

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE & POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR & DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DJILLALI LIABES
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
SIDI BEL ABBES

THESE DE DOCTORAT

De 3^{eme} CYCLE

Présenté par

Mlle BELASRI Amina

Spécialité : matériaux et développement durable
Intitulé

**ETUDE THEORIQUE DES ALLIAGES HEUSLER A
BASE DE VANADIUM**

Soutenu le 26/09/2022

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Président :</i> | <i>Pr. ABIDRI Boualem</i> | <i>UDL-SBA</i> |
| <i>Examineurs :</i> | <i>Pr. BENSALD Djillali</i> | <i>Université de AIN TEMOUCHENT</i> |
| <i>Examineurs:</i> | <i>Pr. BELTACH Hadj</i> | <i>Université de MASCARA</i> |
| <i>CO-Directeur de these :</i> | <i>Pr. BENKHATTO Noureddine</i> | <i>UDL-SBA</i> |
| <i>Directeur de These :</i> | <i>Pr. RACHED Djamel</i> | <i>UDL-SBA</i> |

Année universitaire 2022-2023

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Mère science, cette brillance qui illumine notre existence.

Solaar a dit qu'une science sans conscience égale une science de l'inconscience."

Il ne suffit pas de savoir mais de pouvoir changer les choses avec son savoir.

Patience, courage et persévérance trois clés pour acquérir une connaissance.

Cette connaissance qui éveille notre esprit, le sauvant de l'inappris et surtout du mépris.

Le menant à l'euphorie, et de l'ignorance l'appauvri.

Tout vient à point à qui sait attendre, attendre afin d'apprendre et surtout apprendre comment entreprendre.

Apprendre l'art de l'apprentissage et avoir le courage de tenir coup contre vent et orages.

Et enfin se réjouir de ces effort car on le sait, après l'effort vient le réconfort

Dédicace

Je dédie cette thèse

À la mémoire de mon père

Une profonde pensée pour mon cher papa décédé, et qui aurait été fier de moi je le dédie ce travail comme preuve de reconnaissance de la part d'une fille qui a toujours prié pour le salut de son âme. Puisse Dieu, le tout puissant, l'avoir en sa sainte miséricorde !

A MA CHERE MAMAN Khedidja

Chère magnifique maman, votre amour, votre affection et soutien m'a comblé durant toute ma vie, aucun dédicace, ne peut exprimer l'amour, le respect et la tendresse que j'ai pour vous, vous avez sacrifié, afin de voir la lumière de ce jour, je vous dois le plus grand MERCI. Merci d'avoir suscité et entretenir en moi la patience l'acharnement et la persévérance mais aussi et surtout le sens de l'honneur puisque vous êtes vous-même source d'honneur. Vos prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A ma très chère sœur Souhila et chères frères Mohamed et wael

*Plus qu'une sœur, tu es mon amie, ma confidente, ma complice. Ce témoignage de mon affection est bien peu de choses au regard de tout ce que je te dois.
Sans oublier mes deux frères, que dieu vous garde pour moi et m'aide à vous donner bon exemple petite sœur.*

A MON MARI HICHEM

Pour le soutien continu dont tu as toujours fait preuve .tu m'a toujours encouragé incité à faire de mon mieux. Ton soutien m'a permis de réaliser le rêve tant attendu.

A MA PETITE PRICESSE TESNIME

Tu es la source de ma joie, et j'espère que tu seras fier de moi un jour.

Remercîment

La présente étude a été réalisée au sein du laboratoire matériaux magnétiques. À la faculté des sciences exactes de Sidi Bel Abbes.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier « Dieu » le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience pour l'achever

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciement à :

Mon encadreur « Mr. Pr. RACHED Djamel », pour avoir accepté de diriger ce travail et pour ses précieux conseils et aides, ces orientations et le temps qu'il m'a accordé pour mon encadrement.

Par ailleurs, Je remercie mon Co-encadreur à « Mr .Pr. BENKHETTOU Nour –Eddine » pour m'avoir dirigé pendant toute la durée de la préparation de thèse, pour avoir mis à ma disposition les moyens matériels.

Je remercie vivement les membres du jury de ma avoir fait l'honneur d'accepter de jurer, d'examiner et d'évaluer mon travail.

J'associé à ces remerciements tous les membres du laboratoire, les doctorants qui j'ai eu le plaisir de travailler avec eux.

Je remercie aussi tous les enseignants qui mon contribué à ma formation.

A toutes ces formidables personnesje n'ai qu'un mot à dire.

MERCI

Liste des figures

Figure I. 1: Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler

Figure I. 2: les différentes phases cristallographiques possibles d'arrangement des atomes Heusler

Figure I. 3 : Les différentes structures des Heuslers et semi-Heuslers

Figure I. 4 : (a) Structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

Figure I. 5 : Les structures du Full Heusler et Inverse Heusler

Figure I. 6: Composition structurale d'un alliage Half Heusler

Figure IV.1 La variation de l'énergie totale de V_2FeSi en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA

Figure IV.2 La variation de l'énergie totale de V_2FeGe en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA

Figure IV.3: La structure de bande du V_2FeSi pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA

Figure IV.4: La structure de bande du V_2FeSi pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA+U

Figure IV.5: La structure de bande du V_2FeGe pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA

Figure IV.6: La structure de bande du V_2FeGe pour les spins majoritaires (up) et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA+U

Figure IV.7: Densité d'état totale de V_2FeSi et V_2FeGe obtenue par l'approximation GGA+U

Figure IV.8: Densité d'état et partielle de V_2FeSi obtenue par l'approximation GGA +U

Figure IV.9: Densité d'état totale et partielle de V_2FeGe obtenue par l'approximation GGA+U

Figure IV.10: Propriétés de transport thermoélectrique du V_2FeGe en fonction de trois températures, coefficient Seebeck(S); conductivité électrique (σ/τ); Conductivité thermique ($\kappa e/\tau$); et Facteur de mérite thermoélectrique (ZT) pour les spins majoritaires.

Liste de tableau

Tableau I. 1. Les arrangements atomiques non équivalents possibles

Tableau IV.1 : Le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivé des composés V_2FeSi et V_2FeGe

Table IV.2 tableau des paramètres des constantes élastique avec ces équations

Tableau IV.3 : Le calcul des constantes élastiques C_{ij} , module de compressibilité

Table IV.4:tableau des valeurs des moments magnétiques.

SOMMAIRE

Table des matières

Introduction Général

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|---|-----------------------------|
| I. 1. HISTORIQUE DES HEUSLER | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 2. NOMENCLATURE DES ALLIAGES HEUSLER | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 2. 1. Full Heusler..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 2. 2. Half Heusler | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 2. 3. Alliages Heusler sous forme de couches minces | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 3. STRUCTURE CRISTALLINE | Erreur ! Signet non défini. |
| I.4. LES APPLICATIONS D'ALLIAGES HEUSLER..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. LE MAGNETISME | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 1. L'histoire du magnétisme | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 2. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 2. 1. Diamagnétisme | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 2. 2. Paramagnétisme | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 2. 3. Ferromagnétisme..... | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5.2 .4. Ferrimagnétisme | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 5. 2. 5. Antiferromagnétisme | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 6. La spintronique | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 6.1. Définition | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 6. 2. L'origine | Erreur ! Signet non défini. |
| I. 6. 3. Les applications de la spintronique..... | Erreur ! Signet non défini. |

CHAPITRE II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

| | |
|---|-----------------------------|
| II. Problématique..... | Erreur ! Signet non défini. |
| II.1. L'équation de Schrödinger | Erreur ! Signet non défini. |
| II.2. Approximation de Born-Oppenheimer | Erreur ! Signet non défini. |
| II.3. Approximation de Hartree | Erreur ! Signet non défini. |
| II.4. L'approximation de Hartree-Fock | Erreur ! Signet non défini. |
| II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité | Erreur ! Signet non défini. |
| II.5.1 Introduction | Erreur ! Signet non défini. |
| II.5.2 Etat fondamental..... | Erreur ! Signet non défini. |
| II.5.3. La DFT en tant que théorie à N corps | Erreur ! Signet non défini. |
| II.6. Théorèmes de Hohenberg et Kohn | Erreur ! Signet non défini. |
| II.6.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn | Erreur ! Signet non défini. |
| II.6.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn..... | Erreur ! Signet non défini. |

| | |
|---|------------------------------------|
| II.7. Les équations de Kohn et Sham | Erreur ! Signet non défini. |
| II.7.1 Analyse du potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$ | Erreur ! Signet non défini. |
| II.7.2 Approximations physiques pour le calcul de $V_{XC}(r)$ | Erreur ! Signet non défini. |
| II.8 Les approximations utilisées en DFT | Erreur ! Signet non défini. |
| II.8.1 L'approximation de la densité locale LDA | Erreur ! Signet non défini. |
| II.8.2 L'approximation du gradient généralisé GGA | Erreur ! Signet non défini. |
| II.9 Résolution itérative des équations de Kohn-Sham | Erreur ! Signet non défini. |

CHAPITRE III : METHODE DE CALCUL

| | |
|---|------------------------------------|
| III.1.Introduction : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.2. Méthodes ab-initio : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.2 principe de la méthode des ondes planes augmentées (LAPW) | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.3 Les énergies de linéarisation (E_I) et leurs rôles : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.4.Développement en orbitales locales : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.4.1.La méthode LAPW+LO : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.4.2. La méthode APW+lo : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.3.5.Le concept de la méthode FP-LAPW : | Erreur ! Signet non défini. |
| III.4. Le code Wien2k : | Erreur ! Signet non défini. |

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|------------------------------------|
| Iv.Introduction..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.1Détail de calcul | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.2 Structure cristalline | Erreur ! Signet non défini. |
| IV. 3 Propriétés structurales | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.3.1. L'optimisation structurale..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4 Lespropriétés élastiques | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.1 Méthode de calcule | Erreur ! Signet non défini. |
| I.3.2Résultats obtenus | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.1 Structure de bande électronique | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.4.2 La densité d'état..... | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.5 Propriétés magnétiques : | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.6 Les Propriétés thermoélectrique | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.7.2. Coefficients thermoélectriques : | Erreur ! Signet non défini. |
| CONCLUSION | Erreur ! Signet non défini. |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Une nouvelle branche des nanosciences sur l'électronique de spin dite Spintronique apparait récemment et permet la réalisation de dispositifs aux applications variées. Elle repose sur le développement d'une physique fondamentale très riche.

À l'heure actuelle, la micro-électronique traditionnelle basée sur le fonctionnement et le comportement des porteurs de charges électriques dans les semi-conducteurs ne peut expliquer tous les phénomènes des différents dispositifs. Nous pouvons citer le simple cas du stockage de l'information qui est bien évidemment codé dans l'aimantation des matériaux magnétiques. Ainsi, les propriétés de spin des porteurs ne sont pas encore utilisées dans la fonction de traitement des données, alors qu'elles sont à l'origine du stockage de ces derniers dans les matériaux magnétiques. Parmi ces matériaux, les ferromagnétiques qui possèdent un fort potentiel font l'objet de nombreuses études. En effet, l'élaboration d'hétéro-structures de type ferromagnétique/semi-conducteur peut permettre une injection, une manipulation et une détection d'un courant polarisé en spin dans un semi-conducteur. Comme elle peut permettre une intégration dans un même dispositif les fonctions de mémoires, de détection et de traitement du signal.

Dans le domaine des matériaux magnétiques pour les hyperfréquences, les matériaux ferromagnétiques de taille faible en couche minces peuvent remplacer les ferrites magnétiques de type ferrites grenat comme le YIG à cause du dépôt à des températures élevées qui peut endommager les dispositifs fragiles lors de l'implémentation dans des circuits intégrés. Parmi ces matériaux ferromagnétiques, la famille d'alliages ternaires appelée alliages de Heusler sont de bons candidats pour des applications à hyperfréquences. Ils ont une réponse élevée lors d'une interaction avec une onde hyperfréquence ainsi qu'une bonne stabilité thermique due à leur aimantation et leur température de Curie élevée. Ces matériaux sont aussi utilisés dans divers domaines. Les alliages Heusler qui sont une collection de plus de 1500 composés de matériaux Heusler et semi-Heusler sont sollicités dans les applications énergétiques de l'avenir, les domaines de la thermoélectrique et les cellules solaires. Les recherches continuent en exploitant toutes leurs propriétés prometteuses comme le magnétisme, le ferromagnétisme de composés semi-métalliques, les effets de mémoire et de forme et la supraconductivité.

La progression dans les techniques de traitement et de simulation numérique a permis la compréhension des systèmes physiques au biais de grandes théories, la fonctionnelle de la densité (DFT) et les pseudo-potentiels, ainsi que la nouvelle fonctionnelle récemment mise au point par Tran et Blaha. Les calculs théoriques actuels en physique de la matière condensée

reposent sur ces théories qui sont un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux. Parmi les méthodes ab-initio, la méthode **FP-LAPW** (méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total) est l'une des méthodes les plus précises actuellement utilisées pour le calcul. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique.

Dans ce modeste travail, nous proposons une étude théorique portant sur le calcul des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et magnétiques du composé Heusler de type **V₂FeGe** et **V₂FeSi** par la méthode (FP-LAPW) en utilisant différentes approximations (GGA, GGA+U).

Dans ce présent manuscrit, le chapitre I est consacré pour la présentation théorique des matériaux Heusler (full Heusler et half Heusler), historique du magnétisme et la spintronique. Le second chapitre et le troisième chapitre comportent l'ensemble des concepts théoriques nécessaires à la compréhension de la méthode de calcul utilisée. L'ensemble des résultats obtenus après le calcul de simulation de nos composés V₂FeGe et V₂FeSi sont récapitulés dans le dernier chapitre, et nous finissons cette thèse par une conclusion générale.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. 1. HISTORIQUE DES HEUSLER

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique. En 1903, l'ingénieur Friedrich Heusler étudia un alliage contenant du cuivre, du manganèse et de l'aluminium en proportion Cu_2MnAl d'où le terme **Heusler** [1]. La particularité de cet alliage vient du fait que ses trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant [2,3]. Les propriétés magnétiques de l'alliage varient considérablement avec la température ou la composition.

En 1934, Bradley et Rogers ont montré que la phase ferromagnétique du Heusler (Cu_2MnAl) à température ambiante était une structure parfaitement ordonnée de type $L2_1$. Il s'agit d'une structure cubique primitive formée par les atomes de cuivre, de paramètre de maille 5,95 angströms, dont le centre est occupé alternativement par les atomes de manganèse et d'aluminium [4].

L'alliage fondu a une température de solidus d'environ 910 °C. Refroidi en dessous de cette température, il cristallise dans un solide désordonné dans une structure cubique à faces centrées. En dessous de 750 °C se forme une structure cubique formée par les atomes de cuivre dont le centre est occupé par les atomes de manganèse et d'aluminium de manière désordonnée. Un refroidissement en dessous de 610 °C provoque la transition vers la structure $L2_1$ avec la mise en ordre des atomes d'aluminium et de manganèse sur leurs sous-réseaux. Dans les alliages non stœchiométriques, cette température de mise en ordre décroît, et la gamme de températures de recuit pour lesquelles les alliages ne forment pas de micro-précipités est plus réduite [4].

En 1963, Oxley mesura une température de Curie de l'alliage, c'est-à-dire la température en dessous de laquelle il devient ferromagnétique de 357 °C [5]. La diffraction neutronique et d'autres techniques ont montré l'existence d'un moment magnétique de 3,7 magnétons de Bohr, porté presque uniquement par les atomes de manganèse. Ces atomes étant distants de 4,2 angströms, l'interaction d'échange qui aligne les spins est probablement indirecte et transmise par les électrons de conduction, ou par les atomes de cuivre et d'aluminium [6].

I. 2. NOMENCLATURE DES ALLIAGES HEUSLER

D'après la littérature, la nomenclature des alliages Heusler varie selon trois permutations possibles. Trier les éléments par ordre alphabétique, leur électronégativité ou d'une façon aléatoire.

Dans ce travail, le choix de l'alliage étudié de formule X₂YZ est basé sur l'ordre de l'électronégativité des éléments constituant de l'Heusler (figure I.1). L'élément (X) placé au début de la formule est le plus électropositif tels que le Cu, Ni ou Co. Il peut être un élément d'un groupe principal, un métal de transition ou un élément des terres rares. L'élément (Z) qui se trouve à la fin du composé est le plus électronégatif. Il est fait partie d'un groupe principal de la seconde moitié de la classification périodique, par exemple, LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [7-8].

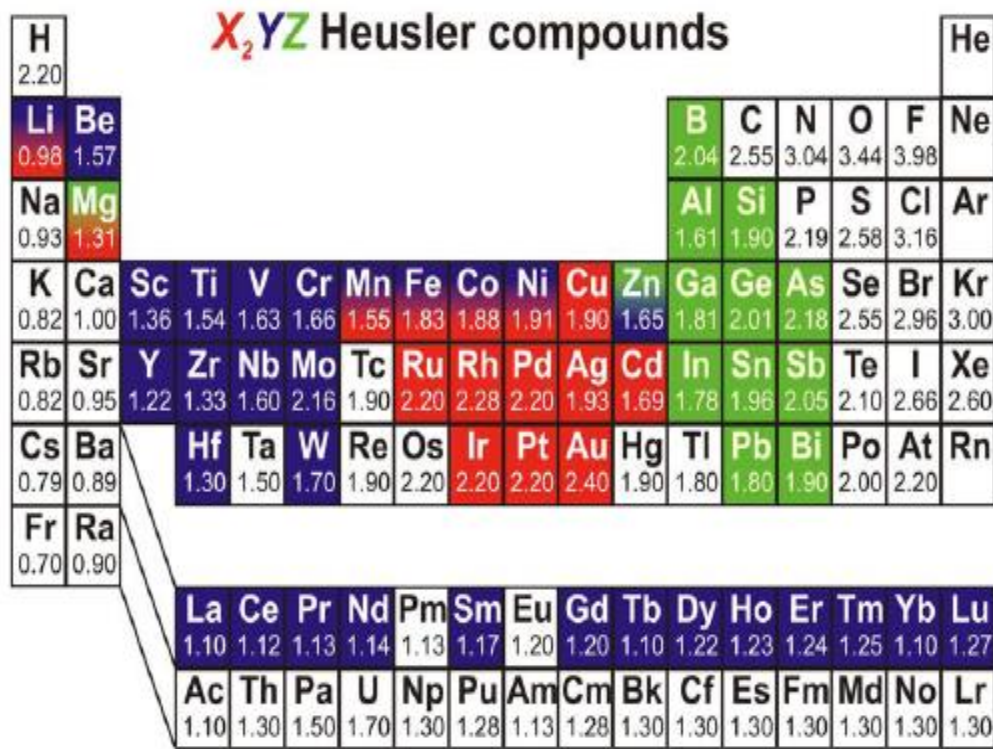


Figure I. 1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler

Les alliages Heusler sont classés en fonction de leur composition chimique en deux familles "Full Heusler et Half Heusler".

I. 2. 1. Full Heusler

Les alliages Full heusler sont décrits par la formule X_2YZ où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe sp. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire [9], l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique. Les alliages Heusler de la phase totalement ordonnée L21 se transforment en structure B2 (lorsque les atomes Y et Z sont complètement désordonnés). De plus, ils forment une structure A2, lorsque un ordre complètement aléatoire entre tous les sites X, Y et Z se produit [10,11]. Ce désordre chimique affecte fortement la plupart de leurs propriétés physiques.

I. 2. 2. Half Heusler

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ. En général, les alliages semi-Heusler XYZ peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique [12]. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [13].

I. 2. 3. Alliages Heusler sous forme de couches minces

Le besoin de miniaturisation privilégie l'utilisation des matériaux sous-forme de couches minces. Il a été mentionné que les propriétés ferromagnétiques des Heuslers sont étroitement liées à la structure cristalline de ces matériaux. Il est donc nécessaire de s'intéresser à la croissance épitaxiale lorsqu'il est question de les utiliser sous forme de couches minces. L'épitaxie est un dépôt qui consiste à faire croître, sur un matériau cristallin appelé substrat, un deuxième matériau cristallin. L'arrangement des atomes de l'élément déposé dépend de la structure cristalline du substrat. Si le substrat et l'élément déposé sont les mêmes, on parle d'homoépitaxie et si les deux espèces sont différentes, on parle alors d'hétéroépitaxie. Dans la croissance épitaxiale, il est important que les paramètres de maille du substrat et de l'élément à déposer soient le plus proche possible [14]. De plus, il est nécessaire que la rugosité de surface du substrat soit la plus faible possible et que les conditions de pression et température soit optimales afin que les atomes du matériau à déposer puissent avoir l'énergie et le temps nécessaire pour qu'ils s'arrangent dans les sites cristallins adéquats.

I. 3. STRUCTURE CRISTALLINE

Les atomes des Heusler peuvent s'arranger sous trois phases cristallographiques différentes. La première phase, est la phase L2₁ où tous les atomes sont parfaitement arrangés. La deuxième phase, est la phase B2 où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés de façon aléatoire par ces deux atomes. Finalement, la troisième phase, est la phase A2 où tous les sites atomiques sont occupés aléatoirement par les trois types d'atomes.

Les trois phases sont représentées sur la figure I.2. L'ordre cristallographique peut modifier significativement les propriétés magnétiques des alliages Heusler comme l'aimantation à saturation ou la température de Curie.

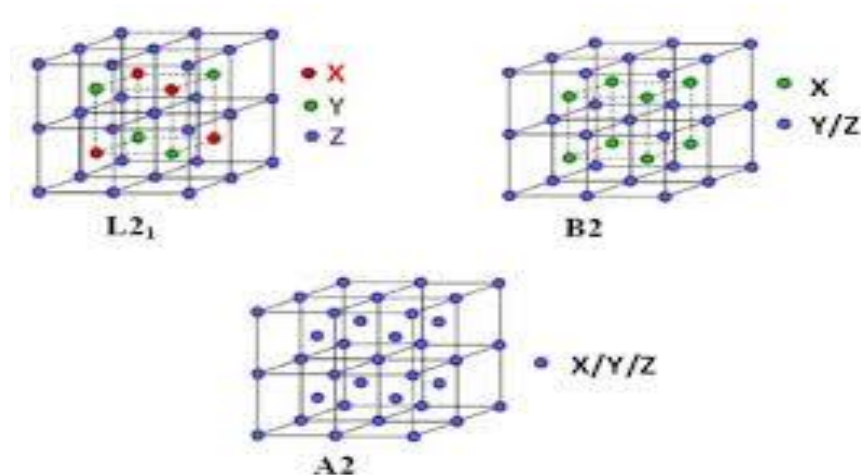
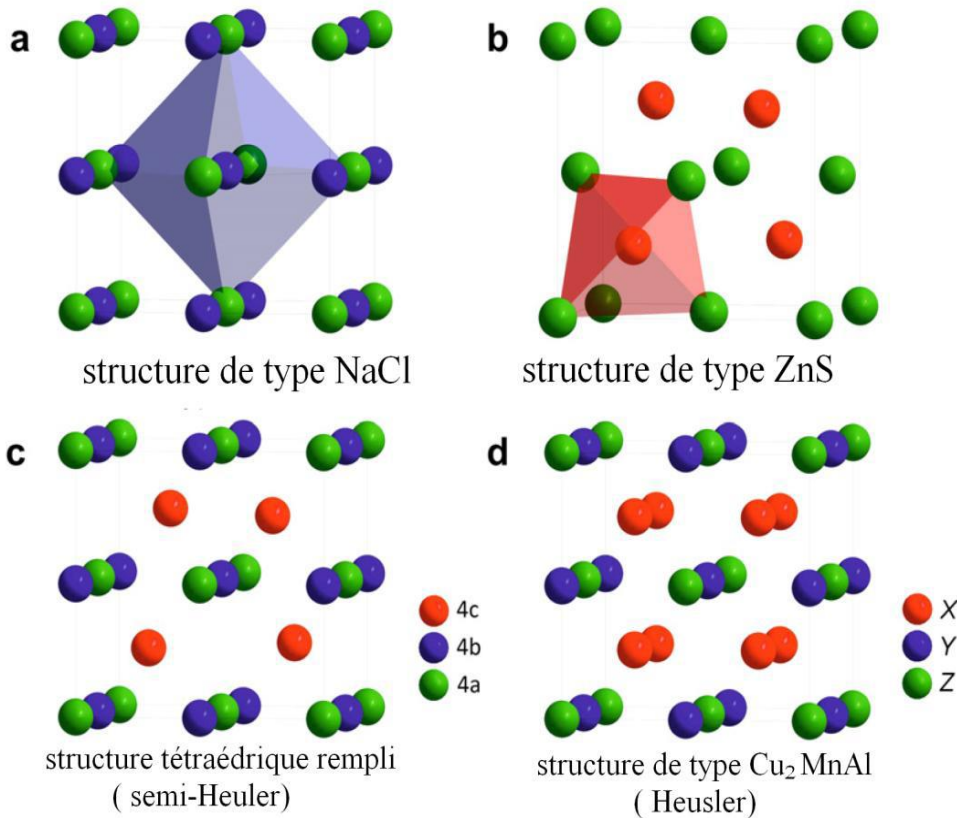


Figure I. 2 : les différentes phases cristallographiques possibles d'arrangement des atomes Heusler

Les alliages Heusler ou full-Heusler de type X₂YZ se cristallisent dans le groupe d'espace cubique Fm-3m (groupe d'espace N° 225) avec Cu₂MnAl (L2₁) comme prototype [2, 3, 15, 16]. 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. Semblable aux Half Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés, deux sont occupés par l'atome X. Une structure de type rock salt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont des coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. Ces

relations sont illustrées dans la figure



re I. 3.

Figure I. 3 : Les différentes structures des Heuslers et semi-Heuslers

Dans la littérature, les composés Heusler sont souvent décrits par une superstructure CsCl. Ceci est raisonnable dans l'hypothèse de désordre sur les sites Z et Y, et si les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler sont déplacées de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule Fm-3m. La combinaison des deux réseaux cfc de site X conduit à un réseau cubique simple. Les atomes Y et Z occupent les centres du réseau cubique simple, ce qui conduit à la superstructure de type CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est souvent observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques mais heureusement il n'affecte pas les propriétés de manière significative. La cellule Heusler décalée, ainsi que la structure de CsCl, sont présentées dans la figure I.4. Cette description fournit une approche intuitive pour une règle de conception. La combinaison de deux alliages binaires qui cristallisent dans la structure de type CsCl conduit à la formation de composés Heusler [17].

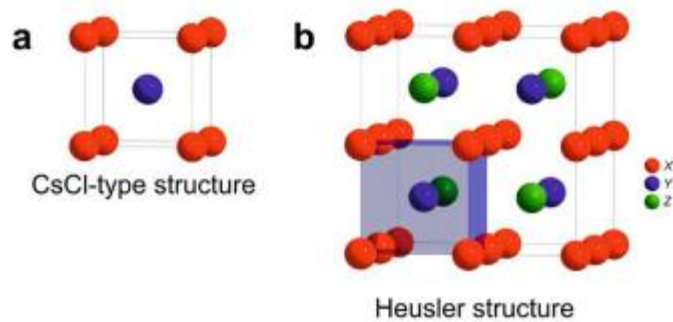


Figure I. 4 : (a) Structure de type CsCl, (b) une structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule standard pour rendre la superstructure de CsCl visible.

En plus de la structure décrite ci-dessus, une structure Heusler inverse est observée, si le numéro atomique de Y est plus élevé que celui de X de la même période ($Z(Y) > Z(X)$), mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [18].

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 Heusler inverses des alliages Heusler normaux par la formule $(XY) X'Z$ (figure I.5). Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn2 avec $Z(Y) > Z(Mn)$ [19,20].

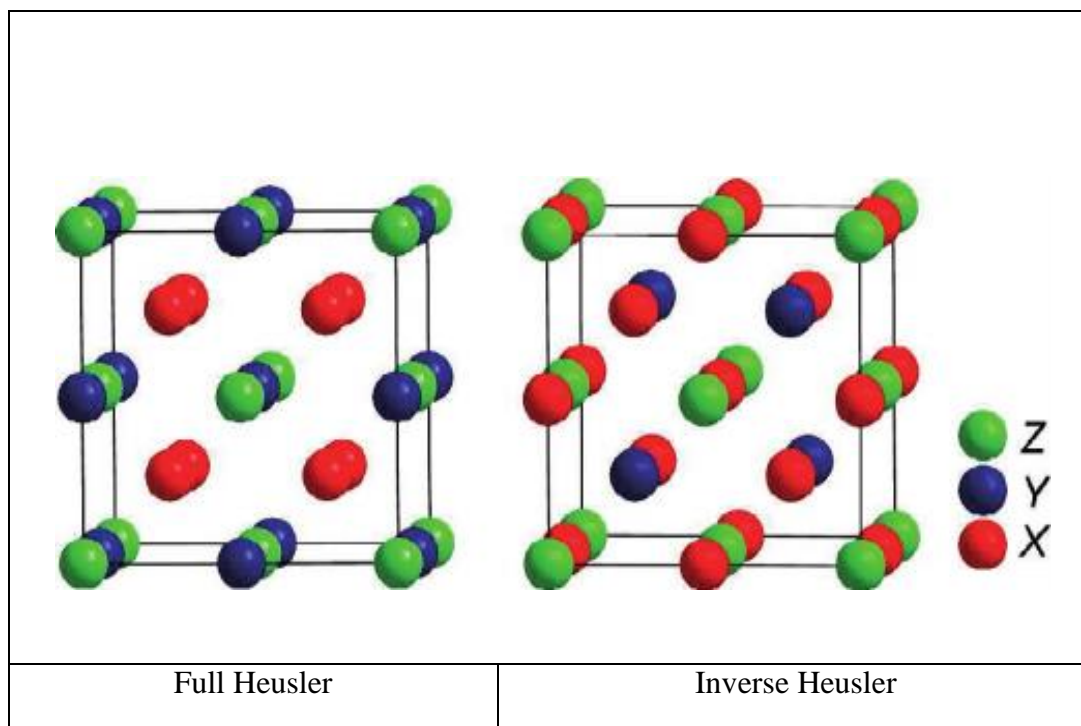


Figure I. 5 : Les structures du Full Heusler et Inverse Heusler

Les alliages Half Heusler dont la formule générale est XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, F-43m, $C1_b$) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (figure I.6). Ce type de structure semi-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 [18]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le tableau I.1.

Tableau I. 1. Les arrangements atomiques non équivalents possibles

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

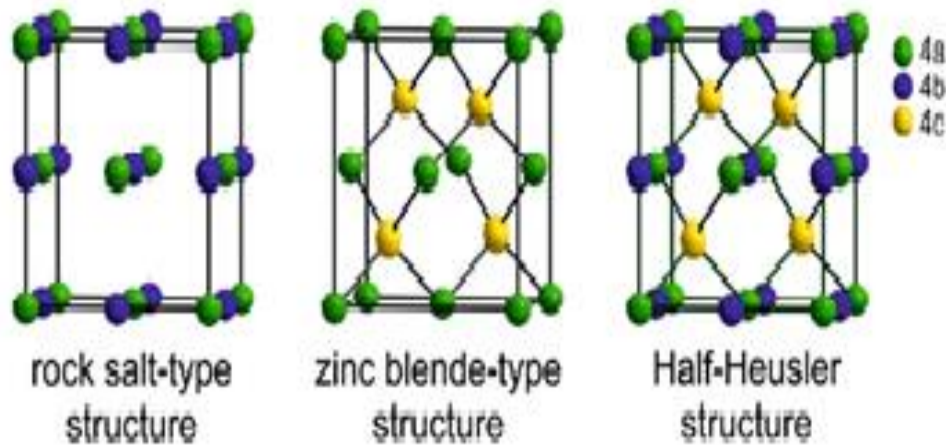


Figure I. 6 : Composition structurale d'un alliage Half Heusler

I.4. LES APPLICATIONS D'ALLIAGES HEUSLER

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. L'une des propriétés qui a contribué à la multiplication des travaux de recherches sur ces alliages est le caractère demi-métallique. Ce caractère a été prédit par de Groot et al. en 1983, pour les Half-Heuslers [21]. Plus tard, en 2002, Galanakis et al. [22,23] ont prédit quelques alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère les place comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques.

Des travaux récents ont montré qu'en utilisant des matériaux Heusler comme des électrodes dans des MTJ permettent d'atteindre des valeurs élevées de TMR. Wang et al. ont mesuré une valeur de 330% avec une électrode de Co_2FeAl [24], et Ishikawa et al. Une valeur de 182% avec des électrodes de Co_2MnSi et une barrière de MgO [25]. Bien que ces valeurs de TMR soient élevées, elles restent éloignées des attentes d'après la théorie. Cela montre que les mécanismes qui prennent place dans les Heusler ne sont pas totalement compris et justifie l'intérêt d'une recherche actuelle sur ces alliages.

Une autre caractéristique importante de ces alliages est leur température de Curie élevée, notamment dans les alliages Full-Heuslers. Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage, d'où le fait que les Full-Heuslers, dont la maille ne possède pas de sites vacants, montrent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heuslers. Comme exemple, dans l'alliage Co_2MnSi , la température de Curie a été déterminée égale à 985 K et dans l'alliage Co_2FeGa , supérieure à 1100 K [26]. A

différence d'autres demi-métaux comme la magnétite (Fe_3O_4), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, la température de Curie élevée des alliages Heusler les rend intéressants, d'un point de vue de la stabilité thermique, pour les applications dans des dispositifs.

En plus de ces avantages, il a été prédit théoriquement que les alliages Heusler possèdent un facteur d'amortissement magnétique faible. En effet, Liu et al. [27], ont montré théoriquement, que le paramètre d'amortissement magnétique de l'alliage Co_2MnSi est de $0,6 \times 10^{-4}$. Le facteur d'amortissement est étroitement lié à la réponse en fréquence du matériau ainsi, ces alliages pourraient remplacer le YIG dans les dispositifs hyperfréquences actuels. Les valeurs expérimentales les plus faibles rapportées concernent l'alliage Co_2FeAl , avec une valeur de 1×10^{-3} [28], et l'alliage Co_2MnSi avec une valeur de 3×10^{-3} [29]. Bien que faibles, les valeurs observées sur les alliages Heusler sont loin des prédictions théoriques. Cette différence est souvent attribuée à des défauts cristallins ou à du désordre présent dans les matériaux élaborés. Cependant, il reste beaucoup de mécanismes mal compris dans ces alliages et une meilleure compréhension devrait permettre de les rendre mieux adaptés aux besoins des technologies actuelles.

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

I. 5. LE MAGNETISME

I. 5. 1. L'histoire du magnétisme

Certains écrits grecs datant d'entre 800 et 600 ans avant J.-C. proposent que la première personne qui aurait pris un aimant et joué avec celui-ci serait un enfant. Par ailleurs, cet enfant aurait placé cette roche mystérieuse, la magnétite (Fe_3O_4), au bout d'un bâton pour ainsi attirer des objets métalliques. Cette découverte fut fort utile puisque les Grecs ont par la suite poursuivi leurs études sur cette pierre.

C'est il y a plus de 2500 ans que Thalès de Milet décrivit les étonnantes propriétés de la magnétite, une pierre qui doit son nom à la région grecque d'où elle était extraite, la Magnésie.

Elles marquèrent à tel point les esprits que le magnétisme désigne aujourd'hui non seulement une science mais encore la force de persuasion d'une personne ou des phénomènes parapsychologiques agissant à distance.

Ce n'est que beaucoup plus tard, vers le XI^{ème} siècle de notre ère, que l'observation de l'orientation constante de petits éclats de ces pierres donna naissance aux premières boussoles dont l'importance pour la navigation est restée primordiale jusqu'à une époque récente.

L'étude scientifique du magnétisme commence avec les travaux de Pierre Le Pèlerin de Maricourt (Peter Peregrinus) qui dans *"Epistola Petri Peregrini de Maricourt ad Sygerum de Foucaucourt, militem, de Magnete"* en 1269 définit les pôles d'un aimant et décrit qualitativement les lois d'attraction et de répulsion entre pôles. Ces travaux seront complétés par ceux de William Gilbert qui identifie la Terre à un gigantesque aimant en 1600.

Mais il faut attendre les sept mémoires de Charles Augustin de Coulomb (1785- 1791) pour avoir une première approche quantitative du phénomène. Il découvre la décroissance en $1/r^2$ de la force, introduit la notion de moment magnétique et prouve qu'il n'existe pas de masse magnétique libre. Juste après la découverte par Hans C. Oersted du fait qu'un courant électrique produit un champ magnétique.

André Marie Ampère suppose en 1820 que le magnétisme des aimants provient d'un courant circulaire qui parcourt chaque atome. Michael Faraday en 1845 étend le magnétisme à tous les corps et non plus aux seuls aimants en définissant le diamagnétisme, le paramagnétisme et le ferromagnétisme et observe l'influence du magnétisme sur les phénomènes optiques. La théorie des champs électromagnétiques de James Clerk Maxwell (1881) unifie l'électrostatique et la théorie des champs magnétiques amorcée par Denis Poisson au début du XIX^e siècle.

A la fin du XIX^e siècle, Pierre Curie distingue clairement les comportements diamagnétiques et paramagnétiques. D'autre part, il établit la célèbre loi qui porte son nom décrivant l'évolution avec la température du ferromagnétisme et du paramagnétisme ainsi que la transition d'un comportement à l'autre. Par une approche atomique, Paul Langevin expliquera en 1905 le diamagnétisme et le paramagnétisme, leur description quantique définitive arrivera en 1932 avec les travaux de John Hasbrouck Van Vleck.

La forme classique du ferromagnétisme revient à Pierre Weiss (1906), Werner Heisenberg lui donne sa description quantique en 1928 et montre que les forces électrostatiques, associées au principe d'exclusion de Wolfgang Pauli, donnent leurs propriétés magnétiques aux atomes et molécules.

Niels Bohr donne son nom à l'unité naturelle du magnétisme (le magnéton de Bohr) en 1913 qui sera identifié en 1925 au moment magnétique intrinsèque (spin) de l'électron par Samuel Abraham Goudsmit et George Eugene Uhlenbeck [30] et calculé par Paul Adrien Marie Dirac en 1928.

Félix Bloch décrit en 1930 les domaines du même nom et Louis Néel établit et explique quantiquement les notions d'antiferromagnétisme (1932) et de ferrimagnétisme (1947). Jusqu'à maintenant, l'étude des phénomènes magnétiques n'a pas faibli et connaît même un regain d'intérêt depuis la découverte des propriétés supraconductrices d'oxydes de cuivre liées à des couplages magnétiques entre électrons célibataires.

I. 5. 2. Classification des matériaux selon leurs propriétés magnétiques

I. 5. 2. 1. Diamagnétisme

En général, les électrons appartenant aux atomes d'une substance se regroupent par paires, annulant leurs moments magnétiques respectifs, si bien que les atomes de la plupart des corps ne possèdent pas de moment magnétique permanent. Ces substances sont dites diamagnétiques et ne s'aimantent qu'en présence d'un champ magnétique extérieur. Elles induisent dans ce cas un moment magnétique opposé à la direction du champ magnétique, ce qui explique pourquoi les corps diamagnétiques se trouvent repoussés par les aimants. Parmi les substances affichant un diamagnétisme élevé, on peut citer le bismuth métallique et les molécules organiques comme le benzène.

I. 5. 2. 2. Paramagnétisme

Les substances paramagnétiques ne possèdent pas d'aimantation en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'orientent au hasard, si bien que le moment magnétique résultant est nul. Placés dans un champ magnétique, ces corps comme l'oxygène ou le platine acquièrent une faible aimantation dans le même sens que le champ. Ils sont donc attirés par les aimants

I. 5. 2. 3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques comme le fer ou certains de ses alliages présentent une aimantation permanente même en l'absence de champ magnétique extérieur, car les moments magnétiques de leurs atomes s'alignent tous dans la même direction et dans le même sens. Cette structure ordonnée confère à la substance ferromagnétique un moment magnétique total élevé ;

c'est pourquoi on utilise ce type de matériau dans l'industrie pour réaliser des aimants permanents. Lorsqu'elles sont chauffées, les substances ferromagnétiques perdent leurs propriétés magnétiques et se transforment en matériaux paramagnétiques. Cette perte devient complète au-dessus d'une certaine température, caractéristique de la substance considérée. Cette température s'appelle la température de Curie, en hommage à Pierre Curie qui la découvrit en 1895. La température de Curie du fer métallique est d'environ 770°C.

Les matériaux ferromagnétiques possèdent la propriété de devenir magnétiques, c'est-à-dire de s'aimanter, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Les matériaux ferromagnétiques sont constitués d'éléments métalliques tels que le fer (surtout), le nickel et le cobalt qui leur permettent de prendre une forte aimantation.

Les matériaux ferromagnétiques se partagent en petits domaines à l'intérieur desquels tous les atomes ont une aimantation parallèle. Ces domaines tendent à s'aligner dans la direction d'un champ magnétique extérieur, ce qui confère au matériau une forte aimantation. Les substances ferromagnétiques sont utilisées pour leurs propriétés magnétiques, car non seulement elles peuvent être aimantées fortement, mais encore elles peuvent le rester, grâce au phénomène d'Hystérésis magnétique.

I. 5.2 .4. Ferrimagnétisme

Les corps ferrimagnétiques représentés par les ferrites, famille d'oxydes de fer particuliers, ont des propriétés similaires aux substances ferromagnétiques : ils possèdent une aimantation résultante non nulle en l'absence de champ magnétique extérieur et sont donc considérés comme des aimants. Leur structure cristalline est divisée en deux réseaux caractérisés chacun par un moment magnétique différent, la somme de ces deux moments étant non nulle. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les corps ferrimagnétiques sont des isolants électriques, ce qui les rend très intéressants dans l'industrie, notamment en radioélectricité. La magnétite fait partie des substances ferrimagnétiques.

I. 5. 2. 5. Antiferromagnétisme

Les corps antiferromagnétiques tels que l'oxyde ferreux FeO ou le chrome peuvent être considérés comme des substances ferrimagnétiques particulières, pour lesquelles les moments des deux réseaux cristallins sont égaux et opposés. En conséquence, l'aimantation magnétique résultante est nulle. Il existe une température analogue à la température de Curie, appelée

température de Néel, au-dessus de laquelle la substance antiferromagnétique devient paramagnétique.

C'est une forme de magnétisme dans lequel les moments magnétiques des atomes voisins s'organisent de façon antiparallèle. Comme dans le cas du ferromagnétisme, il existe des matériaux qui en dessous d'une température critique manifeste un ordre magnétique. Ici, à cause de phénomène quantique, les atomes s'organisent de manière à former une alternance de moments magnétiques de sens opposés. Il en résulte que le matériau n'apparaît pas aimanté malgré l'ordre magnétique régnant en son sein.

I. 6. La spintronique

I. 6.1. Définition

La spintronique (ou électronique de spin), aussi connue sous le nom de magnéto-électronique, est une technologie émergente qui exploite la propriété quantique du spin des électrons. Cette nouvelle branche de l'électronique au lieu d'être basée uniquement sur la charge des porteurs comme dans l'électronique traditionnelle à base de semi-conducteurs, est basée sur l'état de spin «majoritaire» ou «minoritaire» des porteurs et sur la dépendance en spin de la conduction dans certains matériaux magnétiques.

I. 6. 2. L'origine

Les origines de l'électronique de spin remontent à la découverte du couplage d'échange entre deux couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique (Grünberg, Schreiber et al. 1986) [31], et à la découverte de la magnétorésistance géante dans des multicouches Fe/Cr en 1988 par deux équipes indépendantes, celle d'Albert Fert de l'université de Paris Sud-Orsay, et celle de Peter Grünberg du Centre de recherche de Jülich en Allemagne (Baibich, Broto et al. 1988 [31]; Binash, Grünberg et al. 1989 [33]). Une équipe de recherche d'IBM menée par Stuart Parkin a réalisé la même expérience sur des couches polycristallines en 1989, ouvrant la voie à des applications suffisamment peu chères pour envisager des applications commerciales.

I. 6. 3. Les applications de la spintronique

L'une des premières applications a été la réalisation d'un capteur de champ magnétique, conduisant à un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs. Le premier dispositif utilisant la magnétorésistance géante a été commercialisé par IBM en 1997. Aujourd'hui, 90 % des nouveaux disques durs ont des têtes de lecture qui fonctionnent sur le principe de la magnétorésistance géante. De manière générale, les phénomènes de l'électronique de spin n'apparaissent que pour des longueurs d'échelle caractéristique ; par exemple, l'épaisseur des couches doit être inférieure au libre parcours moyen des électrons, d'où des épaisseurs souvent inférieures à 10 nm. L'essor de la magnétorésistance géante a été suivi par celui de la magnétorésistance tunnel observé dans des jonctions tunnel magnétiques, qui sont très prometteuses au niveau des applications.

On peut ainsi citer le nouveau type de mémoire MRAM (Magnetic Random Access Memory) [26]. Celles-ci ont pour avantages d'être non volatiles et donc économes en énergie, d'être insensibles aux radiations ionisantes, et d'offrir des temps d'accès comparables aux mémoires volatiles actuelles (SRAM, DRAM), mais avec l'avantage considérable d'être «non volatiles», c'est-à-dire de conserver l'information même quand l'ordinateur (ou le téléphone portable) n'est pas sous tension.

Les MRAM permettront d'éliminer, par exemple, le temps aujourd'hui nécessaire pour charger «booter» le système d'exploitation à la mise en marche des ordinateurs actuels. Elles seront également moins gourmandes en énergie que les DRAM actuelles dont il faut « rafraîchir la mémoire » environ tous les millièmes de seconde. Elles seront donc très intéressantes pour l'électronique nomade, les ordinateurs ou les téléphones portables, les agendas électroniques, etc.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] K. Endo, T. Ohoyama, and R. Kimura. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan*, 19 :1494–1495,1964
- [2] W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [3] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [4] Bradley A.J. et Rogers J.W., « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », Proc. Roy. Soc., vol. A144, n° 852, 1934, p. 340–359.
- [5] Oxley D.P., Tebble R.S. and Williams K.C. (1963). "Heusler Alloys". *J. Appl. Phys.*
- [6] PJ Webster, « *Heusler alloys* », *Contemporary Physics*, vol. 10, n° 6, 1969, p. 559–577.
- [7] C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the density, *Phys. Rev. B*37 (1988) 785.
- [8] J.P. Perdew et al.,*Phys.Rev. B*46, (1992) 6671.
- [9] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Accurate density functional with correct formal properties: a step beyond the generalized gradient approximation, *Phys. Rev. Lett.* 82(1999) 2544.
- [10] <http://www.castep.org>
- [11] <http://www.icmab.es/siesta/>
- [12] Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases Laila Offernes*, P. Ravindran, A. Kjekshus *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 37–54
- [13] Yasuyuki Nakajima, Rongwei Hu, Kevin Kirshenbaum, Alex Hughes, Paul Syers, *science advances* 15 juin 2015 vol.1, no. 5, e1500242.
- [14] <http://thesesups.ups-tlse.fr/2045/>
- [15] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalues formalism, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [16] P.E. Blöchl, Projector augmented-wave method, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 17953.
- [17] W.C. Toop, J.J. Hopfield, *Phys. Rev. B* 7 (1974) 1295.
- [18] T. Strakloff, D.J. Joannopoulos, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 5212.
- [19] G. Kresse, D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wavemethod, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [20] R. Bellman, "*Adaptive Control Processes : A Guided Tour* ", Princeton University Press,1961.

- [21] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027, Jun 1983.
- [22] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :134428, 2002.
- [23] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater-pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, 2002.
- [24] W. Wang, H. Sukegawa, R. Shan, S. Mitani, and K. Inomata. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Letters*, 95 :182502, 2009.
- [25] T. Ishikawa, N. Itabashi, T. Taira, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto. Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy (invited). *Journal of Applied Physics*, 105 :07B110, 2009.
- [26] P. J. Brown, K. U. Neumann, P. J. Webster, and K. R. A. Ziebeck. The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :1827, 2000.
- [27] Chunsheng Liu, Claudia K. A. Mewes, Mairbek Chshiev, Tim Mewes, and William H. Butler. Origin of low Gilbert damping in half metals. *Applied Physics Letters*, 95 :022509, 2009.
- [28] S. Mizukami, D. Watanabe, M. Oogane, Y. Ando, Y. Miura, M. Shirai, and T. Miyazaki. Low damping constant for Co₂FeAl Heusler alloy films and its correlation with density of states. *Journal of Applied Physics*, 105 :07D306, 2009.
- [29] R. Yilgin, Y. Sakuraba, M. Oogane, S. Mizukami, Y. Ando, and T. Miyazaki. Anisotropic intrinsic damping constant of epitaxial Co₂MnSi heusler alloy films. *Japanese journal of applied physics*, 46 :L205–L208, 2007.
- [30] G. E. Goudsmit et S. A. Uhlenbeck, *Naturwissenschaften* 13 (1925)953.
- [31] P. Grünberg et al, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2442.
- [32] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Physical Review Letters*. 61(1988) 2472.
- [33] G. Binash, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, *Phys. Rev. B*, 39 (1989) 4828.

CHAPITRE II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II. Problématique

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide [1]. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Ceci consiste à résoudre l'équation de Schrödinger décrivant un système cristallin périodique, composé de noyaux atomiques (n) en interaction mutuelle et d'électrons de spin σ_i positionnés à $\vec{R} = \{\vec{R}_I; I = 1, \dots, N_n\}$ et à $\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn}$ respectivement.

II.1. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique, comme la loi de Newton en physique classique. On la retrouve pour décrire des phénomènes assez variés que ce soit dans l'optique quantique (laser), la physique atomique (supraconductivité, condensation de Bose-Einstein), la technologie électronique (semi-conducteurs, transistors, mémoires), la physique des plasmas, l'astrophysique, la microscopie électronique, la neutronique, la chimie ou encore la biologie, ... D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques. L'équation de Schrödinger a été proposée de façon inductive par Schrödinger en 1926.

est la résolution de l'équation de Schrödinger :

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

Où:

E : Energie totale du système

Ψ : Fonction d'onde (fonction propre)

H : L'opérateur Hamiltonien donné par la relation suivante

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

\hat{T}_n : L'énergie cinétique des noyaux

\hat{T}_e : L'énergie cinétique des électrons

\hat{V}_{e-e} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons

\hat{V}_{e-n} : L'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons

\hat{V}_{n-n} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux

Dans le système des unités atomiques les différents termes de l'équation (II.2) s'écrivent sous la forme suivante:

$$H_{tot} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} Z_i + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} Z_i Z_j \quad \text{II.3}$$

où:

Z_i, R_i, M_i : c'est la charge, la position et la masse du noyau.

e, r_i, m_e : c'est la charge, la position et la masse de l'électron.

Donc l'opérateur Hamiltonien du système peut être décomposé en deux contributions, cinétique et potentielle. La partie cinétique est constituée de deux termes (T_e) pour les électrons et (T_N) pour les noyaux. Au niveau des contributions à l'énergie potentielle, l'interaction électrostatique entre les électrons et les noyaux (V_{N-e}) est attractive, alors que les interactions électrostatiques entre électrons (V_{e-e}) et entre noyaux (V_{N-N}) sont répulsives.

La solution de l'équation (II.1) conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximés acceptables, nous avons besoin de faire des approximations.

I.1. L'approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Born et Oppenheimer [34] ont proposé de simplifier l'équation de Schrödinger en considérant la grande différence de masse entre les électrons et les noyaux. Pour l'atome d'hydrogène dont le noyau est le plus léger, ce dernier est 1836 fois plus lourd que l'électron. Les noyaux se déplacent donc très lentement par rapport aux électrons et donc en première approximation, ils s'adaptent instantanément aux déplacements des noyaux. Born et Oppenheimer négligent l'énergie cinétique T_z des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = T_e + U_{ee} + U_{ez} \quad \text{II.4}$$

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

Alors :

$$H^e = \sum_i - \left(\frac{\eta^2}{2m} \right) - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

II.5

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.5) est toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.2. L'approximation de Hartree-Fock

Notons que l'approximation de Born-Oppenheimer réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Les électrons sont alors supposés suivre de manière quasi-instantanée les mouvements de ces derniers. Cette approximation ne suffit cependant pas, elle a seule à permettre la résolution de l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree-Fock [35]. Cette approximation consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux. On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. L'Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \tag{II.6}$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + u_i(\vec{r}_i) \tag{II.7}$$

Tel que :

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k^0|} \tag{II.8}$$

Le potentiel que subit l'électron i dans le champ de tous les noyaux k .

$$u_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{II.9}$$

C'est le potentiel de Hartree.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r})$$

II.10

V_H : Le potentiel de Hartree.

V_N : Le potentiel d'interaction électron-tout autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger.

On trouve :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r})\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.11}$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3 \dots \dots \dots \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1)\Psi_2(\vec{r}_2)\Psi_3(\vec{r}_3) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N)$$

II.12

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + \dots E_N \quad \text{II.13}$$

En 1930, Fock [36, 37] a montré que la fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques. Il a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater de fonctions mono-électroniques et est antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons.

En exprimant Ψ à l'aide d'un déterminant de Slater [38], l'approximation de Hartree-Fock tient compte plus finement des interactions. Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), s'est construite sur cette base. Elles expriment la fonction Ψ à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants, faisant apparaître les effets de corrélation entre électrons, absents dans l'approximation de Hartree-Fock. Leur objectif est d'aboutir à une solution numérique exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement, le nombre de configurations augmente très rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée de ces calculs à de tous petits systèmes. Ces limitations ont été contournées en partie par la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), où c'est à partir de la densité électronique, et non des fonctions d'onde, que l'équation de Schrödinger est résolue. En contrepartie, l'accès aux termes d'échange et corrélation est perdu. Seule une réintroduction explicite permet de les prendre en compte, et la qualité de cette prise en compte constitue même la pierre d'angle sur laquelle les succès de la DFT sont bâtis.

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

A l'opposé de la théorie de Hartree-Fock (Hartree-Fock Approximation) décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste des électrons et des noyaux du milieu, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur une description du système en entier de manière à constituer une meilleure approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

La théorie de la DFT, comme son nom l'indique, s'est donné pour but de déterminer à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels.

C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [39] et de Fermi [40] 1927. L'utilisation de la densité électronique comme variable fondamentale pour décrire les propriétés du système existe depuis les premières approches de la structure électronique de la matière mais elle n'a obtenu de preuve que par la démonstration des deux théorèmes dites de Hohenberg et Kohn [41].

II.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité a commencé dans les années 1964 et 1965 avec les publications de Hohenberg et Kohn [41] (1964). Ces auteurs ont démontré :

Premièrement que l'énergie totale d'un système de N électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

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

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental, et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonctionnelles de cette densité:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.15}$$

Avec ρ_0 : la densité de l'état fondamental.

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

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad \text{II.16}$$

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi/T + V/\Psi \rangle \quad \text{II.17}$$

La fonctionnelle $F[\rho]$ est universel pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho]$ est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $F[\rho]$.

II.2. Les équations de Kohn-Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'ondes électroniques Ψ_0 qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'ondes sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière auto-cohérente. L'équation est donnée par [24]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.18}$$

$\Psi_i(\vec{r})$:

La fonction d'onde de l'électron i .

$V_{ion}(\vec{r})$: Le potentiel ionique.

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

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{II.19}$$

Le potentiel d'échange-corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , par rapport à la densité :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad \text{II.20}$$

Donc les équations de Kohn-Sham peuvent s'écrire sous la forme :

$$H\Psi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \quad \text{II.21}$$

Où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les noyaux et les autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rho(\vec{r}_j) d\vec{r}_j + V_{xc}(\vec{r}) \quad \text{II.22}$$

Les orbitales de K-S sont décrites par l'expression suivante :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.23}$$

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

C_{ij} : Les coefficients de développement.

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

$$(H - \phi \epsilon_i S) c_i = 0 \quad \text{II.24}$$

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 est obligé de passer par d'autres approximations pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation.

II.3. Les différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ a été développée dans la littérature suivant plusieurs approximations, parmi lesquelles on cite les suivants :

II.3.1. L'approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation qui a été envisagée consiste à définir une référence pour laquelle nous disposons d'une expression aussi précise que possible de la fonctionnelle en question, et la forme la plus simple est celle de la densité locale (LDA, Local Density Approximation, ou LSDA, Local Spin-Density Approximation). L'idée de LDA est de remplacer la densité électronique d'un système réel par celle d'un gaz d'électrons homogène. En d'autres termes, on suppose que dans une petite région spatiale, la distribution de charges d'un gaz non homogène a une densité similaire a une distribution de charges d'un gaz homogène. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime dors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad \text{II.25}$$

Pour les systèmes magnétiques, la LDA doit être étendue à l'approximation de la densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation), ou l'énergie d'échange et corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) d^3r \quad \text{II.26}$$

Dans la LSDA, l'énergie d'échange et de corrélation est composée deux termes :

$$\varepsilon_{xc} \rho(r) = \varepsilon_x \rho(r) + \varepsilon_c \rho(r) \quad \text{II.27}$$

Où $\varepsilon_x \rho(r)$ l'énergie d'échange $\varepsilon_c \rho(r)$ l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut-être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [42], Cerperley et Alder [43], Perdew et Zunger [44], Kohn et Sham [24], Hedin et Lundqvist [45] et Perdew et Wang [46].

II.3.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Une autre approximation très intéressante est l'approximation du gradient généralisé (GGA) [47]. Cette dernière considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient, une expression similaire à l'équation (II.25) est utilisée, mais avec $\varepsilon_{xc}(\rho)$ remplacé par une fonction locale de la densité et de la grandeur de son gradient, $\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|)$.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad \text{II.28}$$

La fonctionnelle de type GGA. D'une manière générale, elles donnent des résultats meilleurs que la LDA. Par contre, elles sous-estiment les énergies de liaisons, et surestiment les longueurs de liaisons. Une des fonctionnelles GGA les plus utilisées actuellement en physique du solide est la fonctionnelle PBE de Perdew, Burke et Ernzerhof.

II.3.2. La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)

Dans la fonctionnelle de PBE-96, un terme de correction $h(n, r_s, t)$ est ajouté à la partie corrélation ε_x . L'énergie de corrélation est une fonctionnelle de la densité relative de polarisation de spin, $\tilde{\rho} = (\rho_\uparrow - \rho_\downarrow)/(\rho_\uparrow + \rho_\downarrow)$,

$$E_c^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_c^{homo}(\tilde{\rho}, r_s) + H(\tilde{\rho}, r_s, t) d^3r \quad \text{II.29}$$

Où $t \propto |\nabla\rho|/\rho$:

La fonctionnelle obéit aux conditions suivantes [48]

i) Pour une lente variation du gradient de densité, h est exprimé par un développement du second ordre du gradient.

ii) Pour une variation rapide du gradient de densité, $h \rightarrow \varepsilon_c^{homo}$

iii) Pour une échelle uniforme, h est constant.

L'énergie d'échange est construite comme suit :

$$E_x^{GGA} = \int \rho(r) \varepsilon_x^{homo} \rho(r) F_x(s) d^3r \quad \text{II.30}$$

Résolution des équations de Kohn-Sham

Le choix d'une base pour les fonctions d'ondes est indispensable pour la résolution des équations de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales, appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_j C_{ij} \phi_j(\vec{k}, \vec{r}) \quad \text{II.31}$$

Où $\phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ sont les fonctions de base et les C_{ij} les coefficients du développement.

La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. La résolution des équations de KS se fait alors d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (II.1).

On commence par injecter la densité de charge initiale p , pour diagonaliser l'équation séculaire $(H - \phi \epsilon_i S) c_i = 0$ (H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement). Ensuite, la nouvelle densité de charge p_o est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_j |\Psi_j(k, r)| \quad \text{II.32}$$

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad \text{II.33}$$

Où : i représente la $i^{ième}$ itération et α un paramètre de mixage.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

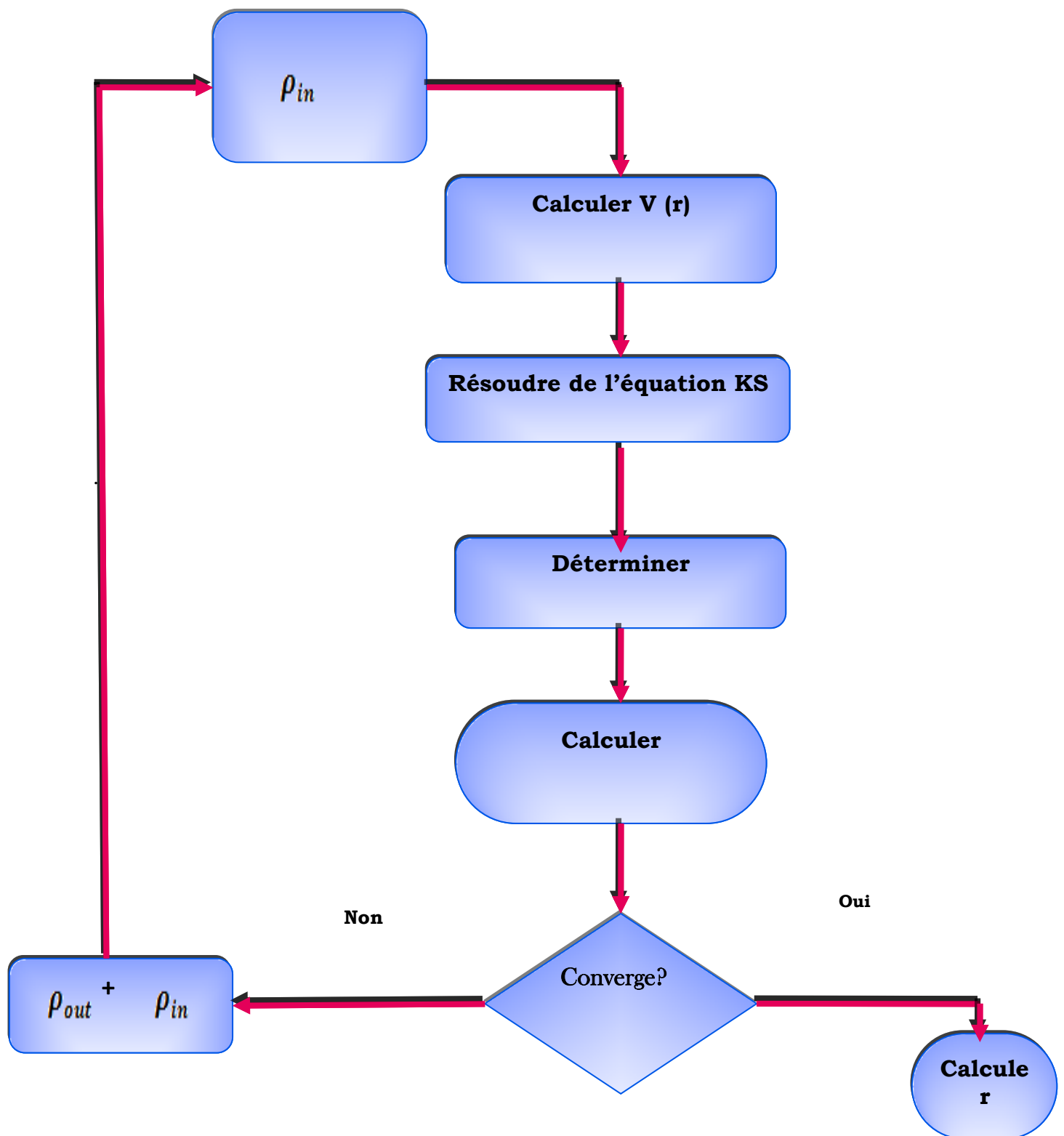


Figure. (I.1) : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in *Electronic States and Optical Transition in Solids*, edited by B. Pamplin and R. Ballinger (*Pergamon Press*, 1975).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84: 457, 1927.
- [3] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [4] F. Gautier, *Les Principes de Calcul de Structure de Bande et la Notion de Pseudo Potentiel*, *Journal de Physique*, Colloque C3 (1967).
- [5] Bernard Silvi, *Méthode de Hartree fock*, Laboratoire de Chimie Théorique (UMR 7616), Université Pierre et Marie Curie (Preprint).
- [6] P. Hohenberg, and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* B136:864, 1964.
- [7] N. D. Mermin, "Thermal properties of the inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.* 137: A1441-1443, 1965.
- [8] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23:542-548, 1927.
- [9] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei* 6: 602-607, 1927.
- [10] W.Kohn L.J. Sham, *phys.Rev.*140,B1133(1965).
- [11] R.M. Martin 'Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods' Cambridge University Press (2004).
- [12] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos "Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients' *Rev. Mod. Phys.* 64, 1045 (1992).
- [13] J.P. Perdew, Y. Wang Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof 'Generalized Gradient Approximation Made Simple' *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [15] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour," *Phys. Rev. A* 38:3098-3100, 19

CHAPITRE III
METHODE DE CALCUL : FP-LAPW

III.1.Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calcul des structures de bandes, classés en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats ou des données fondamentales :

1. Les méthodes empiriques : pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
2. Les méthodes semi-empiriques : les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
3. les méthodes ab-initio : les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

III.2. Méthodes ab-initio :

Les chercheurs ont développé des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées méthodes ab-initio, parmi celles-ci il y'a trois groupes de méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger et qui sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. :

1. Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO), [1,2]utilisables, par exemple, pour les bandes « d » des métaux de transition.
2. Les méthodes des ondes planes orthogonales (OPW) et leurs dérivées [2,3] applicables au bandes de conduction « s-p » des métaux simples.
3. Les méthodes cellulaires de type ondes planes augmentées [4]et la méthode de la fonction de Green de Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [5,6]applicables à une grande variété de matériaux.
4. Les méthodes des ondes planes augmentées (APW) [6,7].

Les méthodes linéarisées introduites par Andersen [7] : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul.

Plusieurs méthodes utilisant le formalisme de la DFT diffèrent par les représentations utilisées pour le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. Ces méthodes se distinguent par le traitement des électrons de cœur utilisant le fait que les états électroniques sont séparables en deux types : Les états de cœur, très proches du noyau, fortement liés et les états de valence. L'équation de Schrödinger est appliquée seulement aux électrons de valence, les électrons de cœur sont ainsi traités soit par un calcul atomique séparé (méthodes full électrons) soit leur contribution est introduite dans un potentiel effectif qui n'agit que sur les électrons de valence, les électrons de cœur sont

ainsi écartés (méthode du pseudo-potentiel), parmi ces méthodes, celle utilisée dans nos calculs : la méthode FP-LAPW (full potential linearized augmented plane waves)[7,9].

III.3. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées *LAPW* (*Linearized Augmented Plane Wave*) est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (*APW*) élaborée par Slater [4, 10, 11]. Elle a été ensuite reprise par Anderson [7], améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire appelée la méthode LAPW.

Dans la méthode LAPW, le potentiel sur la surface de la sphère « muffin-tin » (MT) est continu et prend la forme suivante :

$$V(r)=\begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_k V_k e^{ikr} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad (III.1)$$

La méthode FP-LAPW aux méthodes dites tout-électrons qui tiennent compte du fait que les électrons interagissent fortement et on ne peut par conséquent omettre l'effet d'aucun d'entre eux.

III.3.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Cette méthode a été introduite par Slater en 1937, il a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, alors que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré par la (figure III.1). La première région les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées. La seconde décrit la région interstitielle avec le développement dans la base des ondes planes. La base de fonctions d'onde est définie comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (III.2)$$

Où Ω représente le volume de la cellule primitive, R_α est le rayon de la sphère Muffin-tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement. La

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU(r) = 0 \tag{III.3}$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.3) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère Muffin-tin(7) comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r}{dr^2} U_1 - U_1 \frac{d^2r}{dr^2} U_2 \tag{III.4}$$

Où U_1 et U_2 sont les solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.4) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsque E est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles.

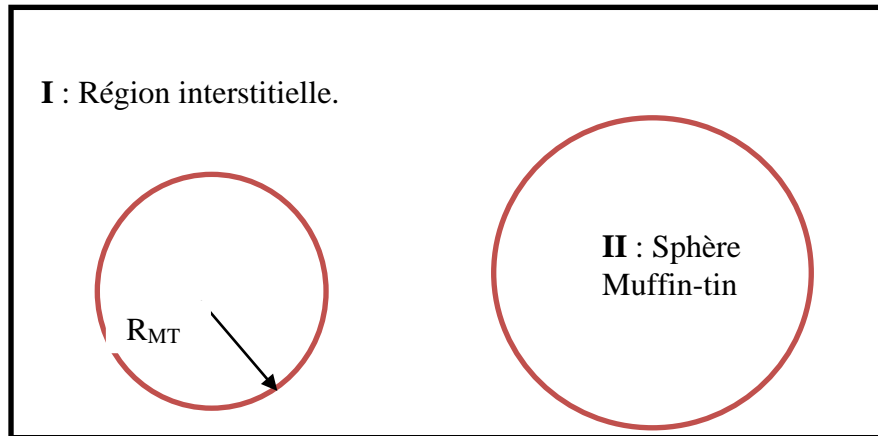


Figure.III.1: Division d'une cellule unité en une région « Muffin-tin » S et une région interstitielle

Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \tag{III.5}$$

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW). Ces fonctions sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III.5). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [12] et par Andersen [7]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)$, donnant ainsi naissance à la méthode LAPW.

III.3.2 principe de la méthode des ondes planes augmentées (LAPW) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (III.4) et la fonction dérivée $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad \text{(III.6)}$$

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.7)}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions de base dans la méthode (LAPW) sont des ondes planes seulement dans l'espace interstitiel comme dans la méthode (APW). A l'intérieur des sphères, les fonctions (LAPW) sont mieux adaptées que les fonctions (APW). Effectivement, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions (APW) constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.8})$$

Où : $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique sur l'énergie.

La méthode (LAPW) assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère Muffin-tin. Mais, avec cette procédure, on perd la précision dans les calculs, par rapport à la méthode (APW) qui reproduit les fonctions d'onde correctement, alors que la méthode (FP-LAPW) entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Les fonctions (LAPW) forment une base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode (APW). En général, si U_l est nulle à la surface de la surface, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère Muffin-tin ne se posera pas dans la méthode (LAPW).

III.3.3 Les énergies de linéarisation (E_l) et leurs rôles :

La méthode LAPW se réduit à la méthode APW lorsque le paramètre énergie E_l est égal l'énergie de bande E . L'erreur commise sur la fonction d'onde est de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et $(E - E_l)^4$ pour l'énergie des bandes. Le meilleur choix de E_l doit être au centre de la bande d'énergie. L'optimisation du paramètre E_l se fait en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse. Les fonctions $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère Muffin-tin. La condition d'orthogonalité n'est

satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'état de cœur avec le même indicel, donc on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW nécessite un choix délicat de E_l . On ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . L'idéal serait d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère Muffin-tin le plus grand possible. Les paramètres E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, l'énergie E_l doit être choisie la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même indice l .

III.3.4. Développement en orbitales locales :

La méthode LAPW donne généralement des énergies de bandes précises aux voisinages des énergies de linéarisation E_l et dans la majorité des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Malheureusement, ce n'est pas toujours possible et dans certains cas le choix d'une seule valeur de E_l ne suffit pas pour le calcul de toutes les bandes d'énergie. Le problème reste toujours posé à cause de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Pour remédier à cette situation on fait recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales. Le développement de la méthode LAPW consiste en une modification des orbitales locales de sa base. On traite donc toutes les bandes avec une seule fenêtre en particulier l'état de semi-cœur. Plusieurs propositions ont été faites par Takeda [13], Smrcka [14], Petru [15], et Schanghnessy [16]. Tout récemment Singh [17] 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.

III.3.4.1. La méthode LAPW+LO :

Singh [17], a suggéré une adjonction de fonctions de base supplémentaires à l'ensemble de base LAPW habituel appelé « orbitales locales (LO) » pour un traitement cohérent des états de semi-cœur et de valence dans une fenêtre d'énergie. Les orbitales locales consistent en une combinaison linéaire de deux fonctions radiales à deux énergies différentes et d'une dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions et sont données comme suit :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}(r, E_l)]Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et de même pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes sont considérés qu'ils soient équivalents ou non). Ces orbitales peuvent être également utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base à l'égard des bandes de conduction. L'amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur celle-ci dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode à une catégorie de matériaux beaucoup plus large.

III.3.4.2. La méthode APW+lo :

La méthode APW souffrait du problème de la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Ce problème a pu être éliminé dans la méthode LAPW+LO au prix d'une base de taille plus grande, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO atteignent leurs limites. Sjösted, Nordström et Singh[18], ont apporté une contribution en réalisant une base combinant les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Celle-ci est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie et qui ne requière qu'une énergie de coupure d'ondes planes très peu supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW.

Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par des deux types de fonctions d'onde suivantes :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.10})$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & ; r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & ; r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

Une base mixte LAPW et APW+lo, peut être employée dans un calcul pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui plus lentement avec le nombre des ondes planes, ou bien les atomes ayant une sphère Muffin-tin de petite taille avec la base APW+lo et dans l'espace interstitiel avec une base LAPW [19].

III.3.5. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode FP-LAPW [20], aucune approximation n'est faite ni sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. La forme du potentiel et de la densité de charge est donnée sous forme d'un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique et en série de fourrier dans l'espace interstitiel, ce qui est à l'origine du nom de « Full-Potential ». De ce fait la méthode FP-LAPW assure la continuité du potentiel à la surface de la sphère Muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & , r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

De la même façon, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & , r < R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.13})$$

III.4. Le code Wien2k :

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du WIEN2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure III-2). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (du matériau étudié) et on définit la structure dans une case. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

- **NN** : est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance f , d'habitude pris égale à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure `case.struct` (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé `case output`.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et rend en sortie le fichier `case.struct-sgroup`.
- **SYMMETRY** : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier `case.struct` (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.
- **LSTART** : produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est à dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGA Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande l'énergie de coupure (*cut-off*) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale $-6,0$ Ry.
- **KGEN** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou self consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme

LSTART

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `run_lapw`, est constitué de cinq sous-programmes : **LAPW0** (POTENTIEL) : est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb V_C et du potentiel d'échange et corrélation V_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input.

- **LAPW0** divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille.
- **LAPW1 (BANDES)** : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier case.vector) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.
- **LAPW2 (RHO)** : utilise le fichier case.vector ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).
- **LCORE** : calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel.
- **MIXER** : est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutées pour produire la nouvelle densité totale qui sera utilisée à l'interaction suivante.

Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2. Le fichier case.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

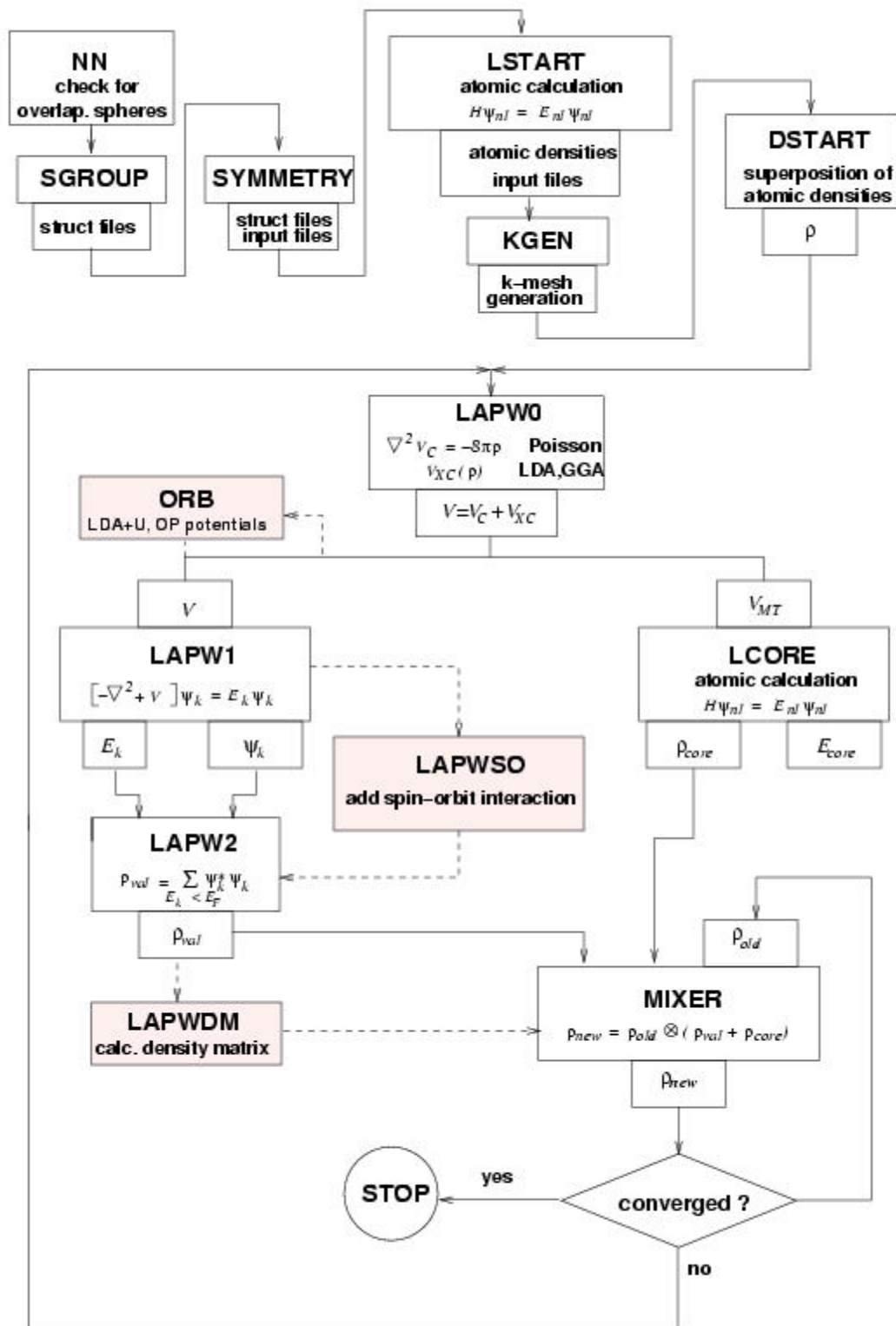


Figure.III.2.Organisation des programmes dans le code Wien2k

Références Bibliographique

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52 (1928) 555.
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [5] J. Koringa, Physica 13 (1947) 392.
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124 (1961) 1786.
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] D. Singh, Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW, Method, Kluwer Academic (1994).
- [9] K. Schwarz and P. Blaha, lecture Notes in Chemistry 67 (1996) 139.
- [10] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [11] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys.F 5 (1975) 2041.
- [13] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5 (1979) 661.
- [14] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34 (1984) 694.
- [15] J. Petru and L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 35 (1985) 62.
- [16] D. J. Shaughnessy, G.R. Evans and M.I. Drby, J. Phys. F 14 (1987) 1671.
- [17] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441 (1991).
- [18] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114 (2000) 15.
- [19] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of LAPWmethods: a step-by-step introduction, (2004).
- [20] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

CHAPTRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV. Introduction

Dans ce chapitre nous allons utiliser une méthode de calculs ab-initio pour explorer les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité et son dérivé, propriétés magnétiques, électroniques telles que la structure de bande et la densité totale puis la densité de charge et les propriétés thermoélectrique de ces composés.

IV.1 Détail de calcul

Nous avons étudié des matériaux à base de vanadium V_2FeZ ($Z=Si, Ge$) en utilisant la méthode hybride basée sur les ondes planes augmentée linéarisées (FP-LAPW). Cette méthode de premiers principes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [est implémentée dans le code Wien2k[1] Nous avons utilisé l'approximation GGA tel que développé par (Perdew, Burk et Emzerhor) [2] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation. Pour toutes les autres ondes partielles, l'arrangement de LAPW est employé. La résolution des équations de Kohn et Sham est effectuée en deux étapes : l'initialisation et le cycle auto-cohérent[3] .

L'initialisation se présente sous une série de programmes qui génèrent des fichiers d'entrée dans le but de définir une densité de départ, qui est utilisée par la suite dans le cycle auto-cohérent pour la détermination du potentiel et ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger qui donne les valeurs propres et les fonctions propres. Ensuite, une nouvelle densité générée à partir des fonctions propres calculées. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. En outre, les calculs spin polarisés sont réalisés avec deux différentes densités de spin haut et de spin bas, ce qui implique la résolution de deux séries d'équations de Kohn-Sham d'une particule simple de façon auto-cohérente.

En plus, nous avons considéré le produit $R_{min} * K_{max}$ égale à 8,5 d'où R_{min} représente le plus petit rayon muffin tin et K_{max} le cut-off des ondes planes. Ce produit détermine les fonctions de base ou la taille de la matrice, et le nombre des points « k » utilisés dans l'intégration de la première zone de Brillouin. En fin le nombre de points spéciaux dans la zone de Brillouin opté dans le calcul est de 256 K-points. Nous avons calculé le paramètre de réseau et le module de compressibilité en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [4] donnée par l'équation suivante :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{-1/B'} \quad \text{IV.1}$$

Où B et B' sont le module de compressibilité et sa première dérivée, respectivement. B est donné par l'équation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \tag{IV.2}$$

et B' est déterminé par :

$$E(V) = E0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V0}{V} \right)^{B'} - V0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V0) \tag{IV.3}$$

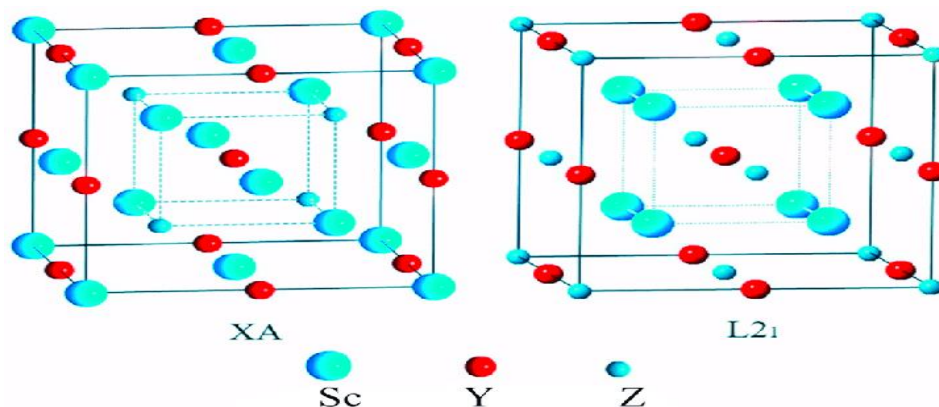
Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe Etot (a).

IV.2 Structure cristalline

Les composés Heusler (X2YZ) cristallisent dans la structure cubique de type (L21) et avec le groupe d'espace 225 (Fm $\bar{3}m$), [5] dans lequel le réseau est constitué de quatre sous réseaux cfc qui s'interpénètrent dont deux sont occupés par X. Les atomes X occupent La position Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés respectivement 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Un réseau de type rock salt est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés octaédriquement. D'autre part, tous les sites tétraèdres sont occupés par X (Voir chapitre I).

Cette structure peut aussi être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par un X et Z, le second X occupe les trous tétraédriques restants, alors que Y est situé dans les sites octaédriques.

Lorsque le nombre atomique de l'élément Y est plus élevé que celui de X (Z (Y) > Z (X)), le composé cristallise dans la structure dite XA et Celui-ci a été également confirmé par des expériences où l'ordre atomique est X -X- Y-Z et le prototype est Hg2CuTi (groupe spatial F4 $\bar{3}m$ (N°216)) [6]



Dans notre cas nous avons examiné les optimisations géométriques des composés étudiés dans les deux structures mentionnées .dans le domaine ferromagnétique (FM) et non magnétique(NM).les figures montrent l'énergie -volume obtenues de l'ajustement par la méthode empirique par l'équation de Murnaghan pour les matériaux V2FeZ(Si ,Ge).

Ou la configuration électronique est pour : le vanadium : $[Ar] 3d^3 4s^2$, le fer: $[Ar] 3d^6 4s^2$

le silicium : $[Ne] 3s^2 3p^2$, le germanium : $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$

IV. 3 Propriétés structurales

IV.3.1. L'optimisation structurale

L'étape fondamentale dans tout calcul c'est la détermination des structures d'équilibre. Le volume d'équilibre V_0 (et donc la constante du réseau a), le module de compressibilité B' ainsi que la première dérivée du module de compressibilité B' . Le calcul de l'énergie totale comme fonction du volume en faisant varier le paramètre de maille, nous donne accès aux propriétés d'équilibre statiques mentionnées ci-dessus. L'optimisation de la géométrie de l'énergie du cristal pour la structure cubique est calculée pour une grille de valeurs de volume V , chaque point de la grille impliquant la minimisation par rapport à la géométrie interne des cellules[7]. La géométrie de l'équilibre, le module de compressibilité et l'équation d'état sont alors obtenus en fournissant les courbes $E(V)$.

En utilisant l'approximation du potentiel d'échange et de corrélation GGA << approximation du gradient généralisé »[8]. On constate que le calcul de l'énergie en fonction du volume montre clairement que les matériaux sont stables dans la structure type XA dans la phase ferromagnétique (FM) figure pour les deux composés étudié.

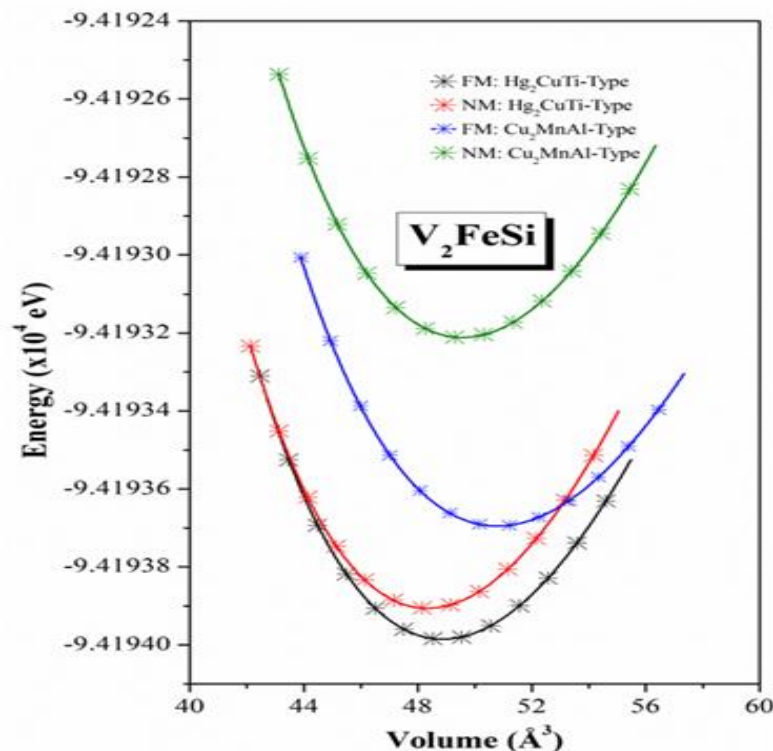


Figure IV.1 La variation de l'énergie totale de V_2FeSi en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA

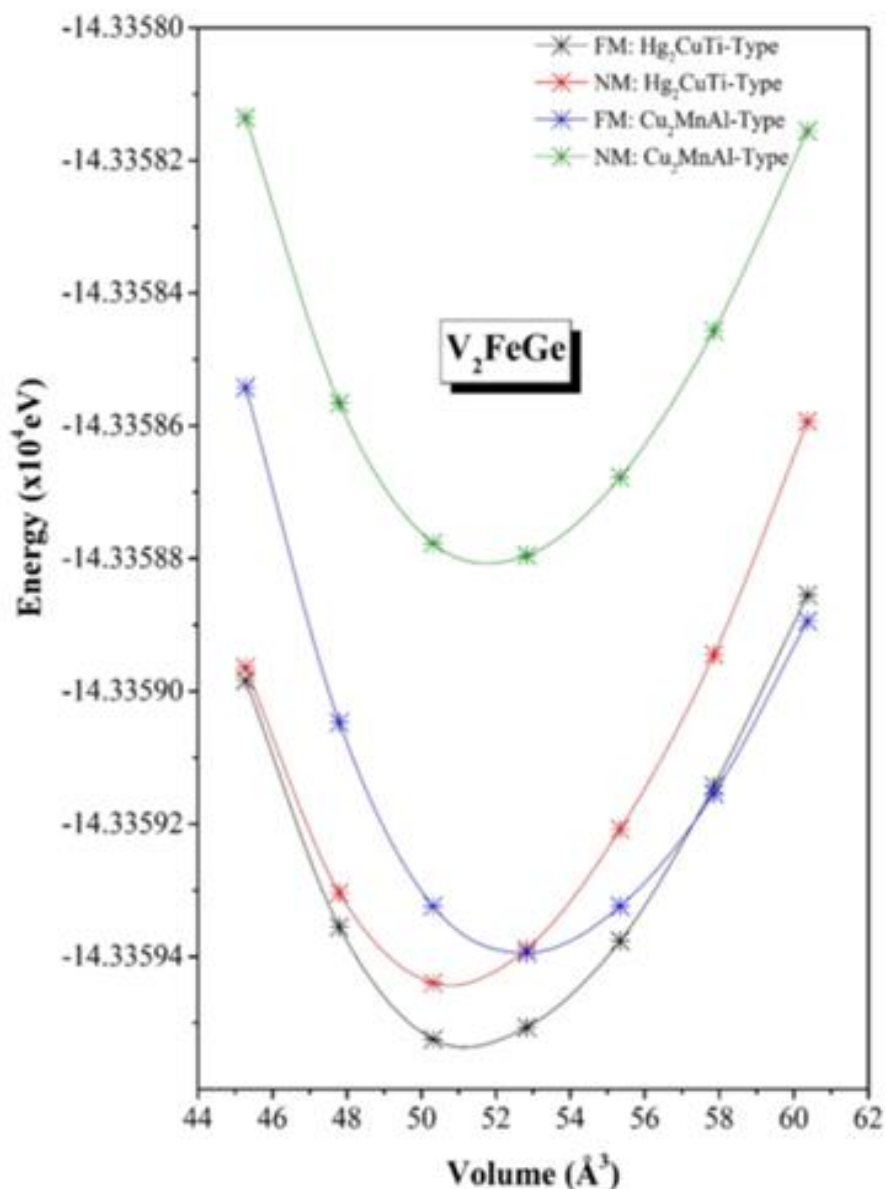


Figure IV.2 La variation de l'énergie totale de V₂FeGe en fonction du volume en utilisant l'approximation GGA

Les résultats obtenus par la méthode FP-LAPW[9] dans type Du point de vue de la littérature, à notre connaissance, nous sommes les premiers à avoir établi l'ordre d'existence des phases magnétiques en utilisant une approche ab-initio, basée sur l'approximation GGA. Les constantes d'équilibre du réseau, les modules de compressibilité B et ses première dérivées, B' ainsi que l'énergie de cohésion pour les deux cristaux étudiés obtenus par la GGA sont donnés dans le tableau IV.1

Concernant les modules de compressibilité, jusqu'à maintenant nous n'arrivons pas à trouver des valeurs expérimentales ou des calculs théoriques de modules de compression et sa dérivée première pour comparer nos calculs pour les deux composés V_2FeSi et V_2FeGe .

| Composé | Type de structure | Calculations | | $a(\text{Å})$ | B (GPa) | B_0' |
|-----------------------------|-----------------------|--------------|----------------|---------------|---------|--------|
| V_2FeSi | L2 ₁ -Type | FM | Nos calculs | 5.879 | 181.682 | 4.168 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre calculs | – | – | – |
| | | NM | Nos Calculs | 5.831 | 207.164 | 3.667 |
| | | | Experiment | – | – | – |
| | | | Autre calculs | – | – | – |
| | XA-Type | FM | Nos calculs | 5.804 | 202.536 | 3.889 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre Calculs | – | – | – |
| | | NM | Notre calculs | 5.783 | 214.562 | 3.871 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre Calculs | – | – | – |
| V_2FeGe | L2 ₁ -type | FM | Notre Calculs | 5.955 | 190.524 | 4.691 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Other works | – | – | – |
| | | NM | Notre Calculs | 5.922 | 198.495 | 4.414 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre Calculs | – | – | – |
| | XA-Type | FM | Notre Calculs | 5.901 | 190.085 | 4.991 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre Calculs | – | – | – |
| | | NM | Notre Calculs | 5.879 | 205.212 | 4.499 |
| | | | Experimentales | – | – | – |
| | | | Autre Calculs | 5.86 | – | – |

Tableau IV.1 : Le paramètre de réseau et le module de compressibilité et sa dérivé des composés V_2FeSi et V_2FeGe

IV.4 Les propriétés élastiques

Dans l'étude des forces mécanique, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse des matériaux au force appliquées) doit être prise en compte les forces sont décrite par des tenseurs appelés tenseur des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changement relatif ou en forme sont appelées déformation et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte / déformation est nommée module élastique. Pour des petite contrainte ce module est constant et le matériau ce comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiale une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes l'échantillon subit une

transformation permanente au plastique. Quand la force agit sur une seule dimension la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique. Les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de liaison atomique par exemple si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelque aspect de son comportement élastique comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

IV.4.1 Méthode de calcul

Nous avons calculé les constantes élastiques à partir de l'énergie totale selon la méthode développée par Thomas CHARPIN et implémentée dans le code WIEN2k [2]. Les constantes élastiques exigent la connaissance de la courbe de l'énergie en fonction de la déformation de la maille élémentaire. Les matériaux à structure cristalline cubique possèdent trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Donc, un ensemble de trois équations est nécessaire pour les calculer. La première équation implique le calcul du module de compressibilité B , qui est relié aux constantes élastiques par la formule suivante [10]

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2C_{12})$$

La seconde implique l'application d'un tenseur de contraintes tétraogonales à volume conservé pour calculer C_{11} - C_{12} données par l'expression suivante [11] :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(\delta)^2} - 1 \end{bmatrix}$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale à partir de sa valeur sans contrainte.

Avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contrainte et V_0 le volume de la maille élémentaire non déformée [12].

Finalement, on utilise un tenseur de contraintes rhomboédriques à volume conservé pour calculer C44 donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \underline{\delta} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}$$

Ceci change l'énergie totale à :

$$E(\delta) = E_0 + \frac{1}{2}C_{44}V_0 \delta^2 + O(\delta^4) \tag{IV.4}$$

Pour un cristal isotrope. Le module de compression s'écrit en fonction de C₁₁ et C₁₂

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \tag{IV.5}$$

En continuant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C₁₁ et C₁₂ alors que la troisième constante élastique C₄₄ est déterminée directement à l'équation. A partir de la détermination des constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques [13]

I.3.2 Résultats obtenus

| Composés | C ₁₁ | C ₁₂ | C ₄₄ | B | G | E | ν | A | θ _D |
|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|-------|--------|-------|------|----------------|
| V ₂ FeSi | 299.45 | 160.89 | 111.75 | 207.08 | 92.25 | 240.97 | 0.306 | 1.61 | 552.36 |
| V ₂ FeGe | 229.05 | 165.51 | 95.16 | 186.69 | 69.80 | 186.20 | 0.333 | 2.99 | 410 |

Tableau IV.3 : Le calcul des constantes élastiques C_{ij}, module de compressibilité

Les propriétés élastiques obtenues pour le V₂FeSi, V₂FeGe dans leur structure cubique sont considérées purement prédictives car aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible.

A cet effet, nos résultats permettent de combler le manque d'informations sur ces matériaux. Les constantes élastiques calculées pour ces deux composés sont données dans le tableau (IV.2). Parmi les constantes élastiques calculées C₁₁ et C₁₂ sont très grandes, ce qui indique qu'ils sont très incompressibles sous contrainte uni-axiale. Le long de l'axe X ou Y. Le module de compressibilité calculé à partir des valeurs des constantes élastiques théoriques est également répertorié dans le tableau (IV.2), et il a presque la même valeur que celle obtenue à partir de la minimisation de l'énergie en utilisant la GGA. Les valeurs C_{ij} satisfont aux critères de stabilité. On remarque aussi que les valeurs C_{ij} indiquant une forte compressibilité linéaire.

IV.4. LES PROPRIETES ELECTRONIQUES

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons chimiques qui se forment entre les différents éléments d'un matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états et les densités de charge.

IV.4.1 Structure de bande électronique

Les bandes d'énergies donnent les énergies possibles des électrons de solide en fonction des vecteurs d'onde et elles sont représentées par la première zone de Brillouin. La structure de bande nous a permis d'extraire les données. Dans ce contexte, nous avons calculé la structure de la bande en considérant la polarisation " effet de spin " dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et en raison des fortes corrélations des électrons d, nous avons également utilisé GGA+U pour améliorer ces propriétés[15] on a défini $u = 2.5 \text{ eV}$ 3d-V et 4.5 eV 3d-Fe . Les structures de bande calculées sont affichées dans la figure IV.3 et de la figure IV.4, le composé V2FeSi a un comportement demi-métallique dans le canal de spin majoritaire en raison du léger chevauchement des bandes de valence au point de symétrie (Γ), tandis qu'avec l'utilisation du paramètre U_{eff} des éléments 3d le composé devient nettement semi-conducteur dans le même canal de spin ; cela est dû à l'interaction mutuelle des électrons dans ce composé[15]. Il ressort clairement de la FigIV.3 que le matériau étudié a un comportement semi-métallique (HM), dont le canal à spin majoritaire a une bande interdite indirecte où les maximum de la bande de valence se situent au point de symétrie (Γ) et les minimum de la bande de conduction se situent au point de symétrie (X) avec une bande interdite de $0,33 \text{ eV}$ et une bande interdite HM d'environ $0,08 \text{ eV}$; par contre, dans le canal de spin opposé, les bandes franchissent le niveau de Fermi ce qui indique un comportement métallique.

Le V2FeGe a aussi un comportement demi-métallique dans le canal de spin majoritaire en raison de le léger chevauchement des bandes de valence à (Γ) symétrie point, tandis qu'avec l'utilisation du paramètre U_{eff} de les éléments 3d le composé devient clairement semi-conducteur dans le même canal de spin ; cela est dû au interaction mutuelle des électrons dans ce composé. Il est évident de la FigIV.4 que le matériau étudié a un comportement demi-métallique (HM), le canal de spin majoritaire dont a une bande interdite indirecte où la valence les maximums de bande se situe au point de symétrie (Γ) et la conduction le minimum

de bande se situe au point de symétrie (X) avec une bande interdite de 0,09 eV et une bande interdite d'environ 0,31 eV.

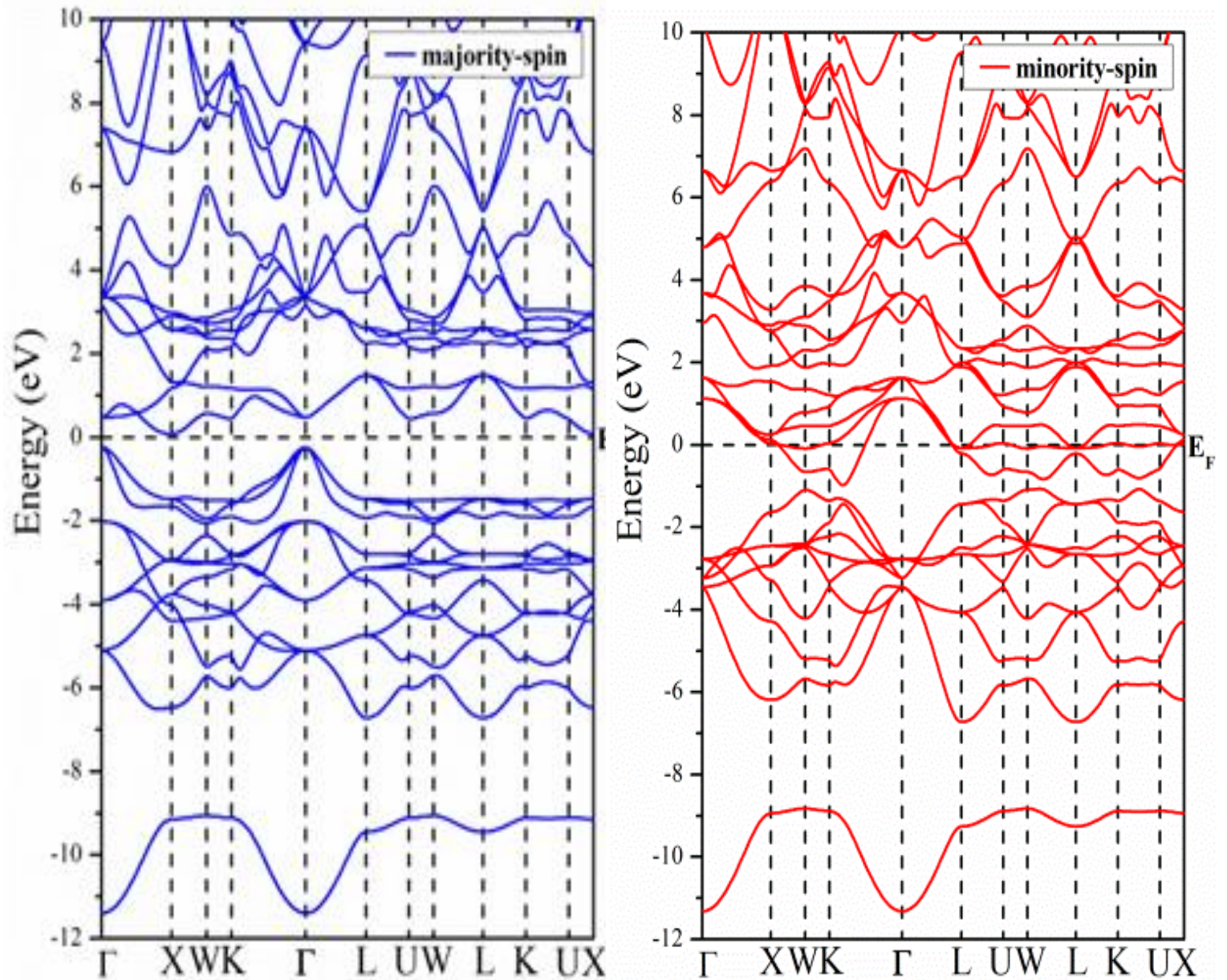


Figure IV.3:La structure de bande du V₂FeSi pour les spin majoritaires (up) les et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA

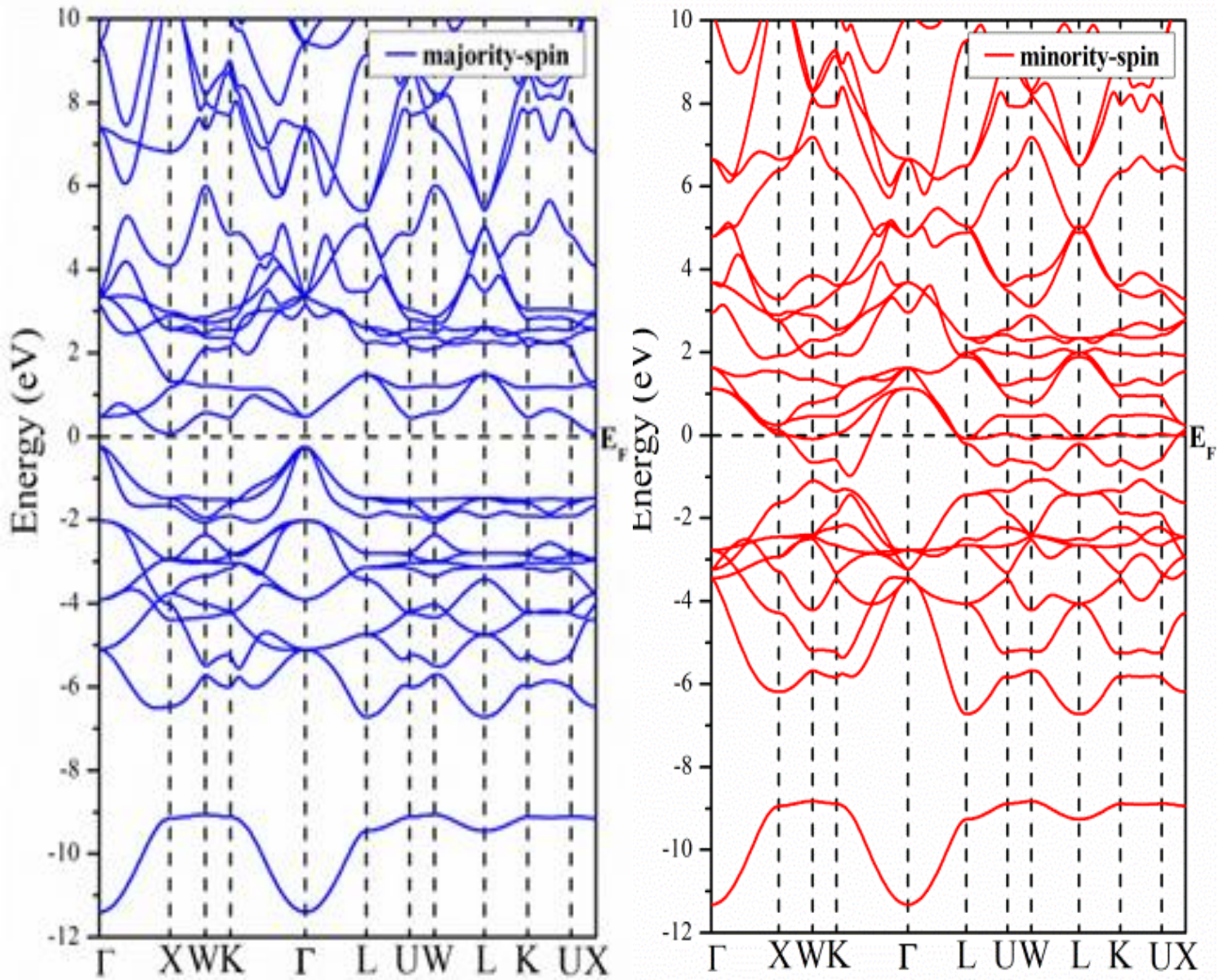


Figure IV.4: La structure de bande du V₂FeSi pour les spin majoritaires (up) les et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA+U

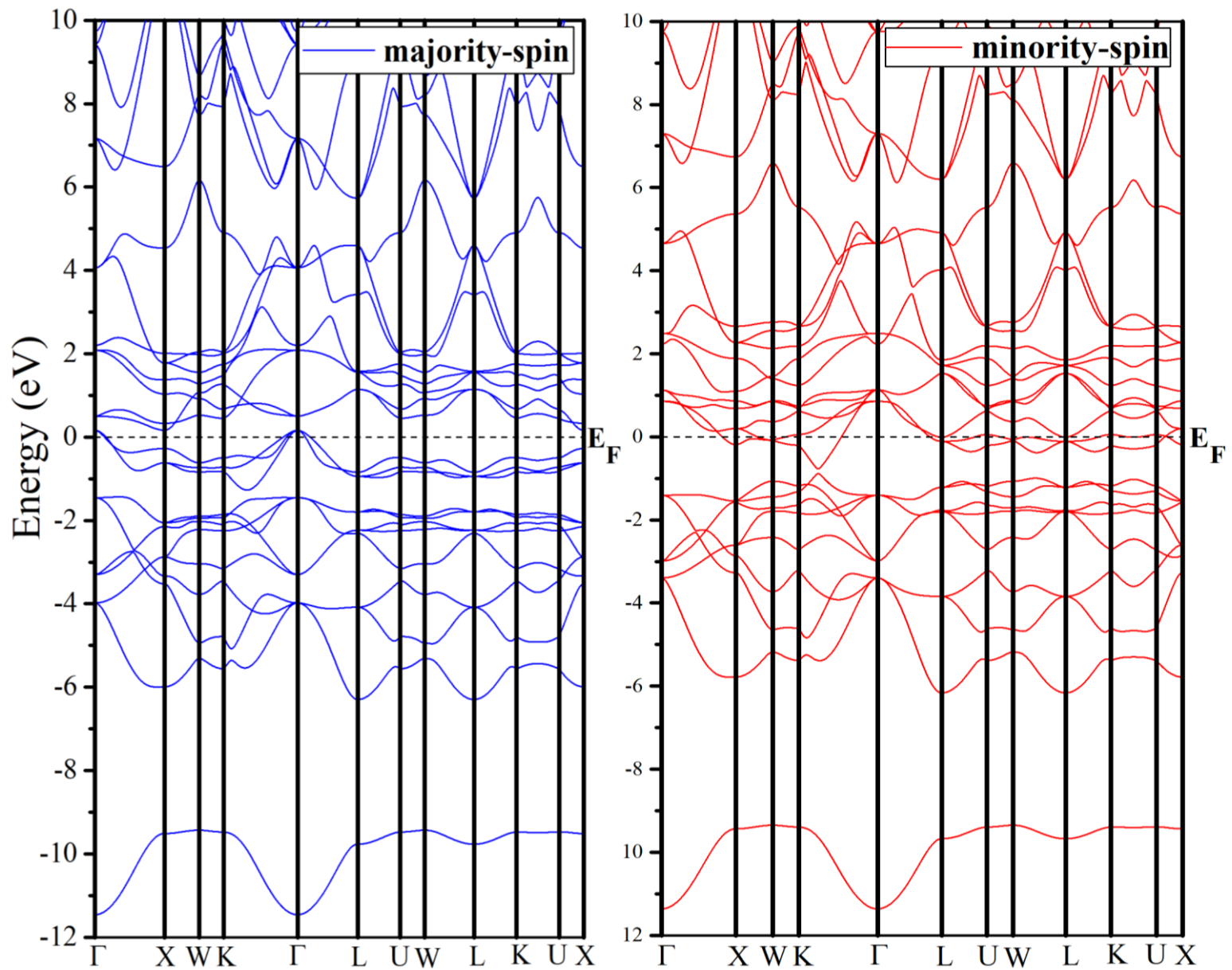


Figure IV.5: La structure de bande du V₂FeGe pour les spins majoritaires (up) les et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA

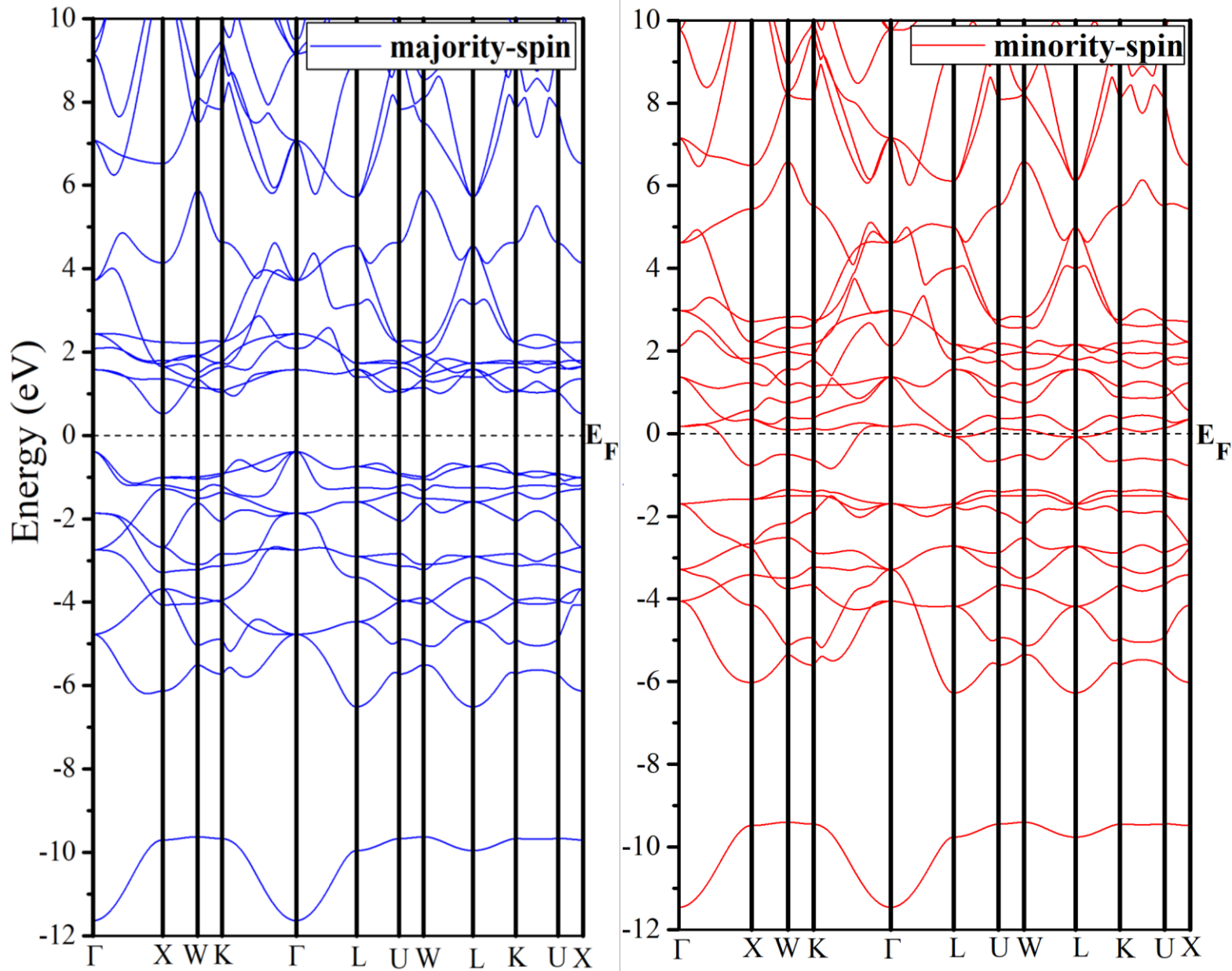


Figure IV.6: La structure de bande du V₂FeGe pour les spin majoritaires (up) les et les spins minoritaires (dn) obtenue par l'approximation GGA+U.

IV.4.2 La densité d'état

Les densités d'état (DOS) sont des courbes représentant le nombre d'état électronique de l'énergie. Pour la représentation des DOS, l'origine des énergies sera en général fixée au niveau de fermi qui sépare la bande de valence BV et la bande de conduction BC. Ces courbes sont très riches en information et permettent de visualiser facilement les bandes interdites si elles existent et les contributions de chaque atome à la densité d'état totale.

Dans les spins majoritaires et minoritaires, la densité d'état est dominée par une contribution majeure des orbitales (d) de V et des orbitales (d) de Fe par contre une petite contribution des orbitales (p) de Si et Ge. On constate que la densité d'état confirme que ces matériaux sont des demi- métaux

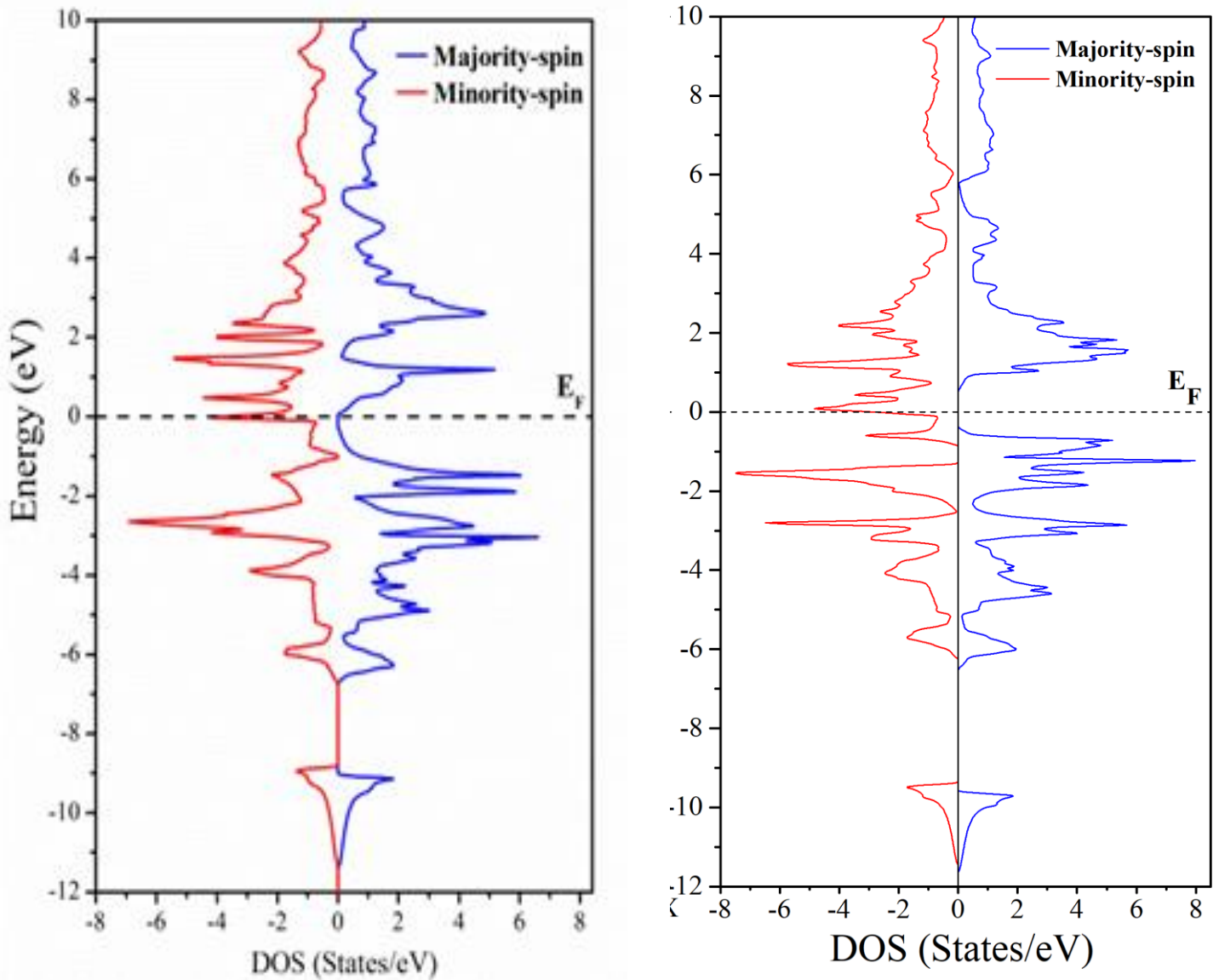


Figure IV.7: Densité d'état totale de V_2FeSi et V_2FeGe obtenue par l'approximation GGA+U

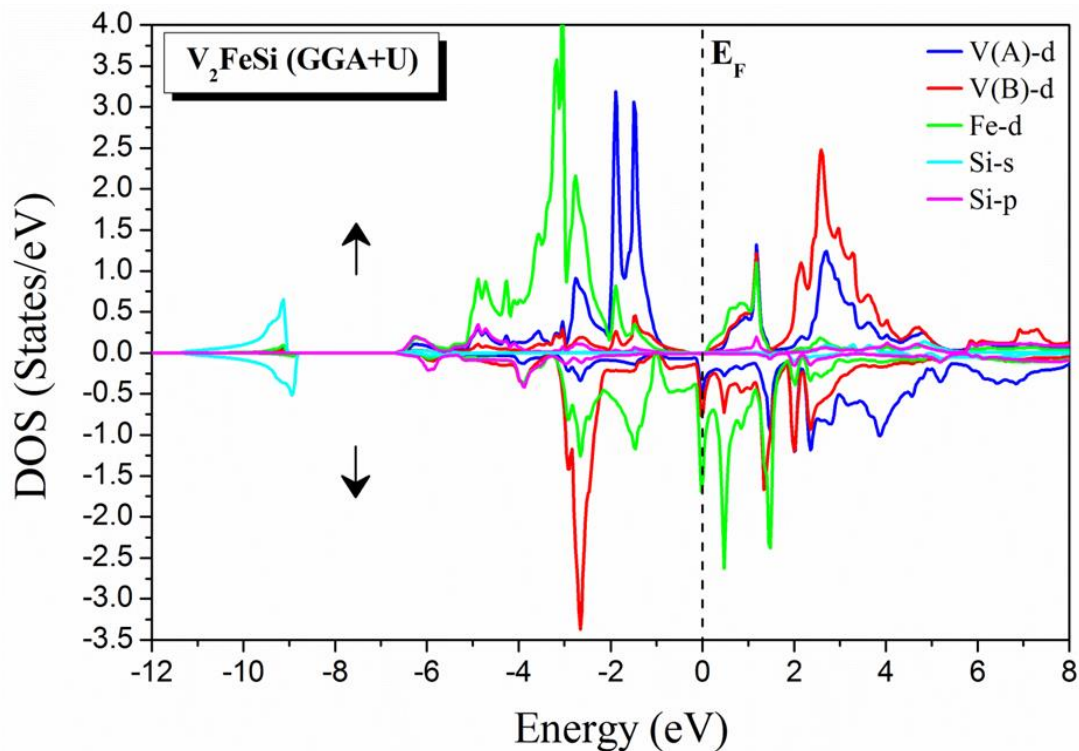


Figure IV.8: Densité d'état et partielle de V_2FeSi obtenue par l'approximation GGA +U

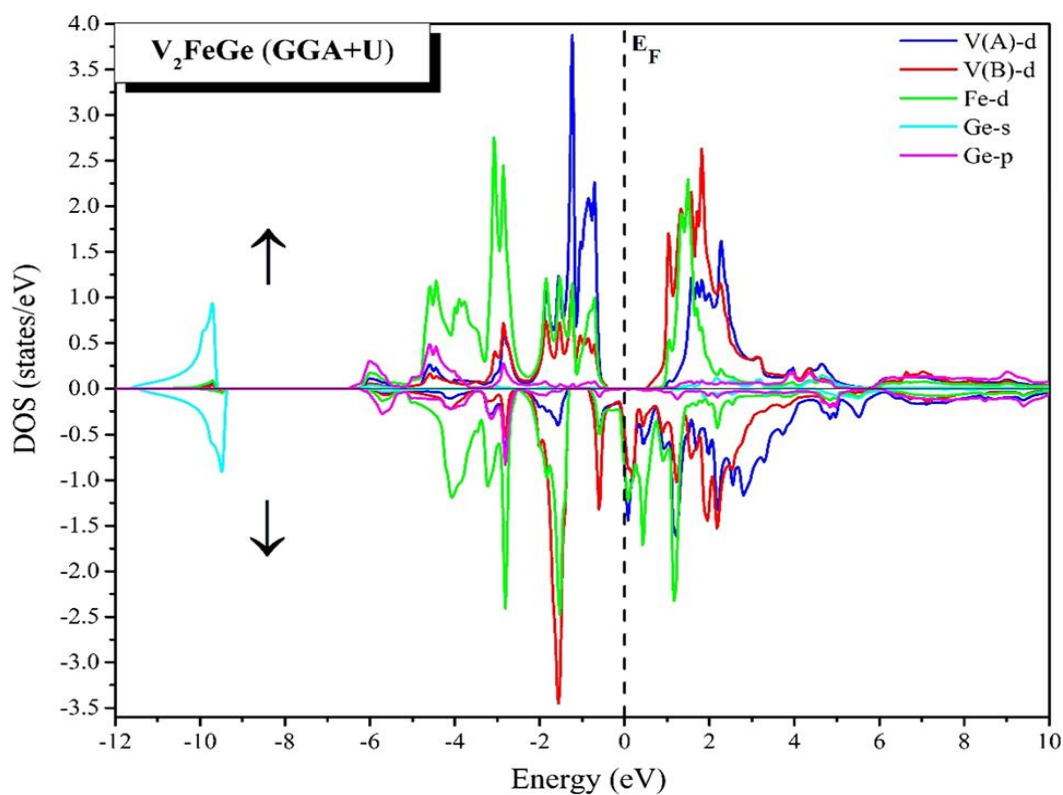


Figure IV.9: Densité d'état totale et partielle de V_2FeGe obtenue par l'approximation GGA+U

IV.5 Propriétés magnétiques :

Comme vous connaissez, le moment magnétique est un facteur très important lors d'une étude des propriétés magnétiques d'un matériau, car il nous informe sur le taux du champ magnétique que le matériau possède ou les éléments qu'ils le constituent, pour cela il est nécessaire d'étudier le comportement des moments magnétiques des spins dans les composés V_2Fe ($Z=Ge, Si$), donc nous avons listés les moments Magnétiques totaux et partiels calculés avec spin polarisé dans les sphères muffin-tin et dans Les sites interstitiels. Etd'après nos calcule le moment magnétique total du ternaire V_2FeSi et V_2FeGe en utilisant l'approximation GGA, GGA+U.

Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau IV.5. Pour cette approche, la partie majeure de ces moments magnétiques est fortement localisée dans le site d'élément (V) et Fe avec de faibles contributions de Si et Ge. Ceci est en conformité avec la participation de la densité d'état du V au niveau de fermis qui aussi dominante. Des propriétés intéressantes de ces matériaux résultent des interactions d'échange entre les électrons. Confirme une autre fois que les matériaux étudiés sont ferromagnétiques puisque on a trouvé que le moment magnétique de chacun est égal à un nombre entier.

Galanakis et al. ont montres que dans le cas des alliages Heusler demi métalliques, le moment magnétique total suit une relation bien définie dite règle de Slater.

Pauling $M_T = N_V - 2N$, où N_V , est le nombre total des électrons de valence, pour les composés contenant moins de 24 électrons tels que les alliages étudiés dans notre travail. Pour le composé V_2FeGe $N_V = 22$ et selon la structure de bande $N = 9$ donc la règle de Slater -Pauling devient $M_T = 22 - 18 = 4$. En conséquence les composées dans la configuration type X-A avec le prototype Hg_2CuTi ne peuvent pas obéir à cette règle.

| Composé | Calculus | | Moment magnetique (μB) | | | | |
|-----------------------------|----------|-----|-------------------------------|----------|----------|----------|-----------|
| | | | m^{V1} | m^{V2} | m^{Fe} | m^{Si} | m^{tot} |
| V_2FeSi | Nos | GGA | 1.19649 | -0.33317 | 0.89966 | -0.00045 | 1.99355 |
| | Calculs | | | | | | |

| | | | | | | | |
|--------------------------|---------------|-------|---------|----------|---------|----------|---------|
| | | GGA+U | 1.87491 | -1.58506 | 1.66359 | -0.03465 | 2.00382 |
| | Autre calculs | GGA | – | – | – | – | – |
| | | GGA+U | – | – | – | – | – |
| V₂FeGe | Nos calculs | GGA | 1.33 | -0.42 | 0.95 | -0.005 | 1.95 |
| | | GGA+U | 1.67 | -0.59 | 0.58 | -0.004 | 2.00 |
| | Autre calculs | GGA | 1.83 | -0.73 | 0.96 | -0.08 | 1.98 |
| | | GGA+U | – | – | – | – | – |

Table IV.4: tableau des valeurs des moments magnétiques.

IV.6 Les Propriétés thermoélectrique

Les matériaux thermoélectrique ont acquis une grande domination actuelle et ont eu un impact considérable sur la capacité de relever les défis liés aux stress énergétiques croissants .Ces matériaux sont également considéré comme les facteurs de source renouvelables prometteuses car ils sont capable de convertir la chaleur perdue en énergie électrique .La conversion de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement facteur de mérite (ZT) ,décrite

par un paramètre S représente le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, T c'est la température et k la conductivité thermique.

Jusqu'à présent, de nombreux alliages Heusler ont été utilisés comme matériaux thermoélectriques et démontré des performances thermoélectriques.

IV.7.2. Coefficients thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres : Le coefficient Seebeck (V/K) -La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) -La conductivité thermique (W/m.K) Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs. Un gradient de température (dT) appliqué aux extrémités d'un barreau conducteur (Figure.IV.17) engendre spontanément une différence de potentiel (dV) proportionnelle à la différence de température. La constante de proportionnalité S constitue le coefficient Seebeck. Dans le cas de l'effet Peltier, la quantité de chaleur absorbée (Q) ou générée est proportionnelle au courant électrique (I). La constante de proportionnalité est le coefficient

L'effet Seebeck :

En 1821, le physicien allemand Thomas Seebeck remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température. Il attribua le phénomène à l'apparition d'un champ magnétique et crut ainsi trouver une explication au champ magnétique terrestre [25]. Plus tard, on expliquera le phénomène par l'apparition d'une différence de potentiel à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température (Figure.IV.16). Un matériau thermoélectrique va donc permettre de transformer directement la chaleur en électricité. L'utilisation la plus connue de cet effet est la mesure de la température à l'aide d'un thermocouple. Figure.IV.16 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

La conductivité électrique

La conductivité électrique ou caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique.

La conductivité électrique est l'inverse de la résistivité. La conductivité d'un matériau homogène est égale à la conductance d'un conducteur cylindrique constitué de ce matériau, divisée par sa section, et multipliée par sa longueur.

Parmi les meilleurs conducteurs d'électricité, il y a :

- les métaux (comme l'argent, le cuivre, l'or, le mercure ou l'aluminium) pour lesquels les porteurs de charge sont les « électrons libres » ;
- les solutions d'électrolytes (ayant des ions en solution). Pour ces dernières, la valeur de la conductivité dépend de la nature des ions présents dans la solution et de leurs concentrations. La conductivité d'une solution peut être mesurée à l'aide d'un conductimètre.

Certains matériaux, comme les semi-conducteurs, ont une conductivité qui dépend d'autres conditions physiques, comme la température ou l'exposition à la lumière, etc. Ces propriétés sont de plus en plus mises à profit pour réaliser des capteurs.

La conductivité thermique

La conductivité thermique (λ) est une caractéristique propre à chaque matériau. Elle indique la quantité de chaleur qui se propage par conduction thermique

La conductivité thermique s'exprime en **W/mK**. Plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau est conducteur de chaleur. Plus elle est faible, plus le produit est isolant. Ce coefficient n'est valable que pour les matériaux homogènes. Il n'a pas de sens pour les matériaux hétérogènes au travers desquels la chaleur se propage en même temps par conduction, convection et rayonnement. Le coefficient de conductivité thermique λ d'un matériau varie en fonction de la température et de l'humidité de celui-ci.

Le facteur de mérite

Pour déterminer l'efficacité des thermocouples et des générateurs thermoélectriques. Dans les formules correspondantes, le facteur de mérite apparaît sous le nom de ZT.

La valeur ZT est un indice sans dimension. Elle croît avec le carré du coefficient Seebeck, avec la température moyenne absolue de fonctionnement et la conductivité électrique. Elle diminue avec la conductivité thermique spécifique. Tous les facteurs dépendent de la température. Cela complique le calcul de la valeur ZT .

Le BoltzTraP basé sur la théorie quasi-classique de Boltzmann [18] a été utilisé pour calculer les propriétés thermoélectriques ; le but est d'étudier les paramètres de transport.

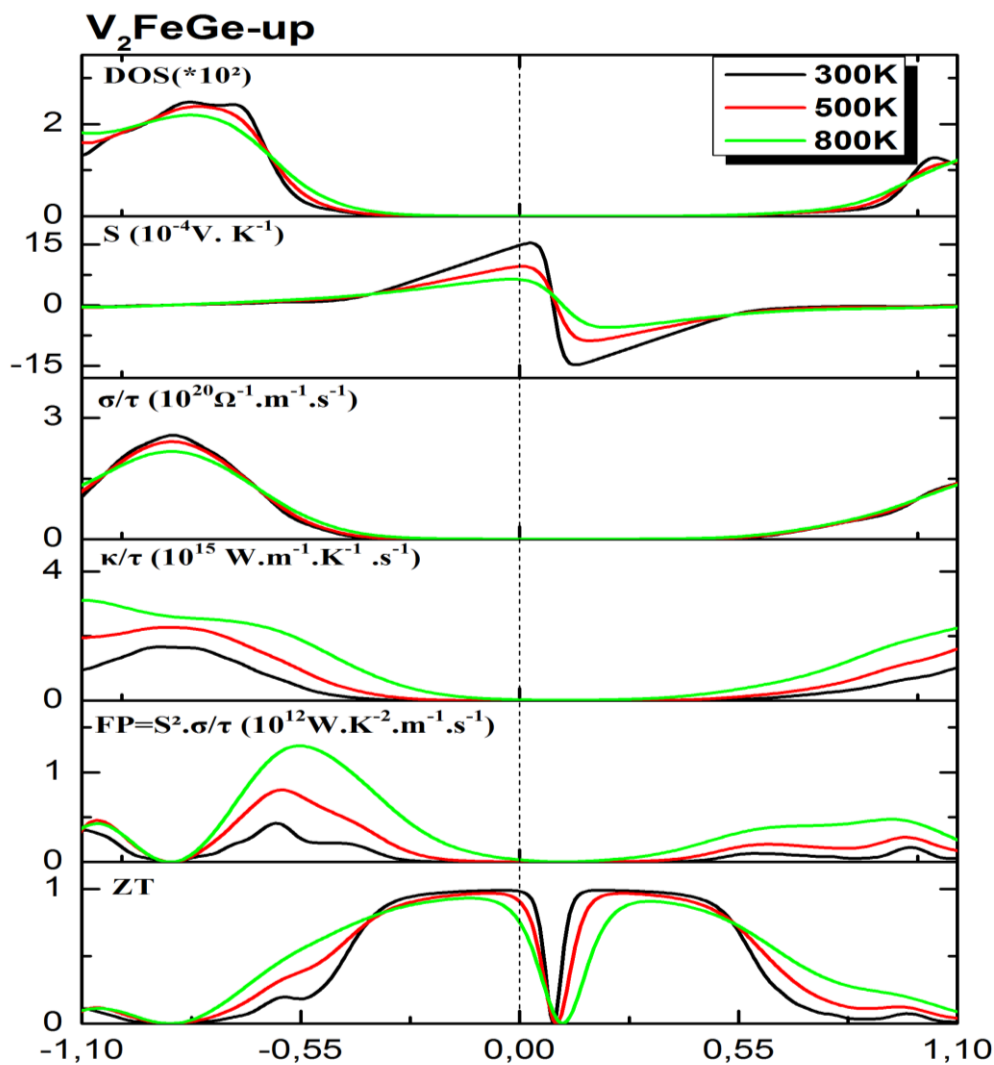


Figure IV.10: Propriétés de transport thermoélectrique du V_2FeGe en fonction de trois températures, coefficient Seebeck (S); conductivité électrique (σ/τ); Conductivité thermique

($\kappa e/\tau$); et Facteur de mérite thermoélectrique (ZT) pour les spinsmajoritaires.

À partir de cette figure, le composé présente un grand S dans une porteuse de type n à 300 K qui diminue avec la température élevée, ce qui conduit à une relation inverse entre n et S. L'augmentation de S commence à partir de 0,4 dans la plage de dopage de type p. Nous notons également que la conductivité électrique est élevée dans la gamme de dopage de type p toujours à basse température ; ceci indique que la mobilité augmente en réduisant la conductivité électrique. C'est l'inverse pour la conductivité thermique (κ/τ); ce paramètre est proportionnel à la température dans la plage négative de produits chimiques potentiel, le maximum est localisé dans la région de type p $\sim 0,4-0,3$ (800K). Le facteur de puissance (FP) du composé augmente avec l'augmentation de la température, le maximum est situé dans la gamme de type p. La figure du mérite est lié au facteur de puissance et utilisé pour évaluer l'efficacité du matériau thermoélectrique, nous remarquons que le maximum de ce paramètre est situé à 0,93 à 300 K ; cette valeur est attribuée au coefficient Seebeck élevé. La DOS en fonction de la température révèle que le comportement semi-métallique est conservé jusqu'à 800 K. Tous ces résultats nous amènés à remarquer que notre enquête le composé est un matériau ferromagnétique semi-métallique (HMF) et ce comportement est conservé à haute température.

Références bibliographique

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, G. K. H. Madsen, personal communication(2017).
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)
- [3] F.N. Gharbi, I.E. Rabah, M. Rabah, H. Rached, D Rached, N. Benkhattou, F. Boukabrine, *SPIN* 10(1),2050002 (2020)
- [4] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30, 244 (1944).
- [5] M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G.Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, *J. MagnetismMagnetic Materials* 393, 165–174 (2015)
- [6] X.J. Zhang, Z.H. Liu, Y.J. Zhang, H.Y. Liu, G.D. Liu, Y.T. Cui, X.Q. *Intermetallics* 73, 26 (2016)
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, GeorgKH. Madsen, Laurence D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152,074101 (2020)
- [8] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*77, 3865 (1996)
- [9] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244(1947)
- [11] M. Born, K. Huang, *Am. J. Phys.* 23, 474 (1955)
- [12] W. Voigt, *Handbook of Crystal Physics* (Taubner,Leipzig, 1928)
- [13] Du. Xingzhe, Yajiu Zhang, Zhuhong Liu, Wu. Zhigang,Xu. Shifeng, Xingqiao Ma, *J. Mag. Mag. Mater.* 517,167379 (2021)
- [14] Farida Bouras, Ali Bentouaf, *Int. J. Quantum Chem.*120, e26413 (2020)
- [15] Ali Bentouaf, Rezki Mebsout, BrahimAïssa. *J. AlloysCompd.* 771, 1062–1071(2019)
- [16] Ali Bentouaf, Fouad H. Hassan, Ali H. Reshak, BrahimAïssa, *J. Electron. Materials*
- [17] Wahyu Setyawan, Romain M. Gaume, Stephanie Lam,Robert S. Feigelson, Stefano Curtarolo, *ACS Comb. Sci.*13, 382 (2011)
- [18] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *BoltzTraP. Comput. Phys.Commun.* 175, 67 (2006)

CONCLUSION

-

CONCLUSION GENERALE

Dans ce présent manuscrit, on avait pour but l'étude des propriétés physiques des composés Heusler de type X_2YZ précisément V_2FeZ ($Z=Si, Ge$)

Cette étude portant sur le calcul des propriétés structurales, électroniques, élastiques et magnétiques, thermoélectriques de les Heusler a été largement évaluée et discutée.

Les calculs de ces propriétés sont effectués par la méthode de **FP-LAPW()** dans le cadre de la fonctionnelle de la (DFT) suivant les approximations GGA-GGA+U, mis en application dans le code WIEN2K.

Nous avons tout d'abord commencé par le calcul des propriétés structurales de ce composé full Heusler dans la phase $L2_1$ et X-A pour le cas ferromagnétique et non magnétique. A partir de ce calcul nous avons évalué le paramètre de réseau, le module de compressibilité et leur dérivée ainsi que l'énergie minimale en utilisant les approximations GGA, GGA+U. Dans le calcul de l'énergie totale de ces composés en fonction du volume en utilisant les deux approximations, les résultats ont montré clairement que la valeur de l'énergie la plus minimale est apparue dans la phase X-A ferromagnétique c'est la plus stable pour les deux matériaux.

Ensuite, Nous avons constaté que Les propriétés élastiques calculées montrent une satisfaction aux critères de stabilité et les modules élastiques indiquent que les composés étudiés sont des matériaux ductiles et anisotropes.

Nous avons aussi entamé l'étude des propriétés électroniques afin déterminer la nature exacte de ces composés. D'après la bande de spins majoritaires et minoritaires calculé par l'approximation GGA+U, nous avons conclu que les V_2FeSi , V_2FeGe possède un caractère demi- métallique.

D'après l'évaluation de la densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) du composé V_2FeSi , V_2FeGe , nous avons remarqué que la densité d'état est dominée par une contribution majeure des orbitales (d) du vanadium.

Puisque ces Heusler sont considérés comme des matériaux ferromagnétiques, il a été faisable d'étudier les propriétés magnétiques. Encore une fois, nous avons remarqué que l'élément Vanadium possède une contribution majoritaire dû aux moments magnétiques qui est fortement localisée dans ses orbitales d. On a déduit aussi que le moment magnétique

totale est entier de chacun V_2FeSi , V_2FeGe qui confirme une autre fois que ces matériaux se cristallise dans la phase ferromagnétique.

Enfin, les propriétés thermoélectriques ont été largement étudiées et discutées au cours du dernier chapitre.

الملخص

قمنا بفحص الخصائص الهيكلية الميكانيكية الإلكترونية والمغناطيسية والكهر وحرارية للمركبين V_2FeSi , V_2FeGe القائمة على الفاناديوم عبر الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانيات الكامل طريقة (FP-LAPW). تكشف حالات التوازن المحسوبة للخصائص أن المركب تفضل تكوين نوع XA مع حالة مغناطيسية حديدية. بسبب العلاقات القوية بين الإلكترون، نحن استخدمنا $GGA + U$ لتحسين الخصائص الإلكترونية المغناطيسية. يُظهر الحساب سلوكاً نصف معدني مع عزم مغناطيسي عددي. تظهر الخصائص المرنة المحسوبة أن المركب استوفى معايير الاستقرار و أشارت المعاملات المرنة إلى. أخيراً، تم حساب الاستجابات الكهر وحرارية لاستكشاف إمكانيات هذا المركب وتم تحليلهما ومناقشة النتائج بالتفصيل

Résumé


Nous avons étudié les propriétés structurales, mécaniques, magnéto-électroniques et thermoélectriques propriétés de l'alliage Heusler à base de vanadium V_2FeSi et V_2FeGe via l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW). Les états fondamentaux d'équilibre calculés des propriétés révèlent que le composé privilégier la configuration de type XA avec un état ferromagnétique. En raison des fortes corrélations d'électrons d, nous avons utilisé l'approche $GGA+U$ pour améliorer les propriétés magnéto-électroniques. le calcul montre un comportement semi-métallique avec un moment magnétique entier et une grande bande interdite en spin majoritaires. Les propriétés élastiques calculées montrent que la satisfaction aux critères de stabilité tels que modules élastiques indiquant que les composés étudiés sont des matériaux ductile et anisotrope. Pour terminer, les réponses thermoélectriques ont été calculées pour explorer le potentiel de ce composé et les résultats sont discutés en détails .

Abstract.

Herein, we have investigated the structural, mechanical, magneto-electronic and thermoelectric properties of Vanadium-based Heusler alloy V_2FeSi V_2FeGe via the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The calculated equilibrium ground states of properties reveal that the compounds favor the XA-type configuration with a ferromagnetic state. Due to the strong d-electron correlations, we have used the $GGA+U$ approach to improve the magneto-electronic properties. The magneto-electronic calculation shows a half-metallic behavior with an integer magnetic moment and large band gap in majority spin channel. The calculated elastic properties show that the compound satisfied the criteria stability and the elastic moduli indicated that the studied compound was ductile and anisotropic materials. Finally, the thermoelectric responses were computed to explore the potential of this compound and their analysis results are discussed in details.



The half metallic behavior at high temperature of highly spin-polarized V-based Heusler alloy: DFT calculations

A. Belasri^{1,a}, D. Rached^{1,b}, H. Rached^{1,2,c} , I. Bourachid^{1,d}, Y. Guermit^{1,e}, and M. Caid^{1,3,f}

¹ Laboratoire des Matériaux Magnétiques, Faculté des Sciences exactes, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès, Sidi Bel-Abbès 22000, Algeria

² Department of Physics, Faculty of Exact Sciences and Informatics, Hassiba Ben Bouali University of Chlef, Chlef, Algeria

³ Department of Exact Sciences, Higher Teacher Training School of Bou Saada, 28001 Bou Saada, Algeria

Received 1 January 2021 / Accepted 15 May 2021

© The Author(s), under exclusive licence to EDP Sciences, SIF and Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2021

Abstract. Herein, we have investigated the structural, mechanical, magneto-electronic and thermoelectric properties of Vanadium-based Heusler alloy V_2FeGe via the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. The calculated equilibrium ground states of properties reveal that the compound favor the XA-type configuration with a ferromagnetic state. Due to the strong d -electron correlations, we have used the GGA+U approach to improve the magneto-electronic properties. The magneto-electronic calculation shows a half-metallic behavior with an integer magnetic moment and large band gap in majority spin channel. The calculated elastic properties show that the compound satisfied the criteria stability and the elastic moduli indicated that the studied compound was ductile and anisotropic material. Finally, the thermoelectric responses were computed to explore the potential of this compound and their analysis results are discussed in detail.

1 Introduction

The study of Heusler alloys (HA) has taken an exponential growth over the last years due to their remarkable magneto-electronic properties. We can note that the discovery of the different structural phases of (HA) according to Wyckoff positions is mainly due to the large number of researches on these materials [1–17]. This discovery allows to predict the properties of these materials, such as half-metallic behavior with a 100 % spin polarization SP(%) which could lead to use them as spin injectors for magnetic random access memories and other spin-dependent devices [18]. These alloys are strongly studied in ten last years due also to their high Curie temperatures and highly adjustable magneto-electronic properties which are an important ingredient for spintronic applications at high temperature [19–23].

The Vanadium-based full-Heusler alloys are one of the Heusler families which are recently predicted to be half-metallic ferromagnets (HMF_s) [24–30]. Xingzhe Du et al. have reported that the XA-type V_2YZ (with $Y =$

Cr, Mn and Fe; $Z =$ Ga, Ge and As), V_2CoGa , V_2CoGe and V_2NiGa alloys exhibit half-metallic property [24].

In this respect and based on the study of Xingzhe Du et al. [24], our objective is to expand the study of the properties by choosing Vanadium-based full-Heusler alloys. In this work, we will examine the different properties of V_2FeGe compound in the XA and L_{21} -type structures. The configuration of these structures is made according to the electro-positivity of these elements X and Y. If X is less electropositive than Y, the compound crystallizes into L_{21} type (Fm-3m, N° 225) with Cu_2MnAl as prototype [31]. By contrast, if X is more electropositive than Y, the compound crystallizes into the XA-type configuration (F-43m, N° 216) [32]. This work was done using the first-principles techniques to determine their potential applications.

2 Calculation methodology

The physical properties of Vanadium-based Heusler alloy V_2FeGe were studied through the FP-LAPW method as implemented in WIEN2k package [33] and within the framework of density-functional theory (DFT) [34]. We have adopted the generalized gradient approximation (GGA) in the scheme of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [35] to examine the structural properties of the studied compound, while the effective

^a e-mail: amina.belasri@yahoo.fr

^b e-mail: rachdj@yahoo.fr

^c e-mail: habib_rached@yahoo.fr (corresponding author)

^d e-mail: imadbouachid95@gmail.com

^e e-mail: gyoucef75@gmail.com

^f e-mail: caidmessa@yahoo.fr

Hubbard parameter U_{eff} was added to the exchange correlation term in the GGA approach to better study the magneto-electronic properties.

The muffin-tin sphere radii (R_{MT}) for V, and Ge atoms are considered about 2.27 Bohr and about 2.39 Bohr for Fe atom. We have defined $U_{\text{eff}} = 2.5$ eV for 3d-V and 4.5 eV for 3d-Fe [36]. The elastic properties of the $V_2\text{FeGe}$ compound were carried out by IRelast package as implemented in WIEN2k package [37]. The value of the plane wave cut-off parameter has been taken as $R_{MT} \times K_{max} = 8.5$ to assure the expansion of wave functions in the interstitial zone, where R_{MT} is the smallest muffin-tin sphere radius and K_{max} is the maximum modulus of the reciprocal lattice vector in the first Brillouin zone (BZ). The parameters G_{max} and l_{max} (angular momentum vector) are taken as 12 and 10, respectively. We have used $14 \times 14 \times 14$ as k -mesh grid inside the irreducible first Brillouin zone (IBZ). Finally, to ensure an excellent convergence of the total energy; we considered the convergence tolerance less than 10^{-5} Ry.

3 Results and discussion

Herein, we report on the structural, mechanical, magneto-electronic and thermoelectric properties of the Vanadium-based Heusler alloy $V_2\text{FeGe}$ in the objective to explore its potential application in high technology fields.

3.1 Ground-states properties and stabilities

As previously described, $V_2\text{FeGe}$ compound crystallizes in a cubic $L2_1$ -type and XA-type configurations. In our case, we examined the geometry optimizations of the studied compound into the two mentioned structures within the ferromagnetic (FM) and non-magnetic (NM) phases (Fig. 1). The Fig. 1 shows the energy-volume curves obtained as a result of fitting by the empirical Murnaghan's equation of state (EOS) [38]:

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

As seen in Fig. 1, the compound in the XA-type configuration and the ferromagnetic phase is the most stable. The structural parameters of our compound in different phases are listed in Table 1. There are no experimental data to compare the obtained results, by contrast we notice that there is only one parameter to compare our results. The work of Du et al. [24] confirms our structural stability calculation, a small deviation of our lattice parameter is probably due to different method and the chosen data for the calculation. The comparison of the structural parameters of each configuration

shows that they are related to the atomic positions and the interatomic distances.

To evaluate the thermodynamic stability of our compound and to study the possibility of synthesizing experimentally, we have calculated the formation energy E_f which is given by [16]:

$$E_f = E_{Tot}^{V_2\text{FeGe}} - (2E_{Bulk}^V + E_{Bulk}^{Fe} + E_{Bulk}^{Ge}), \quad (2)$$

where $E_{Tot}^{V_2\text{FeGe}}$ is the total energy, E_{Bulk}^V , E_{Bulk}^{Fe} and E_{Bulk}^{Ge} are the total energies of the bulk phases of V, Fe and Ge elements, respectively. The obtained value of E_f is - 1.768 Ry, the formation energy is negative which implies that this compound is thermodynamically stable and could be synthesized experimentally.

3.2 Mechanical properties

Calculation of the elastic constants is the most important step to know the mechanical properties. It is well recognized that the elastic constants provide an information about the mechanical stability of structure, Debye temperature, anisotropic character of binding and Poisson's ratio. We have calculated the three elastic constants of $V_2\text{FeGe}$ at equilibrium lattice constant using the Jamal et al. [37] package based on computing the total energy as a function of the strains, although

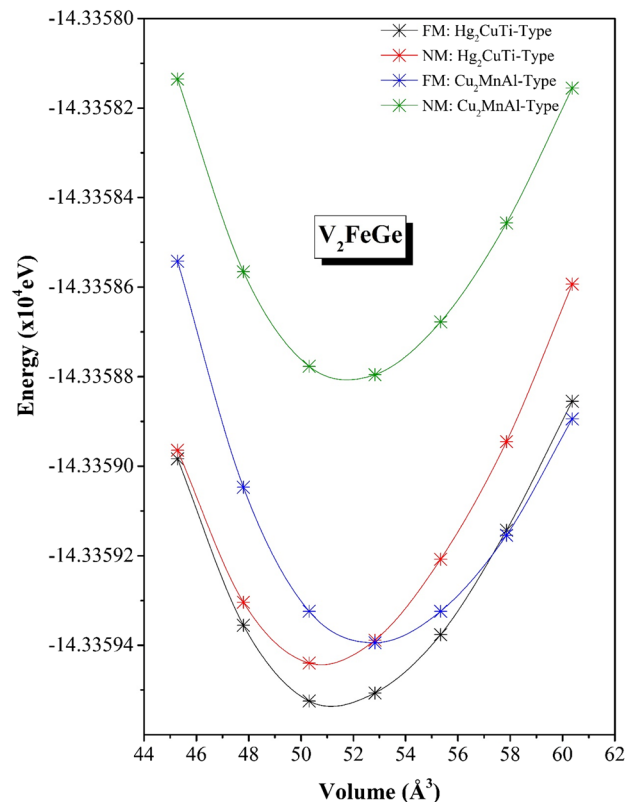


Fig. 1 Calculated total energy as function of the volume for both types of $V_2\text{FeGe}$ HA compound in the two phases Ferromagnetic (FM) and Non-Magnetic (NM)

Table 1 Lattice constant $a(\text{\AA})$, bulk modulus B_0 (in GPa), and first-pressure derivative of bulk modulus B_0' of $V_2\text{FeGe}$ HA compound

| Compound | Type structure | | Calculations | $a(\text{\AA})$ | B (GPa) | B' |
|------------------|----------------------------|-----------|--------------|-------------------|---------|-------|
| $V_2\text{FeGe}$ | L2₁-Type | FM | This work | 5.955 | 190.524 | 4.691 |
| | | | Experiment | – | – | – |
| | | | Other works | – | – | – |
| | | NM | This work | 5.922 | 198.495 | 4.414 |
| | | | Experiment | – | – | – |
| | | | Other works | – | – | – |
| | XA-Type | FM | This work | 5.901 | 190.085 | 4.991 |
| | | | Experiment | – | – | – |
| | | | Other works | 5.86 ^a | – | – |
| | | NM | This work | 5.879 | 205.212 | 4.499 |
| | | | Experiment | – | – | – |
| | | | Other works | – | – | – |

^a [11]

Table 2 The Calculated elastic constants (C_{ij} in GPa), shear modulus, Young’s modulus and bulk modulus (G, E and B in GPa), Poisson’s ratio (ν), and anisotropic factor (A) of $V_2\text{FeGe}$ HA compound

| Compound | C_{11} | C_{12} | C_{44} | B | G | E | ν | A | θ_D |
|------------------|----------|----------|----------|--------|-------|--------|-------|------|------------|
| $V_2\text{FeGe}$ | 229.05 | 165.51 | 95.16 | 186.69 | 69.80 | 186.20 | 0.333 | 2.99 | 410 |

maintaining strains that break the symmetry [39]. For cubic system, the elastic constants are reduced only to three constants C_{11} , C_{12} and C_{44} for which are needed three distortions in volume-conserving to estimate them. In addition, the mechanical stability conditions for the cubic structure named as Born–Huang criteria are expressed as [40]:

$$\begin{cases} C_{11} > 0 \\ C_{44} > 0 \\ C_{11} > C_{12} \\ C_{11} + 2C_{12} > 0 \end{cases} \quad (3)$$

The calculated elastic constants of $V_2\text{FeGe}$ compound are listed in Table 2, as well as the bulk modulus (B), shear modulus (G), Young’s modulus (E), Poisson’s ratio (ν), Zener’s anisotropy factor (A) which all are deduced from the formulas proposed by Voigt–Reuss–Hill approximations [41–43]. From Table 2, the C_{ij} values satisfy the criteria stability, we notice also that the C_{ij} values of the compound indicate a strong linear compressibility along the x-axis under uniaxial pressure with a large shear stress resistance along the z-axis in the (100) plane, and the shear stress has a large deformation resistances to along $[1\bar{1}0]$ direction in the (110) plane. In the same Table 2, the bulk and Young’s modulus are higher compared to shear modulus is due to strong resist deformation capacity of the compound conversely to capacity of the resist shear deformation. According to the high Poisson’s ratio value ($\nu > 0.25$), the compound shows a better plasticity. The difference between C_{12} and C_{44} can indicate the ductility and the brittleness polycrystalline material; therefore, C_{12} – C_{44} value

is positive which reflects that the compound is a ductile material. Finally, the calculated anisotropy factor A is greater than 1; therefore, the compound is completely anisotropic material.

3.3 Magneto-electronic properties

The electronic properties are important to know the optoelectronic behavior of the materials and their use in the technological fields; in this context, we have calculated the band structure by considering the polarized spin effect within the generalized gradient approximation (GGA) and due to the strong d -electron correlations, we used also GGA+U to improve these properties. The calculated band structures are displayed in Fig. 2a, b. From the Fig. 2a, the compound has a semi-metallic behavior in majority spin channel due to the slight overlap of the valence bands at (Γ) symmetry point, while with the use of the parameter U_{eff} of the $3d$ elements the compound becomes clearly semiconductor in the same spin channel; this is due to the mutual interaction of electron in this compound. It is obvious from Fig. 2b that the studied material has an half-metallic (HM) behavior, the majority-spin channel of which has an indirect bandgap where the valence band maxima lies at (Γ) symmetry point and the conduction band minima lies at (X) symmetry point with a bandgap of 0.99 eV and a HM gap about 0.31 eV; by contrast, in the opposite spin channel, the bands crosses the Fermi level which indicates a metallic behavior. We also notice in comparison with Fig. 2a showing the band structure with $U_{\text{eff}} = 0$ eV that the effect of the effective Hubbard parameter U_{eff} has a consider-

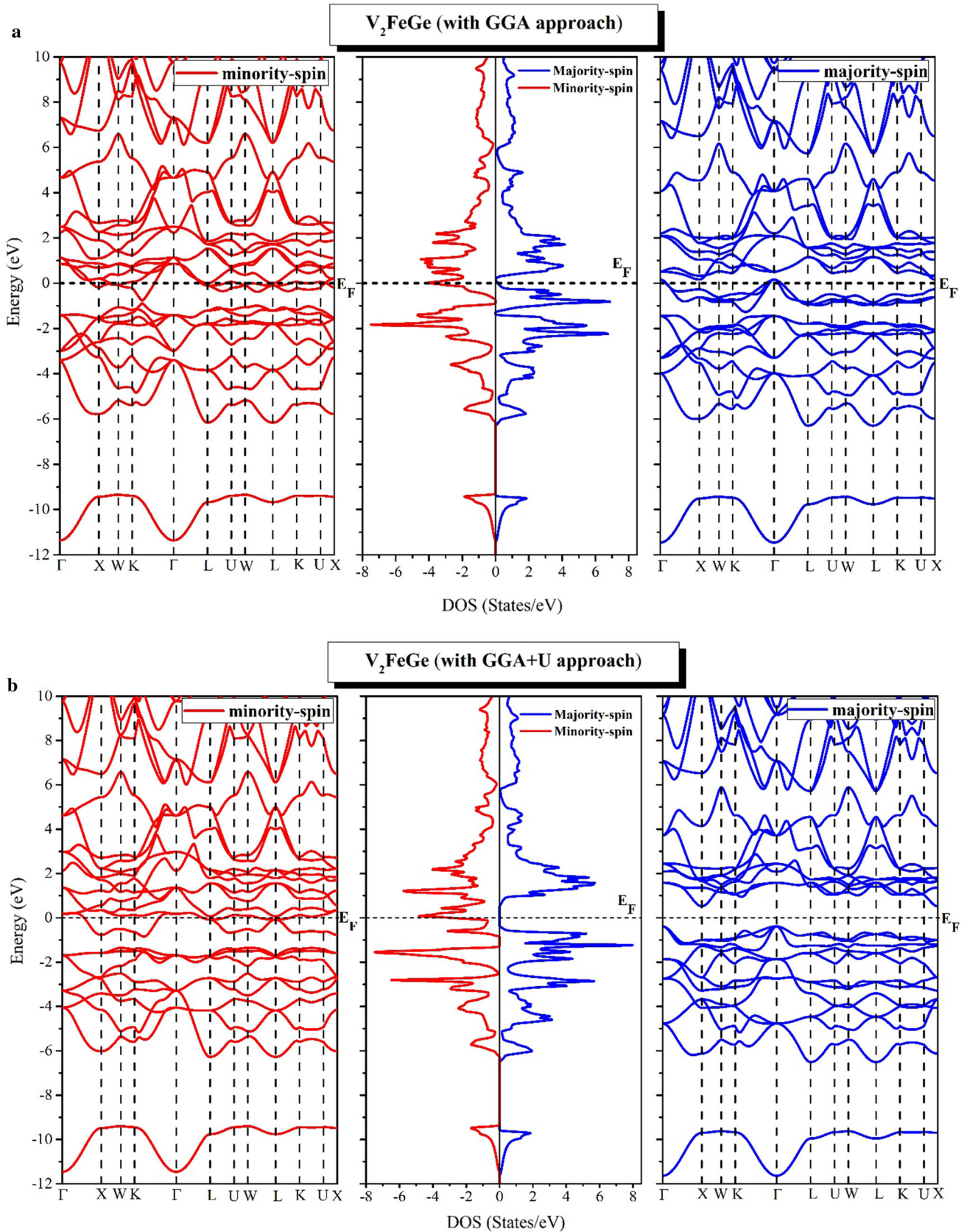


Fig. 2 a Band structure of majority and minority spin for V_2FeGe HA compound using GGA. b Band structure of majority and minority spin for V_2FeGe HA compound using GGA+U

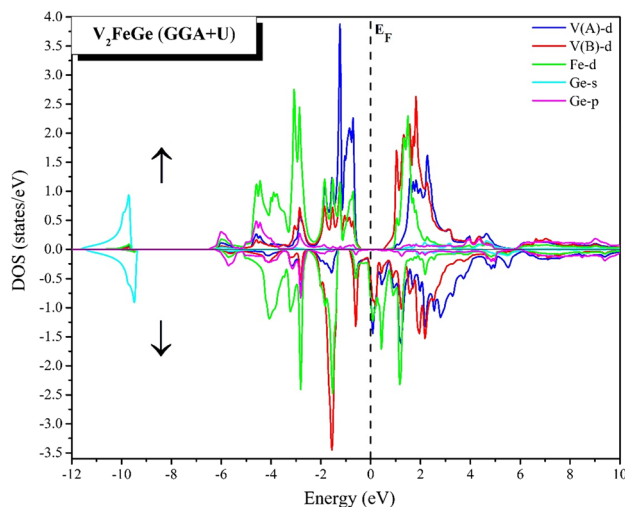


Fig. 3 Partial densities of states (PDOS) of V_2FeGe HA compound (majority and minority spin) using GGA+U approximations

able influence on the gap and the energy bands; this by the remoteness of the valence bands of the Fermi energy indicates that the material is a semiconductor of n-type. The total density and partial density of states of V_2FeGe compound are obtained using GGA+U and represented in Fig. 3. From this Figure, it can be seen that the spin polarization SP(%) at Fermi level (E_F) exhibits a 100% spin polarization. We notice that close around to the Fermi level, the $3d$ of V and Fe atoms are dominant whether in the filled and unfilled bands; hence, the correlation effect of $3d$ is responsible to the apparition of the bandgap. A strong hybridization effect is noticed between p -Ge and d -Fe states between -6 and -5 eV. The total and partial magnetic moments of V_2FeGe are listed in Table 3 and compared with those X. Du et al. [24]. From Table 3, we remark that our results found by the GGA + U approximation are very close to those of Du et al. [24]; the integer value of our magnetic moment confirms that the compound is a half metallic material. It is known that the Slater–Pauling rule of half-metal is $M_t = N_V - 2N$, where N is the number of valence electrons that fully fill in the semiconducting band of half-metals and N_V the number of valence electrons of material. N can be determined by taking into account hybridization between X and Y atoms that within octahedral symmetry and without forgetting the three atom. For the compound V_2FeGe $N_V = 22$ and according to the band structure $N = 9$, therefore the Slater–Pauling rule of V_2FeGe becomes $M_t = 22 - 18 > 2$; accordingly, the compound in the XA-type configuration with Hg_2CuTi prototype does not obey the Slater–Pauling rule.

3.4 Thermoelectric properties

The BoltzTraP package based on the Boltzmann’s quasi-classical theory [44] was used to calculate the thermoelectric properties; the goal is to investigate

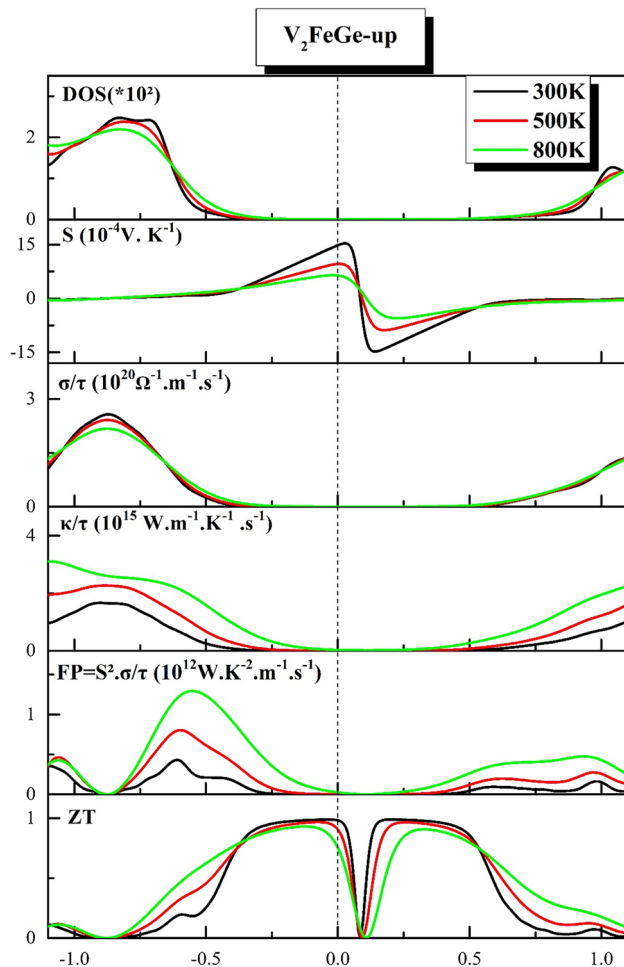
the transport parameters such as the Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the figure of merit (ZT) in the spin-up channel for three constant temperatures 300, 500 and 800 K, the results are shown in Fig. 4. From this figure, the compound exhibits a large S in n-type carrier at 300 K which decreases with high temperature, that leads to an inverse relationship between n and S . The increasing of S starts from 0.4 in p-type doping range. We notice also that the electrical conductivity is high in the p-type doping range always at low temperature; this indicates that the mobility increases by reducing the electrical conductivity. It is the opposite for the thermal conductivity (κ/τ); this parameter is proportional to the temperature in negative range of chemical potential, the maximum is localized in p-type region ~ 0.4 -0.3 (800 K). The power factor (FP) of the compound increases with increasing temperature, the maximum is located in p-type range. The figure of merit is related to the power factor and used to evaluate the efficiency of thermoelectric material, we notice that the maximum of this parameter is located 0.93 at 300 K; this value is attributed to the high Seebeck coefficient. The DOS as a function of temperature reveals that the half-metallic behavior is conserved up to 800 K. All these findings led us to notice that our investigated compound is half-metallic ferromagnetic (HMF) material and this behavior is conserved at high temperature. Therefore, the present compound is a potential candidate for the spintronic thermoelectric devices.

4 Summary and conclusions

In summary, this work was devoted to study by means of the first-principle calculations the structural, mechanical, magneto-electronic and thermoelectric properties of the V-based Heusler alloy V_2FeGe . The structural and magnetic stabilities revealed that the V_2FeGe HA compound is stable in XA-type structure within the ferromagnetic phase. The calculated lattice constant $a(\text{\AA})$ at equilibrium ground state of V_2FeGe HA compound is in good agreement with available theoretical results. The mechanical properties have shown that the studied compound is a completely anisotropic and ductile material. The magneto-electronic properties have categorized our compound as half metallic material with an indirect band gap (Γ_V-X_C) for the majority spin channel. Finally, we have evaluated the thermoelectric responses of our compound using the BoltzTraP code in the framework of the Boltzmann’s quasi-classical theory. Our analysis divulged that the half-metallic behavior is conserved at high temperature for the investigated compound. Therefore, this compound was identified as potential candidate material for spintronic thermoelectric devices.

Table 3 Calculated atomic and total magnetic moments of V₂FeGe HA compound

| Compound | Calculations | Magnetic Moment (μ_B) | | | | | |
|---------------------|--------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| | | m^{V1} | m^{V2} | m^{Fe} | m^{Ge} | m^{tot} | |
| V ₂ FeGe | This work | GGA | 1.33 | -0.42 | 0.95 | -0.005 | 1.99 |
| | | GGA+U | 1.67 | -0.59 | 0.58 | -0.004 | 2.00 |
| | Other work | GGA | 1.83 ^a | -0.73 ^a | 0.96 ^a | -0.08 ^a | 1.98 ^a |
| | | GGA+U | - | - | - | - | - |

^a [11]**Fig. 4** Thermoelectric transport properties of V₂FeGe HA compound as a function of three temperature, Seebeck coefficient (S); electrical conductivity (σ/τ); Thermal conductivity (κ_e/τ); and Thermoelectric figure of merit (ZT) for spins up

Acknowledgments This work was financially supported by DGRSDT (The general directorate for scientific research and technological development) under PRFU Project No. B00L02UN220120190002.

Author contributions

All the authors were involved in the preparation of the manuscript. Individual contributions to the present manuscript: – A. BELASRI: contributed to the majority of the 1st manuscript (calculation, writing the 1st manuscript). – H. RACHED and D. RACHED: contributed to the major revision of the manuscript and contributed to the interpretation of the results. – I. BOURACHID, Y. GUERMIT and M. CAID: contributed to the discussion of the whole paper and developed the theoretical framework. All the authors have read and approved the final manuscript.

Data Availability Statement This manuscript has no associated data or the data will not be deposited. [Authors' comment: This is a theoretical study and no experimental data.]

Declarations

Conflict of interest statement The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

References

1. M. Khirat, M. Lazab, N. Bettahar, D. Rached, Solid State Commun. **276**, 14–18 (2018)
2. M. Drief, Y. Guermit, N. Benkhattou, D. Rached, H. Rached, T. Lantri, J. Supercond. Novel Magnetism **31**, 1059–1065 (2018)
3. H. Rached, D. Rached, R. Khenata, B. Abidri, M. Rabah, N. Benkhattou, S. Bin Omran, J. Magnetism Magnetic Materials **379**, 84–89 (2015)
4. T. Hadji, H. Khalfoun, H. Rached, Y. Guermit, A. Azzouz-Rached, D. Rached, Eur. Phys. J. B **93**, 214 (2020)
5. I. Asfour, H. Rached, D. Rached, M. Caid, M. Labair, J. Alloys Compounds **742**, 736–750 (2018)
6. M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, R. Khenata, G. Murtaza, S. Bin Omran, W.K. Ahmed, J. Magnetism Magnetic Materials **393**, 165–174 (2015)
7. M. Benkabou, H. Rached, A. Abdellaoui, D. Rached, R. Khenata, M.H. Elahmar, B. Abidri, N. Benkhattou, S. Bin-Omran, J. Alloys Compd. **647**, 276–286 (2015)

8. M. Labair, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, B. Abidri, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, A. Bouhemadou, S.V. Syrotyuk, *Int. J. Modern Phys. C* **27**, 1650107 (2016)
9. M.H. Elahmar, H. Rached, D. Rached, S. Benalia, R. Khenata, Z.E. Biskri, S. Bin Omran, *Materials Sci.-Poland* **34**(1), 85–93 (2016)
10. I. Asfour, H. Rached, S. Benalia, D. Rached, *J. Alloys Compd.* **676**, 440–451 (2016)
11. H. Saib, S. Dergal, H. Rached, M. Dergal, *SPIN* **10**(4), 2050025 (2020)
12. F.N. Gharbi, I.E. Rabah, M. Rabah, H. Rached, D. Rached, N. Benkhattou, F. Boukabrine, *SPIN* **10**(1), 2050002 (2020)
13. Youcef Guermit, Mohammed Drief, Tayeb Lantri, Abdallah Tagrout, Habib Rached, Nour-eddine Benkhattou, Djamel Rached, *Comput. Condensed Matter.* **22**, e00438 (2020)
14. Tayeb Zerrouki, Habib Rached, Djamel Rached, Messaoud, Caid, Oualid Cheref, Mohamed Rabah. *Int. J. Quantum Chem.* **121**, e26582 (2021)
15. I.E. Rabah, H. Rached, M. Rabah, D. Rached, N. Benkhattou, *SPIN* **11**(1), 2150007 (2021)
16. Tariq Hadji, Hafid Khalfoun, Habib Rached, Ahmed Azzouz-Rached, *Comput. Condensed Matter.* **27**, e00557 (2021)
17. Y. Guermit, M. Caid, D. Rached, M. Drief, H. Rekab-Djabri, T. Lantri, H. Rached, N. Benkhattou, *Int. J. Thermophys.* **42**, 86 (2021)
18. I. Zutic, J. Fabian, S. Dassarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004)
19. S. Ishida, S. Sugimura, S. Fujii, S. Asano, *J. Phys.-Condens. Mat.* **3**, 5793 (1991)
20. Y. Miura, K. Nagano, M. Shirai, *Phys. Rev. B* **69**, 144413 (2004)
21. G. Prinz, *Science* **282**, 1660 (1998)
22. S. Picozzi, A. Continenza, A. Freeman, *Phys. Rev. B* **66**, 094421 (2002)
23. A. Kellou, N. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, *J. Appl. Phys.* **94**, 3292 (2003)
24. Du. Xingzhe, Yajiu Zhang, Zhuhong Liu, Wu. Zhigang, Xu. Shifeng, Xingqiao Ma, *J. Mag. Mag. Mater.* **517**, 167379 (2021)
25. Farida Bouras, Ali Bentouaf, *Int. J. Quantum Chem.* **120**, e26413 (2020)
26. Ali Bentouaf, *J. Supercond. Novel Magnetism* **34**, 157–167 (2021)
27. Ali Bentouaf, Farida Bouras, Rezki Mebsout, Brahim Aïssa, *J. Supercond. Novel Magnetism* **33**, 1177–1186 (2020)
28. Ali Bentouaf, Rezki Mebsout, BrahimAïssa. *J. Alloys Compd.* **771**, 1062–1071 (2019)
29. Ali Bentouaf, Fouad H. Hassan, Ali H. Reshak, Brahim Aïssa, *J. Electron. Materials* **46**, 130–142 (2017)
30. Ali Bentouaf, Fouad El Haj. Hassan, *J. Magnetism Magnetic Materials* **381**, 65–69 (2015)
31. X.J. Zhang, Z.H. Liu, Y.J. Zhang, H.Y. Liu, G.D. Liu, Y.T. Cui, X.Q. *Intermetallics* **73**, 26 (2016)
32. Xiaotian Wang, Zhenxiang Cheng, Hongkuan, Yuan, R. Khenata *J. Mater. Chem. C* **5**, 11559 (2017)
33. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, Georg KH. Madsen, Laurence D. Marks, *J. Chem. Phys.* **152**, 074101 (2020)
34. P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964)
35. J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996)
36. Wahyu Setyawan, Romain M. Gaume, Stephanie Lam, Robert S. Feigelson, Stefano Curtarolo, *ACS Comb. Sci.* **13**, 382 (2011)
37. M. Jamal, M. Bilal, Iftikhar Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, *J. Alloys Compd.* **735**, 569–579 (2018)
38. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30**, 244 (1947)
39. H. Rached, D. Rached, R. Khenata, Ali H. Reshak, M. Rabah, *Physica Status Solidi B* **246**, 1580–1586 (2009)
40. M. Born, K. Huang, *Am. J. Phys.* **23**, 474 (1955)
41. W. Voigt, *Handbook of Crystal Physics* (Taubner, Leipzig, 1928)
42. A. Reuss, Calculation of the flow limits of mixed crystals on the basis of the plasticity of monocrystals. *Z. Angew. Math. Mech.* **9**, 49–58 (1929)
43. R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, 349 (1952)
44. G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *BoltzTraP. Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006)