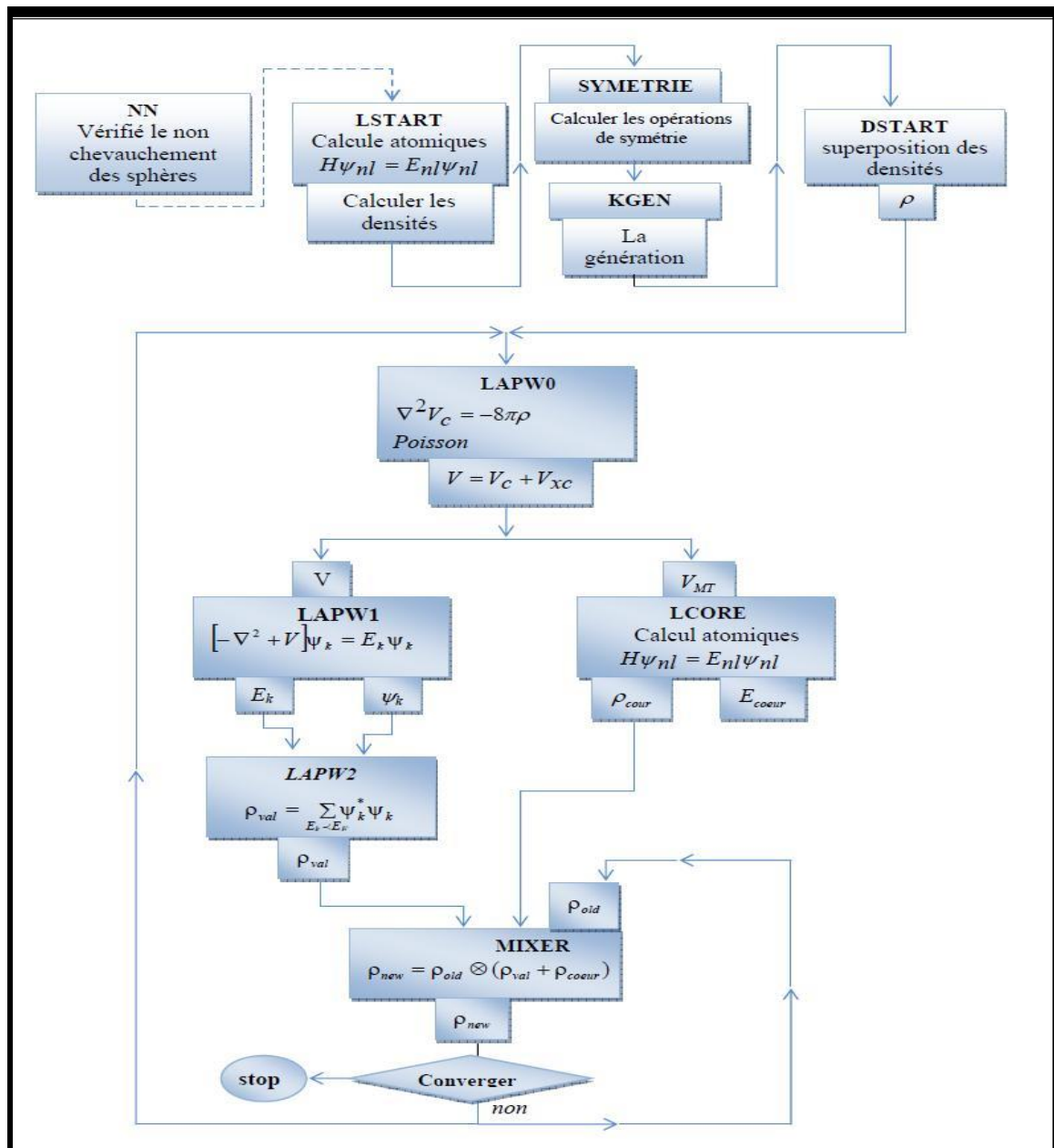


Figure II.13 : L'organigramme des programmes du code wien2k

## II.5. Conclusion

Dans le Chapitre III, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des composés Heusler quaternaire prometteuses pour l'électronique de spin. Nous avons pour cela utilisé le logiciel WIEN2K, afin de profiter de la méthode FP-LAW qu'il propose. Ce logiciel permet, entre autre, une extraction aisée des données d'un calcul (tracé aisé des diagrammes de bandes et des courbes de densité d'états).

## Références :

- [1] P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc (London)*, 123 (1929) 714 .
- [2] P.Hohenberg and W.Kohn, *phys.rev*, B864 (1964) 136.
- [3] International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials. *Z.Kristallogr.* 214 (1999).
- [4] Théory of the inhomogeneous, electron Gas, edited by S.Lundqvist and N.H.March (Plenum, New York, 1983).
- [5] La recherché 319 avril 1999, 108. Walter Kohn, prix Nobel de chimie 1998.
- [6] D.D.Koelling . *Phys.Rev.* 188 (1969) 1049 .
- [7] E. Schrödinger, *Ann.phys*,79, 489, (1926); E.Schrodinger, *Ann.Phys.*,79, 361,(1926).
- [8] N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .*solid state Physic.Ed.Holt, Renhart and Winston Philadelphia*, (1976).
- [9] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik.*, 84 (1927) 457.
- [10] D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24 (1928) 89.
- [11] V. Fock, *Z. Phys.* 61 (1930) 126.
- [12] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Phil. Soc*, 23 (1927) 542.
- [13] D.D. Koelling and B. Harmon, *J. Phys. C* 10 (1977) 3107.
- [14] D. Singh, *Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [15] P. Hohenberg , W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1969) 864.
- [16] W.Kohn and L.J.Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [17] R.David. Yarjony, *Modern electronic structure theory, part II*, (1995) 1026.
- [18] D.D.Koelling.and Arbmam, *G.O.J. Phys .Fs*, (1975) 2041.
- [19] D.M.Ceperley and B.J.Alde, *Phys. Rev.Lett.* 45 (1980) 566.
- [20] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [21] L.Hedin and B. Lundqvist, *J.Phys . C* 4 (1971) 2064.
- [22] J.P.Perdew and Y.Wang, *Phys.Rev.* B45 (1992) 13244 .

- [23] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [24] P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [25] L.H. Thomas, *Pro. Combridge Philos. Soc.* 23 (1927) 542.
- [26] F. Tran and P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102 (2009) 226401 .
- [27] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [28] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 51 (1937) 846.
- [29] *Quantum Chemistry*, 1 (1964) 35.
- [30] D. Singh, *Planes waves, pseudopotentiels and the LAPW methode* (1994).
- [31] T.L. Louck, *The Augmented-Plane Wave Method (Benjamin, New York)* (1967).
- [32] Im Tsidilkovski, *Band structure of semi-conductors*, 19 (1982) 35.
- [33] D. D Koelling and G. O. Abrman, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [34] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [35] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 864.
- [36] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 561.
- [37] P. Blaha and K. Schwarz, *Int. J. Quantum Chem.*, 23 (1983) 1535.
- [38] K. Schwarz and P. Blaha : *Lecture Notes in Chemistry*, 67 (1996) 139.
- [39] D.M. Brink and G.R. Satchler, *Angular Momentum (Clarendon, Oxford)* (1968).
- [40] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, 42 (1979) 662.
- [41] M. Weinert, *J. Math. Phys.*, 22 (1981) 2433.
- [42] L. F. Mattheiss and D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 823.
- [43] A.D. McLaren, *Math. Comp.*, 17 (1963) 361.
- [44] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes (Cambridge University Press, Cambridge)* (1986).
- [45] S. Goedecker, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 9881.
- [46] F. Rosicky, P. Weinberger, and F. Mark, *J. Phys. B* 9 (1976) 2971.
- [47] A. H. MacDonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, *J. Phys.*, C13 (1980) 2675.
- [48] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 7451.

- [49] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev.*, B 42 (1990) 8858.
- [50] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 1441.
- [51] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev.*, B 46 (1992) 5849.
- [52] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys.* F 5 (1979) 661.
- [53] L. Smrcka, *Czech. J. Phys.*, B 34 (1984) 694.
- [54] J. Petru and L. Smereka, *Czech. J. Phys.* B 35 (1985) 62.
- [55] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans and M. I. Drby, *J. Phys.* F 14 (1987) 1671.
- [56] D. J. Singh, *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 6388.
- [57] D. J. Singh, « *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW methode* »  
Kluwer Academic, Washinton (1994).
- [58] E. Sjostedt, L. Nordstrom, D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15.
- [59] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjostedt, and L. Nordstrom, *Phys. Rev.*, B 64 (2001) 195134-1.
- [60] P. Blaha and K. Schwarz, *Hyperf. Interact.*, 52 (1989) 153.
- [61] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545.
- [62] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Phys. Rev.* B 42 (1990) 2051.
- [63] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, *Am Mineralogist*, 81 (1996) 545.
- [64] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 1387.
- [65] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhytdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 1038.
- [66] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch-Draxl, *Comp. Phys. Commu.*, 94 (1996) 31.
- [67] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).

**CHAPITRE III :  
RESULTATS ET  
DISCUSSIONS**



## Résultats et Discussions

### III.1. Introduction :

Au cours de ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau, le module de compressibilité .....), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles) ainsi que les propriétés magnétiques et thermoélectrique des alliages de Heusler RbCaCZ (Z=P, As, Sb).

Les résultats sont obtenus dans le cadre de la DFT à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé L'approximation du gradient généralisé (GGA).

### III.2 La structure cristalline des composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb)

Les composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) cristallisent dans une structure CFC avec que le groupe d'espace F4-3m (216). Chaque composé ayant trois types pour les positions des atomes :

- Type-Y1: Rb (0, 0, 0), Ca (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2), Z (3/4, 3/4, 3/4).
- Type-Y2: Rb (0, 0, 0), Ca (1/2, 1/2, 1/2), C (1/4, 1/4, 1/4), Z (3/4, 3/4, 3/4).
- Type-Y3: Rb (1/2, 1/2, 1/2). Ca (0, 0, 0), C (1/4, 1/4, 1/4), Z (3/4, 3/4, 3/4).

La configuration électronique de chaque élément est:

[Rb]:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1$ .

[Ca]:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ .

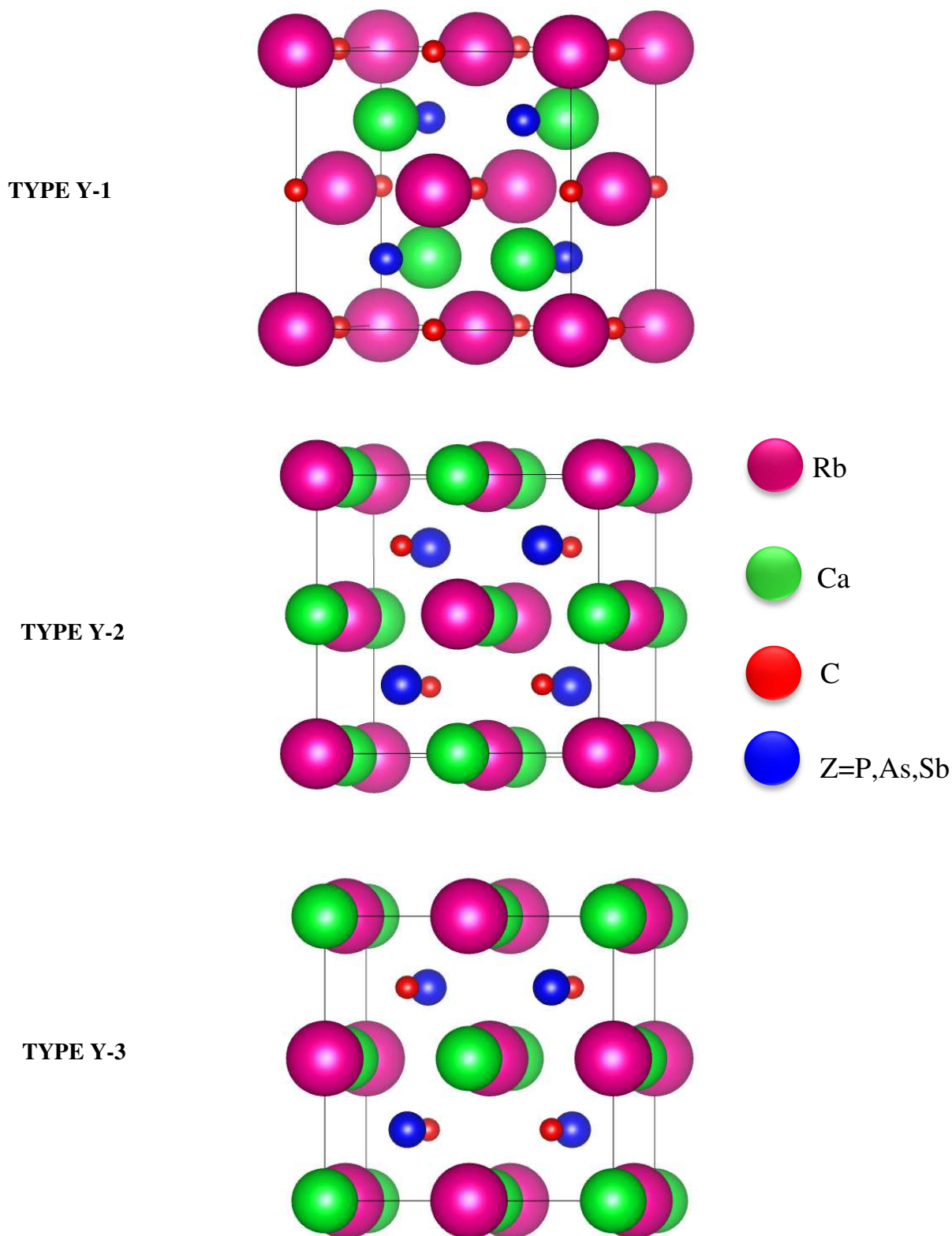
[C]:  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

[P]:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ .

[As]:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ .

[Sb]:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$ .

La représentation de la structure cristalline des composés RbCaCZ (Z=P,As,Sb) est schématisée dans la **Figure III.1**.



**Figure III.1** : La structure cristalline des composés RbCaCZ (Z=P,As,Sb) pour les trois types (Y1, Y2 et Y3).

### III.3. Détails des calculs :

Dans ce chapitre les calculs ont été réalisés en utilisant le code *wien2k* [1] qui est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (*FP-LAPW*) [1-3] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT* [4,5]. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé les approximations suivantes.

1. L'approximation du gradient généralisé *GGA* (Generalized Gradient Approximation), paramétrisée par Perdew, Berke et Erenzehof [6].

2. On effectue des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).

Dans la méthode (*FP-LAPW*), la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- les sphères (de type muffin-tin) de rayon  $R_{mt}$  (Les sphères ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome de rayon  $R_{mt}$ ).
- la région interstitielle (la région restante).

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison d'harmoniques sphériques multipliées par les fonctions radiales autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères muffin-tin avec un rayon de coupure (cut-off) de  $l_{max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off)  $R_{mt}^{min} * K_{max} = 8$  (ou  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT,  $K_{max}$  est le cut-off du vecteur d'onde pour les ondes planes).

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul :

❖ Les valeurs de  $R_{mt}$  [rayon de la sphère de muffin-tin, données en unité atomiques (u.a)] que nous avons utilisé représentent un bon choix pour le calcul. Ce choix est basé sur deux critères :

- 1- Assurer l'intégration de la majorité des électrons dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

❖ Le paramètre de coupure  $R_{mt}^{min} * K_{max}$ , où  $R_{mt}^{min}$  est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

❖  $G_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.

❖ Le nombre de points  $k$  considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente dans la phase cubique à face centrée pour les deux états : ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) (*type-Y1*, *type-Y2* et *type-Y3*), en utilisant l'approximation GGA pour le potentiel d'échange et de corrélation. Les paramètres utilisés sont données dans le Tableau .III.1

**Tableau III.1** : Les valeurs de  $R_{mt}K_{max}$ ,  $K_{point}$ ,  $R_{mt}$  de Rb, Ca, C et  $R_{mt}$  de l'atome Z (P, As, et Sb) dans la structure quaternaire Heusler (*type1*, *type2* et *type3*).

RbCaCP	<i>type</i>	$R_{mt}K_{max}$	$K_{point}$	$R_{mt}(Rb)$	$R_{mt}(Ca)$	$R_{mt}(C)$	$R_{mt}(P)$
	Y1	8	3000	2.5	2.5	2.5	2.5
	Y2	8	3000				
	Y3	8	3000				
RbCaCAs	<i>type</i>	$R_{mt}K_{max}$	$K_{point}$	$R_{mt}(Rb)$	$R_{mt}(Ca)$	$R_{mt}(C)$	$R_{mt}(As)$
	Y1	8	3000	2.5	2.5	2.5	2.5
	Y2	8	3000				
	Y3	8	3000				
RbCaCSb	<i>type</i>	$R_{mt}K_{max}$	$K_{point}$	$R_{mt}(Rb)$	$R_{mt}(Ca)$	$R_{mt}(C)$	$R_{mt}(Sb)$
	Y1	8	3000	2.5	2.5	2.5	2.5
	Y2	8	3000				
	Y3	8	3000				

#### III.4. Propriétés structurales des composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) :

Cette étape est fondamentale qui nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés, tel que le paramètre de maille d'équilibre. Pour cela nous avons effectué à l'aide du code *wien2k* [1] un calcul auto-cohérent de l'énergie totale (« Self Consistent Field », SCF). Afin de déterminer les données structurales, à savoir le paramètre de maille  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ ; nous ajustons les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7] :

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

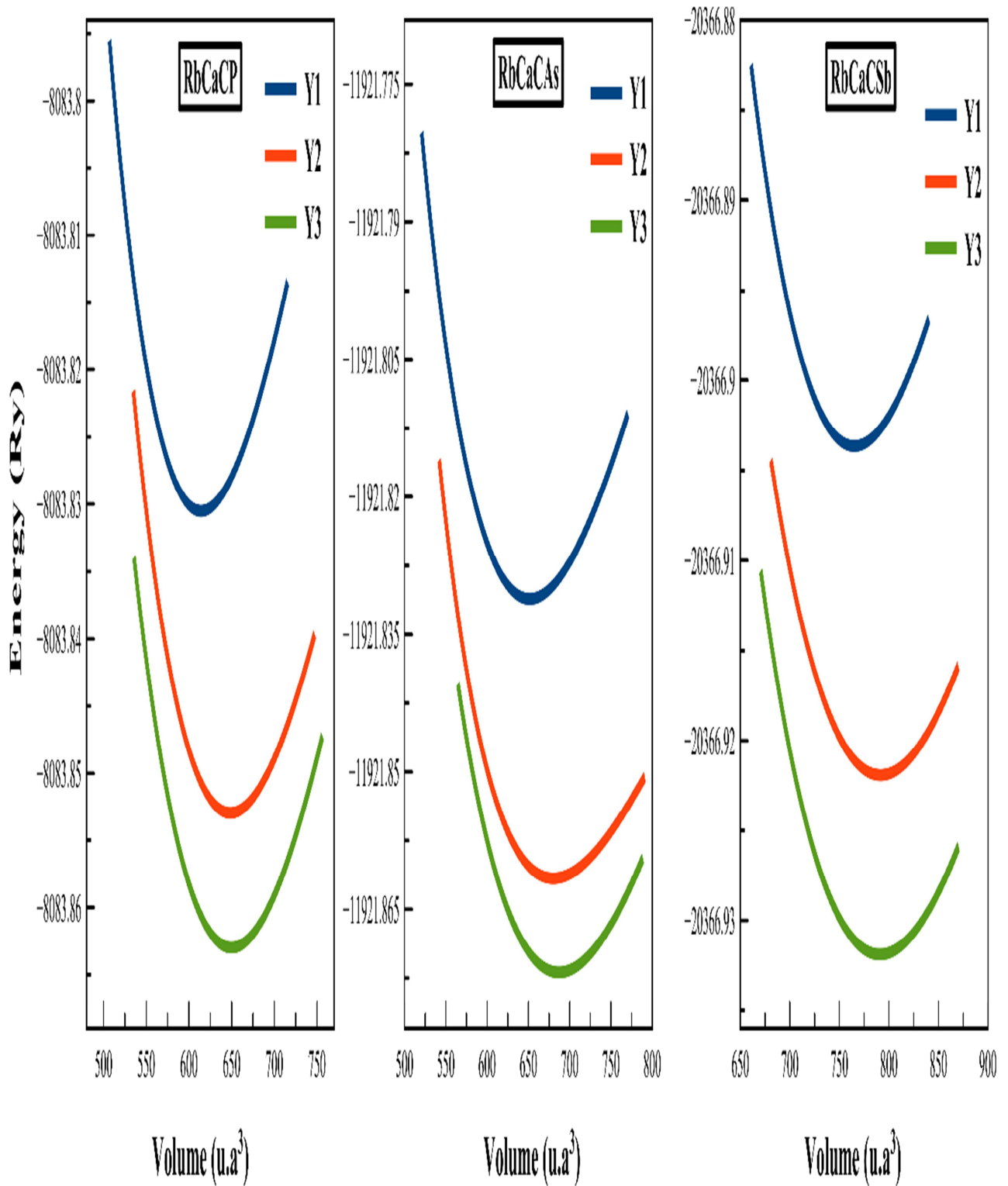
Avec:  $E_0$  et  $V_0$  étant l'énergie et le volume à l'équilibre de la maille élémentaire respectivement.  $B$  et  $B'$  sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression. Le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe de l'énergie totale  $E_{totale}$  en fonction du volume. Dans la Figure (III.2) représentée ci-dessous nous donnons la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) dans la phase cubique à face centrée pour les trois types (typeY-1, typeY-2 et typeY-3) calculées seulement dans la phase ferromagnétique.

Ces figures montrent bien que la configuration la plus stable pour les composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb) correspondant bien à la phase ferromagnétique de type Y-(3) où elle présente l'énergie totale la plus basse. Après l'ajustement des données par l'équation de Murnaghan [7], nous avons déterminé les différents valeurs des paramètres structuraux à l'état d'équilibre comme la constante de réseau  $a_0$  et l'énergie totale correspondante  $E_0$ , le module de compressibilité  $B_0$ , sa première dérivée par rapport à la pression  $B'$  pour les trois configurations possibles de type : Y-(1), Y-(2) et Y-(3) et l'énergie de formation  $E_f$ . Tous ces résultats obtenues sont listés dans le Tableau III.2 pour l'ensemble des composés Heuslers quaternaires RbCaCZ (Z=P, As, Sb) .

On peut déduire à partir du Tableau III.2 que les constantes du réseau augmentent avec l'augmentation du rayon covalent de l'anion Z de P (7,05 Å) → As (7,18 Å) → Sb (7,41 Å). De plus, avec l'augmentation de la constante de réseau de P → As → Sb,  $B_0$  diminue, indiquant que la compressibilité augmente et que le composé devient moins rigide. L'énergie de formation  $E_f$  détermine si le matériau peut être synthétisé expérimentalement ou pas. Elle est donnée dans le tableau III.2 et elle est calculée par la formule suivante:

$$E_f^{RbCaCZ} = E_{tot}^{RbCaCZ} - (E_{Rb}^{bulk} + E_{Ca}^{bulk} + E_C^{bulk} + E_Z^{bulk}) \quad (III.2)$$

où (Z= P, As, Sb)



**Figure III.2:** Énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations atomiques type1, type2 et type3 (Les courbes correspondent à l'état FM) pour RbCaZ (Z=P, As, Sb).

**Tableau III.2:** Energie totale  $E_{tot}$  (Ry) pour différentes configurations magnétiques (NM et FM) et structurales (type-Y1, type-Y2, type-Y3), paramètre de maille d'équilibre  $a_0$  (Å) et le module de compressibilité  $B_0$  (GPa) pour la configuration FM+type(Y1-Y2-Y3) des trois composés RbCaCZ (Z=P, As, Sb).

compound	structur	$E_{tot}$ (Ry)		$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$E_f$ (Ry)
		NM	FM	FM	FM	FM
RbCaCP	Type-Y1	-8083.758	-8083.830	7.05	37.2	- 0.693
	Type-Y2	-8083.775	-8083.853	7.27	33.12	- 0.716
	Type-Y3	-8083.794	-8083.863	7.28	32.73	- 0.726
RbCaNS <sup>8</sup>				7.10	38.32	-0.60
KCaCCl <sup>9</sup>				6.98		
KCaNS <sup>10</sup>				6.86		
KSrCP <sup>11</sup>				7.32	32.52	
CsSrCP <sup>12</sup>				7.69		
RbCaCAs	Type-Y1	-11921.758	-11921.831	7.18	35.01	- 0.657
	Type-Y2	-11921.785	-11921.862	7.34	25.62	- 0.688
	Type-Y3	-11921.795	-11921.872	7.42	30.58	- 0.698
RbCaNSe <sup>8</sup>				7.32	33.83	-0.55
KCaCBr <sup>10</sup>				7.19		
KCaNSe <sup>10</sup>				7.04		
KSrCAs <sup>11</sup>				7.47	29.86	
CsSrCAs <sup>12</sup>				7.83		
RbCaCSb	Type-Y1	-20366.835	-20366.903	7.41	30.42	- 0.610
	Type-Y2	-20366.885	-20366.922	7.74	26.31	- 0.629
	Type-Y3	-20366.895	-20366.932	7.77	25.88	- 0.698
KCaCI <sup>10</sup>				7.54		
KSrCSb <sup>11</sup>				7.82	25.15	
CsSrCSb <sup>12</sup>				8.20		

Comme on voit, toutes les valeurs de l'énergie de formation  $E_f$  sont négatives, ce qui indiquent que nos 3 matériaux peuvent être synthétisés expérimentalement. En plus, on remarque que l'énergie de formation  $E_f$  augmente en valeur absolue dans la même séquence P→As→Sb. Aucuns paramètres de maille expérimentale ou théorique, module de compressibilité et énergies totales par unité de formule n'ont été rapportés. Toutefois, nous notons que nos résultats prédictifs restent en bon accord avec d'autres travaux théoriques sur une famille de quaternaire  $d^0$  proche de nos alliages quaternaires  $d^0$  (excluant les métaux de

transition) RbCaNZ (Z=S, Se) [8], KCaZ (Z=Cl, Br, I) [9-10], KSrCZ (Z= P, As, Sb) [11] et CsSrZ (Z= P, As, Sb) [12].

### III-5. Propriétés électroniques des composés RbCaCZ (Z=P, AS, Sb)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettant d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments du matériau. Ces propriétés (structure de bande; densité d'état) dépendent essentiellement de la répartition des électrons dans les bandes de valence et de conduction ainsi que la valeur du gap. Ces propriétés peuvent nous ouvrir de nouvelles issues pour des applications technologiques très avancées qui peuvent être très utiles pour l'industrie.

#### III.5.1. La structure de bandes :

Les bandes d'énergie reflètent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La relation de dispersion  $E(\vec{k})$  présente une propriété très importante dans le cas des semiconducteurs, grâce à elle on peut déterminer la nature du gap. En utilisant la méthode FP-LAPW avec (GGA), on a calculé les structures des bandes électroniques de nos trois composés suivant les directions de haute symétrie.

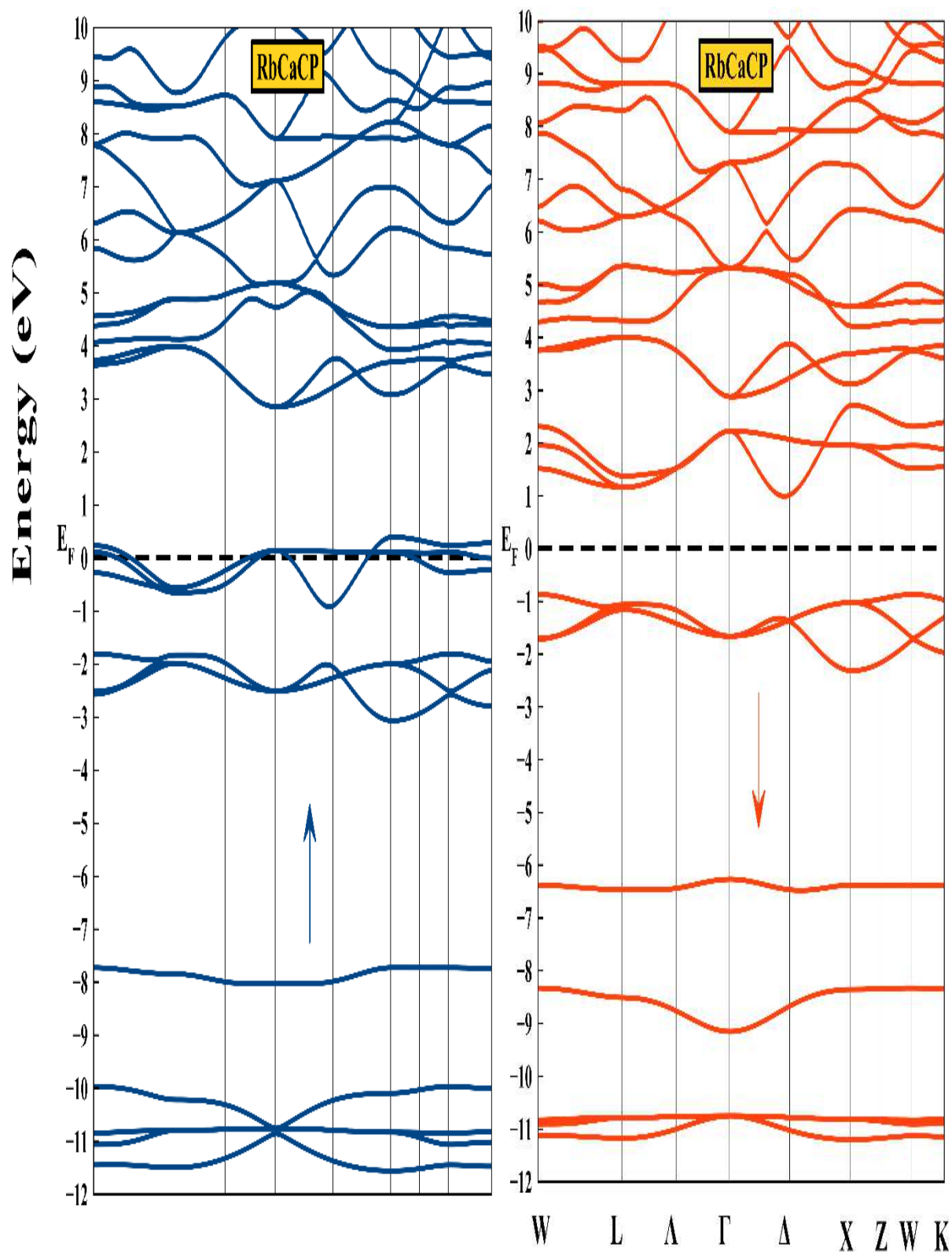
Les Figures (III.3-5) présente les structures de bandes polarisées en spin (spin-up et spin-down) des trois composés de RbCaCZ (Z = P, As et Sb) tout au long des points et les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associée à l'état fondamental. Comme on peut le voir sur les figures (III.3-5) les structure de bandes des composés RbCaCZ(Z=P,As, Sb) présentent toutes un caractère de demi-métallicité où la région de bande des électrons majoritaires coupent le niveau de Fermi et présentent par conséquent un comportement métallique et la région de bande des électrons minoritaires présente un caractère semi-conducteur où il y a présence de gap indirect  $E_g(W-\sim\text{proche } \Delta)$  autour du niveau de Fermi. La largeur de ce gap énergétique  $E_g$  est de 1,86, 1,72 et 1,78 eV pour RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb, respectivement (voir Tableau III.3).



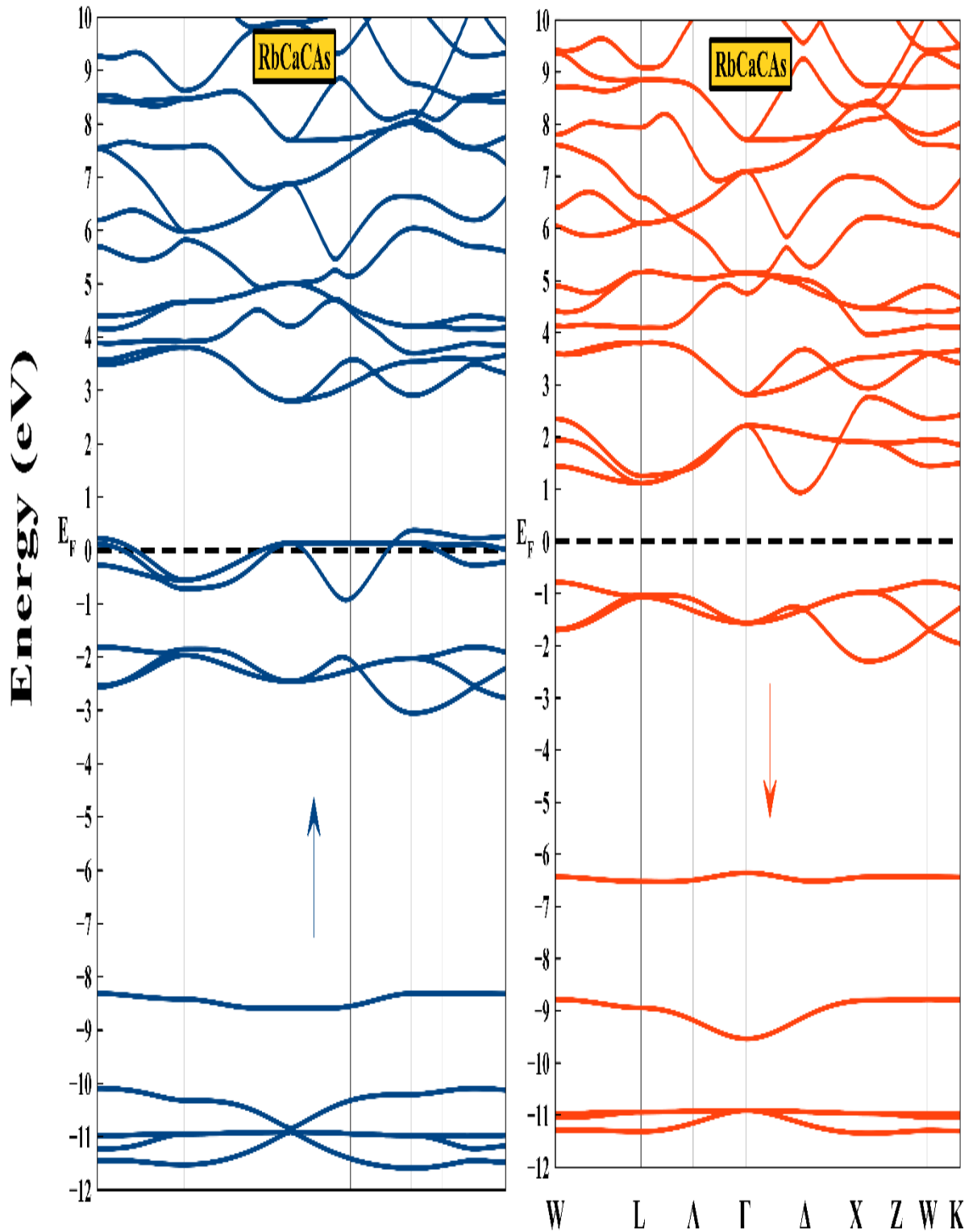
Le gap demi-métallique  $E_{HM}$  qui est l'énergie minimale pour que l'électron puisse changer de spin a été calculée et est égale à 0,87, 0,78 et 0,71 eV pour RbCaCP, RbCaCAs, RbCaCSb, respectivement. Ces valeurs sont considérées larges, ce qui est essentiel pour la stabilité de la demi-métallicité. Jusqu'à présent, on n'a trouvé ni la valeur du gap énergétique  $E_g$ , ni la valeur du gap demi-métallique  $E_{HM}$  dans les études théoriques ou expérimentales de ces composés à des fins de comparaison. Cependant, d'autres valeurs pour des alliages quaternaires  $d^0$  sont données dans le Tableau III.3 [8-12].

**Tableau III. 3:** Energie du gap de la partie semiconductrice  $E_g$  (eV), Le gap demi-métallique (the half-metallic gap)  $E_{HM}$  (eV), le moment magnétique total  $\mu_{tot}$  ( $\mu_B$ ), le moment magnétique par atome (Rb, Ca, C, Z=P, As, Sb), le moment magnétique dans la région interstitielle ( $\mu_{int}$ ) pour les composés RbCaCZ (Z = P, As, Sb) comparés à d'autres alliages quaternaires  $d^0$ .

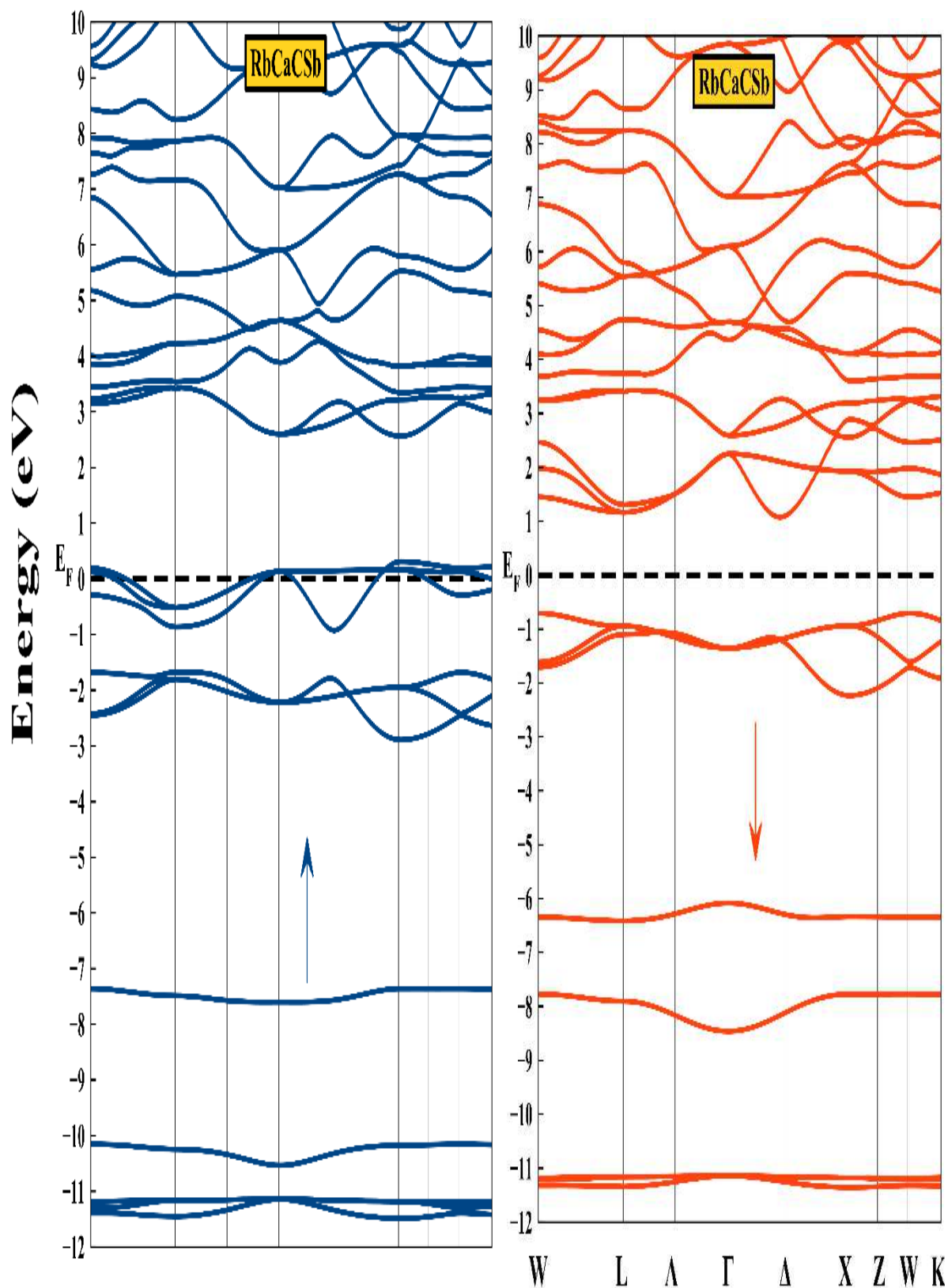
Composé	$E_g$	$E_{HM}$	$\mu_{tot}$	$\mu_{Rb}$	$\mu_{Ca}$	$\mu_C$	$\mu_Z$	$\mu_{int}$
RbCaCP	1.86	0.87	2	0.018	0.035	1.965	-0.3	0.282
RbCaCAs	1.72	0.78	2	0.014	0.03	1.93	-0.234	0.26
RbCaCSb	1.78	0.71	2	0.007	0.018	1.92	-0.17	0.225
RbCaNS <sup>8</sup>	3.41	0.81	2	0.01	-0.0008	1.41	0.20	0.38
RbCaNSe <sup>8</sup>	3.30	0.80	2	0.008	-0.0009	1.43	0.15	0.42
KCaCCl <sup>9</sup>		1.17	2	0.02	0.02	1.92	0.04	/
KCaCBr <sup>9</sup>	2.19		2	0.08	0.04	1.82	0.06	/
KCaCl <sup>9</sup>	1.41		2	0.08	0.02	1.82	0.08	/
KCaNS <sup>10</sup>		0.81	2	-0.12	-0.02	1.80	0.34	/
KCaNSe <sup>10</sup>		0.82	2	-0.10	-0.02	1.82	0.30	/
KSrCP <sup>11</sup>	0.87	0.292	2	0.018	0.03	1.622	-0.03	0.36
KSrCAs <sup>11</sup>	0.80	0.234	2	0.016	0.028	1.61	-0.024	0.37
KSrCSb <sup>11</sup>	0.92	0.351	2	0.01	0.02	1.618	-0.028	0.38
CsSrCP <sup>12</sup>	1.26	0.45	2	0.04	0.04	2.01	-0.20	0.11
CsSrCAs <sup>12</sup>	1.70	0.69	2	0.02	0.03	2.36	-0.49	0.08
CsSrCSb <sup>12</sup>	1.73	0.57	2	0.01	0.01	2.37	-0.43	0.04



**Figure III.3** : Structure de bandes électroniques calculée à l'équilibre pour le composé RbCaCP en fonction du spin. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. ( $\uparrow$ ) spin haut, ( $\downarrow$ ) spin bas.



**Figure III.4** : Structure de bandes électroniques calculée à l'équilibre pour le composé Asn fonction du spin. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (↑) spin haut, (↓) spin bas.



**Figure III.5** : Structure de bandes électroniques calculée à l'équilibre pour le composé RbCaCSb en fonction du spin. Le niveau de Fermi est fixe à zéro. (↑) spin haut, (↓) spin bas.

### III.5.2. Densités d'états totales et partielles:

Afin de mieux comprendre la structure électronique, nous avons schématisé la densité d'états totale des spins (spin-TDOS) et la densité d'états partielle (spin-PDOS) pour les composés RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb sont présentées dans les Figures (III.6-8). Les TDOS confirment également que les états de spin-up sont métalliques et que les états de spin-down sont semi-conducteurs, ce qui est conforme aux résultats des structures de bande. Dans ce qui suit, on va analyser conjointement le structure des bandes électroniques et les densités d'états partielles ensemble. Les 3 profondes bandes de valence électroniques pour le spin-up et down dans la structure de bandes non montrée dans les figures de la DOS situées entre -12 et -11 eV proviennent des états  $p$  de l'atome Rb. La première bande unique de valence situé entre -11 et -10 eV (spin-up) et entre -9 et -8 eV (spin-down) est due aux états  $s$  de l'atome anion Z (P, As, Sb).

La deuxième haute bande unique de valence située autour de -8 eV (spin-up) est due aux états  $s$  de l'atome anion Z (P, As, Sb) et entre -7 et -6 eV (spin-down) est due aux états  $s$  de l'atome C. Les 3 bandes de valence suivantes situées autour de -3 et -2 eV (spin-up) est due aux états  $p$  de l'atome anion C et entre -2 et -1 eV (spin-down) est due aux états  $p$  de l'atome anion Z (P, As, Sb).

Les 3 hautes bandes de spin-up chevauchant le niveau de Fermi et donc partiellement remplies proviennent de la combinaison des états  $p$  des atome C et Z (P, As, Sb) tandis que les 3 bandes de spin-down au dessus du niveau de Fermi sont dues aux états  $p$  de l'atome C. Par conséquent la formation du gap  $E_g$  dans la partie spin-down est due d'une part aux états  $p$  de l'atome Z (P, As, Sb) formant les hautes bandes de valence et d'autre part des  $p$  de l'atome C formant les basses bandes de conduction.

Le moment magnétique total  $\mu_{tot}$ , les moments magnétiques partiels locaux aux sites atomiques Rb, Ca, C et Z (Z = P, As, Sb) et le moment interstitiel  $\mu_{int}$  sont données dans le Tableaux III.3. Comme on le voit, le moment magnétique total  $\mu_{tot}$ , calculé est une valeur entière de 2,00  $\mu_B$  pour tous les composés et cette valeur entière est une caractéristique de la demi-métallicité (Half metallicity HM) des composés. Aussi d'après le Tableau III.3 et pour les trois composés demi-métalliques, la principale contribution au moment magnétique total provient principalement de l'atome C et secondairement de l'atome Z (Z = P, As, Sb).

Le moment magnétique total de  $2\mu_B$  est dû aux 02 trous restants du fait qu'il y a 3 états  $p$  vides (trous) de l'atome C de spin-down (1 et 2.5 eV) et 1 état  $p$  vide (trou) de spin-up de l'atome Z (au dessus du niveau de Fermi). Le moment magnétique local négatif de l'atome Z est dû à la polarisation en spin-down des états  $p$ .

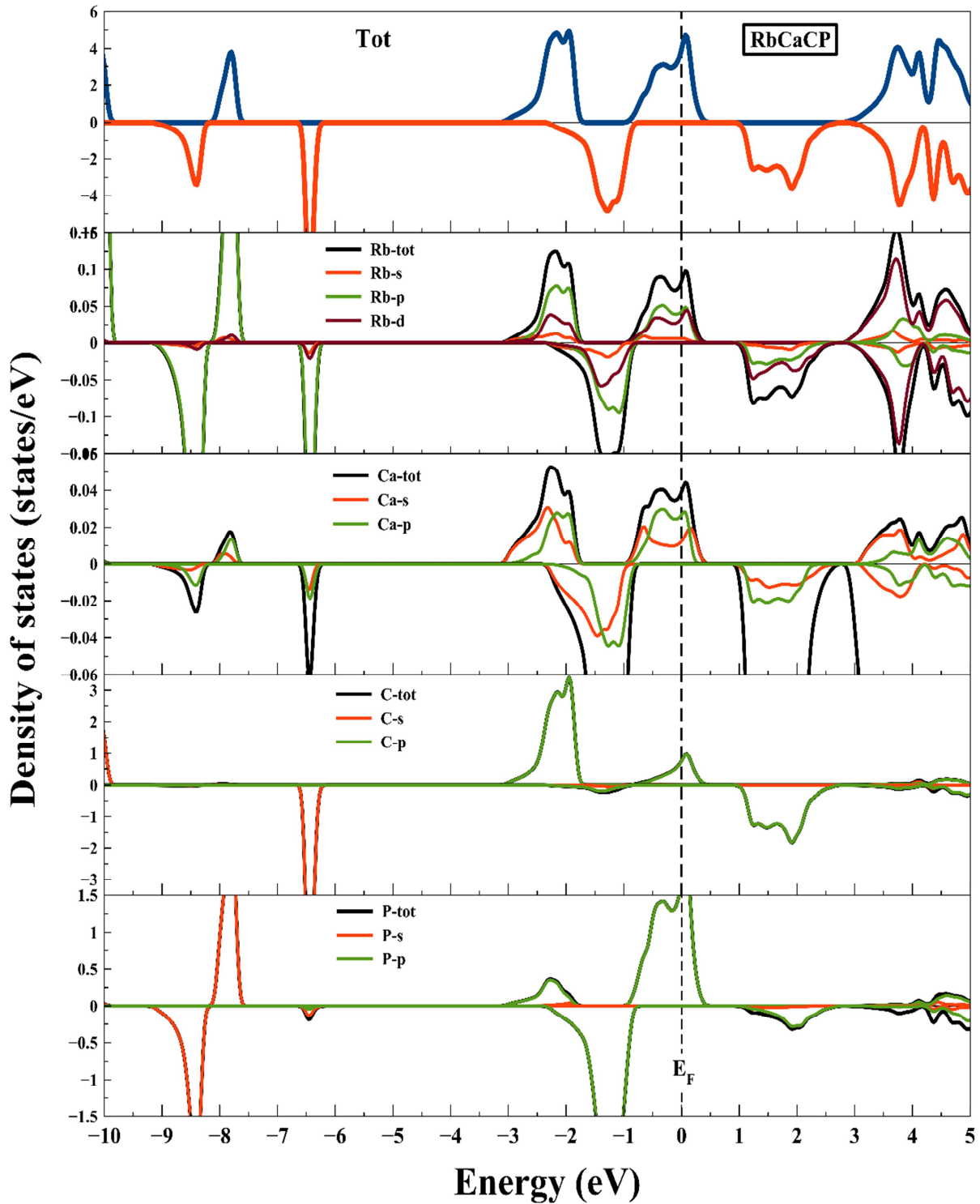


Figure III.6 : La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le RbCaCP calculé par la GGA.

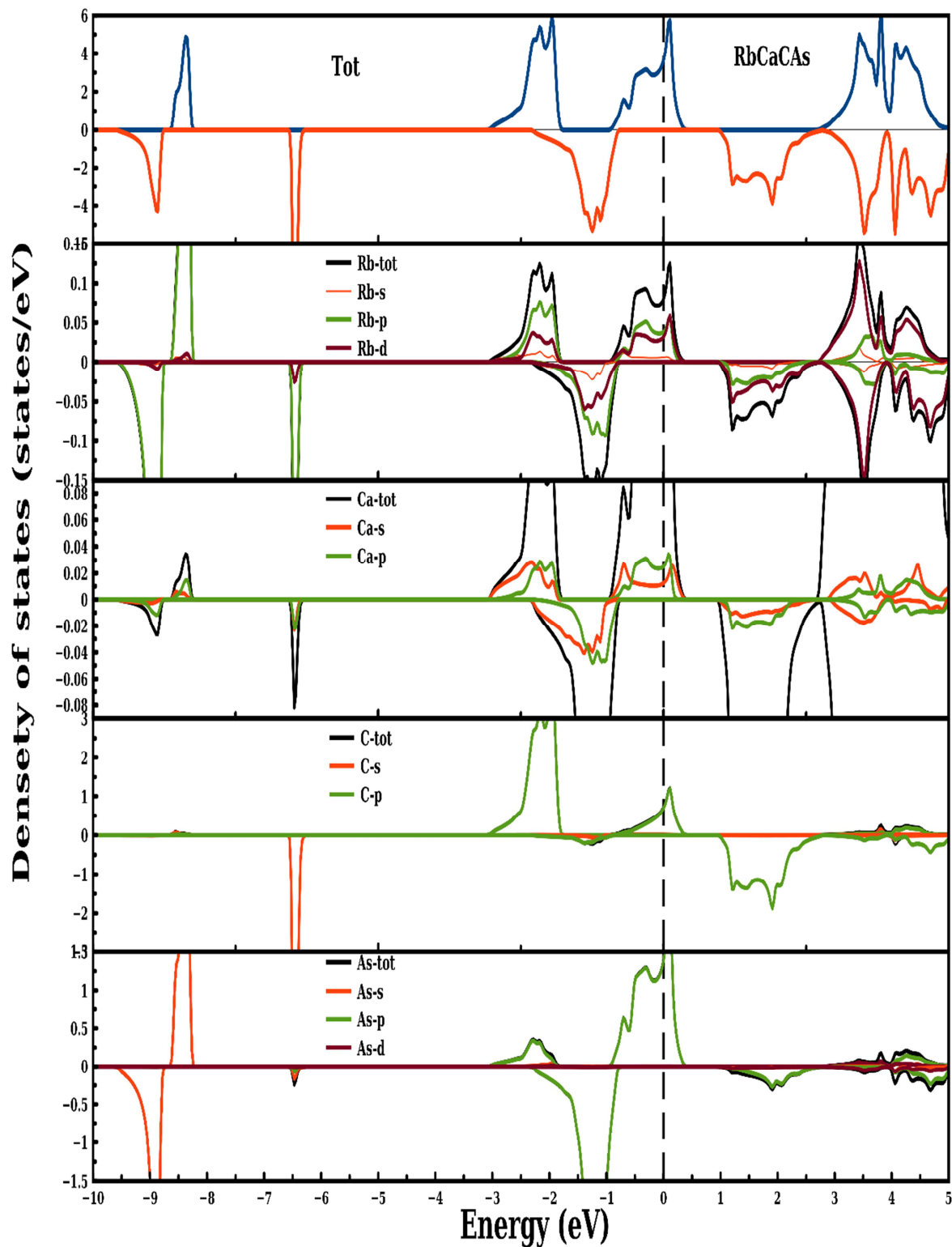


Figure III.7 : La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le RbCaCAs.

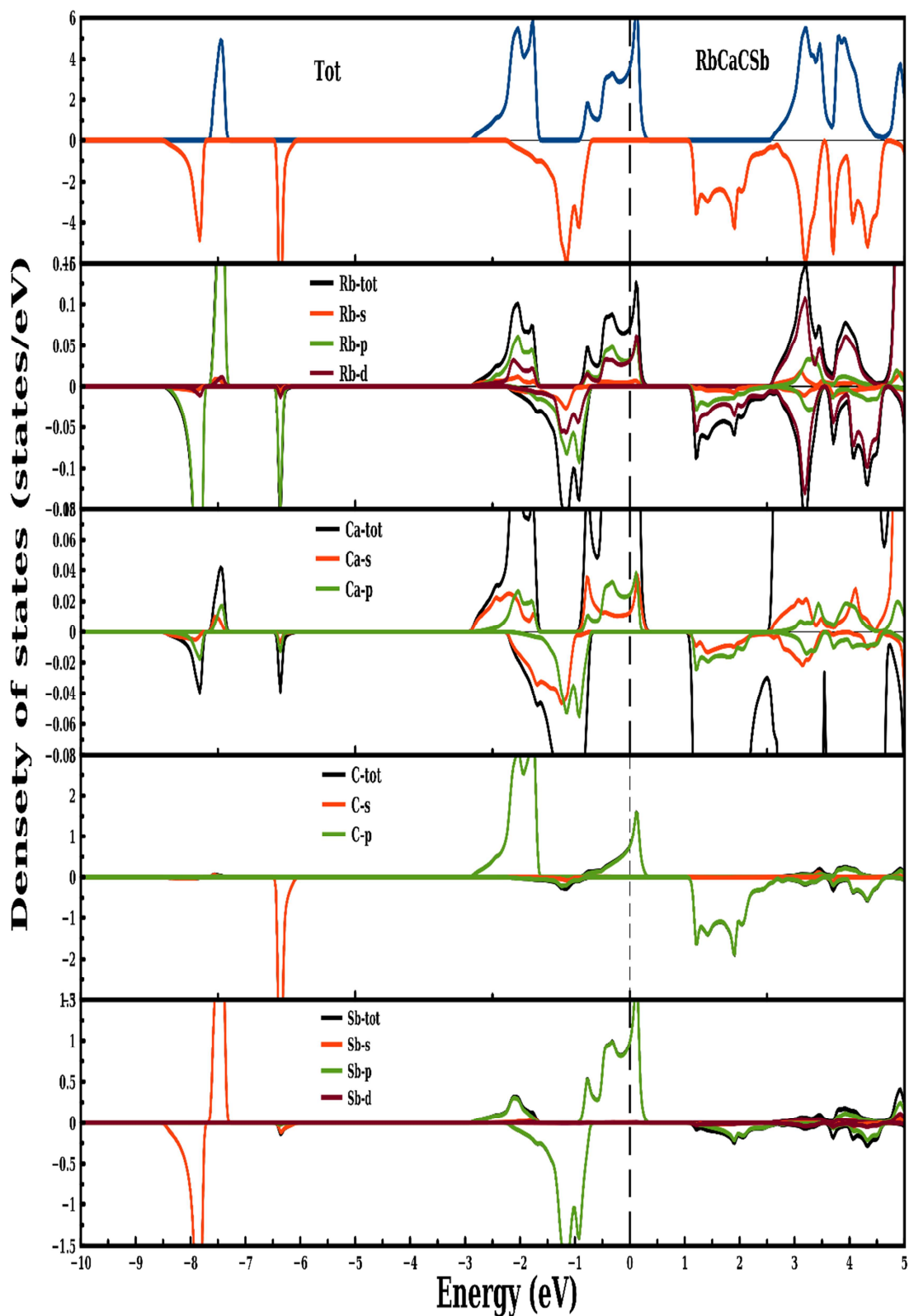


Figure III.8 : La densité d'état totale et partielle à spin-polarisé pour le RbCaCSb.



### III.6 Propriétés thermoélectriques

Dans le domaine des matériaux thermoélectriques (TE), le terme thermoélectrique désignant l'interaction entre chaleur et électricité et donc les matériaux thermoélectriques sont des matériaux ayant la capacité de conversion directe de l'électricité en chaleur et vice versa a gagné en importance au cours de la dernière décennie pour sa capacité à résoudre une crise énergétique grandissante du fait du manque de ressources pérennes comme le charbon et le pétrole et autres complications environnementales, du fait que les composés TE peuvent être en mesure de résoudre les problèmes de production d'énergie et de technologies de réfrigération [13,14]. Ce phénomène physique a incité les chercheurs à trouver les bons matériaux ayant une conductivité thermique semblable à celle du verre et une conductivité électrique élevée comme dans les métaux [15,16].

La recherche d'un matériau thermoélectrique d'une haute efficacité reste un défi majeur pour les chercheurs afin de répondre aux besoins du marché. Dans ce qui suit, une étude des propriétés de transport des composés RbCaCZ (Z=P,As, Sb) a été réalisée à l'aide du code BoltzTrap [17] implémenté dans le package Wien2k et suivant l'approximation GGA. Les paramètres les plus importants et les plus représentatifs des propriétés de transport sont la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), la conductivité thermique ( $k/\tau$ ), le coefficient de Seebeck (S) et la figure de mérite (ZT). Pour cela, les bons matériaux éligibles pour les applications thermoélectriques doivent avoir un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique élevée comme le métal et une conductivité thermique faible comme le verre, un compromis difficile à obtenir.

#### III.6.1. Coefficient de Seebeck :

Le gradient de température entre les deux extrémités du matériau crée une différence potentielle par effet Seebeck. Les électrons libres se déplacent de la température la plus élevée vers la température la plus basse. Le coefficient de Seebeck (S) est défini en unités de Volt par Kelvin [18]. Les figures (III.9a-c) affichent la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les composés Heusler quaternaires RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb,

respectivement. Le coefficient Seebeck pour tous les composés est positive dans le canal de spin up, signifiant la présence de trous comme porteurs de charge (type p), tandis que dans le canal de spin down, la valeur négative de (S) suggère que les électrons comme porteurs de charge (type n).

Le coefficient de Seebeck total peut être déterminé en utilisant l'équation suivante:

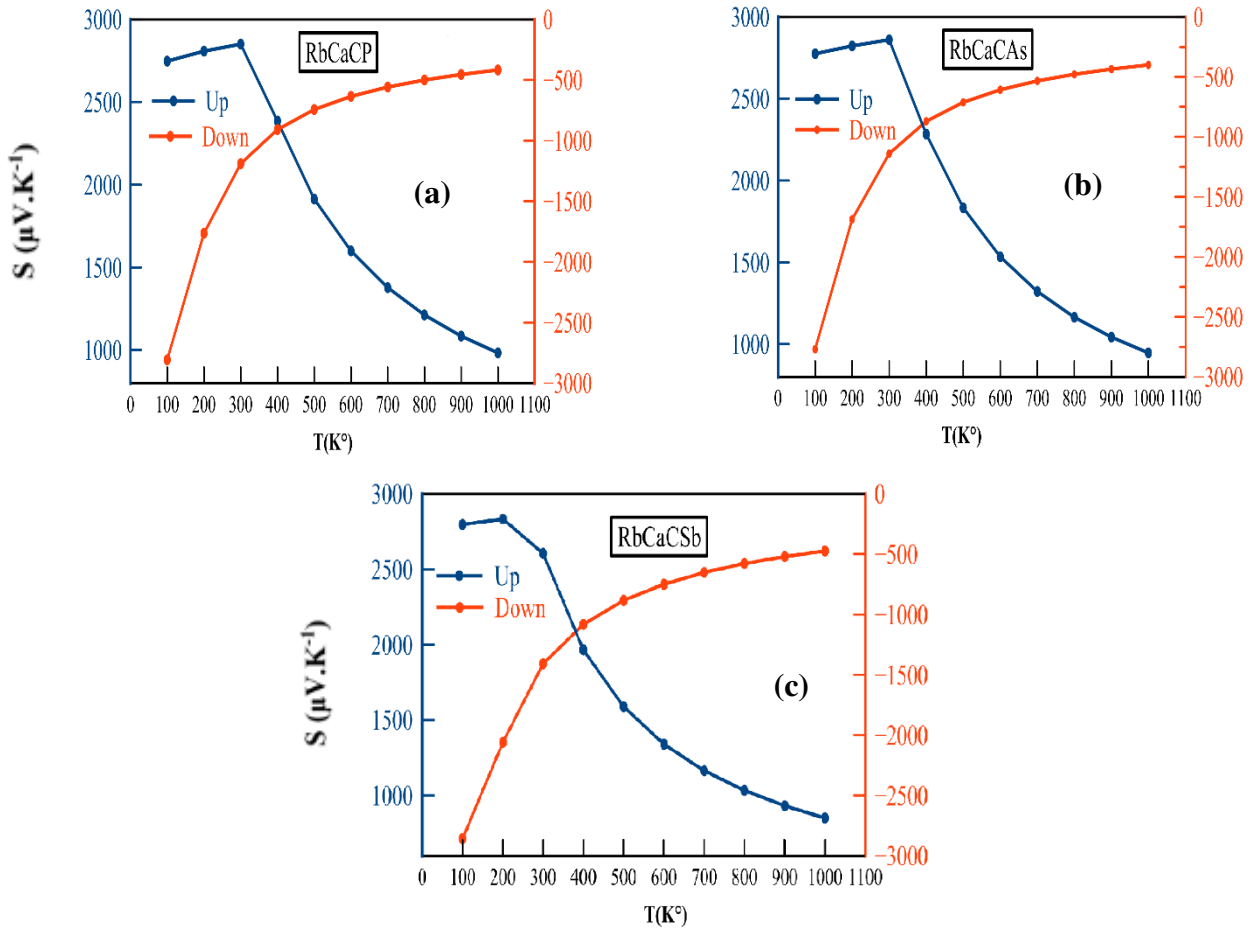
$$S_{tot} = \frac{\sigma(\uparrow)S(\uparrow) + \sigma(\downarrow)S(\downarrow)}{\sigma(\uparrow) + \sigma(\downarrow)} \quad (\text{III.3})$$

où S est le coefficient de Seebeck,  $\sigma$  est la conductivité électrique alors que le sens des flèches indique les spins respectifs (up ( $\uparrow$ ) et down( $\downarrow$ )).

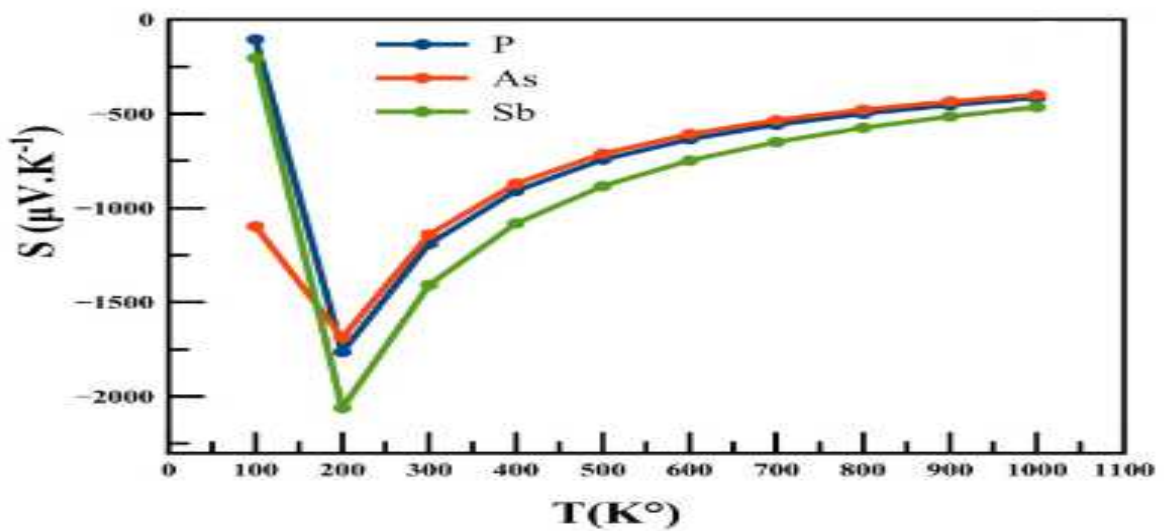
Sur la figure III.10 nous avons tracé le coefficient Seebeck total en fonction de la température pour les matériaux RbCaCZ (Z=P,As, Sb). Il ressort de cette figure que dans tous les 3 matériaux RbCaCZ (Z=P,As, Sb), le coefficient de Seebeck total négatif  $S_{tot}$  diminue tout d'abord ( $T < 200^\circ\text{K}$ ), puis augmente avec la température ( $T > 200^\circ\text{K}$ ). À la température ambiante ( $300^\circ\text{K}$ ), les valeurs optimales du coefficient de Seebeck total  $S_{tot}$  sont importantes:  $-1190 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ ,  $-1140 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$  et  $-1140 \mu\text{V} / ^\circ\text{K}$  pour le composé RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb respectivement, ce qui confère que nos composés, par un dopage p adéquat, peuvent être de bons candidats pour la confection des matériaux thermoélectriques efficaces. Pour le cas de  $\mu=0\text{eV}$  (potentiel chimique nul), les coefficients de seebeck total  $S_{tot}$  sont trouvés être de faibles valeurs comme celles trouvés dans le cas des autres alliages quaternaires conteneant des métaux de transition [24,25].

### III.6.2. Conductivité thermique :

La conduction de la chaleur dans un matériau ou la conductivité thermique provient de la contribution électronique et de réseau [19]. Dans les calculs actuels, la partie électronique de la conductivité thermique,  $\kappa_e$ , est obtenue en supposant qu'elle est dépendante du temps de relaxation  $\tau$ , auquel on donne  $\kappa_e/\tau$ . Les bons matériaux thermoélectriques ont une faible conductivité thermique. La variation de la conductivité électrique optimale avec la température pour les matériaux RbCaZ( Z=P, As, Sb) pour les deux états de spin (up et down) est illustrée par les figures III.11 (a-c).



Figures III.9 (a,b,c) variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les composés Heusler RbCaCP (a), RbCaCAs (b) et RbCaCSb (c)



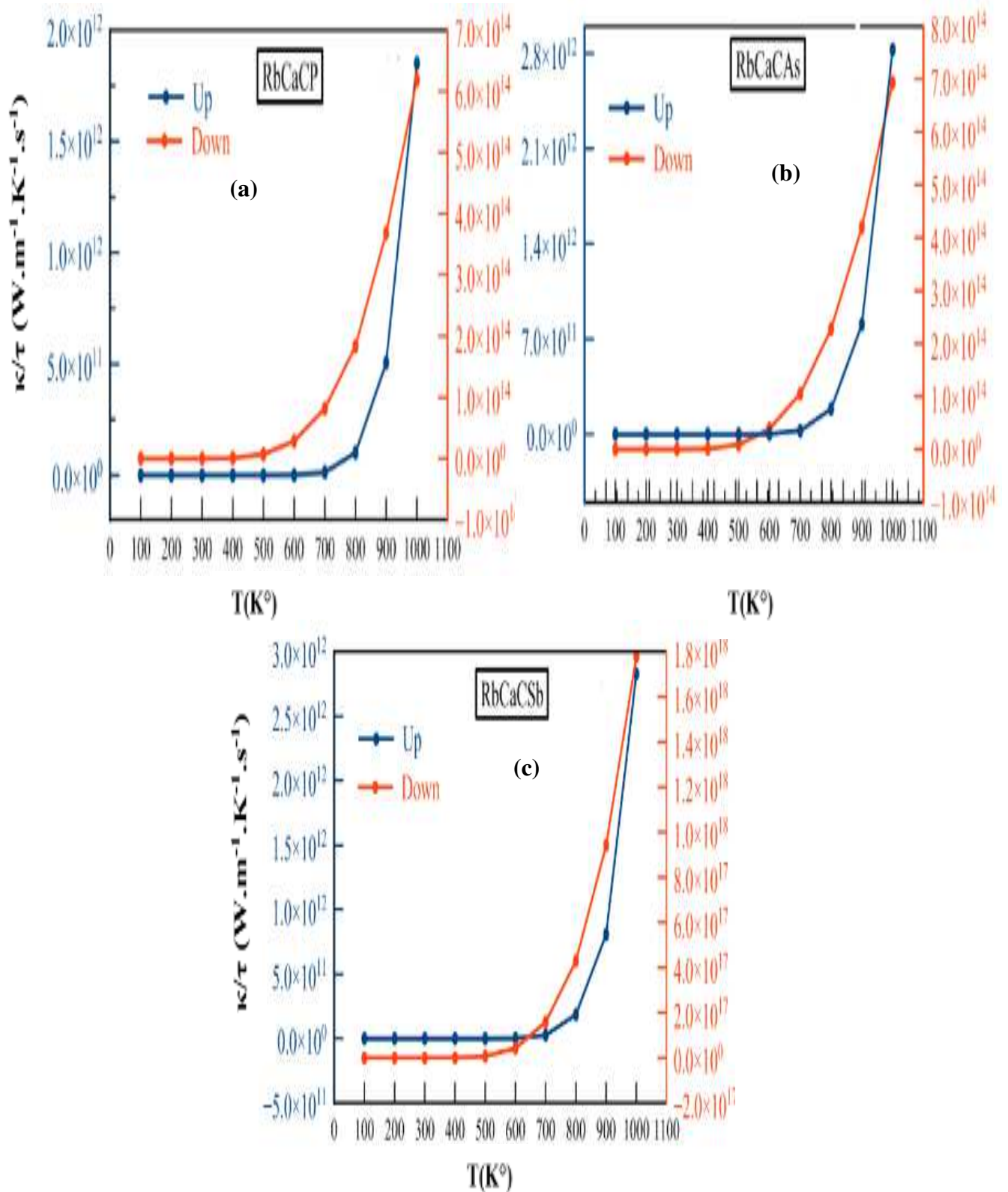
Figures III.10 : variation du coefficient total de Seebeck (Stot) en fonction de la température pour les composés Heusler RbCaCZ (Z=P, As et Sb) .

Comme on peut le voir sur les Figures (III.11a-c), les courbes sont assez similaires, la conductivité thermique électroniques pour les trois composés est presque constante jusqu'à un certain seuil de température (500 °K pour le spin down et 700 °K pour le spin up) puis augmente avec les températures plus élevées. À la température ambiante (300 °K), les valeurs de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $k_e/\tau$ ) sont les suivantes:  $2,2 \cdot 10^{10}$ ,  $4,1 \cdot 10^{10}$  et  $0,41 \cdot 10^{10} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour les composés RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb, respectivement.

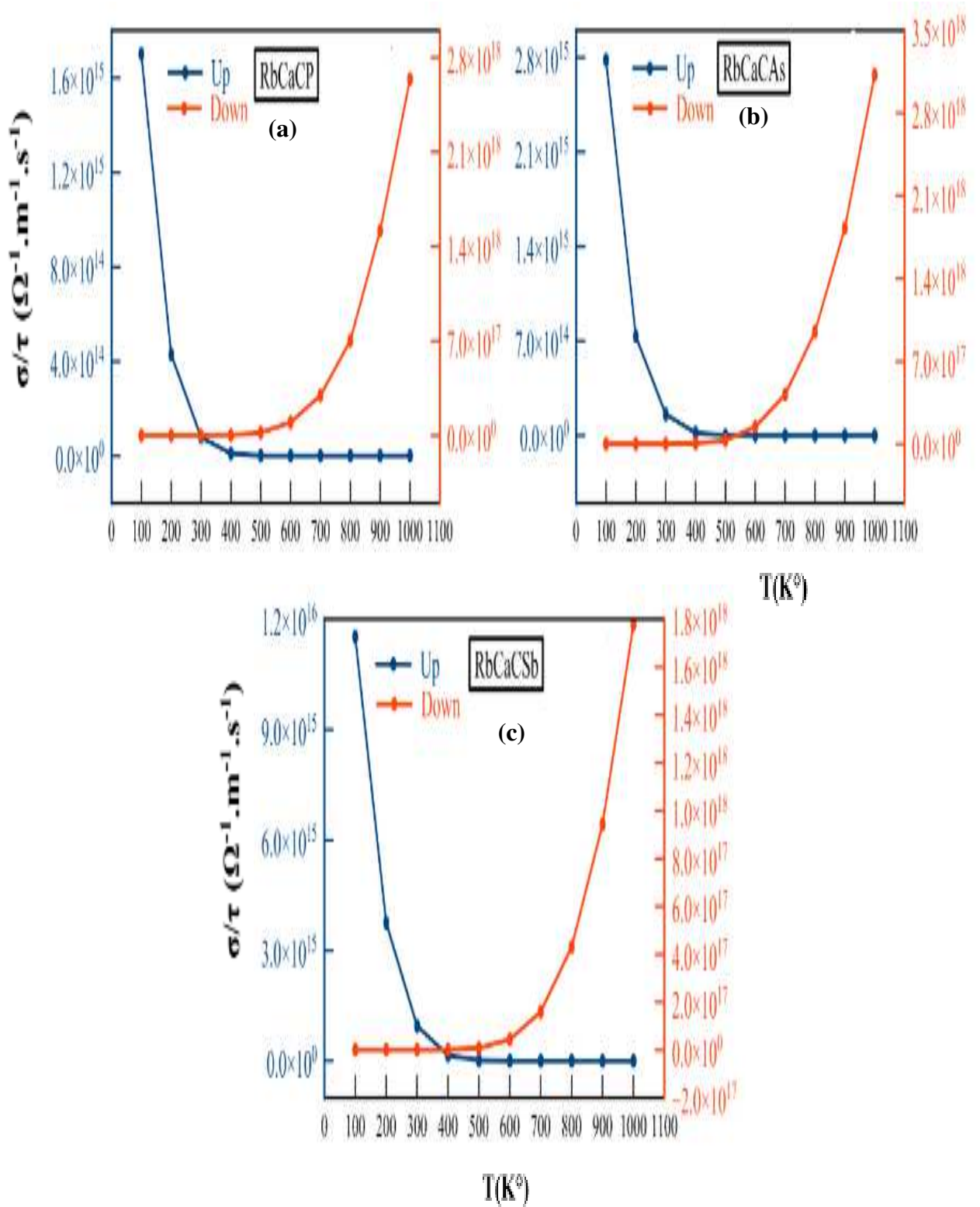
### III.6.3. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est définie par le flux d'électrons libres dans un composé. Le mouvement des électrons des régions à haute température aux régions à basse température est un courant électrique [20]. Les bons matériaux thermoélectriques ont une conductivité électrique élevée. La variation de la conductivité électrique avec la température pour les matériaux RbCaCZ (Z=P, As, Sb) pour les deux états de spin (up et down) est illustrée par les figures (III.12a-c). Dans les trois matériaux RbCaCZ (Z=P, As, Sb) et dans le canal de spin up, la conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la température.

Dans le canal de spin down et pour les trois matériaux RbCaCZ (Z=P, As, Sb), les courbes sont assez similaires et présentent un comportement caractéristique des semi conducteurs car la conductivité électrique est presque constante jusqu'à un certain seuil de température (400 °K) puis augmente exponentiellement avec les températures élevées. Ceci reflète une très faible résistivité de ces deux matériaux et par conséquent un transport de charges électriques à très faibles pertes par effet Joule, ce qui représente un atout majeur pour être un bon matériau thermoélectrique. À la température ambiante (300 °K), les valeurs de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) sont  $4,5 \cdot 10^{13}$ ,  $9,5 \cdot 10^{13}$  et  $0,63 \cdot 10^{13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb respectivement.



**Figures III.11 (a,b,c)** variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation ( $\kappa/\tau$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler RbCaCP (a), RbCaCAs (b) et RbCaCSb (c)



**Figures III.12 (a,b,c)** variation de la conductivité électrique par temps de relaxation ( $\sigma/\tau$ ) en fonction de la température pour les composés Heusler RbCaCP (a), RbCaCAs (b) et RbCaCSb (c)

### III.6.4. Facteur de mérite :

La performance thermoélectrique est caractérisée par le facteur de mérite sans dimension  $ZT$  défini comme :

$$ZT = (S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa) \quad (\text{III.4})$$

La Figure (III.13) présente la variation du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour tous les 3 composés RbCaCZ ( $Z=P, As, Sb$ ). Le facteur de mérite ( $ZT$ ) prédit les performances d'un matériau thermoélectrique et l'aptitude d'un matériau donné à augmenter efficacement son pouvoir thermoélectrique. Généralement, les matériaux avec un  $ZT$  proche ou supérieure à l'unité sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques [21]. Pour les trois matériaux RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb, les courbes sont presque similaires où on remarque que le facteur de mérite ( $ZT$ ) augmente avec la température de jusqu'à atteindre une valeur maximale de  $ZT = 0.932, 0.937, 0.964$  correspondant à la température  $T=200^\circ\text{K}$  pour le RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb, respectivement, correspondant au maximum du coefficient Seebeck  $S$ , puis diminue légèrement à mesure que la température augmente.

À la température ambiante ( $300^\circ\text{K}$ ), les valeurs du facteur de mérite ( $ZT$ ) sont 0.901, 0.908 et 0.916 pour les composés RbCaCP et RbCaCAs et RbCaCSb, respectivement. En conséquence, les valeurs  $ZT$  de nos Heusler quaternaires RbCaCZ ( $Z=P, As, Sb$ ) sont proches de l'unité, ce qui représente une excellente performance et donc ces matériaux seront de puissants candidats dans les dispositifs thermoélectriques, dans lesquels ils pourront être utilisés pour des applications thermoélectriques pour le domaine des énergies alternatives.

Les valeurs de conductivité électrique, conductivité thermique, coefficient Seebeck et de facteur de mérite  $ZT$  à température ambiante sont résumées dans le tableau III-4. Au vu de ces valeurs, ces matériaux présentent une efficacité aussi élevée pour la thermoélectricité que les autres composés quaternaires de Heusler contenant des métaux de transition [22-25] et restent par conséquent très compétitifs.

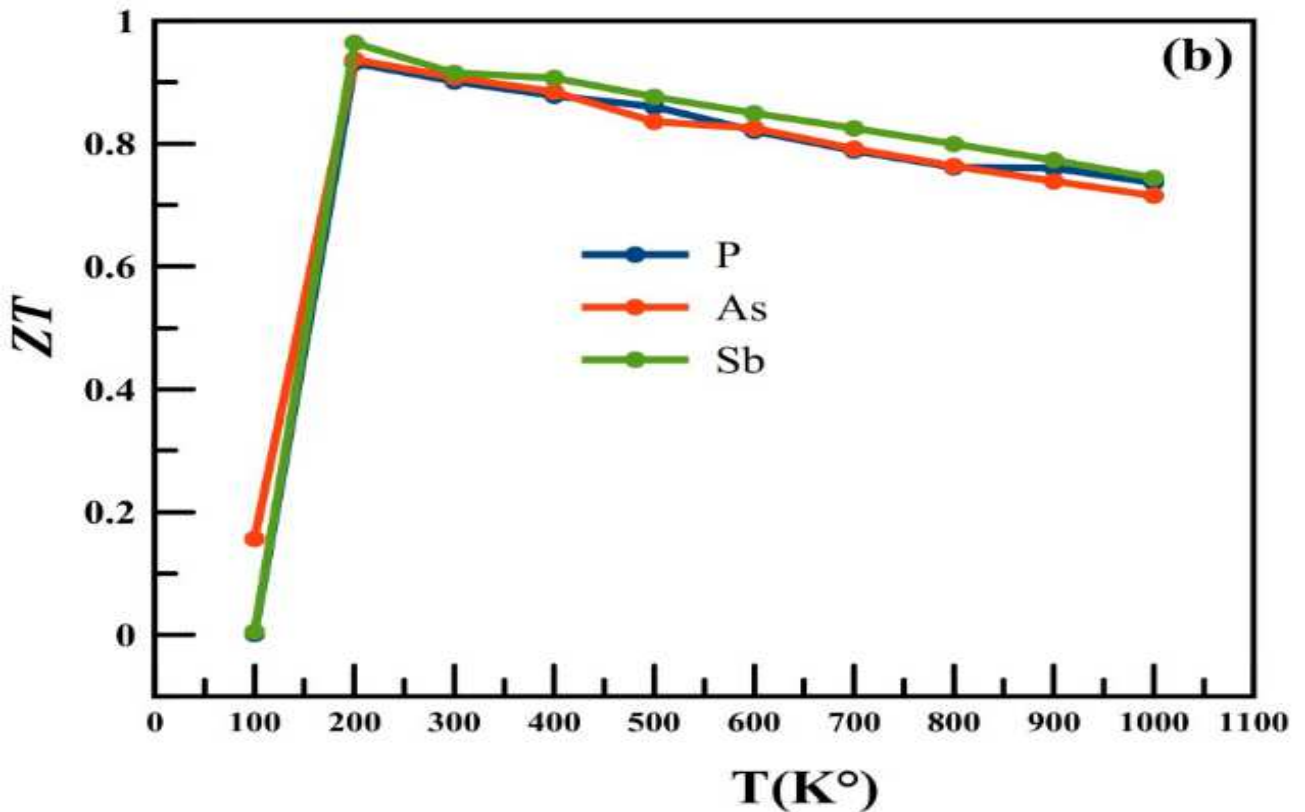


Figure III.13 : Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour les composés Heusler quaternaire RbCaCZ (Z=P, As, Sb).

**Tableau III.4:** Valeur optimale de la conductivité électrique  $\sigma/\tau$  ( $10^{13} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), de la conductivité thermique électronique  $k_e/\tau$  ( $10^{10} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), du coefficient Seebeck  $S$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ), du facteur de mérite  $ZT$  et du coefficient Seebeck  $S_{\mu=0}$  ( $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ) à 300 °K pour les composés RbCaCZ (Z = P, As, Sb) par rapport aux valeurs des autres alliages Heusler quaternaires contenant des métaux de transition.

Compound	$\sigma/\tau$	$\kappa_e/\tau$	$S_{\text{opt}}$	$ZT$	$S$ ( $\mu=0$ )
RbCaCP	4.5	2.12	-1190	0.901	23.02
RbCaCAs	9.5	4.1	-1140	0.908	20.74
RbCaCSb	0.63	0.41	-1408	0.916	17.23
CoFeCrAs <sup>a</sup>			-40		
CoFeCrSb <sup>a</sup>			-20		
CoFeCrSi <sup>a</sup>			-15		
ZnFeTiSi <sup>b</sup>			539.2		
CoVTiAl <sup>c</sup>			37.26	0.57	
CoMnTiAl <sup>d</sup>			31	0.4	
FeMnTiAl <sup>d</sup>			20	0.7	

<sup>a</sup> [22]; <sup>b</sup> [23]; <sup>c</sup> [24]; <sup>d</sup> [25]



## Conclusion

Pour conclure, nous avons présenté les résultats des calculs ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques d'une nouvelle classe de Heusler quaternaires  $d^0$  RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) en utilisant pour cela la théorie de la densité fonctionnelle basée sur la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le package Wien2k et suivant l'approximation GGA décrite par Perdew – Burke – Ernzerhof (PBE). Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autre terme cette recherche vise à prospecter et élargir les données actuellement disponibles sur la classe des Heusler quaternaires. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales et électroniques. L'étude des propriétés structurales et dont nous avons déduit, après avoir effectué des calculs pour les deux configurations ferromagnétique (FM) et nonmagnétique (NM) et avec les trois arrangements atomiques possibles type-Y1, type-Y2 et type-Y3, que nos 3 composés sont stables à l'état ferromagnétique (FM) dans la phase type-Y3.

A la constante de réseau d'équilibre, nos calculs basés sur la GGA ont montré que les composés RbCaCP, RbCaCAs et RbCaCSb sont des ferromagnétiques demi-métalliques (HMF) avec des gap half-métallique  $E_{HM}$  de 0.87, 0.78 et 0.71 eV, respectivement, et sont donc des bons candidats pour les applications spintroniques. De même, ces matériaux ont un moment magnétique total important ( $2.00 \mu_B$ )

Aussi les propriétés thermoélectriques des matériaux RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) sont calculées à l'aide du code BoltzTraP implémenté dans le programme Wien2k. Suite à ces calculs, nous avons obtenu des résultats très intéressants pour ces matériaux à température ambiante ( $300^\circ\text{K}$ ) consistant en un coefficient de Seebeck optimal très élevé et d'un facteur de mérite proche de l'unité, ces propriétés prometteuses suggèrent que les composés étudiés sont de potentiels matériaux pour les applications thermoélectriques. A notre connaissance, aucune étude sur de telles propriétés ne sont disponibles dans la littérature pour ces matériaux et il serait donc utile de vérifier expérimentalement ces résultats.

## References

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Technische Universität Wien, Austria, 2001)*
- [2] H.J.F. Jansen, A.J. Freeman, *Phys. Rev*, B 30 (1984) 561.
- [3] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, *Phys. Rev*, B 24 (1981) 864.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev*, B 136 (1964) 864.
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev*, A 140 (1965) 1133.
- [6] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 77 (1996) 3865.
- [7] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30 (1947) 244.
- [8] S. Rezaei, F. Ahmadian, *J. Magn. Magn. Mater*, 456 (2018) 78.
- [9] J. Du, S. Dong, Y.L. Lua, H. Zhao, L.F. Feng, L.Y. Wang, *J. Magn. Magn. Mater*, 428 (2017) 250.
- [10] J. Du, S. Dong, X.T. Wang, H. Zhao, L.Y. Wang, L.F. Feng, *AIP Adv*, 6 (2016) 105308.
- [11] A. Taleb, A. Chahed, M. Boukli, H. Rozale, B. Amrani, M. Rahmoune, A. Sayede, *Rev. Mex. Fis*, 66 (2018), 265.
- [12] A. Bouabça, H. Rozale, A. Amar, X.T. Wang, A. Sayede, A. Chahed, *J. Magn. Magn. Mater*, 419 (2016) 210.
- [13] M. Bilal, et al., *Computer Physics Communications*, 185 (5) (2014) 1394.
- [14] H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, *Inorganic chemistry*, 47 (19) (2008) 8429.
- [15] Biswas, K., et al., *Nature*, 489 (7416) (2012) 414.
- [16] Y. Noda, et al., *JIM*, . 33 (9) (1992) 845.
- [17] G.K. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun*, 175 (1) (2006) 67.
- [18] M. Bilal, B. Khan, H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, *Comput. Phys. Commun*. 185 (2014) 1394.
- [19] H. A. Rahnamaye Aliabad, Z. Parvizi, *Comput. Mater. Sci*, 93 (2014) 125.
- [20] H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Kheirabadi, *Physica B : Condens. Matt*, 433 (2014) 157.
- [21] T. Takeuchi, *Mater Trans*, 50 (2009) 2359.
- [22] T.M. Bhat, D.C. Gupta, *J Magn Magn Mater*, 449 (2018) 493.
- [23] T.T. Lin, Q. Gao, G.D. Liu, X.F. Dai, X.M. Zhang, H.B. Zhang, *Current Appl Phys*, 19 (2019) 721.
- [24] S. Yousuf, D.C. Gupta, *Mater Sci Eng B*, 221 (2017) 73.
- [25] T.M. Bhat, D.C. Gupta, *RSC Advances*, 6 (2016) 80302.

**CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES :**

Les travaux de recherche effectués dans le cadre de cette thèse portaient sur une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétique et thermoélectriques du nouvelle classe  $d^0$  Heusler quaternaires RbCaCZ (Z = P, As, Sb) cubiques en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Ce travail revêt un caractère original car il étudie des composés qui n'ont jamais été traités auparavant, en d'autre terme cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des Heusler quaternaires. Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales et électroniques. D'après les propriétés électroniques, les résultats montrent que ces alliages Heusler ont un caractère demi-métallique (nature métallique dans le canal de spin up et semi-conducteur dans le canal de spin down avec un gap indirect), et donc bon candidat pour les applications spintroniques,

Nous avons également étudié les propriétés thermoélectriques, et qui se révèlent très intéressantes et prometteuses en raison de la faible conductivité thermique, du coefficient de Seebeck élevé et de la conductivité électrique élevée des trois matériaux, concrétisés en cela par le facteur de mérite se rapprochant de l'unité.

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

- de la dispersion des phonons afin de voir le signe des fréquences et en déduire par la suite le domaine de stabilité de ces alliages.

- des propriétés thermiques de ces alliages pour déterminent les conditions appropriées pour amorcer et maintenir la qualité d'un matériau lors de la croissance cristalline.
- de la variation de la structure de bande en fonction de la pression pour rechercher d'éventuels domaines d'instabilité qui peuvent être expliqués par une supraconductivité ou autres phénomènes.
- d'un dopage afin d'améliorer le facteur de mérite ce qui va donner plus d'efficacité thermoélectrique à ces composés.



# Investigating structure, magneto-electronic, and thermoelectric properties of the new $d^0$ quaternary Heusler compounds RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) from first principle calculations

S Gheriballah<sup>a,\*</sup>, B Bouabdellah<sup>a</sup>, A Oughilas<sup>a</sup>, M A Boukli<sup>a</sup>, M Rahmoune<sup>a</sup> & A Sayede<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Condensed Matter & Sustainable Development Laboratory (LMCDD), University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria  
<sup>b</sup>UCCS, CNRS-UMR 8181, Université d'Artois, Faculté des Sciences Jean Perrin, Rue Jean Souvraz, SP 18, 62307 Lens Cedex, France

Received 1 March 2020; accepted 5 October 2020

The *ab initio* calculations based on the density functional theory (DFT) using the self-consistent full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method were performed to explore the electronic structures, magnetic and thermoelectric properties of quaternary alloys RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) with quaternary Heusler structure. Results showed that FM-Y3 is the most favorable atomic arrangement. All the compounds are found to be half-metallic ferromagnetic materials with an integer magnetic moment of  $2.00 \mu_B$ , which predominantly derives from the strong spin polarization of  $p$  channels of C hybridized with Z elements. The predicted minority (half-metallic) band gaps were found to be 1.86 (0.87), 1.72 (0.78), and 1.78 (0.71) eV for  $Z = \text{P, As, and Sb}$ , respectively. Thermoelectric properties of the RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) materials are additionally computed over an extensive variety of temperature and it is discovered that all compounds demonstrates higher figure of merit. The half-metallic structures of these compounds with large band gaps and adequate Seebeck coefficients mean that they are suitable for use in spintronic and thermoelectric device applications.

**Keywords:** Quaternary Heusler compounds; Electronic structures; Magnetic properties; Half-Metals; Thermoelectric properties

## 1 Introduction

Human activities, automotive exhaust, industrial processes and emission of  $\text{CO}_2$  are causing adverse climate changes. Thermoelectric (TE) materials play an important role in global sustainable energy solution. These materials are investigated not only owing to their high potential of converting directly waste thermal energy to useful electrical energy but also to their capability to reduce effectively the environmental pollution. In recent decades, quaternary Heusler alloys have attracted much interest due to their low toxicity and their excellent properties such as half-metallic ferromagnetism (HMF) and high thermoelectric performance, where they have possible uses in spintronic and thermoelectric applications<sup>1-4</sup>. Based on chemical composition, Heusler alloys are grouped into three types: (a) full-Heusler with compositional formula of  $\text{X}_2\text{YZ}$  where X and Y are transition metals and Z is  $sp$  element. These alloys crystallize in  $L2_1$ -type structure. The symmetric operations followed are either of  $Fm\bar{3}m$  space group with prototype structure  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  or of  $F43m$  space group with  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  as a

model structure. The alloy crystallizes in lateral prototype only when numbers of valence electrons of Y are larger than X. (b) half-Heusler alloy, with  $C1b$  structure having  $F43m$  symmetry. These can be obtained from  $\text{X}_2\text{YZ}$  type by keeping one of the X sites vacant. The compositional formula then becomes XYZ. (c) Quaternary Heusler alloys (QHAs) are derived from full-Heusler alloys by replacing one of X atoms with different transition metal atoms X'. The chemical formula of QHAs is  $\text{XX}'\text{YZ}$ .

However, different from traditional magnetic Heusler materials containing unpaired  $d$  or  $f$  electrons, many works have revealed that Heusler compounds without transition metal elements,  $sp$  or  $d^0$  compounds, with ternary half-Heusler structure<sup>5-8</sup> and full-Heusler structure<sup>9-12</sup> would be a new type of HM materials where the spin polarization and magnetic order are mainly from the anion  $p$ -electrons of anions. However, research and report on  $d^0$  HM compounds with quaternary Heusler structure are still rare<sup>13-17</sup>. To the best of our knowledge, up to now, no study on HM and thermoelectric properties for our  $d^0$  quaternary Heusler compounds RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) has been reported in the literature.

\*Corresponding author: (E-mail: gheriballahslimane@gmail.com)

In this paper, the structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of new quaternary  $d^0$  Heusler compounds RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) have been studied by using the first-principles calculations. The characteristics of energy bands and origin of half-metallic gap were studied. Also the thermoelectric properties of RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) compounds such as Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity in the large temperature range are discussed. We have chosen this series of compounds with the hope that they would exhibit half-metallicity, good magnetic and thermoelectric properties and they may help experimentalists to design new efficient thermoelectric materials. Our paper is organized as follows. The theoretical background is presented in Sec. 2. Results and discussion are presented in Sec. 3. A summary of the results is given in Sec. 4.

## 2 Computational Method

The calculations of the present study of the alloy RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) are performed in the framework of the density functional theory (DFT)<sup>18</sup>. The electronic structure were carried out using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the local spin density approximation method<sup>19</sup> implemented in the WIEN2k package<sup>20</sup>. The exchange-correlation potential was treated under the generalized gradient approximation (GGA)<sup>21</sup>. The convergence of the basis set was controlled by a cutoff parameter  $R_{mt} \cdot K_{max} = 8$ . A  $20 \times 20 \times 20$   $k$ -point mesh was used as base for the integration in the first Brillouin zone was found to be sufficient in most cases. The energy and charge convergence criteria were strictly set to  $10^{-5}$  to improve accuracy in the spin-polarized calculations.

## 3 Results and Discussion

In general, the structural prototype of the quaternary Heusler compounds – LiMgPdSb – is denoted as Y (space group  $216$ )<sup>22</sup>. There are three non-equivalent atomic configurations for these quaternary Heusler compounds  $XX'YZ$ :  $Y1: X(0, 0, 0), X'(0.25, 0.25, 0.25), Y(0.5, 0.5, 0.5), \text{ and } Z(0.75, 0.75, 0.75)$ ;  $Y2: X(0, 0, 0), X'(0.5, 0.5, 0.5), Y(0.25, 0.25, 0.25), \text{ and } Z(0.75, 0.75, 0.75)$ ;  $Y3: X(0.5, 0.5, 0.5), X'(0, 0, 0), Y(0.25, 0.25, 0.25), \text{ and } Z(0.75, 0.75, 0.75)$ . In order to confirm the structural and magnetic ground states of  $Y1, Y2$  and  $Y3$  configuration, the total energies of the non-magnetic (NM) and ferromagnetic (FM) states as a function of the lattice constant of the three compounds were calculated and the obtained curves are shown in Fig. 1. The results show that  $FM-Y3$  state is the ground state structure.

In Table 1, we report our calculated equilibrium lattice constant  $a_0$ , along with the bulk modulus  $B_0$ , and the total energy  $E_{tot}$  in their different structural and magnetic configurations. As can be seen, the lattice constants increase with increasing the covalent radius of Z anion from P (7.05 Å) → As (7.18 Å) → Sb (7.41 Å). Also, with increasing lattice constant along P → As → Sb,  $B$  decreases indicating that compressibility increases and the substance gets softer. As no experimental or theoretical lattice constant, bulk modulus and total energy per formula unit have been reported, we note that ours predictive results stays in good agreement with other theoretically works for the near family of quaternary  $d^0$  alloys excluding transition metals<sup>13-17</sup> suggesting that the formalism adopted in the present work is fairly accurate. Based on this, all the

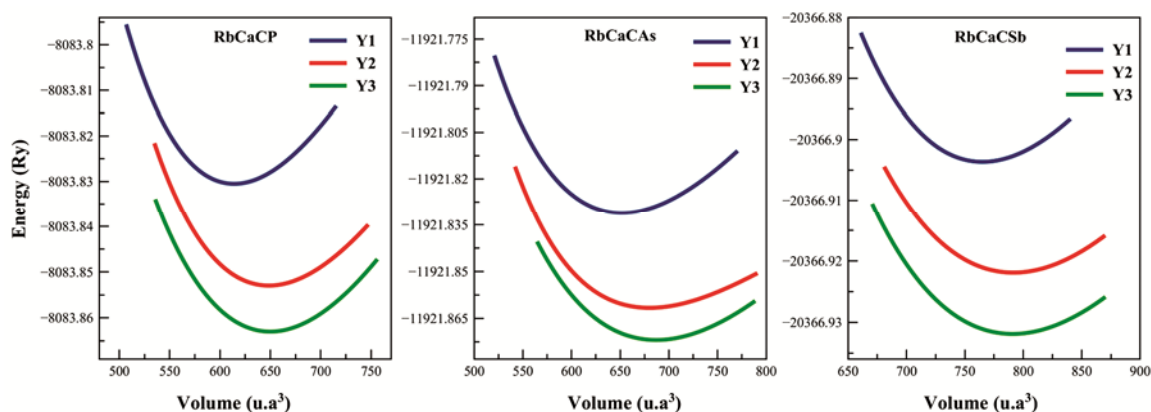


Fig. 1 — Total energy as a function of volume per formula unit (f.u.) in the type  $FM-Y1, FM-Y2$  and  $FM-Y3$  for the RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) compounds.

further calculations on electronic, magnetic and thermoelectric properties of RbCaCZ (Z = P, As, Sb) were performed on in the type *FM-Y3* structure.

It is well known that the band structure is vital for determining the thermoelectric properties because these properties depend greatly on the band structure. The calculated spin polarized band structures of

RbCaCZ (Z = P, As, Sb) compounds with *FM-Y3* type configuration have been illustrated in Fig. 2. As it can be seen, the general band structures of are similar for our compounds. The results of the band structures of RbCaCZ (Z = P, As, Sb) compounds show that spin-up channels are conducting where the *C-p*-like bands passing through the Fermi level can be found, exhibiting a conducting characteristic, while spin-down channels are insulating with a indirect forbidden band gap  $E_g$  (W- $\Delta$ ) around the Fermi level of 1.86, 1.72 and 1.78 eV, respectively, confirming that these compounds are half metallic (HM). There are considerable HM gaps ( $E_{HM}$ ), which are generally defined as the minimum of  $E_{bc}$  and  $E_{iv}$ , where  $E_{bc}$  is defined as the bottom energy of spin-down conduction bands with respect to the Fermi energy ( $E_F$ ) and  $E_{iv}$  the absolute values of the top energy of spin-down valence bands. The large predicted half-metallic gap  $E_{HM}$  is known to be essential to describe the high stability of HM magnetism of a half metal<sup>23</sup>. As shown in Table 2, RbCaCP, RbCaCAs and RbCaCSb display large HM gaps of 0.87, 0.78, and

Table 1 — Calculated total energies  $E_{tot}$  (Ry) per formula unit, equilibrium lattice constant  $a_0$  (Å), the bulk modulus  $B$  (GPa) for RbCaCZ (Z=P, As, Sb) compounds in their different structures type and magnetic configurations.

Compound structure	$E_{tot}$		$B_0$		
	NM	FM	FM	FM	
RbCaCP	Type-Y1	-8083.758	-8083.830	7.05	37.2
	Type-Y2	-8083.775	-8083.853	7.27	33.12
	Type-Y3	-8083.794	-8083.863	7.28	32.73
RbCaCAs	Type-Y1	-11921.758	-11921.831	7.18	35.01
	Type-Y2	-11921.785	-11921.862	7.34	25.62
	Type-Y3	-11921.795	-11921.872	7.42	30.58
RbCaCSb	Type-Y1	-20366.835	-20366.903	7.41	30.42
	Type-Y2	-20366.885	-20366.922	7.74	26.31
	Type-Y3	-20366.895	-20366.932	7.77	25.88

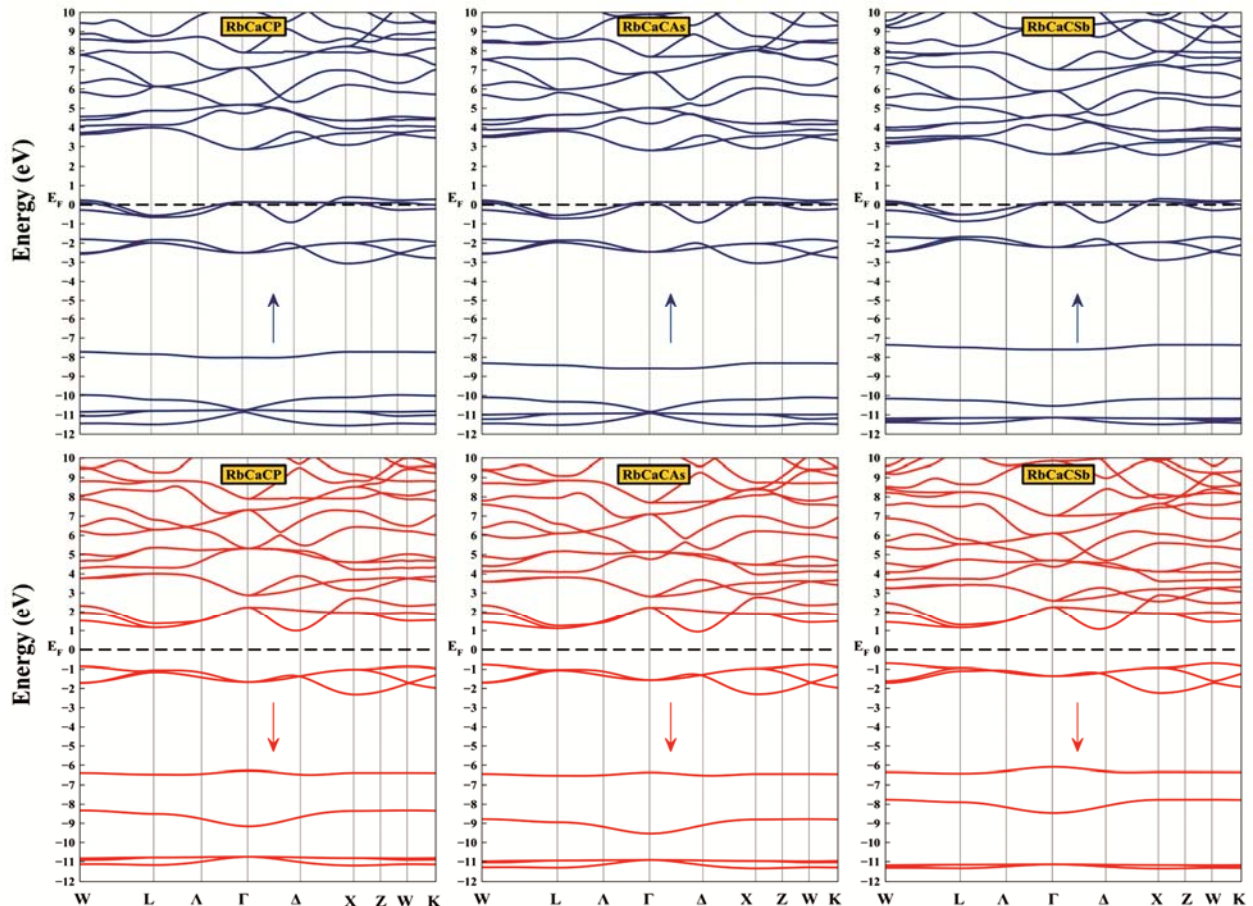


Fig. 2 — Spin polarized band structure for the RbCaCZ (Z = P, As, Sb) compounds at their equilibrium lattice constant.



0.71 eV, respectively, illustrating stable HM features. Unfortunately, so far, no experimental measurements and theoretical data band gaps  $E_g$  and  $E_{HM}$  for the investigated compounds are carried out to compare with. However, our results are in good agreement with these of the quaternary Heusler RbCaNZ ( $Z = O, S, Se$ ) alloys<sup>17</sup> and higher than those of other quaternary Heusler  $d^0$  alloys<sup>13-16</sup>.

Afterward, the characteristic of energy bands in RbCaCP, as a representative of the three compounds, are investigated in detail. The three bands between -12 and -11 eV in majority spin state (around -11 eV in minority spin states) arise from Rb  $p$  states. The upper

single band between -11 and -10 eV in majority spin state (between -9 and -8 eV in minority spin state) belong to P  $s$  states. The single band around -8 eV in majority spin state (between -7 and -6 eV in minority spin state) is relative to C  $s$  states. In majority spin states, the three bands between -3 and -2 eV are relative to C  $p$ , while the three bands crossing the Fermi level belong to C  $p$ . Therefore, the C  $p$  state is the main origin of the absolute spin polarization. In minority spin states, the three fully-filled bands between -2 and -1 eV are relative to P  $p$ , while the three bands above the Fermi level mainly result from the unoccupied C  $p$  states with a small contribution from the Rb and Ca  $d$  states. A similar trend is observed in RbCaCAs and RbCaCSb alloys. In order to understand the electronic structure further and because they are similar, only calculated total and partial density of states (DOS) for the RbCaCP compound are presented in Fig. 3. The DOSs also confirm that spin-up states are semiconducting and spin-down states are metallic, which is in consistent with the data of band structures. From partial DOS,

Table 2 — The semiconducting gap  $E_g$  (eV), the half-metallic gap  $E_{HM}$  (eV), total magnetic moment  $\mu_{tot}$  ( $\mu_B$ ), magnetic moment per atom (Rb, Ca, C, P, As, Sb) and magnetic moment in the interstitial region  $\mu_{int}$  in compounds RbCaCZ ( $Z = P, As, Sb$ ).

Compound	$E_g$	$E_{HM}$	$\mu_{tot}$	$\mu_{Rb}$	$\mu_{Ca}$	$\mu_C$	$\mu_Z$	$\mu_{int}$
RbCaCP	1.86	0.87	2	0.018	0.035	1.965	-0.3	0.282
RbCaCAs	1.72	0.78	2	0.014	0.03	1.93	-0.234	0.26
RbCaCSb	1.78	0.71	2	0.007	0.018	1.92	-0.17	0.225

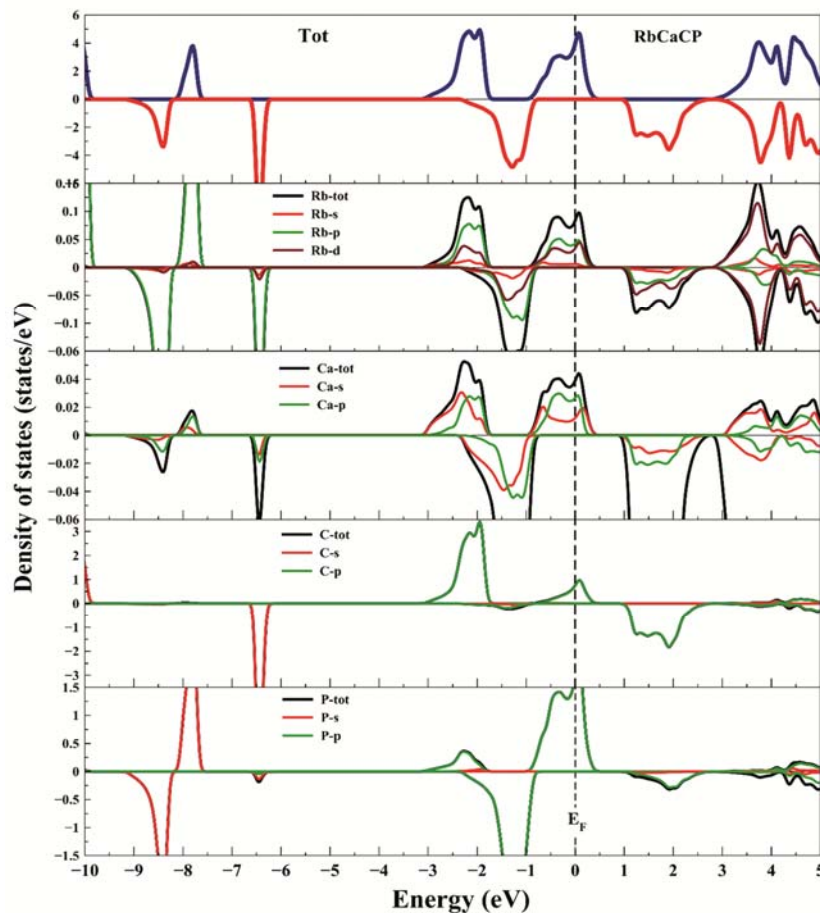


Fig. 3 — Spin-polarized total and partial densities of states (DOS) for the RbCaCP compound.

the spin state across the Fermi level is mainly from  $C-p$  states with smaller contribution coming from the  $P-$ ,  $As-$ , and  $Sb-p$  states. For the spin-down states, the top of the valence bands is mainly from the  $P p$  states, while the bottom of the conduction bands is mainly from the  $C-p$  states responsible for gap formation. As can be seen, a relatively strong hybridization between  $C p$  and  $P p$  states, makes that majority spin states locate at the Fermi level, and in minority spin state the Fermi level, locates within a band gap. Furthermore, the exchange splitting effect, which is mainly observed in  $C p$  states, pushes spin majority states above the Fermi level and moves minority spin states below the Fermi level. This effect makes the Fermi level cross the majority spin states and fall within a band gap in minority spin state. Therefore, two factors of  $p-p$  hybridization and exchange splitting effect are responsible for half-metallicity.

Our total magnetic moment  $\mu_{tot}$  per formula unit calculated are found to be integer value  $2.00\mu_B$  for all compounds and this integer value is also a typical HM characteristic. Since the spin-down channel is completely filled with six electrons and spin-up channel is partially filled with four electrons, in principle, the total net magnetic moment of  $2 \mu_B$  is from the remaining two holes. We also list in Table 2 the local magnetic moments at the Rb, Ca, C, and Z ( $Z = P, As, Sb$ ) sites. From Table 2 and for all three half-metal compounds, the main contribution to the total magnetic moment is from  $p$  states of C. Since the spin-down channel is completely filled with six electrons and spin-up channel is partially filled with four electrons, in principle, the total net magnetic moment of  $2 \mu_B$  is from the remaining two holes. From RbCaCP to RbCaCAs to RbCaCSb, the partial magnetic moments of Z atoms decrease because the localization of  $p$  states decreases from  $3p$  to  $4p$  to  $5p$  blocks. The same tendency is observed in the others  $d^0$  quaternary Heusler alloys<sup>13-17</sup>.

The thermoelectric performance of a material is determined by figure of the band structure near the Fermi level and the band gap is very useful in obtaining reliable transport properties in thermoelectric materials. Thermoelectric (TE) materials transform the waste heat energy into usable electric energy, and thereby offer a possible solution to the present-day energy crisis. This category of materials is currently being investigated at faster rates than the other technologically important materials

because of their ecofriendly and efficient energy management<sup>24</sup>. Recently, many quaternary Heusler thermoelectric materials including transition metals have been widely studied<sup>1,25-27</sup> but any quaternary Heusler thermoelectric materials excluding transition metals or  $d^0$  compounds have been studied. In this study and for the first time, the thermoelectric properties of RbCaCZ ( $Z = P, As, Sb$ ) compounds are calculated by the BoltzTrap code with a dense  $k$ -mesh of  $50 \times 50 \times 50$ <sup>28</sup>.

For this, we have calculated the electrical conductivity  $\sigma/\tau$ , thermal conductivity  $\kappa/\tau$ , Seebeck coefficient  $S$  and figure of merit  $ZT$ . An efficient thermoelectric material is required to have high electrical conductivity, low thermal conductivity and a large Seebeck coefficient. The temperature variation of electrical conductivity ( $\sigma/\tau$ ) is reported in Fig. 4(a). We can see that electrical conductivity decreases in spin up state which confirms the metallic behavior in spin up state while in spin down state it increases with increase in temperature confirming the semiconducting behavior and thus supports the band structure.

The electronic thermal conductivity  $\kappa/\tau$  as a function of temperature is represented in Fig. 4(b). From Fig. 4(b), we observe that for spin up states,  $\kappa/\tau$  increases smoothly for all materials, while for spin down states, it increases tediously. The Seebeck coefficients for RbCaCZ ( $Z = P, As, Sb$ ) compounds are displayed as a function of temperature in Fig. 4(c). The observed value of the Seebeck coefficient for all compounds are positive in spin up channel, signifying the presence of holes as charge carriers ( $p$ -type), while in spin down channel, negative value of  $S$  suggests electrons as charge carriers ( $n$ -type).

We also computed the total Seebeck coefficient  $S$  variation calculated by two-current model<sup>29</sup> to designate its nature as shown in Fig. 5(a). Comparing the plots of Seebeck coefficient for both the spin configurations and total  $S$ , it is clear that the spin-down channel Seebeck coefficient is dominant in all the cases. Therefore, the RbCaCZ ( $Z = P, As, Sb$ ) are  $n$ -type materials. The sharp increase in the  $S$  value at lower temperatures ( $< 200K$ ) indicates the presence of a low carrier concentration. In the range of temperature (200-1000K), we see a slight linear decreases of the absolute value  $S$ , and at 1000 K attains a value of  $-416, -400$  and  $-465 \mu V.K^{-1}$  for RbCaCP, RbCaCAs, RbCaCSb, respectively.

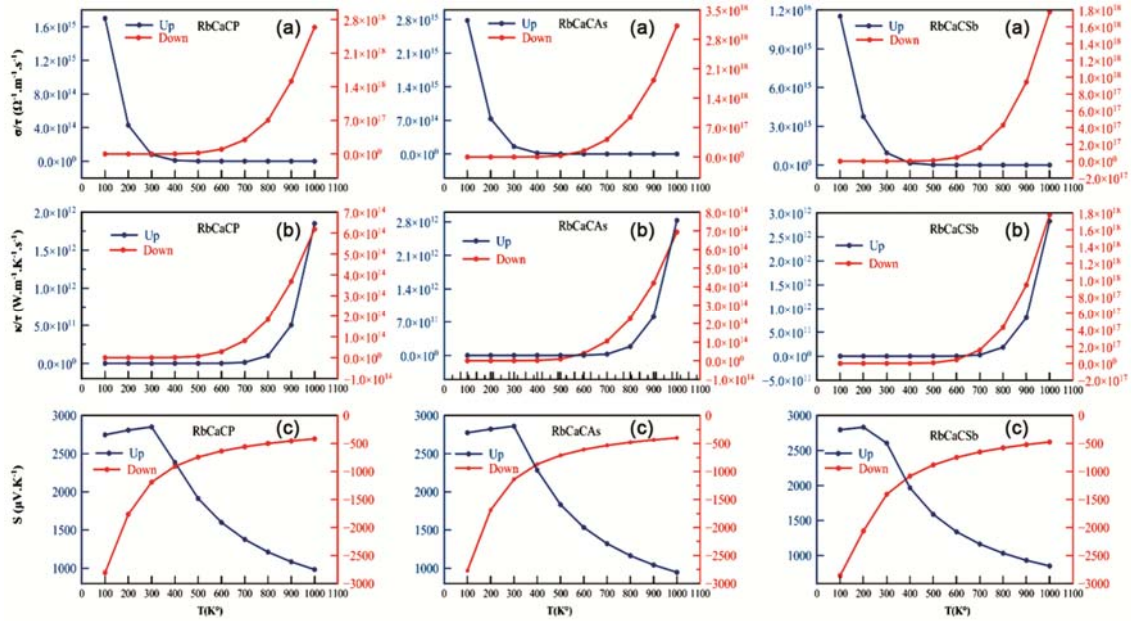


Fig. 4 — The variation of electrical conductivity  $\sigma/\tau$  (a), thermal conductivity  $\kappa/\tau$  (b) and Seebeck coefficient  $S$  (c) versus temperature in both the spin states for RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ )

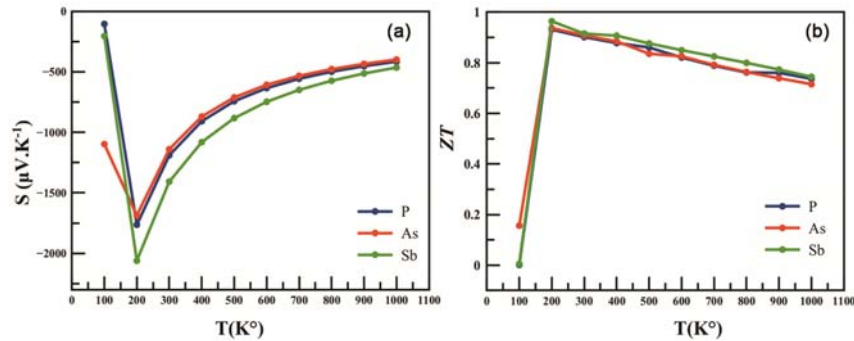


Fig. 5 — The variation of total Seebeck coefficient  $S$  (a) and figure of merit  $ZT$  (b) as a function of temperature for RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ )

The thermoelectric performance is characterized by dimensionless figure of merit  $ZT$  defined as  $ZT = (S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa)$ . The calculated thermoelectric figure of merit at different temperature is presented in the Fig. 5(b). The material is considered as good element for thermoelectric devices if his  $ZT$  is about or greater than unity<sup>30</sup>. The maximum thermoelectric figure of merit for is 0.932, 0.937, 0.964 at 200 K for RbCaCP, RbCaCAs, RbCaCSb, respectively corresponding to the maximum of the Seebeck coefficient  $S$  (see Fig. 5(a)). Higher values obtained of the figure of merit over the large temperature range suggest the good thermoelectric performance of our quaternary Heusler compounds and they could be promising materials for applications in thermoelectric generators. The value of electrical conductivity, thermal conductivity, Seebeck coefficient and figure of merit  $ZT$  at room temperature are summarized in Table 3. These

Table 3 – Values of electrical conductivity  $\sigma/\tau$  ( $10^{13} \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ), thermal conductivity  $\kappa/\tau$  ( $10^{10} \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) and Seebeck coefficient  $S$  ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ), and figure of merit  $ZT$  at 300 K for RbCaCZ ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) compounds compared with values for other quaternary Heusler alloys including transition metals

Compound	$\sigma/\tau$	$\kappa/\tau$	$S$	$ZT$
RbCaCP	4.5	2.12	-1190	0.901
RbCaCAs	9.5	4.1	-1140	0.908
RbCaCSb	0.63	0.41	-1408	0.916
CoFeCrAs <sup>a</sup>			-40	
CoFeCrSb <sup>a</sup>			-20	
CoFeCrSi <sup>a</sup>			-15	
ZnFeTiSi <sup>b</sup>			539.2	
CoVTiAl <sup>c</sup>			37.26	0.57
CoMnTiAl <sup>d</sup>			31	0.4
FeMnTiAl <sup>d</sup>			20	0.7

<sup>a</sup>Ref.1, <sup>b</sup>Ref.25, <sup>c</sup>Ref.26, <sup>d</sup>Ref.27

materials show higher efficiency for thermoelectric relatively in comparison for the other quaternary Heusler compounds including transition metals<sup>1,25-27</sup>.

#### 4. Conclusion

In summary, we have predicted a series of new  $d^0$  quaternary Heusler compounds  $\text{RbCaCZ}$  ( $Z = \text{P, As, Sb}$ ) and studied the structural, electronic, magnetic and transport properties by using first-principles calculations. We found that type  $FM+Y3$  is the most appropriate configuration with the lowest total energy. The results show that our compounds are half-metallic ferromagnets at equilibrium lattice constant with a large and robust half-metallic gap  $E_{HM}$ . Also the transport properties of the material reveal some fruitful results. These materials exhibit high values of Seebeck coefficient and figure of merit at room temperature. The overall properties envisioned confirm that all these alloys can find applications in thermoelectric and spintronic applications. We expected that the present theoretical estimation of various physical parameters can prove as valuable reference for future experimental work.

#### Acknowledgments.

This work has been supported by the PRFU project (N° B00L02UN220120190013) of the Ministry of Higher Education and Scientific Research (MESRS) and the Directorate General of Scientific Research and Technological Development (DGRST). The authors express their appreciation and gratitude for their continuous support in this research.

#### References

- Bhat T M & Gupta D C, *J Magn Magn Mater*, 449 (2018) 493.
- Elahmar M H, Rached H, Rached D, Khenata R, Murtaza G, Bin O S & Ahmed W K, *J Magn Magn Mater*, 393 (2015) 165.
- Benkabou M, Rached H, Abdellaoui A, Rached D, Khenata R, Elahmar M H, Abidri B & Benkhetou N, Bin-Omran S, *J Alloys Compd*, 627 (2015) 276.
- Hossain M A, Rahman M T, Khatun M & Haque E, *Comput Condens Matter*, 15 (2018) 31.
- Benaissa H, Benatmane S, Amari S & Obodo K O, *Spin*, 8 (2018) 1850008.
- Yao K L, Jiang J L, Liu Z L & Gao G Y, *Phys Lett A*, 359 (2006) 326.
- Volnianska O & Boguslawski P, *J Phys: Condens Matter*, 22 (2010) 073202.
- Chen J, Gao G Y, Yao K L & Song M H, *J Alloys Compd*, 509 (2011) 10172.
- Wei X P, Chu Y D, Sun X W, Deng J B & Xing Y Z, *Superlattice Microstruct*, 74 (2014) 70.
- Rozale H, Lakdja A, Amar A, Chahed A & Benhelal O, *Comput Mater Sci*, 69 (2013) 229.
- Zhang L, Wang X T, Rozale H, Lu J W & Wang L Y, *J Supercond Nov Magn*, 28 (2015) 3701.
- Ahmad M, Naeemullah, Murtaza G, Khenata R, BinOmran S, & Bouhemadou A, *J Magn Magn Mater*, 377 (2015) 204.
- Du J, Dong S, Wang X T, Zhao H, Wang L Y & Feng L F, *AIP Adv*, 6 (2016) 105308.
- Du J, Dong S, Lua Y L, Zhao H, Feng L F & Wang LY, *J Magn Magn Mater*, 428 (2017) 250.
- Du J, Dong S, Wang X T, Rozale H, Zhao H, Wang L Y & Feng L F, *Superlattices Microstruct*, 105 (2017) 39.
- Bouabça A, Rozale H, Amar A, Wang X T, Sayade A & Chahed A, *J Magn Magn Mater*, 419 (2016) 210.
- Rezaei S & Ahmadian F, *J Magn Magn Mater*, 456 (2018) 78.
- Hohenberg P & Kohn W, *Phys Rev B*, 136 (1964) 864.
- Wimmer E, Krakauer H, Weinert M & Freeman A J, *Phys Rev B*, 24 (1981) 864.
- Błaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D & Luitz J, WIEN2k An Augmented Plane Wave Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Technische Universität, Wien, 2001.
- Perdew J P, Burke S & Ernzerhof M, *Phys Rev Lett*, 77 (1996) 3865.
- Dai X, Liu G, Fecher G H, Felser C, Li Y & Liu H, *J Appl Phys*, 105 (2009) 07E901.
- Şasioğlu E, Sandratskii L M & Bruno P, *J Phys: Condens Matter*, 17 (2005) 995.
- Khandy S A & Gupta D C, *J Magn Magn Mater*, 441 (2017) 166.
- Lin T T, Gao Q, Liu G D, Dai X F, Zhang X M & Zhang H B, *Current Appl Phys*, 19 (2019) 721.
- Yousuf S & Gupta D C, *Mater Sci Eng B*, 221 (2017) 73.
- Bhat T M & Gupta D C, *RSC Advances*, 6 (2016) 80302.
- Madsen G K H & Singh D J, *Phys Commun*, 175 (2006) 67.
- Xiang H J & Singh D J, *Phys Rev B*, 76 (2007) 195111.
- Takeuchi T, *Mater Trans*, 50 (2009) 2359.