

République algérienne démocratique et populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
المركز الجامعي لعين تموشنت  
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib d'Ain-Temouchent  
Institut des Sciences  
Département des sciences de la matière



Projet de fin d'études  
Pour l'obtention du diplôme de Master en :  
Domaine : SCIENCES DE LA MATIERE  
Filière : Physique  
Spécialité : Physique des Matériaux  
Thème

***Etude par DFT des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des matériaux type inverse Heusler (Sc<sub>2</sub>CoAl, Sc<sub>2</sub>CoGa)***

Soutenue le 27/06/2019

Présentée Par :  
El Hadj Ali Amel

Devant le jury composé de :

Dr.Lahmar Hiche m	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Président
Dr. Dine El Hanani Mohamed	M.C.A	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Examineur
Dr. Hebri Salem	M.C.B	C.U.B.B (Ain Temouchent)	Encadrant

*Année universitaire 2018/2019*

# REMERCIEMENTS

**J**e tiens tout d'abord à remercier le Docteur **Hebri Salem**, de m'avoir guidé intelligemment tout au long de ma mémoire. J'ai pu bénéficier à la fois de ses compétences scientifiques, et de sa grande disponibilité, tant pour résoudre les difficultés rencontrées durant notre travail ce qui répondre à mes innombrables questions.

J'ajouterai que ses qualités humaines, et en particulier sa patience et ses encouragements m'ont permis de travailler dans les meilleures conditions.

Je remercie aussi tout particulièrement monsieur le Dr Lahmar Hichem pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury.

Je remercie également Docteur Din El Hanani Mohamed pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être examinateurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues et amis. Leur soutien et les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés m'ont été précieux.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes que j'aurais pu omettre de citer et qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

# ***Dédicaces***

***A mes parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études .***

***A ma sœur et mes frères :***

***Yosra , Fouzi , Mohamed Amine , Sid Ahmed et abd Allah pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral .***

***A mes chères amies :***

***Pour leur appui et leur encouragement.***

***El Hadj Ali Amel***

# Table des matières

Introduction Générale .....	1
<b>Chapitre I : Théorie fonctionnelle de la densité la DFT</b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Equation de Schrödinger .....	3
I.3 L'approximation de Born Oppenheimer.....	4
I.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock .....	5
I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	6
I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	7
I.5.1.1 Premier théorème .....	7
I.5.1.2 Deuxième théorème .....	8
I.5.2 Les équations de Kohn et Sham.....	9
I.5.3 Approximation de la densité locale (LDA).....	10
I.5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	11
I.5.5 L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) .....	13
I.6 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	14
Reference et bibliographie.....	16
<b>Chapitre II : Méthode des ondes planes linéairement augmentées</b>	
II.1 Introduction.....	17
II.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	17
II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	17
II.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	20
II.2.2.1 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_i$ ).....	22
II.2.2.1 Développement en orbitales locales.....	23
II.2.3 La méthode LAPW+LO.....	23
II.2.4 La méthode APW+lo.....	24
II.3 Le concept de la méthode FP-LAPW.....	25
II.4 Le code de calcul Wien2k.....	26
Références et bibliographie.....	29
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>	
III.1 Introduction.....	30
III.2 Détail de calcul.....	31
III.3 Configuration électronique des composés.....	32
III.4 Place d Heusler dans le tableau périodique.....	33
III.5 Les propriétés structurales .....	34
III.6 Propriétés structurales des matériaux $Sc_2Co$ Al et $Sc_2Co$ Ga.....	36
III.7 Structure de bande.....	39
III.8 Les propriétés magnétiques.....	42
III.9 Les Densités d'états.....	43
III.10 Propriétés thermoélectriques.....	47
III.10.1 La conductivité électrique .....	49
III.10.2 La conductivité thermique.....	52
III.10.3 Coefficient de Seebeck.....	54
III.10.4 Facteur de mérite.....	56
Références bibliographique.....	58
Conclusions générale.....	59

# Liste des figures

<b>Figure I.1 :</b> Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	15
<b>Figure II.1 :</b> Représentation de la partition de l'espace selon méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle.....	18
<b>Figure II.2 :</b> structure de code wien2k.....	28
<b>Figure III.1 :</b> Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de Mn <sub>2</sub> dépendant de la position de l'élément Y.....	32
<b>Figure III.2 :</b> Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	33
<b>Figure III.3:</b> Représentation schématique de la structure L <sub>21</sub> pour les alliages Inverse Heusler de type X <sub>2</sub> YZ (Sc <sub>2</sub> CoAl).....	35
<b>Figure III.4:</b> Représentation schématique de la structure L <sub>21</sub> pour les alliages Inverse Heusler de type X <sub>2</sub> YZ (Sc <sub>2</sub> Co Ga) .....	35
<b>Figure III.5:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Sc <sub>2</sub> CoAl dans l'approximation GGA et LDA.....	37
<b>Figure III.6:</b> La variation de l'énergie totale en fonction du volume de Sc <sub>2</sub> CoGa dans l'approximation GGA et LDA .....	38
<b>Figure III.7:</b> Structures de Bande électronique du matériau Sc <sub>2</sub> CoAl calculées avec la GGA et MBJ.....	41
<b>Figure III.8:</b> Structures de Bande et densité d'états totale et partielle du matériau Sc <sub>2</sub> CoAl en utilisant GGA.....	45
<b>Figure III.9:</b> Structures de Bande et densité d'état totale et partielle du matériau Sc <sub>2</sub> CoGa en utilisant GGA.....	46
<b>Figure III.10:</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de l'énergie pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoAl.....	51
<b>Figure III.11:</b> Variation de la conductivité électrique en fonction de l'énergie (potentielle chimique) pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoGa.....	51
<b>Figure III.12:</b> Variation de la conductivité thermique pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoAl en fonction de l'énergie .....	53
<b>Figure III.13:</b> Variation de la conductivité thermique pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoGa en fonction de l'énergie .....	53
<b>Figure III.14:</b> Variation du coefficient Seebeck de pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoAl en fonction de l'énergie .....	55
<b>Figure III.15:</b> Variation du coefficient de Seebeck pour le matériau Sc <sub>2</sub> CoGa en fonction de l'énergie .....	55
<b>Figure III.16:</b> Variation du coefficient ZT de matériau Sc <sub>2</sub> CoAl en fonction de l'énergie .....	57
<b>Figure III.17:</b> Variation du coefficient ZT de matériau Sc <sub>2</sub> CoGa en fonction de l'énergie.....	57

# Liste des tableau

Tableau III.1: les configurations électroniques de chaque élément .....	32
Tableau III.2: le paramètre du réseau $a$ ( $\text{Å}$ ), le module compressibilité $B$ en (GPa) et la dérivée $B'$ comparés à d'autres résultats théoriques pour le matériau $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ .....	37
Tableau III.3: le paramètre du réseau $a$ ( $\text{Å}$ ), le module compressibilité $B$ en (GPa) et la dérivée $B'$ comparés à d'autres résultats théoriques pour le matériau $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ .....	38
Tableau III.4: Gaps énergétiques en eV de $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ et $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ en utilisant GGA et Mbj.....	40
Tableau III.5 les valeurs des moments magnétique en ( $\mu\text{B}$ ) partiels et total de composés $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ et $\text{Sc}_2\text{CoG}$ .....	42

# Introduction générale

# Introduction générale

---

## Introduction générale

La science des matériaux tend à comprendre et maîtriser les phénomènes qui aboutissent à des propriétés intéressantes. Ceci est dans le but de choisir, de produire et de mettre en œuvre des matériaux qui rentrent dans la réalisation de systèmes dans un champ large et pluridisciplinaire. La recherche de base menée en physique de la matière condensée, en thermique, en thermodynamique, mais aussi en thermoélectricité... ouvrent de nouveaux champs pour répondre aux questions issues des besoins du développement technologique.

Malgré que le dernier siècle a connu une nouvelle forme d'économie fondée sur le soft, le virtuel et l'immatériel. Les sciences de la matière matériel et les matériaux font figure, notamment auprès des étudiants, de vieilles sciences et démodées, peu profitables et peu sujettes d'avancées technologiques.

Mais il ne faudrait pas oublier que la nouvelle économie n'existe que parce que les progrès des matériaux ont permis le développement des technologies de l'information et de la communication. La science des matériaux est le premier responsable de beaucoup des grandes révolutions technologiques : électronique (ordinateurs, lecteurs de CD et DV...), aéronautique, énergies renouvelables (panneaux solaires...), nanosciences, nanotechnologies, etc.

Que seraient-elles sans les semi-conducteurs, les matériaux magnétiques ou les fibres optiques. Ces progrès sont loin d'être achevés et donc sur le long terme, l'investissement sur les matériaux est le plus sûr.

Une des difficultés en rencontrée en physique est que certaines expériences sont onéreux à produire, longues à réaliser, difficiles et compliquer à tester expérimentalement voir même impossible. Depuis l'apparition des ordinateurs et le développement des supercalculateurs plus particulièrement depuis une vingtaine d'années, la physique des matériaux a bénéficiée de façon importante des simulations numériques à différentes échelles.

Ces simulations numériques sont complexes, car il s'agit de décrire le comportement d'un très grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction. Ce qui rend d'eux un outil puissant et indispensable pour comprendre l'origine microscopique des propriétés physiques de ces matériaux et pour interpréter les expériences dont ils sont l'objet.

Les phénomènes physiques qui régissent les propriétés électroniques, magnétiques et thermoélectriques des matériaux pour les différentes applications sont l'objet de nombreuses études fondamentales. Pour comprendre le comportement des électrons dans ces



## Introduction générale

---

multicouches, il est indispensable de faire appel à la physique quantique: c'est dans ce cadre que doivent s'inscrire les simulations numériques. En général, ces simulations reposent sur la « théorie de la fonctionnelle de la densité » (souvent désignée par son acronyme anglais DFT), qui permet de calculer la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental du cristal magnétique. Les équations qui sont à la base de cette théorie ont été établies par Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham dans les années 1960. Ces équations sont à l'origine de la plupart des codes de calcul de la structure électronique utilisés pour étudier les matériaux cristallins. Leur résolution donne accès à l'énergie totale du cristal magnétique, à la densité d'états, ainsi qu'au moment magnétique des différents atomes.

L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des matériaux appelés inverse Heusler  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  dans la structure cubique à face centrée. Ces matériaux qui peuvent avoir des propriétés intéressantes ce qui les rends des candidats potentiels pour applications technologiques.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres :

L'introduction générale de ce travail a été consacrée à faire apparaître l'importance de l'étude des propriétés thermoélectrique et l'intérêt de la simulation numérique.

Le premier chapitre est consacré aux fondements théoriques, dans un premier temps on présentera le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ensuite l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation Tran–Blaha modified Becke–Johnson (TB-mBJ) .

Dans le deuxième chapitre, nous avons présenté une description plus détaillée de la méthode des pseudo- potentiels et des ondes planes FP(L)APW.

- Le troisième chapitre résume nos résultats, leur interprétation ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques en littérature. Ce chapitre est composé de deux parties. La première est destinée à l'étude des propriétés structurales et électroniques des inverses Heusler  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ . La deuxième, est dédiée aux calculs des propriétés Thermoélectrique de ces matériaux

Finalement, notre travail est achevé par une conclusion générale.

**Chapitre I :**  
**La Théorie de la Fonctionnelle de la**  
**Densité**

## I.1 Introduction

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT (Density Functional Theory) est l'une des méthodes quantiques les plus déterminantes pour les propriétés physiques de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons en interaction autant en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920. Néanmoins il faudra attendre le milieu des années 1960 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle.

La théorie DFT a été à l'origine essentiellement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La DFT est aussi utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1923-) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour «son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité»[1].

## I.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Pour un système composé  $N_e$  électrons de coordonnées  $r_i$  et de masse  $m_e$  et charge  $e$  et  $N_n$  noyaux de coordonnées  $R_n$  et de nombre atomique  $Z_n$  de masse  $m_n$ , l'équation de Schrödinger s'écrit [2]

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

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad \text{I.2}$$

Où  $T_n$  et  $T_e$  représentent l'énergie cinétique des noyaux et les électrons.

$V_{n-n}$ ,  $V_{n-e}$  et  $V_{e-e}$  Représentent l'énergie potentiel : noyau-noyau ; électron-noyau ; électron-électron.

Avec :

$$T_n = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad \text{I.3}$$

$$V_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{I.4}$$

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.5}$$

$$V_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.6}$$

$e$  : la charge de l' électron

$m$  : la masse de l' électron.

$M$  : la masse de noyau

$\vec{r}_i, \vec{r}_j$  : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement

$\vec{R}_i, \vec{R}_j$  : définissent les positions des noyaux (i) et (j) respectivement

$Z_i, Z_j$  : sont les nombre atomiques des noyaux (i) et (j) respectivement .

$$H = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{I.7}$$

Pour connaître l'énergie et la fonction d'onde du système il faut résoudre cette équation à plusieurs variables, ce problème est connu en physique théorique sous le nom problème à plusieurs corps, et ceci est pratiquement impossible même pour les systèmes d'un nombre de particules peu élevé.

La solution de l'équation de Schrödinger d'un système complexe conduit à la résolution d'un problème à N corps. pour affranchir ces difficultés il faut envisager différentes niveaux d'approximations pour contourner ce problème.

### I.3 L'approximation de Born Oppenheimer

Suivant l'approximation de Born et Oppenheimer [4], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies.

$$H = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{I.8}$$

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad \text{I.9}$$

l'équation de schrodinger et donc réécrire de façon suivante :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{I.10}$$

Alors ;

$$\left[ - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,l} \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{I.11}$$

avec  $\psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de N électrons.

La fonction d'onde s'écrit de la forme suivante :

$$\psi_e(\{r_i, R_i\}) = \chi(R) \phi(\{r_i, R_i\}) \quad \text{I.12}$$

Où  $\chi(R)$  est la fonction d'onde nucléaire et  $\phi(\{r_i, R_i\})$  la fonction d'onde électronique correspondant aux positions  $\{R_j\}$  des noyaux fixes, ou les positions  $R$  sont des paramètres fixés. Si on remplace les équations (1.11) et (1.12) dans l'équation (1.10), on obtient:

$$H_e \phi(\{r_i, R_i\}) = E_e \phi(\{r_i, R_i\}) \quad \text{I.13}$$

L'énergie totale du système sera donc la somme de l'énergie électronique et l'énergie des noyaux:

$$E = E_e + E_n \quad \text{I.14}$$

#### I.4 Approximation de Hartree et Hartree-Fock :

La complexité de résoudre l'équation (I.13) est due aux interactions électron-électron qui empêche la séparation de cette équation en n équations électroniques.

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de Schrödinger est proposée par Hartree[5]

Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de  $H$  sous la forme approchée[6].

$$\psi(r_1 r_2 r_3 \dots r_n) = \psi(r_1)\psi(r_2)\psi(r_3) \dots \psi(r_n) \quad \text{I.15}$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes[2] :

- La répulsion coulombienne totale du système électronique est Sur estimée.
- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spinorbitales mono-électroniques qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde[2].

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. En 1930, Fock [7] a montré que la fonction d'onde de Hartree (1.8) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Il a remplacé la fonction d'onde par un déterminant de Slater[2].

$$\phi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \phi_3(r_1) & \dots & \phi_n(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \phi_3(r_2) & \dots & \phi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_n) & \phi_2(r_n) & \phi_3(r_n) & \dots & \phi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad \text{I.16}$$

Ce déterminant comprend des fonctions d'onde mono électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree, qui sont antisymétrique par rapport à l'échange.

Où  $\left(\frac{1}{\sqrt{n!}}\right)$  est un facteur de normalisation.

$\Phi$  Représente la fonction d'onde d'un système de  $n$  électrons dans la représentation spin-orbite.

## I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'équation de Schrödinger traité précédemment et écrite en fonction de fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. pour résoudre ce problème on passe de fonctionnelle de la fonction d'onde de la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelé de la théorie de

la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux Hohenberg et Kohn

### I.5.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964 [9] ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 30.

#### I.5.1.1 Premier théorème :

La première théorème démontre que pour un système électronique décrit par un est déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  du système.

Comme  $\rho(\mathbf{r})$  détermine le nombre d'électrons, la densité nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système.

On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Etant donné que  $\rho(\mathbf{r})$  est liée au nombre d'électrons du système, elle peut en effet également déterminer les fonctions propres de l'état fondamental ainsi que toutes les autres propriétés électroniques du système ; si est le nombre d'électrons du système, on a que :

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = N \quad \text{I.17}$$

Connaissant la densité électronique  $\rho$  d'un système, on a donc accès au nombre d'électrons, au potentiel externe, ainsi qu'à l'énergie totale Celle-ci peut s'écrire sous la forme :

$$E_V[\rho] = T[\rho] + \int \rho V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + V_{e-e}[\rho] \quad \text{I.18}$$

où  $F_{hk}[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$  est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$F_{hk}[\rho]$  est une fonctionnelle prenant en compte tous les effets inter électroniques elle est indépendante du potentiel externe, et elle est donc valable quelque soit le système étudié. La connaissance de  $[\rho]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires, malheureusement la forme exacte de cette fonctionnelle est à l'heure actuelle loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

### I.5.1.2 Deuxième théorème :

Le second théorème établit le principe variationnel de l'énergie  $E_V[\rho]$ . Pour une densité électronique d'essai  $\rho(r)$ , telle que  $\rho(r) \geq 0$  et  $\int \rho(r) \cdot dr = N$ , on a toujours

$E_V[\rho] < E_V[\rho]$  La condition pour qu'une fonctionnelle telle que admette un extremum est que sa dérivée fonctionnelle s'annule. D'après la définition :

$$\delta E_V = \int \frac{\delta E_V}{\delta \rho} d\rho dr = 0 \quad \text{I.19}$$

La relation  $E_V = 0$  est donc vérifiée si :

$$\delta E_V / \delta \rho = 0 \quad \text{I.20}$$

La résolution du problème consiste dès lors à chercher à minimiser  $E_V^\delta$  avec la contrainte  $\int \rho(r) \cdot dr = N$ . On résout le problème une fois encore par l'utilisation de multiplicateurs de Lagrange. Soit :

$$G[\rho] = \int \rho(r) \cdot dr - N \quad \text{I.21}$$

La contrainte devient  $G[\rho] = 0$ , et si on introduit une fonctionnelle auxiliaire  $A[\rho]$  telle que :

$$A[\rho] = E_V[\rho] - \mu G[\rho] \quad \text{I.22}$$

où  $\mu$  est un multiplicateur de Lagrange, le problème se résume alors à résoudre :

$$\delta A[\rho] = \int \frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad \text{I.23}$$

soit ;

$$\delta \{ E_V[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = 0 \quad \text{I.24}$$

Il faut alors calculer la dérivée fonctionnelle de  $A[\rho]$  :

$$\frac{\delta A[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta}{\delta \rho} \{ E_V[\rho] - \mu [\int \rho(r) dr - N] \} = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho} [\int \rho(r) dr] \quad \text{I.25}$$

$$= \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu$$



Si l'on remplace l'expression ci-dessus dans l'expression de  $\delta A[\rho]$ , il vient :

$$\delta A[\rho] = \int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad \text{I.26}$$

$$\int \left[ \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} \right] \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr$$

et il reste à calculer la dérivée fonctionnelle de  $E_V[\rho]$ . D'après l'équation

I.19 il vient :

$$\frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad \text{I.27}$$

En remplaçant cette dernière équation dans l'expression (1.26), on obtient l'équation fondamentale de la DFT, qui est une équation de type Euler-Lagrange :

$$\mu = \frac{\delta E_V[\rho]}{\delta \rho} = V(r) + \frac{\delta F_{HK}}{\delta \rho} \quad \text{I.28}$$

où la quantité  $\mu$  est appelée « potentiel chimique » du système.

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne donnent cependant aucune information sur la manière de trouver la fonctionnelle  $F_{HK}$ , et il va donc falloir trouver une méthode adéquate pour traiter ce problème .

### I.5.2 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham [10] ont introduit un développement supplémentaire qui consiste à remplacer le système Pour ce système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité  $E_V[\rho]$  pour le système interactif ( dû à l'introduction du terme de l'échange et de la corrélation) peut être définie par l'expression suivante :

$$E_V[\rho] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{I.29}$$

Où est l'énergie cinétique du système sans interaction, désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui coulombiennes des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un

rôle important dans la description comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et  $V_{ext}[\rho(r)]$  inclut l'interaction des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ .

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$H_{KS}\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad \text{I.30}$$

$$H_{KS} = T_0 + \underbrace{[v_{-H} + v_{-xc} + v_{ext}]}_{v_{eff}} \quad \text{I.31}$$

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad \text{I.32}$$

le facteur 2 précédant la sommation sur les états  $i$  rend compte de la double occupation de chaque orbitale (spatiale) due à la dégénérescence de spin. Le terme  $f_i$  correspond à l'occupation partielle de l'orbitale ( $0 \leq f_i \leq 1$ ).

Le terme d'échange-corrélation est donné par la dérivée de la fonctionnelle

$$V_{xc} = \frac{dE_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{d\rho(\mathbf{r})} \quad \text{I.33}$$

### I.5.3 Approximation de la densité locale (LDA)

La fonctionnelle d'échange-corrélation est une grandeur dépendant a priori de plusieurs paramètres (densité électronique, énergie cinétique...). Cette dépendance est complexe et, auparavant, seule la fonctionnelle du système du gaz uniforme d'électrons était bien connue. Par conséquent, les premières fonctionnelles d'échange corrélation utilisées étaient celles de ce gaz d'électrons qui approchaient localement la fonctionnelle du système réel. Ainsi, dans le cadre de cette approximation, nous pouvons écrire :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^3 \quad \text{I.34}$$

Où  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$  est l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz homogène . L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) consiste à choisir pour l'énergie d'échange-corrélation celle d'un gaz homogène d'électrons de densité.

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_{xc}^{gaz}(\rho(\mathbf{r})) \quad I.35$$

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta[\rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{d\epsilon_{xc}^{LDA}}{d\rho} \quad I.36$$

La première méthode de la fonctionnelle densité qui décrit avec succès un système réel, fut introduite par Dirac et Slater [11] L'idée fut de remplacer le terme d'échange Hartree-Fock par la fonctionnelle d'échange locale définie par :

$$\epsilon_x[\rho(\mathbf{r})^{-1}] = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right) \rho(\mathbf{r})^{-3/4} \quad I.37$$

Enfin, Ceperley et Adler [12], et plus récemment Ortiz et Ballone [13], ont déterminé numériquement la contribution des corrélations par des simulations de type Monte-Carlo quantique.

#### I .5.4 Approximation du gradient généralisé (GGA)

On utilise pour la LDA le modèle du gaz d'électron uniforme. Cependant, de manière générale la densité n'est pas uniforme, et on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant les méthodes dites GGA (pour Generalized Gradient Approximation, approximation du gradient généralisé). On considère alors un gaz d'électron uniformément variant. L'énergie ne dépend plus alors de la seule densité mais aussi de la variation de celle-ci.

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho, \nabla \rho] d\mathbf{r} \quad I.38$$

Ces fonctionnelles améliorent dans de nombreux cas les résultats structuraux et énergétiques. Les plus utilisées sont celles proposées par Perdew (P86) [14], Becke (B88) [15], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [16, 17] et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) sous sa forme initiale [18] ainsi que sous sa forme modifiée [22]. La fonctionnelle d'échange corrélation reste la seule approximation liée à la DFT, même si sa qualité s'améliore constamment avec par exemple l'apparition de fonctionnelles non locales [20]. La partie échange est calculée sur la même base que pour la LDA, mais en ajoutant un facteur d'amélioration  $f(\zeta)$  dépendant du gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] f(\zeta) d\mathbf{r} \quad \text{I.39}$$

Avec

$$f(\zeta) = \frac{|\nabla\rho|^2}{[2(3\pi^2)^{1/3}]^2 n^{5/3}} \quad \text{I.40}$$

Les GGA semi-empiriques obtiennent de très bons résultats pour les systèmes particuliers comme les petites molécules, mais échouent dans ce cas-là à reproduire le comportement des électrons délocalisés d'un gaz d'électron homogène (comme par exemple dans un métal).

La deuxième méthode est moins spécialisée mais plus robuste est la GGAPBE [21,18] que nous utiliserons dans nos calculs. Nous avons vu qu'il était possible de réduire le problème de plusieurs électrons interagissant à un problème à une particule dans un potentiel effectif. Cependant, malgré cette simplification, l'étude des propriétés d'un cristal, même nanoscopique, serait impossible si l'on devait simuler le comportement indépendant du millier ou plus d'atomes qui le composent. On peut surmonter ce problème en effectuant les calculs sur un système périodique, qui serait donc virtuellement infini.

On utilise pour cela notamment le théorème de Bloch [19].

### I.5.5 L'approximation de Becke et Johnson modifié (mBJ) :

il a été constaté que les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur l'énergie gap comparée à celle expérimentale. Cette sous-estimation peut aller jusqu'à 50%.

Dans le but d'avoir des résultats proches de ceux trouvés expérimentalement. Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée initialement par Becke et Johnson [16], modifié mBJ ou aussi potentiel TB : Tran-Blaha, Cette nouvelle a été récemment publiée par Tran et Blaha [17] Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potential » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) Elle a été implémentée de manière cohérente ou self consistent dans le code ab initio Wien2K [11]. Cette nouvelle version du potentiel d'échange est basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel totale et de l'orbitale (FP-(L)APW+lo) pour résoudre les équations Kohn-Sham pour les systèmes périodiques.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha se présente sous la forme suivante :

$$U_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cU_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad \text{I.41}$$

Où :

$c$  est un nombre fractionnaire réel,

$U_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$  est l'énergie potentielle d'échange de *Becke et Roussel* (**BR**),

$\rho(\mathbf{r})$  la densité électronique,

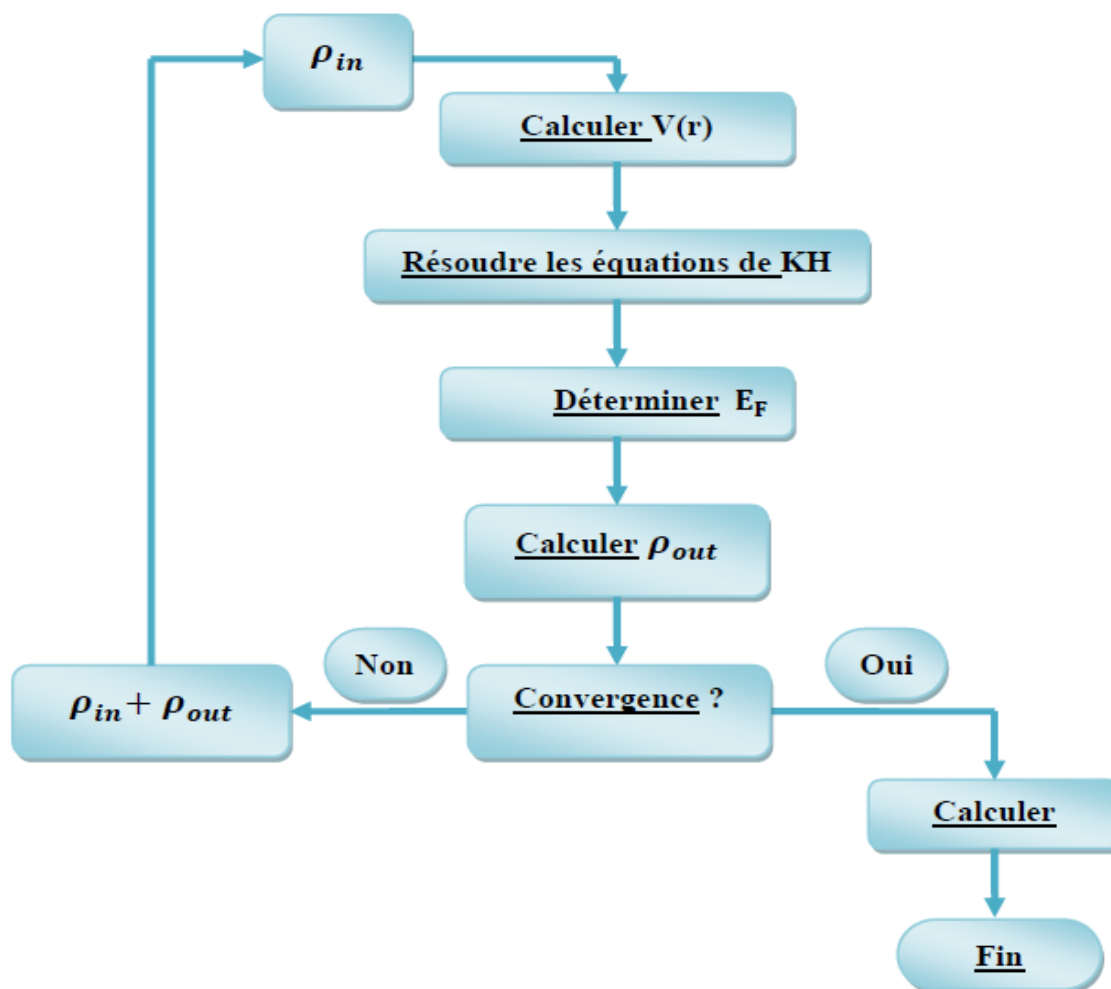
$t(\mathbf{r})$  la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

**I.6 Résolution des équations de Kohn et Sham**

pour résoudre l'équation de Kohn-Sham nous devons définir le potentiel de Hartree  $V_H$  et le potentiel d'échange et de corrélation  $V_{XC}$  donc il faut déterminer la densité électronique qui est elle-même dépend de la fonction d'onde [8]. Ce problème est résolu en utilisant l'algorithme suivante ;

1. Définir une densité électronique initial d'essai  $\rho(r)$  .
2. résoudre l'équation de kohn-sham en utilisant la densité d'essai  $\rho(r)$  pour trouver la fonction d'onde d'une seule particule  $\phi_i(r)$  .
3. calculer la densité électronique  $\rho_{KS}(r)$  en utilisant la fonction d'onde définie dans l'étape précédente.
4. comparer la densité électronique  $\rho_{KS}(r)$  avec la densité d'essai  $\rho(r)$  si elles sont égaux

donc la densité  $\rho_{KS}(r)$  est densité électronique de l'état fondamentale d'après on peut calculer l'énergie totale , sinon recommence par l'étape 2 donc ce processus est une méthode répétitive auto-cohérente qui permet de résoudre les équation de Kohn-Sham [8].



**Figure I.1:** Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

---

## Références bibliographiques

- [1] M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical methods*, Cambridge University Press, (2004).
- [2] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [3] M. Born and J.R. Oppenheimer. *Ann.Phys*, 87 :457, 1927
- [4] P. Kiréev. *La physique des semiconducteurs*. 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975)
- [5] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [6] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).
- [7] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).
- D.S.SHOLL,J.A.STECKEL,*Density Functional Theory:A Practica Introduction*.Wiley(2009).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864, 1964.
- [9] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, 1965.
- [10] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev*, 140 :B1133, 1965.
- [11] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
- M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [12]. D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [13]. G. Ortiz et P. Ballone. *Phys. Rev. B*, 50(3), (1994).
- [14]. J.P. Perdew, *Phys. Rev. B*, 33, 8822 (1986), *ibid*, 34, 7406 (1986) .
- [15]. A.D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988)
- [16]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800 (1986), 40, 3399 (1989).
- [17]. J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992) .
- [18]. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [19]. P. Kireev, *La physique des semiconducteurs*, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [20]. J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 82, 2544 (1999), 82, 5179 (1999).
- [21]. R. Parr and W. Yang, *in Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, (1989).
- [22]. E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei*, 6, 602 (1927).



## *Chapitre II :*

# **Méthode des ondes planes linéairement augmentées**

---

**II .1 Introduction**

Il existe différentes méthodes de calculs de structures électroniques pour la résolution des équations de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. On peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de Schrödinger et basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

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

2-Les méthodes dérivées des ondes planes orthogonalisées (OPW) [2],[3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère « s-p » des métaux simples.

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

**II .2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)**

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

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) constitue une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater [4],[8],[9]. Rappelons en premier lieu les bases de la méthode APW.

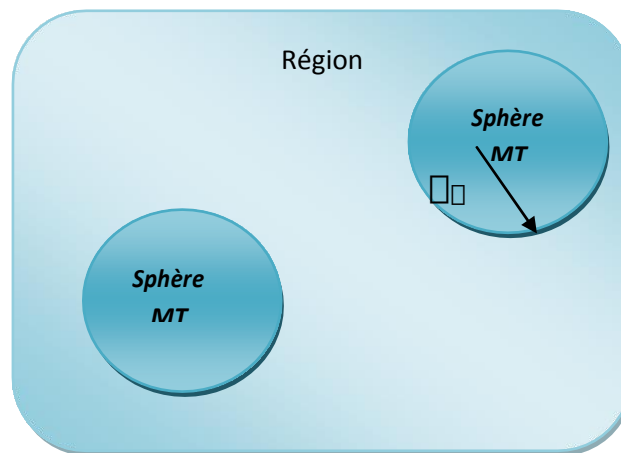
**II .2 .1 La méthode des ondes planes augmentées (APW)**

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

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

- Des sphères (MT) concentrées autour de tous les emplacements atomiques constitutifs et de rayons  $R_\alpha$ .
- Une région interstitielle restante.

Au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin » (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon  $R_\alpha$ . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant lisses. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle figure (II.1).



**Figure (II.1):** Représentation de la partition de l'espace selon la méthode APW Région « Muffin-Tin », Région interstitielle

Ainsi la fonction d'onde est de la forme:

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Où :

$R\alpha$  est le rayon de sphère MT.

$\Omega$  : est le volume de la cellule.

$C_G$  et  $A_{lm}$  sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques  $Y_{lm}$ . La fonction  $U_l(r)$  est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

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

$V(r)$  représente le potentiel Muffin-Tin.  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.24) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [9] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

Où  $U_1$  et  $U_2$  sont des solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.25) et en l'intégrant par parties.

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. Quant aux fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_l$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\varphi(r)$  à la surface de la sphère MT, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

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

La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction  $U_l(R_\alpha)$  qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.26). En effet, suivant la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $U_l(R_\alpha)$  peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'onde plane. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [28] et par Andersen [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ , donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

## II.2.2 Principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW (II.25) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales  $U_l(r)$  et  $\dot{U}_l(r)$  assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

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

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.7})$$

Où :  $O((E - E_i))^2$  représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E-E_i)^2$  et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de  $(E-E_i)^4$ . Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_i$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_1$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_1(r)$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

Takeda et Kubet de [11] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW dans laquelle  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N-1)$  dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre  $E_{li}$  de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour  $N=2$  et  $E_{l1}$  proche de  $E_{l2}$ , tandis que pour  $N>2$  les erreurs peuvent être diminuées. Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode FP-LAPW standard. Singh [12] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de Cutoff des ondes planes.

### II .2 .2 . 1 Les rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Les fonctions  $U_l$  et  $\tilde{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $E_l$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $E_l$ .

La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers  $E_l$  devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique,  $E_l$  doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### II .2 .2 . 1 Développement en orbitales locales

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation  $E_l$  [9]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $E_l$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [13], [14] et les métaux de transition [15], [16]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.



### II .2.3 La méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [12] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$

Où les coefficients  $B_{lm}$  correspondent à la fonction  $\dot{U}_l(r)$  et sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un  $l$  et un  $m$  donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents).

Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

## II .2.4 La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très

faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant  $U_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :  
Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies  $E_l$  fixées :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{3/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 9})$$

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

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre  $l$ . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [18].

### II .3 Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW)) [19] aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

---

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{\mathbf{K}} \rho_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}r} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.12})$$

(12. 11)

## II.4 Le code de calcul Wien2k

Dans cette thèse, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code **Wien2k**. Le code **Wien2k** consiste en différents programmes indépendants figure (II.3) qui sont liés par

C. Shell Script

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

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

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

**KGEM** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

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

**LAPW0** : Génère le potentiel pour la densité.

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

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

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

**MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

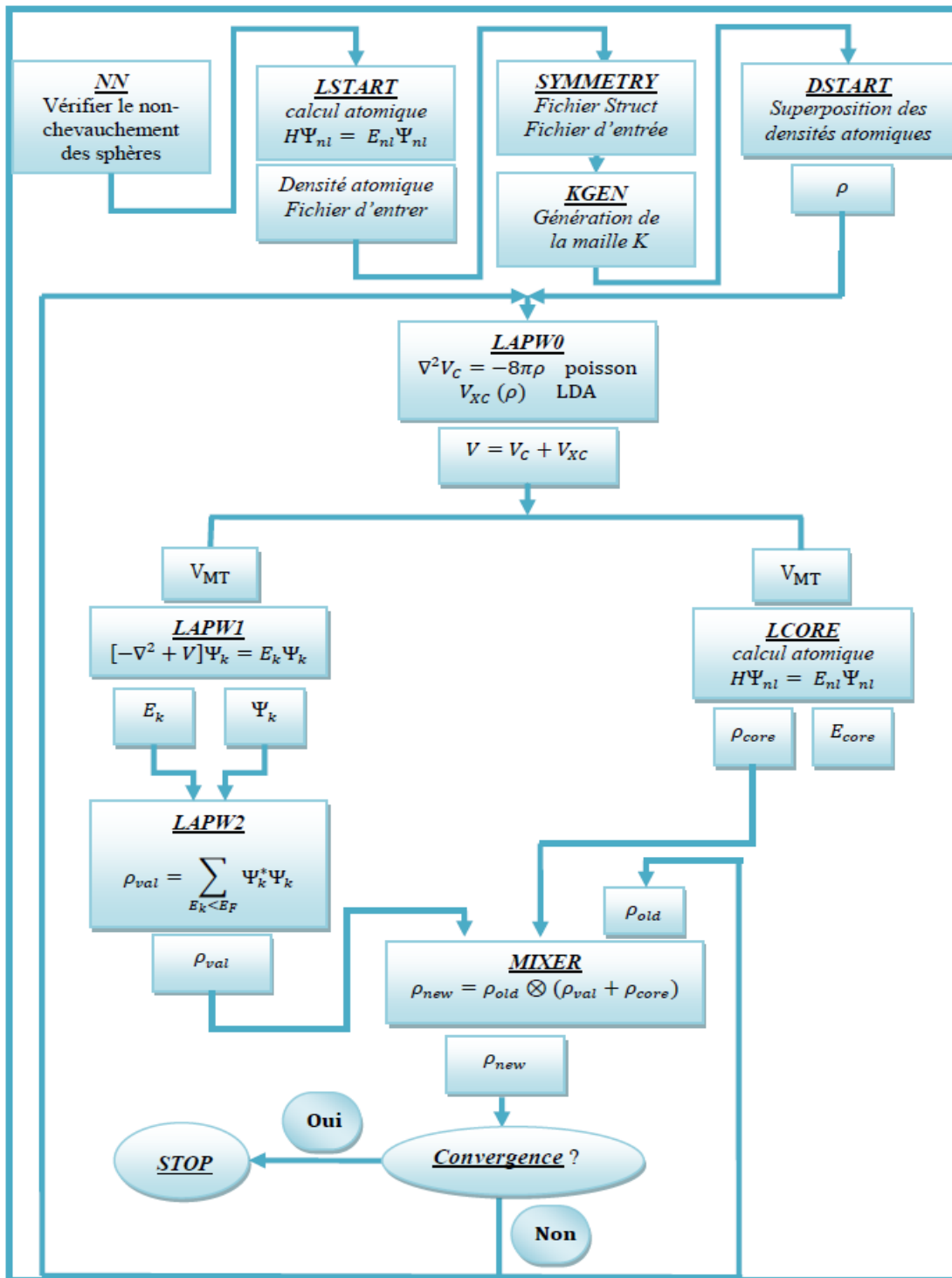


Figure II.2: structure de code wien2k

---

## Références

- [1] F. Bloch, Z. Phys. 52, 555 (1928).
- [2] J.C. Slater, « Quantum Theory of Molecules and Solids », V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, 1169 (1940).
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] J. Koringa, Physica 13, 392 (1947).
- [6] F.S. Ham, B. Segall, Phys. Rev. 124, 1786 (1961).
- [7] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [8] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, 35 (1964).
- [9] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [10] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [11] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [12] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [13] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [14] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [15] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [16] D. J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [17] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [18] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [19] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).

# Chapitre III :

## Résultats et discussions

---



### III.1 Introduction

L'histoire d'une des classes des matériaux les plus passionnants peut être remontée à l'année 1903, Fritz Heusler a découvert qu'un alliage avec une formule de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  se comporte comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques en eux mêmes [1,2].

Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de Composés ou alliages Heusler.

Nous présentons dans ce chapitre une application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) inclus dans le code WIEN2K afin d'explorer les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée d'un alliage ( $\text{X}_2\text{YZ}$ ) de la famille Heusler à base de ces composés.

Nous allons étudier les deux matériaux ( $\text{SC}_2\text{CoAl}$ ) et ( $\text{SC}_2\text{CoGa}$ ) et précisément leurs propriétés électroniques ,structurales à savoir structures de bandes et densité d'états totales et partielles et les propriétés thermoélectrique.

Dans ce travail, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [3] dans le cadre de la théorie de la densité (DFT) [4] implémentée dans le code WIEN2K [5]. Le potentiel d'échange et de corrélation a été décrite par récente approximation de la densité locale LDA paramétrisée par perdew et wang [6] et l'approximation du gradient généralisé GGA paramétrisée par perdew Berke et Erenzehen [7] pour prédire les propriétés structurales et les propriétés électroniques. Une nouvelle approximation notée mBJ (modified Becke-Johnson), développée par Tran et Blaha [8], a été utilisée pour améliorer les valeurs de gap.

L'ensemble de ces études est basé sur les approximations LDA, GGA et mBJ associées à la méthode de de la fonctionnelle de la densité (DFT).

### III.2 Détail de calcul

Il semble important de noter que, la fonctionnelle mBJ est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux fonctionnelles les plus souvent utilisés tel que la LDA et GGA dans la méthode FP-LAPW.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{\max} = 10$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure

$R_{\text{MT}}K_{\max} = 8$ . Le paramètre  $R_{\text{MT}} * K_{\max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{\text{MT}}$  est le plus petit rayon Muffin-Tin et  $K_{\max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.

La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{\max} = 12(\text{u.a})^{-1}$ . Notons que le paramètre  $R_{\text{MT}}$  et  $K_{\max}$  sont les nombre des points spéciaux ont été variés pour assurer la convergence de l'énergie totale. Les valeurs de  $R_{\text{MT}}$  pour Sc, Co, Al, Ga ont été choisies égales à 2,5, 2,5, 2,45, 2,45 (a.u) respectivement. L'intégration de K dans la zone de Brillouin est effectuée conduisant à 2000 K-points spéciaux.

Le procédé l'itération est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie total converge à moins de  $10^{-6}$  Ry (1Ry=13,6 eV).

### III.3 Configuration électronique des composés

Une classe intéressante d'alliages Heusler est celle des alliages Heusler à base de Sc qui a reçu une attention considérable dans les études théoriques, cette classe est de type  $Sc_2YZ$ , où  $Y = Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn$ , et  $Z$  représente les éléments du groupe III, IV ou V de le tableau périodique [10]. On s'intéresse exactement aux structure inverse Heusler qui est observée, si le numéro atomique de  $Y$  est plus élevé que celui de  $X$  de la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ) comme montre le tableau, et pour faire la différence entre les structure d'un Heusler et inverse Heusler on prend comme exemple le  $Mn_2CoSn$  ou  $(MnCo)MnSn$  [11,12].

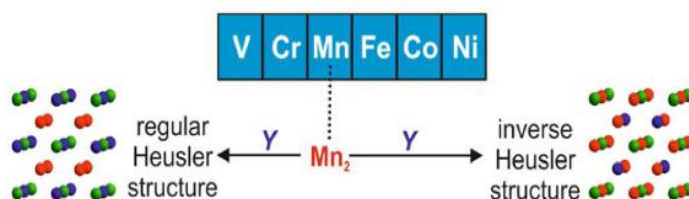


Figure III.1 : Les deux structures (régulière et inverse) pour les alliages Heusler à base de  $Mn_2$  dépendant de la position de l'élément  $Y$ .

Il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [10].

Élément	Nombre d'électron $Z$	Configuration électronique
Sc	21	$[Ar] 3d^1 4s^2$
Co	27	$[Ar] 3d^7 4s^2$
Al	13	$[Ne] 3s^2 3p^1$
Ga	20	$[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^1$

Tableau III.1: représentation schématique de la structure  $L2_1$  pour les alliages inverse de type  $X_2YZ$  ( $Sc_2CoGa$ ) Heusler

### III.4 Place d Heusler dans le tableau périodique

Les Heusler ont la formule générale  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple le  $Co_2MnSi$  et le  $Sc_2CoAl$ .

**$X_2YZ$  Heusler compounds**

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

Figure III.2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

### III.5 Les propriétés structurales

Les alliages dits Full Heusler cristallisent dans la structure  $L2_1$  et ont une composition stœchiométrique de type  $X_2YZ$ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z représente les éléments non magnétiques du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique.

En général, les alliages Heusler cristallisent dans des structures cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées de la formule  $Sc_2CoAl$  de type  $X_2YZ$  ( $X=Sc, Y=Co, Z=Al$ ) dans notre étude, dans lequel les atomes X occupent les sites b  $(3/4, 3/4, 3/4)$  et b  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , l'atome Y occupe le site c  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , et l'atome de Z occupe le site a  $(0, 0, 0)$  comme le montre la figure III.3.

Et pour la deuxième structure cubiques du réseau de Bravais cubique à faces centrées de la formule  $Sc_2CoGa$  de type  $X_2YZ$  ( $X=Sc, Y=Co, Z=Ga$ ) dans notre étude, dans lequel les atomes X occupent les sites b  $(3/4, 3/4, 3/4)$  et b  $(1/2, 1/2, 1/2)$ , l'atome Y occupe le site c  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , et l'atome de Z occupe le site a  $(0, 0, 0)$  comme le montre la figure III.4.

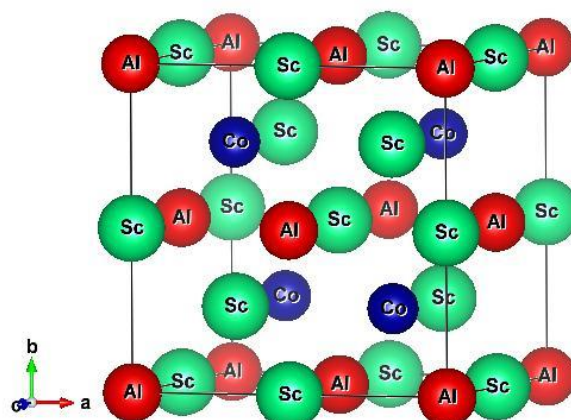


Figure III.3: représentation schématique de la structure  $L2_1$  pour les alliages Inverse Heusler de type  $X_2YZ$  ( $Sc_2CoAl$ )

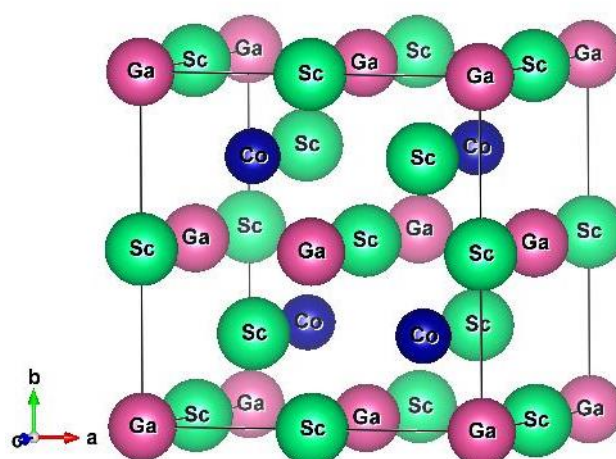


Figure III.4: représentation schématique de la structure  $L2_1$  pour les alliages inverse de type  $X_2YZ$  ( $Sc_2CoGa$ ) Heusler

### III.6 Propriétés structurales des matériaux Sc<sub>2</sub>Co Al et Sc<sub>2</sub>Co Ga

Cette première partie constitue l'étape la plus importante pour développer les calculs qui suivent, car les autres propriétés dépendent du paramètre cristallin optimisé, elle consiste à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , c'est la raison pour laquelle nous avons effectué un calcul auto-cohérent de l'énergie totale. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [13] donnée par:

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

Où  $E_0$  : représente l'énergie correspondante au volume  $V_0$ .

$B_0$  : Le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (III.1.) selon l'équation (III.2.).

$B'$  : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression qui est déterminée par l'équation (III.3.).

$V_0$  : est le volume de l'état fondamental correspondant au paramètre du réseau  $a_0$  à l'état fondamental.

$$B = B_0 = \left( V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (\text{III, 2})$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial p} \quad (\text{III, 3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe  $E(V)$ . Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les matériaux le Sc<sub>2</sub>Co Al et Sc<sub>2</sub>Co Ga obtenus par LDA et GGA sont représentées sur les figures III.5 et III.6.

Tandis que les résultats numériques obtenus sont donnés dans le Tableau (III.2), (III.3). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus à d'autres prédictions théoriques.

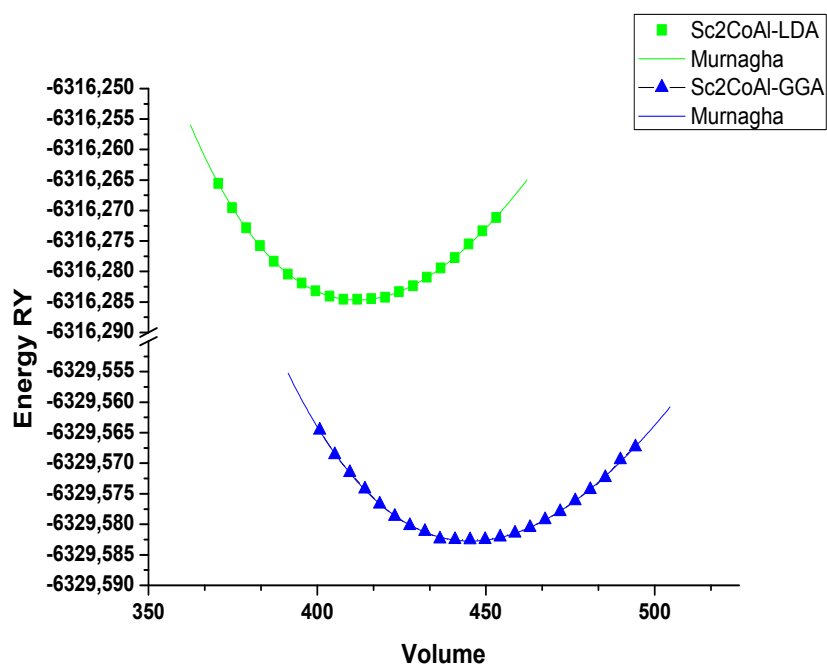


Figure III.5.: la variation de l'énergie totale en fonction du volume de  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  dans l'approximation GGA et LDA .

$\text{Sc}_2\text{CoAl}$	$a_0$ (Å)	$B_0$ (GPa)	$B'$	$E$ mim (eV)
Notre calculs (LDA)	6.25	114.1658	4.0626	-6316.284682
Notre calculs (GGA)	6.415	99.9515	3.8085	-6329.582749
Autres calculs	6.42			
	6.4	-	-	-

Tableau III.2: le paramètre du réseau  $a$  (Å), le module compressibilité  $B$  en (GPa) et la dérivée  $B'$  comparés à d'autres résultats théoriques pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  .



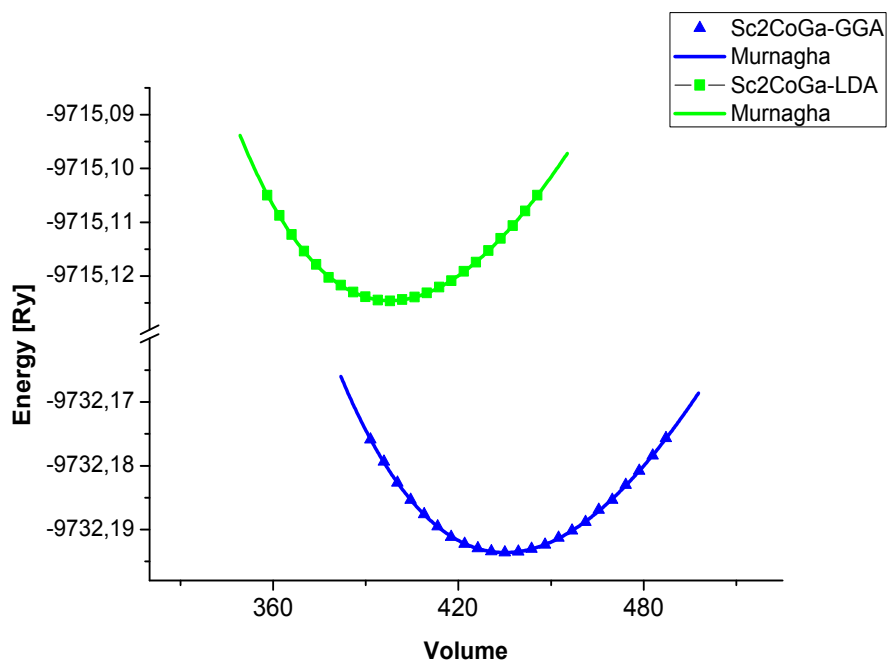


Figure III.6.: la variation de l'énergie totale en fonction du volume de Sc<sub>2</sub>CoGa dans l'approximation GGA et LDA .

	a <sub>0</sub> (Å)	B <sub>0</sub> (GPa)	B'	E mim (eV)
Sc <sub>2</sub> CoGa				
Notre calculs <b>(LDA)</b>	6.18	121.6560	4.0581	-9715.124581
Notre calculs <b>(GGA)</b>	6.36	100.9391	3.8766	-9732.193625
Autres calculs	6.36	-	-	-

Tableau III.3: le paramètre du réseau a (Å<sup>0</sup>), le module compressibilité B en (GPa) et la dérivée B' comparés à d'autres résultats expérimentaux et théoriques pour le matériau Sc<sub>2</sub>CoGa

---

D'après les résultats obtenus, on constate une sous estimation des paramètres de maille  $a_0$  (Å) calculés par l'approximation LDA et GGA par rapport à d autre calcul théorique pour le premier matériau  $Sc_2CoAl$ , et aussi sous estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation LDA et une égalité GGA par rapport à l'approximation GGA à l'expérience pour le deuxième matériau  $Sc_2CoGa$ .

Maintenant, on compare nos résultat entre les deux approximations LDA et GGA, on remarqué que les valeurs obtenus par l'approximation LDA sont inférieures à celui trouvé par la GGA.

### III.7 Structure de bande

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Les figures (III.7) montrent les structures de bandes des matériaux  $Sc_2CoAl$  et  $Sc_2CoGa$  calculées le long des lignes de plus haute symétrie a été réalisé par la méthode FP-LAPW+LO en utilisant les approximations : GGA et MBJ.

Nous constatons que pour les matériaux  $Sc_2CoAl$  et  $Sc_2CoGa$  présentent un gap indirect ( $\Gamma$ -L), le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ne se situent pas au point de haute symétrie R. On considère ces deux matériaux comme des semi-conducteurs.

#### **On remarque :**

- Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une similarité topologique.
- Le  $Sc_2CoAl$  a un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ -L). Donc, il est considéré comme un semi-conducteur.

Il est clair que la valeur de gap d'énergie calculée avec MBJ (0.52eV) montre une amélioration significative par rapport à GGA (0.56eV) comparant ces résultats faite par autres calculés théoriquement (0.475eV).

- Le  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  a un gap indirect dans la direction ( $\Gamma$ -L) . Donc, il est considéré comme un semi-conducteur.

La valeur du gap calculée en utilisant la proximation GGA (0.64eV) et l'approximation MBJ (0.61eV) sont supérieure par rapport au resultats théoriques (0.532ev) VASP.

On notera que nos résultats obtenus par le tableau suivant ;

Composé	Eg (eV)			
	Nos calculs		Autres calculs théoriques	Expérience
	GGA	Mbj		
$\text{Sc}_2\text{CoAl}$ $\Gamma$ -L	0.56eV	0.52Ev	0.475eV	-
$\text{Sc}_2\text{CoGa}$ $\Gamma$ -L	0.64eV	0.61eV	0.532ev	-

Tableau III.4: Gaps énergétiques en eV de  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  en utilisant GGA et mBJ.

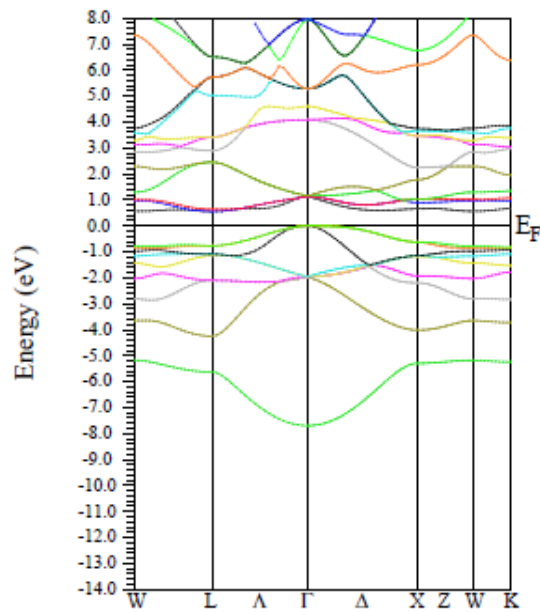
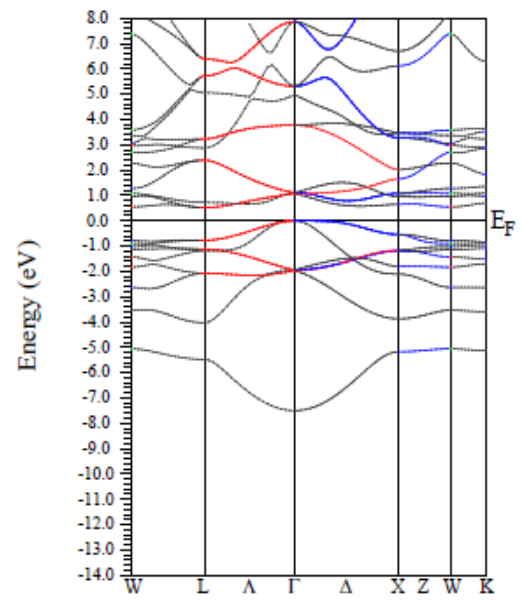
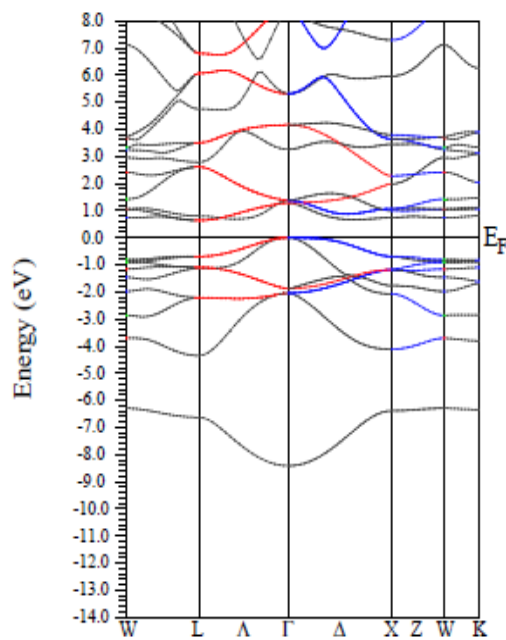
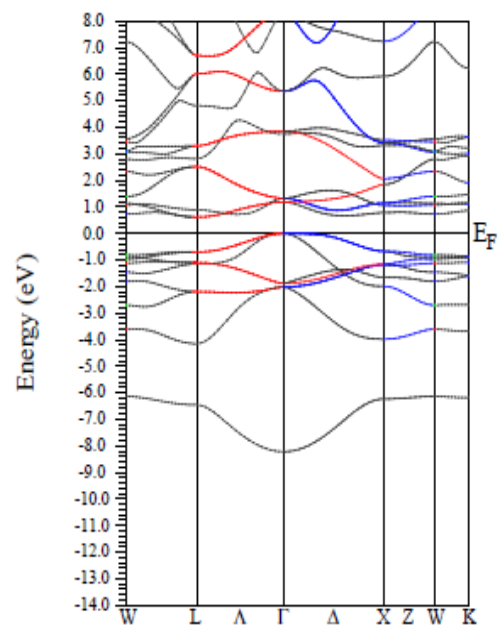
GGA  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ MBJ  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ GGA  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ MBJ  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ 

Figure III.7: Structures de Bande électronique du matériau  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  calculées avec la GGA et MBJ.

### III.8 Les propriétés magnétiques

Nous avons aussi étudié avec l'approximation GGA les propriétés magnétiques des deux composés  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ . Le tableau 2 regroupe les résultats obtenus pour les moments magnétiques partiels et le moment magnétique total. On note que le moment magnétique total calculé avec l'approximation GGA est en bon accord avec le moment magnétique estimé par la règle de Slater Pauling et celui calculé dans la référence Zhang (2012).

Slater et Pauling ont découvert que le moment magnétique d'un métal 3d peut être estimé à partir du nombre d'électrons de valence.

le moment magnétique total devient :

$$M_{\text{totale}} = N_v - 18$$

Cette relation est dite règle de Slater-Pauling généralisée, elle est utilisée pour déterminer leurs moments magnétiques.

	$\mu(\text{int})$	$\mu(\text{Sc1})$	$\mu(\text{Sc2})$	$\mu(\text{Co})$	$\mu(\text{Al})$	$\mu(\text{Total})$
<b>Sc2CoAl-GGA</b>	-0.00545	-0.00475	-0.00579	0.01596	0.00030	0.00028
<b>Autres [ ]</b>	0	0	0	0	0	0

	$\mu(\text{int})$	$\mu(\text{Sc1})$	$\mu(\text{Sc2})$	$\mu(\text{Co})$	$\mu(\text{Ga})$	$\mu(\text{Total})$
<b>Sc2CoGa-GGA</b>	0.00227	0.00185	0.00216	-0.00617	0.00032	0.00043
<b>Autres [ ]</b>	0	0	0	0	0	0

Tableau III.5 : valeurs des moments magnétique en ( $\mu\text{B}$ ) partiels et total de composés  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoG}$

### III.9 Les Densités d'états

---

La densité d'état est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un composé. Elle permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques dans un composé en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique et par conséquent le transfert de charge entre les atomes.

Les figures (III.7-III.10), illustrent les densités d'états totales et partielles des matériaux  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  obtenues par l'approximation MBJ.

Ces Figures, montrent clairement l'existence des régions distinctes séparées par le gap énergétique de chaque matériau :

➤ Pour  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$

On distingue deux principales régions de contribution des états totales :

la première région est localisée à environ  $[-2,5\text{eV}, 0\text{eV}]$  est dominée par des états Co avec moins de contribution des états Sc1 entre  $[0\text{eV}, 1,25\text{eV}]$ .

- Pour l'atome de Sc<sub>1</sub> on remarque une domination de contribution de l'état orbital Sc<sub>1</sub>- D-t<sub>2</sub> g et Sc<sub>1</sub>-d comprise entre  $[0\text{eV}, 2\text{eV}]$  et une hybridation de contribution l'état orbital Sc<sub>1</sub>- D-eg et Sc<sub>1</sub>- D-t<sub>2</sub> g entre  $[2,5\text{eV}, 5\text{eV}]$  . .
- Pour l'atome de Sc<sub>2</sub> on remarque une domination contribution de l'état orbital Sc<sub>2</sub>- D- eg comprise entre  $[0\text{eV}, 1,25\text{eV}]$  et de l'état orbital Sc<sub>2</sub>- d avec une hybride de contribution moyenne l'état orbital Sc<sub>2</sub>- D-t<sub>2</sub> g et Sc<sub>2</sub>- D- eg entre  $[2,5\text{eV}, 5\text{eV}]$
- Pour l'atome de Co on remarque une hybride de domination contribution de l'état orbital Co- D- eg et Co- D-t<sub>2</sub> g comprise entre  $[-5\text{eV}, 0\text{eV}]$  .

➤ Pour  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$

---

On distingue deux régions de contribution des états totale :

la première région est localisée á environ  $[-2,5\text{eV}, 0\text{eV}]$  est dominée par des états Co avec moins de contribution des états Sc1 entre  $[0\text{eV}, 1,25\text{ eV}]$ .

- Pour l'atome de Sc<sub>1</sub> on remarque une domination de contribution de l'état orbital Sc<sub>1</sub>- 1D-t<sub>2</sub> g comprise entre  $[0\text{eV}, 1,80\text{eV}]$  avec une hybridation de contribution l'état orbital Sc<sub>1</sub>- 1D- eg et Sc<sub>1</sub>-1d entre  $[3\text{eV}, 5\text{eV}]$  . .
- Pour l'atome de Sc<sub>2</sub> on remarque une domination de contribution de l'état orbital Sc<sub>2</sub>-2 D- t<sub>2</sub> g comprise entre  $[0\text{eV}, 2\text{eV}]$  et Sc<sub>2</sub>- 2d et Sc<sub>2</sub>- 2d entre  $[2,5\text{eV}, 4\text{eV}]$  .
- Pour l'atome de Co on remarque une hybride de domination contribution de l'état orbital Co- 3d et Co-3 D-t<sub>2</sub> g comprise entre  $[-2\text{eV}, 0\text{eV}]$  .

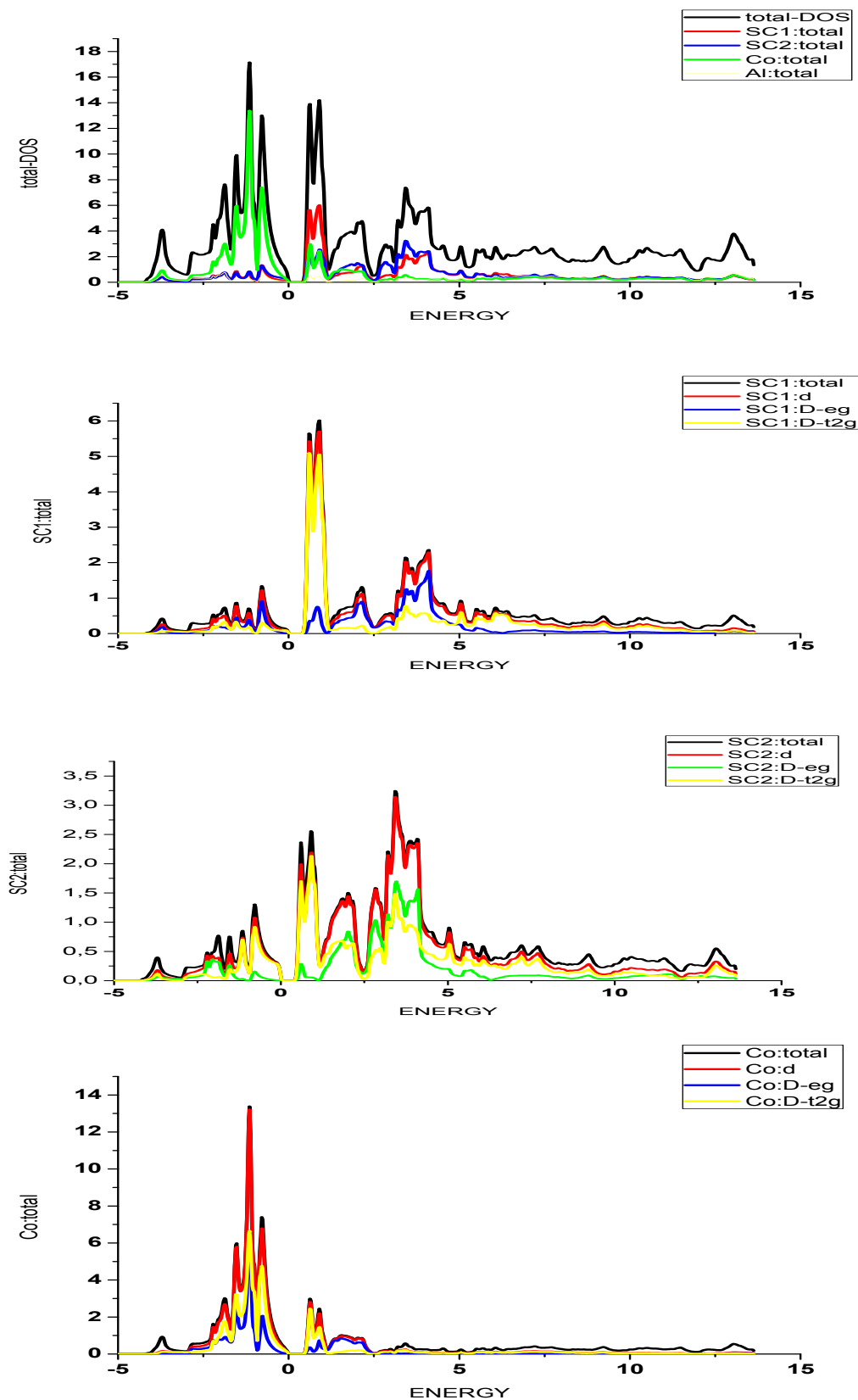


Figure III.8: Structures de Bande et densité d'états totale et partielle du matériau  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  en utilisant GGA.



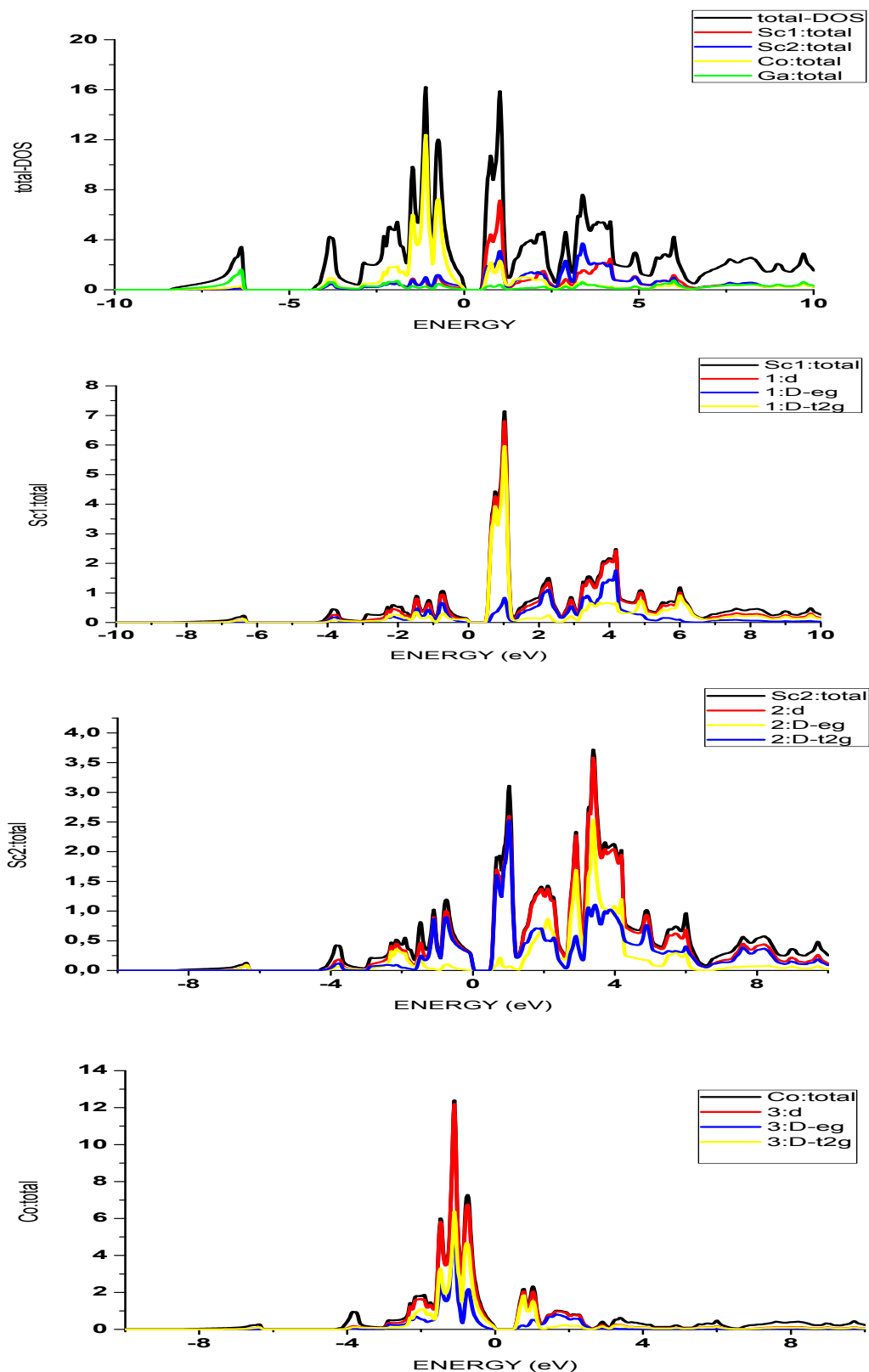


Figure III.9: Structures de Bande et densité d'état totale et partielle du matériau  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  en utilisant GGA.

---

**III.10 Propriétés thermoélectriques**

La présente section est consacrée aux propriétés thermoélectriques de nos matériaux. Nous présenterons une brève description de la théorie, suivie de la présentation des résultats obtenus. Comme on l'a vu précédemment dans la description phénoménologique de la thermoélectricité, ces matériaux peuvent être caractérisés par un facteur sans dimension estimant leur efficacité à convertir une tension appliquée en chaleur et vice-versa, tout en ayant une très haute conductivité électrique et une très basse conductivité thermique. Ce facteur est la figure de mérite  $ZT$ , qui représente un paramètre crucial dans l'ingénierie des matériaux thermoélectriques.

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimensions, appelé facteur de mérite  $ZT$  donné par la relation :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{III, 4})$$

La caractérisation thermoélectrique de tels matériaux nécessite la capacité d'évaluer les différents coefficients de transport nécessaires, qui sont :

- Le coefficient Seebeck  $S$  (V/K)
- La conductivité électrique  $\sigma$  (1/Ωm)
- La conductivité thermique (W/m.K)

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique et être efficace d'un point de vue technologique, le facteur de Seebeck et la conductivité électrique doivent être maximal, et la conductivité thermique aussi faible que possible. Les récentes études qui ont été faites sur les matériaux solides, ont conduit à conclure que les recherches doivent s'orienter vers la conductivité électrique afin d'augmenter la valeur du facteur de mérite  $ZT$  [14].

Il est possible de calculer ces propriétés (sauf 1) à partir de l' équation du transport de Boltzmann.

$$\frac{df(r, k, t)}{dt} = \nabla_r f(r, k, t) \cdot V_K + \nabla_r f(r, k, t) \frac{F}{\hbar} + \frac{f(r, k, t)}{\partial t} = \frac{f(r, k, t)}{\partial t} \Big|_{coll} \quad (\text{III, 5})$$

$f(r, k, t)$  : fonction de distribution

$\epsilon_K$  : l'énergie des électrons avec un moment K

$V_K$  : la vitesse de groupe des électrons avec un moment k

$$V_K = \frac{1}{\hbar} \nabla_K \epsilon_K \quad (\text{III, 6})$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{III, 7})$$

$$k_{\alpha\beta}^e = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{III, 8})$$

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{eT} \int \frac{\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[ -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}{\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[ -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon} \quad (\text{III, 9})$$

Ou ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les indices de quantités tensorielle,

$e$  charge d'électron

$\Omega$  volume de la maille,

$\mu$  concentration des porteurs,

$T$  : température

$f$  : Fonction de distribution Fermi – Dirac

Afin de calculer les coefficients de transports, on va utiliser la structure électronique provenant de l'approche *Ab-initio*, par l'utilisation de la théorie DFT dans la théorie du transport de Boltzman. Les coefficients de transport auront été calculés en utilisant le code Boltz-TraP [15] qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzman sous l'approximation du temps de relaxation constant. Ces coefficients ont été calculés pour 100K, 300K, 500 K et 700 K .Le niveau de Fermi a été fixé à zéro.

### III.10.1 La conductivité électrique

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à laisser passer et conduire le courant électrique, comme la plupart des métaux et les solutions chargées en ions. Un matériau thermoélectrique avec de hautes performances doit avoir une grande conductivité électrique  
Exemple : L'Aluminium a une bonne conductivité électrique.

On a calculé la conductivité électrique en fonction potentielle chimique à différentes températures à 100K, 300K, 500 K et 700 K pour les matériaux **Sc<sub>2</sub>CoAl** et **Sc<sub>2</sub>CoGa** .

➤ Pour les matériaux Sc<sub>2</sub>CoAl on remarque que les valeurs maximales sont :

1,848 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 100K, 1,768 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 300K , 1,674 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 500k  
, 1,573 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 700k .

On constate que la conductivité électrique est inversement proportionnelle avec la température , elle décroît avec l'augmentation de la température.

➤ Pour le matériau Sc<sub>2</sub>CoGa on remarque que les valeurs maximales sont :

2,31 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 100K , 2,16 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 300K , 1,98 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 500 k  
,1,80 . 10<sup>20</sup>/Ωms à 700k.

On constate que la conductivité électrique est inversement proportionnelle avec la température, elle décroît avec l'augmentation de la température.

Pour les deux matériaux, l'intervalle [-0,2eV, 0,2eV] représente une zone critique pour la conductivité électrique. Cela veut dire qu'on s'éloignant du niveau du voisinage du niveau de Fermi  $\mu=0$  , nos deux matériaux vont avoir de bonnes propriétés thermoélectriques.

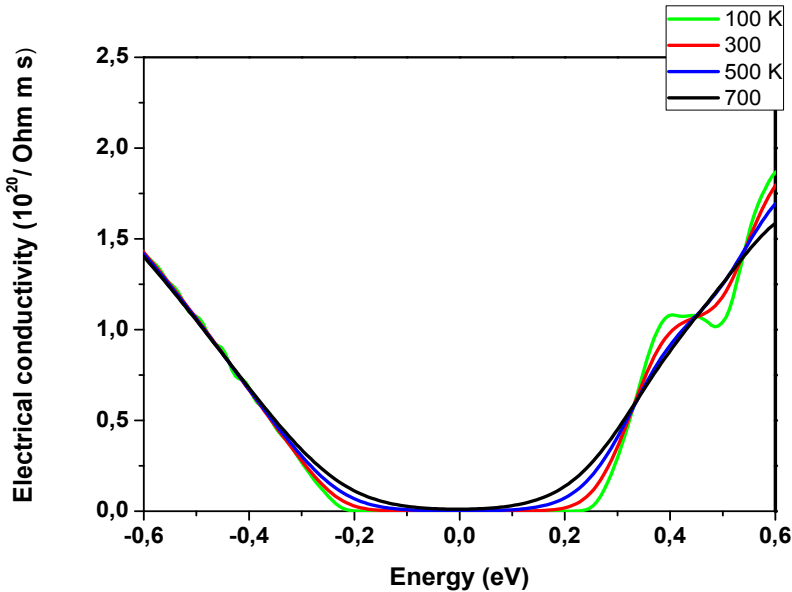


Figure III.10 : Variation de la conductivité électrique en fonction de l'énergie pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$ .

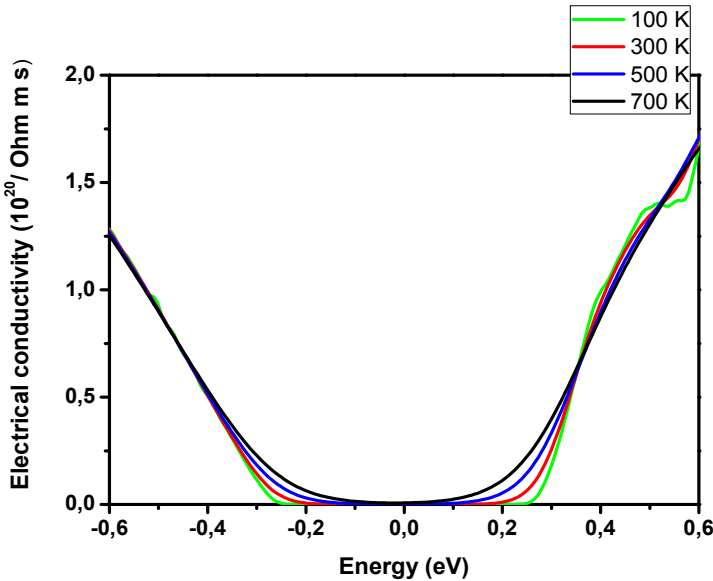


Figure III.11: Variation de la conductivité électrique en fonction de l'énergie pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ .

### III.10.2 La conductivité thermique

La conductivité thermique est la quantité de chaleur transférée en une unité de temps à travers d'un matériau d'une unité de surface et d'une unité d'épaisseur, quand les deux faces opposées diffèrent d'une unité de température. La conduction thermique est le mode de transfert de chaleur correspondant. Pour un bon matériau thermoélectrique il est nécessaire d'avoir une conductivité thermique faible.

On a calculé la conductivité thermique en fonction de potentielle chimique à différentes températures à 100K, 300K, 500 K et 700 K pour les matériaux  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ .

➤ Pour les matériaux  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  on remarque que les valeurs maximales sont :  
 $4,404 \cdot 10^{14}/\Omega\text{ms}$  à 100K ,  $1,156 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 300K ,  $1,65 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 500k ,  
 $2,193 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 700k.

On constate que la conductivité thermique est proportionnelle avec la température, elle augmente avec l'augmentation de la température.

➤ Pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  on remarque que les valeurs maximales sont :  
 $4,084 \cdot 10^{14}/\Omega\text{ms}$  à 100K et  $1,281 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 300K et  $1,875 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 500 k et  
 $2,11 \cdot 10^{15}/\Omega\text{ms}$  à 700k.

On constate que la conductivité thermique est proportionnelle avec la température, elle augmente avec l'augmentation de la température).

Il est claire à partir des deux figure (III,12) et (III ,13) que la conductivité thermique est faible entre  $[-0,2\text{eV}, 0,2\text{eV}]$ . Il est possible que nos matériaux peuvent avoir de bonnes propriétés thermoélectriques dans cette région. La conductivité thermique augmente en s'éloignant du voisinage du niveau de Fermi  $\mu=0$ , ceci peut être expliquer par la définition de base du potentiel chimique [16].

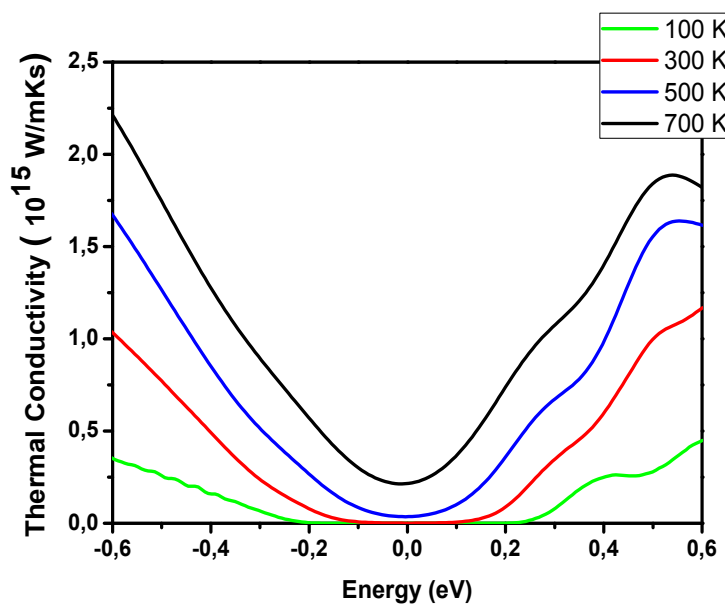


Figure III.12: Variation de la conductivité thermique pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  en fonction de l'énergie.

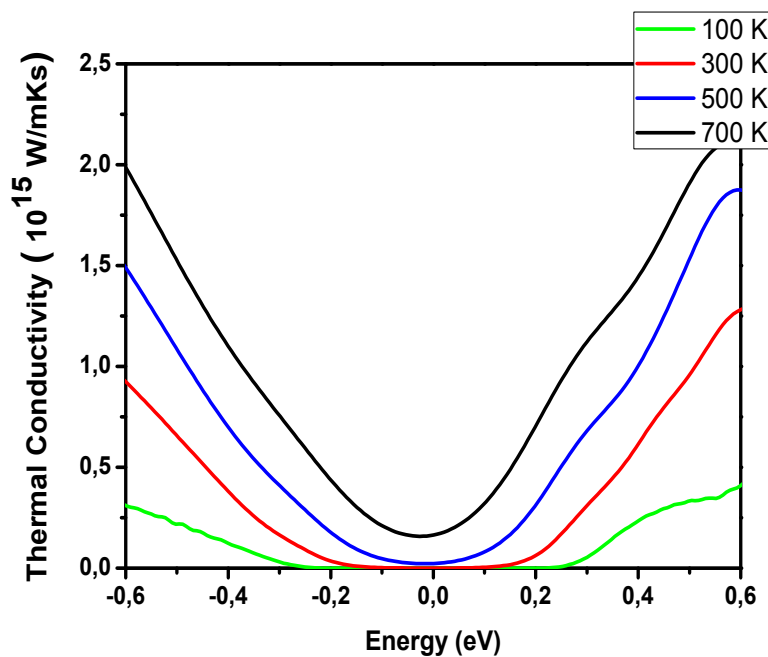


Figure III.13: Variation de la conductivité thermique pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  en fonction de l'énergie.

### III.10.3 Coefficient de Seebeck

Pour chaque matériau, on peut définir un coefficient de Seebeck, exprimé en  $V.K^{-1}$  et qui caractérise la tension résultant d'un écart de 1 K. Les [métaux](#) présentent ainsi généralement des coefficients de Seebeck de seulement quelques  $\mu V.K^{-1}$ . Les [semi-conducteurs](#), quant à eux, présentent des coefficients de Seebeck un peu plus importants grâce à leur faible [conductivité thermique](#).

On a calculé le coefficient Seebeck en fonction de potentielle chimique à différentes températures à 100K, 300K, 500 K et 700 K pour les matériaux  $Sc_2CoAl$  et  $Sc_2CoGa$ .

➤ Pour les matériaux  $Sc_2CoAl$  on remarque que les valeurs maximales sont :  
2270 $\mu$  v/k à 100K , et 741 $\mu$  v/k à 300K et 441 $\mu$  v/k à 500k et 319 à 700k.  $\mu$  v/k.

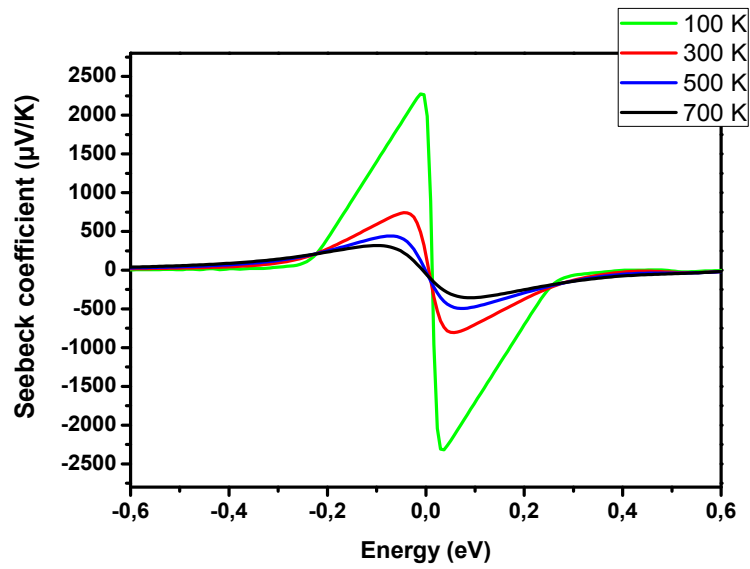
On constate que le coefficient Seebeck est inversement proportionnel avec la température .

➤ Pour le matériau  $Sc_2CoGa$ , on remarque que les valeurs maximales sont :  
2540 $\mu$  v/k à 100K , 828  $\mu$  v/k à 300K , 493 $\mu$  v/k à 500k et 353 à 700k.  $\mu$  v/k.

On constate que le coefficient Seebeck est inversement proportionnel avec la température (le coefficient Seebeck atteint les valeurs maximales lorsque les températures sont diminuées).

Il est clair à partir des deux figures (III,14) et (III, 15) que le coefficient Seebeck a un brusque changement d'augmentation par deux pics opposés dans les deux directions autour du niveau de Fermi  $\mu=0$ . Ces grandes pentes de la densité d'état observée au voisinage du gap d'énergie est peut être responsable des valeurs importantes de notre coefficient de Seebeck [17].





1

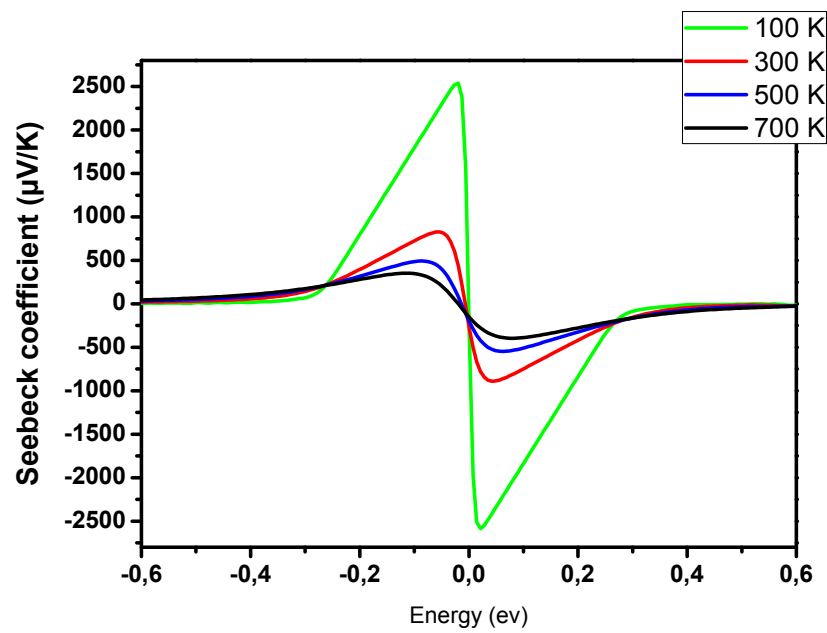
 $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  en fonction de l'énergie

Figure III.15 : Variation du coefficient de Seebeck pour le matériau  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  en fonction de l'énergie

### III.10.4 Facteur de mérite

La figure de mérite est une grandeur sans dimension utilisée pour évaluer les performances thermoélectrique d'un dispositif ou d'un système ou d'une méthode. Dans le commerce, de tels facteurs sont souvent utilisés comme outils marketing afin de convaincre les consommateurs de choisir une marque particulière.

On a calculé le coefficient  $ZT$  (facteur de mérite) en fonction de potentielle chimique à différentes températures à 100K, 300K, 500 K et 700 K pour les matériaux  $Sc_2CoAl$  et  $Sc_2CoGa$ .

- Pour le matériaux  $Sc_2CoAl$  on remarque que les valeurs maximales sont :  
0,996 à 100K , 0,97 à 300K , 0,961 à 500k ,0,844 à 700k .

On constate que le coefficient  $ZT$  est inversement proportionnel avec la température. (facteur de mérite  $ZT$  atteint les valeurs maximales lorsque les températures sont diminués de façon monotone ).

- Pour le matériau  $Sc_2CoGa$  on remarque que les valeurs maximales sont :  
0,997 à 100K , 0,97 à 300K ,0,93 à 500k et 0,87 à 700k .

On constate que le coefficient  $ZT$  est inversement proportionnel avec la température. (le facteur de mérite  $ZT$  atteint les valeurs maximales lorsque les températures sont diminués de façon monotone ).

Pour les deux figures (III, 16) et (III ,17) on remarque que dès on s'éloigne de  $\mu=0$  ,  $ZT$  augmente exceptionnellement. Les valeurs maximales à différentes températures sont observées entre -0,2 eV et 0,2eV, car le coefficient de Seebeck atteint son maximum et la conductivité thermique reste faible dans cette région. En dehors de cette région notre  $ZT$  décroît brusquement car le coefficient de Seebeck décroît brusquement aussi et la conductivité thermique augmente .

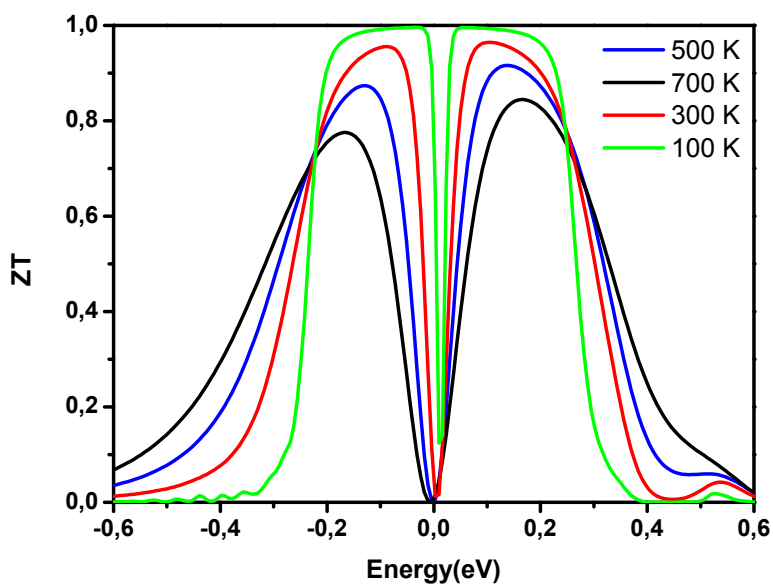


Figure III.16: Variation du coefficient ZT de matériau Sc<sub>2</sub>CoAl en fonction de l'énergie

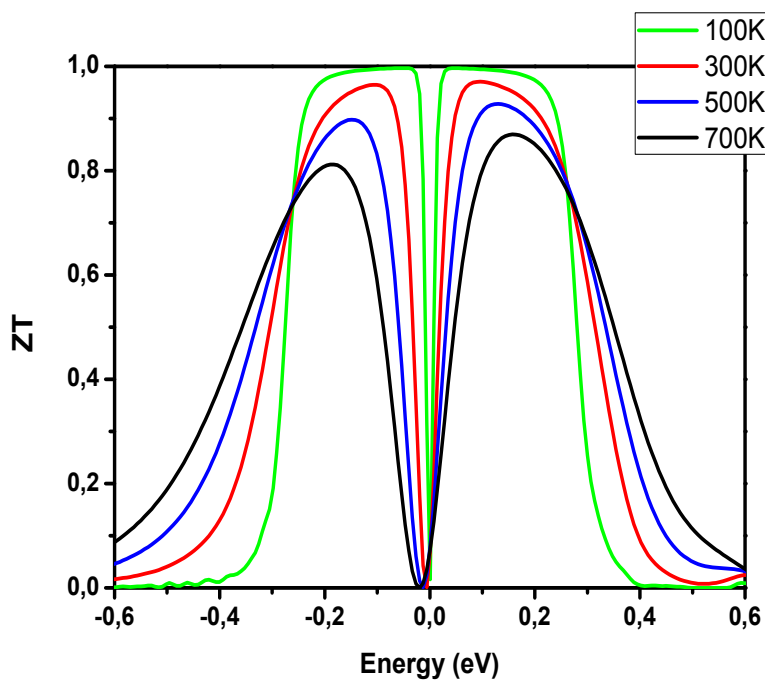


Figure III.17: Variation du coefficient ZT de matériau Sc<sub>2</sub>CoGa en fonction de l'énergie

---

**Références bibliographiques**

- [1] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [3] [14] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz. WIEN2K, An augmented plane wave local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität, Wien Austria, (2001).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". physical Review, Vol. 136, No. 3B, pp. B864-B871, (1964).
- [4] O.K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [5] D.M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [6] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1980).
- [7] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev. Lett 102, 226401 (2009).
- [8] M. Labidi, thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba (2011).
- [9] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [11] P. E. Blöchl, Phys. Rev. B 50 (1994) 1795
- [12] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 8412.
- [13] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [14] P. Pichanusakorn « The optimal Seebeck coefficient for obtaining the maximum power factor in thermoelectrics », Applied Physics letters 94, 2009.
- [15] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67-71.
- [16] M. Bilal et al. / Computer Physics Communications 185 (2014) 1394–1398
- [17] M. ONOUE, F. ISHII, T. OGUCHI, Journal of the Physical Society of Japan, 77(2008) 054706

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des deux inverse Heusler,  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$ . Les calculs ont été effectués en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation modification Beck-Johnson (TB-MBJ), comme implémentée dans le code Wien2k.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales à l'équilibre en déterminant le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'$ . Les résultats obtenus pour les deux composés sont en bon accord avec ceux déterminés théoriquement. Les paramètres de mailles calculés en utilisant la GGA sont supérieurs à ceux calculés avec LDA, par contre la structure est plus stable puisque l'énergie minimale est inférieure pour la GGA. Nos paramètres de mailles sont en bon accord avec les autres études théoriques réalisées avec d'autres codes comme le VASP.

Nos calculs de structures de bandes électroniques pour les deux composés, révèlent la présence d'un gap indirect entre les points de hauts symétries  $L-\Gamma$  pour les deux composés qui sont des semi-conducteurs. Il faut remarquer que les valeurs des gaps énergétiques déterminées à partir des approximations GGA et mBJ sont assez faibles, malgré que l'approximation mBJ nous rapproche des autres résultats théoriques

Parmi les grandeurs déterminées figurent la densité d'états totale et partielle des de nos deux matériaux  $\text{Sc}_2\text{CoAl}$  et  $\text{Sc}_2\text{CoGa}$  calculée avec GGA, ce qui nous permet de déterminer les origines des bandes de valences et des conduction. Le haut de la bande de valence est résulte essentiellement des états Co-d. Le bas de la bande de conduction est dû principalement à une hybridation des deux états Sc1-d et Sc2-d

Une partie importante de ce travail a consisté en l'étude des propriétés thermoélectriques à savoir la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient Seebeck et la figure

## Conclusion générale

---

de Merit ZT. On constate que les deux matériaux on un comportement analogue avec un  $ZT \sim 0,97$  ce qui rend nos matériaux des bon candidats pour le domaine de la thermoélectricité et ouvre des perspectives pour améliorer ces propriétés.

À notre connaissance, il n'y a pas de travaux théoriques ou expérimentaux antérieurs sur les propriétés thermoélectriques  $Sc_2CoAl$  et  $Sc_2CoGa$ . Par conséquent, nous espérons que nos résultats pourraient servir de référence pour les études futures.

## Résumé

Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des deux inverse Heusler, Sc<sub>2</sub>CoAl et Sc<sub>2</sub>CoGa. Les calculs ont été effectués en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation modification Beck-Johnson (TB-MBJ), comme implémentée dans le code Wien2k.

Nos résultats sont en accord avec autres études théorique faite par autre code VASP .

Les mots clefs : DFT,GGA,LDA, (FP-LAPW),Mbj .

We have studied the structural, electronic and thermoelectric properties of the two inverse Heusler, Sc<sub>2</sub>CoAl and Sc<sub>2</sub>CoGa. The calculations were performed using an ab-initio method called the linearized plane wave method (FP-LAPW) in the context of the density functional (DFT), and to determine the exchange and correlation potential. used several approximations namely the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation (GGA) and the Beck-Johnson modification approximation (TB-MBJ), as implemented in the Wien2k code.

Our results are in agreement with other theoretical studies done by other code VASP.

Key words: DFT, GGA, LDA, (FP-LAPW), Mbj.

قد درسنا الخواص الهيكلية والإلكترونية والكهربائية الحرارية لهوسلر العكسي ، Sc<sub>2</sub>CoAl و Sc<sub>2</sub>CoGa. تم إجراء العمليات الحسابية باستخدام طريقة ab-initio تسمى طريقة الموجة المستوية الخطية (FP-LAPW) في سياق الكثافة الوظيفية (DFT) ، ولتحديد التبادل وإمكانية الارتباط. استخدم العديد من التقريبات وهي تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) وتقريب تعديل بيك-جونسون (TB-MBJ) ، كما هو مطبق في شفرة Wien2k. نتائجننا تتفق مع الدراسات النظرية الأخرى التي أجرتها code VASP الأخرى. الكلمات المفتاحية: DFT ، GGA ، LDA ، (FP-LAPW) ، Mbj.