

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la**  
**Recherche Scientifique**  
**Université Ferhat Abbas-Sétif 1**



**Faculté des sciences**  
**Département de la physique**  
**Domaine science de la matière**  
**Filière: physique**  
**Spécialité: physique de la matière condensée**  
**Thèse**

**En vue de l'obtention du diplôme de**

**Doctorat 3<sup>ème</sup> Cycle**

**Rédiger par**

**MEBAREK AZZEM Ayache**

**Etude des propriétés structurales, électroniques,  
magnétiques et thermoélectriques de quelques alliages  
demi-métalliques.**

Présenté le : 17/11/ 2025

Devant le jury :

KASSALI Kamel	Président	Professeur	Université de Sétif
BERRI Saadi	Directeur de thèse	MC A	Université de M'sila
MAOUCHÉ Djamel	Co-Directeur de thèse	Professeur	Université de Sétif
SAOUDI Amer	Examinateur	MC A	Université de Sétif
IBRIR Miloud	Examinateur	Professeur	Université de M'sila
BOUSSENDEL Abdelmadjid	Examinateur	MC A	Université de M'sila

2025/2026

## Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH le Miséricordieux qui m'a accordé la détermination et la patience, et qui m'a comblé de ses bénédictions innombrables pour finaliser cette modeste étude.

Je tiens également à remercier vivement mon promoteur Berri Saadi, professeur à l'université de M'sila, pour avoir dirigé l'ensemble de mon travail, pour son soutien, ses conseils avisés et sa présence constante pendant l'accomplissement de cette étude.

Je voudrais également remercier le co-directeur de thèse Maouche Djamel, professeur à l'université de Sétif, pour tous ses efforts déployés et son souci constant d'accélérer l'achèvement de cette étude.

Je suis reconnaissant au comité d'avoir consenti à évaluer cette étude.

De tout cœur, je voudrais remercier Mosbah Ammar, maître de conférences classe -A- à l'université de Sétif, Daamouche Mosbah, maître de recherche classe -B- à l'unité de recherche en optique et photonique à Sétif, et Medkour Yousef, maître de conférences classe -A- à l'université de Sétif, pour leur disponibilité.

Je souhaiterais également remercier tout le personnel de laboratoire : Élaboration de nouveaux matériaux et leurs caractérisations à Sétif.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à tous les professeurs qui m'ont enseigné, en leur souhaitant une bonne santé continue.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à chaque personne de ma famille pour m'avoir accompagné.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis et toutes les personnes que j'apprécie et celles qui m'ont aidé de toutes les manières possibles à l'achèvement de ce travail. Je cite en particulier Amer Hamzaoui, Ammar Guebli, Morad Ketfi, Rabie Brrouche et Mebarek Azzem Abdesslam.

## Résumé

Les matériaux Heusser quaternaires présentant une demi-métallité (HM) et une température critique élevée  $T_C$  émergent comme des candidats prometteurs pour les dispositifs spintroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité est utilisée pour étudier les propriétés structurelles, la structure électronique des nouveaux composés quaternaires de Heusler  $\text{PrCoCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga}$ ),  $\text{PrCoMnZ}$  ( $Z = \text{Ga, In}$ ), et  $\text{NdCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al, In}$ ). Les énergies totales en fonction du volume des six matériaux ont été calculées pour formuler les caractéristiques de l'état fondamental. Nous avons utilisé le TB-MBJ pour estimer les structures des bandes et les densités d'états. Les résultats affirment que les alliages sont demi-métalliques avec des écarts demi-métalliques considérables de 0,61 eV, 0,58 eV, 0,56 eV, 0,51 eV, 0,48 eV et 0,48 eV pour  $\text{PrCoCrAl}$ ,  $\text{PrCoCrGa}$ ,  $\text{PrCoMnGa}$ ,  $\text{PrCoMnIn}$ ,  $\text{NdCoMnAl}$  et  $\text{NdCoMnIn}$  respectivement. Tous les alliages ont des moments magnétiques qui sont des entiers (5, 6 et 7  $\mu_B$ ) et qui satisfont la règle de Pauli  $M_{\text{tot}}=Z_{\text{tot}}-18$ . Notre calcul de la température de Curie  $T_C$  a montré que les valeurs varient de 928 à 1290 K. Les moments magnétiques en fonction de la constante de réseau ont également été calculés pour tous les matériaux. Les propriétés thermoélectriques de tous les matériaux sont acquises grâce au code BoltzTraB basé sur la théorie du transport de Boltzmann semi-classique. L'investigation des caractéristiques thermoélectriques a montré que tous les alliages présentent des conductivités électriques plus élevées et des conductivités thermiques plus faibles.

**Mots clés :** composés de Heusler quaternaires, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), spintronique, propriétés de transport.

## Abstract

Quaternary Heusler materials exhibiting half-metallicity (HM) and a high critical temperature  $T_C$  are emerging as promising candidates for spintronic devices. Density functional theory is used to study the structural properties, electronic structure of the new quaternary Heusler compounds  $\text{PrCoCrZ}$  ( $Z = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ),  $\text{PrCoMnZ}$  ( $Z = \text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ), and  $\text{NdCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al}$ ,  $\text{In}$ ). The total energies as a function of volume for the six materials were calculated to formulate the characteristics of the ground state. We used TB-MBJ to estimate the band structures and densities of states. The results confirm that the alloys are half-metallic with considerable half-metallic gaps of 0.61 eV, 0.58 eV, 0.56 eV, 0.51 eV, 0.48 eV, and 0.48 eV for  $\text{PrCoCrAl}$ ,  $\text{PrCoCrGa}$ ,  $\text{PrCoMnGa}$ ,  $\text{PrCoMnIn}$ ,  $\text{NdCoMnAl}$ , and  $\text{NdCoMnIn}$ , respectively. All the alloys have magnetic moments that are integers (5, 6, and 7  $\mu\text{B}$ ) and satisfy the Pauli rule  $M_{\text{tot}}=Z_{\text{tot}}-18$ . Our calculation of the Curie temperature  $T_C$  showed that the values range from 928 to 1290 K. The magnetic moments as a function of the lattice constant were also calculated for all materials. The thermoelectric properties of all materials are acquired using the BoltzTraB code based on the semi-classical Boltzmann transport theory. The investigation of thermoelectric characteristics showed that all alloys exhibit higher electrical conductivities and lower thermal conductivities.

**Key words:** transport properties, spintronic, density functional theory (DFT), quaternary Heusler compounds .

تظهر مواد هسلر الرباعية و التي تتميز بوجود نصف معدنية (HM) و درجة حرارة حرجة عالية  $T_C$  كمواد واعدة لأجهزة السبيترونيك. تُستخدم نظرية الكثافة الدالية لدراسة الخصائص الهيكلية، والهيكل الإلكتروني لمركبات هسلر الرباعية الجديدة (Z = Ga, In) ، PrCoCrZ (Z = Al, Ga) و PrCoMnZ (Z = Al, In) . تم حساب الطاقات الكلية مقابل الحجم للمواد الستة لصياغة خصائص الحالة الأساسية. لقد استخدمنا TB-mBJ لتقدير هيكل النطاق وكثافة الحالات. تظهر النتائج أن السبائك نصف معدنية مع فجوات نصف معدنية ملحوظة تبلغ  $0.48 \text{ eV}$  ،  $0.56 \text{ eV}$  ،  $0.48 \text{ eV}$  ،  $0.51 \text{ eV}$  ،  $0.58 \text{ eV}$  و  $0.61 \text{ eV}$  لكل من Al ، NdCoMnIn ، NdCoMnGa ، NdCoMnAl ، PrCoMnIn ، PrCoCrAl ، PrCoCrGa ، PrCoCrAl و PrCoCrAl على التوالي. جميع السبائك لديها عزوم مغناطيسية صحيحة  $6.5 \mu_B$  و  $7 \mu_B$  وتحقق قاعدة باولي  $M_{\text{tot}}=Z_{\text{tot}}-18$  أظهرت حساباتنا لدرجة حرارة كوري  $T_C$  أن القيم تتراوح بين 928 و 1290 كلفن. تم حساب العزوم المغناطيسية كدالة لثابت الشبكة لجميع المواد. تم الحصول على الخصائص الحرارية الكهربائية لجميع المواد باستخدام كود BoltzTraB المستند إلى نظرية نقل بولتزمان. أظهرت دراسة الخصائص الكهروحرارية أن كل السبائك تتمتع بموصلية كهربائية أعلى وموصلية حرارية أقل. **كلمات مفتاحية:** مركبات هسلر الرباعية . نظرية الكثافة الدالية (DFT) ، سبيترونيك ، خصائص النقل.

## Table des matières

Remerciements.....	I
Résumé .....	II
Liste des figures .....	VIII
Liste des tableaux .....	XIII
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités</b>	
I.1 Les matériaux de Heusler.....	5
I.1.1 Les matériaux full-Heusler .....	6
I.1.2 Les matériaux demi-Heusler (half-Heusler) .....	7
I.1.3 Les matériaux Heusler quaternaires.....	8
I.2 Les matériaux magnétiques .....	9
I.2.1 Les matériaux diamagnétiques .....	9
I.2.2 Les matériaux ferromagnétiques.....	10
I.2.3 Les matériaux ferrimagnétiques .....	11
I.2.4 Les matériaux antiferromagnétiques.....	11
I.2.5 Les matériaux paramagnétiques .....	12
I.3 Les matériaux Heusler et le magnétisme .....	13
I.3.1 Le ferromagnétisme demi-métallique.....	14
I.3.2 La règle de Slater-Pauling (SP) .....	16
I.3.3 La température de Curie .....	21
I.4 Les matériaux Heusler et la spintronique .....	22
I.4.1 La magnétorésistance géante (GMR) .....	23
I.4.2 La magnétorésistance tunnel (TMR) .....	24
I.5 Les matériaux Heusler et la thermoélectricité .....	25
<b>Chapitre II: Méthode de calcul</b>	
II.1 Introduction .....	27
II.2 L'équation de Schrödinger.....	27
II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer .....	29

II.4 L'approximations de Hartree (électron libre).....	30
II.5 L'approximations de Hartree-Fock.....	31
II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) .....	32
II.6.1 La théorème de Thomas-Fermi .....	32
II.6.2 La théorème de Hohenberg-Kohn .....	33
II.6.3 L'équation de Kohn-Sham .....	34
II.6.4. La résolution des équations de Kohn-Sham.....	36
II.6.5 Les fonctionnelles d'échange et corrélation.....	38
II.6.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA) .....	38
II.6.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	39
II.6.5.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-MbJ) .....	39
II.7 La méthode FP-LAPW .....	40
II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	40
II.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) .....	43
II.7.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) .....	44
II.7.5 Les fonctions de base.....	45
II.7.5.1 Les fonctions radiales non relativistes .....	45
II.7.5.2 Les fonctions radiales relativistes .....	46
II.7.6 Détermination des potentiels .....	48
II.7.6.1 Le potentiel coulombien.....	48
II.7.6.2 Le potentiel d'échange et de corrélation .....	49
II.8 Description du code Wien2k .....	50

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

III.1 Introduction .....	54
III.2 Méthodes et détails de calcul.....	54
III.3 Les propriétés structurales .....	57
III.4 Les propriétés électroniques .....	64
III.5 Les propriétés magnétiques .....	79
III.6 Les propriétés thermoélectriques .....	84

<b>Conclusion générale &amp; perspectives .....</b>	105
Annexe.....	106
Nomenclature.....	107
Références bibliographiques .....	108

## Liste des figures

<b>Figure I.1:</b> les alliages de Heusler peuvent être obtenue par les combinaisons des différentes atomes selon le code des couleurs [9].....	5
<b>Figure I.2 :</b> arrangement atomique dans la structure cristalline des composés full (a) et inverse-Heusler (b). .....	6
<b>Figure I.3 :</b> différentes possibilités d'arrangé les atomes pour les alliages demi-Heusler XYZ (a) : cellule primitive (b) :cellule conventionnelle.....	7
<b>Figure I.4:</b> différentes configurations d'arrangement atomique dans la structure cristalline des composés Heusler quaternaires : (a) cellule primitive (b) cellule conventionnelle. .....	9
<b>Figure I.5:</b> (a) représentation schématique de l'état diamagnétique sous l'influence et l'absence d'un champ magnétique extérieur H, (b) variation de l'aimantation magnétique avec le champ magnétique appliqué, (c) variation de la susceptibilité $\chi$ avec la température T. ....	10
<b>Figure I.6:</b> illustration schématique de l' état ferromagnétique. ....	10
<b>Figure I.7:</b> illustration schématique de l' état ferrimagnétique. ....	11
<b>Figure I.8:</b> illustration schématique de l' état antiferromagnétique. ....	11
<b>Figure I.9:</b> illustration schématique de l' état paramagnétique en présence et en absence d'un champ magnétique externe. ....	12
<b>Figure I.10:</b> l'effet de la température sur la susceptibilité magnétique $\chi$ pour différents matériaux: l'état paramagnétique ( <b>noir</b> ), l'état ferromagnétique ( <b>vert</b> ) et l'état antiferromagnétique ( <b>rouge</b> ). ....	12
<b>Figure I.11:</b> Sous-réseaux magnétiques: (a) les alliages full-Heusler $X_2YZ$ , (b) les alliages semi-Heusler XYZ [7]. ....	14
<b>Figure I.12:</b> représentation schématique des différentes densités d'états : (a) pour un métal, (b) pour un métal spin-polarisé, (c) pour un matériau ferromagnétique, (d) pour un matériau ferromagnétique demi-métallique, et (e) pour un matériau ferrimagnétique demi-métallique [49]. ....	15
<b>Figure I.13:</b> Moments de spin totaux pour quelque alliages demi-Heusler. La règle SP est indiqué par la ligne en pointillés. Les matériaux qui prennent leurs distances par rapport à la tracé SP sont présentés par des cercles vides [55]. ....	17
<b>Figure I.14:</b> représentation schématique du gap de l'alliage NiMnSb [56].....	17
<b>Figure I.15:</b> Moments de spin totaux pour quelque alliages full-Heusler. La règle SP est indiquée par la ligne en pointillés. Les cercles vides présentent les matériaux s'écartant de la courbe SP [55]. ....	18
<b>Figure I.16:</b> illustration schématique du gap de l'alliage full-Heusler $Co_2MnGe$ [56]. ....	19
<b>Figure I.17:</b> moments magnétiques totaux (de spin) pour plusieurs composés de Heusler inverses. Les composés dans les cadres qui suivent l'une des règles de Slater-Pauling sont des demi-métaux parfaits, alors que le reste des alliages	

s'écarte légèrement et leur moment magnétique de spin total est indiqué par des cercles vides [57].....	19
<b>Figure I.18:</b> les moments magnétiques totaux (pour le spin) de plusieurs composés de Heusler quaternaires. Les lignes montrent les deux règles de SP [59]. ..	20
<b>Figure I.19:</b> La température $T_C$ des matériaux de Heusler à base de $Co_2$ . Une ligne est utilisée pour illustrer le comportement de Curie [53].....	22
<b>Figure I.20:</b> le principe de la <b>GMR</b> est illustré sous une forme schématique : l'inversion de la magnétisation d'une couche permet la circulation des deux types d'électrons, entraînant une variation de la résistance du composant multicouche [63]. ..	23
<b>Figure I.21:</b> illustration schématique du principe d'une jonction TMR (les électrodes sont identiques)[66].....	25
<b>Figure II.1:</b> illustration simplifiée de la technique utilisée pour la résolution des équations de Kohn-Sham [63].....	37
<b>Figure II.2:</b> Répartition d'une cellule primitive en une région des sphères (MT) et une région intersticielle.....	41
<b>Figure II.3:</b> principe de fonctionnement de Wien2k [91].....	52
<b>Figure III.1:</b> l'énergie totale de l'alliage NdCoMnAl avec la variation du paramètre $R_{MT}K_{MAX}$ à $K_{points} = 1000$ . .....	54
<b>Figure III.2:</b> l'énergie totale de l'alliage NdCoMnAl en lien avec $K_{points}$ pour une valeur de $R_{MT}K_{MAX} = 9$ . .....	55
<b>Figure III.3:</b> types de structure cristalline des composés Heusler quaternaires (a) cellule primitive (b) cellule conventionnelle.....	57
<b>Figure III.4.1:</b> optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires PrCoMnGa et PrCoMnIn grâce à l'approche GGA.....	58
<b>Figure III.4.2:</b> optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires PrCoCrAl et PrCoCrGa grâce à l'approche GGA. ....	59
<b>Figure III.4.3:</b> optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires NdCoMnAl et NdCoMnIn grâce à l'approche GGA.....	60
<b>Figure III.5.1:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés. 67	
<b>Figure III.5.2:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés. 68	

<b>Figure III.5.3:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.	69
<b>Figure III.5.4:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.	70
<b>Figure III.5.5:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.	71
<b>Figure III.5.6:</b> les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.	72
<b>Figure III.6.1:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	73
<b>Figure III.6.2:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	74
<b>Figure III.6.3:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	75
<b>Figure III.6.4:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	76
<b>Figure III.6.5:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	77
<b>Figure III.6.6:</b> les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.	78
<b>Figure III.7.1:</b> les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages PrCoCrAl et PrCoCrGa. Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.	81
<b>Figure III.7.2:</b> les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages PrCoMnGa et PrCoMnIn. Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.	82

<b>Figure III.7.3:</b> les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages NdCoMnAl et NdCoMnIn. Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.....	83
<b>Figure III.8.1:</b> résultat du calcul du coefficient de Seebeck S en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.....	89
<b>Figure III.8.2:</b> résultat du calcul du coefficient de Seebeck S en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.....	90
<b>Figure III.8.3:</b> résultat du calcul du coefficient de Seebeck S en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.....	91
<b>Figure III.9.1:</b> résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.....	92
<b>Figure III.9.2:</b> résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.....	93
<b>Figure III.9.3:</b> résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.....	94
<b>Figure III.10.1:</b> résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.....	95
<b>Figure III.10.2:</b> résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.....	96
<b>Figure III.10.3:</b> résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.....	97
<b>Figure III.11.1:</b> résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.....	98
<b>Figure III.11.2:</b> résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.....	99
<b>Figure III.11.3:</b> résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.....	100
<b>Figure III.12.1:</b> résultat de calcul de la figure de mérite électrique (ZTe) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.....	101

<b>Figure III.12.2:</b> résulta de calcul de la figure de mérite électrique (ZTe) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes. ....	102
<b>Figure III.12.3:</b> résulta de calcul de la figure de mérite électrique (ZTe) en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes. ....	103

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> les possibilités d'arrangé les éléments X, Y et Z dans les différentes sites pour les matériaux demi-Heusler. ....	8
<b>Tableau I.2:</b> trois configurations de type structure non équivalentes possibles. .	8
<b>Tableau III.1:</b> les valeurs de $R_{MT}$ pour chaque atome employé dans le calcul.	56
<b>Tableau III.2:</b> trois configurations de type structure non équivalentes possibles.	57
<b>Tableau III.3:</b> le paramètre de réseau $a$ (Å), le module de volume $B$ (GPa), sa dérivée par rapport à la pression $B'$ et l'énergie $E(Ry)$ qui correspond l'état fondamental pour les composés de Heusler quaternaires.	61
<b>Tableau III.4:</b> énergie de formation ( $E_{for}$ ) et de cohésion ( $E_{coh}$ ) des alliages PrCoCrZ (Z=Al, Ga), PrCoMnZ (Z=Ga, In) et NdCoMnZ (Z=Al, In).	64
<b>Tableau III.5:</b> les valeurs des écarte énergétiques( gaps) pour les alliages de Heusler quaternaires étudiés : PrCoCrZ, PrCoMnZ, et NdCoMnZ (où Z = Al, Ga ou In) a l'équilibre théorique.	66
<b>Tableau III.6:</b> résultat de calcul des moments magnétiques totaux et partiels (exprimés en $\mu_B$ ) pour les matériaux Heusler quaternaires PrCoCrZ (Z= Al, Ga), NdCoMnZ (Z=Al, In) et PrCoMnZ (Z=Ga, In).	79

# Introduction générale

## Introduction générale

La recherche de nouvelles sources d'énergie est extrêmement importante, en particulier les sources non polluantes pour la nature, car les combustibles fossiles s'épuisent à un rythme croissant.

Les matériaux thermoélectriques sont parmi les matériaux qui suscitent le plus d'intérêt dans les domaines de la physique de l'état solide et des énergies renouvelables, en raison de leur capacité à convertir directement la chaleur en électricité. Cette conversion repose sur trois effets fondamentaux : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, qui sont des phénomènes reliant le flux thermique et la charge électrique à l'intérieur du matériau.

Lorsqu'il y a un gradient thermique à travers un matériau thermoélectrique, une force électromotrice connue sous le nom de coefficient Seebeck se crée, permettant ainsi de générer de l'énergie électrique. Inversement, en utilisant un courant électrique, il est possible de créer un flux thermique, un principe exploité dans le refroidissement thermoélectrique. Les matériaux thermoélectriques sont généralement évalués par le coefficient de performance sans dimension ZT.

Les matériaux thermoélectriques acquièrent une importance croissante dans les applications pratiques telles que la récupération de la chaleur perdue dans les industries et les automobiles, et représentent également un domaine de recherche actif.

Les matériaux Heusler sont une nouvelle catégorie de matériaux contenant toutes les exigences précieuses adaptées à la situation actuelle. En général, les composés de Heusler se divisent en trois sous-groupes : (i) les full-Heusler avec un arrangement stœchiométrique de 2:1:1 ( $X_2YZ$ ), (ii) les half-Heuslers ayant un arrangement stœchiométrique de 1:1:1 ( $XYZ$ ), et (iii) les Heuslers quaternaires avec un arrangement stœchiométrique de 1:1:1:1 ( $XX'YZ$ ), où  $X_1$ ,  $X_2$ , d'une manière générale sont des métaux de transition,  $Y$  est un élément magnétique, et l'élément  $Z$  appartient au groupe sp du tableau périodique [1-9]. Plus de 1000 alliages de Heusler avec différents arrangements stœchiométriques ont été

explorés jusqu'à présent. De plus, les matériaux ferromagnétiques présentant un comportement demi-métallique, caractérisés par la propriété métallique pour les spins up alors que le deuxième canal est isolant [10], offrent une perspective intéressante pour les applications spintroniques [11–15].

Les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques ont été présentés pour la première fois par de Groot et al. [16] et considérés comme une voie vers une forte polarisation de spin et des propriétés uniques qui peuvent être considérablement renforcées avec les dispositifs électroniques, en particulier la charge et le spin de l'électron, utilisés pour préserver les données. Ce type de systèmes se caractérise par un moment magnétique  $M$  et une température critique  $T_C$  élevée [17, 18].

Plusieurs alliages à effet magnétocalorique ont été envisagés à cause de leurs températures de Curie qui sont comparables avec la température ambiante [19]. Leurs propriétés caractéristiques émergent de leur densité d'états électroniques, où la majorité des spins présente une structure de bande métallique, tandis que l'autre se comporte comme une structure de bande semi-conductrice, offrant une bande interdite d'énergie (gap) au niveau de Fermi, facilitant la fabrication des matériaux pour des applications avancées en ingénierie électronique [20].

De plus, ils ont été appliqués dans le filtrage par spin et les instruments magnétiques de petite taille, ainsi que dans la similarité structurelle avec les semi-conducteurs binaires industriels, les jonctions magnétiques tunnel, les commutateurs, la géante magnétorésistance et le couple de transfert de spin [21, 22].

Théoriquement, divers composés sont étudiés en raison de la facilité des calculs rapides pour prédire leurs propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, élastiques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques [23–27]. Récemment, les calculs ab initio sur certains composés à base de Co [28–30], de Mn [31, 32], de Fe [33, 34], de Ni [35, 36] et de Ti [37, 38] ont attiré une attention particulière dans le domaine de recherche pour découvrir de nouveaux

## Introduction générale

---

alliages présentant les propriétés mentionnées ci-dessus. Plusieurs investigations théoriques ont été menées sur la classe des EQH HMMs à base d'éléments des terres rares [39–47]. Par exemple, plusieurs auteurs [41, 43] ont montré que les composés de Heusler YCoCrSi, YCoCrGe, YCoCrAl, YCoCrGa, LuCoCrSi, LuCoCrGe, ScFeCrSi, et ScFeCrGe sont de nature demi-métallique. Bien que de nombreuses études sur les alliages de Heusler existent dans la littérature, la demande croissante pour des dispositifs spintroniques souligne la nécessité d'explorer davantage d'alliages possédant des caractéristiques supérieures.

Dans cette recherche, nous avons examiné les caractéristiques des alliages de Heusler quaternaires PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn et NdCoMnAl, NdCoMnIn, dans le but d'obtenir de meilleurs résultats. À notre connaissance, aucune étude basée sur la DFT n'a été réalisée sur les alliages PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn et NdCoMnAl, NdCoMnIn. Cette étude comprend un examen approfondi des caractéristiques structurelles, demi-métalliques, la structure électronique ainsi que des propriétés thermoélectriques des alliages PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn, NdCoMnAl et NdCoMnIn.

Cette thèse est constituée de trois chapitres. Le débuter chapitre se consacre à diverses généralités concernant les matériaux Heusler, les matériaux magnétiques, la règle de Slater-Pauling, et quelques applications pour la spintronique et thermoélectrique.

La dimension théorique de la méthode de calcul employée a été exposée dans le deuxième chapitre. Nous examinerons les principes fondamentaux de la "théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)", les différents fonctionnels pour gérer les interactions d'échange-corrélation (LDA, LSDA, GGA et TB-MBJ), ainsi que la technique FP-LAPW (ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total) intégrée dans le programme Wien2k.

Ce chapitre se termine par une présentation simple du programme de simulation Wien2k, utilisé pour déterminer et explorer les différentes propriétés

## **Introduction générale**

---

liées à cette étude, telles que les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques et thermiques des nouveaux matériaux mentionnés précédemment.

Notre objectif suprême dans le dernier chapitre était de transmettre clairement les résultats obtenus. Les propriétés structurelles ont été présentées en premier, puis les propriétés électroniques et magnétiques, et enfin les propriétés thermoélectriques.

# **Chapitre I:**

# **Généralités**

## I.1 Les matériaux de Heusler

L'innovation ou l'évolution technologique et industrielle repose largement sur l'exploration de nouveaux matériaux et alliages. Récemment, les chercheurs s'intéressent aux composés de Heusler en raison de leurs caractéristiques exceptionnelles telles que les dispositifs électroniques magnétiques et les applications thermoélectriques.

Cette grande famille qui contient plus de 1000 matériaux ont été découverts premièrement par Fritz Heusler en 1903 et ont été nommés d'après lui [9,48,49]. La **Figure I.1** suivante montre que les alliages de Heusler peuvent être obtenue par les combinaisons des différents atomes selon le code des couleurs. En général, les matériaux Heusler peuvent être classés en trois grandes classes, et c'est ce que nous allons expliquer.

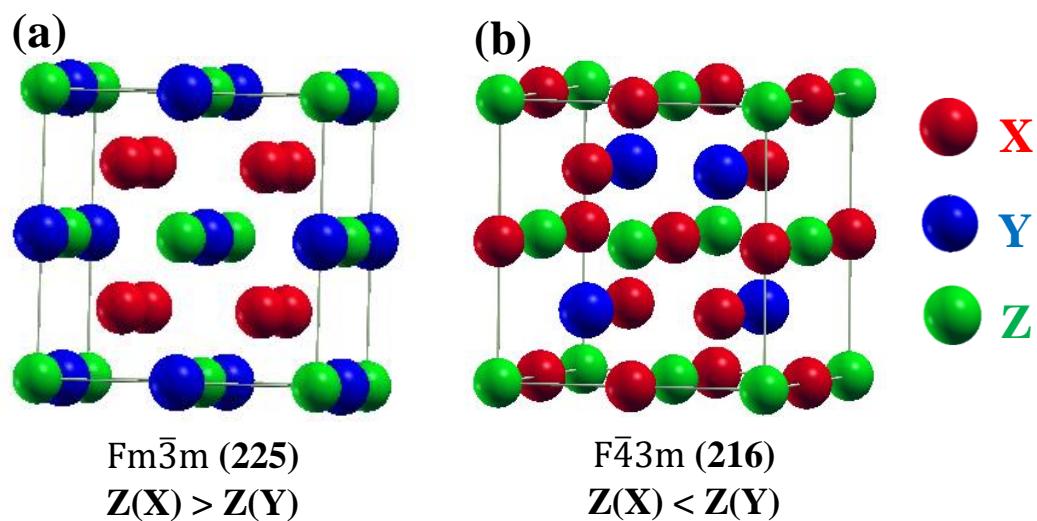
La nomenclature dans la littérature présente une grande diversité, allant de la classification des atomes de l'alliage par un ordre alphabétique, et des fois par l'électronégativité des éléments où bien d'une manière aléatoire.

<b><math>X_2YZ</math> Heusler compounds</b>																He	
H																	
H 2.20																	
Li 0.98	Be 1.57																
Na 0.93	Mg 1.31																
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60
Cs 0.79	Ba 0.89		Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27	
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30	

**Figure I.1:** les alliages de Heusler peuvent être obtenue par les combinaisons des différentes atomes selon le code des couleurs [9].

## I.1.1 Les matériaux full-Heusler

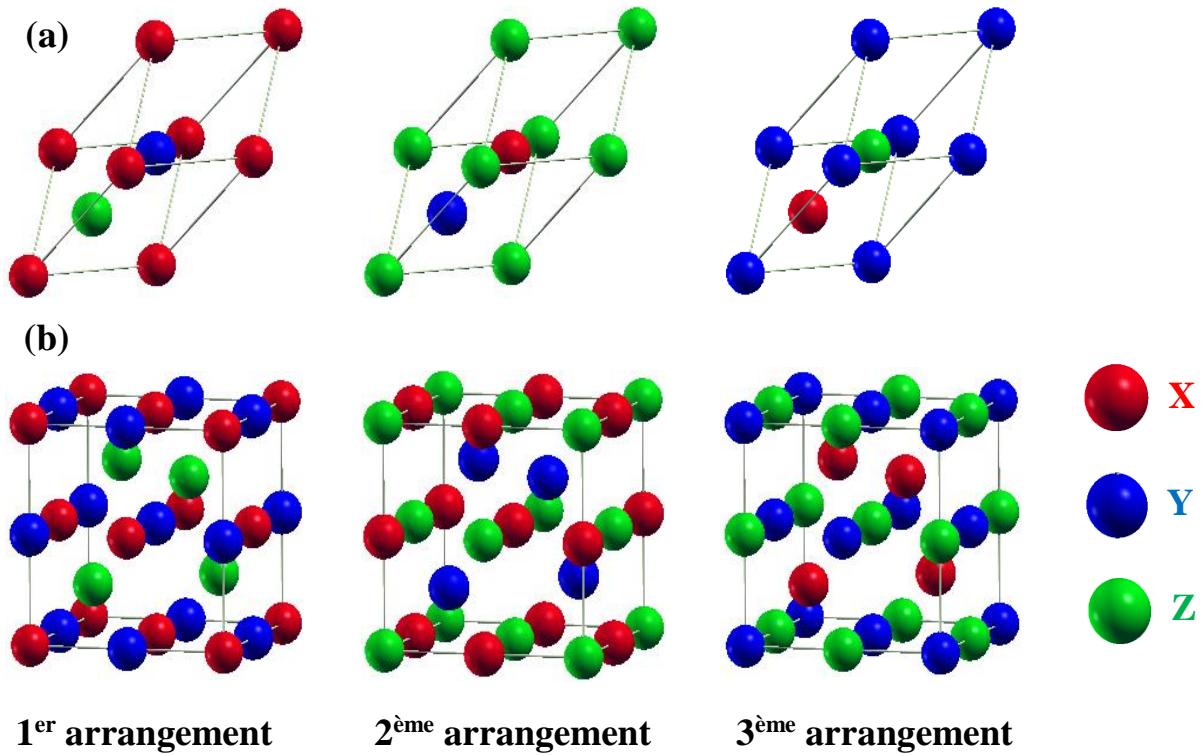
Les matériaux full-Heusler (régulière Heusler) présentent une configuration cristalline dont le type s'appelle  $L2_1$  (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  n° 225), composée de quatre sous-réseaux atomiques dans un réseau cubique à faces centrées (fcf) (voir figure I.2). Le prototype de cette structure est comme le cas de matériau  $Cu_2MnAl$  [50]. Ils sont généralement formulés  $X_2YZ$ , où les deux éléments (X,Y) sont des métaux de transition. L'atome (Z) étant un élément de groupe sp dans le tableau de Mendeleïve. Elle est non magnétique. Dans cette structure cristalline, les sites tétraédriques  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$  et  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$  sont occupés par les éléments X, les sites  $4a(0,0,0)$  par Z, alors que les sites  $4b(0.5, 0.5, 0.5)$  par (Y). L'atome Y possède moins d'électrons de valence que l'atome (X). Dans le cas contraire, i.e. : la valence de Y est supérieure à la valence de X, le matériau cristallise dans une structure s'appelée inverse-Heusler (voir figure I.2) dont les positions des atomes sont  $4a(0,0,0)$  et  $4c(1/4, 1/4, 1/4)$  pour Z et Y respectivement, alors que l'élément X occupe les sites  $4b(1/2, 1/2, 1/2)$  et  $4d(3/4, 3/4, 3/4)$ . Le groupe spaciele des Inverse-Heusler est s'appelle  $F\bar{4}3m$  qui correspond le n° 216.



**Figure I.2 :** arrangement atomique dans la structure cristalline des composés full (a) et inverse-Heusler (b).

## I.1.2 Les matériaux demi-Heusler (half-Heusler)

Les matériaux appartenant à cette classe, présentent une composition chimique sous la forme  $XYZ$ . Cette catégorie d'alliages se cristallise dans un groupe d'espace appelé  $F4\bar{3}m$  ( $n^{\circ} 216$ ) alors que le type est **C1<sub>b</sub>**. Cette structure peut être définie par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcf), où chaque sous-réseau est occupé par les atomes X, Y et Z [51]. Les atomes X et Y sont des métaux de transition, cependant que Z représente un élément dans le groupe principal. Une comparaison avec les full-Heusler, ce type d'alliage possède un site vide dans leur structure cristalline (voir figure I.3), Les propriétés électroniques et magnétiques sont fortement affectées par la présence de ce site vide. Pour cette famille, il existe trois possibilités pour arranger les atomes dans la structure cristalline C1<sub>b</sub> comme l'indiquent à la fois la figure I.3 et



le tableau I.1 [7].

**Figure I.3 :** différentes possibilités d'arrangé les atomes pour les alliages demi-Heusler  $XYZ$  (a) : cellule primitive (b) :cellule conventionnelle.

**Tableau I.1:** les possibilités d'arrangé les éléments X, Y et Z dans les différentes sites pour les matériaux demi-Heusler.

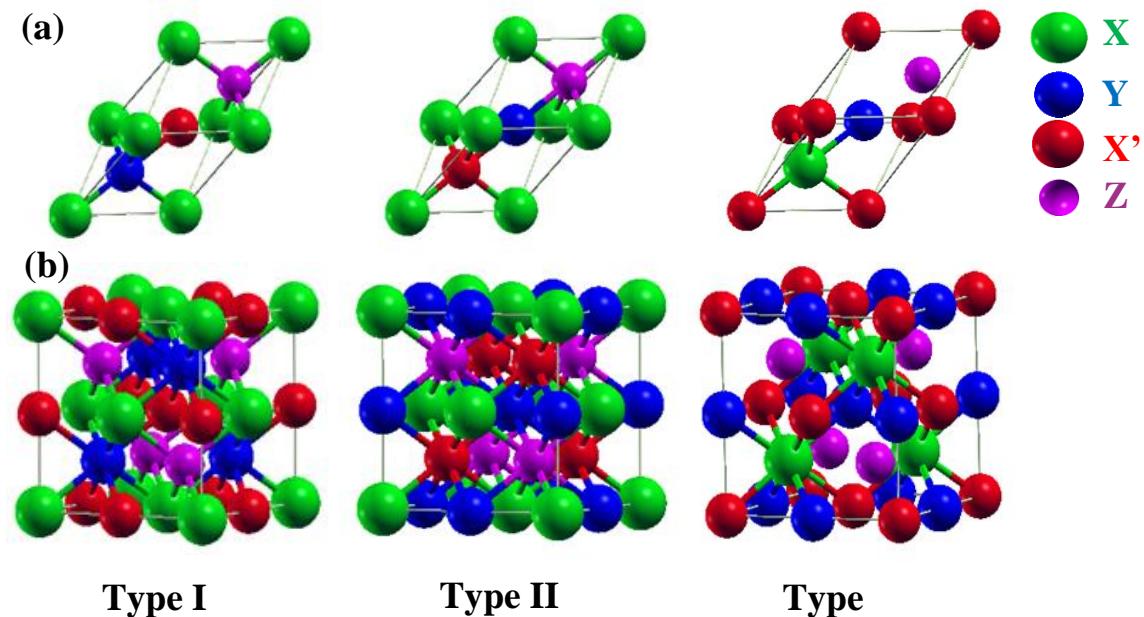
Sites	4a(0,0,0)	4b(1/2,1/2,1/2)	4c(1/4,1/4,1/4)
1 <sup>er</sup> arrangement	X	Y	Z
2 <sup>ème</sup> arrangement	Z	X	Y
3 <sup>ème</sup> arrangement	Y	Z	X

### I.1.3 Les matériaux Heusler quaternaires

Cette catégorie d'alliages est considérée comme nouvelle. Elle a été obtenue par la substitution de l'un des atomes X par un nouvel atome X' dans la structure cristalline des matériaux full-Heusler possédant la formule  $X_2YZ$ . La nouvelle formule chimique est  $XX'YZ$ , où les éléments : X, X' et Y représentent des éléments des Bloc d (métaux de transition) et parfois l'un des atomes est un élément des terres rares. Z désigne un élément qui appartient au groupe sp dans le tableau périodique. Cette catégorie d'alliages se cristallise dans un groupe d'espace appelé  $F4\bar{3}m$  (n° 216). On peut obtenir les mêmes structures à partir des alliages demi-Heusler : on fait remplir le site vide par un atome X'. Les alliages que nous étudions dans ce travail appartiennent à cette famille. Comme c'est le cas avec les alliages de demi-Heusler, les composés de Heusler quaternaires se cristallisent selon trois types possibles (voir la figure I.4 et le tableau I.2). Comme remarque, il est important de ne pas arranger de façon aléatoire les atomes pour obtenir les structures des trois types, car il est possible d'insérer la même structure sans le remarquer. La même remarque s'applique également aux matériaux demi-Heusler dont nous avons parlé précédemment.

**Tableau I.2:** trois configurations de type structure non équivalentes possibles.

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



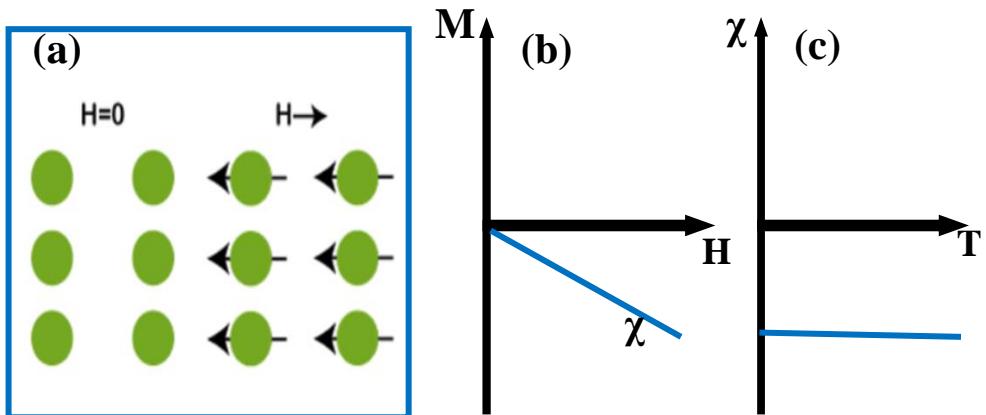
**Figure I.4:** différentes configurations d’arrangement atomique dans la structure cristalline des composés Heusler quaternaires : (a) cellule primitive (b) cellule conventionnelle.

## I.2 Les matériaux magnétiques

Ce type des matériaux jouent un rôle essentiel dans les technologies modernes et les applications industrielles tels que les dispositifs de stockage magnétique, l'énergie et les télécommunications. Ces matériaux peuvent être classés en plusieurs types selon leur réponse au champ magnétique externe.

### I.2.1 Les matériaux diamagnétiques

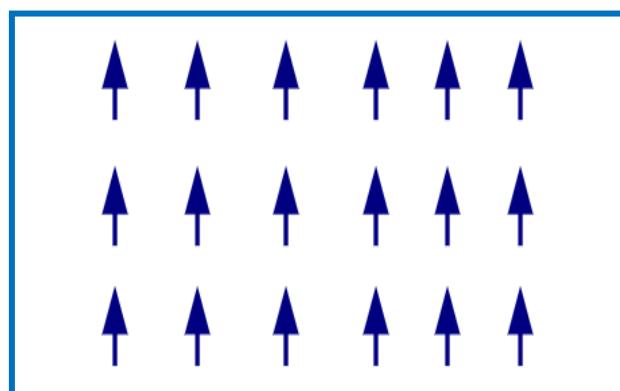
La caractéristique qui distingue les matériaux diamagnétiques la susceptibilité magnétique faible. En plus, elle présente une réponse négative lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué. La susceptibilité  $\chi$  de ce type de matériaux ne dépend pas de la température.



**Figure I.5:** (a) représentation schématique de l'état diamagnétique sous l'influence et l'absence d'un champ magnétique extérieur  $H$ , (b) variation de l'aimantation magnétique avec le champ magnétique appliqué, (c) variation de la susceptibilité  $\chi$  avec la température  $T$ .

### I.2.2 Les matériaux ferromagnétiques

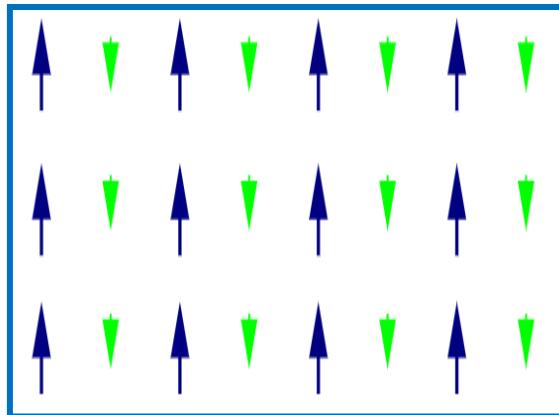
L'existence d'un champ magnétique externe entraîne l'alignement des moments magnétiques des atomes dans une seule direction, ce qui caractérise les matériaux ferroagnétiques. Cet alignement reste inchangé après l'élimination du champ extérieur, ce qui donne au matériau des caractéristiques magnétiques permanentes. La susceptibilité magnétique de ce groupe de matériaux est élevée en plus, elle est positive. Le matériau perd son ferromagnétisme et devient paramagnétique lorsque la température se correspond de la température critique de Curie  $T_C$ .



**Figure I.6:** illustration schématique de l' état ferromagnétique.

## I.2.3 Les matériaux ferrimagnétiques

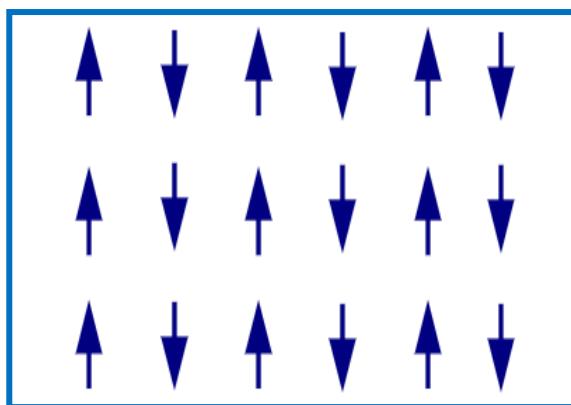
Les matériaux ferrimagnétiques présentent des moments magnétiques atomiques partiellement inversés, mais de magnitudes différentes. Ils présentent une susceptibilité magnétique élevée et positive, mais moins importante que les matériaux ferromagnétiques. En plus, ils perdent leur aimantation lorsque l'on dépasse la température de Curie  $T_C$ .



**Figure I.7:** illustration schématique de l'état ferrimagnétique.

## I.2.4 Les matériaux antiferromagnétiques

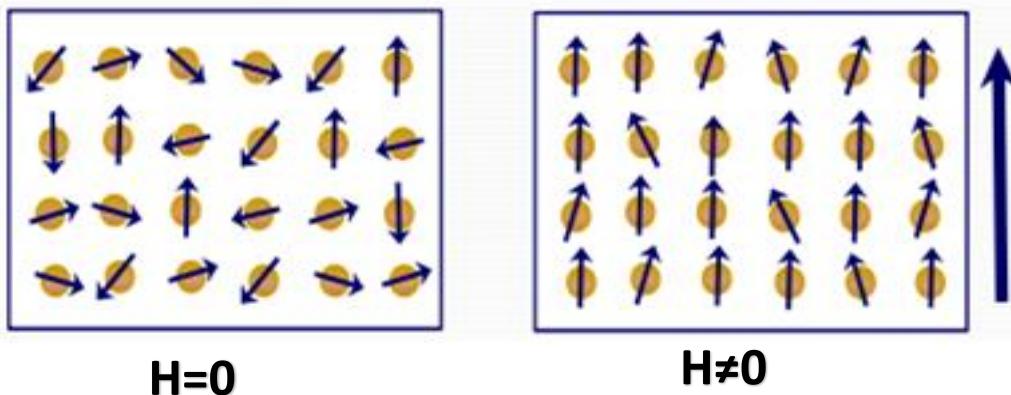
L'alignement dans deux directions contraires des moments magnétiques des atomes est un critère pour distinguer l'état antiferromagnétiques, le deuxième critère est que l'aimantation totale est nulle. Ce type est caractérisé par une température, qui marque le point de passage de l'état antiferromagnétique à l'état paramagnétique. (température de Néel  $T_N$ ). Les matériaux antiferromagnétiques ont une faible et positive susceptibilité magnétique.



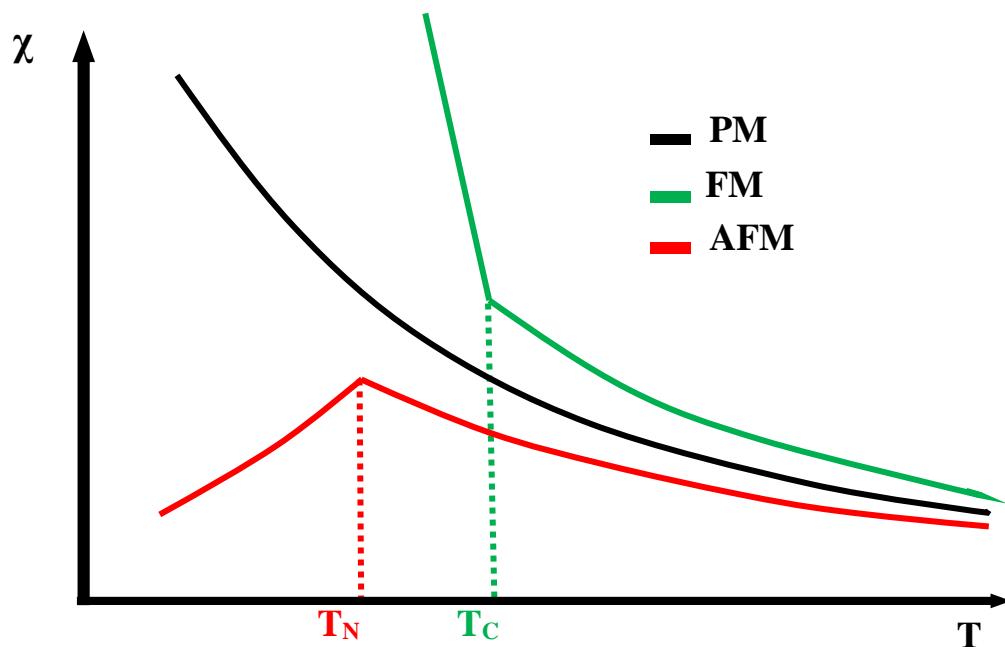
**Figure I.8:** illustration schématique de l'état antiferromagnétique.

## I.2.5 Les matériaux paramagnétiques

Un matériau paramagnétique est celui dans lequel les moments magnétiques au niveau microscopique s'alignent partiellement vers la même orientation que le champ magnétique appliqué. Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, cet alignement se dissipe immédiatement avec la suppression du champ magnétique.



**Figure I.9:** illustration schématique de l' état paramagnétique en présence et en absence d'un champ magnétique externe.



**Figure I.10:** l'effet de la température sur la susceptibilité magnétique  $\chi$  pour différents matériaux: l'état paramagnétique (noir), l'état ferromagnétique (vert) et l'état antiferromagnétique (rouge).

## I.3 Les matériaux Heusler et le magnétisme

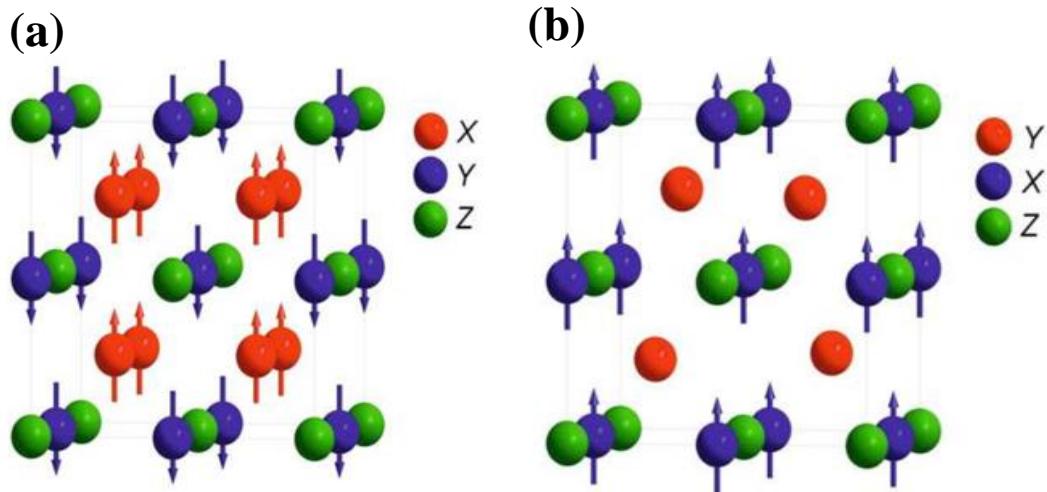
Au début du XIXe siècle, Heusler a prédit que l'alliage  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  possède une propriété ferromagnétique bien que ses atomes ne le soient pas [7], et les matériaux connus aujourd'hui sous le nom de matériaux Heusler n'ont pas reçu beaucoup d'attention dans le domaine de la recherche scientifique à cette époque.

En 1980, Groot et al [15] ont prédit le ferromagnétisme demi-métallique dans l'alliage  $\text{MnNiSb}$ , tandis que Kübler et al ont anticipé la même caractéristique dans  $\text{Co}_2\text{MnSn}$  en 1983 [52]. Cette découverte est celle qui a ravivé l'intérêt pour les matériaux de Heusler dans le domaine de la recherche pour explorer d'autres matériaux avec la même propriété (ferromagnétisme demi-métallique).

Pour les alliages demi-Heusler, le moment magnétique des atomes situés dans les sites octaédriques forme un sous-réseau magnétique, étant donné que seuls ces atomes sont capables de présenter un moment magnétique. La littérature indique que leur disponibilité est limitée à  $\text{X}=\text{Mn}$  et  $\text{Re}$  [53].

Les composés de Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  présentent une configuration différente car les deux atomes  $\text{X}$  occupent des sites tétraédriques, facilitant les interactions magnétiques entre les atomes  $\text{X}$  et la formation d'une sous-réseau magnétique secondaire, permettant ainsi la présence de couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

Divers matériaux, en particulier les matériaux demi-métalliques magnétiques, sont à l'étude, cette propriété étant le sujet du paragraphe suivant.



**Figure I.11:** Sous-réseaux magnétiques: (a) les alliages full-Heusler  $X_2YZ$ , (b) les alliages semi-Heusler  $XYZ$  [7].

### I.3.1 Le ferromagnétisme demi-métallique

Les matériaux de Heusler ont un bon potentiel pour montrer un ferromagnétisme demi-métallique. Certains matériaux Heusler présentent des caractéristiques métalliques en fonction de leur orientation de spin, alors qu'ils présentent simultanément des caractéristiques isolantes ou semi-conductrices dans l'orientation de spin opposée, et par conséquent une polarisation totale (100 %) à l'énergie de Fermi.

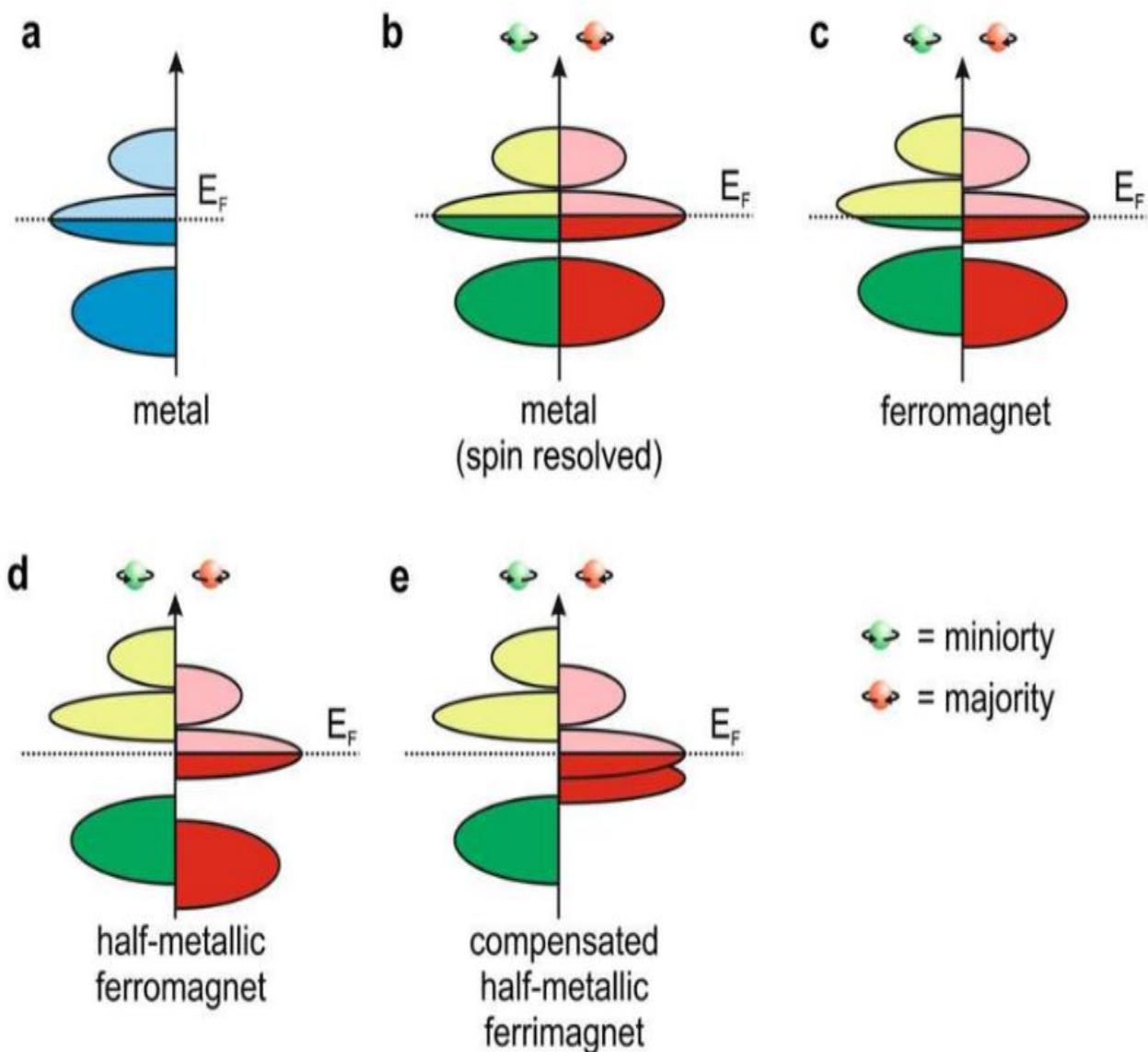
Selon De Groot et al [54] les demi-métaux peuvent être classés en trois catégories. Quels sont les matériaux qui ont une bande interdite covalente, les matériaux qui ont une bande interdite de transfert de charge et les matériaux avec une bande interdite d – d.

La création du gap énergétique dans la 1<sup>ère</sup> catégorie est fortement liée aux semi-conducteurs de type III-V comme GaAs, c'est-à-dire que la structure de bande de spin-dn ressemble de près à celle des semi-conducteurs des colonnes III-V dans le tableau de Mendeleïev, par exemple, le cas de NiMnSb. Cette catégorie est caractérisée par de faibles aimants.

La 2<sup>ème</sup> catégorie est caractérisée par les bandes d du métal de transition vides pour la direction de spin-dn et les électrons itinérants s, p du métal de

transition localisés sur les anions. Ces demi-métaux sont fortement magnétiques. Des exemples de cela, nous mentionnons,  $\text{CrO}_2$  et les doubles pérovskites.

La 3<sup>ème</sup> catégorie est généralement présentée par des bandes interdites plutôt étroites comme le cas de  $\text{Mn}_2\text{VAl}$ , la création du gap énergétique est principalement liée à la dégénérescence entre les orbitales d des métaux de transition.



**Figure I.12:** représentation schématique des différentes densités d'états : (a) pour un métal, (b) pour un métal spin-polarisé, (c) pour un matériau ferromagnétique, (d) pour un matériau ferromagnétique demi-métallique, et (e) pour un matériau ferrimagnétique demi-métallique [49].

## I.3.2 La règle de Slater-Pauling (SP)

Slater-Pauling démontre que le moment magnétique total  $M_t$  peut être approximé en fonction du nombre d'électrons de valence  $Z_t$ . Le nombre total d'électrons  $Z_t$  est déterminé par la somme de tous les électrons de spin-up et de spin-dn, tandis que le moment total  $M_t$  est calculé par leur différence.

$$Z_t = N\uparrow + N\downarrow, M_t = N\uparrow - N\downarrow \rightarrow M_t = Z_t - 2N\downarrow \quad (I-1)$$

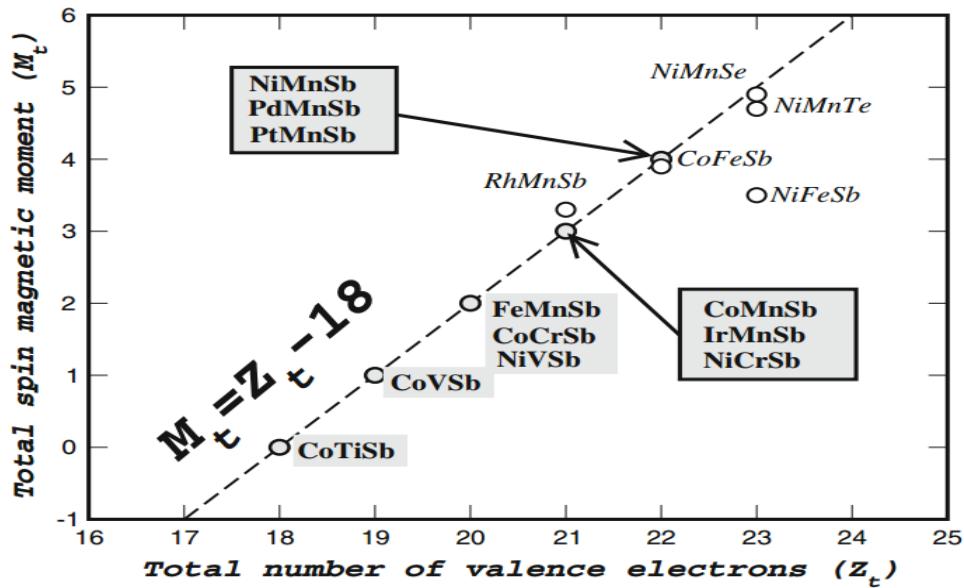
Le moment magnétique global  $M_t$ , indicatif de la quantité de spins électroniques non compensés, est un entier dans les matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. Ce principe est considéré comme un instrument efficace pour évaluer les caractéristiques demi-métalliques et magnétiques des matériaux.

Pour les alliages demi-métalliques ferromagnétiques demi-Heusler, la règle SP est exprimée par la relation:

$$M_t = Z_t - 18 \quad (I-2)$$

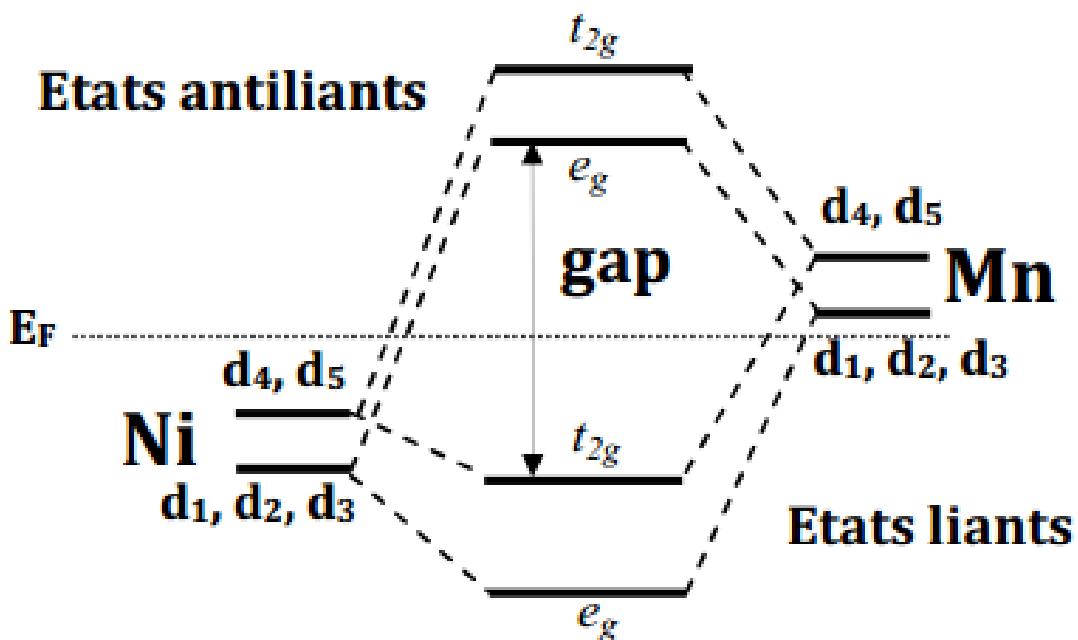
Dans la figure suivante nous présente le moment magnétique de quelque alliages demi-Heusler, il est clair que la règle de Slater-Pauli est vérifiée pour les alliages présentés. Noté que CoTiSb possède un moment magnétique total de spin  $M_t$  nulle.

Pour les demi-Heusler, il y a 9 états électroniques occupés dans la bande des spins minoritaires (4 électrons pour s et p, et 5 électrons pour d), Le gap énergétique est le résultat de l'hybridation intense entre les états  $d_{xz}, d_{xy}$  et  $d_{yz}$  ( $t_{2g}$ ) et les états  $d_{z2}, d_{x2-y2}$ , ( $e_g$ ) des atomes de métaux de transition. Le bande interdite est similaire au gap des semi-conducteurs comme du groupe III-V [55]. L'écart d'énergie de spin-dn est déterminé par la disparité énergétique entre les états de liaison  $t_{2g}$  remplis et les états antiliants  $e_g$  vacants.



**Figure I.13:** Moments de spin totaux pour quelque alliages demi-Heusler. La règle SP est indiqué par la ligne en pointillés. Les matériaux qui prennent leurs distances par rapport à la tracé SP sont présentés par des cercles vides [55].

Le gap énergétique pour les spin-dn est donné par l'écart énergétique entre les états triplement dégénérés liants  $t_{2g}$  (remplis) et les états doublement dégénérés antiliants  $e_g$  (vides).

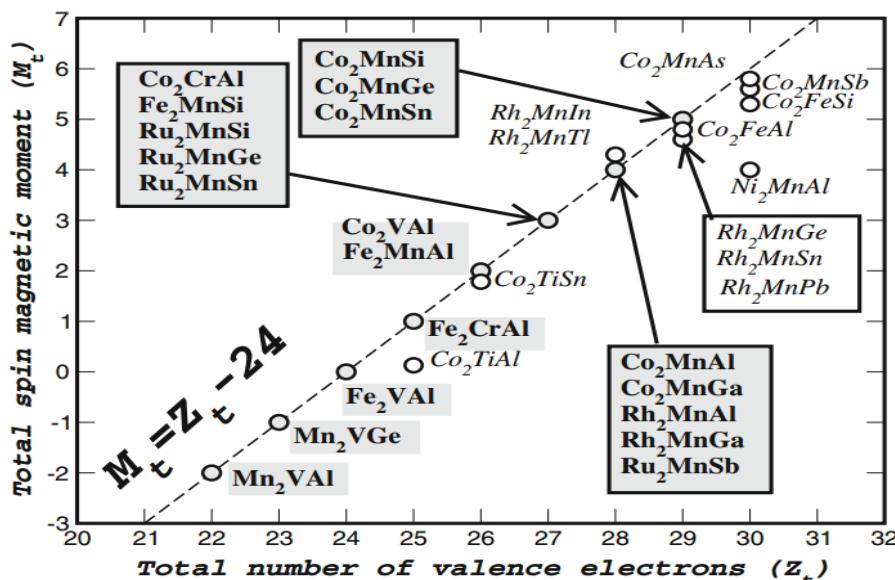


**Figure I.14:** représentation schématique du gap de l'alliage NiMnSb [56].

Pour les alliages demi-métalliques ferromagnétiques full-Heusler, la règle SP qui donne la relation entre le nombre des électrons de couche périphérique ( $Z_t$ ) et le moment magnétique total est exprimée par la relation :

$$M_t = Z_t - 24 \quad (I-3)$$

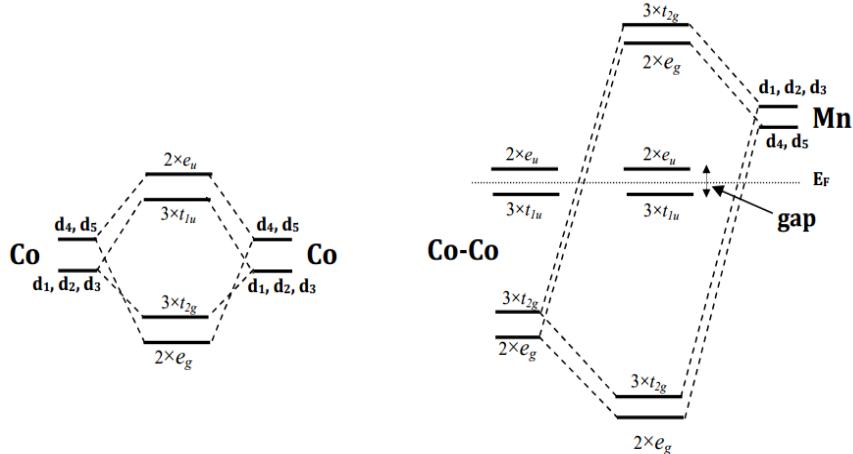
Dans la figure suivante nous présente le moment magnétique de quelque alliages full-Heusler demi-métallique.



**Figure I.15:** Moments de spin totaux pour quelque alliages full-Heusler. La règle SP est indiquée par la ligne en pointillés. Les cercles vides présentent les matériaux s'écartant de la courbe SP [55].

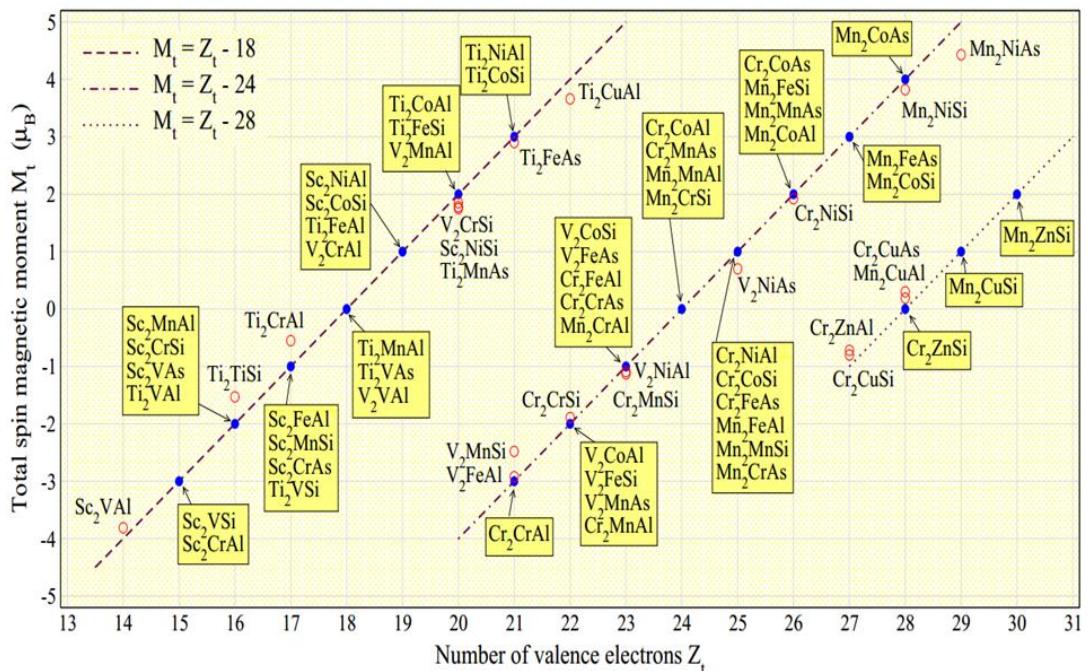
Dans ce cas, le nombre des états électroniques occupés dans la bande des spin-dn est 12 (4 électrons pour s et p, et 8 électrons pour d). Pour comprendre l'origine de la bande interdite des pin minoritaire nous présentons le diagramme des hybridations de l'alliage  $\text{Co}_2\text{MnGe}$  sur la figure suivante. Premièrement on considère les interactions entre les deux atomes de Co, les orbitales  $d_4$  et  $d_5$  génèrent des états  $e_g$  (liants) et des états  $e_u$  (antiliants) doublement dégénérées. Les orbitales  $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$  génèrent des états liants  $t_{2g}$  et des états antiliants  $t_{1u}$  triplement dégénérées. Les orbitales obtenues sont hybridées avec un atome de Mn comme deuxième étape.

Les orbitales  $d_4$  et  $d_5$  ( $d_1$ ,  $d_2$  et  $d_3$ ) de Mn s'hybrident avec les orbitales  $e_g$  ( $t_{2g}$ ). Enfin, l'écart d'énergie du spin- $d_n$  (la différence d'énergie) est exprimé comme la différence d'énergie entre les états  $t_{1u}$  remplis (en dessous de  $E_f$ ) et les états  $e_u$  vacants non liants (au-dessus de  $E_f$ ) [18].



**Figure I.16:** illustration schématique du gap de l'alliage full-Heusler Co<sub>2</sub>MnGe [56].

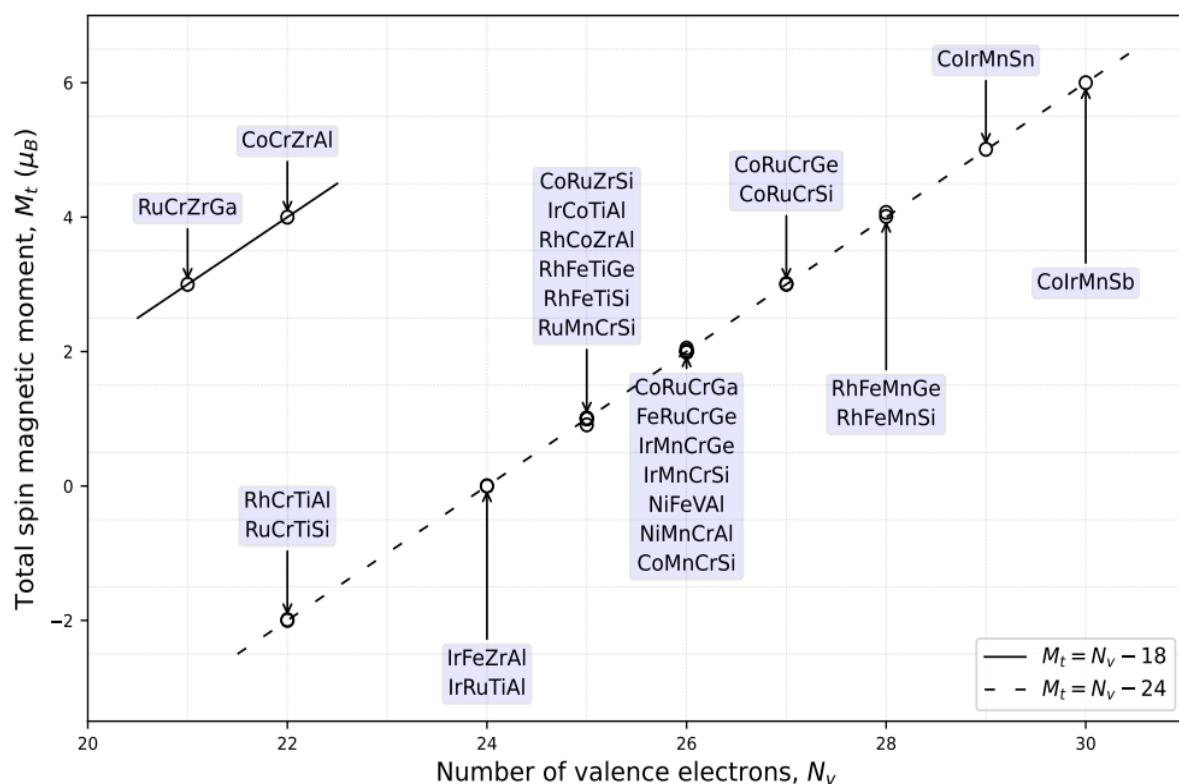
Les différentes règles de SP pour les matériaux de Heusler inverses sont illustrées dans la figure suivante.



**Figure I.17:** moments magnétiques totaux (de spin) pour plusieurs composés de Heusler inverses. Les composés dans les cadres qui suivent l'une des règles de

Slater-Pauling sont des demi-métaux parfaits, alors que le reste des alliages s'écarte légèrement et leur moment magnétique de spin total est indiqué par des cercles vides [57].

Selon la figure suivante, la relation de Slater-Pauling  $M_t = Z_t - 24$  est applicable à la majorité des matériaux demi-métalliques, y compris les matériaux Heusler quaternaires (alliages Heusler de type LiMgPdSn). Cela ne signifie pas qu'il n'y ait pas de matériaux soumis à la règle  $M_t = Z_t - 18$ , car, dans le cas des matériaux étudiés, nous avons remarqué qu'ils sont satisfaisants à la règle  $M_t = Z_t - 18$ . Par ailleurs, L. Y. Jia et ses collaborateurs [58] ont mis en évidence une relation supplémentaire à travers le composé CoMnZnGe, où le moment magnétique total est déterminé selon la règle SP :  $M_t = Z_t - 28$ . Et donc, on peut dire que toutes les règles de Slater-Pauling sont réalisables.



**Figure I.18:** les moments magnétiques totaux (pour le spin) de plusieurs composés de Heusler quaternaires. Les lignes montrent les deux règles de SP [59].

L'origine de la bande interdite pour les alliages de Heusler quaternaires dans la direction des porteurs minoritaires qui suivent la règle  $M_t = Z_t - 24$  est la même que pour les alliages full-Heusler, où le gap est déterminé par la disparité d'énergie entre les états  $e_u$  (inoccupés) et les états  $t_{1u}$  non liants (occupés). Un modèle similaire s'applique aux composés de Heusler quaternaires qui respectent la règle  $M_t = Z_t - 18$ . Cependant, dans le cas de ces composés, les états  $t_{1u}$  sont vides à cause de leurs énergies qui est relativement plus élevés.

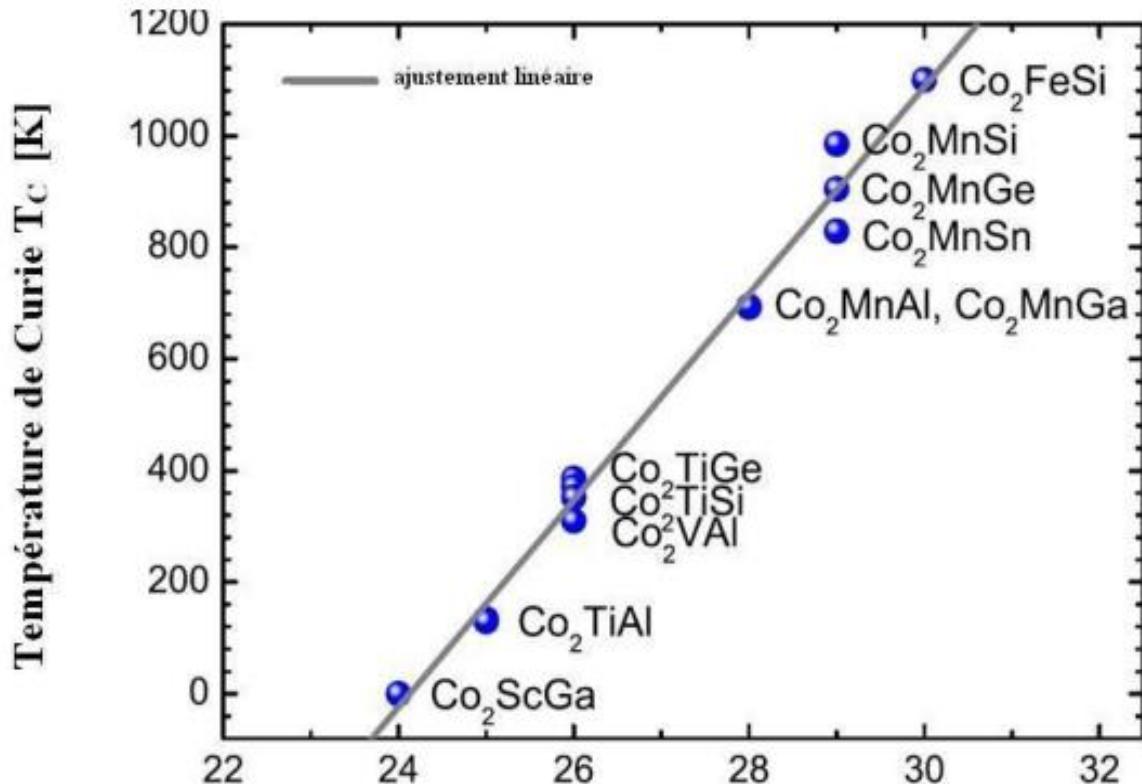
En fin de compte, nous déduisons que la bande interdite dans les matériaux Heusler est le résultat de l'hybridation entre les orbitales d des métaux de transition, tandis que l'élément du groupe principal Z est crucial pour assurer la stabilité de la structure cristalline [55].

### I.3.3 La température de Curie

La température critique  $T_C$  à laquelle un matériau ferrimagnétique ou bien ferromagnétique cesse d'être magnétisé de manière permanente est appelée point de Curie  $T_C$ , ou température de Curie. Le matériau devient donc paramagnétique. C'est en 1895 que le physicien français Pierre Curie a fait la découverte de ce phénomène. La règle de Slater-Pauling peut être utilisée pour anticiper la température de Curie en calculant le moment magnétique total  $M_t$ .

$$T_C = 23 + 181M_t \quad (I-4)$$

Les hautes températures de Curie des alliages Heusler ont constamment suscité de l'intérêt [60-62]. La figure suivante montre quelques alliages de Heusler avec une température de Curie élevée.



**Figure I.19:** La température  $T_c$  des matériaux de Heusler à base de  $\text{Co}_2$ . Une ligne est utilisée pour illustrer le comportement de Curie [53].

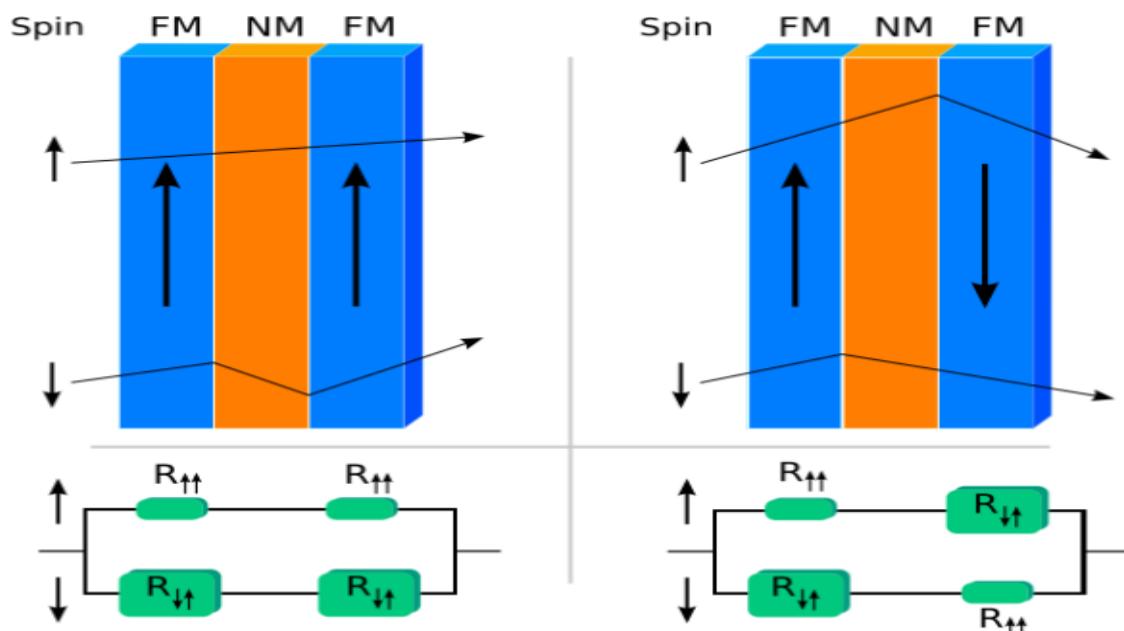
#### I.4 Les matériaux Heusler et la spintronique

La technologie qui utilise la charge et le spin des électrons s'appelle la spintronique. Dans les années 1980, on a découvert la magnétorésistance géante (MRG), ce qui a permis de la développer. La spintronique repose sur l'utilisation du spin pour affecter le mouvement des électrons dans des matériaux ferromagnétiques.

Les alliages Heusler, en particulier les alliages Heusler demi-métalliques, jouent un rôle central à cause de leur polarisation en spin qui est essentielle pour les dispositifs spintroniques comme les jonctions tunnel magnétiques (TMR), leur stabilité structurelle, et de la haute température de Curie ce qui permet d'améliorer la performance en spintronique.

## I.4.1 La magnétorésistance géante (GMR)

Le prix Nobel de physique a été décerné à Albert Fert et Peter Grünberg en 2007 pour leur découverte de la magnétorésistance géante en 1982 [63]. Ce phénomène est crucial dans les technologies contemporaines, en particulier dans le stockage des données, qui inclut les capteurs magnétiques et les disques durs. Le concept fondamental de ce phénomène réside dans la dépendance de la résistance électrique d'un matériau par la direction des moments magnétiques à l'intérieur des couches ferromagnétiques séparées par une couche non magnétique, sous l'influence d'un champ magnétique externe. Lorsque les moments magnétiques sont parallèles, la résistance est faible, tandis qu'elle est élevée dans le cas contraire. L'avènement de la spintronique, une nouvelle spécialité qui capitalise sur la charge électrique et le spin pour créer des dispositifs plus efficaces, a été facilité par la géante magnétorésistance.

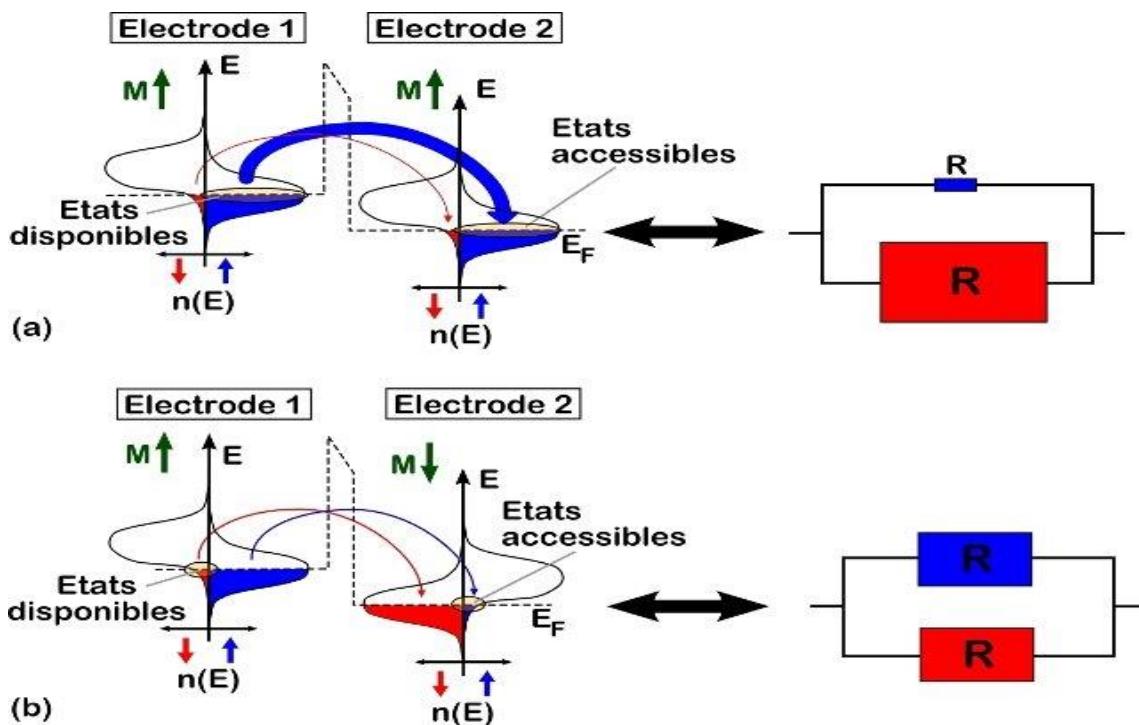


**Figure I.20:** le principe de la **GMR** est illustré sous une forme schématique : l'inversion de la magnétisation d'une couche permet la circulation des deux types d'électrons, entraînant une variation de la résistance du composant multicouche

[63].

### I.4.2 La magnétorésistance tunnel (TMR)

En 1975, Michel Jullière a été le premier à remarquer la magnétorésistance tunnel [63]. Cet effet peut être observé lorsque la couche métallique dans les dispositifs à magnétorésistance géante est remplacée par une autre couche isolante. Cela permet à la magnétorésistance d'être 10 fois plus élevée qu'avec les vannes à spin GMR [51]. Le tunnel quantique permet aux électrons de traverser la couche isolante électriquement. Si les électrodes sont alignées magnétiquement l'une par rapport à l'autre, leurs niveaux d'état électronique sont similaires. Cela facilite le déplacement des électrons à spin majoritaire entre eux, et donc une faible résistance. D'autre part, dans les états antiparallèles, les niveaux d'état ne correspondent pas, ce qui rend plus difficile le déplacement des électrons entre les états et provoque une résistance plus élevée. La probabilité de tunnel dépend également de la polarisation du spin des électrons [64]. Ces matériaux comprennent des éléments ferromagnétiques demi-métalliques. La magnétorésistance tunnel est utilisée dans la technologie pour fabriquer des dispositifs magnétiques, des têtes de lecture de disques durs avancées et de la mémoire à accès aléatoire magnétorésistive (MRAM) [65].



**Figure I.21:** illustration schématique du principe d'une jonction TMR (les électrodes sont identiques)[66].

## I.5 Les matériaux Heusler et la thermoélectricité

L'efficacité d'un matériau est souvent mesurée par un chiffre nommé ZT. Ce chiffre se base sur trois caractéristiques importantes : la conductivité thermique «  $\kappa$  », la conductivité électrique «  $\sigma$  » et le coefficient de Seebeck «  $S$  ». Un matériau avec une valeur de ZT de ‘un’ ou plus est bon pour des usages thermoélectriques. Dans ce domaine, les matériaux Heusler sont considérés comme prometteurs.

Un usage important des alliages de Heusler dans les thermoélectriques est de récupérer la chaleur perdue dans les secteurs automobile ou industriel (extraire de l'énergie des fumées d'échappement sous forme d'électricité), ses applications dans les générateurs thermiques électriques, ainsi que l'utilisation dans le refroidissement basé sur les effets thermoélectriques.

# **Chapitre II :**

# **Méthode de calcul**

### II.1 Introduction

Afin de comprendre les caractéristiques physiques des matériaux, il y a trois approches essentielles.

Les méthodes empiriques : consistent à recourir à l'expérience afin d'acquérir une connaissance des caractéristiques des matériaux.

Les méthodes semi-empiriques : Ils recourent à des données expérimentales et à des paramètres atomiques afin de prédire des caractéristiques qui n'ont pas encore été observées.

Les méthodes ab initio : Ils résolvent l'équation de Schrödinger en utilisant uniquement des paramètres atomiques, sans recourir à des expériences.

Les méthodes de simulation (ab initio) dont nous parlerons après sont très importantes pour comprendre différentes caractéristiques. Elles ont ajouté une nouvelle façon d'analyser beaucoup de phénomènes physiques et chimiques. Elles sont parfois utilisées à la place d'expériences trop chères qui ne peuvent pas se faire en laboratoire.

### II.2 L'équation de Schrödinger

Dans un contexte théorique, l'équation de Schrödinger constitue le point de départ ou le fondement pour examiner les caractéristiques électroniques des matériaux. Elle est immuable dans le temps et révèle les mystères de l'état fondamental du système. [63, 67], elle est formulée comme suit:

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

**$\Psi$ ,  $\mathbf{H}$**  : sont la fonction d'onde et l'opérateur hamiltonien du système respectivement.

**$\mathbf{E}$**  : l'énergie propre du système dans l'état fondamental.

Dans le cristal l'opérateur hamiltonien  $\mathbf{H}$  est définie par l'expression suivant :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{U}_{n-n} + \mathbf{U}_{e-n} + \mathbf{U}_{e-e} \quad (\text{II-2})$$

Où :

**T<sub>e</sub>** : Energie cinétique des électrons.

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_i}{m_e} \quad (\text{II-3})$$

**T<sub>n</sub>** : Energie cinétique des noyaux.

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \frac{\Delta \vec{R}_{\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (\text{II-4})$$

**U<sub>n-n</sub>** : Énergie d'interaction de Colomb entre tous les noyaux (force de répulsion entre les noyaux).

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^{N_n} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (\text{II-5})$$

**U<sub>e-n</sub>** : Énergie d'attraction de Colomb entre les noyaux et les électrons.

$$U_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{r}_i|} \quad (\text{II-6})$$

**U<sub>e-e</sub>** : Energie d'interaction entre les électrons (force répulsive entre les électrons).

$$U_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Où :

**Z<sub>α</sub>** : le nombre global des électrons de l'atome α.

**Z<sub>β</sub>** : le nombre global des électrons de l'atome β.

**e** : la charge élémentaire (1.69 10<sup>-19</sup> C).

**m<sub>e</sub>** : la masse de l'électron.

**M<sub>α</sub>** : la masse de noyau α.

**N<sub>e</sub>** : le nombre global des électrons dans le système.

**N<sub>n</sub>** : le nombre global des noyaux dans le système.

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : les vecteurs position des électrons i et j.

$\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta$  : représentent respectivement les vecteurs position des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

Selon la physique quantique, l'équation de Schrödinger a des solutions précises seulement pour des systèmes avec deux particules, comme l'atome d'hydrogène. Pour un atome avec plusieurs électrons ou bien un groupe de particules qui s'influencent, il n'y a pas de solutions précises. Pour trouver des solutions, on fait quelques approximations.

### II.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

On définit également l'approximation de Born-Oppenheimer sous le terme d'approximation adiabatique [67]. L'origine de cette approximation réside dans la considérable disparité de masse entre les noyaux et les électrons, ainsi que dans la vitesse nettement supérieure des électrons par rapport aux noyaux. Cette situation permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux ( $T_n = 0$ ) et de considérer l'énergie de répulsion entre les noyaux comme constante ( $U_{n-n} = \text{cte}$ ). Dans cette situation, on peut imaginer les électrons voguant à travers le champ magnétique des noyaux immobiles, ce qui conduit à la transformation de l'équation (II-2) en :

$$H_e = T_e + U_{e-n} + U_{e-e} \quad (\text{II-8})$$

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\Delta \vec{r}_i}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N_n} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-9})$$

Dans cette situation, l'équation de Schrödinger est :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-10})$$

Actuellement, le problème est essentiellement d'ordre électronique et ne prend pas en compte les perturbations causées par les vibrations du réseau. C'est ce qui confère à cette approximation le nom d'adiabatique.

Bien que cette approximation contribue à diminuer le niveau de complexité, l'équation électronique (II-10) reste encore trop complexe. Ce qui entraîne la transition vers le deuxième niveau d'approximation.

### II.4 L'approximations de Hartree (électron libre)

L'idée a été proposée par Hartree en 1928. Elle suppose que chaque électron dans un système avec plusieurs électrons peut être décrit par sa propre fonction d'onde. Les électrons sont considérés comme des entités indépendantes dans cette approximation. Cela simplifie le problème initial, qui comprend des forces de répulsion entre les électrons, en un problème plus simple où une particule se circule au sein d'un champ électrique moyen généré par d'autres électrons.

La fonction d'onde globale  $\Psi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  de N électrons est nommé par : la fonction d'onde de Hartree  $\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , elle est donnée par la formule suivante :

$$\Psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \Psi_1(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \dots \Psi_N(\mathbf{r}_N) \quad (\text{II-11})$$

Avec:

$\Psi_i(\mathbf{r}_i)$  : La fonction d'onde mono-électronique (de l'électron (i)).

L'hamiltonien des électrons  $H_e$  se traduit par la somme des hamiltoniens mono-électroniques  $H_i$ , comme le détaille l'expression suivante :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + \dots + H_N \quad (\text{II-12})$$

Dans le cadre de cette approche, l'équation de Schrödinger relative à une particule est ordinairement appelée l'équation de Hartree. Elle peut être formulée à l'aide de l'équation suivante :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{II-13})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\Delta_i}{m_e} + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-14})$$

Où :

$$U_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k^0|} \quad (\text{II-15})$$

$$V_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (II-16)$$

$U_i(\mathbf{r}_i)$ : l'énergie potentielle de l'électron (i) au sein du champ généré par l'ensemble de tous les noyaux.

$V_i(\mathbf{r}_i)$  : représente le potentiel effectif de Hartree.

D'où l'équation que nous attendons pour révéler l'état fondamental du système dans ce cas est :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\Delta_i}{m_e} + U_i(\mathbf{r}_i) + V_i(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (II-17)$$

L'énergie correspondant à l'état fondamental du système peut être formulée en tant que total des énergies liées à chaque état électronique.

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (II-18)$$

La méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, lequel énonce que la fonction d'onde décrivant un système à plusieurs corps doit changer de signe lors de la permutation des coordonnées de deux électrons quelconques. Cela entraîne une surestimation de la répulsion coulombienne totale [67,70]. Dans le but de régler ce problème, une solution, désignée sous le terme d'approche Hartree-Fock, a été développée.

### II.5 L'approximations de Hartree-Fock

En 1930, Fock [71] a amélioré l'approximation de Hartree en intégrant le principe d'exclusion de Pauli et a formulé la fonction d'onde à l'aide du déterminant de Slater.

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}_1) & \Psi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \Psi_1(\mathbf{r}_2) & \Psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\mathbf{r}_N) & \Psi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \Psi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (II-19)$$

Où

$\Psi_i(\mathbf{r}_i)$ : La fonction d'onde d'un seul électron dépend de sa position et de son spin.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : Le facteur de normalisation.

Parmi les difficultés rencontrées lors du calcul de la structure des bandes, c'est la détermination du potentiel à l'intérieur du cristal [68].

### II.6 La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Le but principal de la DFT est décrire le système en fonction de sa densité électronique. Cette théorie a évolué à plusieurs étapes, et c'est ce dont nous allons parler.

#### II.6.1 La théorème de Thomas-Fermi

Cette théorie a été proposée en 1927 par Fermi et Thomas [72-74], qui ont considéré que le système était un gaz homogène, et ils ont formulé l'énergie totale en fonction de la densité.

L'énergie totale du système E s'écrit sous la forme :

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-20})$$

La densité d'un gaz homogène s'écrit selon la relation suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{\hbar^2} E_f \right)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II-21})$$

Où

$E_f$  : Représente l'énergie au niveau de Fermi.

L'énergie cinétique d'un gaz homogène :

$$T_{gaz} = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{II-22})$$

À partir des équations (II-21) et (II-22), nous trouvons :

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 \rho)^{\frac{2}{3}}, \quad T_{gaz} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{II-23})$$

Donc l'énergie cinétique dans le théorème de Thomas-Fermi est présentée par :

$$T_{TF} = \int T_{gaz} d\mathbf{r} \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{II-24})$$

Et par conséquence l'énergie total de Thomas-Fermi s'écrit :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (\text{II-25})$$

Pour cette méthode, les interactions entre les électrons liées à l'échange et à la corrélation sont négligées. En 1930, Dirac [10] a proposé une fonctionnelle de densité d'énergie d'échange :

$$E_{TFD} = E_{TF} + C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{II-26})$$

Avec :

$$C_x = -3 \frac{(3/\pi)^{\frac{1}{3}}}{4} \quad (\text{II-27})$$

Alors que Vagins [2] propose une fonctionnelle de densité d'énergie de corrélation.

$$E_C[\rho] = - \frac{0.056 \rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{II-28})$$

### II.6.2 La théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [76] ont montré que l'énergie total des électrons en interaction dans un potentiel extérieur est une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , et cela signifie que :

$$E = E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-29})$$

Où :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] + U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-30})$$

Le terme  $U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'interaction noyaux-électrons. Les autres termes sont regroupés dans une fonctionnelle indépendante du potentiel externe dite fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn donnée par la formule suivante :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-31})$$

De l'autre côté :

$$U_{n-e}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-32})$$

Donc, en conséquence :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-33})$$

Pour décrire toutes les propriétés de l'état fondamental, il faut trouver la densité de l'état fondamental. Cependant, la difficulté réside dans la manière dont nous pouvons déterminer avec certitude si une densité donnée correspond à la densité de l'état fondamental.

Pour répondre à cette question, Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle  $E[\rho(\mathbf{r})]$  est minimale lorsque la densité  $\rho(\mathbf{r})$  est égale à la densité exacte  $\rho_0(\mathbf{r})$  de l'état fondamental.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-34})$$

L'équation (II-31) n'a pas pu être utilisée dans les calculs pratiques en raison de l'incertitude concernant la forme mathématique de la fonctionnelle globale.

### II.6.3 L'équation de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham [77] proposent une solution pour la fonctionnelle  $F_{HK}$  où ils donnent la fonctionnelle suivante :

$$F[\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-35})$$

Avec :

$T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})]$  : L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$  : L'énergie l'interaction coulombienne d'Hartree.

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  : L'énergie d'échange-corrélation (dans l'approximation de Hartree, ce terme n'est pas considéré).

À partir des équations (II-28) et (II-33), nous trouvons :

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-36})$$

Et par conséquence :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})]\} + \{U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{II-37})$$

$$E_x = T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-38})$$

$$E_c = U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - E_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-39})$$

Le potentiel effectif peut être défini comme la somme du différent potentiel

$$V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-40})$$

$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$  : le potentiel de Hartree.

$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})}$  : le potentiel d'échange-corrélation.

La fonctionnelle d'énergie total est donnée par :

$$\begin{aligned} E[\rho(\mathbf{r})] &= T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext} \\ &= T_{gaz}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{eff}}[\rho(\mathbf{r})] \end{aligned} \quad (\text{II-41})$$

Dans les équations de Schrödinger mono-électroniques, Kohn et Sham utilisent le potentiel effectif afin d'obtenir la fonction d'onde pour chaque électron. L'équation de Kohn-Sham est la suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-42})$$

Où :

$\phi_i(\mathbf{r})$  : La fonction d'onde propre à une particule.

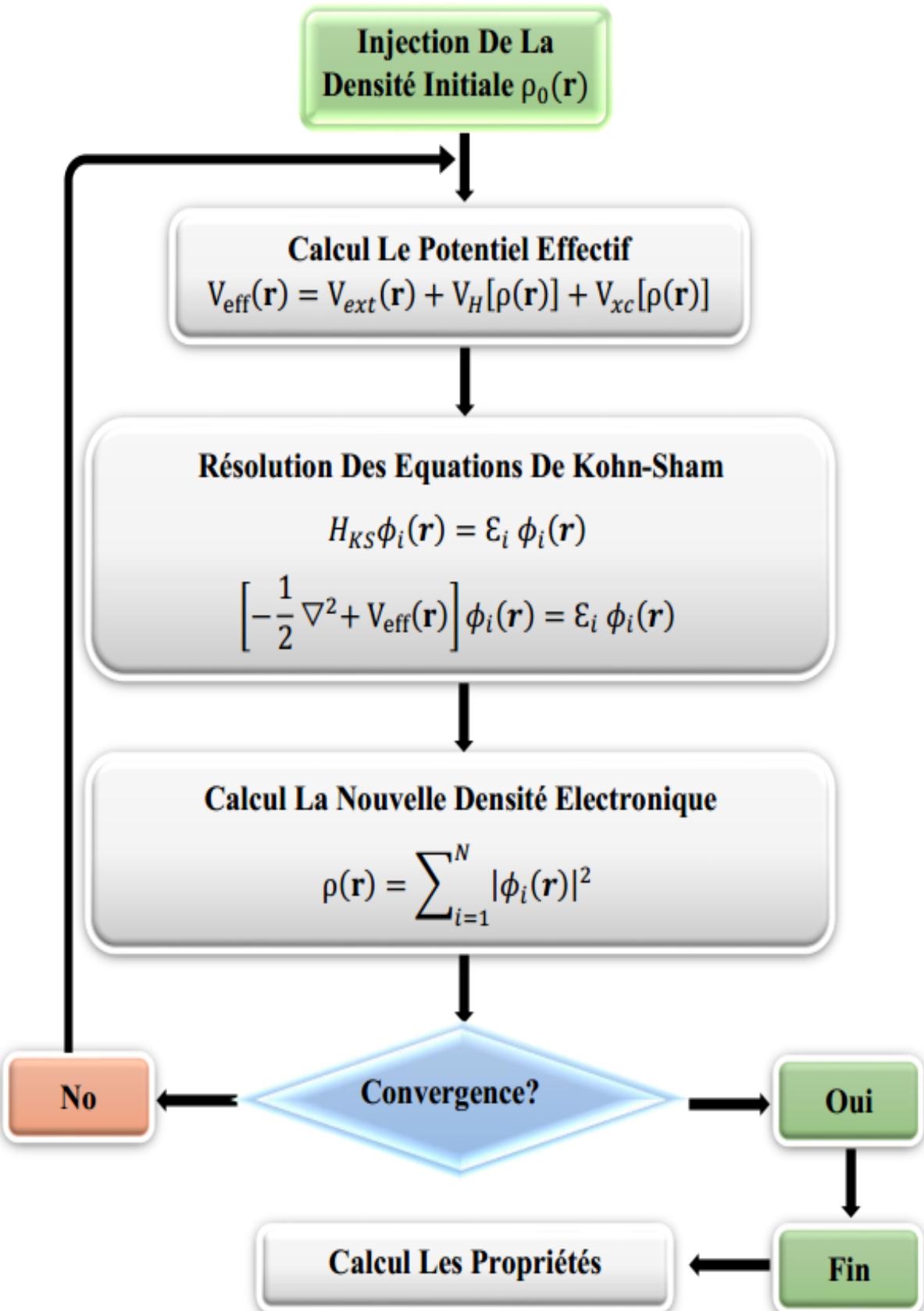
$\varepsilon_i$  : l'énergie d'une orbitale Kohn-Sham.

Pour calculer la densité on utilise les  $N$  fonctions mono-électroniques.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II-43})$$

### II.6.4. La résolution des équations de Kohn-Sham

Pour établir l'énergie de l'état fondamental du système, il est nécessaire de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière auto-cohérente. La première étape consiste à introduire une densité initiale dont le but est de calculer les fonctionnelles pour trouver  $\mathbf{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  ce qui permet de résoudre l'équation (II-42), ensuite on utilise les fonctions d'onde obtenues afin de déterminer la nouvelle densité nécessaire pour le calcul d'un potentiel actualisé... et ainsi de suite. L'itération se poursuit jusqu'à ce que la convergence soit obtenue. Les différentes étapes sont regroupées dans le schéma suivant. Le problème maintenant concerne la fonctionnelle d'échange-corrélation qui est le but des paragraphes suivants.



**Figure II.1:** illustration simplifiée de la technique utilisée pour la résolution des équations de Kohn-Sham [63].

## II.6.5 Les fonctionnelles d'échange et corrélation

Dans la fonctionnelle de l'énergie totale (équation (II-41)), la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc} [\rho(r)]$  est inconnue. Pour pouvoir appliquer la DFT, il est nécessaire d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation.

### II.6.5.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation a été proposée par Kohn et Sham. Cette approche consiste à supposer que, en un point donné  $r$ , le gaz d'électrons peut être considéré comme homogène. De plus, elle postule que les influences d'échange et de corrélation sont principalement déterminés par la densité électronique en ce même point  $r$ .

La fonctionnelle de l'énergie dans cette approximation est :

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)] = \int \rho(r) \mathcal{E}_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)] dr \quad (\text{II-44})$$

$\mathcal{E}_{xc}^{\text{LDA}}[\rho(r)]$  : L'énergie d'échange-corrélation par particule dans le gaz d'électrons homogène.

Il est possible de séparer l'énergie d'échange et de corrélation de la manière suivante :

$$\mathcal{E}_{xc} = \mathcal{E}_x + \mathcal{E}_c \quad (\text{II-45})$$

$\mathcal{E}_x$  : l'énergie d'échange qui est ignorée dans l'approximation Hartree.

$\mathcal{E}_c$  : l'énergie de corrélation qui est ignorée par Hartree-Fock.

Pour terme relatif à l'échange, il est donné par la formule de Dirac [10] :

$$\mathcal{E}_x^{\text{LDA}}[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{1}{r_s} \quad (\text{II-46})$$

Avec :

$$r_s = \left(\frac{4\pi}{3} \rho\right)^{-\frac{1}{3}}$$

$r_s$  : le rayon de Wigner-Seitz [13] (le rayon de la sphère qui contient un électron).

Alors que le terme qui concerne la corrélation ne peut être défini de façon précise. En 1980, Ceperley et Alder [79] font des simulations de type Monte-Carlo pour des gaz d'électrons homogènes afin d'obtenir l'énergie de corrélation.

Dans le cas d'un spin polarisé (spin  $\rho \uparrow$  et  $\rho \downarrow$ ), la fonctionnelle de l'échange et de la corrélation est sous la forme:

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{LSDA}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] d\mathbf{r} \quad (\text{II-47})$$

### II.6.5.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

Cette approximation est une amélioration de LDA et LSDA. En réalité, le gaz d'électrons est inhomogène, c'est-à-dire que la densité varie dans l'espace, ce qui nécessite de prendre en compte le gradient de densité  $\nabla \rho(\mathbf{r})$ . Et dans ce cas, l'énergie d'échange-corrélation est de la forme :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (\text{II-48})$$

Si l'on considère une polarisation des spins, on peut décrire l'énergie d'échange-corrélation par la formule suivante :

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(\mathbf{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{GGA}}[\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow] d\mathbf{r} \quad (\text{II-49})$$

Différentes formulations des énergies d'échange-corrélation ont été proposés. Au cours de cette étude, nous avons choisi la version de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Parmi les inconvénients des approximations LDA, LSDA et GGA est de prédire de manière assez précise l'énergie de bande interdite des semi-conducteurs et des isolants à l'aide de différentes méthodes de calcul, cependant, il arrive parfois que ces prédictions sous-estiment la valeur réelle de cette énergie.

### II.6.5.3 Potentiel de Becke et Johnson modifié (TB-MbJ)

En 2006, Becke et Johnson [80] ont introduit une version du potentiel d'échange, appelée potentiel d'échange BJ, pour décrire l'énergie de la bande interdite des matériaux tels que les semi-conducteurs et les isolants. La version est la suivante :

$$V_{x,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) - \frac{1}{2} \frac{\nabla^2 \rho_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)} \quad (\text{II-50})$$

En 2009, Tran et Blaha [81] modifient ce potentiel (II-50), il est connu sous le nom de MBJ (modified Becke Johnson Potentiel), il s'exprime avec l'expression suivante :

$$V_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(\mathbf{r}) = c V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II-51})$$

Avec:  $\rho_\sigma(r)$

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\phi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad \text{La densité des électrons.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \phi_{i,\sigma}(r) \quad \text{La densité de l'énergie cinétique.}$$

$$c = \alpha + \beta \left[ \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} dr' \right]^{\frac{1}{2}}$$

$V_{cell}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont le volume de la maille élémentaire, - 0.012 et 1.023 Bohr<sup>1/2</sup> respectivement.

$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r)$  : le potentiel de Becke-Roussel [82].

### II.7 La méthode FP-LAPW

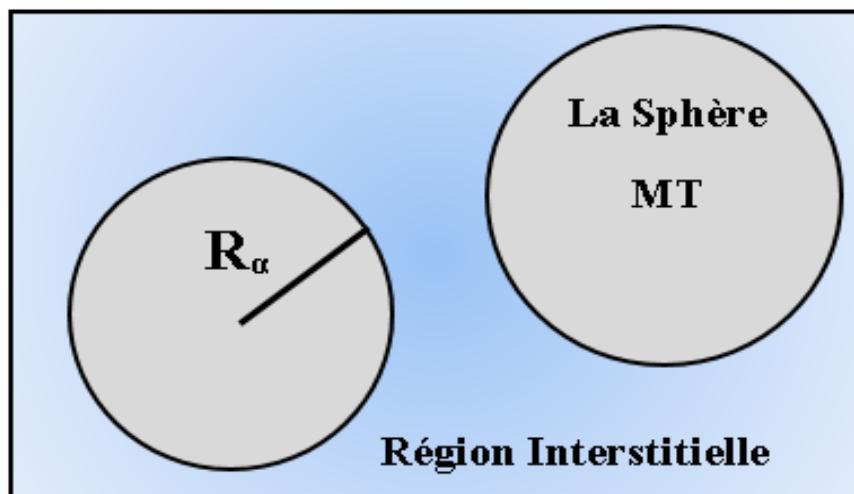
Parmi les méthodes les plus précises pour calculer la structure électronique d'un solide cristallin est la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet FP-LAPW [83]. Cette méthode est une amélioration de la méthode ondes planes augmentées (APW) développée par Slater [84]. Dans les paragraphes suivants, nous allons parler de l'évolution de cette méthode.

#### II.7.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [84] a considéré que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, alors que dans le cas où le potentiel a une symétrie sphérique (ne dépend que de  $r$ ), la solution est une

fonction radiale. Afin d'écrire les fonctions d'onde des électrons, Slater introduit la notion de Muffin tin (MT) qui divise la cellule primitive en deux régions (figure II.2).

- **La 1<sup>er</sup> région :** est à l'intérieur des sphères atomiques (MT) de rayon  $R_\alpha$ . Dans cette zone, le potentiel est caractérisé par une symétrie sphérique et les solutions de l'équation de Schrödinger associées à ce potentiel sont des fonctions qui ne dépendent que de la distance par rapport à l'origine, autrement dit ce sont des fonctions radiales.
- **La 2<sup>ème</sup> région :** elle est à l'extérieur des sphères (MT), i.e. dans la région intersticielle. Dans cette zone, le potentiel est considéré constant, alors que les solutions sont des ondes planes.



**Figure II.2:** Répartition d'une cellule primitive en une région des sphères (MT) et une région intersticielle.

Dans ces deux régions, la fonction d'onde est défini par :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+\mathbf{k})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-52})$$

$A_{lm}, C_G$  : les coefficients de développement.

$\Omega$  : le volume de la maille primitive.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$  : les harmoniques sphériques.

$\mathbf{G}$ ,  $\mathbf{K}$  : sont respectivement le vecteur de réseau réciproque et le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

$\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$  : La solution radiale de l'équation de Schrödinger qui est donné par la forme suivante :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \mathbf{V}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_l \right) \mathbf{r} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad (\text{II-53})$$

Avec :

$\mathbf{V}(\mathbf{r})$  : le potentiel sphérique (à l'intérieur de sphère (MT)).

$\mathbf{E}_l$  : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales  $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$  mentionnées par l'équation (II-53) sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur. En limite de sphère(MT), cette orthogonalité disparaît.

Pour les fonctions radiales  $U_1$  et  $U_2$  correspondant aux valeurs propres  $E_1$  et  $E_2$ , l'équation de Schrödinger devient :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II-54})$$

Pour garantir la continuité aux limites des sphères (MT) les coefficients de développement  $\mathbf{A}_{lm}$  sont définis en fonction de  $\mathbf{C}_G$  des ondes planes. L'expression suivante donne la relation entre ces coefficients :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_1(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II-55})$$

Avec  $j_l$  est la fonction de Bessel.

$R_\alpha$  : le rayon de la sphère (MT).

Les fonctions individuelles, représentées par les fonctions radiales à l'intérieur des sphères (MT) et par  $G$  dans la zone interstitielle, sont appelées ondes planes augmentées (APW).

Parmi les difficultés de cette méthode (APW) est que dans le cas de diminution des coefficients  $A_{lm}$ , les  $U_1(R_\alpha)$  deviennent nulles à la surface de la

sphère (MT), et donc les fonctions dans les deux régions sont séparées (pas de continuité) [63,68,85]. Afin de résoudre ce problème, Andersen et Koelling [83,86] ont introduit un ensemble de modifications à la méthode des ondes planes augmentées (APW).

### II.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

En l'année 1975, Anderson [83] a introduit la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) comme une approche pour résoudre les équations de Kohn et Sham. Cette méthode permet également de calculer la densité de l'état fondamental d'un système donné.

Il a reformulé la fonction radiale proposée par Slater dans la méthode (APW) où il a écrit la fonction radiale à l'intérieur de la sphère (MT) sous forme d'une combinaison linéaire contenant la fonction elle-même  $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  ainsi que ses dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ . Et donc la fonction (II-50) devient :

$$\Phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [\mathbf{A}_{lm} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{lm} \dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \\ \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} \mathbf{C}_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r}} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-56})$$

Les coefficients  $\mathbf{B}_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $\mathbf{A}_{lm}$  et la fonction  $\dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$  soumis à la condition suivante :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + \mathbf{V}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_l \right) \mathbf{r} \dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r}) = \mathbf{r} \mathbf{U}_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II-57})$$

Pour cette méthode, les fonctions d'onde dans la zone interstitielle sont des ondes plane comme dans la méthode APW. Il est possible de développer la fonction  $\mathbf{U}_l(\mathbf{r})$  en fonction de l'énergie de linéarisation  $E_l$ , et sa dérivée  $\dot{\mathbf{U}}_l(\mathbf{r})$  par la relation :

$$\mathbf{U}_l(E, \mathbf{r}) = \mathbf{U}_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{\mathbf{U}}_l(E, \mathbf{r}) + \mathbf{O}((E - E_l)^2) \quad (\text{II-58})$$

Avec :

$\mathbf{O}((E - E_l)^2)$  : signifie l'erreur quadratique énergétique.

### II.7.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW [68,87] est une nouvelle méthode intégrée à la méthode LAPW afin de garantir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Les fonctions de base pour la méthode FP-LAPW sont les mêmes données par la méthode LAPW, i.e. des solutions radiales à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin et des ondes planes dans la zone interstitielle.

Le potentiel dans cette méthode est donné par la formule suivante:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-59})$$

Alors que la densité de charge est présentée par la manière suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-60})$$

Le calcul de l'énergie totale d'un système implique de prendre en compte différentes valeurs du paramètre d'énergie  $E_l$ . Ensuite, il est nécessaire de classer ces valeurs de l'énergie totale obtenues en ordre décroissant pour pouvoir les comparer et analyser leur impact sur le système étudié. Le choix du paramètre  $E_l$  correspond à l'énergie la plus faible.

Parmi les problèmes fondamentaux de la méthode FP-LAPW réside dans la contrôle des états semi-cœur qui sont des états intermédiaires entre les états de valence et les états de cœur [63]. Pour résoudre ce problème, il existe deux méthodes :

La première méthode divise le spectre énergétique en fenêtres, chaque fenêtre est caractérisée par une énergie  $E_l$ , dont le but est de séparer entre les électrons de la bande de valence et les électrons de la bande de conduction. Cela nécessite de réaliser deux calculs pour le même potentiel.

La deuxième méthode, proposée par Singh [88] et connue sous le nom de LAPW+LO, consiste à établir des arrangements linéaires pour deux fonctions

d'onde correspondant à différentes énergies et à une dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions ce qui implique la mise en œuvre d'une autre catégorie de fonctions de base.

$$\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{r}) = \begin{cases} [\mathbf{A}_{lm}(\mathbf{r}, E_l) + \mathbf{B}_{lm}\dot{U}_l(\mathbf{r}, E_l) + \mathbf{C}_{lm}(\mathbf{r}, E_{lo})]\mathbf{Y}_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < \mathbf{R}_\alpha \\ \mathbf{0} & \mathbf{r} > \mathbf{R}_\alpha \end{cases} \quad (\text{II-61})$$

Où les coefficients  $\mathbf{C}_{lm}$  sont similaires aux coefficients  $\mathbf{A}_{lm}$  et  $\mathbf{B}_{lm}$ .

### II.7.5 Les fonctions de base

#### II.7.5.1 Les fonctions radiales non relativistes

Les solutions de l'équation de Schrödinger radiale dans le cas non relativiste sont des solutions radiales pour un potentiel sphérique  $V(r)$  et une énergie  $E_l$ . On a :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-62})$$

$V(r)$  représente la partie radiale du potentiel pour  $l = 0$ .

Lorsque on applique la condition aux limites  $rU_l(0) = 0$ , la dérivée de la fonction précédente par rapport à l'énergie  $E_l$  est donnée par :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-63})$$

À l'intérieur des sphères MT, les solutions radiales doivent être normalisées

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-64})$$

$U_l$  : est une solution homogène de l'équation inhomogène (II-63). Elle est sous la forme :

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (\text{II-65})$$

Lorsque en utilisant les conditions de normalisation, les fonction  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-66})$$

Et la fonction  $\dot{U}_l(r)$  normalisé :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r \dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-67})$$

On peut substituer cette condition de normalisation par l'équation ci-dessous :

$$R_\alpha^2 [U'_l(R_\alpha) \dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_l(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II-68})$$

Avec :  $U'_l(E, r) \equiv \left[ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right] \quad \dot{U}_l(E, r) \equiv \left[ \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E} \right]$

L'équation (II-64) permet de calculer numériquement les fonctions  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$ . La fonction  $U_l(r)$  peut être développée de la manière suivante :

$$U_l(E, \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}(E) + \dots \quad (\text{II-69})$$

La normalisation de  $\dot{U}_l(r)$  donne une indication sur l'intervalle de l'énergie de linéarisation  $E_l$ . Selon Andersen [83] l'erreur de l'énergie  $E_l$  est acceptable lorsque cette condition est vérifiée :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1 \quad (\text{II-70})$$

Dans le cas contraire, l'intervalle d'énergie sera divisé en différentes fenêtres et traité individuellement. Et on utilisait un développement des orbitales locales.

### II.7.5.2 Les fonctions radiales relativistes

La méthode FP-LAPW prend en compte les effets relativistes à l'intérieur de la zone sphérique de muffin-tin et ignore la région interstitielle [68,87]. Les corrections relativistes ne sont importantes que lorsque la vitesse de l'électron approche celle de la lumière. Pour la 2<sup>ème</sup> région, la vitesse de l'électron est limitée par l'énergie de coupure cut-off dans l'espace k.

Dans le cas relativiste, les équations (II-63) et (II-64) sont remplacés dans l'équation de Dirac [85]. L'Hamiltonien de Dirac est donné par :

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (\text{II-71})$$

Où :  $\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

et la fonction d'onde :  $\Psi = \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix}$

$\phi$  et  $\chi$ : sont la grande et la petite composante de la fonction d'onde respectivement.

L'équation de Schrödinger devient :

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (\text{II-72})$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (\text{II-73})$$

Et donc :

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-74})$$

Lorsque on utilise l'approximation suivante :

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2m^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2m^2} \quad (\text{II-75})$$

Et la relation :

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (\text{II-76})$$

Nous trouvons :

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (\text{II-77})$$

Et par conséquence l'équation de  $\phi$  suivante :

$$\left[\left(1 - \frac{\varepsilon - V}{2m^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\sigma[\nabla V, p]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-78})$$

Dans le cas où le potentiel est sphérique :

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L}, \vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (\text{II-79})$$

La solution de l'équation de Dirac dans la sphère MT est :

$$\phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-80})$$

Où

$K$  : le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k\mu}$  : les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions  $f_k$  et  $g_k$  doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II-81})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r} g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II-82})$$

## II.7.6 Détermination des potentiels

Selon l'équation de Kohn et Sham (voir (II-42)), le potentiel est constitué d'un terme coulombien  $V_C(r)$  et un autre pour l'échange et la corrélation.

### II.7.6.1 Le potentiel coulombien

Ce potentiel  $V_C(r)$  est définie par la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Il peut être calculer par la relation de poisson suivante:

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-83})$$

La résolution de l'équation de poisson est possible seulement dans l'espace réciproque [68, 87], la méthode utilisée s'appelle pseudo-charge [89,90].

La densité de charge présente une continuité, avec une variation lente au sein de la région interstitielle, tandis que dans la région sphérique, cette variation s'effectue de manière rapide.

Dans la zone interstitielle, le potentiel de Coulomb  $V_C(r)$  est déterminé non seulement par la charge interstitielle, mais également par le multipôle de la charge à l'intérieur de la sphère. L'élaboration de la densité de charge dans la zone interstitielle se fait à l'aide d'une série de Fourier.

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_G e^{iG\mathbf{r}} \quad (\text{II-84})$$

Alors que les ondes planes  $e^{iG\mathbf{r}}$  sont représentées à l'aide des fonctions de Bessel.

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} J_{l+3}(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-85})$$

$$e^{iG\mathbf{r}} = 4\pi e^{iG\mathbf{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha) \quad (\text{II-86})$$

Avec  $r$  et  $\mathbf{r}_\alpha$  sont la coordonnée radiale et la position de la sphère  $\alpha$  respectivement.

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-87})$$

Dans la zone interstitielle, le potentiel noter  $V_{pw}$  est donné par :

$$V_{pw} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) = \sum_v V_v^{pw}(\mathbf{r}) K_v(\mathbf{r}) \quad (\text{II-88})$$

$K_v(r)$  : représente les harmoniques sphériques du réseau.

$$K_v(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II-89})$$

Donc :

$$V_v^{pw}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{pw}(r) \quad (\text{II-90})$$

Pour le potentiel dans la sphère MT le traitement se fait par la fonction de Green

:

$$V_r(r) = V_{lm}^{pw}(r) \left\{ \frac{r}{R} \right\}^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_r^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_r} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-91})$$

$\rho_v(r)$  : représente la densité de charge (seulement pour les parties radiales).

### II.7.6.2 Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel  $V_{XC}$  est calculé séparément dans chaque région. Pour les sphères il est calculé en fonction de la densité dans les sphères en utilisant les harmoniques sphériques. Cela signifie que  $V_{XC}$  ne dépend que du rayon  $r$ . Le traitement se fait dans l'espace réel, où on calcule  $\rho(r)$  à chaque point dans la sphère et puis l'application des approximations LDA ou GGA pour déterminer  $E_{XC}$  et par conséquence  $V_{XC}$ .

Pour la deuxième zone, le traitement se fait selon les étapes suivantes :

- ✓ Transformation de la densité électronique vers l'espace réciproque par l'utilisation de la transformation de Fourier.
- ✓ Calcul de  $V_{XC}$  dans l'espace réciproque : en utilisant  $\rho(G)$ , et les approximations LDA ou GGA.
- ✓ Après avoir calculé  $V_{XC}$  dans l'espace réciproque, on peut appliquer une transformation de Fourier inverse pour revenir à l'espace réel.

Finalement, on combine le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}$  des deux régions avec le potentiel coulombien pour obtenir le potentiel effectif total  $V_{\text{eff}}$ .

### II.8 Description du code Wien2k



Le Wien2k est un code de calcul créé par Peter Blaha et all [91]. Ce programme est écrit en fortran et exécuté avec Linux. Il repose sur la DFT et la technique FP-LAPW. Il est composé de plusieurs petits programmes secondaires différents liés par un script C-SHEL qui sert à faire des calculs cohérents.

Avant d'effectuer n'importe quel calcul, nous créons un fichier appelé **case.struct** dans lequel nous saisissons :

- Le réseau et le numéro du groupe spatial.
- Les différents paramètres de maille a, b et c (en Bohr ou Å).
- Les positions des différents atomes dans la structure cristalline.
- Les différents angles ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ).
- Le rayon de muffin-tin (Rmt) pour chaque atome.

La structure peut être visualisée en utilisant le programme Xcrysden [92] ou Vista [93]. Une fois que **case.struct** est disponible, nous procédons à la première étape qui s'appelle l'initialisation en lançant la commande **init\_lapw** afin exécuter les programmes suivants :

- **NN** : pour déterminer la distance entre chaque atome et son voisin le plus proche et d'établir les rayons atomiques des sphères pour contrôler l'intersection.
- **SGROUP** : pour identifier le groupe spatial de la structure et l'insérer dans le fichier **case.struct**.
- **SYMMETRY** : pour générer les différentes opérations de symétrie et calculer l'ensemble des points de localisation des atomes, ainsi que génère les deux nombres quantiques ( $l$ ,  $m$ ) pour les  $Y_{lm}$  et calcul de la matrice de rotation locale.
- **LSTART** : pour générer la densité atomique et calculer la différence d'énergie des orbitales pour déterminer la structure des bandes. Pendant

l'exécution de ce programme, il est nécessaire de définir la valeur de l'énergie (cut-off) qui sépare les états de valence et ceux du cœur.

- ***KGEN***: pour générer une k-mesh dans la première zone de Brillouin (Z.B).
- ***DSTART***: Le rôle de ce programme est principalement pour le cycle SCF, où il permet de créer la densité initiale, en se basant sur les densités des différents atomes générées par ***LSTART***.

Après avoir terminé les procédures d'initialisation, les différentes opérations du cycle SCF sont alors lancés et itérés jusqu'à la convergence de la solution. La commande de ligne « `run_lapw` » permet d'invoquer ce cycle. Pour les cas impliquant un spin polarisé, le processus est activé en utilisant la commande « `runsp_lapw` ». Le SCF se déroule selon les démarches suivantes :

- ***LAPW0***: pour générer un potentiel à partir de la densité.
- ***LAPWI***: pour calculer les bandes de valence et déterminer les vecteurs propres ainsi que les valeurs propres.
- ***LAPW2***: pour calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- ***LCORE***: pour obtenir les états de cœur ainsi que les densités.
- ***MIXER***: pour mélanger les densités d'entrée et de sortie.

Après avoir terminé le calcul auto-cohérent (« SCF ») avec succès, il est possible de déterminer diverses propriétés, telles que la structure des bandes, les densités des états total et partiel, les propriétés thermoélectriques, optiques, etc.

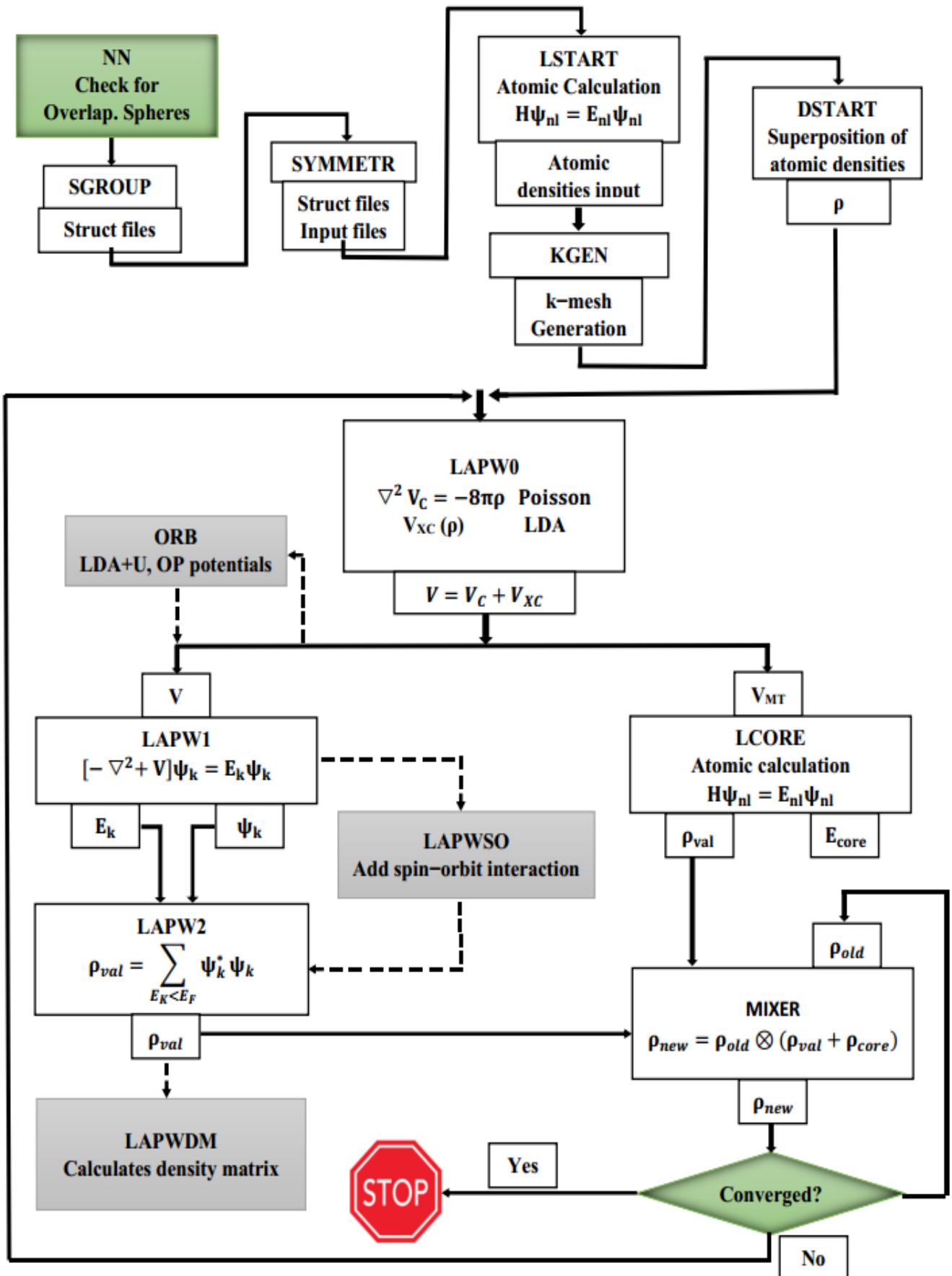


Figure II.3: principe de fonctionnement de Wien2k [91].

# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussions**

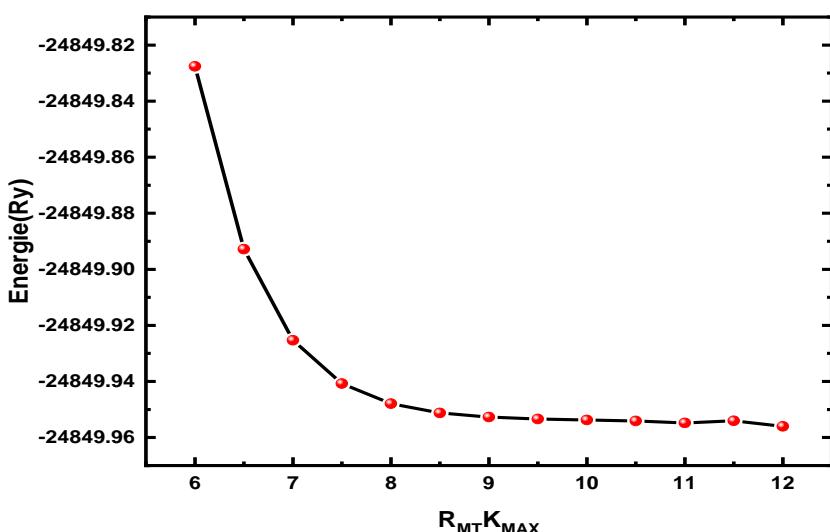
### III.1 Introduction

Dans le présent chapitre, nous rapportons tous les résultats de calculs obtenus pour les nouveaux alliages de Heusler quaternaires, PrCoCrZ ( $Z = Al, Ga$ ), PrCoMnZ ( $Z = Ga, In$ ) et NdCoMnZ ( $Z = Al, In$ ).

### III.2 Méthodes et détails de calcul

Dans le contexte de cette étude, la méthode FP-LAPW, intégrée dans la structure du code Wien2k, a été appliquée en se basant sur le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [94,95] pour étudier les matériaux PrCoCrZ ( $Z = Al, Ga$ ) NdCoMnZ ( $Z = Al, In$ ) et PrCoMnZ ( $Z = Ga, In$ ). Avant de faire des calculs sur les propriétés physiques des matériaux étudiés, nous avons fait un test de convergence pour les paramètres  $R_{MT}K_{MAX}$  et  $K_{points}$ . Où nous avons calculé les variations d'énergie de NdCoMnAl en fonction de  $R_{MT}K_{MAX}$  en fixant la valeur de  $K_{points}$  à 1000. Le paramètre  $R_{MT}K_{MAX}$  contrôle la taille de la base d'ondes planes utilisée dans la région intersticielle.  $R_{MT}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin parmi toutes les atomes alors que  $K_{MAX}$  est la plus grande valeur du vecteur d'onde dans la base des ondes planes.

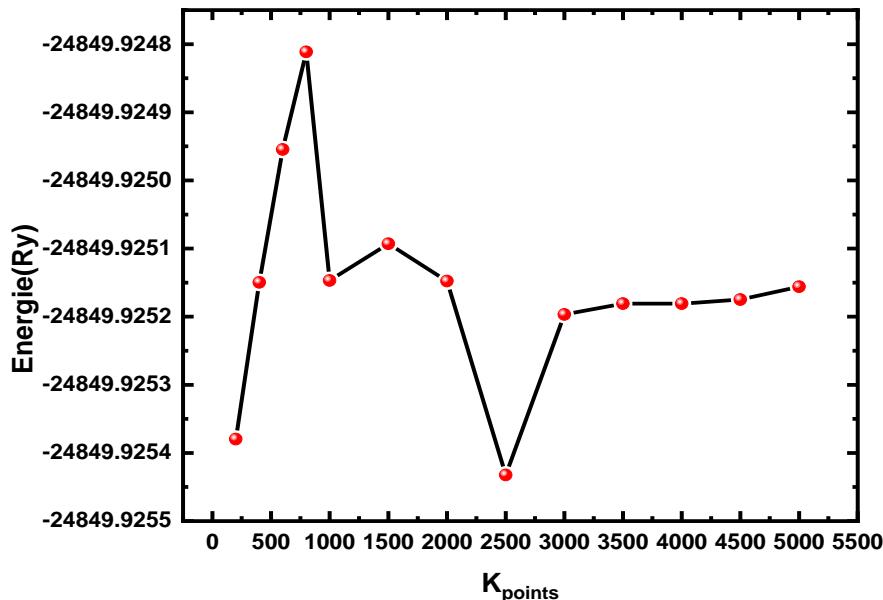
Sur la courbe obtenue (voir figure III.1), nous remarquons une diminution de l'énergie en fonction de  $R_{MT}K_{MAX}$ , qui se stabilise à une valeur constante à partir de la valeur  $R_{MT}K_{MAX}= 9$ .



**Figure III.1:** l'énergie totale de l'alliage NdCoMnAl avec la variation du paramètre  $R_{MT}K_{MAX}$  à  $K_{points} = 1000$ .

Après avoir déterminé la valeur de  $R_{MT}K_{MAX}$ , nous avons effectué un autre calcul pour voir les variations d'énergie en fonction des  $K_{points}$  tout en maintenant la valeur de  $R_{MT}K_{MAX}$  à 9.

D'après les résultats présentés dans la figure III.2, nous constatons que l'énergie se stabilise à partir de 3000  $K_{points}$ .



**Figure III.2:** l'énergie totale de l'alliage NdCoMnAl en lien avec  $K_{points}$  pour une valeur de  $R_{MT}K_{MAX} = 9$ .

Il est important de noter que le test de convergence a été réalisé seulement pour le matériau NdCoMnAl, et comme les autres matériaux sont similaires, les mêmes valeurs de  $R_{MT}K_{MAX}$  et  $K_{points}$  ont été utilisés.

En se basant sur ces résultats, le plan de la fonction d'onde est étendu dans la région interstitielle en prenant en compte une coupure de  $R_{MT}K_{MAX} = 9.0$ . Le potentiel  $V_{eff}$  et  $G_{max} = 14$  dans la région interstitielle montrent comment la densité de charge de Fourier est plus élevée, tandis que l'harmonique sphérique possède une valeur de  $l_{max} = 10$ . Il converge ensuite sans intersecter les sphères atomiques à -6,0 Ry, ce qui détermine la séparation des états de cœur et de valence. Le nombre de  $K_{points}$  employé était de 3000  $K_{points}$  ( $20 \times 20 \times 20$ ) pour améliorer la convergence énergétique. Le tableau III.1 montre les valeurs  $R_{MT}$  pour chaque atome utilisé dans le calcul.

Nous faisons appel à la fonctionnelle GGA-PBE (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) [96] ainsi qu'au potentiel TB-MBJ (*The Tran and Blaha modified Becke-Johnson*) [81] pour traiter le terme qui concerne les interactions d'échange et de corrélation.

Les propriétés de thermoélectrique telles que la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck et la figure de mérite sont obtenues en utilisant le code Boltztrap2, où nous avons utilisé le temps de relaxation  $\tau = 5 \times 10^{-15}$  s [97].

**Tableau III.1:** les valeurs de  $R_{MT}$  pour chaque atome employé dans le calcul.

Alliage	Co	Pr, Nd	Cr, Mn	Al, Ga, In
<b>PrCoCrAl</b>	2.42	2.50	2.35	2.29
<b>PrCoCrGa</b>	2.43	2.50	2.36	2.43
<b>PrCoMnGa</b>	2.47	2.50	2.47	2.47
<b>PrCoMnIn</b>	2.43	2.50	2.43	2.49
<b>NdCoMnAl</b>	2.39	2.50	2.39	2.27
<b>NdCoMnIn</b>	2.39	2.50	2.39	2.45

La configuration électronique des éléments chimiques est :

[Al]: [Ne] 3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>

[Ga]: [Ar] 3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>4p<sup>1</sup>

[In]: [Kr] 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup>

[Cr]: [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>

[Mn]: [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>

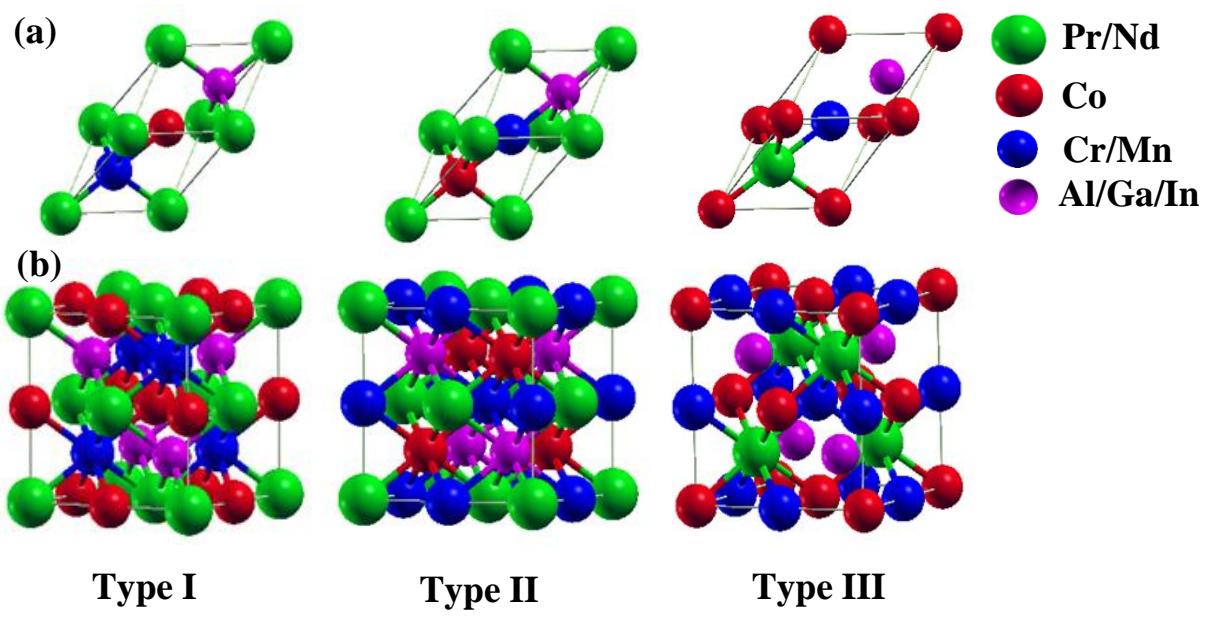
[Co]: [Ar] 3d<sup>7</sup>4s<sup>2</sup>

[Pr]: [Xe] 4f<sup>3</sup>6s<sup>2</sup>

[Nd]: [Xe] 4f<sup>4</sup>6s<sup>2</sup>

### III.3 Les propriétés structurales

Reconnaitre les atomes à leur place assignée peut être obtenu en examinant les propriétés structurelles, qui fournissent des informations descriptives.  $XX'YZ$  a des atomes dans la configuration de réseau cubique à faces centrées F43m (n° 216), qui appartient au Heusler complet. Le diagramme de la structure du cristal est montré dans la figure III.3. En raison des positions distinctes des atomes au sein de la structure cristalline, il existe trois types [10,18,98] d'arrangements de coordonnées atomiques répertoriés dans le tableau III.2.

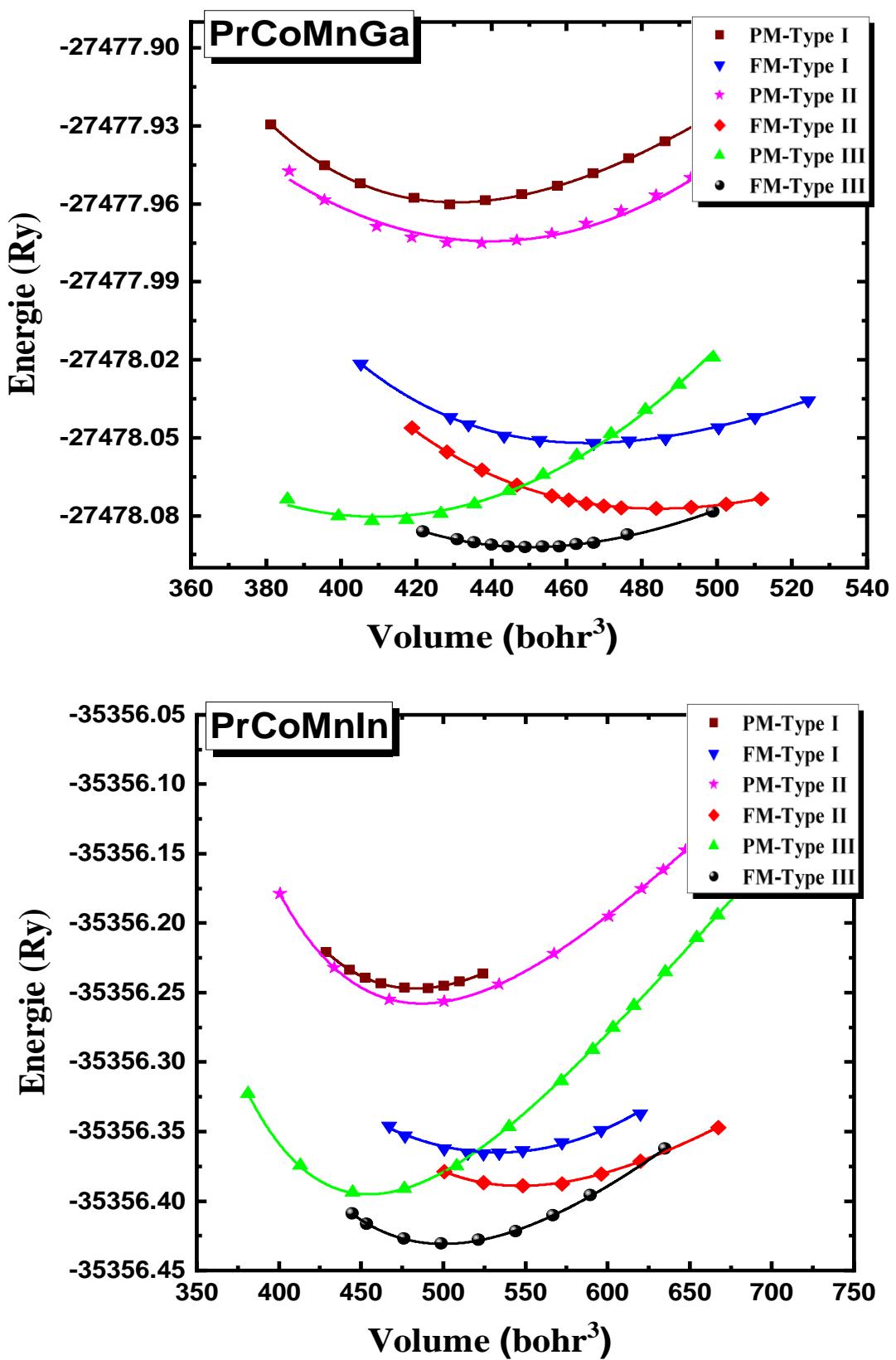


**Figure III.3:** types de structure cristalline des composés Heusler quaternaires  
(a) cellule primitive (b) cellule conventionnelle.

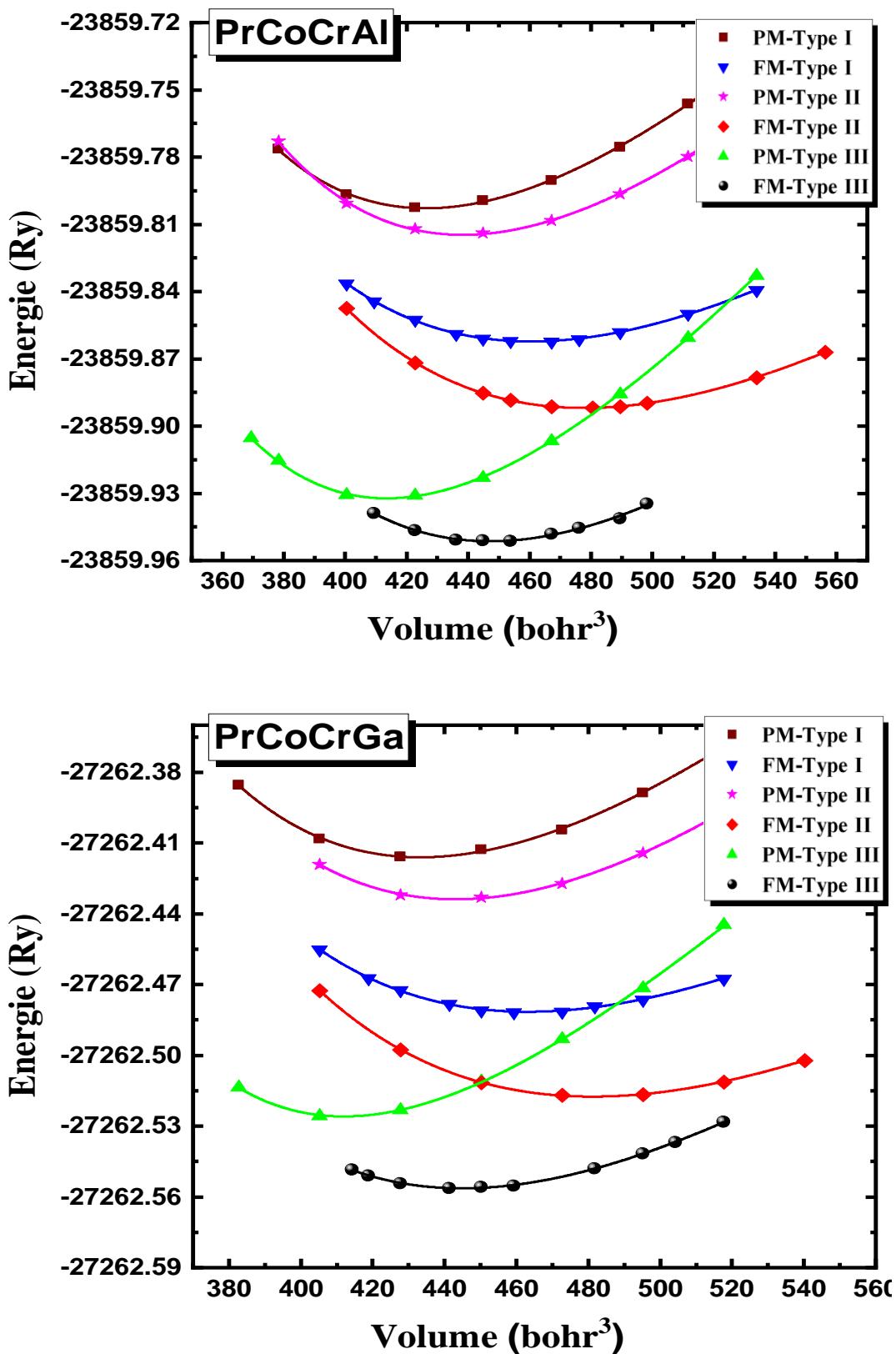
**Tableau III.2:** trois configurations de type structure non équivalentes possibles.

Site	4a(0,0,0)	4c(1/4,1/4,1/4)	4b(1/2,1/2,1/2)	4d(3/4,3/4,3/4)
<b>Type I</b>	Pr/Nd	Cr/Mn	Co	Al/Ga/In
<b>Type II</b>	Pr/Nd	Co	Cr/Mn	Al/Ga/In
<b>Type III</b>	Co	Pr/Nd	Cr/Mn	Al/Ga/In

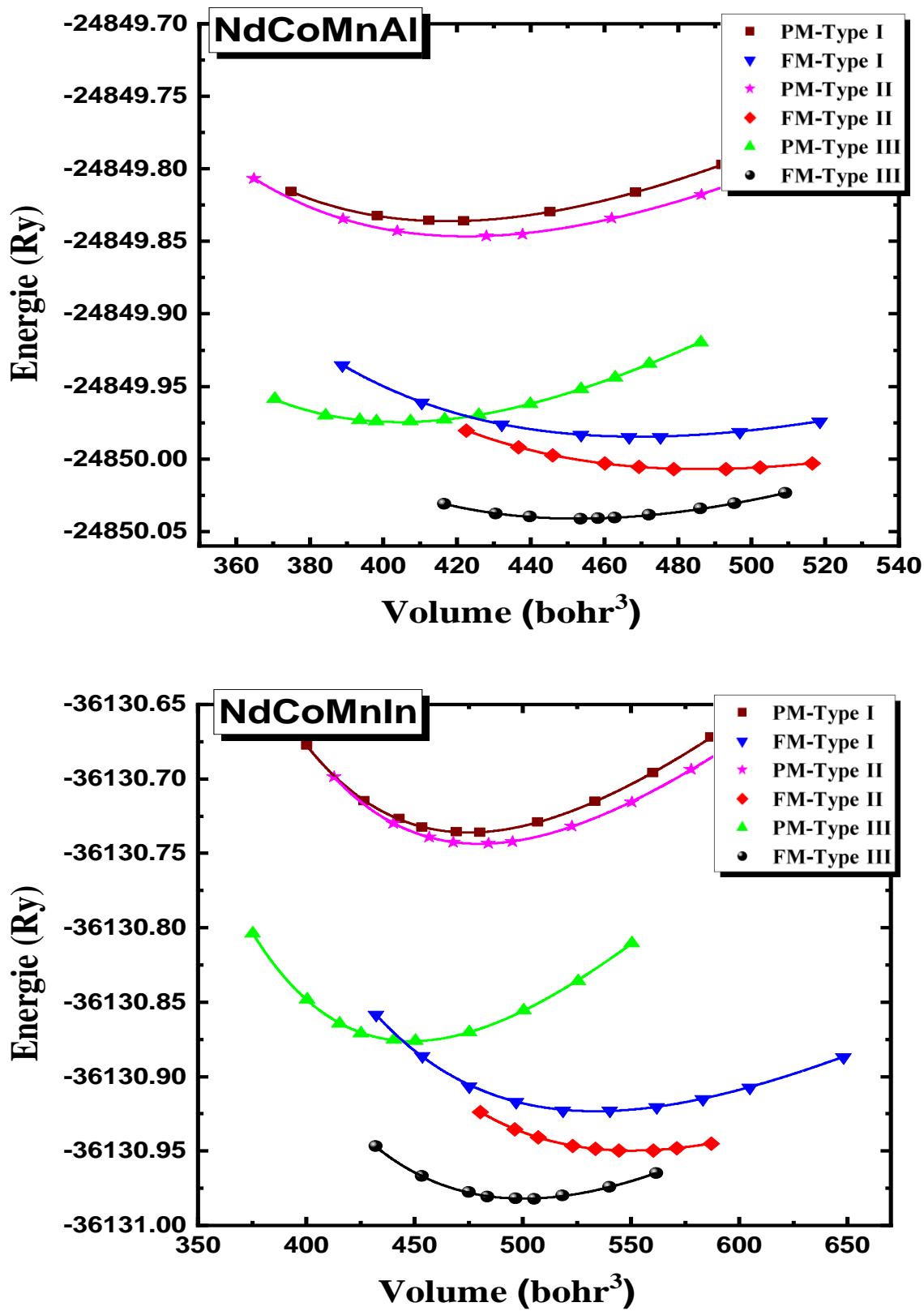
Nous avons déterminé l'énergie totale de tous les alliages en fonction du volume de la maille unitaire pour les trois types sous état paramagnétique (PM). L'état stable parmi les trois est testé en phase ferromagnétique. La structure avec la plus basse énergie a été identifiée et montrée dans la figure III.4.



**Figure III.4.1:** optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires PrCoMnGa et PrCoMnIn grâce à l'approche GGA.



**Figure III.5.2:** optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires PrCoCrAl et PrCoCrGa grâce à l'approche GGA.



**Figure III.6.3:** optimisation du volume des matériaux de Heusler quaternaires NdCoMnAl et NdCoMnIn grâce à l'approche GGA.

Par conséquent, la structure de Type III des PrCoCrZ ( $Z = Al, Ga$ ), PrCoMnZ ( $Z = Ga, In$ ) et les alliages NdCoMnZ ( $Z = Al, In$ ) est le plus stable.

En appliquant l'équation d'état (III.1) [99] sur les résultats de calcul, nous avons réussi à déterminer différents paramètres de réseau ainsi que le coefficient de compressibilité des composés PrCoCrZ ( $Z = Al, Ga$ ), PrCoMnZ ( $Z = Ga, In$ ), et du matériau NdCoMnZ ( $Z = Al, In$ ). L'équation d'état de Birch-Murnaghan est :

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

Dans cette formulation,  $V_0$  et  $E_0$ , indiquent respectivement le volume et l'énergie qui correspond l'état d'équilibre, tandis que  $B$  et  $B'$  se réfèrent au module de compressibilité et à sa dérivée par rapport à la pression.

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.2)$$

Dans le tableau III.3, nous pouvons voir les différents facteurs de la maille d'équilibre, y compris l'énergie de l'état fondamental ( $E$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B'$ ). Nous ne connaissons aucune donnée ou calculs réels ou théoriques montrant le paramètre de réseau, le module de compressibilité, ou comment ces valeurs changent avec la pression pour ces alliages. Nous avons également inclus les informations sur le paramètre de réseau et le module de compressibilité pour le matériau NdCoMnGa [100] dans le tableau III.3 pour la comparaison.

**Tableau III.3:** le paramètre de réseau  $a$  ( $\text{\AA}$ ), le module de volume  $B$  (GPa), sa dérivée par rapport à la pression  $B'$  et l'énergie  $E(\text{Ry})$  qui corresponde l'état fondamental pour les composés de Heusler quaternaires.

Alliage		$a$ ( $\text{\AA}$ )	$B$ (GPa)	$B'$	$E(\text{Ry})$	
PrCoCrAl	Type I	PM	6.320	113.180	4.620	-23859.802860
		FM	6.480	75.840	4.470	-23859.862243

<b>PrCoCrGa</b>	<b>Type II</b>	PM	6.380	112.770	4.610	-23859.814717
		FM	6.560	75.440	4.530	-23859.891931
	<b>Type III</b>	PM	6.250	135.680	4.610	-23859.932228
		FM	6.420	98.160	4.260	-23859.951373
	<b>Type I</b>	PM	6.350	119.330	4.870	-27262.416017
		FM	6.490	81.930	5.090	-27262.481494
<b>PrCoMnGa</b>	<b>Type II</b>	PM	6.400	114.290	4.250	-27262.433797
		FM	6.580	78.730	5.010	-27262.517477
	<b>Type III</b>	PM	6.250	145.340	5.450	-27262.525892
		FM	6.410	93.870	4.940	-27262.556351
<b>PrCoMnIn</b>	<b>Type I</b>	PM	6.340	123.080	4.940	-27477.959402
		FM	6.510	85.050	5.630	-27478.052023
	<b>Type II</b>	PM	6.360	121.260	4.760	-27477.975368
		FM	6.590	80.400	4.130	-27478.077272
	<b>Type III</b>	PM	6.240	141.510	4.630	-27478.081885
		FM	6.430	90.380	3.810	-27478.092060
<b>NdCoMnAl</b>	<b>Type I</b>	PM	6.590	104.090	4.000	-35356.247008
		FM	6.780	69.120	4.720	-35356.365433
	<b>Type II</b>	PM	6.610	104.870	4.490	-35356.257792
		FM	6.860	66.100	4.090	-35356.389035
	<b>Type III</b>	PM	6.460	125.720	4.620	-35356.394987
		FM	6.660	84.360	4.220	-35356.430865
<b>NdCoMnIn</b>	<b>Type I</b>	PM	6.520	115.120	4.450	-24849.836137
		FM	6.520	73.590	4.860	-24849.984642
	<b>Type II</b>	PM	6.300	114.750	4.350	-24849.846591
		FM	6.600	72.760	4.480	-24850.007030
	<b>Type III</b>	PM	6.210	137.580	4.450	-24849.974595
		FM	6.450	87.150	3.970	-24850.041168
<b>NdCoMnGa</b> <b>[100]</b>	<b>Type I</b>	PM	6.550	106.270	4.610	-36130.736026
		FM	6.810	65.340	5.060	-36130.923387
	<b>Type II</b>	PM	6.550	105.500	4.720	-36130.743622
		FM	6.880	66.130	4.870	-36130.949718
	<b>Type III</b>	PM	6.430	125.780	4.860	-36130.876240
		FM	6.660	83.840	4.670	-36130.981970

Il est remarqué que les modules de compressibilité pour les alliages de Heusler sont comparables avec de légères diminutions de NdCoMnIn à NdCoMnGa [100] à NdCoMnAl. Il est connu qu'il existe une forte corrélation entre le module de compressibilité et la dureté des matériaux ; par conséquent, les matériaux considérés ici possèdent pratiquement le même degré de dureté. Le module de compressibilité de l'alliage NdCoMnAl est supérieur à celui du NdCoMnIn. Cela signifie que NdCoMnAl est un matériau plus dur que NdCoMnIn.

Les valeurs maximales de l'énergie de l'état fondamental, le paramètre de réseau et du module de compressibilité sont NdCoMnIn ( $-36130.981970$ ), PrCoMnIn (6.66) et PrCoCrAl (98.16) et les valeurs minimales PrCoCrAl ( $-23859.951373$ ), PrCoCrGa (6.41) et NdCoMnIn (83.84) respectivement. Les résultats réussis sont compatibles aux résultats rapportés précédemment.

En utilisant la relation suivante, nous avons calculé l'énergie cohésive pour évaluer le degré de liaison de tous les composés d'intérêt :

$$E_{coh} = E^{XX'YZ} - (E_{iso}^X + E_{iso}^{X'} + E_{iso}^Y + E_{iso}^Z) \quad (III.3)$$

Avec :

$E_{iso}^X$ ,  $E_{iso}^{X'}$ ,  $E_{iso}^Y$ ,  $E_{iso}^Z$  sont les énergies des atomes isolés X, X', Y et Z respectivement.

$E^{XX'YZ}$  : est l'énergie total du matériau à l'équilibre théorique.

Concernant l'énergie de formation( $E_{for}$ ) qui est la quantité d'énergie nécessaire pour former un composé solide à partir de ses éléments purs. C'est un critère essentiel en physique de l'état solide pour évaluer la stabilité thermodynamique d'un matériau, elle est donnée par la relation :

$$E_{for} = E^{XX'YZ} - (E^X + E^{X'} + E^Y + E^Z) \quad (III.3)$$

Où :

$E^{XX'YZ}$  : est l'énergie total du matériau.

$E^X, E^X', E^Y, E^Z$  sont les énergies des éléments dans leurs états de référence.

Pour cette étude, nous utilisons la base de données open materials quantum (OQMD) [101] directement pour  $E_{\text{for}}$ . Les résultats des calculs se trouvent dans le tableau III.4. Le signe négatif des valeurs obtenues confirme que les matériaux sont thermodynamiquement stables dans leurs états ferromagnétique (FM) et peuvent donc être fabriqués dans des conditions normales.

**Tableau III.4:** energie de formation ( $E_{\text{for}}$ ) et de cohésion ( $E_{\text{coh}}$ ) des alliages PrCoCrZ (Z=Al, Ga), PrCoMnZ (Z=Ga, In) et NdCoMnZ (Z=Al, In).

Alliage	$E_{\text{coh}}$ (eV)	$E_{\text{for}}$ (eV)
PrCoCrAl	-22.385	-0.303
PrCoCrGa	-21.473	-0.306
PrCoMnGa	-16.486	-0.306
PrCoMnIn	-15.679	-0.257
NdCoMnAl	-17.150	-0.303
NdCoMnIn	-15.390	-0.258

### III.4 Les propriétés électroniques

La théorie des bandes est utilisée pour prédire les structures électroniques dans les solides. Les bandes d'énergie peuvent expliquer un certain nombre de propriétés physiques fondamentales des solides [102–109].

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS), ainsi que les structures de bandes électroniques (SB) sont les principaux paramètres de ce travail pour exposer les dispersions électroniques des matériaux PrCoCrZ (Z=Al, Ga), PrCoMnZ (Z=Ga, In) et NdCoMnZ (Z=Al, In).

Les figures : III.5 et III.6, présentent à la fois les bandes d'énergie SB, TDOS et PDOS calculés dès l'alliages. Les bandes d'énergie SB des matériaux de Heusler sont présentées le long de la direction de symétrie élevée W – L –  $\Gamma$  – X

– W dans la 1<sup>er</sup> zone de Brillouin. Présentant à la fois les deux composants de spin (up et dn), en employant à la fois les fonctionnels GGA-PBE et TB-MBJ. Les bandes de spin-up présentent un comportement métallique car elles se chevauchent avec le niveau de Fermi, tandis qu'un gap de bande émerge au sein des bandes de spin-down, résultant en une structure de bande demi-métallique avec une polarisation de spin de 100 % qui peut être calculée par la relation suivante:

$$P = \frac{\rho_{up}(E_F) - \rho_{dn}(E_F)}{\rho_{up}(E_F) + \rho_{dn}(E_F)} \times 100\% \quad (\text{III.4})$$

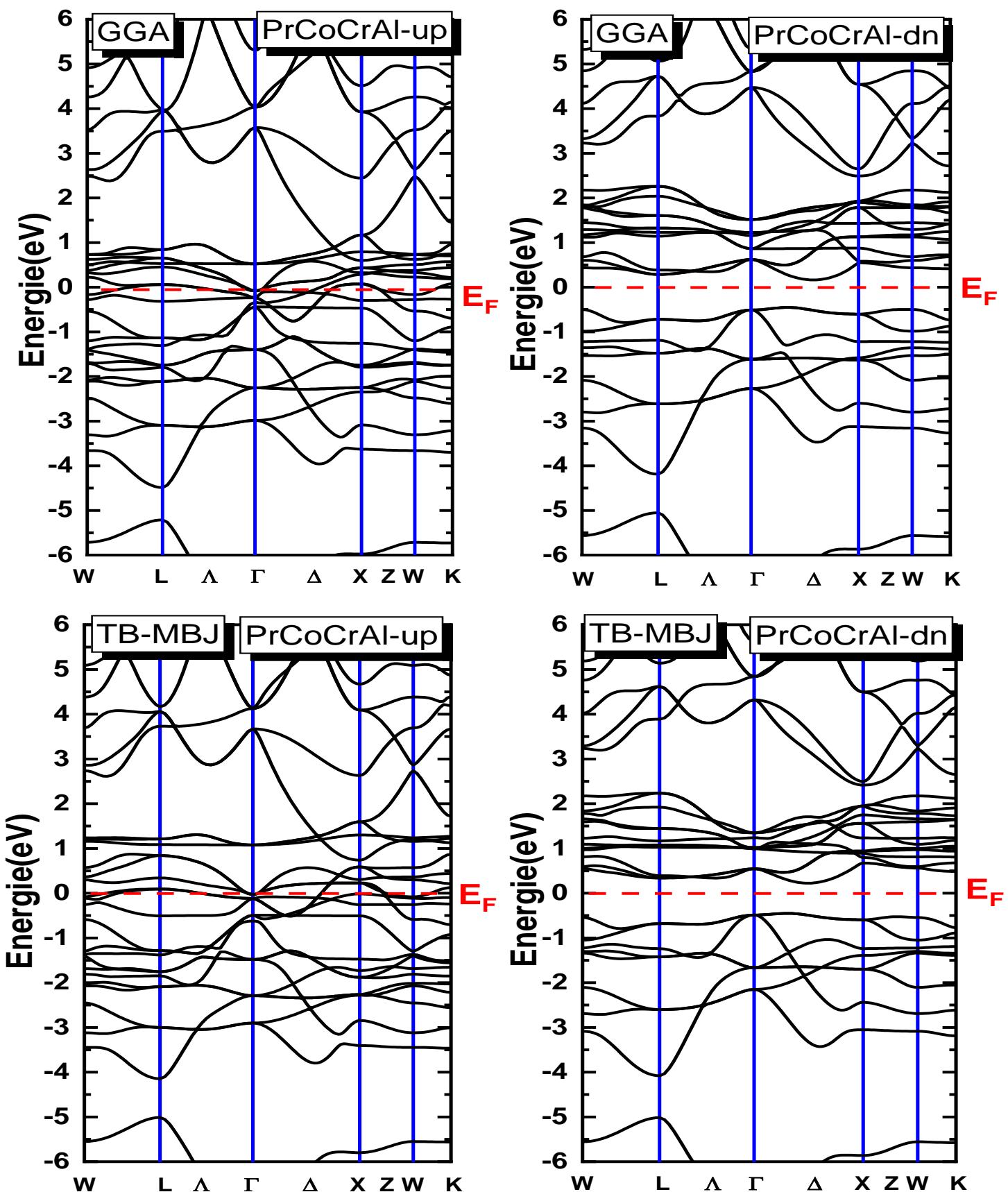
où  $\rho_{up}(E_F)$  et  $\rho_{dn}(E_F)$  sont les densités d'états à l'énergie de Fermi ( $E_F$ ) pour les deux orientations de spin (up et dn) respectivement.

L'écart de demi-métal calculé de PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn, NdCoMnAl, NdCoMnIn est respectivement de 0.61, 0.58, 0.56, 0.51, 0.48 et 0.48 eV avec la méthode GGA-PBE (voir tableau III.5), augmentant significativement à 0.67, 0.67, 0.70, 0.61, 0.67 et 0.66 eV respectivement avec la méthode TB-MBJ.

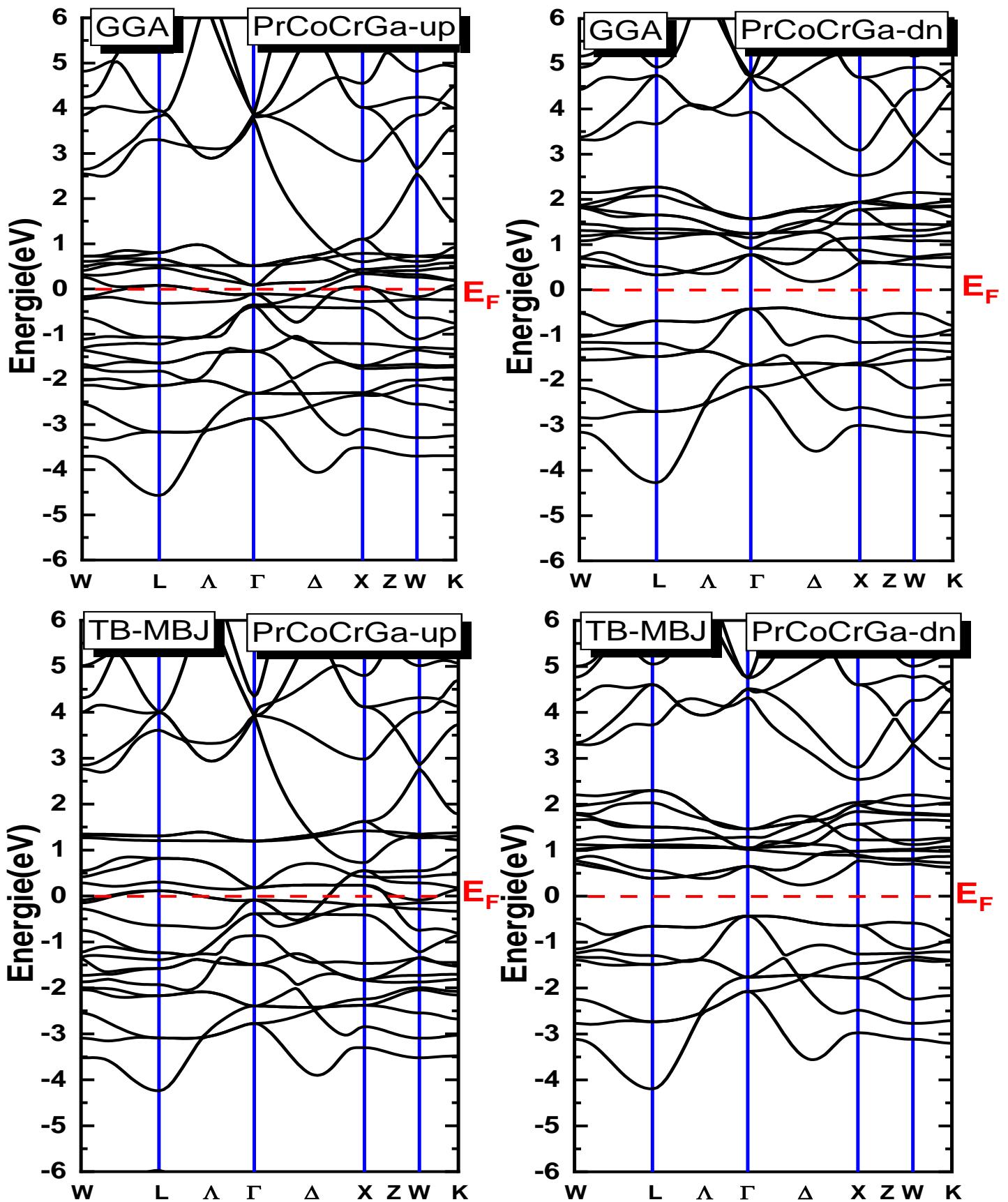
Le bande interdite pour tous les alliages de Heusler est indirecte. L'origine de la bande interdite peut être expliquée par l'hybridation d-d des atomes de métaux de transition. Il est confirmé que l'hybridation d-d exerce une influence essentielle dans la formation de la bande interdite [110]. Pour tous les QHA étudiés, l'écart de demi-métal calculé (GAP) est contrôlée par les états 4f et ( $t_{2g}$ ,  $e_g$ ) des atomes de Nd, Pr, et (Mn, Cr, Co) avec une petite participation des états p et s des atomes de Al, Ga, et In. (Voir figure III.6). On peut également constater que la contribution des états de liaison d'hybridation  $t_{2g}$  est grande par rapport à  $e_g$  pour tous les alliages. La même observation s'applique aux méthodes GGA-PBE et TB-MBJ.

**Tableau III.5:** les valeurs des écartes énergétiques( gaps) pour les alliages de Heusler quaternaires étudiés : PrCoCrZ, PrCoMnZ, et NdCoMnZ (où Z = Al, Ga ou In) a l'équilibre théorique.

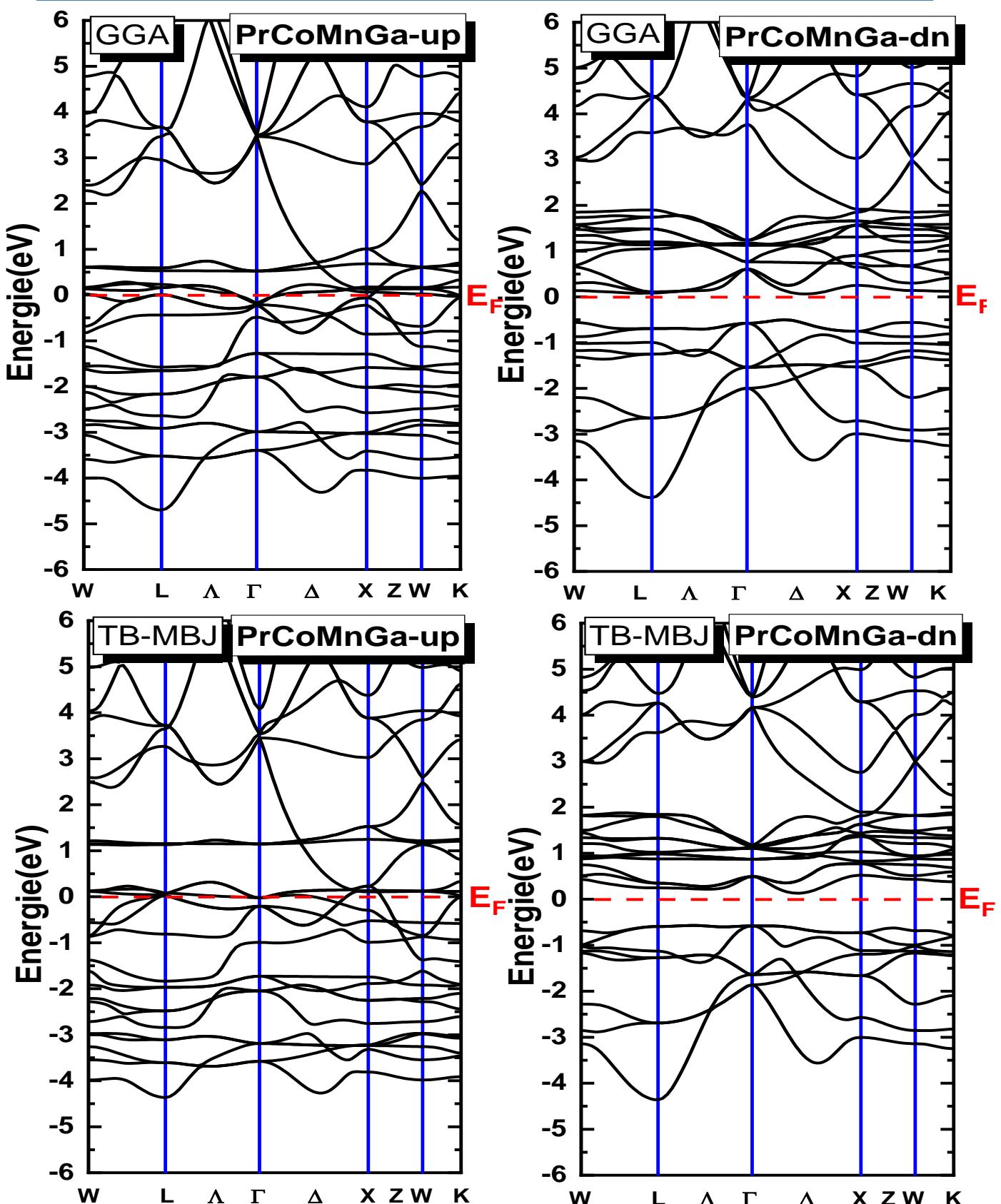
Alliage	Méthode	BV <sub>max</sub> (eV)	BC <sub>min</sub> (eV)	GAP (eV)	Direction	
					De → à	
<b>PrCoCrAl</b>	GGA	-0.45	0.16	0.61	Δ	Δ
	TB-MBJ	-0.45	0.22	0.67	Δ	Δ
<b>PrCoCrGa</b>	GGA	-0.40	0.17	0.58	Δ	Δ
	TB-MBJ	-0.43	0.24	0.67	Δ	Δ
<b>PrCoMnGa</b>	GGA	-0.50	0.06	0.56	Δ	Δ
	TB-MBJ	-0.57	0.13	0.70	Λ	Δ
<b>PrCoMnIn</b>	GGA	-0.36	0.14	0.51	Δ	L
	TB-MBJ	-0.29	0.32	0.61	Λ	Δ
<b>NdCoMnAl</b>	GGA	-0.36	0.11	0.48	Δ	L
	TB-MBJ	-0.42	0.25	0.67	Δ	Δ
<b>NdCoMnIn</b>	GGA	-0.16	0.31	0.48	Δ	L
	TB-MBJ	-0.11	0.54	0.66	L	Δ



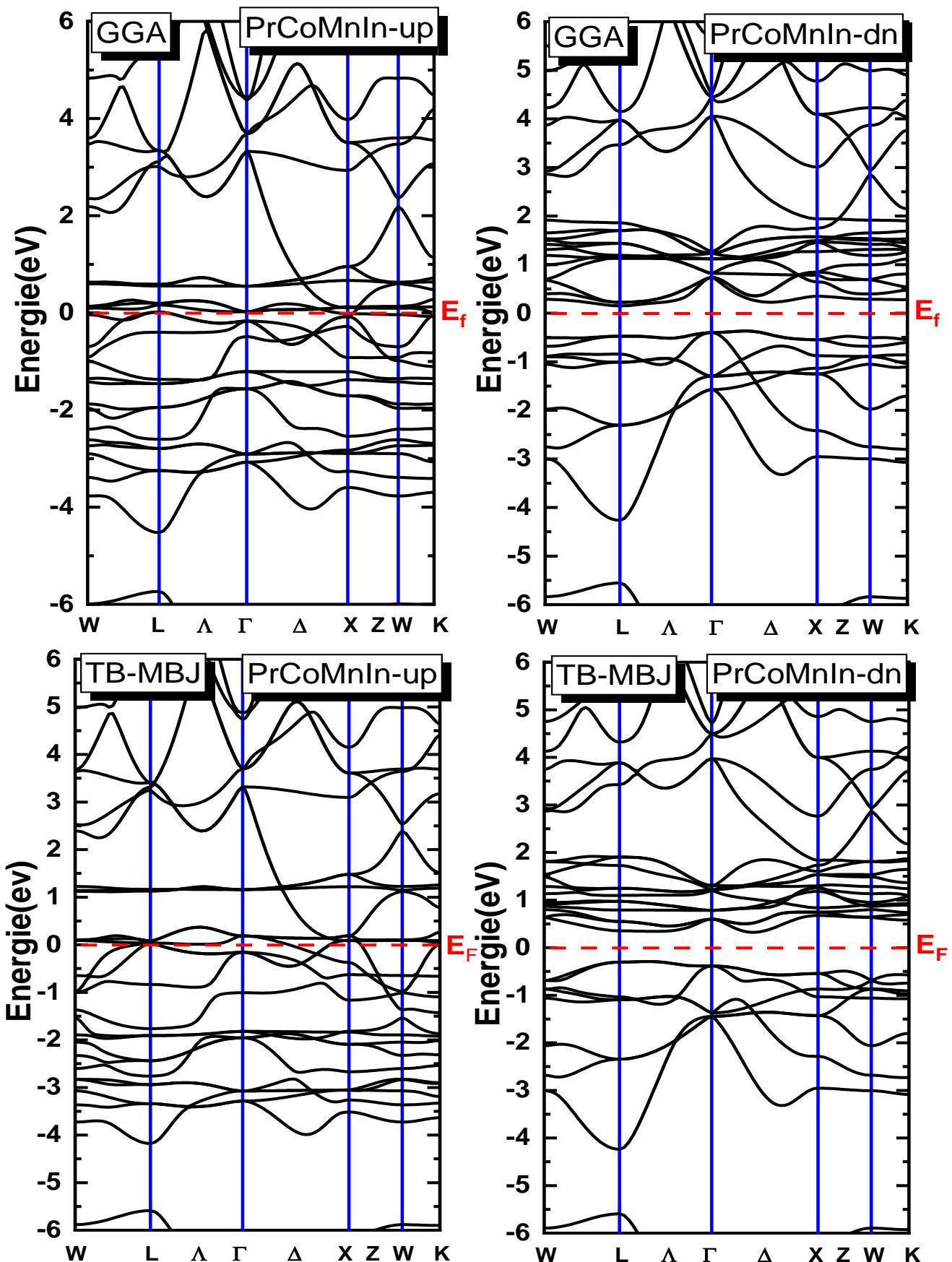
**Figure III.7.1:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



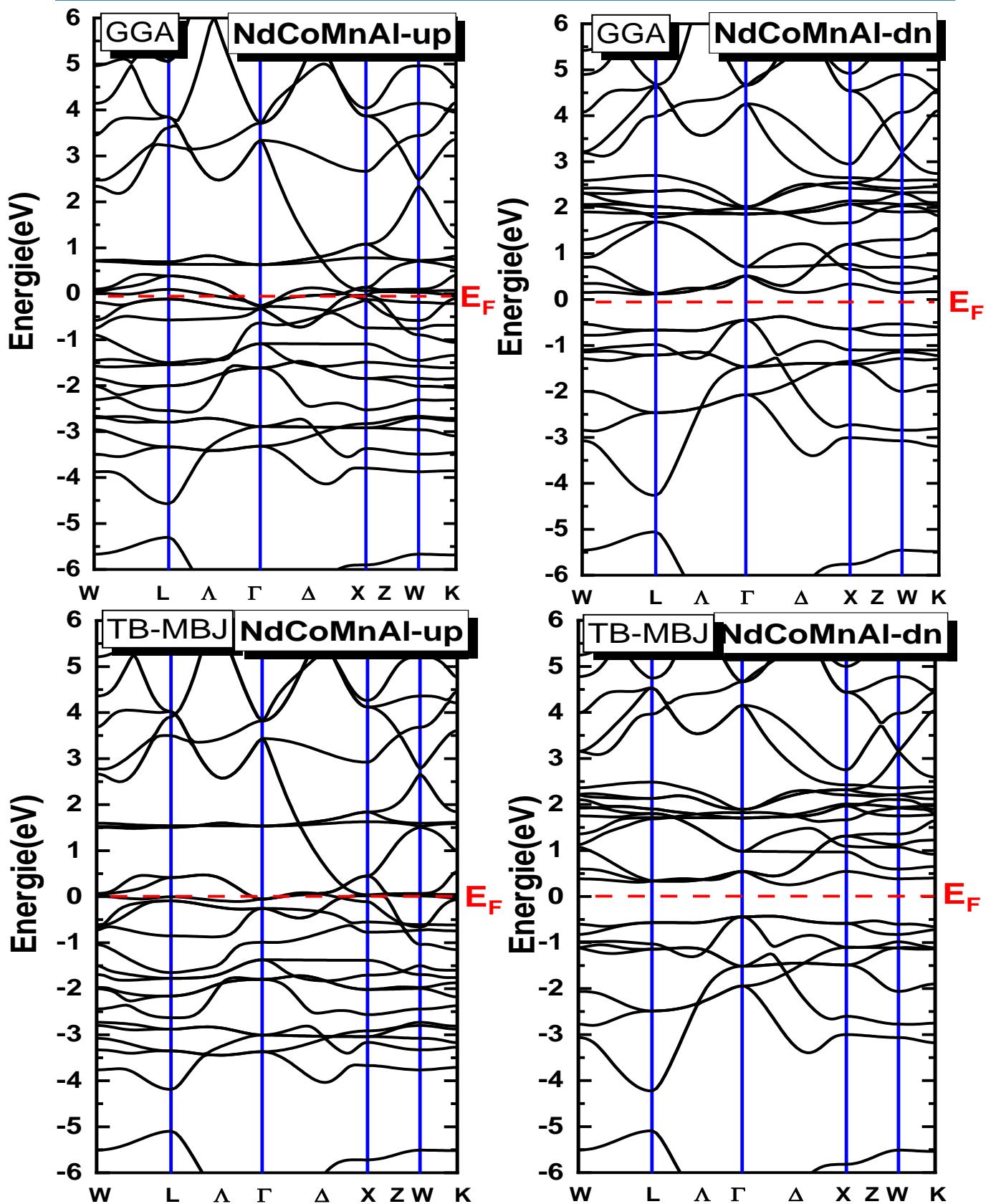
**Figure III.8.2:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



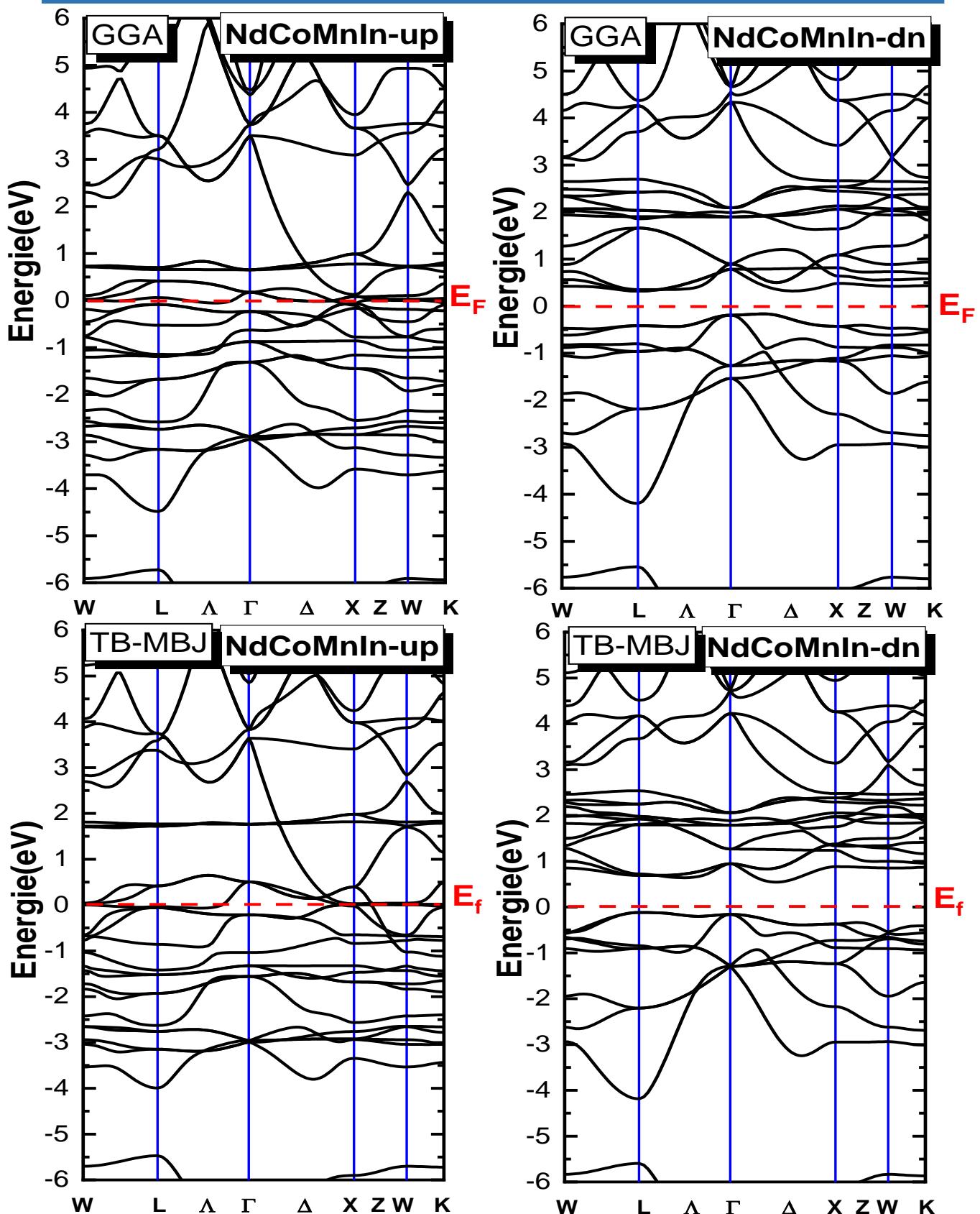
**Figure III.9.3:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



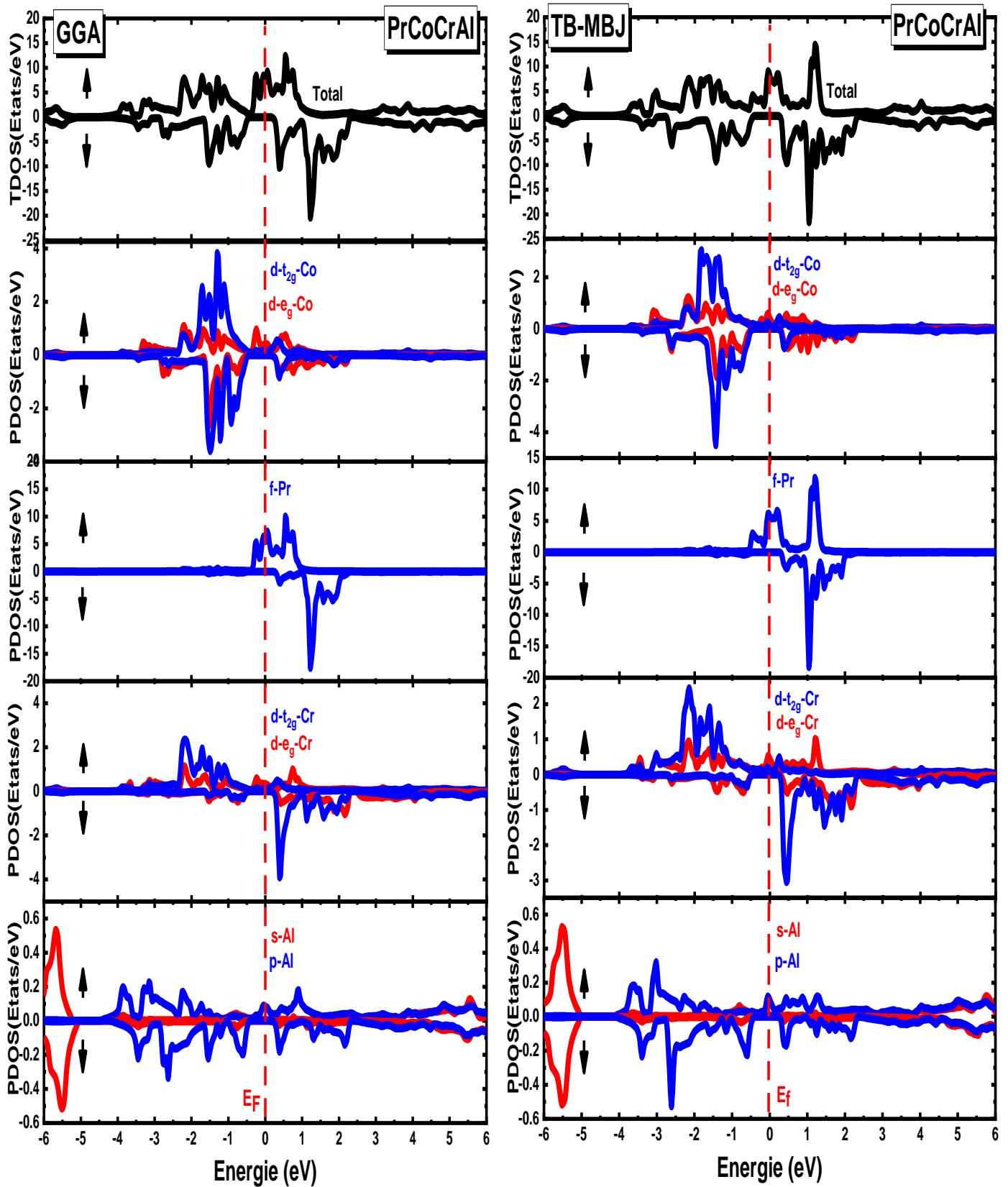
**Figure III.10.4:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



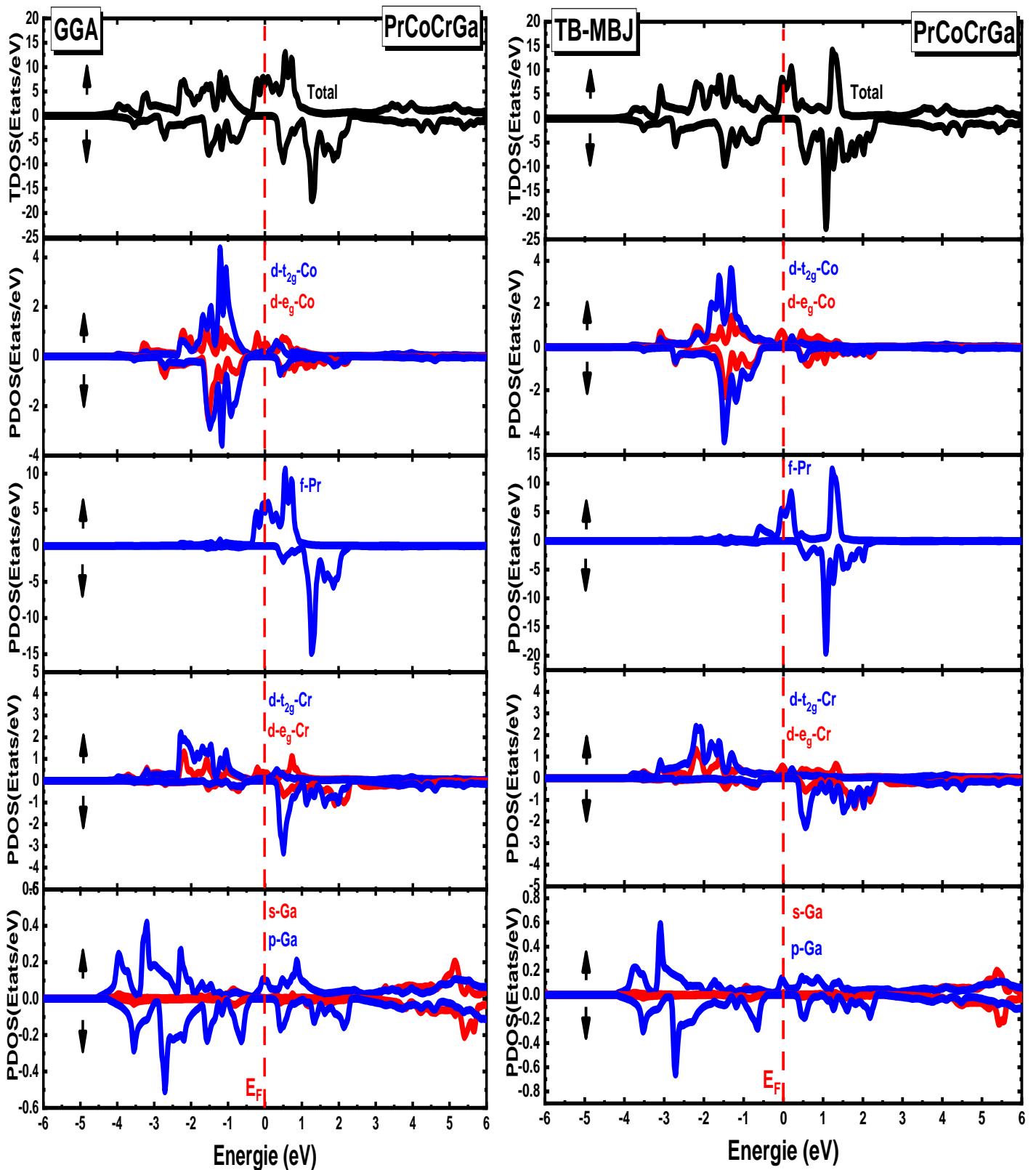
**Figure III.11.5:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



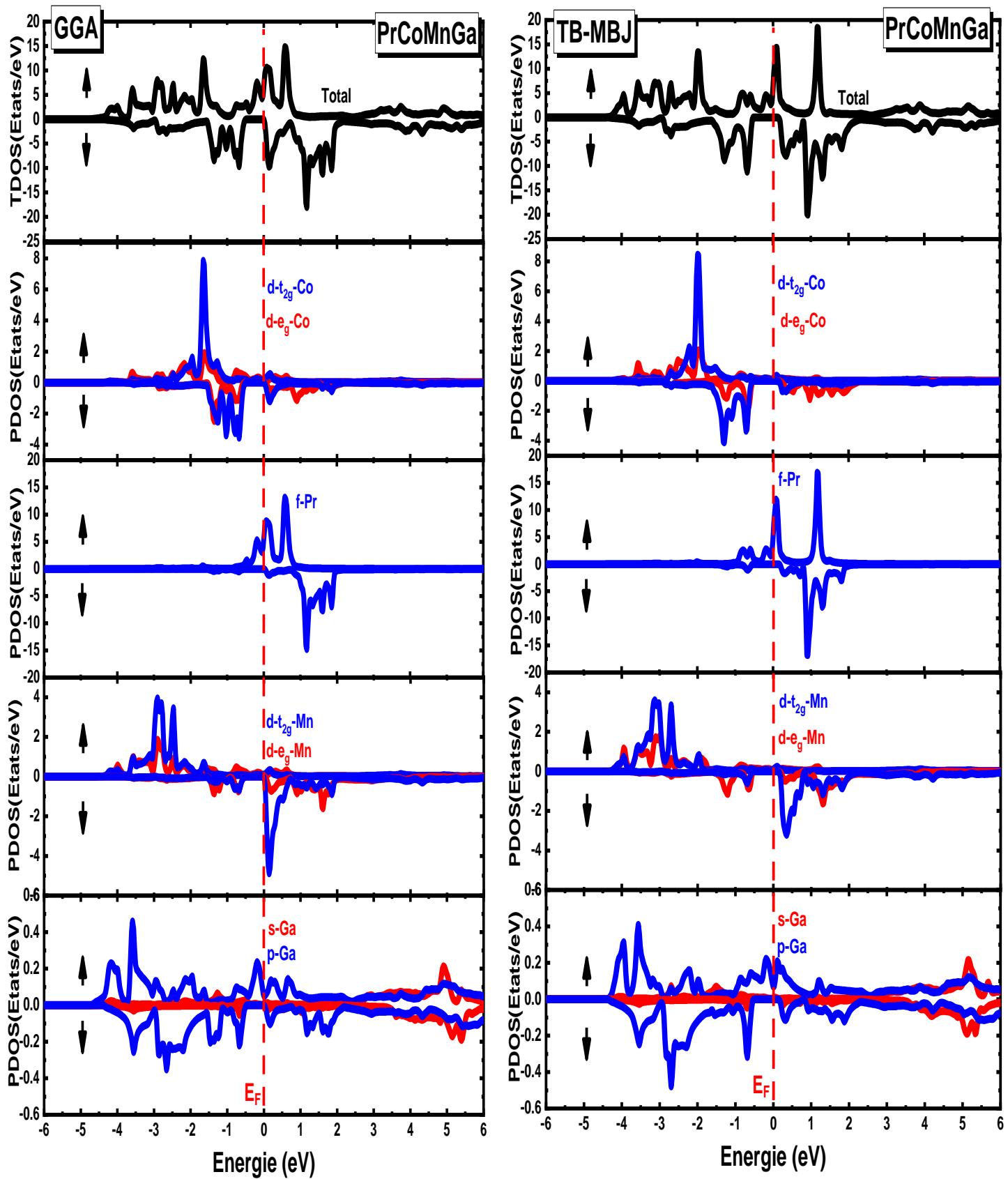
**Figure III.12.6:** les structures de bandes (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes horizontales en pointillés.



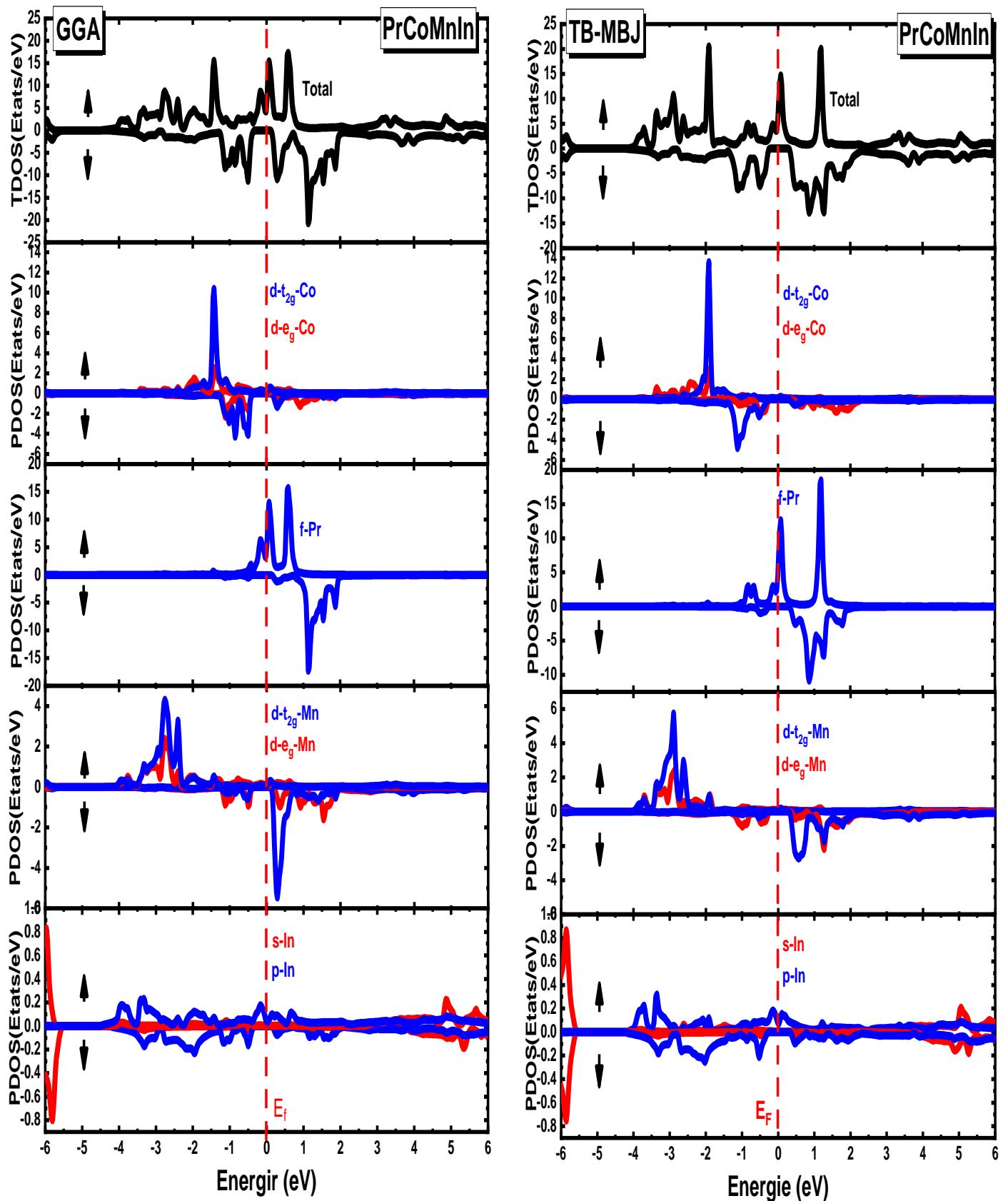
**Figure III.13.1:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.



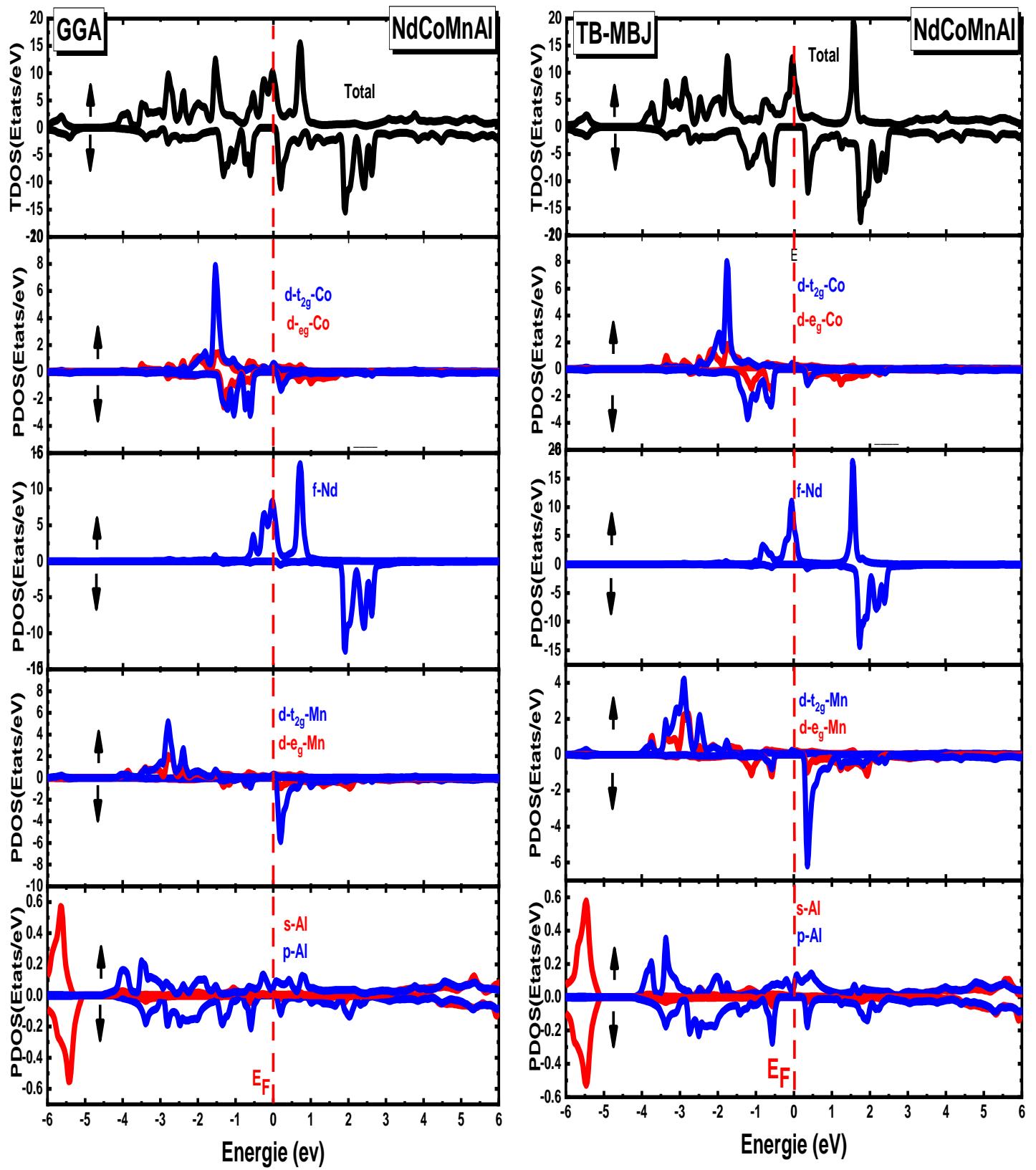
**Figure III.14.2:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoCrGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.



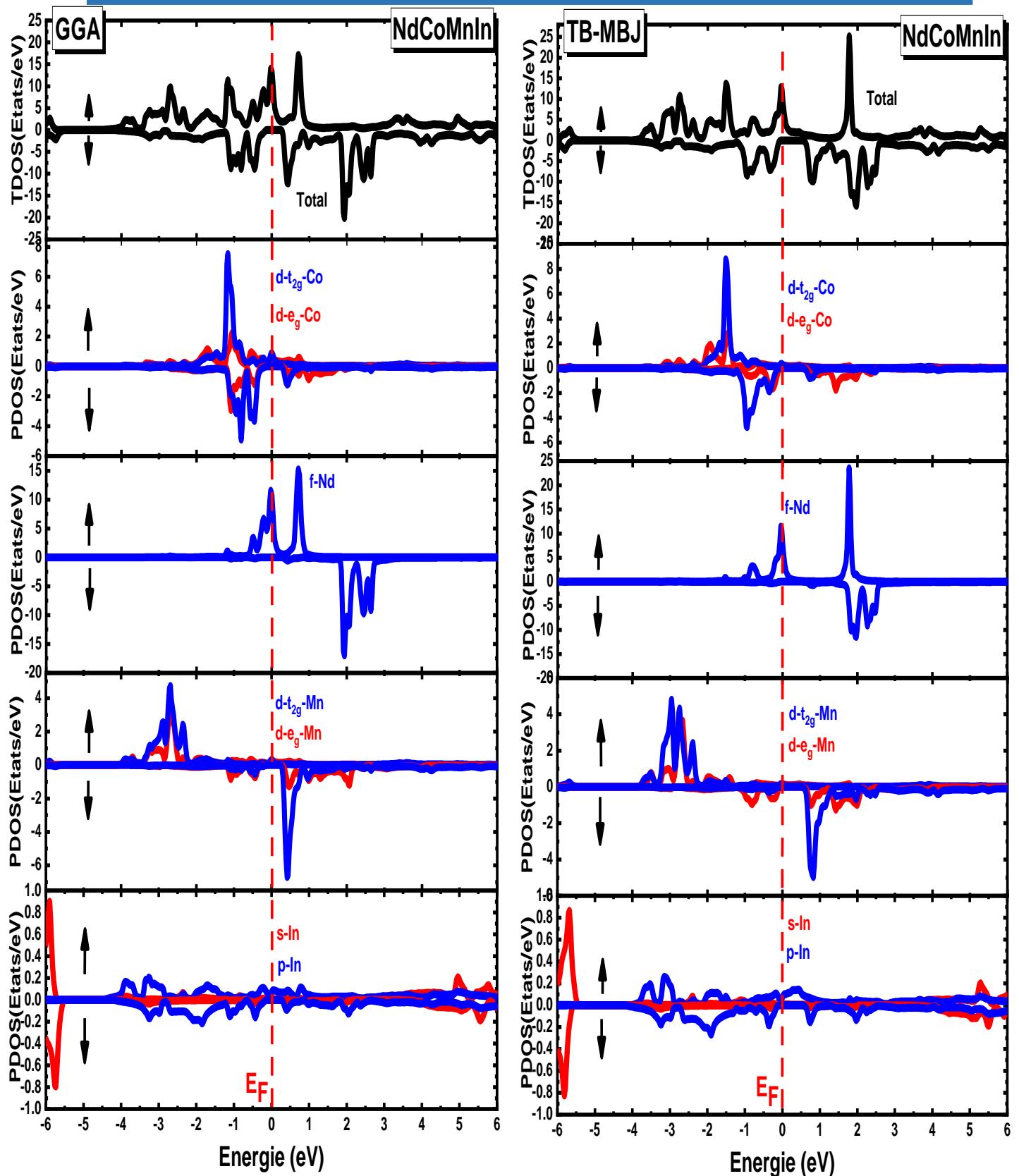
**Figure III.15.3:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnGa ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.



**Figure III.16.4:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau PrCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.



**Figure III.17.5:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnAl ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.



**Figure III.18.6:** les densités d'états totales et partielles (polarisées en spin) pour le matériau NdCoMnIn ont été déterminées en employant à la fois les approches GGA et TB-MBJ. L'énergie de Fermi est indiquée par les lignes verticales en pointillés.

### III.5 Les propriétés magnétiques

Le moment magnétique global d'un matériau demi-métallique doit être un nombre entier et suivre la règle de Pauli. La magnétisation totale ( $M_t$ ) est reliée au nombre d'électrons de valence ( $Z_t$ ) par l'une des relations suivantes [18,112] :

$$M_t = Z_t - 18 \quad , \quad M_t = Z_t - 24 \quad \text{ou} \quad M_t = Z_t - 28 \quad (\text{III.5})$$

Pour le tableau suivant, nous donnons les moments magnétiques totaux et partiels (en  $\mu_B$ ) pour les matériaux Heusler quaternaires  $\text{PrCoCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga}$ ),  $\text{PrCoMnZ}$  ( $Z = \text{Ga, In}$ ) et  $\text{NdCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al, In}$ ) au l'équilibre théorique.

**Tableau III.6:** résultat de calcul des moments magnétiques totaux et partiels (exprimés en  $\mu_B$ ) pour les matériaux Heusler quaternaires  $\text{PrCoCrZ}$  ( $Z = \text{Al, Ga}$ ),  $\text{NdCoMnZ}$  ( $Z = \text{Al, In}$ ) et  $\text{PrCoMnZ}$  ( $Z = \text{Ga, In}$ ).

Alliages		$m_{\text{Co}}$	$m_{\text{Pr/Nd}}$	$m_{\text{Cr/Mn}}$	$m_{\text{Al/ Ga/ In}}$	$m_{\text{Int}}$	$M_t$
<b>PrCoCrAl</b>	GGA	0.189	1.697	2.910	-0.050	0.250	5
	TB-MBJ	0.439	1.601	2.949	-0.066	0.074	5
<b>PrCoCrGa</b>	GGA	0.051	1.747	2.993	-0.060	0.260	5
	TB-MBJ	0.205	1.662	3.112	-0.081	0.101	5
<b>PrCoMnGa</b>	GGA	0.886	1.609	3.450	-0.026	0.071	6
	TB-MBJ	1.218	1.404	3.575	-0.051	-0.148	6
<b>PrCoMnIn</b>	GGA	0.877	1.582	3.526	-0.033	0.010	6
	TB-MBJ	1.400	1.265	3.647	-0.051	-0.259	6
<b>NdCoMnAl</b>	GGA	0.677	2.937	3.343	-0.052	0.088	7
	TB-MBJ	0.989	2.874	3.414	-0.082	-0.192	7
<b>NdCoMnIn</b>	GGA	0.420	2.992	3.549	-0.048	0.081	7
	TB-MBJ	1.049	2.844	3.572	-0.088	-0.378	7

Il apparaît clairement que  $M_t$  (voir tableau III.6) est un nombre entier. Tous les matériaux calculés sont soumis à la règle de Pauli suivante  $M_t = Z_t - 18$ . Pour  $\text{NdCoMnAl}$ , la valeur de moment magnétique de Mn ( $m_{\text{Mn}} = 3.343 \mu_B$ ) est grande par rapport aux autres atomes ( $m_{\text{Co}} = 0.677 \mu_B$ ,  $m_{\text{Nd}} = 2.937 \mu_B$ ). La contribution de l'atome d'aluminium est négligeable, et c'est logique car ce n'est pas un matériau magnétique. Des résultats comparables sont également obtenus par la méthode de calcul TB-MBJ. Pour  $\text{NdCoMnIn}$ ,  $\text{PrCoMnGa}$  et  $\text{PrCoMnIn}$ , la plus

grande contribution vient de l'atome de Mn, suivi des atomes de terres rares. Alors que dans PrCoCrAl et PrCoCrGa, L'origine du moment magnétique est l'atome de Cr.

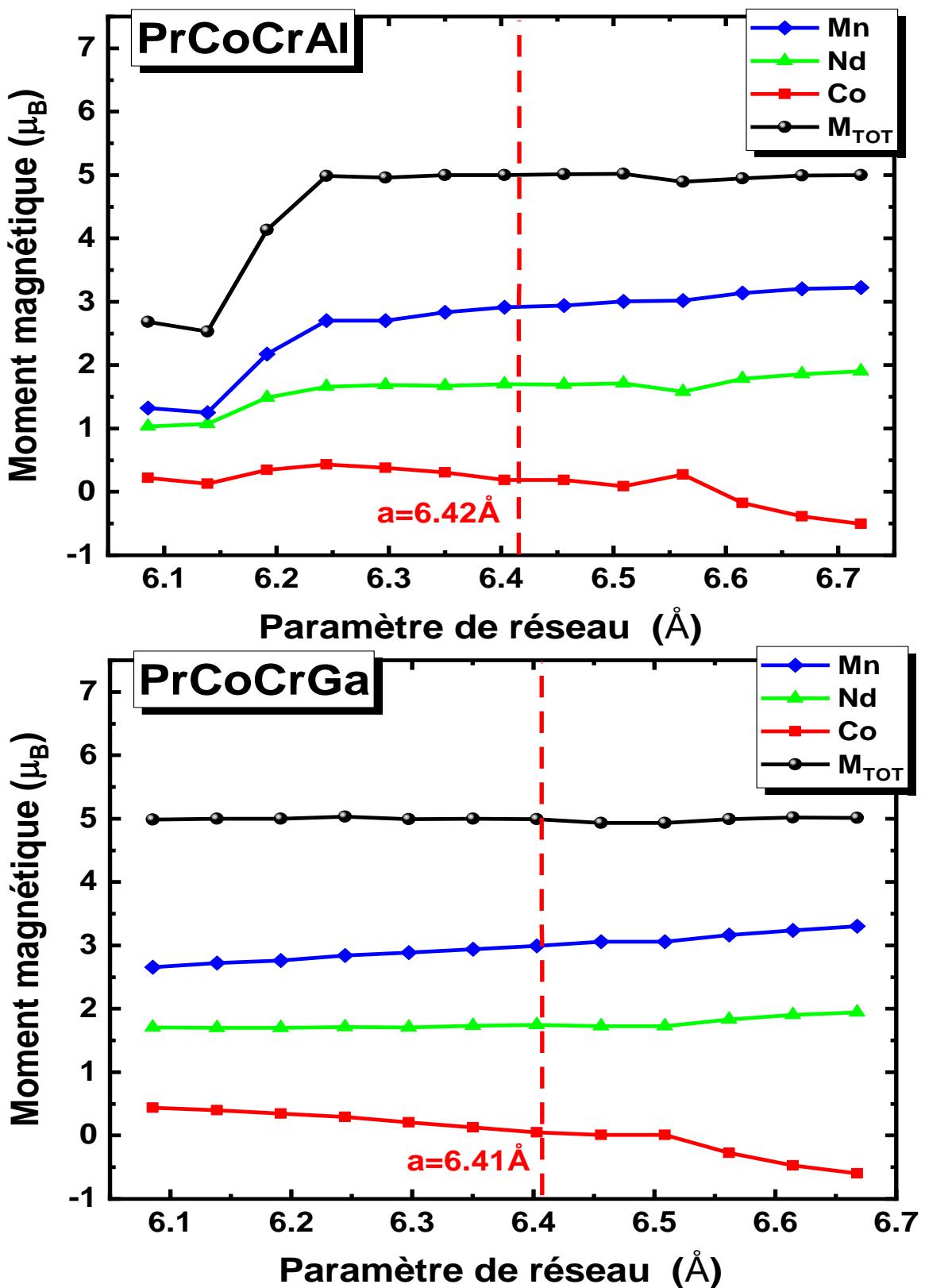
Pour la température de Curie ( $T_C$ ), on utilise la relation linéaire entre la température et le moment magnétique total ( $M_t$ )[113]:

$$T_C = 23 + 181 M_t \quad (\text{III.6})$$

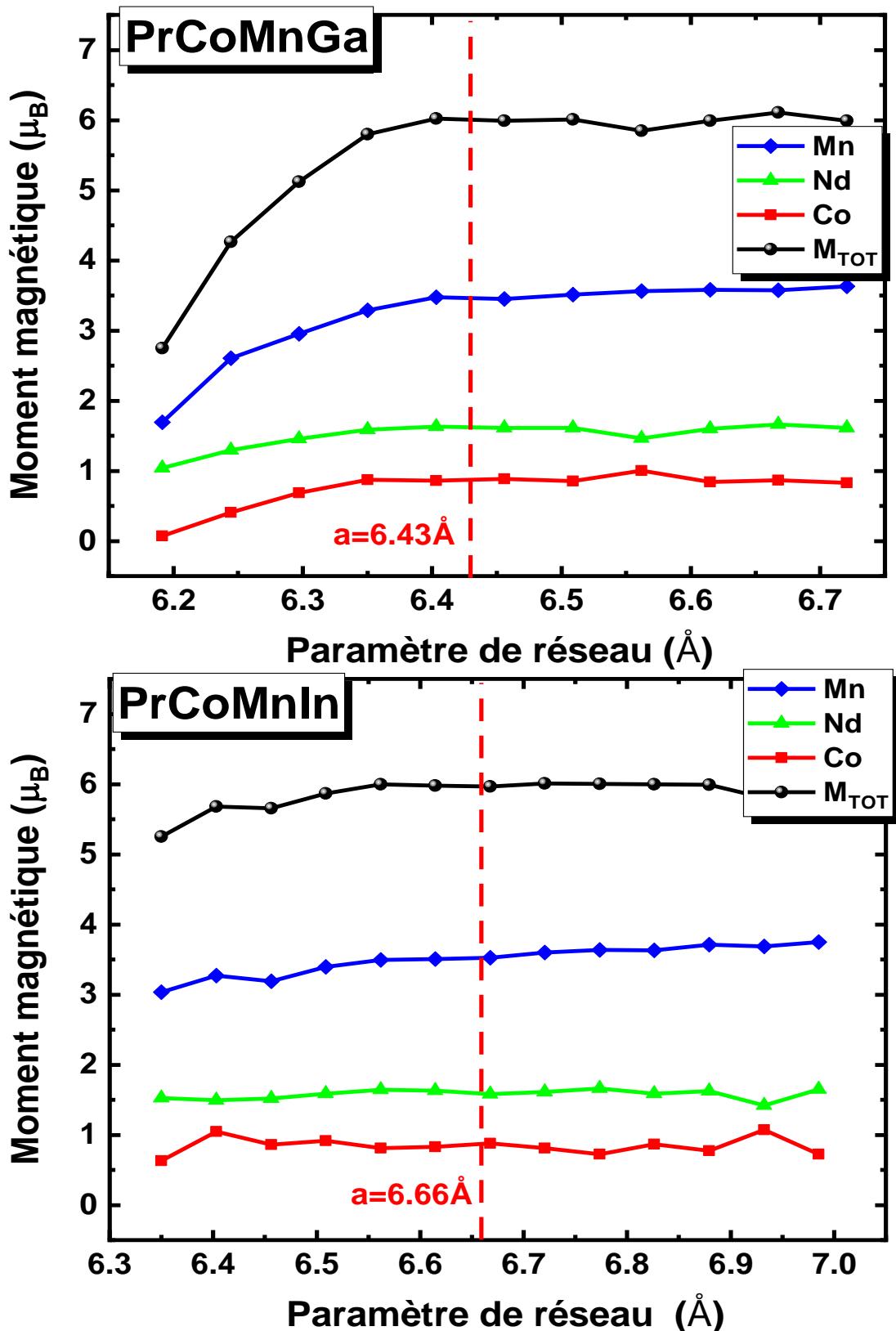
Nous avons estimé  $T_C$  pour PrCoCrZ ( $Z=$  Al, Ga) à 928 K, 1109 K pour PrCoMnZ ( $Z=$  Ga, In) et 1 290 K pour NdCoMnZ ( $Z=$  Al, In). Ces températures sont jugées suffisamment élevées pour les applications spintroniques.

Sur la figure III.7, nous présentons le moment magnétique total et atomique en fonction du paramètre de réseau pour tous les alliages. Pour NdCoMnAl, Nous observons une croissance du moment magnétique global en fonction de l'augmentation de la constante de réseau, avant qu'il ne se stabilise à  $7.00 \mu_B$ . Les moments magnétiques des atomes de Mn et Co ont augmenté, ce qui est la cause de cette augmentation ; le moment magnétique de l'atome Nd est presque stable. Pour NdCoMnIn, le moment magnétique global est stable à une valeur de  $7.00 \mu_B$  dans tout le champ d'étude, les moments des atomes restant approximativement constants. Pour PrCoMnGa, les moments magnétiques se comportent comme les moments magnétiques pour NdCoMnAl mais  $M_t$  se stabilise à une valeur de  $6.00 \mu_B$ . Pour PrCoMnIn, le moment magnétique augmente également, mais légèrement, qui se stabilise également à une valeur de  $6.00 \mu_B$ . Des valeurs positives pour le moment des atomes dans les alliages que nous avons mentionnés indiquent qu'ils sont ferromagnétiques demi-métalliques [114].

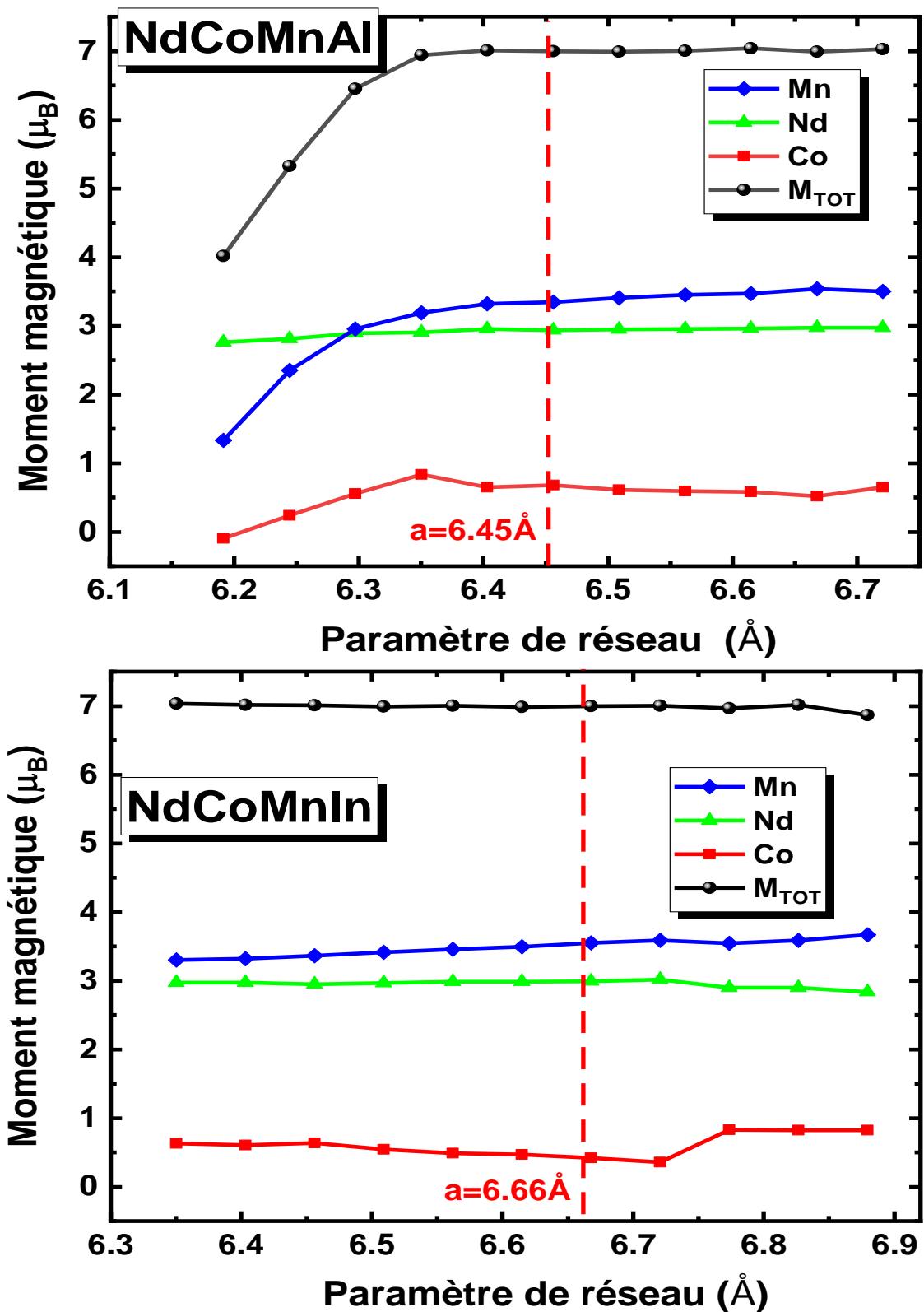
Pour PrCoCrAl et PrCoCrGa, le moment magnétique total se stabilise à  $5.00 \mu_B$ . Nous observons également une diminution du moment magnétique de Co à mesure que la constante de réseau augmente, pour finalement devenir négative. Cela indique qu'une transition du ferromagnétique au ferrimagnétique peut être obtenue en faisant varier la constante de réseau.



**Figure III.19.1:** les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages  $\text{PrCoCrAl}$  et  $\text{PrCoCrGa}$ . Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.



**Figure III.20.2:** les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages PrCoMnGa et PrCoMnIn. Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.



**Figure III.21.3:** les moments magnétiques calculés en fonction du paramètre de réseau pour les alliages NdCoMnAl et NdCoMnIn. Les lignes pointillées verticales indiquent les paramètres des réseaux à l'équilibre théorique.

### III.6 Les propriétés thermoélectriques

À cause de la croissance de la perte de chaleur à l'ère technologique actuelle, les scientifiques envisagent de transformer la chaleur résiduelle en énergie électrique. Étant donné que déterminer le comportement thermoélectrique d'un composé est crucial, la théorie semi-classique de Boltzmann est incluse dans le package BoltzTraP. Parce que les électrons portent des qualités, la structure de bande n'affecte pas les caractéristiques de transport.

La figure de mérite ZT est utilisé pour déterminer la performance des dispositifs thermoélectriques, qui est sans dimension. ZT est définie par la relation suivante :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (\text{III.7})$$

Avec :

$\kappa$  : la conductivité thermique.

T : la température.

$\sigma$  : la conductivité électrique.

S : le coefficient de Seebeck.

Nous montrons la variation du coefficient de Seebeck (S) pour trois températures différentes sur la figure III.8. Le S a une valeur maximale à 300 K; sa valeur diminue avec l'augmentation des températures. En comparaison avec certains alliages, les valeurs obtenues sont grandes. Haleoot et Hamad [2], par exemple, ont observé une valeur de  $-483.2 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $429.0 \mu\text{VK}^{-1}$ ) dans CoFeCuPb, mais à 300 K, nous avons découvert des valeurs allant de  $-816,59 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $754,77 \mu\text{VK}^{-1}$ ) pour NdCoMnIn à  $-977.26 \mu\text{VK}^{-1}$  ( $1085.67 \mu\text{VK}^{-1}$ ) pour PrCoCrAl. La valeur S de type n pour PrCoMnZ ( $Z = \text{Ga, In}$ ), NdCoMnZ ( $Z = \text{Al, In}$ ) est élevée par rapport à celle de type p, tandis que nous remarquons l'inverse pour les matériaux PrCoCrZ ( $Z = \text{Al, Ga}$ ).

Le matériau de type p avec plus de trous est indiqué par un coefficient de Seebeck positif, tandis que le matériau de type n avec la plupart des électrons est indiqué par un coefficient de Seebeck négatif. Il devient clair que les matériaux ont des coefficients de Seebeck positifs et sont de type p. La concentration de porteurs dans les semi-conducteurs peut varier avec la température en raison de la stimulation thermique. À mesure que la température augmente, davantage de porteurs de charge sont thermiquement stimulés du bande de valence (BV) au bande de conduction (BC), ce qui entraîne une concentration plus élevée de porteurs. Cette variation de la concentration des porteurs pourrait affecter le coefficient de Seebeck.

Les phonons sont des vibrations du réseau qui dispersent les porteurs de charge dans un matériau. À des températures plus élevées, les phonons dispersent les porteurs de charge de manière plus significative. Cela peut affecter le coefficient de Seebeck dans les matériaux ayant des configurations de réseau comparables.

La période de relaxation est généralement influencée par une variété de processus de diffusion, y compris la diffusion par défauts et impuretés, les interactions électron-phonon, la diffusion magnétique et les interactions électron-électron [115]. Le temps de relaxation de  $5 \times 10^{-15}$  s est couramment utilisé pour calculer les caractéristiques thermoélectriques, car il est considéré comme indépendant de l'énergie.

Les conductivités thermiques électroniques, notées  $\sigma$ , sont affichées dans la figure III.9. À température normale, PrCoCrGa présente une conductivité électrique supérieure à celle des matériaux NdCoMnAl, NdCoMnIn, PrCoMnGa, PrCoMnIn et PrCoCrAl. La conductivité électrique dans la bande interdite a une valeur minimale de 9.47, 12.5, 3.04, 3.77, 0.46 et  $0.84 \Omega^{-1}m^{-1}$  à  $T = 300$  K et une valeur maximale de  $1.7 \times 10^4$ ,  $1.85 \times 10^4$ ,  $1.25 \times 10^4$ ,  $1.18 \times 10^4$ ,  $6.95 \times 10^3$ ,  $7.21 \times 10^3$  à 900 K pour NdCoMnAl, NdCoMnIn, PrCoMnGa, PrCoMnIn, PrCoCrAl

et PrCoCrGa) respectivement. Les résultats de calcul que nous avons réalisés sont en accord avec les résultats de l'alliage NdCoMnGa (voir réf [100]).

Un aspect essentiel dans l'évaluation des caractéristiques thermoélectriques (TE) d'un matériau est son facteur de puissance (FP), qui mesure son efficacité à transformer la chaleur en électricité. Mathématiquement, le FP est exprimé par :

$$FP = S^2\sigma \quad (III.8)$$

Avec :

$S$  : le coefficient de Seebeck.

$\sigma$  : la conductivité électrique.

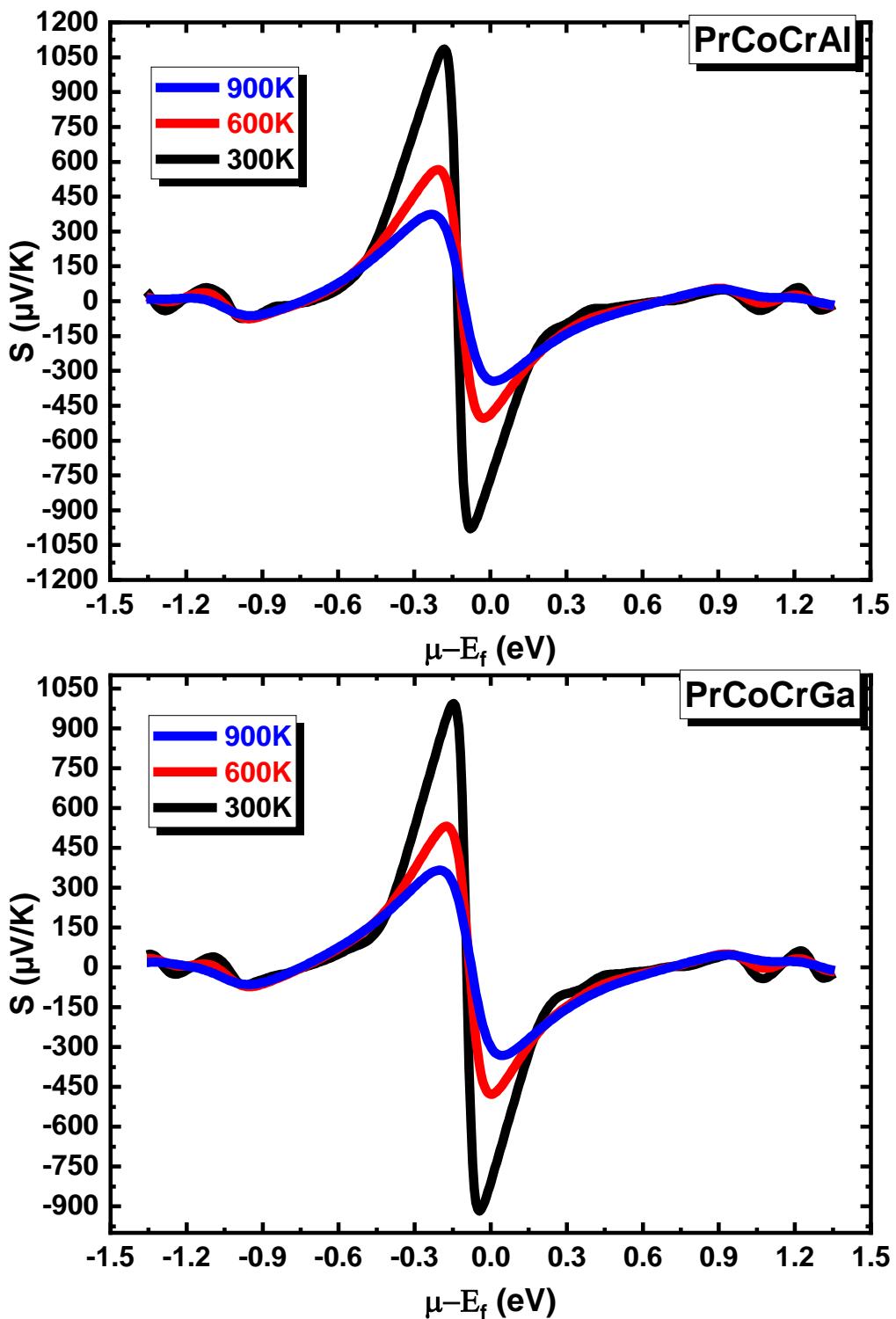
À mesure que la température passe de 300 à 900 K, le facteur de puissance thermoélectrique PF de tous les composés augmente de manière spectaculaire, et la concentration optimale de trous augmente légèrement. Les matériaux à PF élevé sont reconnus pour être des matériaux thermoélectriques efficaces ayant la capacité de générer une plus grande quantité d'énergie. Le coefficient de Seebeck et la conductivité devraient tous deux avoir de bonnes valeurs pour un PF élevé. Dans la figure III.10, nous présentons le facteur de puissance calculé selon le changement du potentiel chimique pour tous les alliages à l'équilibre. À température ambiante, le facteur de puissance atteint sa valeur maximale, estimée à  $4.25 \times 10^3$ ,  $2.52 \times 10^3$ ,  $2.98 \times 10^3$ ,  $2.61 \times 10^3$ ,  $2.95 \times 10^3$  et  $3.44 \times 10^3 \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{m}^1)$  pour PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn, NdCoMnAl et NdCoMnIn respectivement. Pour PrCoMnZ ( $Z = \text{Ga, In}$ ) et NdCoMnZ ( $Z = \text{Al, In}$ ), le type n montre un facteur de puissance thermoélectrique plus élevé que le type p, tandis que nous observons l'inverse dans les alliages PrCoCrAl et PrCoCrGa.

Nous avons calculé la conductivité thermique électronique pour chaque alliage et l'avons tracée pour différentes valeurs du potentiel chimique dans la figure III.11. À mesure que la température augmente, nous observons que cette quantité physique augmente également. PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa,

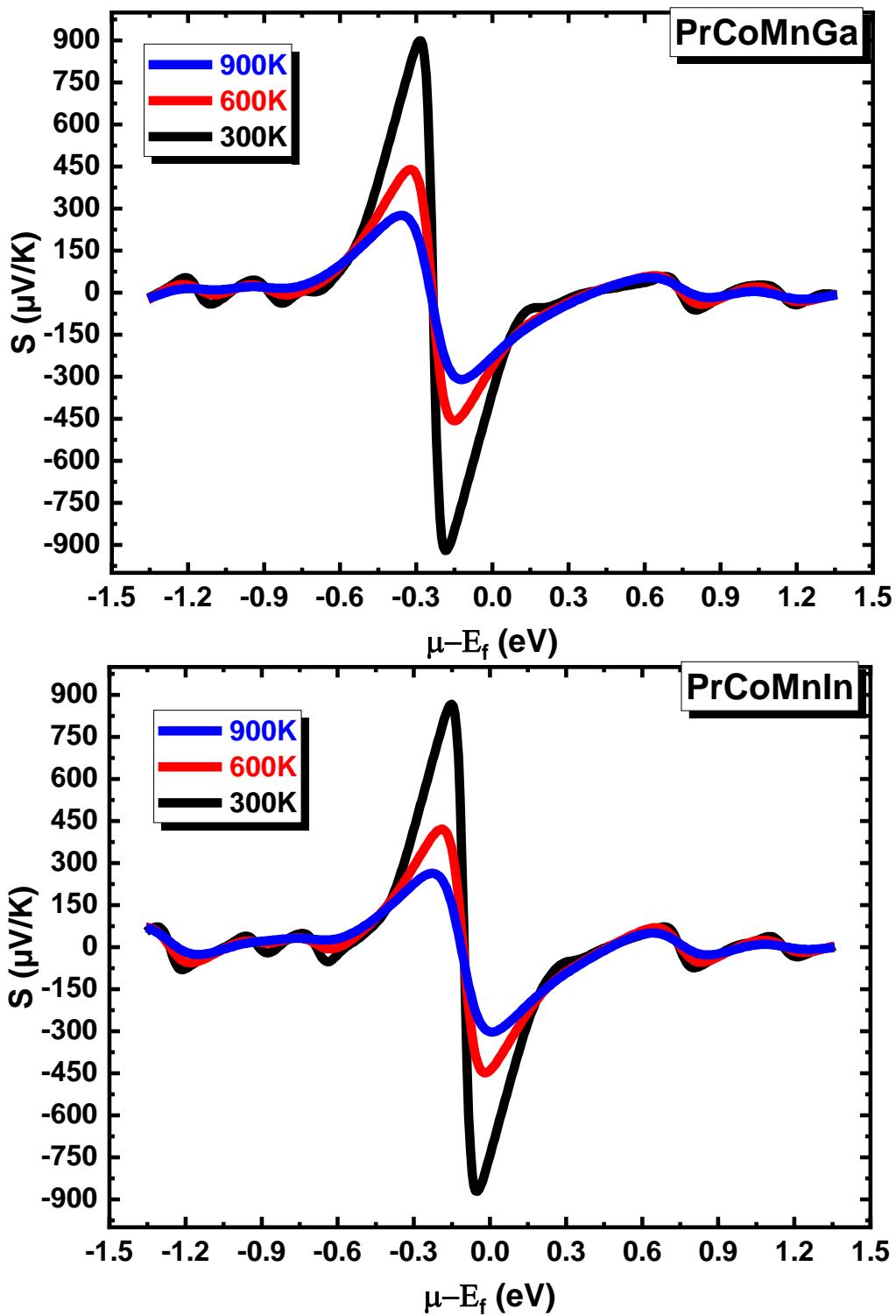
PrCoMnIn, NdCoMnAl et NdCoMnIn ont des conductivités thermiques respectives de  $6.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $6.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $5.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $4.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $7.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à température ambiante. À 900 K, les valeurs respectives de conductivité thermique des matériaux sont de  $15.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $14.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $14.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $15.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$   $20.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  et  $19.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$  à la température plus élevée. Pour obtenir une haute efficacité thermoélectrique (haute figure de mérite ZT), une haute conductivité électrique et une faible conductivité thermique sont des propriétés couramment recherchées des matériaux thermoélectriques. Le matériau peut ainsi transformer efficacement la chaleur en électricité ou vice versa. Les phonons, ou vibrations du réseau, sont la principale cause de la conductivité thermique dans les matériaux cristallins. Les processus de diffusion des phonons peuvent varier avec la température. La conductivité thermique augmente en raison d'interactions phonon-phonon plus fortes à des températures plus élevées. Le mécanisme de diffusion d'Umklapp est une méthode courante pour expliquer le lien entre la conductivité thermique et la température. Il joue un rôle considérable dans l'augmentation de la conductivité thermique à des températures croissantes. Les variations des poids atomiques, des forces de liaison et des structures de réseau de tous les matériaux, PrCoCrAl, PrCoCrGa, PrCoMnGa, PrCoMnIn, NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes, peuvent être à l'origine des différences de leur conductivité thermique à 900 K. Ces paramètres affectent l'efficacité du transfert des vibrations du réseau du matériau.

La valeur ZT sert de quantité sans dimension, évaluant l'efficacité des matériaux thermoélectriques (TE) en fonction de caractéristiques clés. Il quantifie l'efficacité de transformer la chaleur en électricité pour un matériau. ZT est défini par  $ZT=S^2\sigma T/\kappa$  [116, 117]. Les matériaux TE ayant un ZT supérieur ou presque égal à 1.0 sont considérés comme prometteurs [118], atteints lorsque  $S^2\sigma$  est élevé et  $\kappa/\tau$  est faible. Il est important de savoir que quand la température augmente, la

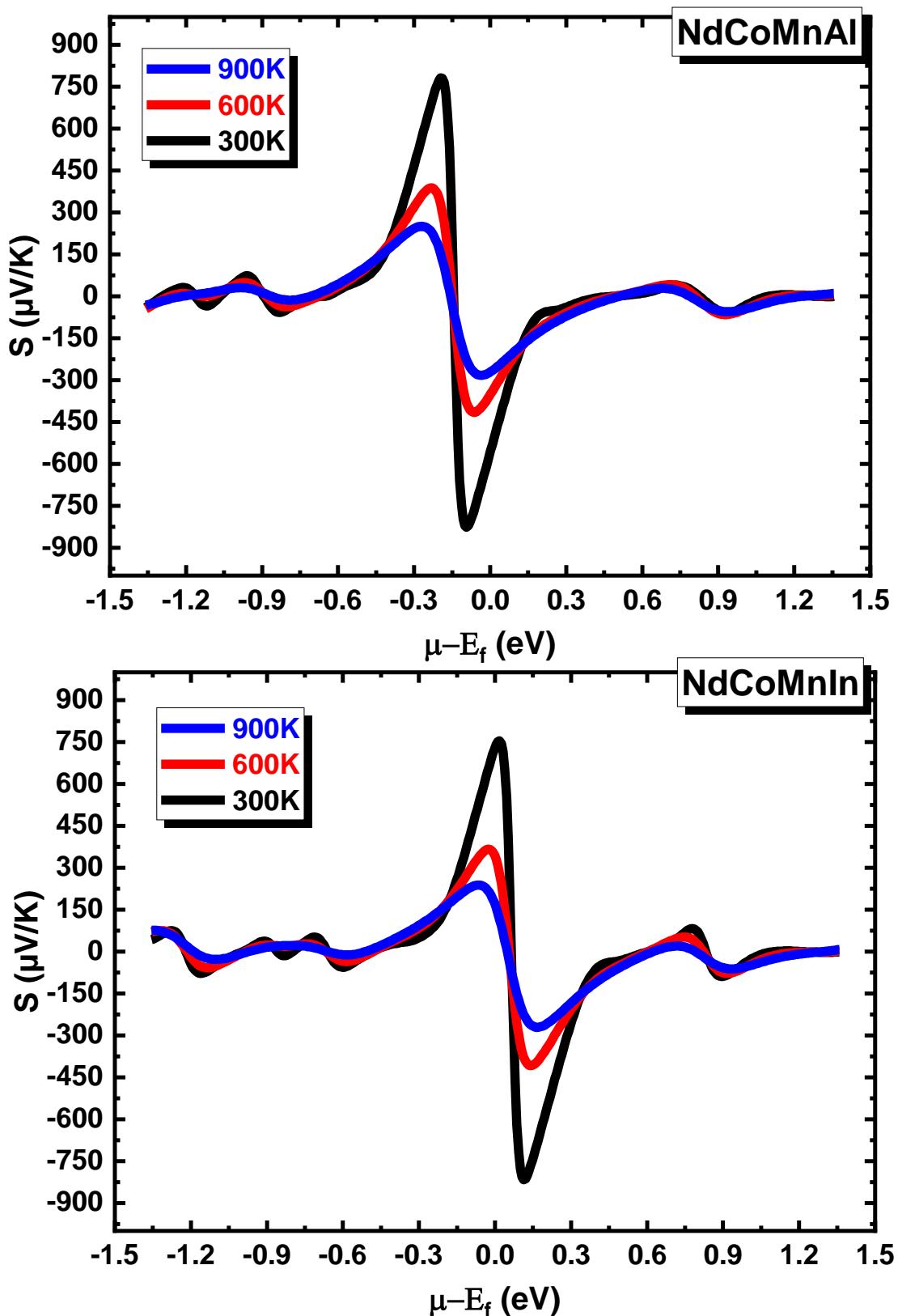
valeur de ZT diminue. Les valeurs de la figure de mérite électrique sont presque égales à l'unité dans les plages de potentiel chimique où S est maximisé. Spécifiquement, à 300 K, la valeur de ZTe est d'environ 0.97 pour tous les alliages. Le motif initial variable (comme illustré dans la figure III.12) du ZT est attribué aux tendances fluctuantes de S, car celles-ci sont étroitement liées selon l'équation du ZT. Au-delà de cette température, La conductivité thermique présente une augmentation plus que celle de la conductivité électrique., entraînant une baisse du ZT. Ce comportement est courant dans de nombreux matériaux thermoélectriques et met en évidence l'interaction complexe entre les différentes caractéristiques de transport et la température dans l'optimisation des performances thermoélectriques. Par conséquent, ces matériaux de Heusler quaternaires étudiés ont un potentiel pour l'utilisation de la chaleur résiduelle et les solutions énergétiques durables.



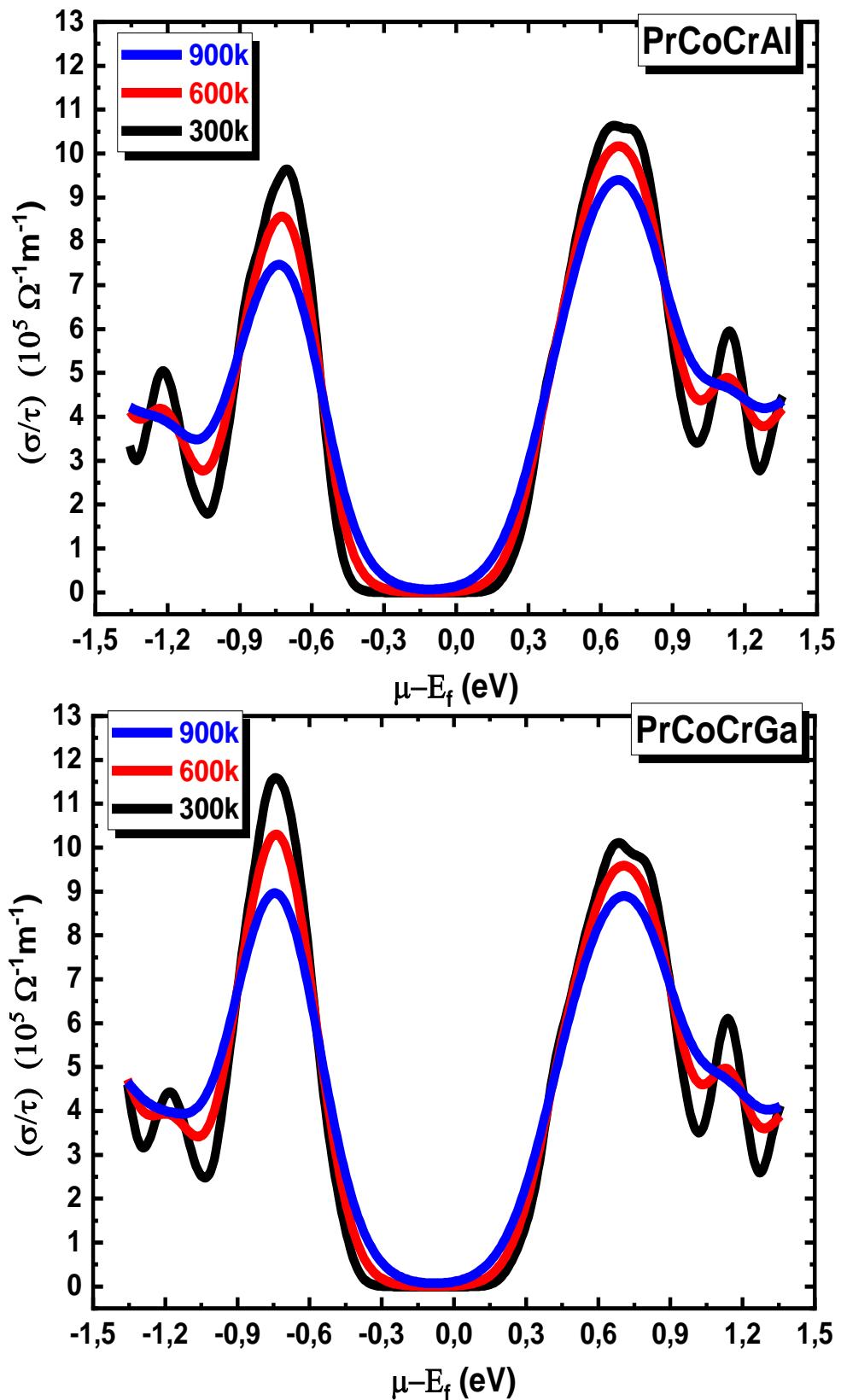
**Figure III.22.1:** résultat du calcul du coefficient de Seebeck  $S$  en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.



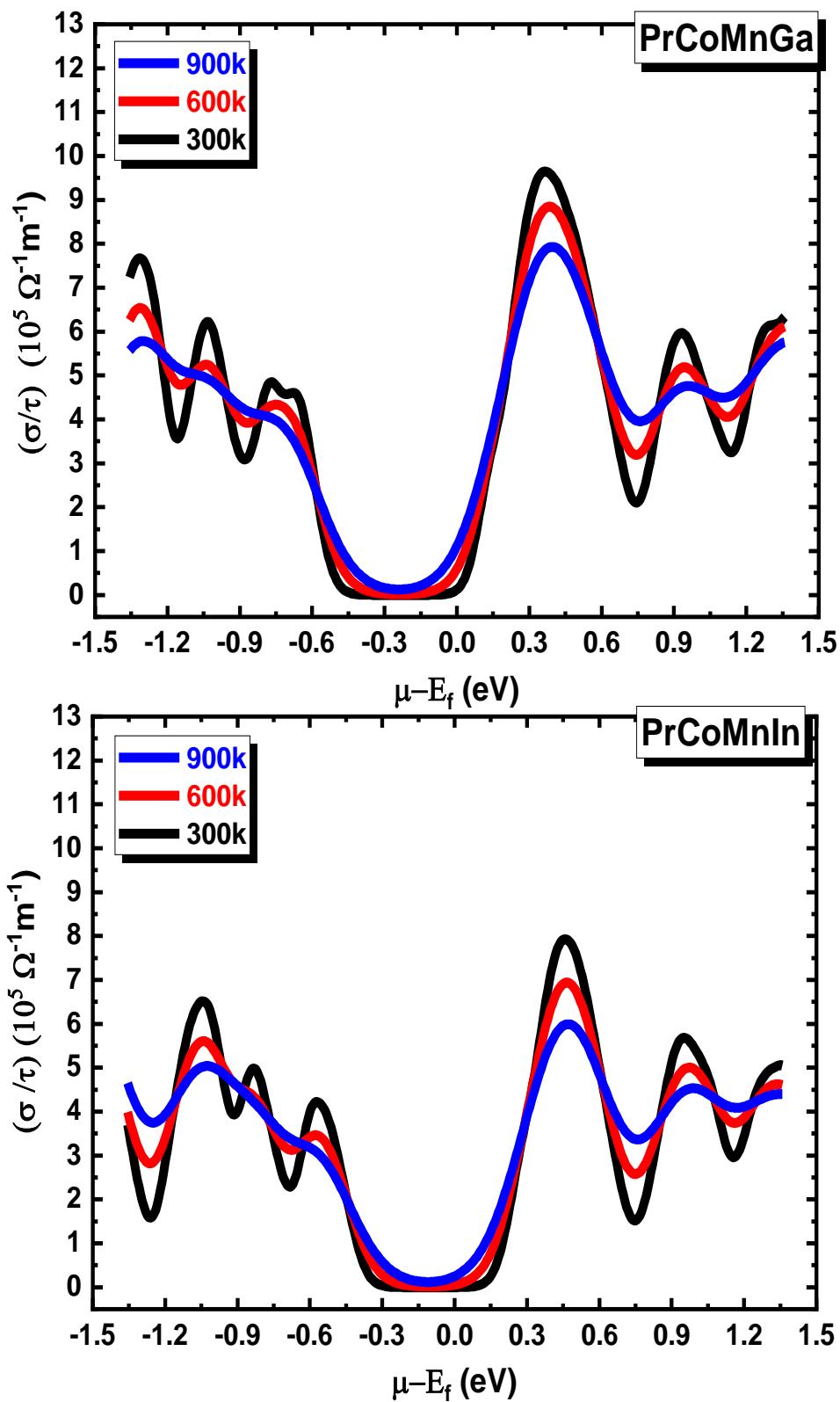
**Figure III.23.2:** résultat du calcul du coefficient de Seebeck  $S$  en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.



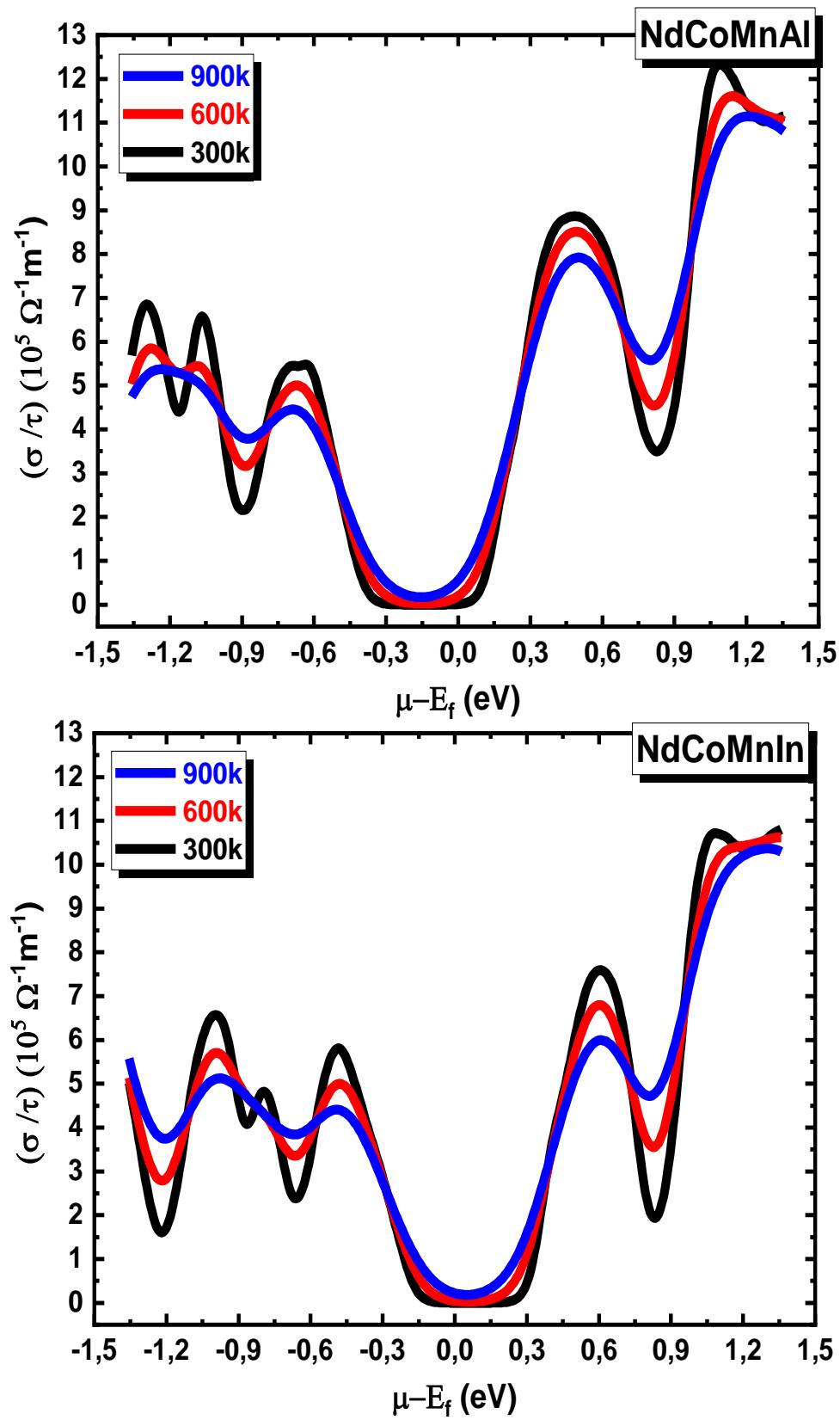
**Figure III.24.3:** résultat du calcul du coefficient de Seebeck  $S$  en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.



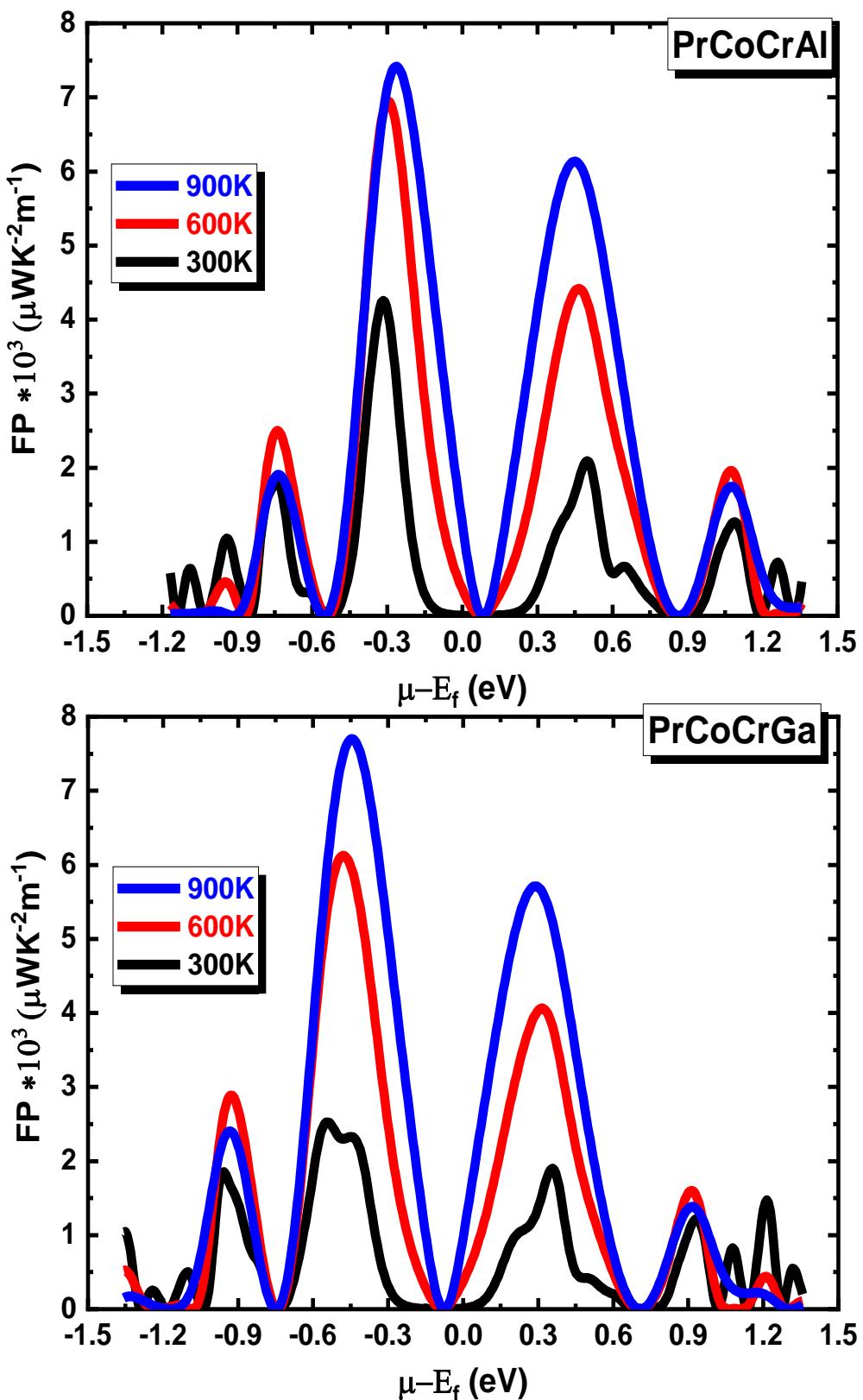
**Figure III.25.1:** résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.



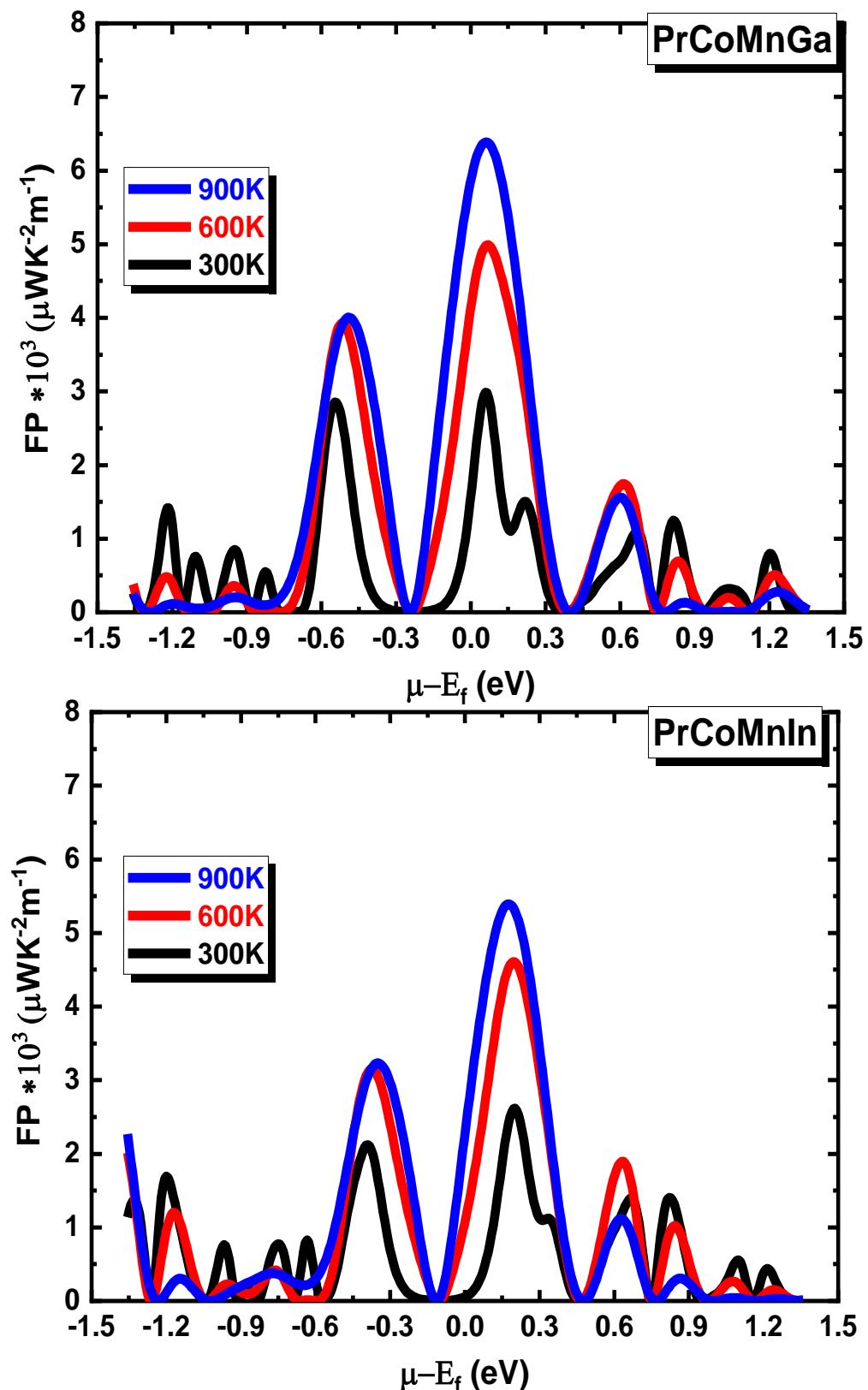
**Figure III.26.2:** résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.



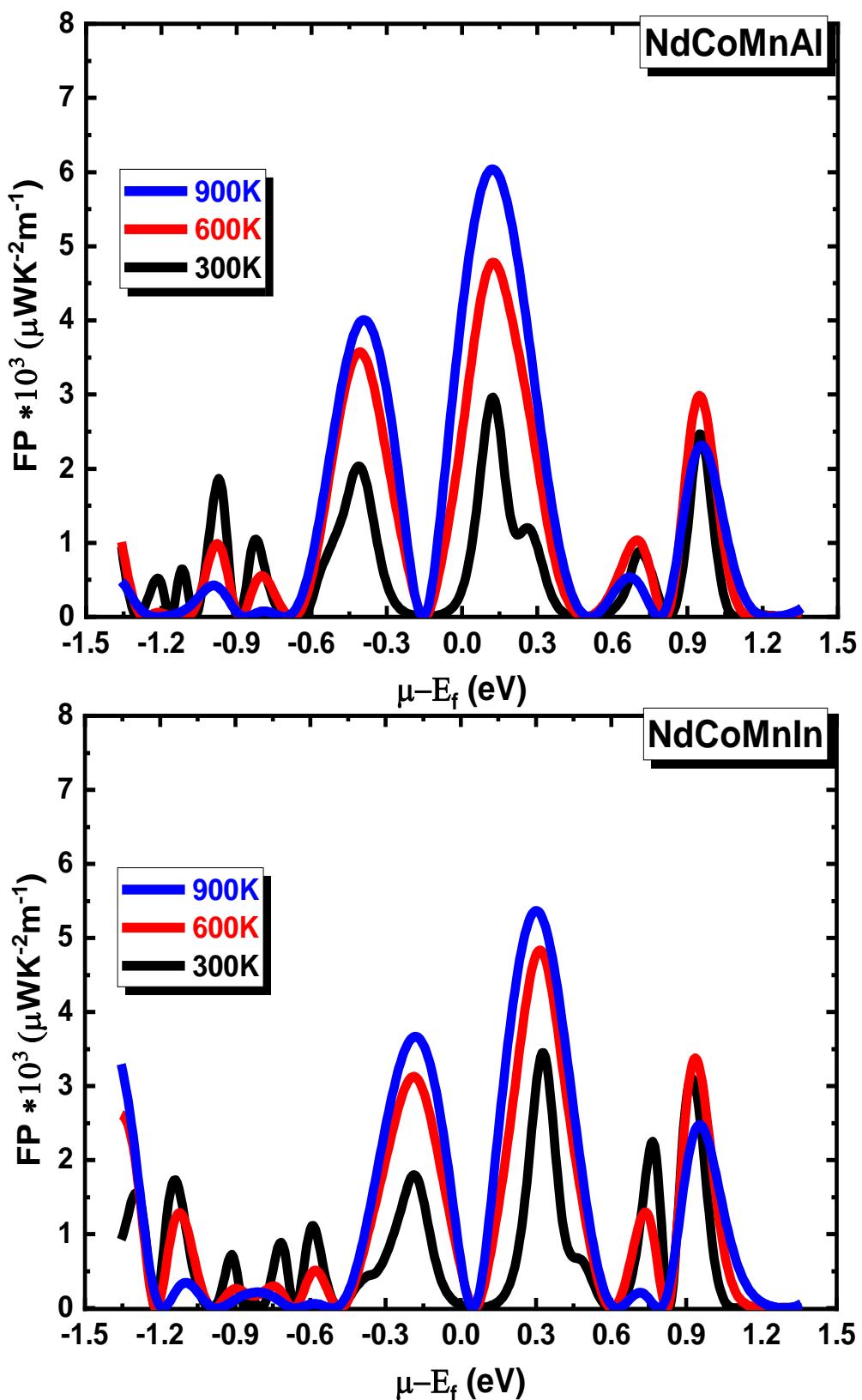
**Figure III.27.3:** résultat du calcul de la conductivité électrique en lien avec le potentiel chimique des alliages des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.



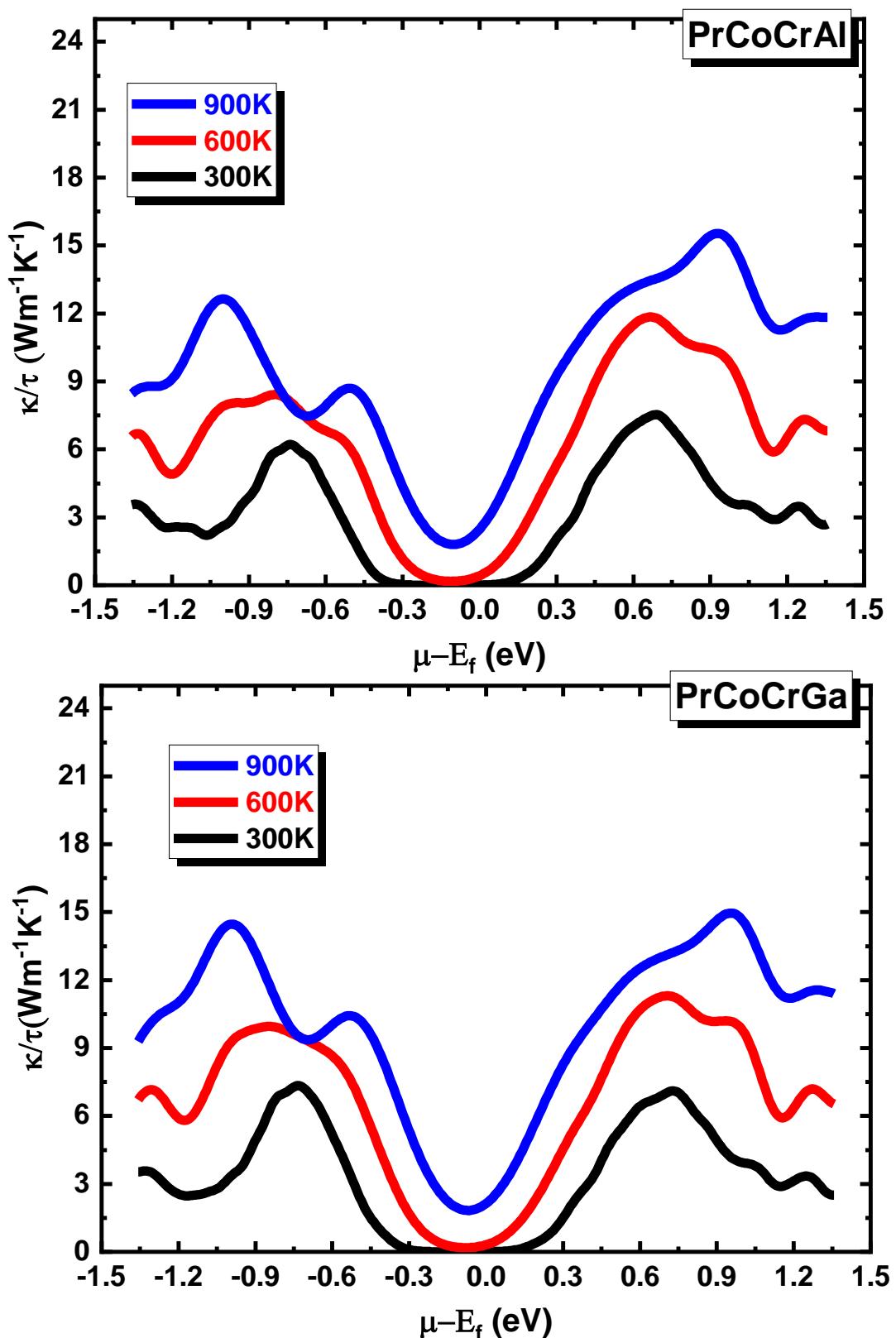
**Figure III.28.1:** résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.



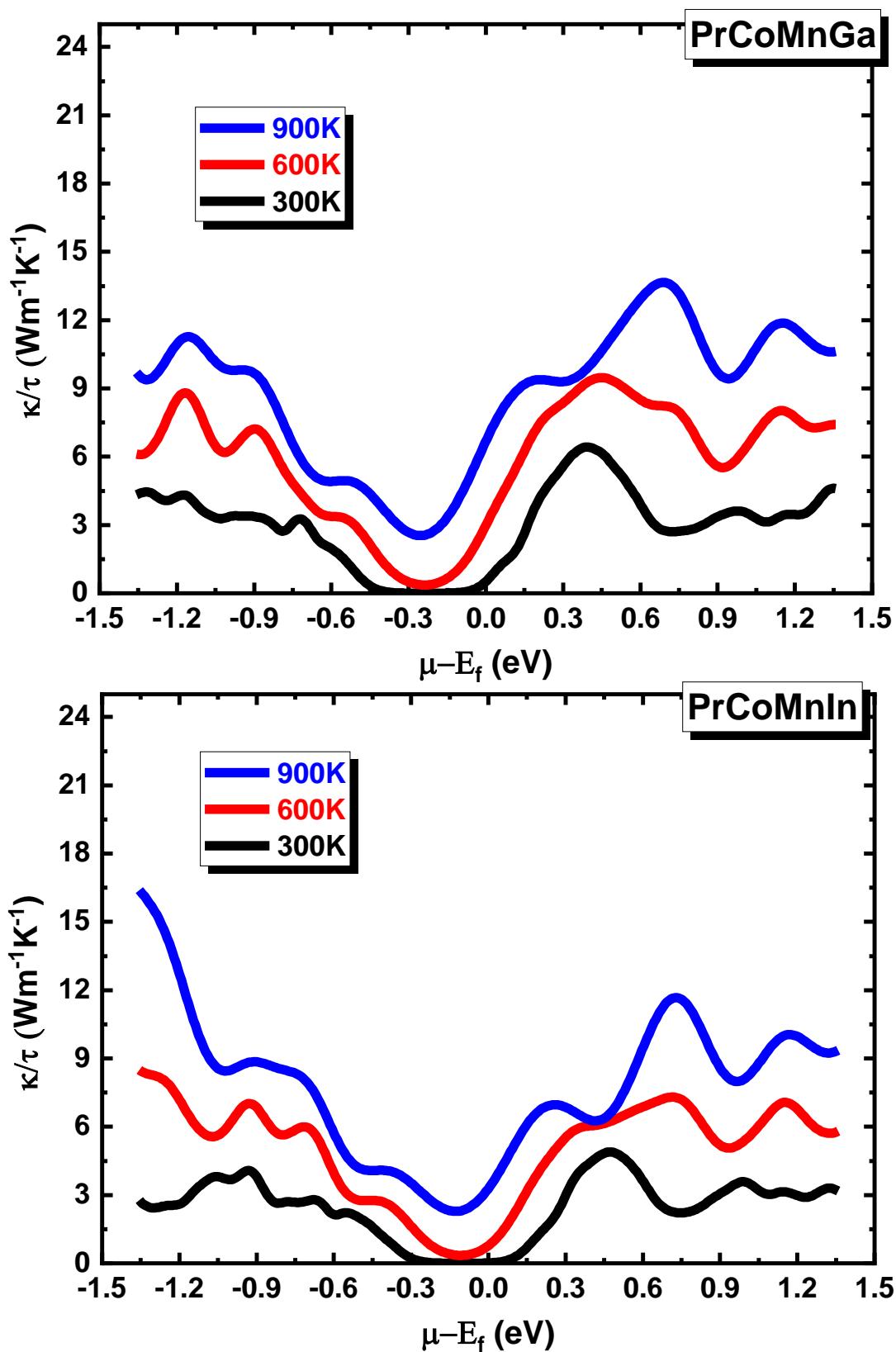
**Figure III.29.2:** résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.



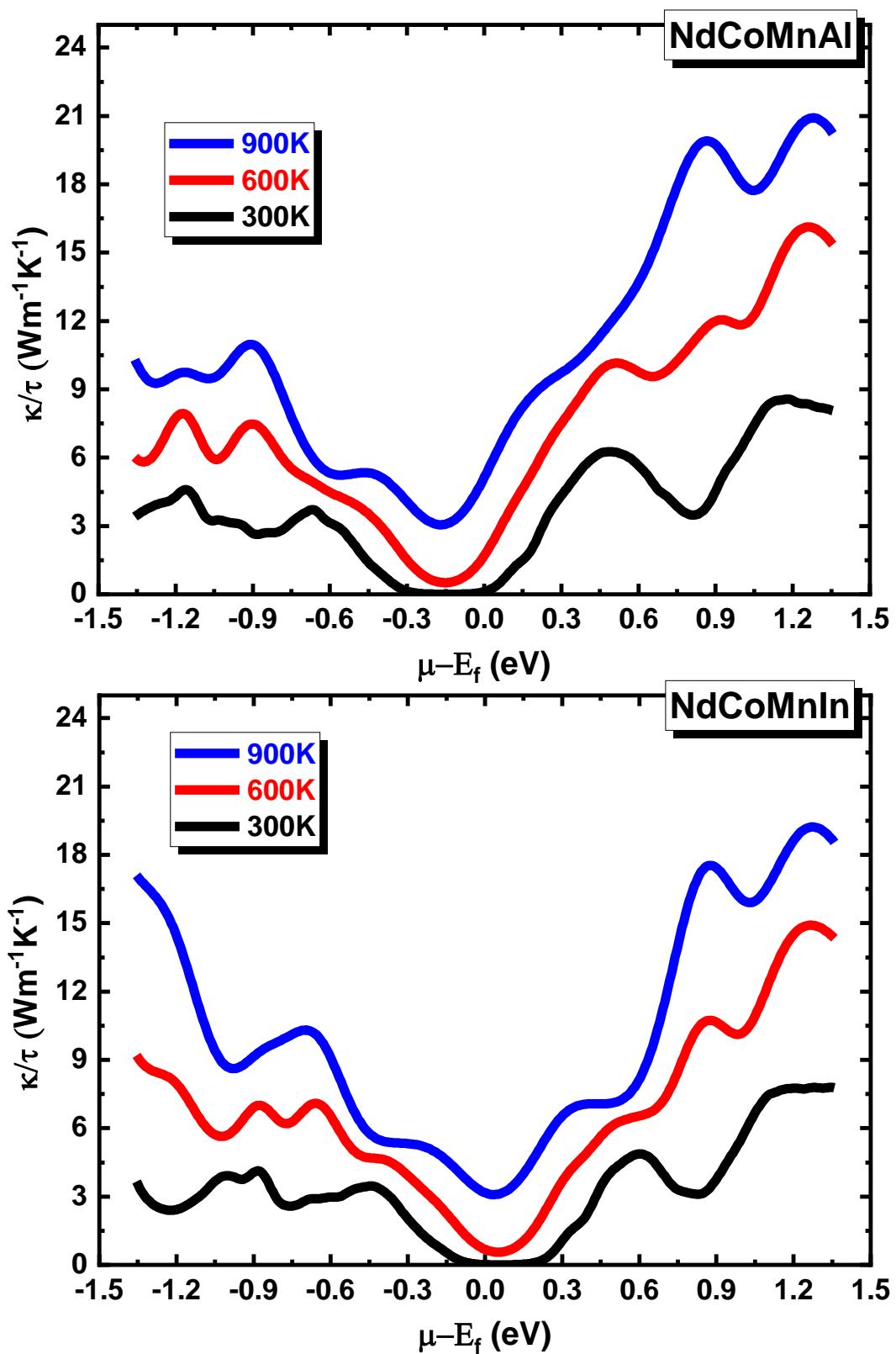
**Figure III.30.3:** résultat du calcul du facteur de puissance (FP) en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.



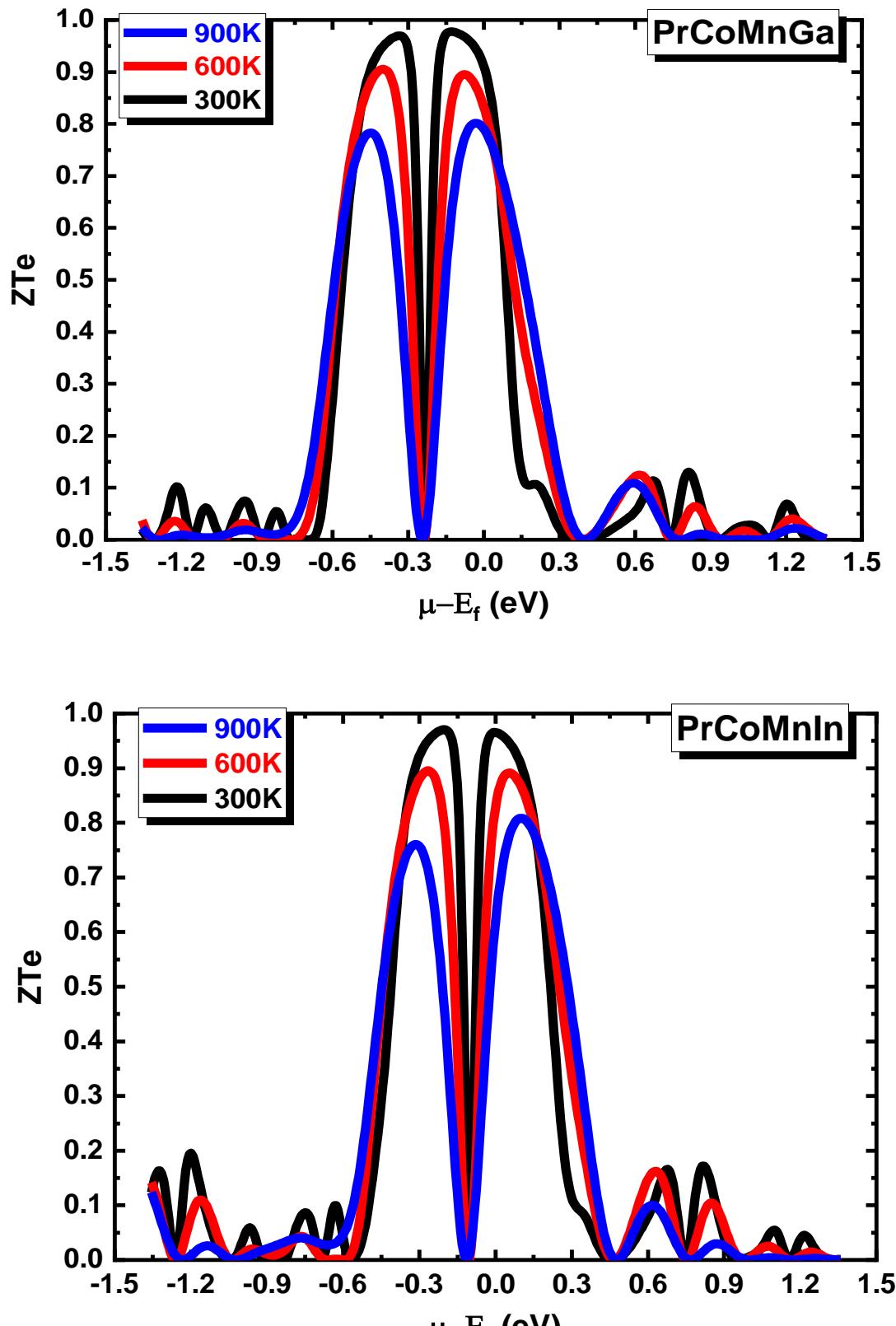
**Figure III.31.1:** résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.



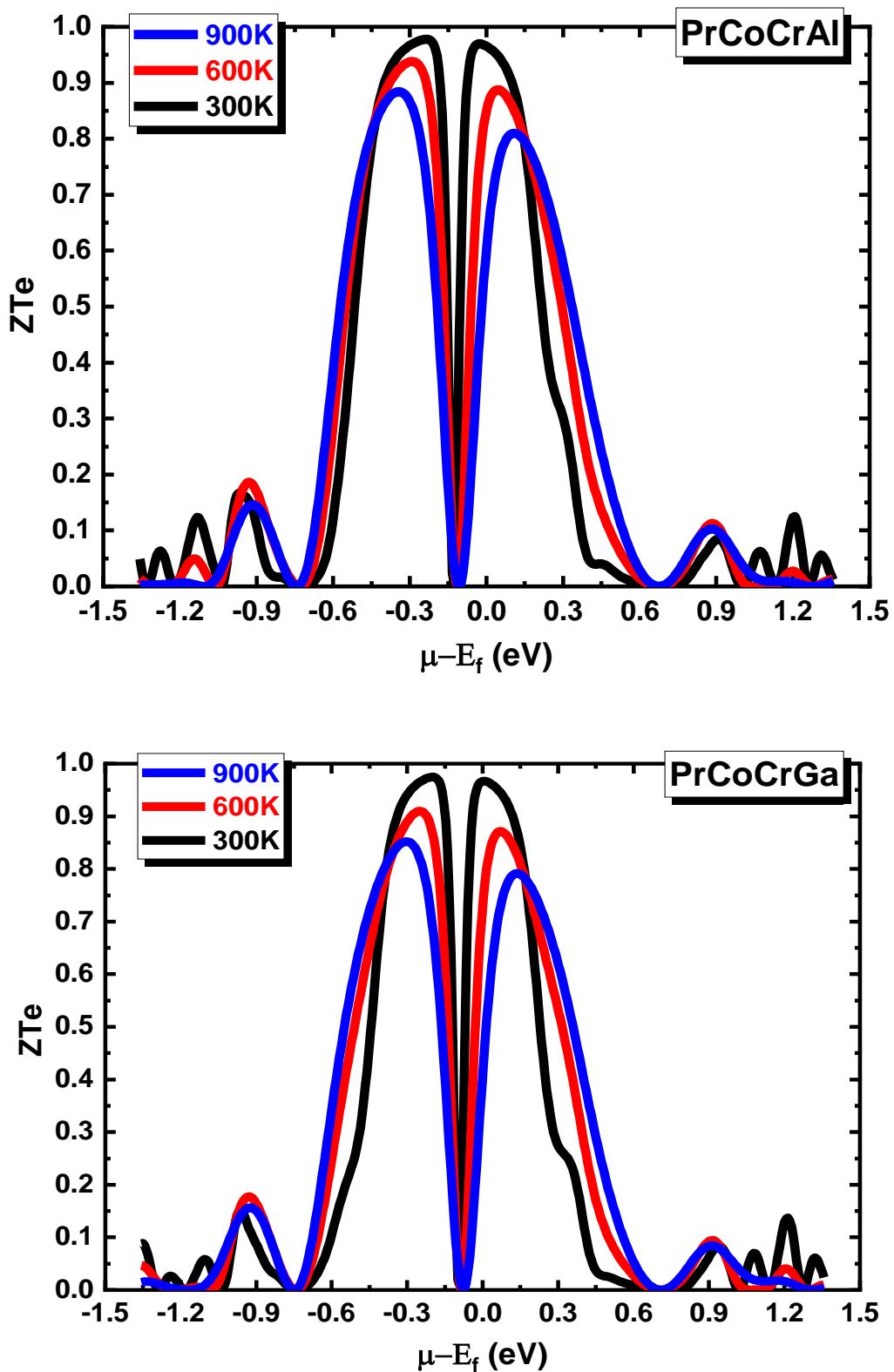
**Figure III.32.2:** résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.



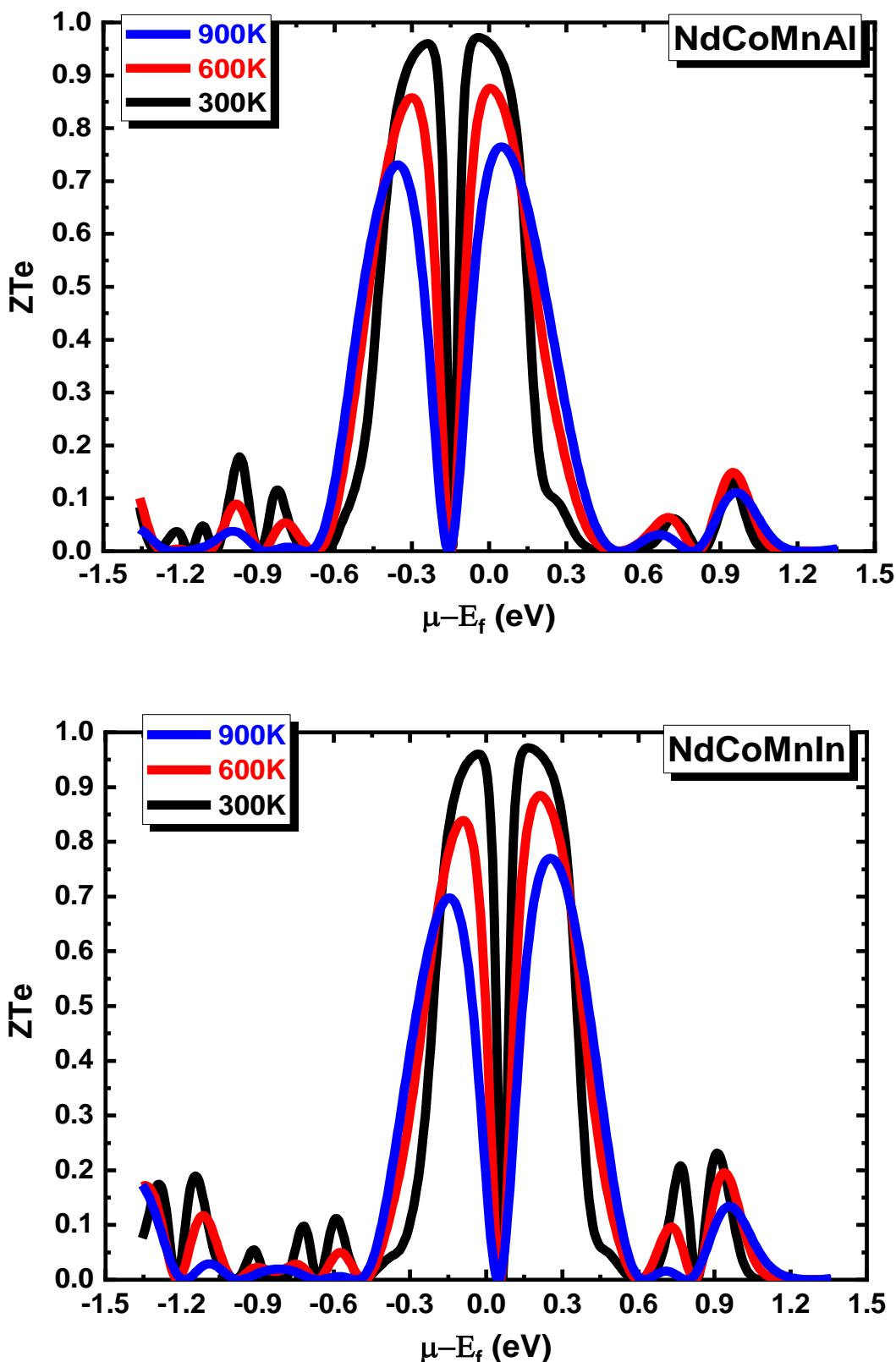
**Figure III.33.3:** résultat du calcul de la conductivité thermique en lien avec le potentiel chimique des matériaux NdCoMnAl et NdCoMnIn à trois températures différentes.



**Figure III.34.1:** résultats de calcul de la figure de mérite électrique (ZTe) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoMnGa et PrCoMnIn à trois températures différentes.



**Figure III.35.2:** résultat de calcul de la figure de mérite électrique (ZTe) en lien avec le potentiel chimique des matériaux PrCoCrAl et PrCoCrGa à trois températures différentes.



**Figure III.36.3:** résultat de calcul de la figure de mérite électrique ( $ZTe$ ) en lien avec le potentiel chimique des matériaux  $NdCoMnAl$  et  $NdCoMnIn$  à trois températures différentes.

# **Conclusion Générale**

**&**

# **Perspectives**

### Conclusion générale & perspectives

Nous avons présenté les caractéristiques physiques polarisées par le spin des alliages Heusler quaternaires, PrCoCrZ (Z=Al, Ga), PrCoMnZ (Z=Ga, In) et NdCoMnZ (Z=Al, In) dans le cadre de la DFT en utilisant le code de calcul Wien2k.

L'optimisation de l'état fondamental montre que tous les alliages sont plus stables dans la structure cristalline FM-TYPE III. Le signe négatif des valeurs des énergies de formation confirme que les matériaux sont thermodynamiquement stables dans leurs états FM et peuvent donc être fabriqués dans des conditions normales.

Un comportement demi-métallique est observé avec les deux potentiels d'échange et de corrélation. En utilisant le potentiel TB-MBJ, nous observons une bande d'énergie de 0,679, 0,661, 0,700, 0,614, 0,673 et 0,674 eV, dans le cas spin-dn pour NdCoMnAl, NdCoMnIn, PrCoMnGa, PrCoMnIn, PrCoCrAl et PrCoCrGa, respectivement. Leur spin est totalement polarisé à 100 % et leurs propriétés magnétiques se conforment à la règle de Slater-Pauling., montrant ainsi leur potentiel d'applicabilité dans les domaines de l'électronique.

Pour la température de Curie, nous avons estimé 928 K pour PrCoCrZ (Z=Al, Ga), 1109 K pour PrCoMnZ (Z=Ga, In) et 1290 K pour les alliages NdCoMnZ (Z=Al, In). La combinaison d'une conductivité électrique élevée, d'un coefficient de Seebeck élevé et d'un ZT approchant l'unité suggère le potentiel du matériau étudiés pour des applications thermoélectriques.

Les perspectives de ce présent travail sont résumées dans les points suivants :

- Explorer des nouveaux matériaux demi-métallique.
- Étude de l'effet des impuretés et des lacunes sur l'énergie de la bande interdite (gap).
- Effectuer des calculs pour améliorer le facteur de mérite des alliages demi-métalliques pour les applications thermoélectriques.
- Effectuer le calcul en utilisant la méthode DFT+U.

## Annexe

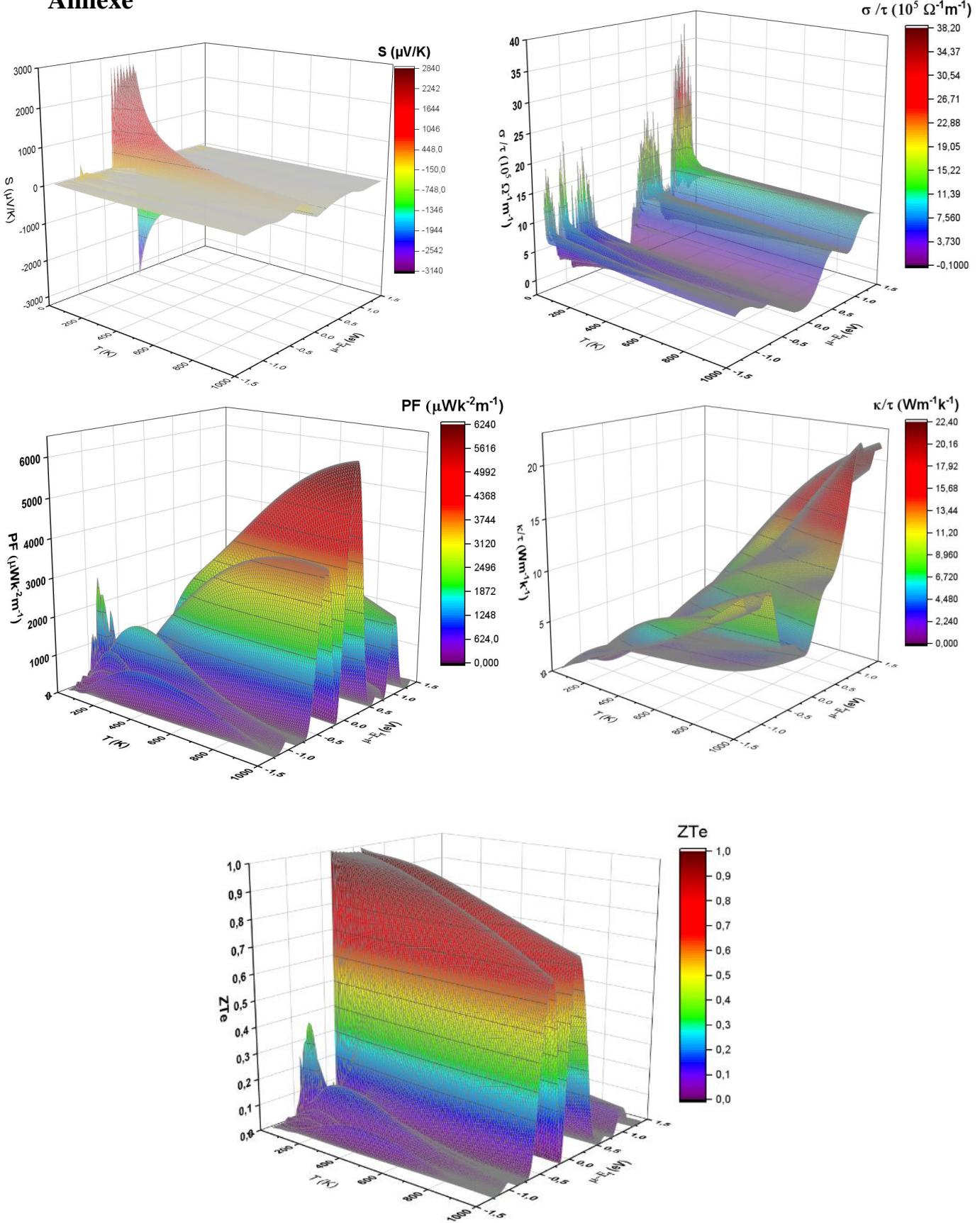


Figure : représentation 3D des propriétés thermoélectriques pour l'alliage NdCoMnAl.

## Nomenclature

Abréviations les plus couramment utilisées :

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : Density Functional Theory ».

**SCF** : Auto-Cohérente « En Anglais : Self-Consistent Field ».

**LDA**: Approximation de la Densité Locale « En Anglais : Local Density Approximation ».

**LSDA**: Approximation de la Densité de Spin Locale « En anglais: Local Spin Density

Approximation ».

**GGA**: Approximation du Gradient Généralisé « En anglais : Generalized Gradient Approximation).

**mBJ** : Potentiel de Becke et Johnson modifié « En anglais : modified Becke Johnson Potentiel).

**APW** : Ondes Planes Augmentées « En anglais : Augmented Plane Wave ».

**BZ** : Zone de Brillouin « En anglais Brillouin Zone ».

**Exc** : Energie d'échange-corrélation « En anglais: exchange-correlation energy ».

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « En anglaiis : Linearized Augmented Plane wave ».

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ».

**SB** : Structures des Bandes.

**DOS** : Densités des Etats «En anglais : Density Of States DOS ».

**TDOS/PDOS**: Densité d'états totale / partielle « En anglais: total / partial density of states ».

**QHAs**: Alliages Heusler quaternaires «En anglais : Quaternary Heusler alloys».

**FM**: Ferromagnétique «En anglais: Ferromagnetic».

**PM**: Paramagnétique «En anglais : Paramagnétic».

**M<sub>tot</sub>**: Moment magnétique totale «En anglais : Magnetic moment total».

**TE** : thermoelectrique «En anglais : thermoelectric».

**SP** : Slater – Pauling

# Références bibliographiques

- [1] Berri, S., Ibrir, M., Maouche, D., Attallah, M.: *Comput. Conden. Matter* 1, 26 (2014)
- [2] Haleoot, R., Hamad, B.: *J. Electron. Mater.* 48, 1164 (2019)
- [3] Alijani, V., Ouardi, S., Fecher, G.H., Winterlik, J., Naghavi, S.S., Kozina, X., Stryganyuk, G., Felser, C., Ikenaga, E., Yamashita, Y., et al.: *Phys. Rev. B* 84(22), 224416 (2011)
- [4] Seh, A.Q., Gupta, D.C.: *Int. J. Energy Res.. Energy Res.* 43(14), 8864 (2019)
- [5] Bainsla, L., Suresh, K.: *Appl. Phys. Rev.* 3, 031101 (2016)
- [6] Xiong, L., Yi, L., Gao, G.: *J. Magn. Magn. Mater.* 360, 98 (2014)
- [7] Graf, T., Winterlik, J., Muchler, L., Fecher, G.H., Felser, C., Parkin, S.S.: Magnetic heusler compounds, in: *Handbook of magnetic materials*. Elsevier 21, 1–75 (2013)
- [8] Manna, K., Sun, Y., Muechler, L., Kubler, J., Felser, C.: Heusler, weyl and berry. *Nat. Rev. Mater.* 3(8), 244 (2018)
- [9] Graf, T., Felser, C., Parkin, S.S.: *Prog. solid state Chem* 39(1), 1(2011)
- [10] Berri, S.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 1309 (2016)
- [11] Ohnuma, Y., Matsuo, M., Maekawa, S.: *Phys. Rev. B* 94(18), 184405 (2016)
- [12] Zhang, X., Wang, B., Guo, Y., Zhang, Y., Chen, Y., Wang, J.: *Nanoscale Horizons.* 4(4), 859–866 (2019)
- [13] Kibbou, M., Benhouria, Y., Boujnah, M., Essaoudi, I., Ainane, A., Ahuja, R.: *J. Magn. Magn. Mater.* 495, 165833 (2020)
- [14] Zhang, S., Xu, R., Duan, W.: *X. Zou. Adv. Func. Mater.* 29(14), 1808380 (2019)
- [15] De Groot, R., Mueller, F., van Engen, P.V., Buschow, K.: *Phys. Rev. Lett.* 50(25), 2024 (1983)
- [16] De Groot, R.A., Muller, F.M., Engen, P.G.V., Buschow, K.H.J.: *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983)
- [17] Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Wurmehl, S., Felser, C.: *J. Appl. Phys.* 99, 08J106 (2006)
- [18] Galanakis, I., Dederichs, P.H., Papanikolaou, N.: *Phys. Rev. B* 66, 174429 (2002)
- [19] Baibich, M.N., Broto, J.M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., Creuzet, G., Friederich, A., Chazelas, J.: *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472 (1988)
- [20] Ayuela, A., Enkovaara, J., Ullakko, K., Nieminen, R.M.: *J. Phys. Condens. Matter* 11, 2017 (1999)
- [21] Li, S., Larionov, K.V., Popov, Z.I., Watanabe, T., Amemiya, K., Entani, S., Avramov, P.V., Sakuraba, Y., Naramoto, H., Sorokin, P.B., Sakai, S.: *Adv. Mat.* 32, 1905734 (2020)
- [22] Fahidy, T.Z.: *Prog. Surf. Sci.* 68, 155 (2001)
- [23] Anissa, B., Radouan, D., Benaouda, B.: *Int J Mod Phys B*33(22), 1950247 (2019)
- [24] Djelti, R., Besbes, A., Bestani, B.: *Opt. Quant. Electron.* 52, 414 (2020)

- [25] Anissa, B., Radouan, D., Durukan, I.K.: *Opt. Quant. Electron.* 54, 372 (2022)
- [26] Shaikh Sameer Muneersab: Yashi Jain, Deepika Shrivastava, Rajnish Kurchania. *Physica B* 666, 415094 (2023)
- [27] Kumari, P.: Vipul Srivastava, Ramesh Sharma, Hamid Ullah. *Mater. Sci. Eng., B* 299, 117044 (2024)
- [28] Berri, S.: *J. Magn. Magn. Mater.* 401, 667 (2016)
- [29] Khan, M.I., Arshad, H., Rizwan, M., Gillani, S.S., Zafar, M., Ahmed, S., Shakil, M.: *J. Alloys. Compd.* 819, 152964 (2020)
- [30] Dag, T.S., Gencer, A., Ciftci, Y., Surucu, G.: *J. Magn. Magn. Mater.* 560, 169620 (2022)
- [31] Mushtaq, M., Sattar, M.A., Dar, S.A., Qasim, I., Muhammad, I.: *Mater. Chem. Phys.* 245, 122779 (2020)
- [32] Dahmane, F., Semari, F., Doumi, B., Omran, S.B., Parkash, D., Verma, K.D., Khenata, R.: *Chin. J. Phys.* 56(4), 1764 (2018)
- [33] Wang, P., Xia, J.-B., Hai-Bin, Wu.: *J. Magn. Magn. Mater.* 490, 165490 (2019)
- [34] Khandy, S.A., Chai, J.D.: *J. Appl. Phys.* 127, 165102 (2020)
- [35] Elkoua, I.A., Masrour, R., Jabar, A.: Theoretical study of the structural, electronic and magnetic properties of film surface and bulk based quaternary Heusler alloys Ni-Co-Mn-In. *J. Crys. Grow.* 576, 126381 (2021).
- [36] Elkoua, I.A., Masrour, R.: *Opt. Quantum Electron.* 54, 667 (2022)
- [37] Raïâ, M.Y., Masrour, R., Hamedoun, M., Kharbach, J., Rezzouk, A., Hourmatallah, A., Benzakour, N., Bouslykhane, K.: *Opt. Quant. Electron.* 55, 641 (2023)
- [38] Berri, S., Maouche, D.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 29, 2189 (2016)
- [39] Rahmoune, M., Chahed, A., Amar, A., Rozale, H., Lakdja, A., Benhelal, O., Sayede, A.: *Mater. Sci.-Pol.* 34, 905 (2016)
- [40] Rasool, M.N., Hussain, A., Javed, A., Khan, M.A.: *J. Magn. Magn. Mater.* 426, 421–428 (2017)
- [41] Xu, G., You, Y., Gong, Y., Liu, E., Xu, F., Wang, W.: *J. Phys. D Appl. Phys.* 50, 105003 (2017)
- [42] Wang, X., Cheng, Z., Liu, G., Dai, X., Khenata, R., Wang, L., Bouhemadou, A.: *IUCrJ* 4, 758 (2017)
- [43] Zhang, L., Wang, X., Cheng, Z.: *J. Alloys Compd.* 718, 63 (2017)
- [44] Ma, J., Feng, L., Guo, R., Liao, Y., Khenata, R., Liu, G., Wang, L.: *Materials* 10, 1367 (2017)
- [45] Rasool, M.N., Mehmood, S., Sattar, M.A., Khan, M.A., Hussain, A.: *J. Magn. Magn. Mater.* 395, 97–108 (2015)
- [46] Rasool, M.N., Hussain, A., Javed, A., Khan, M.A., Iqbal, F.: *Mater. Chem. Phys.* 183, 524 (2016)
- [47] Wang, X., Cheng, Z., Jin, Y., Wu, Y., Dai, X., Liu, G.: *J. Alloys Compd.* 734, 329 (2018)

- [48] Bahnes, A.: Struct., Electron., Opt. Magn. Prop. Heusler Alloys: First-Principles Study. PhD Thesis, Univ. Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2018
- [49] Asfour Issam et al. Etude des propriétés physique des alliages Heusler et Half-Heusler. PhD thesis, 2018.
- [50] Ishida, S., Ishida, J., Asano, S., Yamashita, J.: J. Phys. Soc. Jpn. 45, 1239 (1978)
- [51] Zenasni Hocine, Etude Théorique Des Propriétés Magnétiques, Electroniques Et Structurales Des Alliages Heusler, Thèse De Doctorat, Université Abou Bakr Belkaïd, Tlemcen, 2013.
- [52] Kübler, J., Williams, A.R., Sommers, C.B.: Phys. Rev. B 28, 1745 (1983)
- [53] Gheriballah Slimane, Etude ab initio des propriétés structurales, électroniques, magnétiques et thermoélectriques des matériaux Heusler quaternaires RbCaCZ (Z=P, As, Sb), Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, 2020.
- [54] Fang, C.M., de Wijs, G.A., de Groot, R.A.: J. Appl. Phys. 91, 8340 (2002)
- [55] Felser C, Hirohata A. Heusler alloys. Vol. 222, no. 8. Springer; 2015.
- [56] Mostefa Zohra, Etude Des Propriétés Electroniques Et Optiques Des Alliages Quaternaires De Type Heusler, Thèse De Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis - Mostaganem, 2022.
- [57] Skaftouros, S., Özdogan, K., Şaşioğlu, E., Galanakis, I.: Phys. Rev. B 87, 024420 (2013)
- [58] Jia, L.Y., Xu, J.L., Zhao, R.B., Pan, H., Shen, J.L., Yuan, L.Y., Li, G.K., Ma, L., Zhen, C.M., Hou, D.L.: J. Supercond. Nov. Magn. 31, 1067 (2018)
- [59] Nepal, S., Dhakal, R., Galanakis, I., Winter, S.M., Adhikari, R.P., Kaphle, G.C.: Phys. Rev. Mater. 6, 114407 (2022)
- [60] Thomas Fix, Couches minces de Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> élaborées par ablation laser pour des jonctions tunnel magnétiques, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2006.
- [61] Wurmehl, S., Fecher, G.H., Kandpal, H.C., Ksenofontov, V., Felser, C., Lin, H.J.: Appl. Phys. Lett. 88, 032503 (2006)
- [62] Fert, A.: Reflets Phys. 15, 5 (2009)
- [63] Haid Slimane, Etude Ab-Initio des Propriétés Structurales, Electroniques et Thermodynamiques des Matériaux Doubles Pérovskite, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, 2019.
- [64] Nassar, J.: Magnétorésistance tunnel de jonctions à base de métaux de transition et oxydes ferromagnétiques, PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau (1999)
- [65] Huai, Y., et al.: AAPPS Bull. 18, 33 (2008)
- [66] Louis Grenet, Injection de spins dans les semi-conducteurs, Thèse de Doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2010
- [67] M. Matougui, Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (x2yz) et demi heusler (xyz), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, 2019.

- [68] S. Berri, Contribution à l'étude des propriétés physiques de X2GdIn (X= Au, Ag, Cu), Thèse de doctorat, Université de Sétif, 2013.
- [69] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., 24: 89, 1928.
- [70] Z. Bendeddouche, Les calculs de premiers principes de la structure électronique des systèmes fortement corrélés: DFT+U méthode, Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel Abbes, 2020.
- [71] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [72] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [73] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [74] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [75] P. A. M. Dirac. Proc. Camb. Phil. Soc., 26:376, 1930.
- [76] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [77] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A140 (1965) 1133.
- [78] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [79] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., 45:566, 1980.
- [80] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [81] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [82] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761 (1989).
- [83] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060-3083 (1975).
- [84] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [85] Ouafa Hamidane, Investigation de la demi-métallicité dans les composés Ca<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>S (M=Cr, V), Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma, 2020.
- [86] D. D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F5, 2041 (1975).
- [87] Amel Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF<sub>3</sub> et KZnF<sub>3</sub>, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2012.
- [88] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991).
- [89] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979),
- [90] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [91] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks : WIEN2k userguide (2024).
- [92] voir <http://www.xcrysden.org/>
- [93] voir <https://jp-minerals.org/vesta/en/>
- [94] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, et al., wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (1).
- [95] Blaha, P., Schwarz, K., Tran, F., Laskowski, R., Madsen, G.K.H., Marks, L.D.: WIEN2k: an APW+lo program for calculating the properties of solids. J. Chem. Phys. **152**(7), 074101 (2020). <https://doi.org/10.1063/1.5143061>. (PMID: 32087668)

- [96] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**(18), 3865 (1996).
- [97] Madsen, G.K., Singh, D.J.: BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006)
- [98] Benkabou, M., Rached, H., Abdellaoui, A., Rached, D., Khenata, R., Elahmar, M., Abidri, B., Benkhetou, N., Bin-Omran, S.: *J. Alloys Compd.* **647**, 276 (2015)
- [99] Murnaghan, F.D.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 244 (1944)
- [100] Keffi, M., Berri, S., Maouche, D., Bouarissa, N.: *J. Supercond. Nov. Magn.* **37**, 737 (2024)
- [101] Voir <https://oqmd.org/materials/composition/>
- [102] Rabbi, S.H., Asif, T.I., Ahmed, M.I., Saiduzzaman, Md., Islam, M.: *Comput. Conden. Matter* **38**, e00887 (2024)
- [103] Bouferrache, K., Ghebouli, M.A., Ghebouli, B., Fatmi, M., Alomairy, S., Chihi, T.: *Chin. J Phys.* **81**, 303 (2023)
- [104] Berri, S., Bouarissa, N., Oumertem, M., Chami, S.: *Comput Conden Matter* **19**, e00365 (2019)
- [105] Kaur, N., Sharma, R., Srivastava, V., Chowdhury, S.: *J. Chem. Thermodyn.* **184**, 107089 (2023)
- [106] Anissa, B., Radouan, D., Benaouda, B., Omar, A.: *Chin. J. Phys.* **56**(6), 2926 (2018)
- [107] Belkhir, M.L., Gueddouh, A., Faid, F., Sarhani, M.E.: *Mater. Today Commun.* **38**, 107827 (2024)
- [108] Caid, M., Rached, D., Rached, Y., Rached, H.: *Physica B* **77**, 415742 (2024)
- [109] Raihan, A., Rashid, M.A., Fahim, M.H., Hossain, A., Amin, M.R.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **177**, 108356 (2024)
- [110] Taib, M.F.M., Yaakob, M.K., Hassan, O.H., Yahya, M.Z.A.: *Ferroelectrics* **459**, 134 (2014)
- [111] Luo, H., Zhu, Z., Ma, L., Xu, S., Zhu, X., Jiang, C., Xu, H., Wu, G.: *J. Phys. D Appl. Phys.* **41**(5), 055010 (2008)
- [112] Berri, S.: *Chin. J. Phys.* **55**(1), 195 (2017)
- [113] Boochani, A., Khosravi, H., Khodadadi, J., Solaymani, S., Sarmazdeh, M.M., Mendi, R.T., Elahi, S.M.: *Commun. Theor. Phys.* **63**, 641 (2015)
- [114] Marchenkov, V., Irkhin, V.Y.: *Phys. Met. Metall.* **122**, 1133 (2021)
- [115] Essert, S., Schneider, H.C.: *Phys Rev B* **84**, 224405 (2011)
- [116] Aldaghfag, S.A., Arshad, M., Nasarullah, M., Yaseen, H.H.Somaily.: *Phys. B Condens. Matter* **646**, 414277 (2022)
- [117] Berri, S.: *Comput. Conden. Matter* **28**, e00586 (2021)
- [118] Zhao, X.-G., Yang, D., Sun, Y., Li, T., Zhang, L., Yu, L., Zunger, A.: *J Am Chem Soc.* **139**(19), 6718 (2017)