

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى أسطembولي

معسكر

Faculté des Science Exacte Département de Physique

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux pour la thermoélectricité

Thème

**Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques
et thermoélectriques d'un matériau Heusler**

Présentée par : Mme. BOUHADJER Khadidja

Le : 08 / 06/2024

Devant le jury :

Président	Mme. DAHOU Fatima Zohra	Professeur	Université de Mascara
Examineur	M. BELFEDAL Abdelkader	Professeur	Université de Mascara
Examineur	M. AZIZ Zoubir	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	Mme. MESSEKINE Souad	MCA	Université de Mascara
Directeur de thèse	M. BOUDJELAL Mokhtar	MCA	Université de Mascara
Co-directeur de thèse	M. MATOUGUI Mohamed	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2023-2024

Résumé

Les caractéristiques structurales, électroniques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler (DHH) ont été étudiées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé-Perdew- Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et la correction Beck-Johnson modifiée (mBJ-GGA) pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA et GGA+U+SO pour $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ (X= Nb, Ta) . Les résultats ont montré que les matériaux étaient optimaux dans la phase non magnétique (NM). La valeur négative de l'énergie de formation calculée indique que ces solides ont été énergétiquement optimaux et synthétisés. Les calculs des caractéristiques électroniques des composés étudiés montrent un comportement typique de semi-conducteur, avec des énergies de bande interdite de 0.639 eV pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, 0.432 eV pour $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, 0.629 eV pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et 0.903 eV pour $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$. Notre étude s'est étendue au calcul et à la prédiction des caractéristiques optiques des matériaux, y compris la fonction complexe, la conductivité optique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité, les composés DHH sont adaptés à des applications sur la majeure partie du spectre. A l'aide de la théorie de Boltzmann intégrée dans le code BoltzTraP nous avons étudié les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck (S), le (ZT), la conductivité thermique par temps de relaxation (k/τ) (K_e et K_L), et la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ). En outre, le modèle quasi-harmonique a été utilisé pour calculer les caractéristiques thermodynamiques ; par exemple, la capacité calorifique à volume constant (CV), la capacité calorifique à pression constante (Cp), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S).

Mots clés : DFT, WIEN2K ,Double demi Heusler , Propriétés optique , Propriétés thermodynamiques , Propriétés thermoélectriques.

Abstract

Structural, electronics, optical, thermodynamic, as well as thermoelectric characteristics of the double half Heusler (DHH) compounds were considered by employing the density functional theory (DFT) having the generalized gradient approximation-Perdew- Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) as well as modified Beck-Johnson correction (mBJ-GGA) approaches for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ and GGA-PBE, mBJ-GGA et GGA+U+SO for $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ (X= Nb, Ta) . The outcomes showed that the materials were optimal in the non-magnetic phase (NM). Minus value of computed formation energy advocates that these solids were energetically optimum and synthesized. The calculations of electronic characteristics of the investigated compounds exhibit typical semiconductor behaviour, with band gap energies of 0.639 eV for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, 0.432 eV for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, 0.629 eV for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and 0.903 eV for $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$. Our study extended to calculate and predicate the optical characteristics of materials, including the complex function, optical conductivity, refractive index, absorption index, and reflectivity. DHH compounds are suitable for applications across most of the spectrum. Using Boltzmann theory integrated into the BoltzTraP code, we have studied thermoelectric properties such as Seebeck coefficient (S), figure-of-merit (ZT), thermal conductivity (k/τ) (K_e and K_L), and electrical conductivity. Interestingly, these solids are appealing candidates and suitable for thermoelectric uses. Additionally, the quasi-harmonic model was performed to compute the thermo-dynamic characteristics; for instance, constant volume calorific capacity (C_V), constant pressure calorific capacity (C_p), Debye temperature (θ_D), thermal expansion coefficient (α) and entropy (S).

Keywords: DFT, WIEN2K, Double half Heusler, Optical, Thermodynamic, Thermoelectric.

ملخص

تمت دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والبصرية والديناميكية الحرارية والكهروحرارية لسبائك هوسلر نصف المزدوجة (DHH) باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع التقريب التدرجي المعمم (GGA - PBE) وتصحيح (mBJ-GGA) للمركبين Ti_2Ni_2InSb و $Ti_2FeNiSb_2$ واستخدمنا تقريب GGA-PBE, mBJ-GGA et GGA+U+SO للمركب. $ScXRh_2Bi_2$ (X= Nb, Ta). أظهرت النتائج أن المواد كانت مثالية في المرحلة غير المغناطيسية (NM). تشير القيمة السالبة لطاقة التكوين المحسوبة إلى أن هذه المواد الصلبة كانت مثالية من الناحية الطاقية ومركبة. تظهر حسابات الخصائص الإلكترونية للمركبات المدروسة سلوكاً نموذجياً لأشباه الموصلات، مع طاقات فجوة النطاق 0.639 إلكترون فولت ل $Ti_2FeNiSb_2$ ، و 0.432 إلكترون فولت ل Ti_2Ni_2InSb ، و 0.629 إلكترون فولت ل $ScNbRh_2Bi_2$ ، و 0.903 إلكترون فولت ل $ScTaRh_2Bi_2$ امتدت دراستنا إلى حساب وتنبؤ الخصائص البصرية للمواد، بما في ذلك الوظيفة المعقدة، والتوصيل البصري، ومعامل الانكسار، ومعامل الامتصاص والانعكاسية، ومركبات DHH مناسبة للتطبيقات على معظم الطيف ، باستخدام نظرية Boltzmann المدمجة في كود BoltzTraP ، درسنا الخصائص الكهروحرارية مثل معامل Seebeck (S) و (ZT) والتوصيل الحراري عن طريق وقت الاسترخاء (Ke and KL) (k/) والتوصيل الكهربائي عن طريق وقت الاسترخاء (/) وبالإضافة إلى ذلك، استخدم النموذج شبه التوافقي لحساب الخصائص الديناميكية الحرارية ؛ على سبيل المثال، سعة حرارة الحجم الثابتة (CV) ، سعة حرارة الضغط الثابتة (Cp) ، درجة حرارة Debye (θ D)، معامل التمدد الحراري (α) والإنتروبي (S).

الكلمات المفتاحية: الخصائص البصرية، الخصائص الديناميكية ، سبائك هوسلر نصف مزدوجة WIEN2K ، DFT.

Remerciements

Tout d'abord, remercions Dieu tout-puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la santé pour accomplir ce travail.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et ma profonde gratitude à mon directeur de thèse monsieur **BOUDJELAL Mokhtar** qui m'a guidé tout le long de mon travail, je le remercie pour son suivi permanent, pour leur accueil très chaleureux, sa disponibilité et surtout pour ses qualités humaines je le remercie pour sa rigueur scientifique, son exigence, ses encouragements, en me faisant partager son expérience et ses connaissances, et aussi pour m'avoir supporté jusqu'à accomplir ce travail sous sa direction. Je désire vous témoigner toute ma gratitude pour la confiance que vous m'avez accordée et je veux vous exprimer mes respects.

J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mon co-directeur de thèse monsieur **MATOUGUI Mohamed** pour son attention au quotidien sur mes travaux de recherche, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements aux membres de Jury à accepter pour participer à la discussion de mon travail : **Mme. DAHOU Fatima Zohra**, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury, **M. BELFEDAL Abdelkader**, **M. AZIZ Zoubir** et **Mme. MESSKINE Souad** pour m'avoir fait l'honneur d'être examinateurs de ce jury aux fins d'évaluer et de juger mes travaux.

Mes vifs remerciements vont également aux **Pr. S.BENTATA**, **Pr. B. BOUADJEMI**, **Dr. T. LANTRI**, **Pr. T. SEDDIK**, **Dr. M. Batouche** et **Dr. O.**

MERABIHA pour leur discutait scientifique, pour les précieux conseils techniques et leurs aides pour maîtriser le code Wien2 k. J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mes collègues qui m'ont encouragé pendant cette période ; Mlle. B.I.Yasmine et Mme. M. Manale.

Je remercie également Pr. KHENATA Rabah directeur du laboratoire LPQ3M de l'Université de Mascara d'avoir accepté de m'héberger au laboratoire et toute l'équipe de notre laboratoire qui m'a aidé dans mon travail.

Je remercie enfin tous mes amies et tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous!

Dédicaces

Je dédie ce travail:

*À mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur,
celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir ; à toi mon père **HABIB**.*

*La source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur,
qui n'a pas cessé de m'encourager ; maman que j'adore **ALLAM SOUAD**.*

*À la lumière de mes jours, ma fille **SERAREDI Khaira Djihan** et mon mari .*

À toute ma famille.

À toute mes amies.

À tous ceux qui me sont chers.

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin.

*À tous ceux qui utilisent la science pour le bonheur et la prospérité de
l'humanité.*

KHADIDJA.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	II
Remerciements	V
Dédicace	VII
Table des matières	VIII
Liste des figures	XI
Liste des tableaux	XV
Liste des abréviations	XVII
Introduction générale	01
Bibliographie	07

Chapitre I : Généralités sur les alliages Heusler ,les semi conducteurs, la thermoélectricité et les applications des alliages Heusler

I-1-Introduction.....	10
I.2.Classification des alliages Heusler et Structure cristalline	11
I.2.1. Les alliages Heusler (Full-Heusler)	12
I.2.2. Les alliages demi-Heuslers (Half-Heuslers)	13
I.2.3. Les alliages Heusler quaternaires.....	14
I.2.4. Les alliages Double demi Heusler (Double Half Heusler(DHH)).....	15
I.3.Généralités sur les Semi-conducteurs.....	17
I. 3.1. Définition des semi-conducteurs.....	17
I. 3.2. Les types des semi conducteurs.....	18
I. 3.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques.....	19
I. 3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques.....	19
I. 3.3. La nature du gap dans les semi-conducteurs.....	19
I. 3.3.1. Gap direct.....	20
I. 3.3.2. Gap indirect.....	20
I.4.La thermoélectricité	20
I.4.1. Les effets thermoélectriques.....	20
I.4.1.1. L'effet Seebeck.....	21
I.4.1.2. L'effet Peltier.....	22
I.4.1.3. L'effet Thomson	22
I.4.2. Les grandeurs thermoélectriques.....	23
I.4.2.1. Le coefficient de Seebeck.....	24
I.4.2.2. La conductivité électrique.....	24
I.4.2.3. La conductivité thermique.....	25
I.4.2.4. Le facteur de mérite ZT.....	26
I.5.Les applications des matériaux Heusler.....	27
I.5.1. La spintronique	27
I.5.1.1.La magnétorésistance Géante (GMR)	28
I.5.1.2. La magnétorésistance Tunnel (TMR)	28
I.5.2. Les applications en thermoélectricité	30
I.5.2.1. Application en mode Génération et refroidissement thermoélectrique.....	32
I.6.Conclusion	35
Bibliographie	37

Chapitre II : Méthodes de Calculs (DFT & FP-LAPW)

II. 1. Introduction	37
II. 2. Équation de Schrödinger	37
II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer	39
II.2.2. Approximations Hartree et Hartree-Fock.....	39
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	40
II.3.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	41
II.3.2 Les équations de Kohn et Sham	42
II.4. Approximations utilisées en DFT.....	43
II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	45
II.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	45
II.4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié MBJ	45
II.4.4. L'approximation GGA+U.....	46
II.4.5. Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC)	47
II.4.6. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	47
II.4.7. La résolution de l'équation de Poisson.....	48
II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW))	49
II.6. Code de calcul WIEN2K.....	51
II.6.1. Initialisation.....	51
II.6.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant)	52
II.6.3. Détermination des propriétés.....	53
II.7. Conclusion	55
Bibliographie	56

Chapitre III (Résultats & discussions)

Partie I: Etude des propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb

III. 1. Introduction.....	58
III. 2.Méthodes et détails de calcul.....	59
III. 2.1.La structure cristalline.....	61
III. 3.Propriétés structurales et stabilité.....	62
III. 3.1. L'énergie de formation.....	64
III. 4.Propriétés électroniques	65
III. 4.1. Structures des bandes.....	65
III. 4.2. Densité d'état.....	69
III. 5.Propriétés optiques.....	72
III. 5. 1.La fonction diélectrique	72
III. 5. 2.Indice de réfraction.....	74
III. 5. 3.Coefficient d'absorption.....	74
III. 5. 4.Conductivité électrique.....	76

III. 5. 5. Réflectivité	77
III.6. Propriétés thermodynamiques	79
III.6. 1. la Capacité Calorifique.....	82
III.6.2. L'entropie.....	82
III.6. 3. Température de Debye.....	83
III.6. 4. coefficient de dilatation thermique	83
III.7. Propriétés thermoélectriques.....	84
III.7.1. Le coefficient de Seebeck.....	84
III.7.2. Conductivité électrique	86
III.7.3. Facteur de puissance.....	87
III.7.4. Facteur de mérite ZT.....	88
III.8. Conclusion	91
Bibliographies.....	93
Partie II: Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés double demi Heusler ScXRh₂Bi₂ (X= Nb, Ta)	
IV.1. Introduction.....	98
IV. 2. Méthodes et détails de calcul	98
IV. 2.1. La structure cristalline	100
IV. 3. Propriétés structurales et stabilité	102
IV. 3.1. L'énergie de formation	102
IV. 3.2. L'enthalpie.....	103
III. 4. Propriétés électroniques	104
IV.4.1. Structures de bandes	104
IV.4.2. Densité d'état.....	106
IV. 5. Propriétés optiques.....	108
IV.6. Propriétés thermoélectriques	115
IV.6.1. Le coefficient de Seebeck.....	115
IV.6.2. Conductivité électrique.....	116
IV.6.3. La conductivité thermique:	117
IV.6.4. Facteur de mérite ZT:	119
III.7. Conclusion	122
Bibliographies	124

Liste des figures

Figure I.1 : Les deux structures d'alliage Full-Heusler : a) régulière ; b) inverse.....	12
Figure I.2: structure cristalline d'un demi-Heusler.....	13
Figure I.3 : structure cristalline d'un alliage Heusler quaternaire.....	15
Figure I.4 : les compositions des doubles half Heusler, triple half Heusler et quadruple half Heusler (réparties en 5 sous-types)	16
Figure I.5 : Comparaison entre la conductivité thermique du réseau d'un matériau double half-Heusler($Ti_2FeNiSb_2$) et celle d'un demi-Heusler ternaire($TiCoSb$).....	17
Figure I.6 : Création d'une paire « électron-trou » pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).18	
Figure I.7: Transitions d'électrons dans un semi-conducteur à gap direct et indirect.....	19
Figure I.8: Exemple de l'effet Seebeck dans les semi-conducteurs a et b.....	21
Figure I.9: Exemple de l'effet Peltier dans les semi-conducteurs a et b.....	22
Figure I.10: Exemple de l'effet Thomson dans certains matériaux conducteurs.....	23
Figure I.11: Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique σ , de la conductivité thermique K et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante.....	26
Figure I.12: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.28	
Figure I.13: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique. 29	
Figure I.14: une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques	29
Figure I.15: un module thermoélectrique.	30
Figure I.16: Schéma du couplage p-n utilisé dans le générateur thermoélectrique (a) et le réfrigérateur thermoélectrique (b)	31
Figure I.17: Représentation d'un RTG(a)et d'une pastille de Pu^{238} utilisé dans un RTG(b).32	
Figure I.18: Schéma d'un générateur thermoélectrique intégré au système catalytique du Véhicule.....	33
Figure I.19: Application de refroidissement à base de modules thermoélectrique (a) circuit imprimé, (b) réfrigérateur portable et (c) siège automobile.....	34
Figure II.1: Premier théorème de Kohn et Hohenberg.....	41
Figure II.2 : Second théorème de Kohn et Hohenberg.....	42
Figure II.3: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	48

Figure II.4: Une région interstitielle et des sphères Muffin-Tin α et β de rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement.....	49
Figure II.5: Organigramme des Programmes dans le code WIEN2k.....	54
<u>Partie I</u>	
Figure III.1 : Structures cristallines des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb	61
Figure III.2 : L'énergie totale (Ry) en fonction du volume pour Ti_2FeNiS_2 et Ti_2Ni_2InSb en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	63
Figure III.3: La première zone de Brillouin.....	66
Figure III.4: la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi.....	66
Figure III.5: Structures de bandes calculées pour les composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb obtenues par GGA-PBE et mBJ-GGA.....	66
Figure III.6 : Densités d'états totales et partielle de $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA.....	68
Figure III.7 : Variations de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $Ti_2FeNiSb_2$ et (b) Ti_2Ni_2InSb le long des axes x et z.....	71
Figure III.8: la variation des indices de réfraction $n(\omega)$ et d'absorption $k(\omega)$ calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $Ti_2FeNiSb_2$ et (b) Ti_2Ni_2InSb le long des axes x et z.....	73
Figure III.9: Variation de la conductivité électrique $\sigma(\omega)$ le long des axes x et z pour (a) Ti_2FeNiS_2 et Ti_2Ni_2InSb (b) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.....	75
Figure III.10: Variation de la réflectivité (%) le long des axes x et z pour (a) $Ti_2FeNiSb_2$ et (b) Ti_2Ni_2InSb en utilisant l'approximation mBJ-GGA.....	77
Figure III.11: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V), la capacité calorifique à pression constante (C_p), l'entropie (S), la température de Debye (θ_D) et du coefficient de dilatation thermique (α) de $Ti_2FeNiSb_2$ en fonction de la température à différentes pressions, en utilisant mBJ-GGA.....	78
Figure III.12: Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V), capacité calorifique à pression constante (C_p), l'entropie (S), température de Debye (θ_D) et du coefficient de dilatation thermique (α) de Ti_2Ni_2InSb en fonction de la température à différentes pressions, en utilisant mBJ-GGA.....	80
Figure III.13: En utilisant l'approximation GGA-PBE, le coefficient Seebeck S en fonction du potentiel chimique pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$	81
Figure III.14: Coefficient Seebeck (S), conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ),	

conductivité thermique électronique par temps de relaxation (κ/τ), et facteur de puissance par temps de relaxation ($S^2\sigma/\tau$) en fonction de la température (T) pour $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.....85

Figure III.15: variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et (b) $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.....86

Figure III.16: En utilisant l'approximation GGA-PBE, la conductivité thermique du réseau (phononique) et les valeurs Z_T en fonction de la température pour $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$89

Partie II

Figure IV.1 : Structures cristallines des composés $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$100

Figure IV.2 : L'énergie totale (Ry) en fonction du volume pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.....101

Figure IV.3: Structures de la bande électronique du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ en utilisant GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.....105

Figure IV.4: Structures de la bande électronique du $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en utilisant GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.....107

Figure IV.5: Densités d'états totales et partielle de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ obtenues par GGA-PBE et mBJGGA.....109

Figure IV.6: Densités d'états totales et partielle de $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ obtenues par GGA-PBE et mBJ-GGA.....111

Figure IV.7: Variations de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ le long des axes x et z.....112

Figure IV.8: la variation des indices d'absorption $\alpha(\omega)$ calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ le long des axes x et z.....113

Figure IV.9: Variation de la réflectivité (%) le long des axes x et z pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.....114

Figure IV.10: la variation des indices de réfraction $n(\omega)$ calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ le long des axes x et z.....116

Figure IV.11: Variation de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$117

Figure IV.12: Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour (a)

ScNbRh ₂ Bi ₂ (b) ScTaRh ₂ Bi ₂	118
Figure IV.13: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour (a) ScNbRh ₂ Bi ₂ (b) ScTaRh ₂ Bi ₂	119
Figure IV.14: Variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (ke/τ) en fonction de la température pour (a) ScNbRh ₂ Bi ₂ (b) ScTaRh ₂ Bi ₂	119
Figure IV.15: Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour (a) ScNbRh ₂ Bi ₂ (b) ScTaRh ₂ Bi ₂	120
Figure IV.16: En utilisant l'approximation GGA-PBE, la conductivité thermique du réseau K_L (phononique) et les valeurs ZT en fonction de la température pour ScNbRh ₂ Bi ₂ et ScTaRh ₂ Bi ₂	121

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler	11
Tableau I.2 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b	14
<u>Partie I</u>	
Tableau III. 1 : Les états de valences et les RMT des atomes des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb	61
Tableau III. 2 : En utilisant GGA-PBE, les coordonnées relaxées totales de $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb	62
Tableau III. 3 : Calcul des paramètres de réseau a l'état non magnétique (NM) a (Å), c, c/a, et le module de compression B (GPa), sa dérivée de pression (Bp) et l'énergie E_0 (Ry) de $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb à l'aide de GGA-PBE.....	64
Tableau III. 4 : Valeurs de l'énergie du gap pour $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA et comparées à d'autres résultats.	69
Tableau III. 5 : Pour $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb le long des axes x et z, les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$, de réflectivité $R(0)$ et de la réflectivité maximale R_{max} ont été calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA.....	79
<u>Partie II</u>	
Tableau IV. 1 : Les états de valences et les RMT des atomes des composés $ScXRh_2Bi_2$ (X= Nb, Ta).	99
Tableau IV. 2 : En utilisant GGA-PBE, les coordonnées relaxées totales de $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb	100
Tableau IV. 3 : Calcul des paramètres de réseau non magnétique (NM) a (Å), c, c/a, module de compression B (GPa), sa dérivée de pression (Bp) et l'énergie E_0 (Ry) de $ScNbRh_2Bi_2$ et $ScTaRh_2Bi_2$ à l'aide de GGA-PBE.....	102
Tableau IV. 4 : Calcul de l'enthalpie de formation ΔH_f (eV/unité de formule) et de l'enthalpie de réaction ΔH_R (eV) pour $ScNbRh_2Bi_2$ et $ScTaRh_2Bi_2$	104
Tableau IV. 5 : Valeurs de l'énergie du gap pour $ScNbRh_2Bi_2$ et $ScTaRh_2Bi_2$ calculées avec GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.....	106
Tableau IV. 6 : Pour $ScNbRh_2Bi_2$ et $ScTaRh_2Bi_2$ le long des axes x et z, les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$, de réflectivité $R(0)$ et de la réflectivité maximale R_{max} ont été calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA.	109

Tableau IV. 7 :Les valeurs de ZT avec le calcul de KL et sans KL pour ScNbRh ₂ Bi ₂ et ScTaRh ₂ Bi ₂	121
---	-----

Liste des abréviations

Abréviations les plus couramment utilisées :

Ti: Titane.

Fe: Fer.

Ni: Nickel.

Sb: Stibium.

In: Indium.

Sc: Scandium.

Nb: **Niobium**

Rh: Rhodium.

Bi: Bismuth.

Ta: Tantale.

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

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

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

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

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de **Perdew**, **Burke** et **Ernzerhof**.

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

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

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « En anglais : Irreducible Brillouin Zone ».

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

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

MRG : La Magnérorésistance Géante « En anglais : Giant Magneto Resistance GMR ».

MRT : La Magnérorésistance Tunnel «En anglais : Tunnel Magneto Résistance TMR ».

L'e-BS : Structures de la bande électronique.

VB : bande de valence «En anglais : **Valence Band** ».

CB : bande de conduction «En anglais : **Conduction Band** ».

UV: ultraviolet.

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

TDOS/PDOS: Densité d'états totale / partielle « En anglais: Total / Partial density of states ».

E_F : Energie niveau de Fermi « Fermi level ».

FM :Ferromagnétique .

NM: Non-magnétique .

Introduction générale

Introduction générale

En raison de l'augmentation de la population, les besoins en électricité s'accroissent rapidement [1,2], La technologie thermoélectrique (TE) est une solution durable et prometteuse pour atténuer la crise énergétique et la pollution de l'environnement [3], qui permet de convertir la chaleur perdue en électricité, s'est avérée très utile pour trouver des solutions aux problèmes de ressources énergétiques renouvelables. Étant donné que la majeure partie de l'énergie provenant de sources primaires est perdue sous forme de chaleur résiduelle, les matériaux thermoélectriques potentiels viennent à la rescousse en récoltant cette chaleur perdue [4,5].

Les alliages Heusler (X_2YZ (full Heusler) ou XYZ (demi Heusler)) présentent un intérêt pour les applications spintroniques et nanoélectroniques qui attirent l'attention des chercheurs pour développer des blocs de dispositifs électroniques à l'échelle nanométrique [6].

Dans ce travail, nous nous intéressons aux matériaux double demi Heusler (Double Half Heusler (DHH)) qui sont apparus comme des matériaux thermoélectriques prometteurs en raison d'une diverses propriétés intéressantes telles qu'une bonne stabilité thermique, des bandes interdites facilement réglables, de bonnes propriétés mécaniques...etc.[7-11]. Les alliages DHH présentent des valeurs de conductivité thermique du réseau (κ_L) bien inférieures à celles de leurs homologues ternaires, en raison d'une vitesse de groupe des phonons et d'une diffusion du désordre plus faibles. Outre la κ_L , si les propriétés de transport de ces alliages DHH peuvent être rendues supérieures à celles des alliages ternaires correspondants, la conductivité thermique du réseau peut être améliorée supérieures à celles des systèmes ternaires correspondants, ils peuvent être très prometteurs pour les applications thermoélectriques telles que la réfrigération et la production d'électricité. C'est l'une des motivations du présent travail.

Anand et al. [12] ont exploré un grand nombre d'alliages double demi-Heusler inexplorés et en ont prédit la stabilité d'un grand nombre d'entre eux. Les composés double demi-Heusler ont une formule générale ($X_2Y_2Z_2$, $X_2Y_2Z_2$, et $X_2Y_2Z_2$ ») constituent une nouvelle famille de solides qui ont actuellement reçu une importance massive en raison de leurs caractéristiques thermoélectriques [13-15]. La synthèse de $Ti_2FeNiSb_2$ et la confirmation de son importante réduction de la conductivité thermique du réseau (facteur 3 à 300 K), ce qui constitue un excellent point de départ pour optimiser les performances thermoélectriques [16]. Les doubles demi-Heuslers ont déjà fait l'objet de recherches pour les films minces conducteurs en cristal clair (par ex. (par exemple, $TaIrGe$ [17]), les semi-métaux topologiques (par exemple, $HfIrAs$ [18]), ainsi que la spintronique [19-21]. Slamani et ses coauteurs [22] ont effectué des calculs sur les propriétés mécaniques, électroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs $TiZrCo_2Bi_2$, $TiHfCo_2Bi_2$ et $ZrHfCo_2Bi_2$ à double demi Heusler à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) Ugur et ses collègues [23] et Cherifi et al. [24] ont étudié les propriétés structurales, électroniques, optiques et vibrationnelles des composés de double demi-Heusler (DHH) $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb et $ScXCo_2Sb_2$ ($X = V, Nb$ et Ta) en utilisant le pseudo potentiel d'ondes planes augmenté projeté tel qu'il est mis en œuvre dans VASP et CASTEP. L'effet de désordre, la demi-métallicité et le magnétisme dans l'alliage double demi-Heusler $Mn_2FeCoSi_2$ ont été étudiés par Ding et al [25]. S[^]aad Essaoud et al [26] et Mekki et co-auteurs [27] ont utilisé la méthode FP-LAPW incorporée dans WIEN2K pour étudier les caractéristiques électroniques et optiques de $LuXCo_2Sb_2$ ($X = V, Nb$ et Ta) et de $ScNbNi_2Sn_2$, respectivement. Les données expérimentales sur ces composés sont rares. D'un point de vue théorique, il n'existe qu'une seule étude rapportée sur les propriétés optoélectroniques des composés considérés [23], qui ne sont pas des calculs de potentiel complet. Ni les détails expérimentaux ni les détails théoriques concernant les caractéristiques thermoélectriques ne sont disponibles. Les raisons

ci-dessus nous motivent à effectuer ces calculs afin de fournir des données de référence à l'expérimentateur et de compléter les travaux théoriques existants sur ces matériaux.

La généralité de ces recherches est la bonne compréhension des propriétés physiques de ce type des matériaux [28], pour l'étude des propriétés d'un matériau ont particularisé trois types de méthodes :

- La première est la méthode empirique (expérimentale), c'est un outil ancien valable qui consiste à tester la validité d'une hypothèse à travers des expériences pour la confirmer ou l'infirmer.
- La deuxième méthode est la méthode semi-empirique qui requiert les deux résultats, données expérimentales et fondamentales.
- Les troisièmes sont les méthodes ab-initio, elles consistent à étudier les résultats de la réalisation réelle de l'expérience mais en utilisant des dispositifs (l'ordinateur) et avec des codes spéciaux.

Dans ce travail, nous obtenons les résultats en utilisant la troisième méthode ab-initio avec le code Wien2k, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre DFT. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ou Density Functional Theory en anglais, est en effet une méthode puissante largement utilisée en physique du solide et en chimie quantique. Elle se base sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique pour étudier les propriétés électroniques des systèmes, en particulier ceux qui contiennent un grand nombre d'électrons. La DFT permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps en se concentrant sur la densité électronique du système. L'une des caractéristiques les plus importantes de la DFT est son statut de méthode "de premier principe". Cela signifie qu'elle ne dépend que de quelques paramètres fondamentaux, tels que la densité électronique, et ne nécessite pas d'introduire des paramètres ajustés par l'expérience pour étudier un système donné[29]. Les calculs ab initio sont un outil puissant pour la prédiction des propriétés des systèmes, réduisant le temps, les risques et les coûts associés aux

études expérimentales, ils ne remplacent pas complètement les expériences, mais plutôt les complètent en offrant des informations précieuses pour orienter et rationaliser la recherche expérimentale [28,30].

Dans ce travail, nous avons étudiés les propriétés structurales et stabilité telles que , la constante du réseau, la stabilité des phases (FM et NM) ainsi que l'énergie de formation, les propriétés électroniques telles que structure de bandes, densité d'états, et les gaps énergétiques correspondants, les propriétés optiques (indice de réfraction, coefficient d'extinction, réflectivité optique, coefficient d'absorption et conductivité optique), les propriétés thermodynamiques (capacité calorifique à volume constant (CV), capacité calorifique à pression constante (Cp), entropie (S), température de Debye (θ_D), et le coefficient de dilatation thermique (α) et les propriétés thermoélectriques (coefficient Seebeck (S), conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), conductivité thermique par temps de relaxation (κ/τ)(K_e et K_L), le facteur de puissance par temps de relaxation ($S^2\sigma/\tau$ et ZT)) des alliages double demi Heusler. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), En utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJ modified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [31-33].

Après cette introduction générale ce manuscrit de thèse est divisé en trois chapitres :

- **Le chapitre I** : présente les différents types des matériaux Heusler et leur structure cristalline, généralités sur les Semi-conducteurs, la thermoélectricité et les applications des matériaux Heusler.
- **Le chapitre II** : traite le fondement théorique, la résolution de l'équation de Schrödinger, les méthodes basées sur la DFT, les principaux de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et enfin une initiation au code Wien2k.

➤ **Le chapitre III** :regroupe la majeure partie du travail, ce chapitre est divisé en deux parties , la première partie nous présentons et discutons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb .En utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJmodified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ), et la deuxième parties expose les résultats et discussion de nos calculs concernant les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $ScNbRh_2Bi_2$ et $ScTaRh_2Bi_2$.En utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJmodified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [31-33]. En outre, l'approximation GGA+U+SO (où U représente l'énergie de Coulomb de Hubbard et SO le couplage spin-orbite) [34]

Enfin, nous concluons nos travaux par une conclusion générale qui résume les points essentiels discutés et liste les résultats les plus significatifs, tout en proposant des pistes d'exploration futures.

References

- [1] A.I. Schindler, J.K. Furdyna, T.M. Giebultowicz, in: M. Jain (Ed.), Singapore, (1991)pp410–460.
- [2] Y. B. Yu, S.M. Thompson Taylor & Francis, Boca Raton (2007).
- [3] K. Sato, H. Katayama-Yoshida: *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, (2001) pp485–487
- [4] S.Y.Wu, H.X.Liu, L.Gu, *Phys. Lett.* 82 (2003) 3047
- [5] B.Doumi, A. Tadjer, F.Dahmane, D. Mesri, H. Aourag: *J. Supercond. Nov.Magn.* 26, (2013) 515
- [6] B.Doumi, A.Mokaddem, L .Temimi, N. Beldjoudi, M.Elkeurti, Dahmane, F.Sayede, A. Tadjer, M. Ishak-Boushaki: *Eur. Phys. J. B* 88 (2015) 93
- [7] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede, A.Tadjer: *J.Comput. Electron.* 16, (2017) pp542–547
- [8] R. Tenne, V. M. Nabutovsky, E. Lifshitz, A. F.Francis, *Solid State Communications* 82 (1992)pp 651–654
- [9] B. Su, K. L. Choy, *Thin solid Films* 102 (2000) pp361–362.
- [10] M. A. Kamran, R. Liu, L. J. Shi, B. Zou, *J. Phys. Chem. C.* 117 (2013)pp 17777-17785.
- [11] W. Wondmagegn, I. Mejia, A. Salas-Villasenor, H. Stiegler, M. Quevedo-Lopez, R. Pieper, and B. Gnade, *CdS: Microelectronic Engineering*, 157 (2016)pp 64-70.
- [12] E. A. Kozlova, D. V. Markovskaya, S. V. Cherepanova, A. A. Saraev, E. Yu. Gerasimov, T. V. Perevalov. *Int. J. Hydrogen Energy* 39(2014)pp18758-18769.
- [13] X. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, C. M. Lieber, *Nature.* 421 (2003) pp241–245.
- [14] T. Dietl, H.Ohno, F.Matsukura, *Physical Review B*63 (2001)pp195-205.
- [15] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, *Semi cond. Sci. Technol.* 17 (2002) pp367–376.
- [16] W. Xiao, L.L. Wang, *Phys. Status Solidi B* 251 (2014)pp 1257–1264.
- [17] Z. Yang, D. Gao, Z. Zhu, J. Zhang, Z. Shi, Z. Zhang, D. Xue, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) pp1–9.
- [18] D. S.Kim, Y.J.Cho, J.Park,J. Yoon,Y. Jo,M.H. Jung, *Journal of Physical Chemistry C*111(2007)pp10861–10868.
- [19] Kashinath A. Bogle, Saurabh Ghosh, Sanjay D. Dhole, Vasant N. Bhoraskar, Lian-feng Fu, Miao-fang Chi, Nigel D. Browning, Darshan Kundaliya, Gour P. Das, and Satishchandra B. Ogale.*Chemical Materials*, 20 (2008)pp 440-446.
- [20] L. Saravanan, A. Pandurangan, R. Jayavel, *Journal of Nanopart Res.* 13(4) (2011) pp1621- 1628.
- [21] Tingtinghu, Mingzhe Zhang, Sidong Wang, Guangliang Cui, Shishuai Sun, *Cryst Eng Comm.* 13 (2011) pp5646-5649

- [22] S. Nazir, N. Ikram, M. Tanveer, A. Shaukat, Y. Saeed, Ali Hussain Reshak, Journal of Physical Chemistry, A 113 (2009)pp 6022-6027.
- [23] S. Nazir, N. Ikram, S.A. Siddiqi, Y. Saeed, A. Shaukat, Ali Hussain Reshak, Current Opinion in Solid State and Materials Science 14 (2010)pp 1-6
- [24] Y. Saeed, S. Nazir, A. Shaukat, A.H. Reshak, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322 (2010) pp3214-3222.
- [25] Ch. Bourouis, A. Meddour, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324 (2012)pp 1040-1045.
- [26] W. Benstaali, S.Bentata, H.A.Bentounes, A. Abbad, B. Bouadjemi, Journal of Materials Science in Semiconductor Processing 17(2014)pp53–58
- [27] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. 136, (1964) pp864–871
- [28] W.Kohn, L .Sham, .J: Phys. Rev. 140, (1965) pp1133–1138

Chapitre I

Généralités sur les alliages Heusler ,les semi conducteurs, la thermoélectricité et les applications des alliages Heusler

I. 1. Introduction

Les composés Heusler, ou alliages Heusler, sont une classe de matériaux qui ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la spintronique en raison de leurs propriétés magnétiques et de transport électronique uniques. Ils tirent leur nom du physicien suisse Fritz Heusler (1903), qui a travaillé sur ces matériaux au début du XXe siècle[1,2]. Il est intéressant de constater que ces dernières années, de nouveaux domaines d'application ont émergé dans le domaine des technologies environnementales, notamment la thermoélectricité qui peut jouer un rôle essentiel dans la promotion de technologies propres, non polluantes, plus durables et plus efficaces. En investissant dans la recherche et le développement de cette technologie, nous pouvons contribuer à réduire l'empreinte carbone de divers secteurs industriels tout en exploitant de manière plus efficace les ressources thermiques disponibles[3,4].

Dans ce premier chapitre, nous allons fournir un aperçu des alliages Heusler depuis leur découverte. Nous décrirons également les différentes structures possibles, les principales propriétés et les domaines d'utilisation de ces matériaux fascinants.

Tableau I-1 : Combinaisons majeures pour la formation des alliages Heusler [5].

X₂YZ 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		

I.2. Classification des alliages Heusler et Structure cristalline

Les alliages Heusler sont une classe de matériaux composés de trois éléments chimiques (X, Y et Z) qui peuvent présenter divers comportements électroniques (demi-métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs...), ils sont classés en plusieurs familles en fonction de leur composition chimique[6] qui définit différents types d'alliages tel que : les alliages Heusler (Full-Heusler), la famille des demi-Heusler (Half-Heusler) ,les Heusler quaternaire et la famille double demi Heusler (Double Half Heuslers).

I.2.1. Les alliages Heusler (Full-Heusler)

Ce type d'alliage est défini par la formule générale X₂YZ, où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément non magnétique du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans certains cas exceptionnels, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux[7, 8].

Ces composés cristallisent dans une structure cubique avec la composition stœchiométrique de $02 : 01 : 01$, suivant deux prototypes différents : la **structure régulière Cu_2MnAl** (L21) et la **structure inverse CuHg_2Ti** , en fonction des éléments présents dans la structure. Voici une brève explication de ces deux prototypes :

(a)-Structure régulière Cu_2MnAl (L21) : Cette structure cristalline appartient au groupe d'espace cubique $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (groupe d'espace N° 225) ayant pour modèle le matériau Cu_2MnAl [9,10], les atomes X occupent les sites tétraédriques aux coordonnées $(1/4, 1/4, 1/4)$, les atomes Y se trouvent aux sites octaédriques aux coordonnées $(1/2, 1/2, 1/2)$, et les atomes Z sont situés aux sommets de la cellule unitaire aux coordonnées $(0, 0, 0)$ et au centre des faces. Cette disposition atomique est stable lorsque le numéro atomique de l'élément Y est inférieur ou égal à celui de l'élément X.

(b)-Structure inverse (CuHg_2Ti): Lorsque le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(\text{Y}) > Z(\text{X})$), une structure inverse se forme, souvent désignée dans la littérature sous le nom de structure CuHg_2Ti . Cette structure cristalline se trouve dans le groupe d'espace cubique $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ (N° 216)[11].

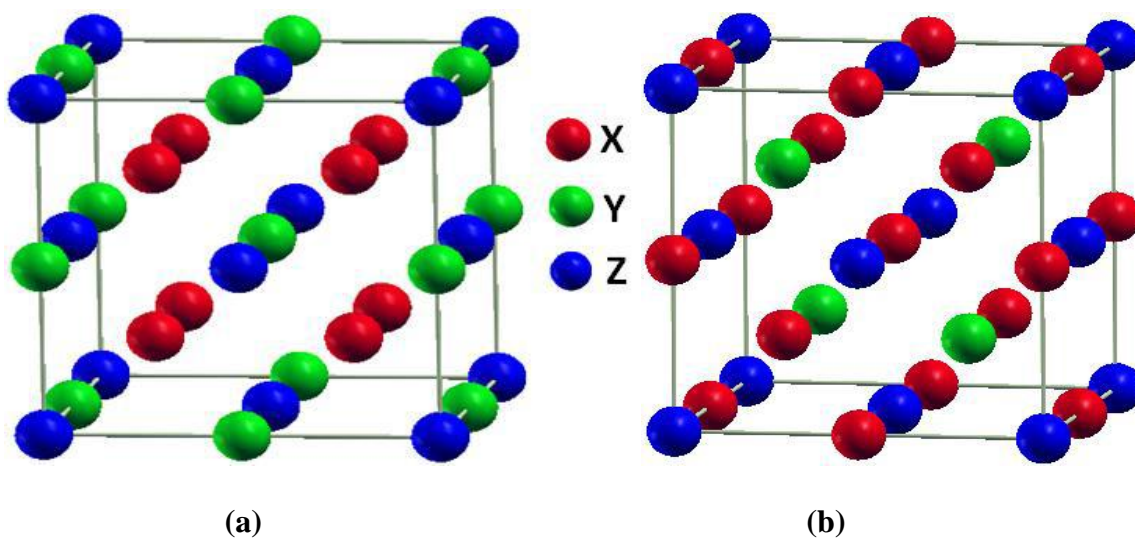


Figure I.1 : Les deux structures d'alliage Full-Heusler : a) régulière ; b) inverse.

D'un point de vue général, l'une des caractéristiques remarquables des alliages Heusler est leur capacité à adopter différentes phases cristallographiques en fonction des conditions de composition et de température. Ces phases cristallographiques différentes sont souvent liées à des arrangements différents des atomes au sein de la maille cristalline [12,13].

I.2.2. Les alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

La seconde famille des Heusler est celle des demi Heusler (Half-Heusler) de formule chimique générale XYZ avec une stœchiométrie (1 : 1 : 1). Ce type d'alliage a été découvert en 1983 par Groot et ses collaborateurs. Les alliages demi-Heusler sont intéressants car ils sont constitués de deux parties de caractère différent : une partie covalente et une partie ionique. En conséquence, les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, ce qui signifie qu'ils ont tendance à perdre des électrons et à devenir des ions positifs tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique, ce qui signifie qu'il a tendance à gagner des électrons pour devenir un ion négatif [13-14].

Ce type de structure cristallise dans une structure cubique de groupe d'espace F-43m (C1b) (N°216), où les éléments X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

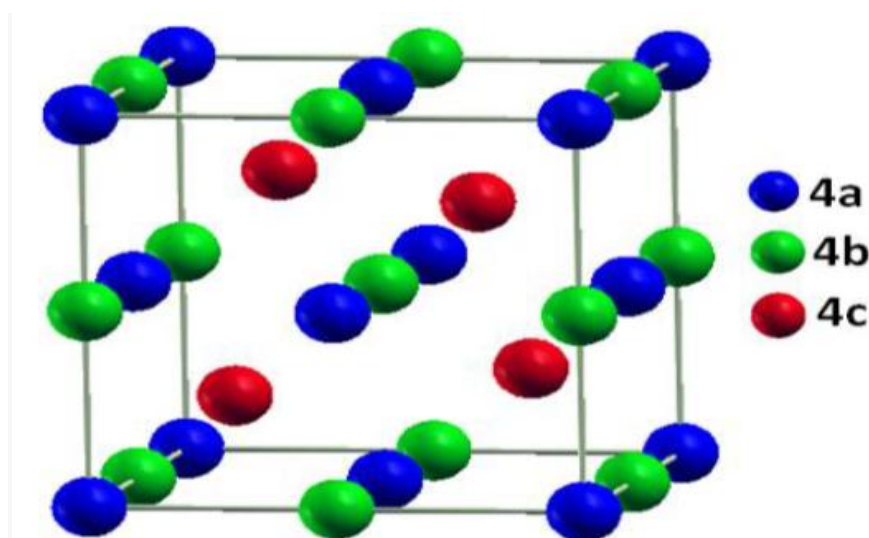


Figure I.2: structure cristalline d'un demi-Heusler.

Trois arrangements atomiques différents dans ce type de structure sont possibles comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau I.2 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b [15].

Arrangement	4a(0,0,0)	4b (1/4,1/4,1/4)	4c(1/2,1/2,1/2)
Type I	X	Y	Z
Type II	Z	X	Y
Type III	Y	Z	X

I.2.3. Les alliages Heusler quaternaires

La famille d'alliages Heusler quaternaires sont caractérisés par une stœchiométrie de type 1 :1 :1 :1 qui peuvent être obtenus en remplaçant l'un des atomes X dans la formule X_2YZ par un autre atome X' , cela signifie que la formule deviendrait $X'XYZ$ ou $XX'YZ$ en fonction de la position de la substitution[16].

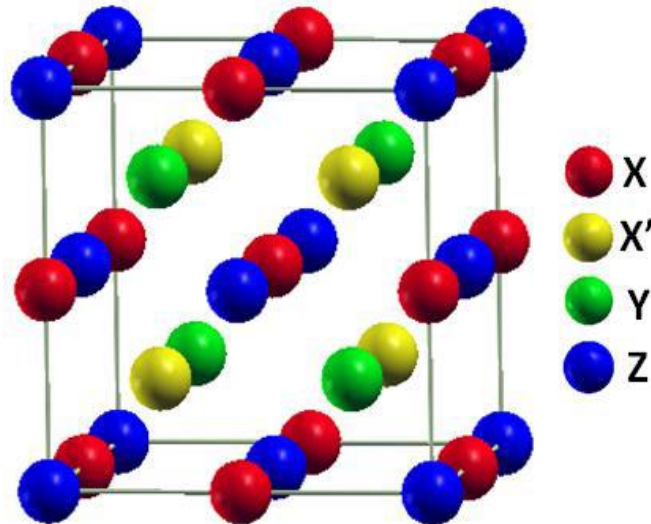


Figure I.3 : structure cristalline d'un alliage Heusler quaternaire.

Ces composés ont une structure de type LiMgPbSb où les atomes X, X', et Y sont des métaux de transition et Z est un élément sp (c'est-à-dire un élément chimique non métallique), X, X', Y et Z sont situés dans les positions 4a, 4d, 4b et 4c respectivement, avec le groupe d'espace F-43m (N°216) [17,18].

I.2.4. Les alliages Double demi Heusler (Double Half Heusler(DHH))

Les alliages Double demi Heusler seront le sujet principal de cette thèse.

les "doubles demi-Heusler" sont des composés quaternaires stables caractérisés par une substitution aliovalente, ce qui signifie qu'ils contiennent des atomes différents de l'élément initial dans leur structure cristalline, ces composés sont classés en trois groupes qui ont les formules suivantes $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ et $X_2Y_2Z'Z''$ (Figure I.4) selon le site de substitution dans la phase XYZ, le terme "double" dans la formule de la structure Heusler peut se référer au doublement du nombre d'atomes dans l'unité de base ($X_2Y'Y''Z_2$ vs XYZ).

Comme exemple d'un matériau double half Heusler, nous avons le matériau $Ti_2FeNiSb_2$ qui a été synthétisé et confirmé comme ayant une conductivité thermique K_L égale à $6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

soit significativement plus faible que celle du half Heusler TiCoSb ($25 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Figure I.5), en raison de la vitesse réduite du groupe des phonons, fournissant ainsi un meilleur point de départ pour l'optimisation de l'efficacité thermoélectrique [19].

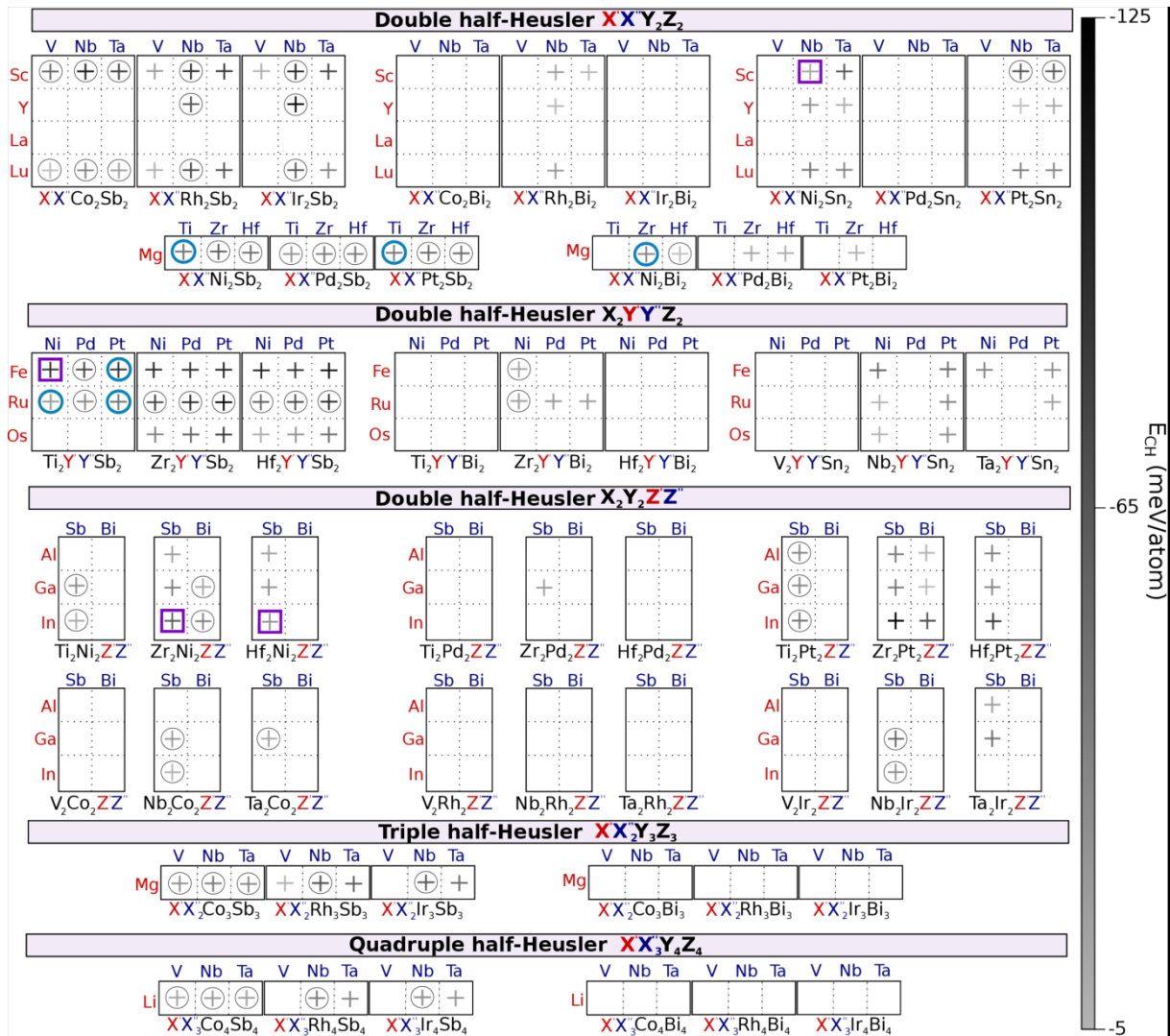


Figure I.4 : Les compositions des doubles half Heusler, triple half Heusler et quadruple half Heusler (réparties en 5 sous-types) [19].

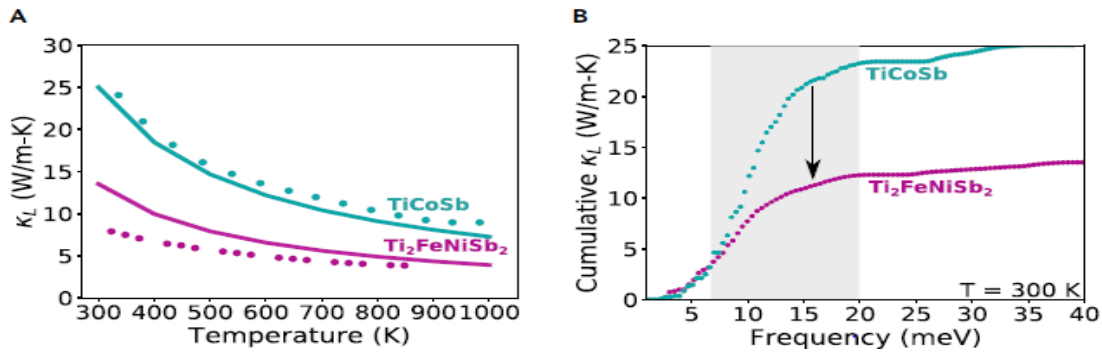


Figure I.5 : Comparaison entre la conductivité thermique du réseau d'un matériau double half-Heusler ($\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$) et celle d'un demi-Heusler ternaire (TiCoSb) [19].

Les composés double half-Heusler (DHHs) cristallisent dans une structure tétragonale avec un groupe spatial I-42d (N°122). Ces structures peuvent être formées par l'addition de deux composés à structure d'un arrangement cristallin particulier [20].

I.3. Généralités sur les Semi-conducteurs

I. 3.1. Définition des semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau solide qui a une conductivité électrique intermédiaire entre celle des conducteurs (qui ont une conductivité élevée et permettent le passage facile des électrons) et celle des isolants (qui ont une conductivité très faible et ne permettent pas ou peu le passage des électrons). La caractéristique principale des semi-conducteurs est leur capacité à moduler leur conductivité en fonction de divers facteurs, tels que la température, l'éclairement, la présence d'impuretés (dopage) ou de défauts dans leur structure cristalline [21].

I. 3.2. Les types des semi-conducteurs

I. 3.2.1. Semi-conducteurs intrinsèques

Un semi-conducteur intrinsèque est principalement caractérisé par l'absence d'impuretés dopantes intentionnelles, mais il peut toujours contenir des paires électron-trou générées thermiquement en raison de l'excitation thermique à des températures supérieures à 0 K. La

concentration d'électrons et de trous peut varier avec la température, mais ils sont toujours générés en paires, La **Figure I.6** explique le fonctionnement d'un semi-conducteur intrinsèque

.La concentration intrinsèque n_i est donnée par la relation :

$$n = p = n_i(T) = AT^{3/2}e^{(-E_G/2KBT)} \quad (\text{I.1})$$

Où

A : est une constante spécifique du matériau.

E_G : Énergie du gap.

K : constante de Boltzmann.

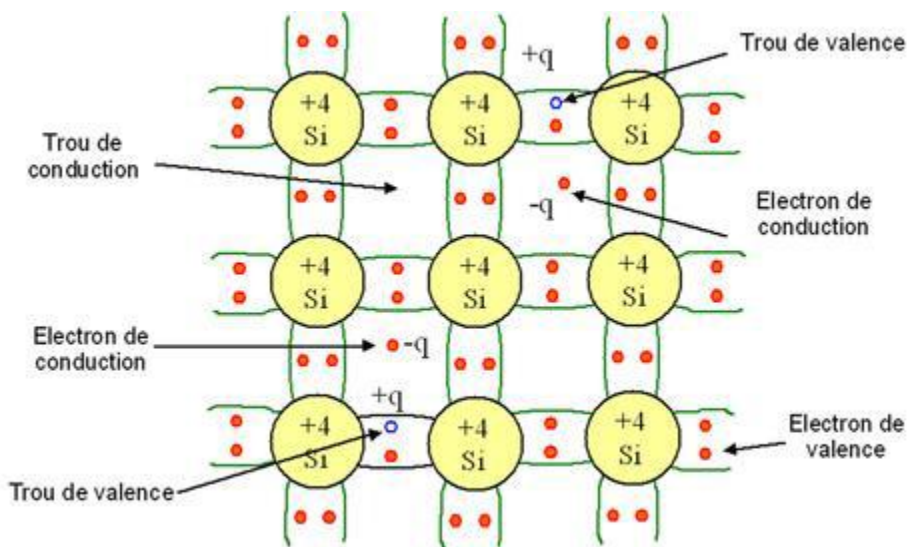


Figure I.6 : Création d'une paire « électron-trou » pour le semi-conducteur intrinsèque (Si).

I. 3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques

Les semi-conducteurs extrinsèques sont des semi-conducteurs intrinsèques qui ont été intentionnellement dopés avec des impuretés spécifiques pour modifier leurs propriétés

électriques. Il existe deux principaux types de semi-conducteurs extrinsèques en fonction du type de dopage :

Semi-conducteur extrinsèque de type N : Dans ce cas, le semi-conducteur intrinsèque est dopé avec des impuretés de type donneur. Ces impuretés ajoutent des électrons supplémentaires dans la bande de conduction, ce qui augmente le nombre de porteurs de charges négatives (électrons) dans le matériau. En conséquence, le semi-conducteur devient négatif (type N) et conduit mieux l'électricité, car il a plus de porteurs de charge mobiles.

Semi-conducteur extrinsèque de type P : Dans ce cas, le semi-conducteur intrinsèque est dopé avec des impuretés de type accepteur. Ces impuretés créent des "trous" dans la bande de valence, ce qui augmente le nombre de porteurs de charges positives (trous) dans le matériau. Le semi-conducteur devient donc positif (type P) et possède une meilleure capacité à conduire l'électricité en raison de la mobilité accrue des trous [22].

I. 3.3. La nature du gap Dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs, la nature du gap, également appelée la "structure de gap", fait référence à la manière dont les niveaux d'énergie des électrons sont répartis dans la bande interdite (gap) entre la bande de valence et la bande de conduction. Cette structure de gap peut être soit directe, soit indirecte.

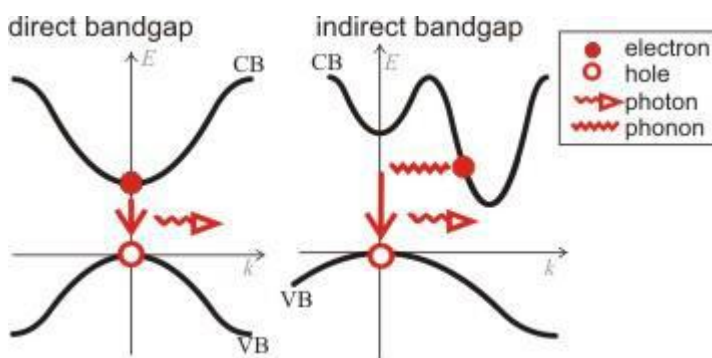


Figure I.7: Transitions d'électrons dans un semi-conducteur à gap direct et indirect.

I. 3.3.1. Gap direct

Dans un semi-conducteur à gap direct, la bande de conduction et la bande de valence ont leurs extrema (maxima ou minima) de dispersion de l'énergie situés au même vecteur d'onde \vec{k} . Cela signifie que la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction peut se produire sans changer significativement le vecteur d'onde de l'électron. Les semi-conducteurs à gap direct ont tendance à avoir une efficacité d'absorption optique élevée, ce qui les rend appropriés pour les dispositifs optoélectroniques.

I. 3.3.2. Gap indirect :

Dans un semi-conducteur à gap indirect, les extrema de dispersion de l'énergie de la bande de conduction et de la bande de valence sont situés à des vecteurs d'onde différents dans l'espace des k . Cela signifie que lorsqu'un électron effectue une transition de la bande de valence à la bande de conduction, il doit également changer de vecteur d'onde. Les transitions indirectes sont moins probables et nécessitent généralement l'interaction avec des phonons[23].

I.4.La thermoélectricité

La thermoélectricité est en effet une méthode intéressante de production d'électricité qui repose sur le principe de la conversion de la chaleur en électricité, ou vice versa, grâce à l'utilisation de matériaux thermoélectriques [24,25]. Ces matériaux thermoélectriques sont spécialement conçus pour exploiter l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson, qui sont les principaux phénomènes thermiques à l'origine de la thermoélectricité.

I.4.1. Les effets thermoélectriques :

I.4.1.1. L'effet Seebeck

L'effet Seebeck est un phénomène thermoélectrique découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il décrit la génération d'une différence de potentiel électrique (tension) lorsque deux matériaux différents sont mis en contact à des températures différentes. Plus précisément, lorsque deux conducteurs métalliques (ou semi-conducteurs) sont reliés à une extrémité et exposés à une différence de température, il se produit un flux d'électrons depuis la région chaude vers la région froide, en raison de la diffusion des porteurs de charge (électrons) sous l'influence du gradient de température.

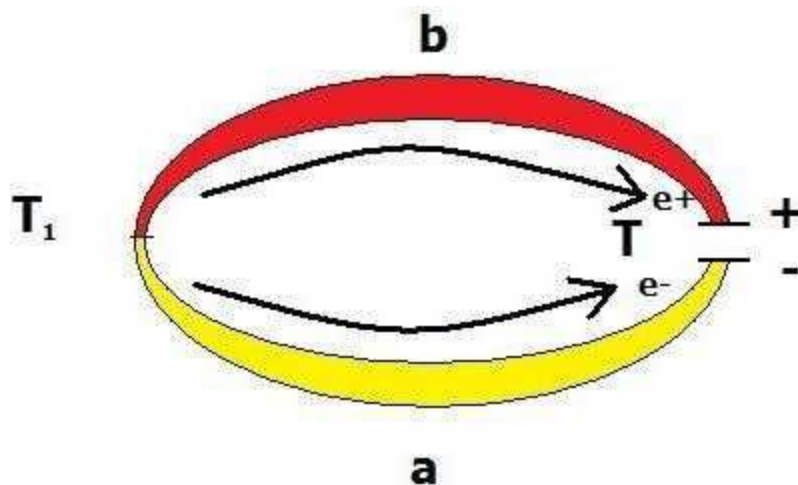


Figure I.8: Exemple de l'effet Seebeck dans les semi-conducteurs a et b[26].

1.4.1.2. L'effet Peltier

L'effet Peltier est nommé d'après le physicien français Jean-Charles-Athanase Peltier, qui a découvert ce phénomène en 1834, cet effet est un phénomène thermique qui se produit lorsqu'un courant électrique traverse une jonction de deux matériaux différents tels que des

métaux ou des semi-conducteurs("a" et "b"), provoquant un transfert de chaleur à la jonction en fonction de la direction du courant.

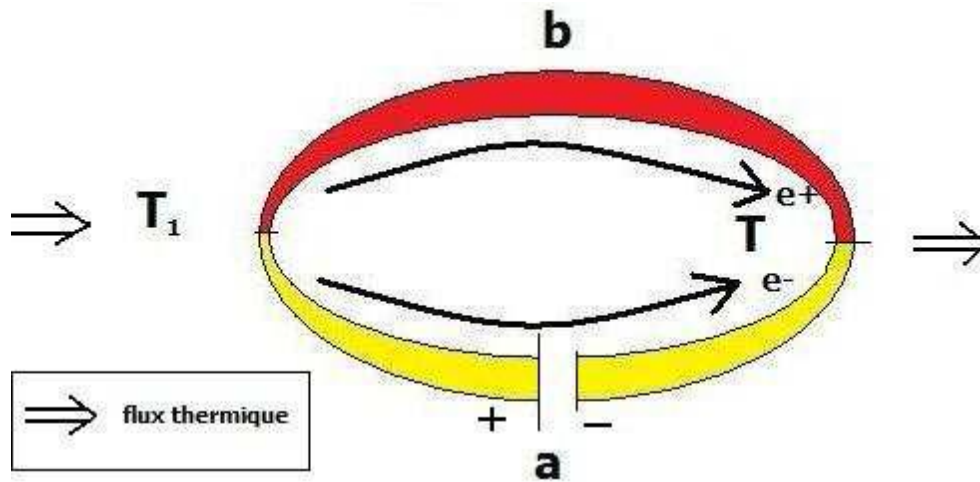


Figure I.9: Exemple de l'effet Peltier dans les semi-conducteurs a et b[26].

1.4.1.3. L'effet Thomson

L'effet Thomson est nommé d'après les physiciens William Thomson (Lord Kelvin) et Jean Charles Athanase Peltier, ce phénomène thermoélectrique est observé dans certains matériaux conducteurs lorsqu'ils sont soumis à la fois à un gradient de température et à un courant électrique, en absorbant ou en dégageant de la chaleur, en fonction de la direction du courant par rapport à la différence de température.

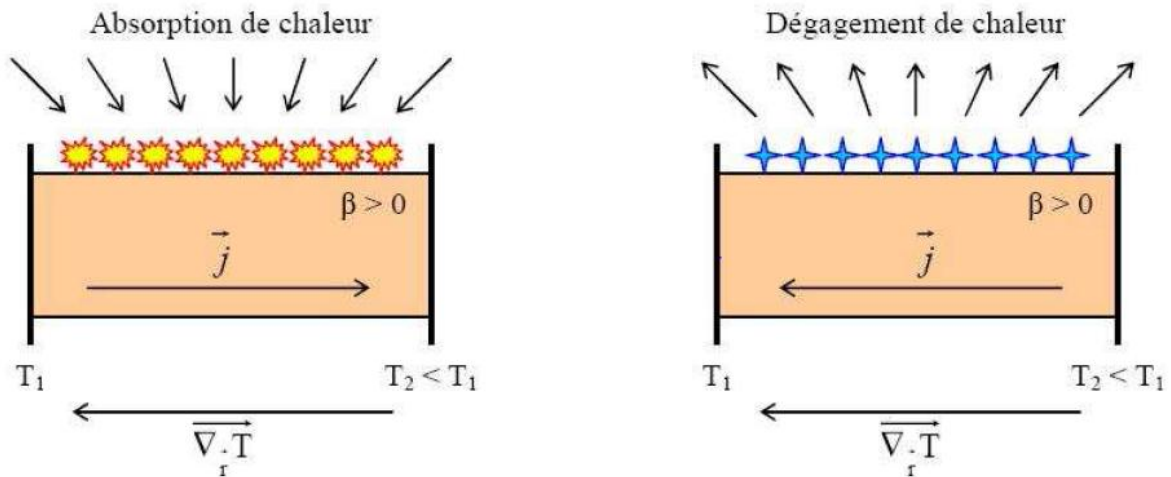


Figure I.10: Exemple de l'effet Thomson dans certains matériaux conducteurs.

Cet effet est différent des effets Peltier et Seebeck car il existe pour un seul matériau et ne nécessite pas de jonction [27].

I.4.2. Les grandeurs thermoélectriques

I.4.2.1. Le coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck (ou le pouvoir thermoélectrique) est défini comme le rapport entre la tension générée (en volts) et la différence de température (en kelvins) entre les deux extrémités du matériau (noté S), soit :

$$S = \Delta V / \Delta T \quad (\text{I.2})$$

Dans les matériaux où les porteurs de charge dominants sont des trous, le coefficient de Seebeck a un signe positif (Type P) et est de signe négatif dans les matériaux où les porteurs de charge dominants sont des électrons (Type N). Pour obtenir de bonnes performances dans les dispositifs thermoélectriques, il est essentiel d'utiliser des matériaux ayant un coefficient de Seebeck (S) élevé [26].

I.4.2.2. La conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) est l'inverse de la résistivité électrique (ρ) d'un matériau. Elle mesure la capacité d'un matériau à conduire l'électricité. Elle est exprimée en $(\Omega \cdot m)^{-1}$. Les bons matériaux pour des applications thermoélectriques ont une conductivité électrique élevée, ρ et σ sont liées par l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (I.3)$$

ρ : La résistivité électrique, exprimée en Ohms par mètre ($\Omega \cdot m$)[28].

1.4.2.3. La conductivité thermique

La conductivité thermique totale d'un matériau est exprimée comme la somme des contributions phononiques (K_L) et électroniques (K_e). Ces deux contributions correspondent aux mécanismes de transport de la chaleur à l'intérieur du matériau. Elle est exprimée en (W/m. K)

$$K = K_L + K_e \quad (I.4)$$

K_L : la contribution phononique qui concerne le transport de la chaleur dû aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin du matériau. Les phonons sont des quanta d'oscillations vibratoires dans la structure cristalline, et ils jouent un rôle essentiel dans le transport de la chaleur dans les isolants thermiques et les semi-conducteurs.

K_e : la contribution électronique qui concerne le transport de la chaleur dû aux électrons libres dans le matériau. Les électrons peuvent se déplacer et transporter de l'énergie thermique en diffusant ou en se déplaçant sous l'influence d'un gradient de température. Cette contribution est principalement importante dans les métaux et les matériaux conducteurs[29].

$$K_e = L\sigma T \quad (I.5)[30]$$

L : le nombre de Lorentz pour un gaz d'électrons libres, L est une constante définie par la relation.

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi K_B}{e} \right)^2 = 2.45.10^{-8} V^2 K^{-2} \quad (I.6)[31,32]$$

T : la température.

σ : La conductivité électrique.

1.4.2.4. Facteur de mérite ZT

La figure de mérite ou le facteur de mérite (ZT) est un paramètre crucial pour évaluer les performances thermoélectriques d'un matériau. Elle quantifie la capacité d'un matériau à convertir efficacement une différence de température en énergie électrique. La figure de mérite thermique est définie comme suit :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{(K_L + K_e)} T \quad (I.6)$$

Où :

S : le coefficient Seebeck

σ : la conductivité électrique.

T : la température absolue en kelvins (K).

K : est la conductivité thermique totale ($K_L + K_e$)

Les matériaux avec un coefficient de mérite (ZT) proche ou supérieur à 1 sont de bons candidats pour les dispositifs thermoélectriques [33,34]. L'objectif est d'obtenir une valeur élevée de ZT, car cela indique que le matériau est efficace pour convertir la chaleur en

électricité. Pour ce faire, il est souhaitable d'augmenter la conductivité électrique (σ) tout en maintenant une faible conductivité thermique (K) et en maximisant le coefficient Seebeck (S).

Un autre paramètre pour évaluer les matériaux thermoélectriques, le facteur de puissance (PF) est parfois utilisé lorsque la conductivité thermique K est ignorée [35,36].

$$PF = S^2\sigma \quad (I.7)$$

Le facteur de puissance dépend de 2 paramètres : le coefficient Seebeck et la conductivité électrique. Curieusement, ces deux quantités varient de manière opposée. Le coefficient Seebeck (le pouvoir thermoélectrique) est plus élevé pour les matériaux à faible concentration de porteurs, tandis que pour les composants à haute conductivité électrique, le matériau présente une forte concentration de porteurs. Les meilleurs matériaux sont donc les semi-conducteurs [37].

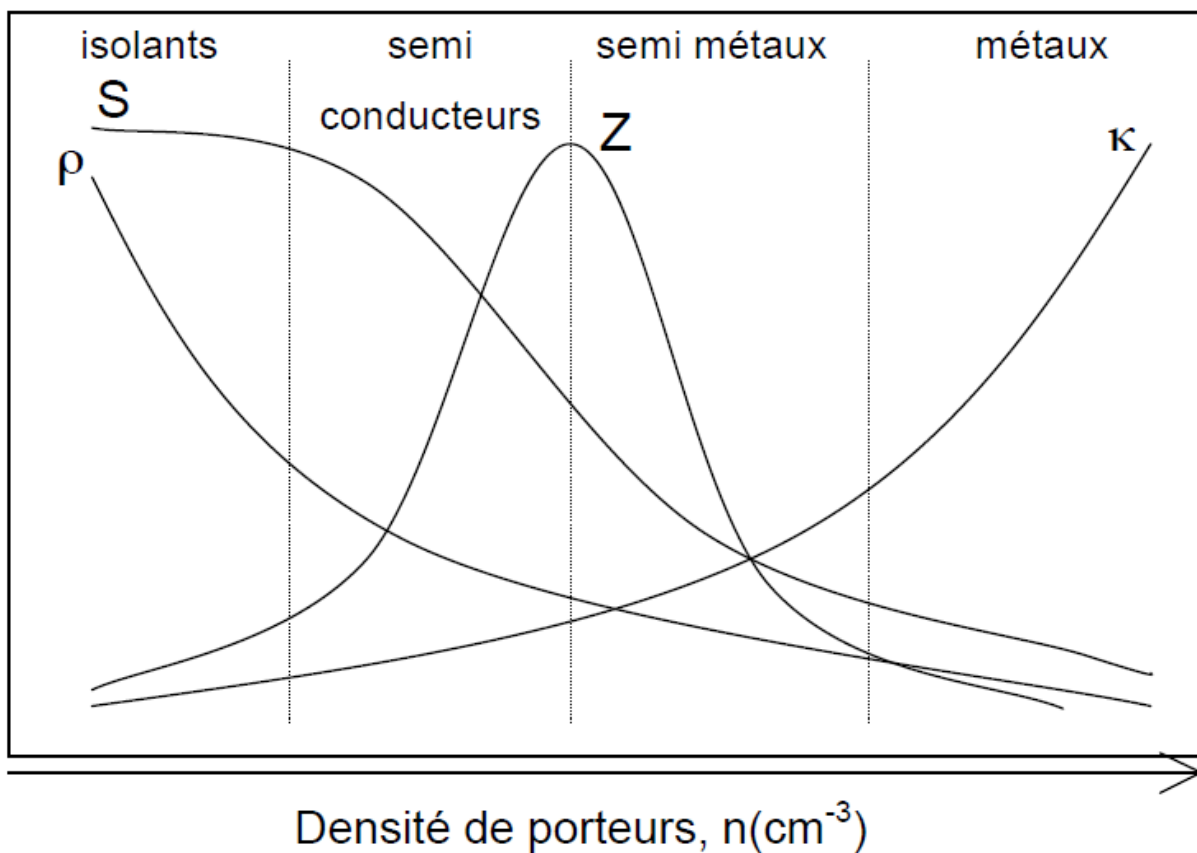


Figure I.11: Représentation schématique du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique σ , de la conductivité thermique K et du facteur de mérite Z en fonction de la densité de porteurs n à température ambiante[29].

I.5. Les applications

I.5.1. La spintronique

La spintronique, abrégé de "spin transport électronique", est un domaine de la science des matériaux et de l'électronique, elle vise à contrôler le spin des électrons (le spin est une propriété quantique fondamentale des particules subatomiques, y compris les électrons) pour traiter et stocker l'information[38].

L'idée fondamentale de la spintronique est de manipuler les matériaux ferromagnétiques sur le chemin suivi par les électrons et d'utiliser l'influence du spin sur la mobilité des électrons dans ces matériaux. Cette influence a été suggérée par Sir Nevill Mott en 1936[39] et a ensuite été démontrée expérimentalement et décrite théoriquement dans les années 1960[40, 41]. La spintronique a ouvert de nouvelles possibilités pour le développement de composants électroniques plus rapides et plus efficaces, ainsi que pour des applications potentielles dans la technologie de l'information et le stockage de données.

L'année 1988 a marqué une étape importante dans le domaine de la spintronique avec la découverte de la magnétorésistance géante par les équipes d'Albert Fert et de Peter Grunberg. Cette découverte a été si significative que les deux scientifiques ont reçu le prix Nobel de Physique en 2007 en reconnaissance de leur contribution [39].

La GMR (Magnétorésistance Géante) et la TMR (Magnétorésistance Tunnel) sont deux phénomènes de la spintronique liés à la magnétorésistance, mais elles opèrent de manière

légèrement différente. Elles sont toutes deux importantes dans le développement de dispositifs de stockage de données et de capteurs sensibles aux variations magnétiques.

1.5.1.1. Magnétorésistance Géante (GMR)

La GMR se produit dans des structures composées de multicouches de matériaux ferromagnétiques séparées par des matériaux non magnétiques (couches de séparation). L'effet GMR est basé sur le fait que la résistance électrique de ces structures change en fonction de l'alignement relatif des spins des électrons dans les couches ferromagnétiques, lorsque les spins des électrons sont parallèles, la résistance est faible, tandis que lorsque les spins sont antiparallèles, la résistance est élevée. La GMR est couramment utilisée dans les têtes de lecture des disques durs, où elle permet de détecter les variations magnétiques enregistrées sur le disque[42].



Figure I.12: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction géante magnétique.

1.5.1.2. Magnétorésistance Tunnel (TMR)

La TMR est un autre effet de magnétorésistance qui repose sur le phénomène de la transmission électronique à travers une barrière isolante très mince, généralement appelée une

"barrière tunnel." Dans une structure TMR, deux couches ferromagnétiques sont séparées par une couche isolante très fine[43], ce qui crée une barrière tunnel, elle est basée sur le fait que la résistance électrique change de manière significative en fonction de l'orientation relative des spins des électrons entre les couches ferromagnétiques. Lorsque les spins sont parallèles, la transmission à travers la barrière tunnel est favorisée, réduisant la résistance. Lorsque les spins sont antiparallèles, la transmission est réduite, augmentant la résistance.



Figure I.13: les deux états, parallèle et antiparallèle, dans une jonction tunnel magnétique [44].

La TMR est utilisée dans les dispositifs de mémoire magnétique à accès aléatoire (MRAM: Magnetic Random Access Memories), qui offrent une rétention de données non volatile et une faible consommation d'énergie[45].

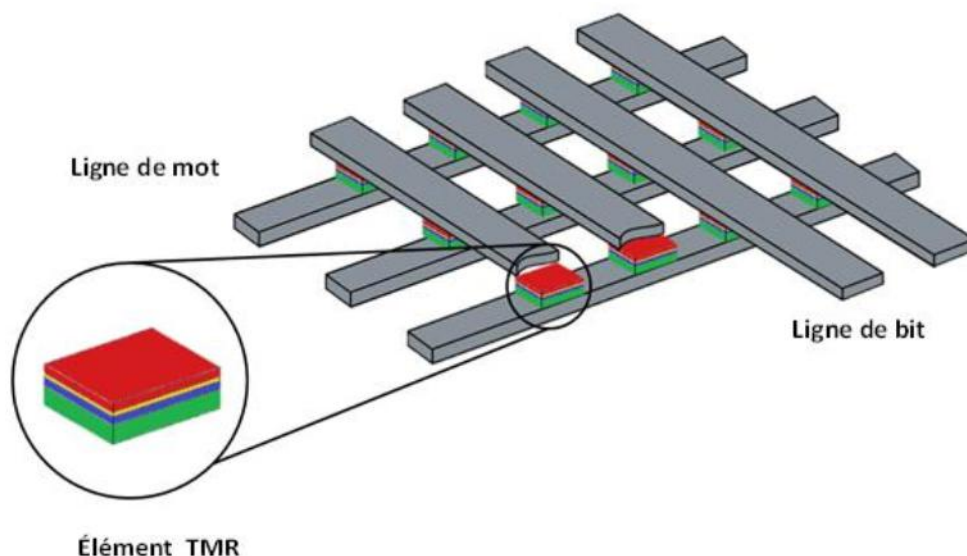


Figure I.14: une mémoire MRAM constituée d'une matrice de jonctions tunnels magnétiques [46].

I.5.2. Les applications de la thermoélectricité

Pendant et après les deux guerres mondiales, la thermoélectricité a été activement étudiée pour des applications telles que la réfrigération et la production d'électricité [47].

I.5.2.1. Application en mode Génération et refroidissement thermoélectrique

Le module thermoélectrique est constitué d'un thermocouple formé de deux matériaux semi-conducteurs, l'un de type p et l'autre de type n. Ces couples galvaniques sont connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle, ce qui permet d'augmenter simultanément la tension et le courant (Figure I.15).

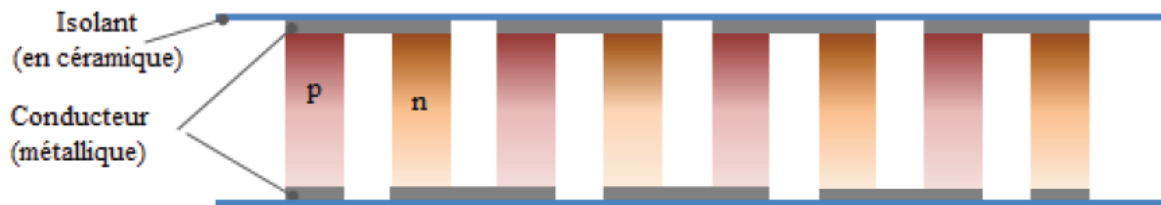


Figure I.15:un module thermoélectrique.

Les réfrigérateurs et les générateurs thermoélectriques sont deux types d'appareils thermoélectriques. Dans le cas des générateurs, l'effet Seebeck offre la possibilité de convertir la chaleur perdue en électricité, et inversement, dans le cas des réfrigérateurs, L'effet Peltier offre la possibilité d'utiliser l'énergie électrique pour générer de la réfrigération. Ces deux types de dispositifs thermoélectriques sont définis par le sens de conversion de l'énergie, qui s'effectue à l'aide de modules thermoélectriques. La Figure I.16 présente un couple thermoélectrique élémentaire du générateur électrique et du réfrigérateur [48,49].

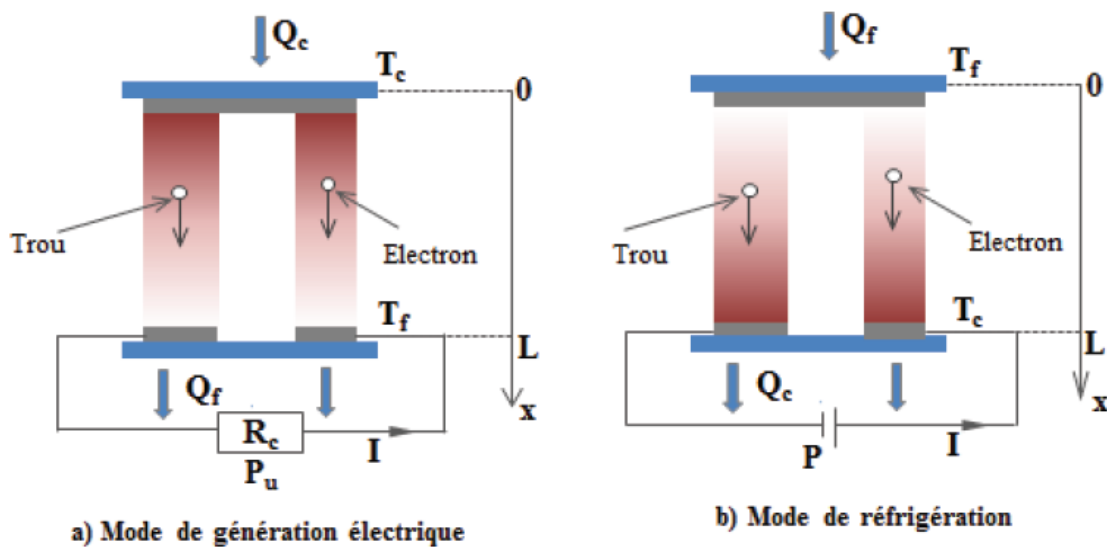


Figure I.16:Schéma du couplage p-n utilisé dans le générateur thermoélectrique (a) et le réfrigérateur thermoélectrique (b)[48,49].

Les "Radio-isotope Thermoelectric Generators" (RTG), en français "Générateurs Thermoélectriques à Radio-isotopes," sont des dispositifs utilisés pour générer de l'électricité à partir de la chaleur dégagée par la désintégration radioactive d'isotopes radioactifs. Ces générateurs ont trouvé des applications importantes dans l'exploration spatiale. Par exemple le plutonium-238, génère de la chaleur, par désintégration radioactive, cette chaleur est ensuite convertie en électricité grâce à un dispositif appelé un convertisseur thermoélectrique basé sur des matériaux thermoélectriques performants. Les sondes spatiales, comme Galileo et Ulysse, ont utilisé des RTGs pour alimenter leurs instruments scientifiques et fournir de l'énergie pendant de nombreuses années de voyage dans l'espace [50,51].

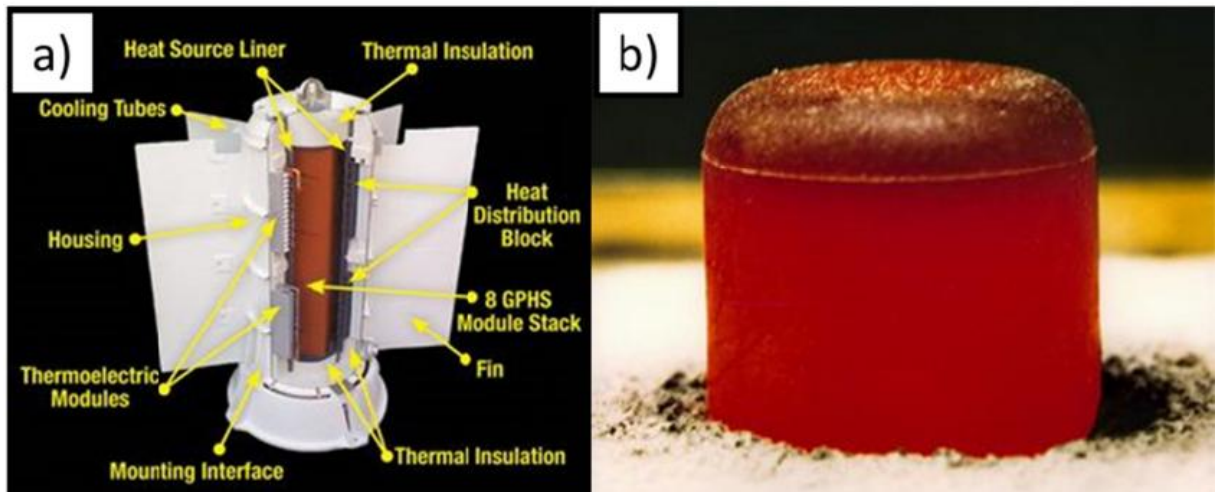


Figure I.17: Représentation d'un RTG(a) et d'une pastille de Pu^{238} utilisé dans un RTG(b)[52].

La conversion de chaleur perdue en sortie de pots d'échappement est une idée intéressante dans le secteur automobile. Cette technologie est appelée la récupération de chaleur des gaz d'échappement, et elle vise à récupérer l'énergie thermique qui serait autrement dissipée dans l'atmosphère. L'idée derrière cette approche est d'utiliser la chaleur des gaz d'échappement pour produire de l'électricité afin d'alimenter d'autres systèmes de la voiture, tels que le chauffage de l'habitacle ou la recharge de la batterie, en réduisant la charge sur l'alternateur. Les avantages potentiels sont multiples, notamment une réduction de la consommation de carburant, une diminution des émissions de gaz à effet de serre et une amélioration de l'efficacité énergétique globale des véhicules [53].

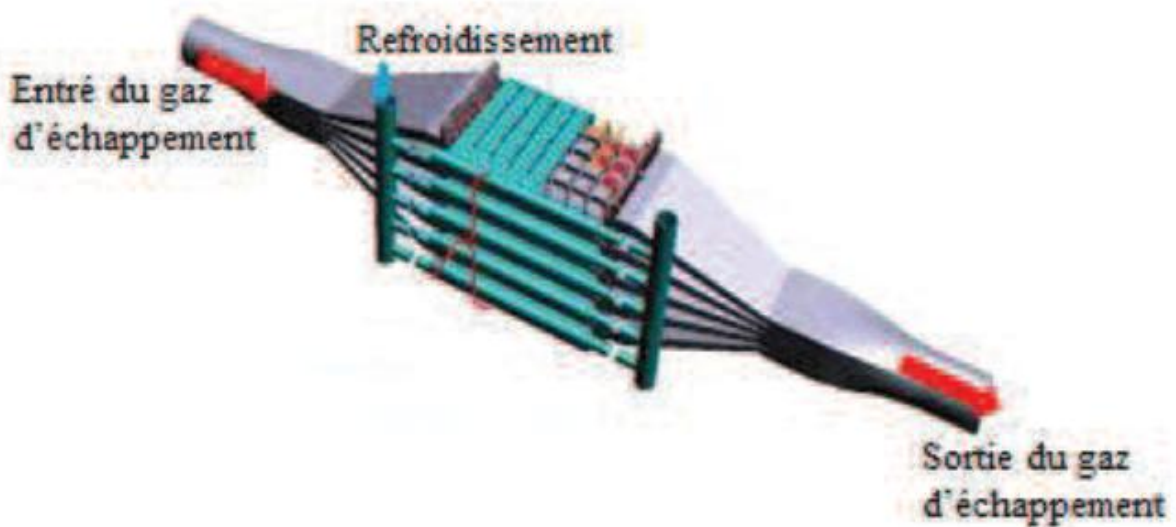


Figure I.18: Schéma d'un générateur thermoélectrique intégré au système catalytique du Véhicule[53].

Les modules thermoélectriques sont en effet de plus en plus utilisés dans les systèmes de réfrigération portables et des systèmes électroniques (diode, laser...etc.) en raison de leurs avantages spécifiques, Ils ne contiennent pas de pièces mobiles, ce qui signifie qu'il y a moins de risques de défaillance mécanique. Cela se traduit par une plus grande fiabilité à long terme, ce qui est particulièrement important pour les applications portables, où les chocs et les vibrations peuvent être fréquents.

Les modules thermoélectriques sont compacts et légers, ce qui les rend idéaux pour les applications portables. Ils peuvent être intégrés dans des dispositifs de petite taille, tels que des refroidisseurs personnels, des mini-réfrigérateurs ou des dispositifs médicaux portables[54].

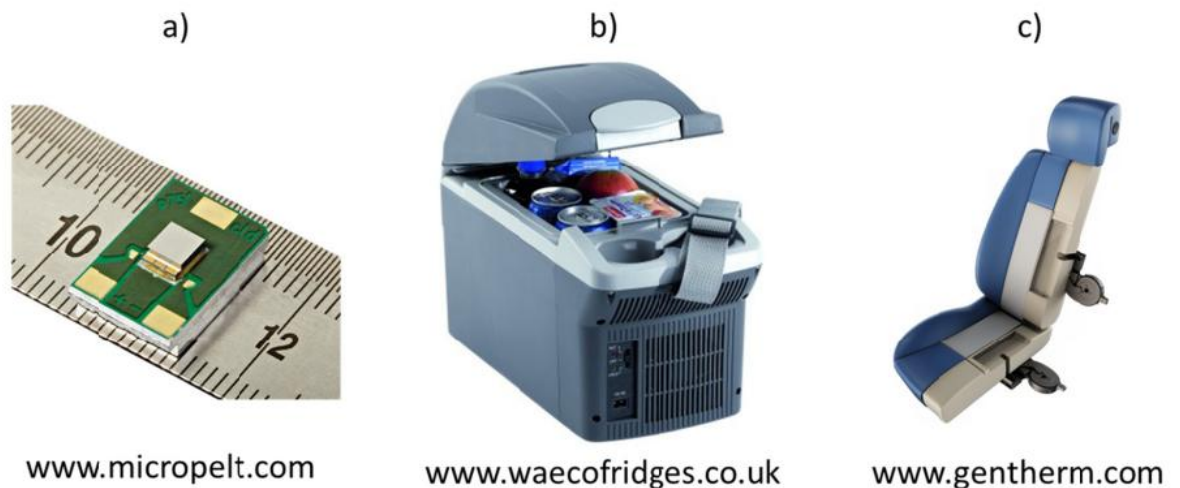


Figure I.19: Application de refroidissement à base de modules thermoélectrique (a) circuit imprimé, (b) réfrigérateur portable et (c) siège automobile [55].

Actuellement, les fabricants travaillent sur l'utilisation de l'effet Peltier pour créer des systèmes de climatisation. Dans le secteur automobile, cette technologie particulièrement fiable permettrait la création de systèmes de climatisation réversibles plus performants que ceux actuellement utilisés[56].

D'autres groupes de recherche travaillent également sur l'intégration de micro dispositifs à effet Peltier dans les fibres textiles, ou encore sur la fabrication de textiles thermoélectriques, pour produire des vêtements intelligents, capables de chauffer (ou de refroidir) la peau selon la saison[57]. D'autre part, les matériaux thermoélectriques présentent un grand intérêt pour les militaires afin d'équiper les soldats évoluant en milieu désertique ou polaire de systèmes de climatisation portables de faible masse. Ces vêtements intelligents pourraient être également être utilisés par les personnes travaillant dans des zones à haute température [58].

Comme dans les applications de refroidissement, plusieurs études s'intéressent également à la production de textiles thermoélectriques mais en thermo génération [59,60]. Dans le

secteur militaire, la possibilité d'équiper les futurs soldats de « vêtements thermoélectriques » permettrait d'alimenter tous les équipements tactiques de combat embarqués par les militaires (GPS, système de transmission d'informations, etc.). Avec l'utilisation de ces textiles, une réduction de poids est attendue (jusqu'à 30%) car ces thermos générateurs permettraient de s'affranchir de batteries généralement utilisées pour les équipements tactiques. Toutefois, les avancées scientifiques sont encore très limitées [61].

L'utilisation de thermo générateurs pour l'alimentation électrique d'appareils médicaux est une avancée importante dans le domaine des soins de santé. Ces dispositifs permettent de convertir la chaleur en électricité et de l'utiliser pour alimenter des appareils médicaux, tels que des dispositifs de surveillance et d'analyse, sans avoir besoin de changer fréquemment les batteries [62].

I.6.Conclusion

Ce chapitre peut être subdivisé principalement en trois (03) parties :

La première partie traite sur des notions essentielles portant sur les différents types d'alliages Heusler (full Heusler , half Heusler, Heusler quaternaire et double half Heusler) ainsi que les différents modes de cristallisation correspondants , la seconde partie porte sur les semi-conducteurs , notamment les définitions basiques des types de semi-conducteurs et de la différentiation des gaps (direct et indirect) et consacre une part essentielle à la thermoélectricité de par les différents effets existant dans cette branche de la physique (effet Seebeck, effet Peltier et effet Thomson) ainsi que les divers paramètres caractérisant les propriétés thermoélectriques (le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et thermique et in fine le facteur de mérite synthétisant parfaitement ces paramètres) , de même, il nous indique quelles sont les conditions idoines pour parvenir à un matériau thermoélectrique performant pour des applications optimisées dans le domaine de la

thermoélectricité. Quant à la troisième partie, on y aborde les multiples applications des matériaux Heusler tel que la spintronique (ou l'électronique de spin) étant donné le rapport liant le magnétisme incontestable des différents matériaux et l'application d'un champ magnétique externe avec l'état de spin des électrons , matérialisée en cela par différents dispositifs technologiques fort utiles (GMR,TMR, etc....) et participant ainsi à un progrès scientifique considérable , de même, est évoquée dans cette partie l'utilité des matériaux thermoélectriques performants dans les besoins quotidiens d'énergies propres et non polluantes par le biais de générateurs thermoélectriques convertissant la chaleur perdue en énergie électrique utile et propre, permettant ainsi un substantiel gain d'économies ajouté à un environnement propre et dénué d'énergies fossiles.

Bibliographie

- [1] F. Heusler , (1903)pp 5-219.
- [2] A. J. Bradley and J. W. Rodgers. Physical and Engineering Sciences, 144(852) : (March 1934)pp340-359.
- [3] Q.Gao, L.Li, G.Lei, J.Deng, X.Hu, J.Magnetism and Magnetic Materials, 379, (2015) pp. 288–293.
- [4] M. Singh, H.S. Saini, J. Thakur, A.H. Reshak, M.K. Kashyap, J. Alloys Compd, 580 (2013) pp 201-204.
- [5] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31 (1976)p1540.
- [6] H. Tuzcuoglu , Université Paris Nord-Paris XIII ,Thèse (2014).
- [7] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, (1986) pp 2442–2445.
- [8] S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, (2004)pp 2304-2308.
- [9] T. Graf, C. Felser, S. S.P. Parkin, Progress in Solid State Chemistry 39 (2011) pp1 - 50
- [10] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) p340.
- [11] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) p155.
- [12] H. ABBASSA, Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [13] H. ZENASNI, Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [14] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, (1983)pp 2024–2027.
- [15] P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - Berlin: Springer; 19 (1988) pp75-184.
- [16] R. A. de Groot and F. M. Mueller.Rev. Lett, vol. 50, no. 25, Jun. (1983) pp 2024–2027.
- [17] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, J. Less-Common Met, 116, (1986) pp 271–278.
- [18] X.Dai, G.Liu, G.H.Fecher, C.Felser, Y.Li and H.Liu, J. Appl. Phys, 105, 07E901 (13) (2009) .
- [19] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, G.J. Snyder, Joule 3 (2019) pp1–13.
- [20] Uğur G, Kushwaha A K, Güler M, Charifi Z, Uğur S, Güler E et al.2021Mater Sci Semi Proc123 105531.
- [21] A. Poty,Université Paul Verlaine de Metz,(2011).
- [22] S. M. SZE, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, (1981).

- [23] A. Saidane, éd. OPU, Alger, (1992).
- [24] M. Bilal, et al 185(5) (2014) pp 1394-1398.
- [25] K. Sugiura, and K. Koumoto. Inorganic chemistry,47 (2008) pp 8429-8436.
- [26] D. Bérardan. Thèse, Université Paris XII Val de Marne (2004).
- [27] Guillaume Savelli, thèse, Université Joseph Fourier de Grenoble (2007).
- [28] C. Kittel, Limited, 2007.
- [29] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56,R12685 (1997).
- [30] M. V. Vedernikov et E. K. Iordanishvili, Proceedings ICT98 (Cat. No.98TH8365), (1998) pp 37-42.
- [31] T. K. Reynolds, J. G. Bales, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo (2002).
- [32] C. Godart, Directeur de Recherches CNRS, CNRS-ICMPE - UMR 7182 - CMTR,(2009).
- [33] Rabina, O., Y.-M. Lin, and M.S. Applied Physics Letters 79(1)(2001) pp 81-83.
- [34] Takeuchi. Materials transactions. 50(10)(2009) pp2359-2365.
- [35] C. Uher, Materials Aspect of Thermoelectricity. CRC Press, (2016).
- [36] G. S. Nolas, J. Sharp, et J. Goldsmid. Springer Science & Business Media, (2013).
- [37] A.Jacquot, thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (2003).
- [38] T. HUMINIUC, University of York, Physics, (2017).
- [39] N. F. Mott, Prac Roy. Soc. A153 (1936)699.
- [40] A. fert et I. A. Campbelle, Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1190 .
- [41] B. Loegel , F. Gautier, J. phys. Chem. Sol.32(1971) 2723.
- [42] C. Felser, G. H. Fecher, B. Balke, Angew. Chem. 2007, 119, 680; Angew. Chem.
- [43] M. Jullière, Phys. Lett. A (1975)pp54-225.
- [44] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Yezuka, J. Appl Phys 42 L419(2003).
- [45] F. J. Albert, J. A. Katine, R. A. Burham, and D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett.77, (2000) 3809.
- [46] W.J. Gallagher and S. P. P. Parkin, IBM J, Res. & Dev. 50, (2006)pp 1-5.
- [47] A. F. Ioffe, Infosearch Limited, London, (1957).

- [48] E. Altenkirch, *Phys. Z.*, 10, (1909)pp 560-580.
- [49] E. Altenkirch, *Phys. Z.*, 12, (1911)pp 920-924.
- [50] J. Yang, T. Caillat, *J. MRS Bulletin*, 31, 3, (2006)pp 224-229.
- [51] G. L. Bennett, San Diego, California, USA, June (2006).
- [52] O'Brien, R. C., Ambrosi, R. M., Bannister, N. P., Howe, S. D. & Atkinson, H. V.J. *Nucl. Mater.* 377, (2008)pp506–521 .
- [53] J. W. Fairbanks, Paris, France, July (2008).
- [54] Claude Godart, *La revue 3EI n°52*, (mars 2008) p 3.
- [55] Cédric Bourgès. Normandie Université. Français. ffNNT : NORMC237ff ,(2017).
- [56] J.H. Yang, FR Stabler, *J. Electronic Materials*, (2009) p1245.
- [57] S. Chatterjee, ECT2008, Paris, France.
- [58] L.B. Ershova, G.G. Gromov, ECT2008, Paris, France (2008)p18.
- [59] Leonov, V. & Vullers, R. J. M. *J. Electron. Mater.* 38, (2009)pp1491–1498.
- [60] Leonov, V. *IEEE Sens. J.* 13, (2013)pp2284–2291.
- [61] Goldsmith, H. J. *Thermoelectric refrigeration* (1964).
- [62] V. Leonov, T. Torfs, R.J.M. Vullers, C. Van Hoof, (1999) p301.

Chapitre II

Méthodes de Calculs (DFT & FP-LAPW)

II. 1. Introduction

L'étude des propriétés physiques des matériaux repose sur la compréhension des interactions entre les composants fondamentaux (électrons et noyaux), ainsi que sur l'organisation spatiale des atomes. Cette compréhension permet de prédire et de manipuler les propriétés des matériaux, leurs recherches nécessitent l'utilisation de la mécanique quantique, dans le but de résoudre l'équation de Schrödinger.

La résolution de l'équation de Schrödinger permet de déterminer la distribution de probabilité des électrons autour des noyaux atomiques, formant ainsi la structure électronique du matériau. Cette structure électronique est à la base des propriétés optiques, électriques, magnétiques, mécaniques ainsi que d'autres propriétés des solides.

Effectivement, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système à N corps, où N représente le nombre d'électrons et de noyaux, est un défi majeur en physique quantique. La complexité de ce problème réside dans le fait que les électrons interagissent entre eux et avec les noyaux, créant un système hautement corrélé et difficile à modéliser de manière exacte.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une approche puissante qui a été largement adoptée pour résoudre l'équation de Schrödinger, en particulier pour les systèmes à N corps. La DFT a été formulée pour la première fois dans les années 1960 par les physiciens Walter Kohn et Pierre Hohenberg, et elle a valu à Kohn le prix Nobel de chimie en 1998 [1].

Dans ce chapitre, nous nous concentrerons sur les définitions et concepts des principales méthodes de calcul.

II. 2. Équation de Schrödinger

Lorsque l'on étudie des systèmes avec plusieurs électrons et plusieurs noyaux, comme dans les molécules ou les solides, la complexité des interactions augmente de

manière significative. La mécanique classique, qui traite les particules comme des objets ayant des trajectoires bien définies, est insuffisante pour décrire de manière précise le comportement de ces systèmes. La mécanique quantique, et plus spécifiquement l'équation de Schrödinger, offre un cadre théorique permettant de traiter ces systèmes complexes. Cette équation permet de décrire la distribution des électrons autour des noyaux dans un système moléculaire ou cristallin. L'équation de Schrödinger en régime permanent (indépendant du temps) s'écrit sous la forme suivante :

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

Avec :

- E : L'énergie totale du système.
- Ψ : La fonction d'onde (fonction propre).
- \hat{H} : Représente l'opérateur hamiltonien total à plusieurs corps.

Pour un système isolé l'opérateur hamiltonien contient tous les termes d'énergie cinétique et potentielle possibles et s'écrit comme suit :

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

Avec :

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

\hat{T}_e : est l'énergie cinétique des électrons.

\hat{V}_{n-e} : est l'énergie d'interaction entre noyaux et électrons.

\hat{V}_{e-e} : est l'énergie d'interaction des électrons.

\hat{V}_{n-n} : est l'énergie d'interaction des noyaux.

$$\text{On a : } \hat{H} = \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{\vec{r}_j}^2}{m_i} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum \frac{e^2 z_i z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-3})$$

Où :

R_i, m_i : La position et la masse du noyau.

R_i, R_j : Représentent les positions des noyaux $(i), (j)$.

r_i, r_j : Définissent les électrons $(i), (j)$.

z_i, z_j : sont les nombres atomiques des noyaux $(i), (j)$.

r_i, m_e : La position et la masse de l'électron.

Il n'existe pas de solutions précises et définies à l'équation de Schrödinger pour les atomes à plusieurs électrons ou les systèmes à plusieurs corps. Par conséquent, nous utilisons trois approximations pour trouver des solutions à l'équation de Schrödinger pour les systèmes de particules en interaction [1,2].

II.2.1. Approximation de Born-Oppenheimer

D'après Born et Oppenheimer (1927) [2], dans un système atomique, on considère les noyaux atomiques comme étant beaucoup plus massifs que les électrons [3], nous pouvons donc ignorer leur mouvement par rapport aux électrons. Pour la même raison, on néglige l'énergie cinétique du noyau ($T_{nn}=0$) et l'énergie potentielle nucléaire V_{nn} devient une constante ($V_{nn}=\text{constante}$) que l'on peut choisir comme nouvelle source d'énergie. La nouvelle équation ainsi obtenue ne retient que les termes électroniques, tel que [4] :

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{II-4})$$

II.2.2. Approximations Hartree et Hartree-Fock

Dans l'approximation Hartree [5,6], on suppose que chaque électron dans un système interagit uniquement avec le potentiel moyen créé par tous les autres électrons. Cela simplifie le problème en permettant de traiter chaque électron comme s'il était soumis à un potentiel moyen. L'approximation consiste à trouver la fonction H propre sous la forme approchée :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \Psi_3(r_3) \dots \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-5})$$

Cependant, l'approximation Hartree présente des limitations importantes. Elle ne tient pas compte des interactions électron-électron, conduisant à une surestimation de la répulsion coulombienne totale entre les électrons (Ve-e). De plus, elle ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons dans un système quantique ne peuvent occuper le même état quantique.

Le principe d'exclusion de Pauli a été proposé par Fock[7]. La fonction d'onde électronique est représentée par un déterminant de Slater, composé d'un spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde.

$$\Psi^{HF}(x_1, \dots, x_2) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(r_1) & \cdots & \varphi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(r_N) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II-6})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

L'approximation Hartree-Fock est une méthode qui permet de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système d'électrons en considérant une fonction d'onde antisymétrique. Cependant, cela implique une résolution pour chaque électron individuel, rendant le calcul complexe et coûteux en termes de ressources computationnelles.

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente une approche alternative puissante pour résoudre l'équation de Schrödinger dans des systèmes électroniques. Au lieu de travailler avec la fonction d'onde (Ψ), la DFT utilise la densité électronique comme variable fondamentale [8].

II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie fonctionnelle de la densité (**Density Functional Theory** ou DFT) [9,10] est une méthode puissante utilisée pour étudier les propriétés électroniques des systèmes atomiques et moléculaires. La DFT vise à remplacer la fonction d'onde multiélectronique par une quantité plus pratique appelée densité électronique [11]. Cette approche simplifie les calculs tout en maintenant une précision suffisante. La DFT a démontré son efficacité dans de

nombreux cas, offrant des résultats comparables à ceux obtenus par des méthodes plus complexes, et elle est largement utilisée en raison de sa praticité.

Les origines de la DFT remontent aux travaux de Thomas et Fermi en 1927. Ils ont été les premiers à intégrer la densité électronique dans leurs calculs [12, 13]. Cependant, la DFT, telle que nous la connaissons aujourd'hui a été réintroduite en 1964 par Hohenberg et Kohn [4], ainsi que Kohn et Sham [14].

II.3.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) repose sur les deux théorèmes fondamentaux formulés par Hohenberg et Kohn en 1964[15] :

- ✓ Le premier théorème de Hohenberg-Kohn énonce que l'énergie de l'état fondamental d'un système électronique est une fonctionnelle unique de la densité électronique et du potentiel externe effectif, cela peut être exprimé comme suit [16] :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-7})$$

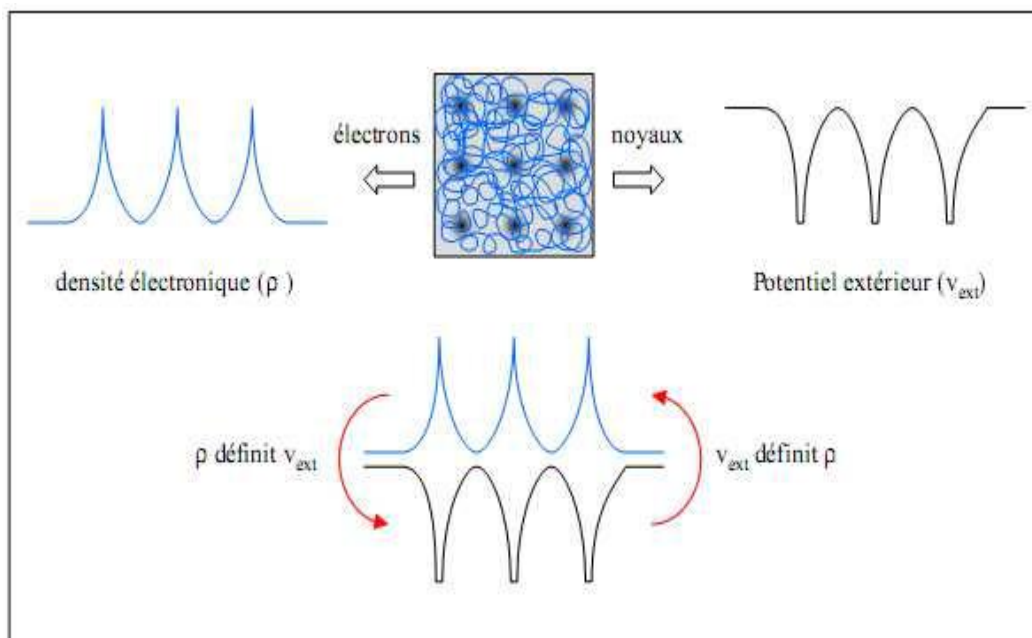


Figure II.1: Premier théorème de Kohn et Hohenberg[17].

- ✓ Le second théorème de Hohenberg-Kohn, également connu sous le nom de théorème d'existence, stipule que, pour un nombre fixe d'électrons et un potentiel externe

donné, l'énergie totale du système atteint son minimum lorsque la densité électronique correspond à la densité exacte de l'état fondamental du système, cela peut être formulé comme [18] :

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{II-8})$$

ρ_0 : la densité de l'état fondamental

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

$$E[\rho] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II-9})$$

$$= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (\text{II-10})$$

$$= F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) \hat{V}_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-11})$$

F_{HK} est la fonctionnelle de Hohenberg et Khon.

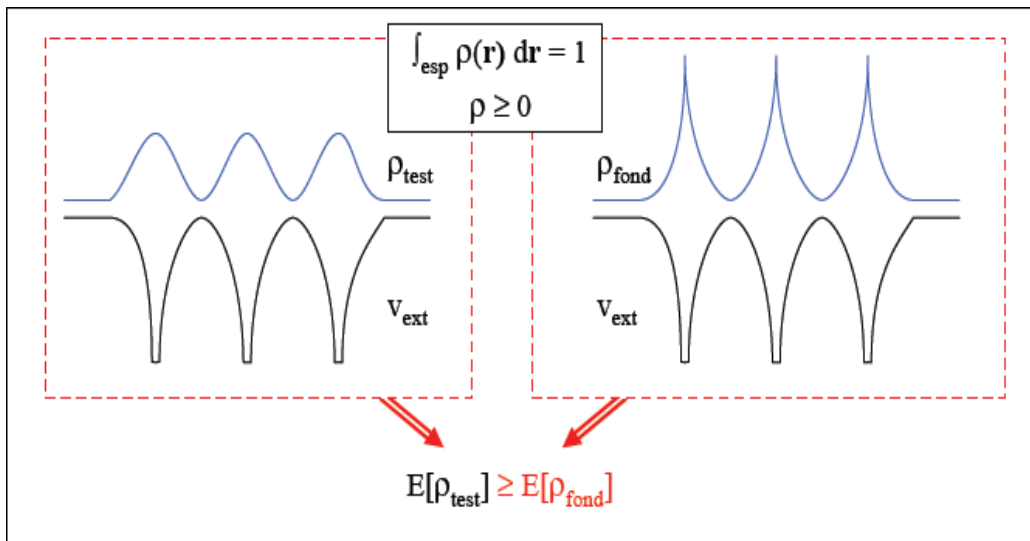


Figure II.2 : Second théorème de Kohn et Hohenberg [17]

II.3.2 Les équations de Kohn et Sham :

Les équations de Kohn et Sham, développées par Walter Kohn et Lu Sham en 1965[19], constituent un élément central de la DFT. L'idée principale derrière les équations de Kohn et Sham est de traiter le système d'électrons en interaction d'une manière plus gérable en le remplaçant par un système fictif non interactif d'électrons indépendants. Ces électrons fictifs se déplacent dans un potentiel effectif, de sorte que leur densité électronique

correspond à celle du système réel. Cela permet de simplifier les calculs tout en conservant les propriétés fondamentales du système. Les équations de Kohn et Sham peuvent être formulées comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II-12})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{XC} \quad (\text{II-13})$$

La fonctionnelle dérivée donne le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-14})$$

La densité est calculée en additionnant la somme des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-15})$$

Le terme d'échange-corrélation est complexe et difficile à traiter de manière exacte. C'est pourquoi des approximations sont nécessaires pour rendre les calculs réalisables numériquement. Les approximations courantes, telles que la LDA (approximation de la densité locale) et la GGA (approximation du gradient généralisé) sont les plus utilisées dans cet objectif [20].

II.4. Approximations utilisées en DFT

Il existe plusieurs approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

II.4.1. L'approximation de la densité locale (LDA) :

Dans le cadre de l'approximation de la densité locale (LDA)[21-23] en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'idée centrale est d'assimiler la densité électronique d'un

système hétérogène à celle d'un gaz homogène localement. Cela signifie que, à un niveau local, on considère que la densité électronique fluctue lentement, et l'énergie d'échange et de corrélation est supposée dépendre uniquement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ en un point spécifique \vec{r} . Cette approximation s'exprime souvent comme une intégrale sur tout l'espace de cette énergie par particule homogène :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3 r \quad (\text{II-16})$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

À partir de $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, on peut obtenir le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}^{LDA}(\vec{r})$ d'une façon vari actionnelle selon l'équation :

$$V_{XC}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta \left(\rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \right)}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-17})$$

Lorsque l'on considère des systèmes magnétiques, la DFT doit être étendue pour prendre en compte le spin électronique, qui est un degré de liberté supplémentaire associé au fait que les électrons sont des particules de spin. Cela conduit à l'introduction de l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : Local Spin Density Approximation). L'expression générale de l'énergie d'échange et corrélation dans le contexte de la LSDA peut être formulée comme suit [24,25] :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 r \quad (\text{II-18})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation, V_{XC} se présente sous la forme :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc} \left[\rho(\vec{r}) \right]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-19})$$

II.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approximation LDA néglige les variations locales de densité électronique lors de la prise en compte de l'échange-corrélation, se concentrant uniquement sur la densité moyenne. Cependant, pour améliorer cette approximation, des fonctionnelles plus sophistiquées ont été développées, notamment les approximations du gradient généralisé (GGA). Les approximations GGA tentent de prendre en compte la non-homogénéité de la densité électronique en introduisant le terme de gradient. Cela permet de représenter plus précisément l'hétérogénéité de la distribution de la densité électronique autour d'un point donné, ces fonctionnelles plus sophistiquées améliorent généralement la précision des calculs par rapport à la simple LDA. On peut écrire l'énergie de manière générale :

$$E_{xc}^{GGA} \left[\rho(\vec{r}) \right] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc} \left[\rho(\vec{r}), \left| \nabla \rho(\vec{r}) \right| \right] d^3 \vec{r} \quad (\text{II-20})$$

La forme de GGA la plus souvent utilisée est probablement celle proposée par Perdew, Burke, et Ernzerhof (PBE) en 1996[26,27].

II.4.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié MBJ :

En règle générale, les approximations LDA et GGA sous-estiment la valeur de l'énergie de gap par rapport à celle mesurée expérimentalement. Il est possible que cette sous-estimation atteigne jusqu'à 50%. Dans le but d'améliorer les écarts énergétiques, les rendant compatibles avec ceux de l'expérience [28], des approches sont proposées parmi celles-ci, une nouvelle version du potentiel d'échange, définie pour la première fois par Becke et Johnson [29], ont été publiées par Tran et Blaha[30] sous la forme :

$$V_{x,\sigma}^{mbj} = cV_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (\text{II-21})$$

Avec :

- L'indice σ est étant la notion de spin.
- $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-22})$$

- $t(\vec{r})$: est la densité de l'énergie cinétique.

$$t(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r})^* \nabla \psi_{i,\sigma}(\vec{r}) \quad (\text{II-23})$$

- $V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r})$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [27].

$$V_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} (1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}) \quad (\text{II.24})$$

II.4.4. L'approximation GGA+U :

Le terme U, également connu sous le nom de terme de Hubbard, est introduit comme une correction dans la DFT pour mieux prendre en compte les interactions de la corrélation électronique forte, en particulier dans les orbitales d (ou f). Il représente l'énergie requise pour déplacer un électron d'un site atomique à un autre en raison des interactions de Coulomb électron-électron fortes. En combinant la GGA avec le terme U, on obtient l'approche GGA+U. Cette méthode a été largement appliquée pour étudier les propriétés électroniques de matériaux tels que les oxydes de transition, les matériaux magnétiques et d'autres systèmes où les effets de corrélation électronique sont significatifs. Elle permet d'obtenir des résultats plus précis pour ces types de matériaux par rapport à la DFT standard [31].

II.4.5. Traitement des effets de couplage spin-orbite (SOC) :

Le terme "spin-orbite" et la matrice associée sont des concepts essentiels pour comprendre et calculer les propriétés électroniques des matériaux, en particulier ceux contenant des éléments lourds ou des substances magnétiques. Les calculs de la matrice de

spin-orbite sont réalisés à l'aide de méthodes théoriques avancées pour obtenir une description précise du comportement des électrons dans ces matériaux.

II.4.6. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il est nécessaire de choisir une base pour les fonctions d'ondes qui peuvent être considérées comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de **Kohn-Sham (KS)** qui peuvent être écrites de cette façon :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Où :

$\varphi_j(\vec{r})$: représente les fonctions de base.

C_{ij} : sont les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham consiste à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui doivent minimiser l'énergie totale. Les calculs peuvent être simplifiés en utilisant la résolution des équations de KS en fonction des points de haute symétrie de la première zone de Brillouin. On effectue cette résolution de façon répétitive en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, tel qu'illustré par l'organigramme de la Figure II.3. Pour obtenir l'équation séculaire, il convient de commencer par l'implantation de la densité de charge initiale.

$$(H - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{II.26})$$

Avec :

H : qui indique la matrice hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

La densité de charge totale est utilisée pour calculer la nouvelle densité de charge ρ_{out} , qui est basée sur les vecteurs propres de cette équation précédente. Si les calculs ne correspondent pas, on combine les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.27})$$

i : représente la $i^{\text{ème}}$ itération .

α : un paramètre de mixage.

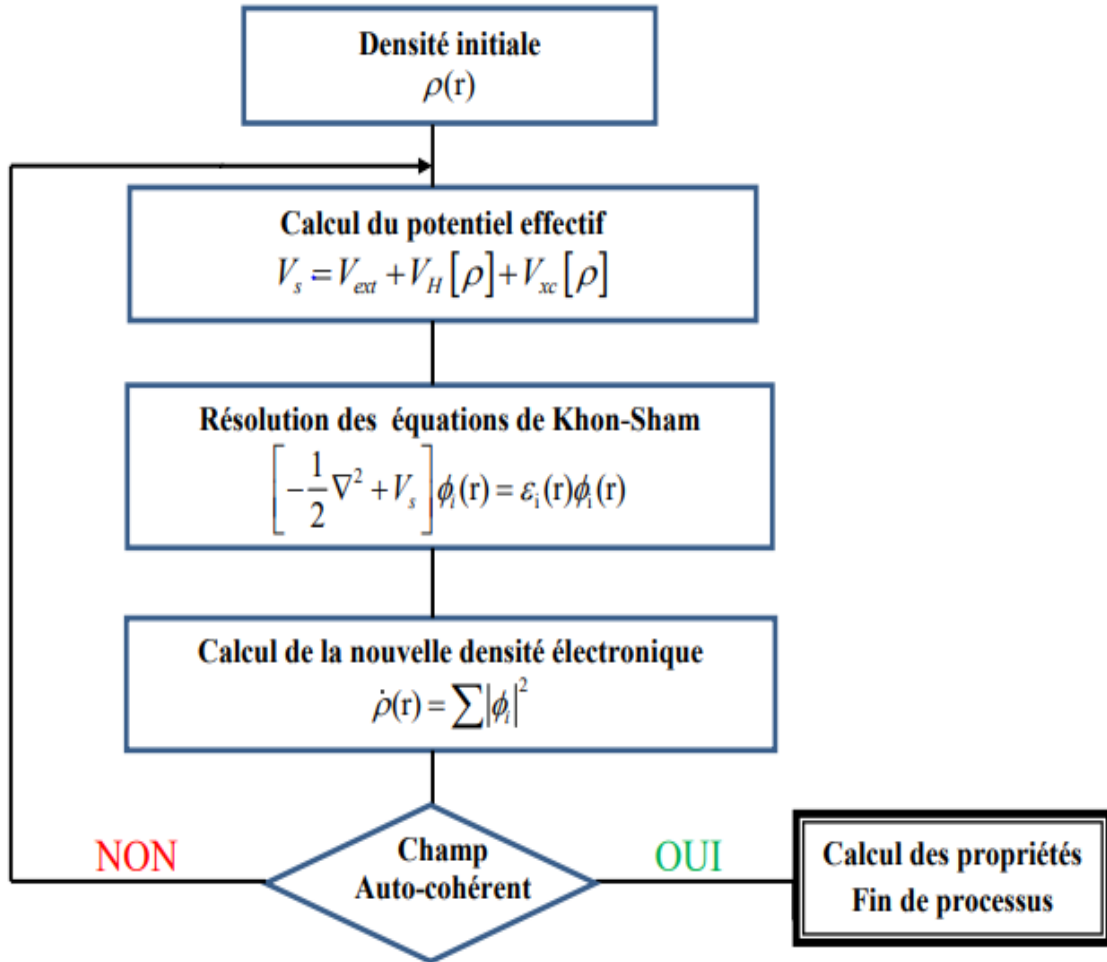


Figure II.3: Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [31].

II.4.7. La résolution de l'équation de Poisson

Les équations de Khon et Sham contiennent le terme d'échange et de corrélation, ainsi que le terme coulombien $V_C(r)$. Ce dernier résulte de la combinaison du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire. On rencontre l'expression suivante [32] :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.28})$$

II.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW))

Andersen [33] a mis au point la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), qui se base sur la méthode dite des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Wave). Dans cette méthode, l'espace de la matière est partagé en deux régions : Une sphère proche du noyau des atomes est appelée sphère MT, tandis que la région entre ces sphères est appelée interstitielle (**Figure II.4**), décrite par les ondes planes, tel que [34,35] :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Avec :

φ : la fonction d'onde.

Ω : le volume de la maille unitaire.

u_l : la solution radiale de l'équation de Schrödinger.

C_G Et A_{lm} sont les coefficients d'expansion.

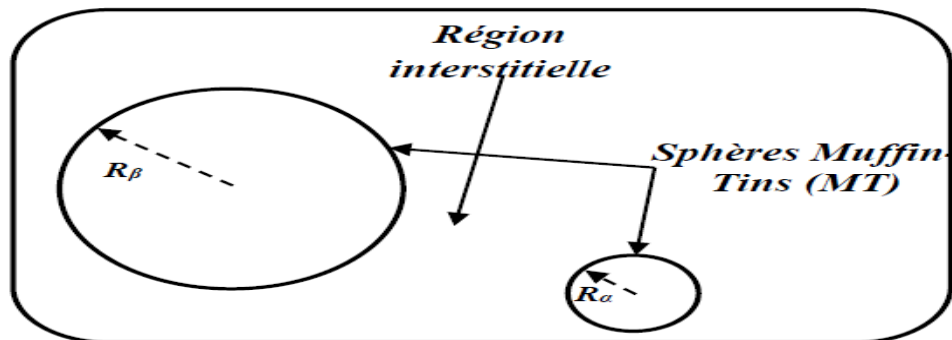


Figure II.4: Une région interstitielle et des sphères Muffin-Tin α et β de rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement.

Afin de garantir la continuité aux frontières des sphères, il convient de définir ces dernières en termes d'expansion des harmoniques sphériques des ondes planes. Après avoir effectué quelques calculs, on parvient à la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_1)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_1) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II.30})$$

Où :

R : est le rayon de la sphère.

A_{lm} : sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et par les paramètres de l'énergie E_l : Ces trois paramètres sont vibrationnels dans la première méthode (APW) et à l'intérieur des sphères, les solutions pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des fonctions de base atomiques, en combinaison linéaire par des fonctions radiales $u_l(r) Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$. La fonction d'onde s'écrit comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

B_{lm} : représente les coefficients de la dérivée par rapport à l'énergie.

Donc la méthode LAPW consiste à déterminer des fonctions radiales et leurs dérivées, ainsi que la détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} qui combinent les conditions aux limites.

Le potentiel et la densité de charge 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, cela explique l'originalité du nom potentiel total « Full-Potential ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui peut se développer sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \\ \sum_K V_K(r) e^{iKr} & r > R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

FP-LAPW est une méthode présentant le double avantage de fournir une description complète des potentiels électriques et des électrons. Cela devient la méthode de choix une fois que la propriété cible implique des électrons du noyau et que la précision énergétique doit être respectée.

II.6. Code de calcul WIEN2K

Le code WIEN2k est un ensemble de programmes informatiques coordonnés par un script C-SHEL, Le code a été développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz à l'Institut de Chimie des matériaux de l'université technique de Vienne, en Autriche (1990) [36], il est principalement écrit en langage Fortran, qui est un langage de programmation couramment utilisé dans le domaine de la modélisation scientifique et de la simulation. La création du fichier "case.Struct" est une étape cruciale, car il contient toutes les informations nécessaires sur la structure cristalline du matériau.

Le code WIEN2k est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise la méthode FPLAPW, il est conçu pour effectuer des calculs auto-cohérents, en résolvant l'équation de Kohn-Sham pour déterminer la structure électronique des matériaux [37]. Il est fréquent que des calculs auto-cohérents impliquent plusieurs étapes :

II.6.1. Initialisation

Elle comprend la construction de la configuration spatiale (géométrie) telle que les opérations de symétrie, la densité de départ, le nombre de points particuliers nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont réalisées en exécutant une série de procédures auxiliaires, telles que :

NN : Un sous-programme qui vérifie la distance entre les voisins les plus proches et les positions équivalentes (les sphères ne se chevauchent pas) et détermine le rayon atomique des sphères.

LSTART : Il permet de générer des densités atomiques et définit également la manière dont les différentes orbitales atomiques sont traitées dans les calculs de structures de bandes d'énergie.

SYMÉTRIE : Il vous permet de générer des opérations de symétrie de groupes spatiaux et de déterminer des groupes de points pour des sites atomiques individuels.

KGEM : Il génère le nombre de k points dans la première zone Brillouin.

DSART : Il génère une densité électronique de départ (initiale) pour initier un cycle auto-cohérent (cycle SCF), où cette densité résulte de la superposition de densités atomiques déjà générées dans LSTART.

II.6.2. Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent)

Dans cette étape, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées sur la base des critères de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous-programmes utilisés sont :

LAPW0 : Il génère le potentiel de Poisson utilisé pour calculer la densité électronique.

LAPW1 : Il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcule la densité électronique de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

LCORE : calcule les états et les densités électroniques de base.

Mixer : Il combine les densités d'entrée et de sortie (initiation, valence et noyau).

II.6.3. Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental sont alors déterminées [38].

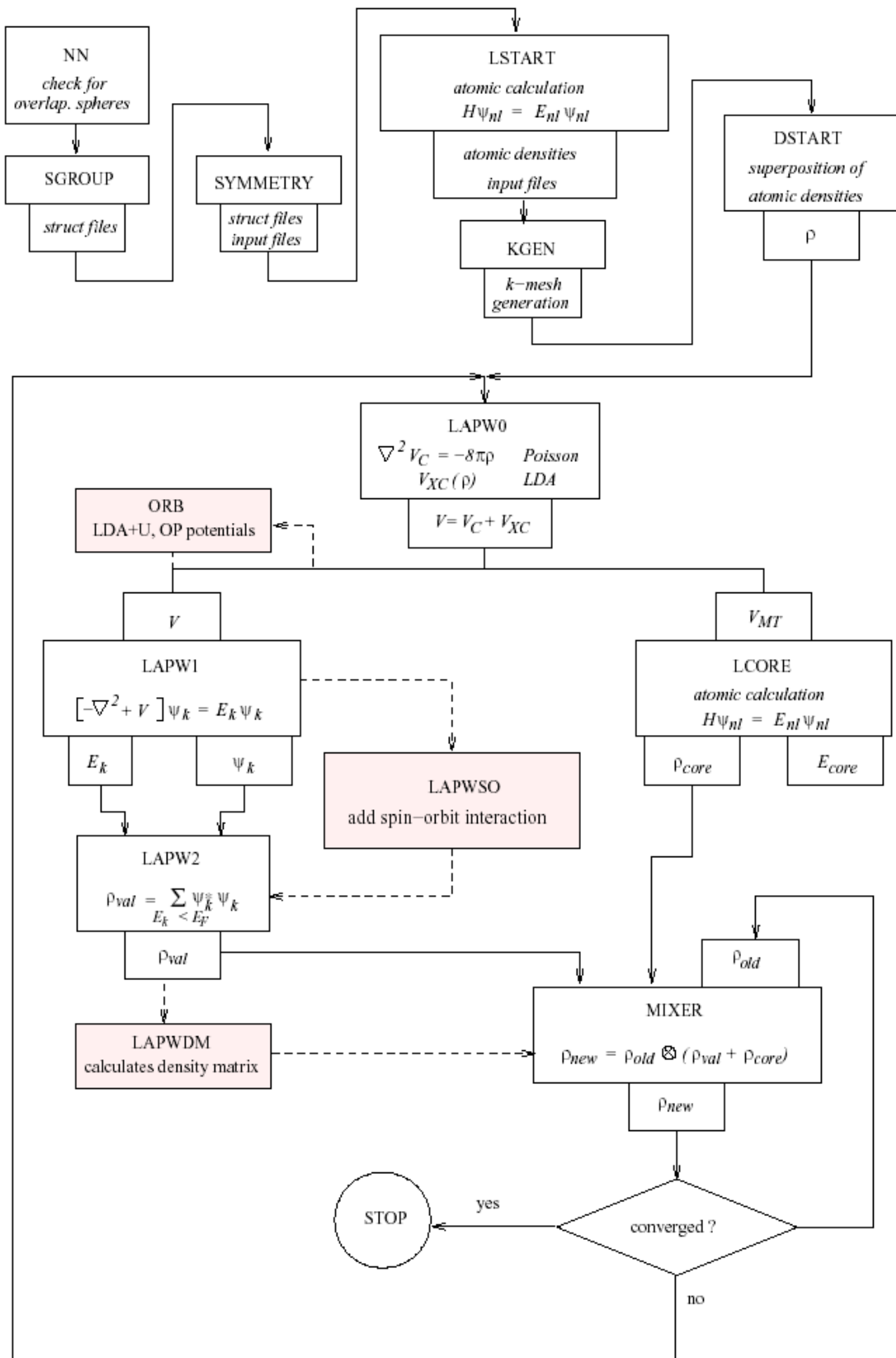


Figure II.5: Organigramme des Programmes dans le code WIEN2k.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que pour résoudre le problème de N électrons dans l'équation de Schrödinger, nous pouvons utiliser deux types d'approches :

- ✓ La première est la méthode Hartree-Fock.
- ✓ La seconde est la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT développée par Hohenberg et Khon avec l'équation K-S.

Cette dernière méthode est très puissante, elle peut donner une autre reformulation au problème à plusieurs corps basés sur la densité électronique et le seul problème c'est le potentiel d'échange et de corrélation qui a besoin d'une approche pour le définir. Il résidait deux choix pour traiter ce potentiel, le premier est l'approximation de densité locale LDA et le second est l'approximation généralisée du gradient GGA. Ensuite, nous avons défini la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) à potentiel total. En dernière analyse, nous avons brièvement décrit le code de calcul WIEN2k avec le fonctionnement de ses sous-programmes.

II.8. Bibliographie

- [1] E. Schrodinger, Ann. Phys. (1926) pp79,361.
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, (1927) pp87, 457.
- [3] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, (1999) pp 1253-1266.
- [4] J. L. Rivail, CNRS Edition (1999).
- [5] M.J.S. Dewar, McGraw-Hill Ed, (1969).
- [6] R.G.Par, W. A. Benjamin Ed,165 (1964).
- [7] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930)pp 62, 795.
- [8] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930)p 376.
- [9] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev, 136, (1964) pp. 864-871.
- [10] R.M.Dreizler, E. K. U. Gross, 1990. (1990) pp. 1-304.
- [11] D.R.Hartree, Proc. Cambridge Philos.Soc, 24, (1928) pp. 89-110.
- [12] L.H. Thomas. Proc. Camb. Phil. Soc., 23, (1927)p 542.
- [13] E. Fermi. Rend. Accad. Lincei, 6, (1927)p 602.
- [14] W. Kohn, L. J. Sham, PhyRev. A 140, (1965) p1133.
- [15] A. Hamza, Mostaganem, 09/06/2015.
- [16] B. FADILA, Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès ,2015.
- [17] X. roquefete, 2/10/2001 a l'institut de des matériaux jean rouxel-nantes
- [18] Harrison, N. 187:(2003)pp 45-70.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965)p 1133.
- [20] B. Aicha. UNIVERSITE D'ORAN. THÈSE 2014.
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev. (1951) pp81- 385.
- [22] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics (1984) pp38- 135.
- [23] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics.
- [24] D.Langreth and J.Perdew, Phys. Rev, B21, (1980) pp. 6459-6593.
- [25] J.A.White and D.M.Bird, Phys.Rev, B50, pp. (1994) pp. 4954-4957.
- [26] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. condens-Matter. 10 (1995)p 7995.
- [27] J. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev. B 45 (1992) p13244.
- [28] J.C. Slater, Phys. Rev, (1951)81,385.
- [29] A. D., and Johnson, E. R., Chem. Phys., 124, (2006)221101.
- [30] T. and Blaha, P., PRL, 102, (2009) 226401.
- [31] A.I.Liechtenstein, V.I.Anisimov and J.Zaane, Phys.Rev.B, 52,R5467(1995).
- [32] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev B 24, (1981) p864.

- [33] K.Endo, K.Yamamoto, and K. Deguchi, J. Phys. Chem. Solids, 54, (1993) pp 357-364.
- [34] S.Blugel and G.Bihlmayer , (Germany), (2006)pp 1-45.
- [35] D.R.Hamann, Phys. Rev. Lett, 212, (1979)pp 662-665.
- [36] P.Blaha, K.Schwarz and R.Augustyn, Vienna(1993) .
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013) p6.
- [38] M.Mohamed, Université de Mostaganem, thèse de doctorat, 2019.

Chapitre III

Résultats & discussions

III. 1. Partie 1 : Étude des propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb

III. 1. 1. Introduction

La communauté scientifique se concentre désormais sur la recherche de nouveaux matériaux, tels que les alliages Heusler [1-3] qui font l'objet de recherches théoriques et expérimentales intenses [4-6], en raison de leurs caractéristiques extraordinaires, notamment les transitions de phase, la magnétorésistance, la demi-métallicité, l'effet de mémoire de forme [7-10], la thermoélectricité...etc.

Ces derniers temps, les chercheurs du monde se sont beaucoup intéressés aux matériaux thermoélectriques et à leurs grandes potentialités qui sont très sensibles à la composition chimique du matériau. La conductivité thermique du réseau, qui est liée au nombre d'atomes dans la cellule unitaire, est un exemple de la manière dont les propriétés physiques des matériaux peuvent changer considérablement les valeurs de cette conductivité thermique lorsque le volume de la cellule primitive est doublé, triplé ou même quadruplé [11, 12]. Sur la base du site de substitution dans la phase XYZ, une nouvelle classe de matériaux Heusler est apparue, en l'occurrence les composés de double demi-Heusler (DHH), et qui sont classés en trois groupes distincts, suivant les formules stœchiométriques suivantes : $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ et $X_2Y_2Z'Z''$. Ces matériaux sont caractérisés par une diffusion moindre des désordres, ce qui limite le transport de chaleur dominé par des modes de phonon à basse fréquence, aboutissant à des vitesses de groupe plus faibles. Comme exemple de ces matériaux, le composé $Ti_2FeNiSb_2$, qui est une combinaison à double demi-Heusler qui a été récemment synthétisé ; de par les études effectuées, on a découvert qu'il présentait une

conductivité thermique du réseau nettement inférieure à celle du composé demi Heusler TiCoSb[13].

Les doubles demi-Heusler qui ont fait l'objet de nombreuses recherches intéressées, présentent une conductivité thermique du réseau plus faible comparativement aux autres matériaux et donc un facteur de mérite (ZT) thermoélectrique élevé, approprié pour des applications thermoélectriques, peuvent être considérés comme une nouvelle classe de semi-conducteurs performants sur le plan optoélectronique et thermoélectrique, de plus, leurs bandes interdites peuvent être modifiées et par conséquent, une modification idoine de leur différentes caractéristiques, en changeant l'emplacement des atomes ainsi que la composition chimique dans une large gamme, ce qui les rend idéaux pour des applications spécifiques tel que les applications optoélectroniques [14] et les applications de cellules solaires [15].

Dans ce chapitre, les calculs sont de premier principe, dits : Ab-initio, l'objectif de ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, et par-delà de ces calculs, de faire une comparaison avec les autres résultats disponibles. Les calculs sont basés sur la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW)[16-18] dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), implémentée dans le code de calcul WIEN2k [19] pour réaliser des simulations numériques prédictives pour le calcul de la structure électronique des matériaux et de leur différentes propriétés y afférentes, ces études étant nécessaires et sollicitées par des laboratoires d'expérimentation et de conception de matériaux pour être comparables aux travaux expérimentaux. Nous avons traité le terme d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation développée par Becke et Johnson (mBJmodified Becke-Jonson) modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ) [20-22].

III. 1. 2.Méthodes et détails de calcul

Dans ce travail, les calculs des propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb ont été effectués dans le cadre de la DFT, à l'aide de la méthode FP-LAPW [23] qui est intégrée dans le code WIEN2K [24]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrée par Perdew, Burke et Ernzerhof (1996) [25] ainsi que l'approximation développée par Becke et Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mbj) [26].

Dans la méthode (FP-LAPW), la maille élémentaire est divisée en deux régions :

Les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (Muffin-tin sphères) de rayon R_{MT} (région I) et la région interstitielle (région II).

L'étape préliminaire dans les calculs est la détermination des paramètres suivants selon ces valeurs:

- ✓ $R_{MT} \times K_{max} = 9$.
- ✓ $G_{max} = 14$.
- ✓ $l_{max} = 10$.
- ✓ K-points = 900.
- Le paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max}$, détermine la taille de la base dans la région interstitielle ; R_{MT} étant le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- G_{max} est définie comme la densité de charge étendue de Fourier.
- l_{max} est l'expansion des fonctions d'onde.
- Le nombre de points k est le plus petit nombre pour atteindre la convergence [27,28]

Les valeurs des rayons R_{MT} sont choisies d'une façon appropriée pour éviter le chevauchement des sphères muffin-tin et pour garantir l'intégration de la plupart des électrons

de cœur dans la sphère muffin-tin [29]. Le tableau III. 1.1 présente les rayons R_{MT} et les états de valence des atomes des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb .

Le modèle quasi-harmonique de Debye intégré au logiciel de calcul Gibbs [30] a été utilisé pour étudier les propriétés thermodynamiques telles que la capacité calorifique à volume constant (C_V), la capacité calorifique à pression constante (C_p), la température de Debye (θ_D), le paramètre d'expansion thermique (α) et l'entropie (S) en fonction de la température à différentes pressions appliquées. L'étude des caractéristiques thermoélectriques, telles que le coefficient Seebeck (S), le facteur de mérite (ZT), la conductivité électronique thermique par temps de relaxation (k_e/τ) et la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), ont été réalisées à l'aide de la théorie de Boltzmann [31,32] intégrée dans le code BoltzTraP.

Tableau III. 1.1: Les états de valences et les R_{MT} des atomes des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb .

Atome	Configuration électronique des états de valence	R_{MT} (u.a)
Ti	[Ar] $4s^2 3d^2$	2.06
Fe	[Ar] $4s^2 3d^6$	2.33
Ni	[Ar] $4s^2 3d^8$	2.17
Sb	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	2.27
In	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	2.32

III. 1. 3 La structure cristalline :

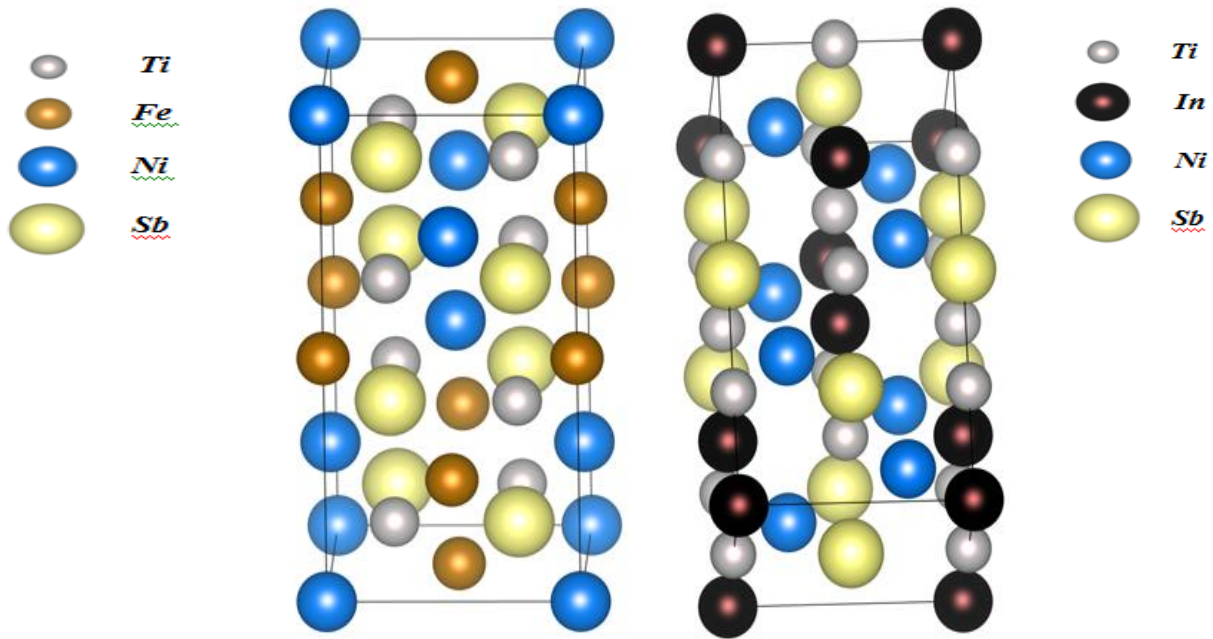


Figure III.1.1 : Structures cristallines des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb

Les matériaux DHH ont une cellule unitaire tétragonale centrée sur le corps et une structure cristalline tétragonale avec un groupe spatial I 42d (n° 122), peut cristalliser en ces deux systèmes en combinant deux structures de demi-Heusler ayant une préparation spécifique. Les structures cristallines des matériaux $Ti_2FeNiSb_2$ et de Ti_2Ni_2InSb sont illustrées dans la **Figure III.1.1** Cette étude a utilisé l'approximation GGA-PBE implémentée dans le package WIEN2k [33] pour calculer la structure relaxée globale des composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb . Les résultats de cette étude sont classés et énumérés dans le **Tableau III. 1.2**

Tableau III.1. 2: En utilisant l'approximation GGA-PBE, les coordonnées relaxées totales de $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb

Matériau	Atome	X	Y	Z
$Ti_2FeNiSb_2$	Ti	0.76	0.75	0.62
	Fe	0	0	0.5
	Ni	0	0	0
	Sb	0.25	0.75	0.62
Ti_2Ni_2InSb	Ti	0	0.5	0.50
	Ni	0.76	0.25	0.62
	In	0	0.5	0.25
	Sb	0	0	0.5

III. 1. 4 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales du matériau étudié est cruciale pour déterminer les paramètres structuraux du matériau à l'équilibre et prédire la phase la plus stable d'un matériau à partir de sa valeur énergétique minimale. La détermination de ces paramètres permet d'accéder ultérieurement à d'autres propriétés (électroniques, optiques...etc.).

Rappelons que nos calculs ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW et selon l'approximation GGA-PBE. Les propriétés structurales des matériaux $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb ont été déterminées en ajustant la courbe énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Murnaghan [34] :

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

Et où :

E_0 , B , B' et V_0 sont respectivement l'énergie totale, le module de compression, la dérivée du module de compression par rapport à la pression et le volume de la cellule à l'équilibre.

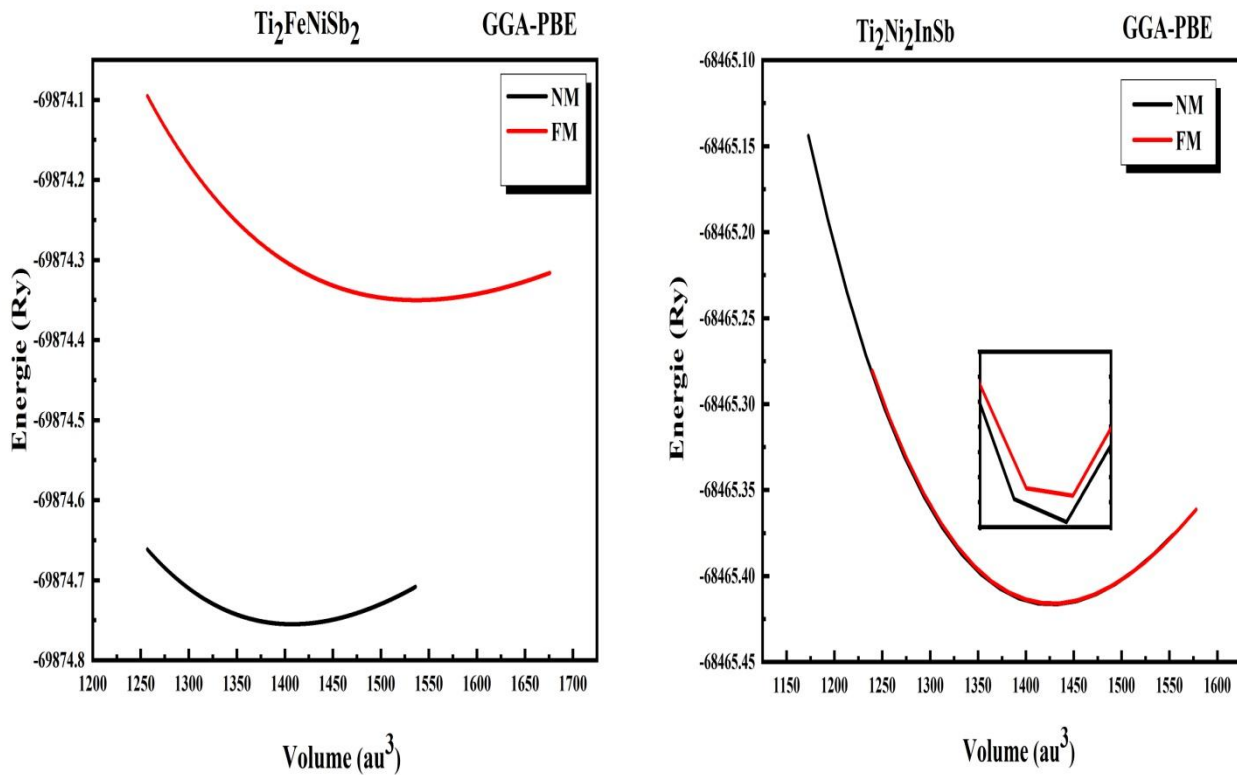


Figure III.1.2 : L'énergie totale (Ry) en fonction du volume pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

La **Figure III.1.2** présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases : non magnétique et ferromagnétique de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. Nous constatons que l'énergie dans la phase non magnétique est relativement moindre, comparée à celle de la phase ferromagnétique, ce qui veut dire que ces composés sont plus stables dans la phase non magnétique, ce qui est en bon accord avec les travaux de G. Ugur et al [33-38]. Le **Tableau III.1. 3** présente les résultats du calcul des paramètres de réseau a (Å), c , c/a , B (GPa), B' , ainsi que l'énergie minimale E_0 (Ry) de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ dans la phase non magnétique (NM). Il est intéressant de noter que nos calculs sont en bon accord avec ceux prédits par G. Ugur et al [33].

Tableau III.1. 3 : Valeurs des paramètres de réseau à l'état non magnétique (NM) : a (Å), c, c/a, le module de compression B (GPa), sa dérivée de pression B' et l'énergie E₀ (Ry) de Ti₂FeNiSb₂ et Ti₂Ni₂InSb à l'aide de l'approximation GGA-PBE

	Method	a=b (Å)	c (Å)	c/a	B(GPa)	B'	E ₀ (Ry)	E _{form} (Ry)
Ti ₂ FeNiSb ₂ (Ce travail)	GGA(PBE)	5,9179	11,8179	1,99695	137,8819	4,5866	-69874,75	-0.391
(VASP) [33]	GGA(PBE)	5.92198	11.81623	1.995	-	-	-	-
(CASTEP) [33]	GGA(PBE)	5.90835	11.78595	-	-	-	-	-
Ti ₂ Ni ₂ InSb (Ce travail)	GGA(PBE)	5,9047	11,8263	2,00284	123,4772	4,7005	-68465,41	-0.375
(VASP) [33]	GGA(PBE)	5.92603	11.88908	2.006	-	-	-	-
(CASTEP) [33]	GGA(PBE)	5.92604	11.88908	-	-	-	-	-

III. 1.4.1. L'énergie de formation

Pour s'assurer de la stabilité chimique des matériaux considérés et de la possibilité de leur synthèse, l'énergie de formation de ces matériaux a été calculée à l'aide des relations suivantes[39] :

$$E_{\text{form}}(\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2) = E_t(\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2) - [2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Ti})} + E_{\text{Bulk}}^{(\text{Fe})} + E_{\text{Bulk}}^{(\text{Ni})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Sb})}] \quad (\text{III} - 2)$$

$$E_{\text{form}}(\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}) = E_t(\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}) - [2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Ti})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Ni})} + E_{\text{Bulk}}^{(\text{In})} + E_{\text{Bulk}}^{(\text{Sb})}] \quad (\text{III} - 3)$$

Où :

Et est l'énergie totale obtenue par l'optimisation de Ti₂FeNiSb₂ et Ti₂Ni₂InSb. E_{Bulk} (Ti), E_{Bulk} (Fe), E_{Bulk} (Ni), E_{Bulk} (Sb) ainsi que E_{Bulk} (In), sont les énergies totales calculées par atome dans le solide pour Ti, Fe, Ni, Sb et In, respectivement.

Les valeurs négatives des énergies de formation, comme mentionnées dans le **Tableau III.1.3** démontrent la stabilité thermodynamique de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, ce qui permet une synthèse expérimentale.

III. 1.5 Propriétés électroniques

L'étude des structures électroniques d'un composé permet de spécifier sa classification comme isolant, conducteur ou semi-conducteur ainsi que la nature précise des liaisons entre les atomes constituant le solide. Cette étude permet une bonne compréhension des différentes propriétés du matériau à l'échelle macroscopique. En conséquence, la majorité des propriétés physiques sont immédiatement liées aux propriétés électroniques. Pour décrire la structure électronique d'un solide, nous disposons d'outils supplémentaires qui sont la densité d'états électroniques (DOS) et la structure de bandes [40].

III. 1.5.1. Structures des bandes

L'occupation énergétique des électrons dans un cristal ne prenant que certains niveaux. Chaque doublet d'électrons appariés forme une case quantique, elle-même intégrée dans une orbitale, la juxtaposition de plusieurs orbitales constitue des bandes d'énergie. Les niveaux de plus basse énergie correspondent à des électrons fortement liés aux atomes dans le cristal, ces niveaux s'appellent aussi niveau de cœur, pour apprécier pleinement les propriétés intrinsèques de ces matériaux, ces bandes d'énergie sont représentées dans un espace à trois dimensions, le long d'axes de haute symétrie de la première zone de Brillouin dans le réseau réciproque. (**Figure III.1.3.**)

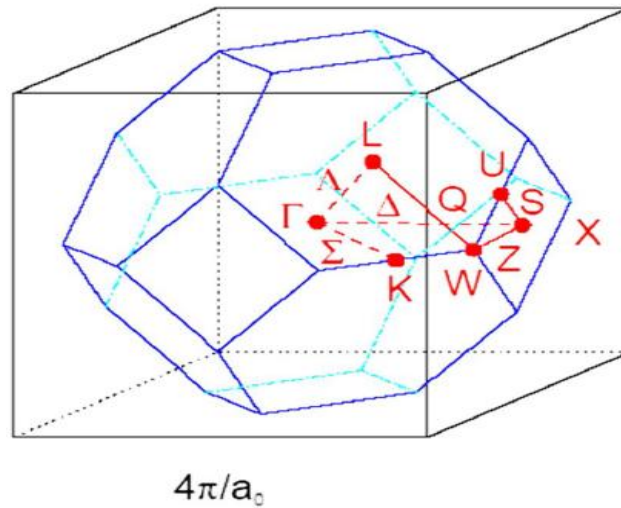


Figure III.1.3 : La première zone de Brillouin [41].

Il existe une énergie caractéristique, le niveau de Fermi, qui est une propriété fondamentale d'un système quantique qui caractérise la répartition des électrons dans ce système en fonction de la température ; le niveau de Fermi correspond à l'énergie maximale que peut avoir un électron dans l'état fondamental du système.

- ✓ Dans les conducteurs, le niveau de Fermi est dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction. Les électrons peuvent alors se déplacer dans le système électronique.
- ✓ Dans les isolants et les semi-conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de valence et de conduction [41].

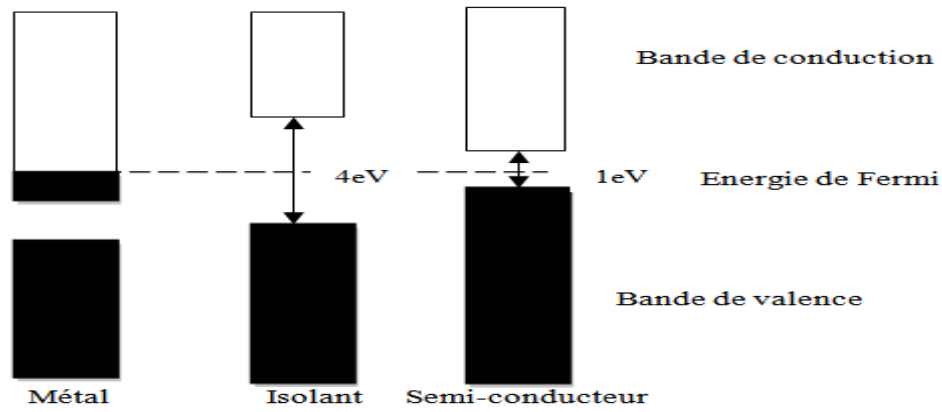


Figure III.1.4 : la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi [42].

Les structures de bandes électroniques ont été calculées pour les composés DHH non magnétiques $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, en utilisant deux approximations : GGA-PBE et mBJ-GGA. La **Figure III.1.5** représente les structures de bandes pour les composés $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA. Les résultats montrent clairement un comportement semi-conducteur pour les deux matériaux avec cependant, un gap indirect(N-H) (maximum de la bande de valence au point (N) et un minimum de la bande de conduction au point (H)[43]) pour le $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, et un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) (maximum de la bande de valence et minimum de la bande de conduction sont situés au même point Γ [44]) pour le $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$.

Les valeurs d'énergie du gap évaluées avec les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA et prédites par d'autres travaux de calcul sont répertoriées dans le **Tableau III.1. 4**[45-47]. Les valeurs que nous avons obtenues concernant l'énergie du gap pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ selon les deux approximations précitées sont presque identiques, de plus, il faut mentionner que les valeurs d'énergie du gap obtenus avec l'approximation mBJ-GGA sont proches et en très bon accord avec les résultats obtenus par G. Ugur et al [33]. Cela confirme la fiabilité de nos études.

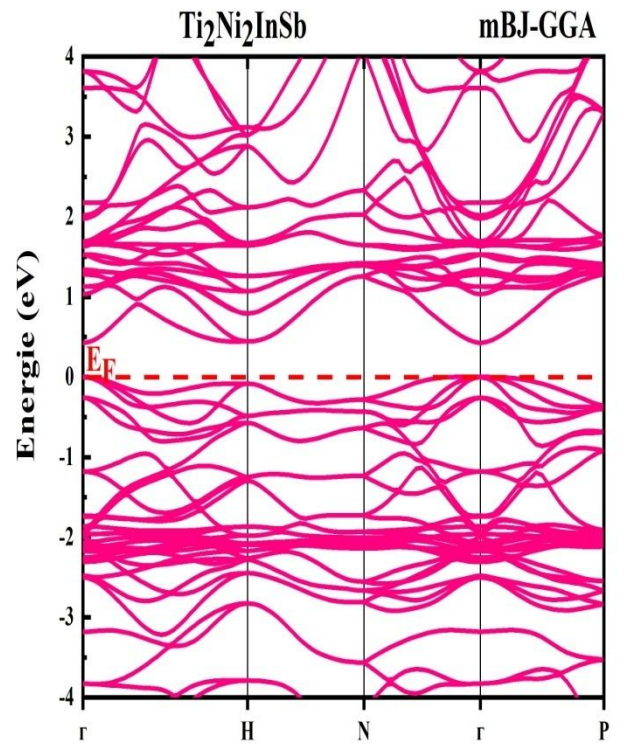
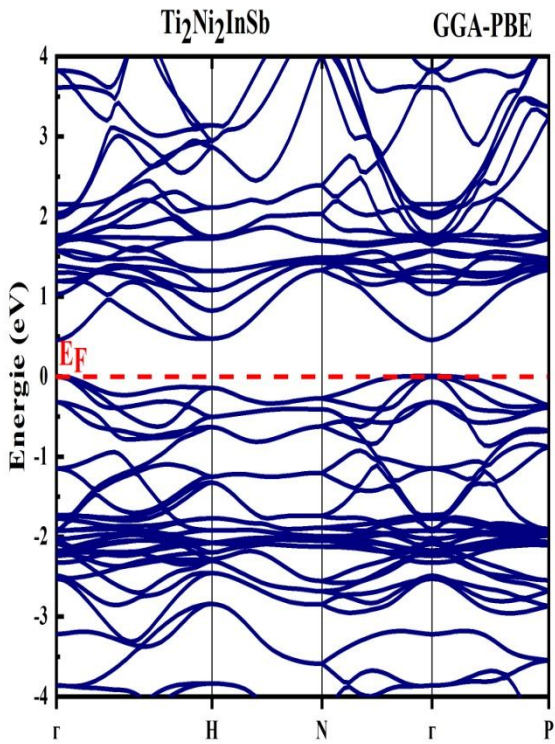
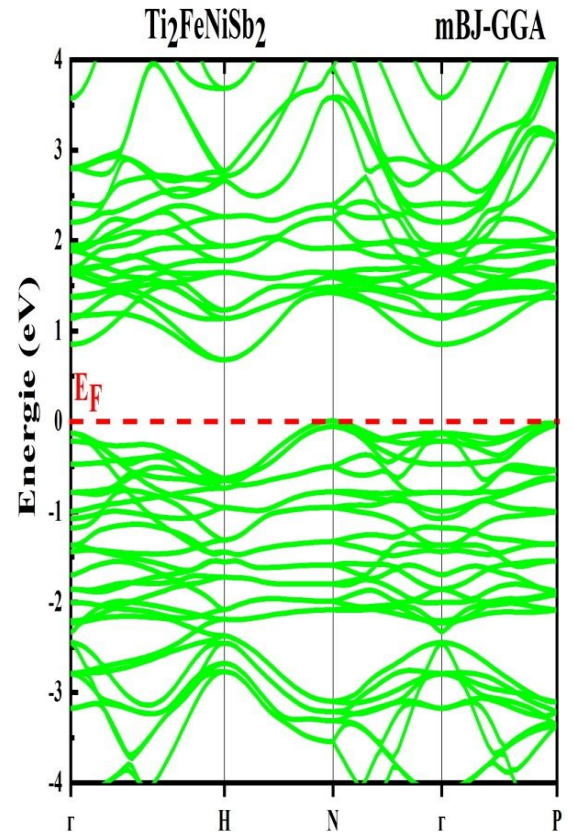
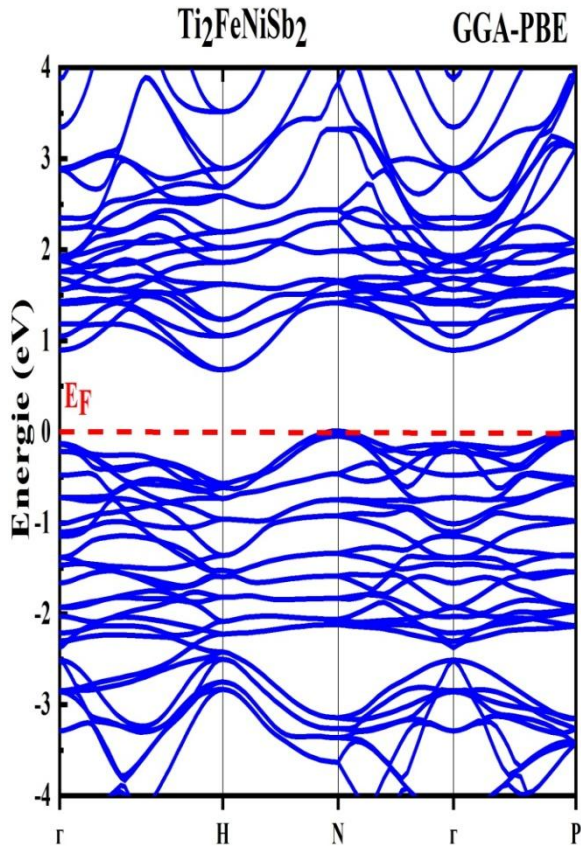


Figure III.1.5 : Structures de bandes calculées pour les composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb Obtenues par GGA-PBE et mBJ-GGA.

Tableau III.1. 4 : Valeurs de l'énergie du gap pour $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb calculées avec GGA-PBE et mBJ-GGA et comparées à d'autres résultats.

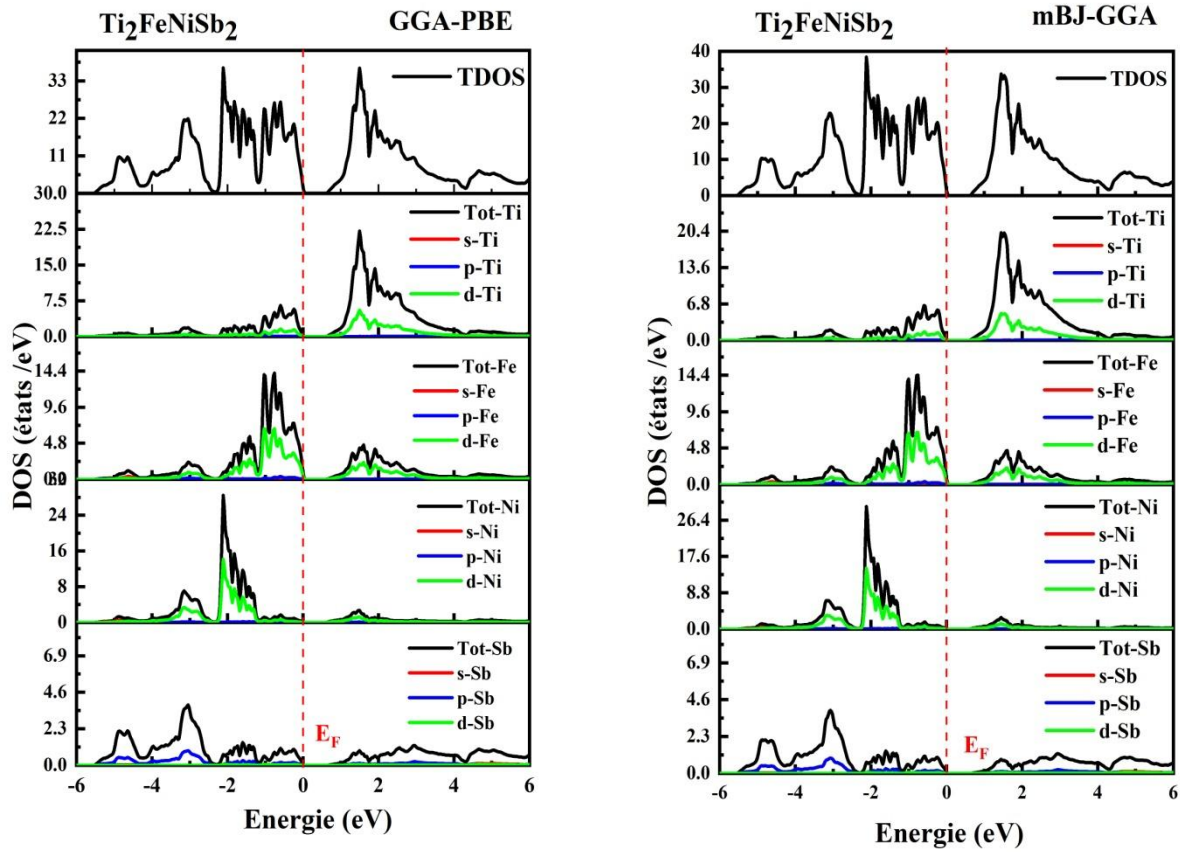
Composé	Gap (eV)		Nature du gap	Référence
	GGA-PBE	mBJ-GGA		
$Ti_2FeNiSb_2$	0,645	0,639	gap indirect(N-H)	Ce travail
	0,63	-	-	Ref[33]
Ti_2Ni_2InSb	0,464	0,432	gap direct (Γ - Γ)	Ce travail
	0,43	-	-	Ref[33]

III. 1. 5.2. Densité d'état

En utilisant les potentiels d'échange et de corrélation GGA-PBE et mBJ-GGA, nous avons estimé la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de $Ti_2FeNiSb_2$ ainsi que celles pour Ti_2Ni_2InSb . Suite aux éclaircissements donnés par la structure de bandes, et pour approfondir la structure électronique et énergétique de ces matériaux, il nous est indispensable de tracer la densité d'états, pour situer l'origine des contributions majeures des orbitales dans les différentes bandes d'Energie (bande de valence et bande de conduction).

La **Figure III.1.6** représente la densité d'états (totale et partielle) calculée en utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA pour les deux composés DHH $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb . Pour le $Ti_2FeNiSb_2$. Selon ces résultats, la bande de valence, autour du niveau de Fermi, est fortement dominée par une contribution majeure des orbitales d d'atomes Ni et Fe, avec cependant, des contributions mineures des orbitales d d'atomes de Ti et des orbitales p d'atomes de Sb. Quant à la bande de conduction (entre 0,7 et 4,5 eV), la contribution principale provient des orbitales d des atomes de Ti et de Fe, ainsi que par des contributions moindres des orbitales d des atomes de Ni et de Sb. En ce qui concerne le Ti_2Ni_2InSb , d'après la même figure, pour ce qui est de la bande de valence, la majorité de la contribution provient

des orbitales p des atomes In, des orbitales d des atomes Ni et des orbitales p des atomes Sb, avec seulement des contributions mineures des orbitales d et s des atomes In, des orbitales des atomes Sb et des orbitales d des atomes Ti. Pour ce qui est de la bande de conduction (entre 0,6 eV et 4 eV), les orbitales d des atomes de Ti y contribuent de manière significative, les restes des orbitales des atomes n'y contribuent que faiblement. De plus, Nous remarquons que la densité d'états calculés avec l'approximation GGA-PBE est presque similaire à celle obtenue avec l'approximation mBJ-GGA.



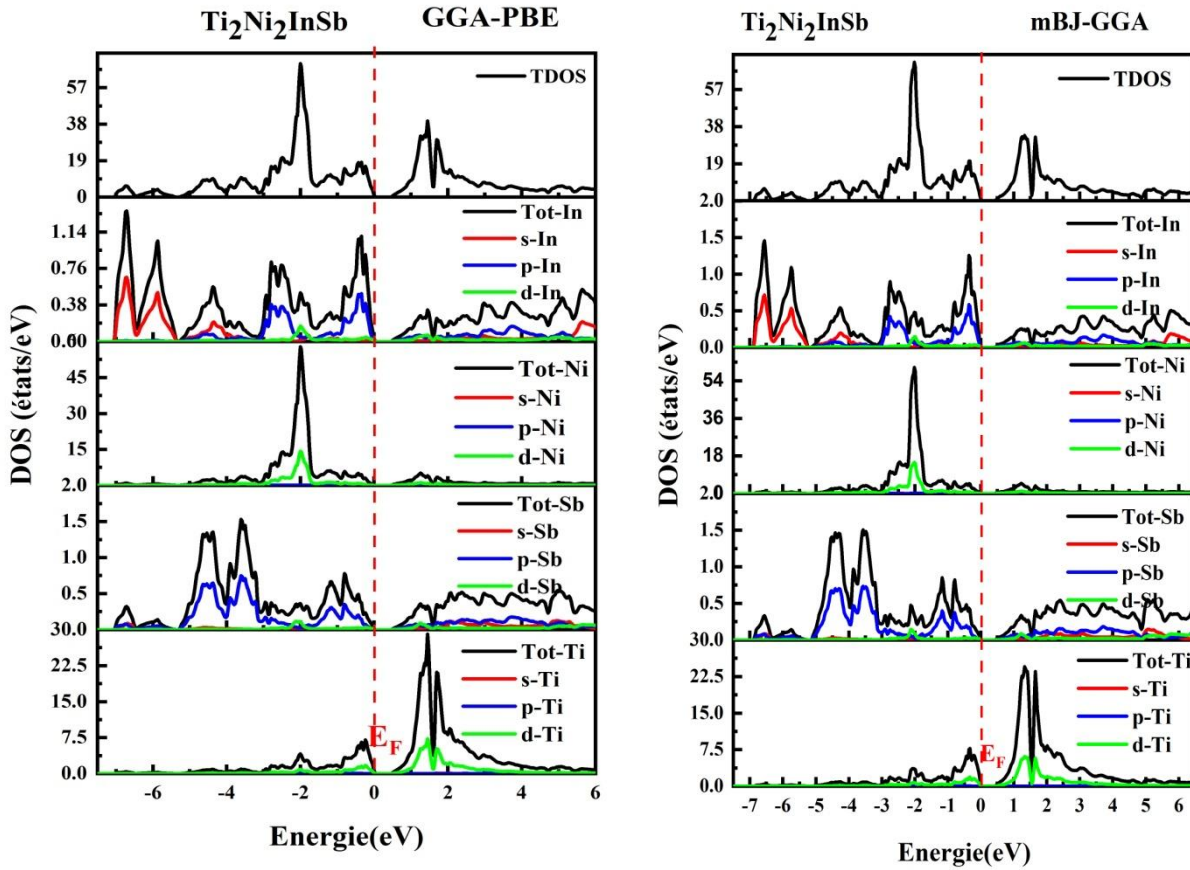


Figure III.1.6 : Densités d'états totales et partielle de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ obtenues par les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA.

III. 1. 6. Propriétés optiques

Pour comprendre le comportement des ondes électromagnétiques incidentes à l'intérieur du matériau, et voir comment il interagit avec ces ondes, et dans le but de découvrir des applications pour de nouveaux dispositifs (en optoélectroniques, en magnéto-optiques, dans les énergies renouvelables ...etc.), des paramètres optiques (indice de réfraction, réflectivité optique, coefficient d'absorption et conductivité optique) [44] de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ selon les axes X et Z ont été calculés en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

III. 1. 6. 1. La fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un solide peuvent être décrites en termes de sa fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ qui définit la réponse linéaire du matériau exposé à un champ

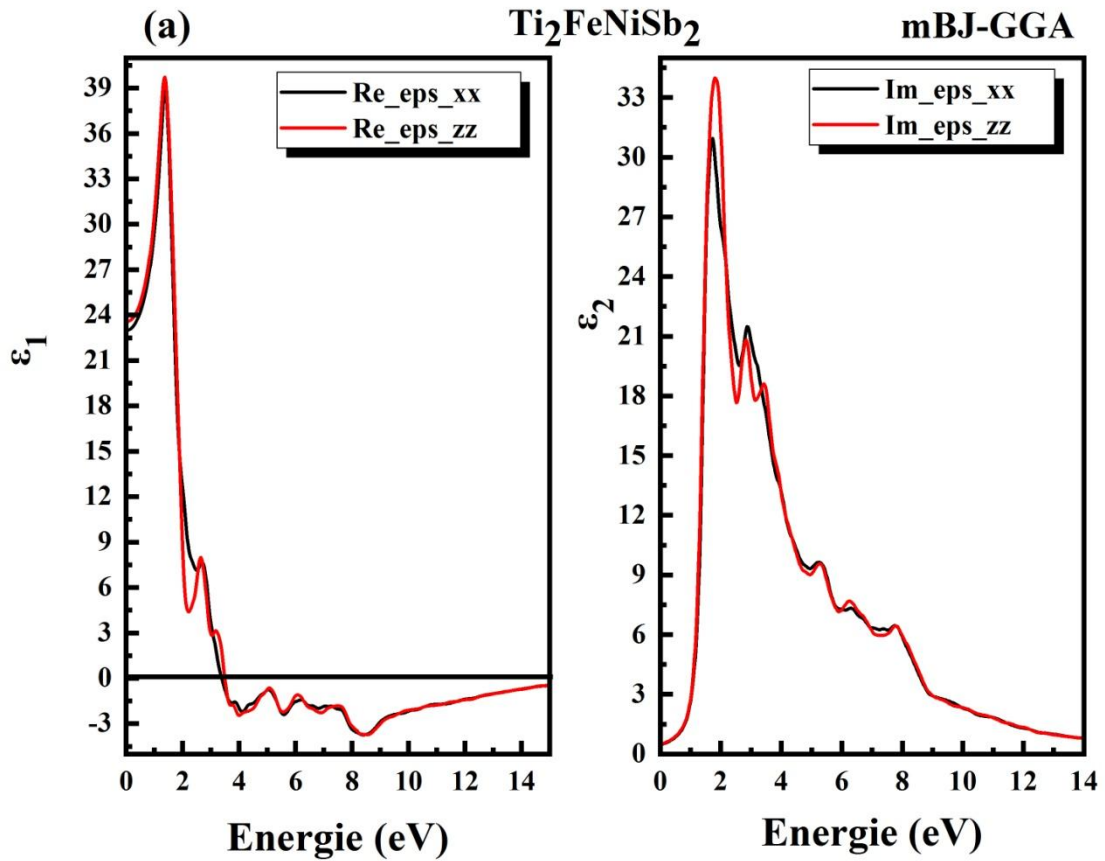
électromagnétique externe (des transitions électroniques), et par conséquent elle régit le comportement de propagation d'un rayonnement dans un milieu. Dans le cas d'un champ dynamique, la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe [48-50], on peut la calculer comme suit :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-4})$$

Où

ϵ_1 : est la partie réelle la fonction diélectrique liée à la polarisation du milieu.

ϵ_2 : est la partie imaginaire de la fonction diélectrique qui caractérise l'absorption du matériau.



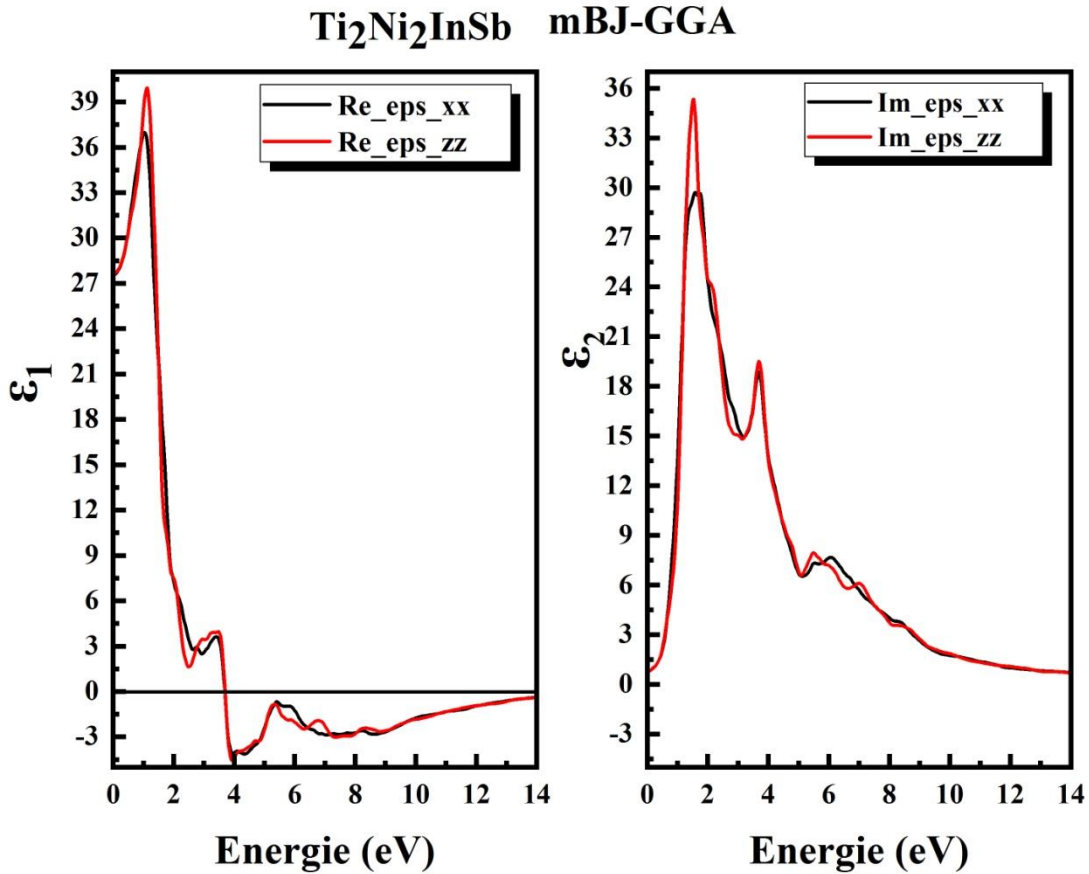


Figure III.1.7 : Variations de la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) Ti₂FeNiSb₂ et (b) Ti₂Ni₂InSb le long des axes X et Z.

La **Figure III.1.7** représente la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour (a) Ti₂FeNiSb₂ et (b) Ti₂Ni₂InSb le long des axes X et Z en utilisant l'approche mBJ- GGA.

On peut remarquer, d'après le tracé des spectres $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ des deux composés étudiés en fonction de l'énergie des photons dans une plage de 0 à 14 eV, ont la même forme le long des axes X et Z, comme l'illustrent clairement les **Figures III.1.7(a)** et **III.1.7 (b)**. La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ dans les axes X et Z du Ti₂FeNiSb₂ (**Figure III.7 (a)**) augmente de zéro à partir de sa valeur statique $\epsilon_1(0)$ pour atteindre un pic majeur d'une magnitude de 40 à une énergie de photon égale à 1,25 eV ; ensuite, il chute brusquement vers 5 à 3 eV. Les valeurs $\epsilon_1(\omega)$ diminuent jusqu'à ce qu'elles atteignent des valeurs négatives. Ce

qui indique que le substrat réfléchit les ondes électromagnétiques dans tous ces états d'énergie. Dans l'exposition sur les énergies laser, ces composés ont des propriétés métalliques. Par conséquent, ces matériaux pourraient être utilisés dans des revêtements de protection contre les rayonnements. La partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ présente plusieurs pics résultant de diverses transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction et les pics de ϵ_2 démarrent à partir d'une énergie minimale correspondant aux gaps optiques (0.8eV pour $Ti_2FeNiSb_2$ et 0.4eV pour Ti_2Ni_2InSb).

[51,52]. Des résultats similaires pour la fonction diélectrique du Ti_2Ni_2InSb sont présentés dans la **Figure III.1.7 (b)**.

III. 1. 6. 2 L'indice de réfraction

L'indice de réfraction définit la vitesse de propagation d'une radiation monochromatique dans le matériau et est directement lié à la fonction diélectrique du matériau qui est définie par la relation suivante :

$$n(\omega) = \left(\frac{\left(\left(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) \right)^{1/2} + \epsilon_1(\omega) \right)}{2} \right)^{1/2} \quad (III-5)$$

III.1.6. 3 Le coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption dépendant de la fréquence est défini comme une partie d'énergie du rayon incident qui est absorbée dans une longueur unitaire du cristal, ce paramètre $\alpha(\omega)$ est entièrement lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique, il peut également être calculé par l'expression suivante [52] :

$$\alpha(\omega) = 2wA(w) \quad (III-6)$$

A est l'indice de réfraction complexe et w la fréquence.

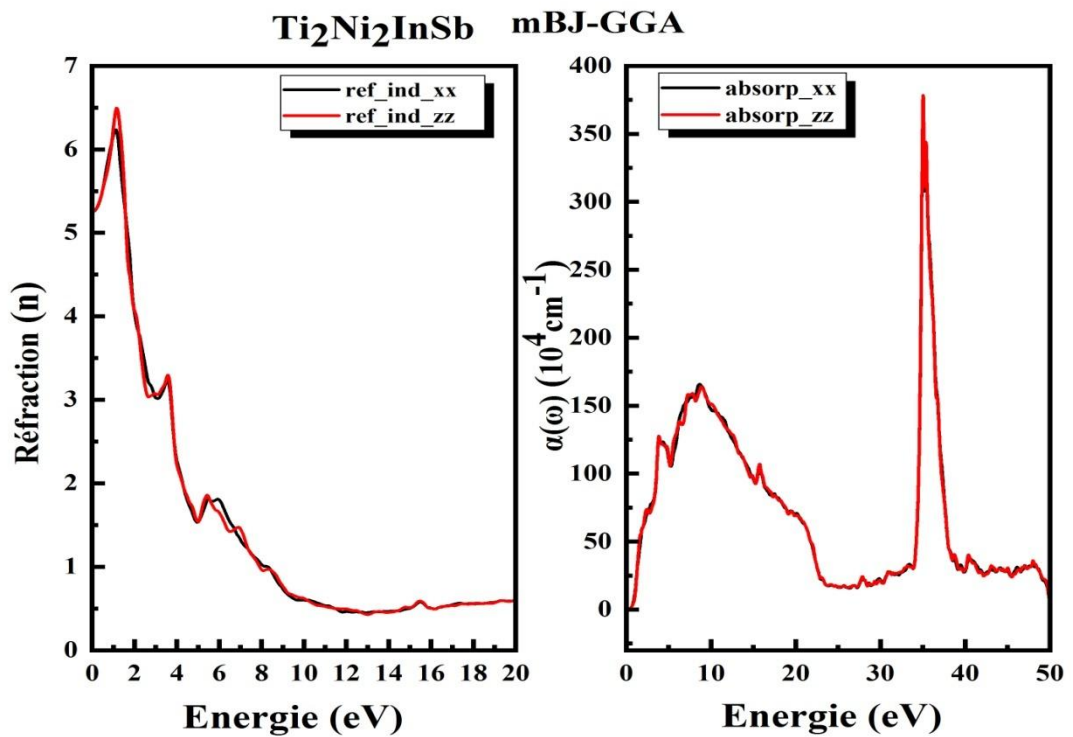
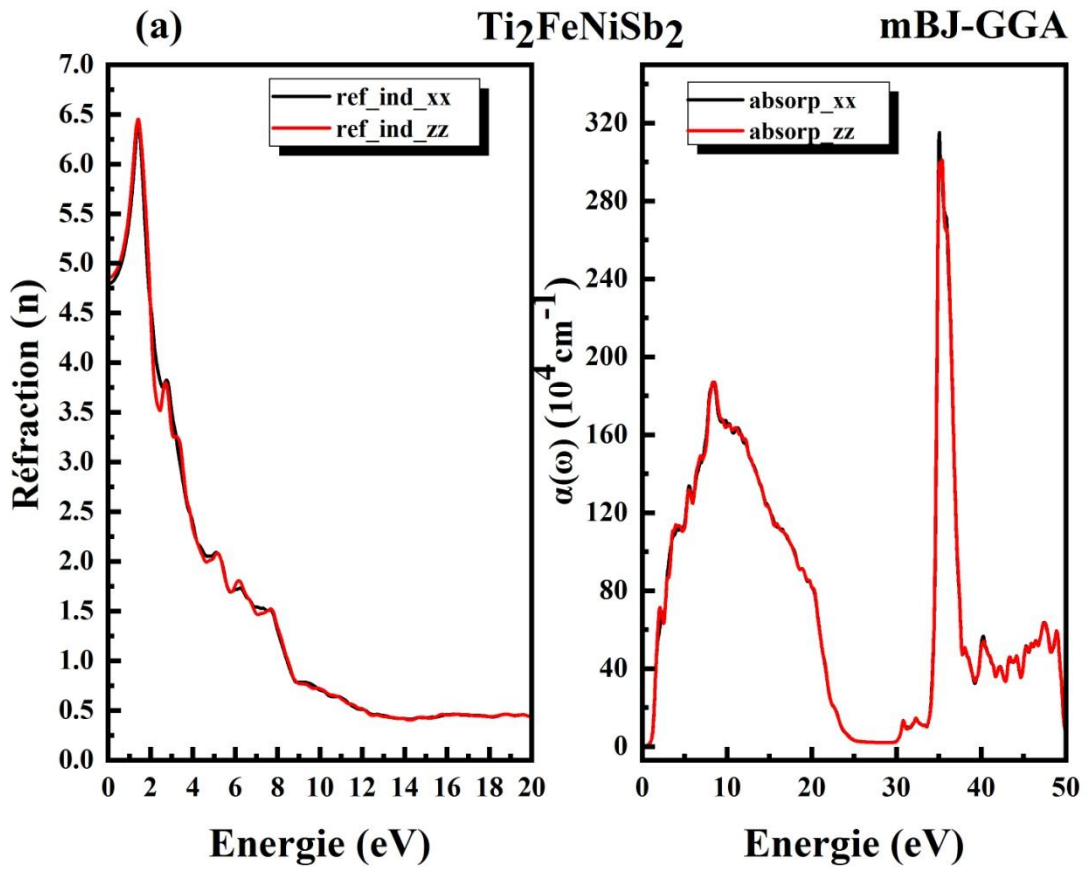


Figure III.1.8 : la variation des indices de réfraction $n(\omega)$ et d'absorption $k(\omega)$ calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et (b) $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ le long des axes X et Z.

La **Figure III.1.8** représente les valeurs $n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ le long de l'axe X-Z en fonction de l'énergie incidente pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ (a) et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ (b). Sur les axes X et Z, les comportements de $n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ sont remarquablement similaires. Pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, la courbe de l'indice de réfraction $n(\omega)$ illustrée à la **Figure III.1.8 (a)**, commence à 4,76 dans la direction x et à 4,813 dans la direction z et s'élève à 6,438 à 2 eV. Nous trouvons des tendances comparables pour les indices de réfraction du composé $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ **Figure III.1.8 (b)** après qu'il ait brusquement chuté avec de multiples petits pics et qu'il ait continué à diminuer jusqu'à 14eV. Le composé $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ présente une forte absorption dans deux régions : l'une avec un maximum d'absorption entre 0 et 25 eV, qui a une valeur de $188 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ dans la direction Z, et l'autre avec une absorption maximale entre 30 et 40 eV qui a une valeur de $317 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ dans la direction X. La courbe d'indice d'absorption du $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ de la **Figure III.1.8 (b)** illustre une forte absorption dans deux régions, l'une avec une absorption maximale entre 0 et 25 eV avec une valeur de $175 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ dans la direction X et l'autre avec une absorption maximale entre 30 et 40 eV avec une valeur de $374 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ dans la direction Z.

III. 1.6. 4. La conductivité optique

La conductivité **optique** $\sigma(\omega)$ d'un composé quelconque fournit des informations sur la manière dont le comportement du composé change lorsque les paramètres externes varient, quand ω s'approche de zéro, la conductivité optique est exactement la conductivité électrique. $\sigma(\omega)$ et s'exprime comme suit [53] :

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \mathcal{E}(\omega) \quad (\text{III-7})$$

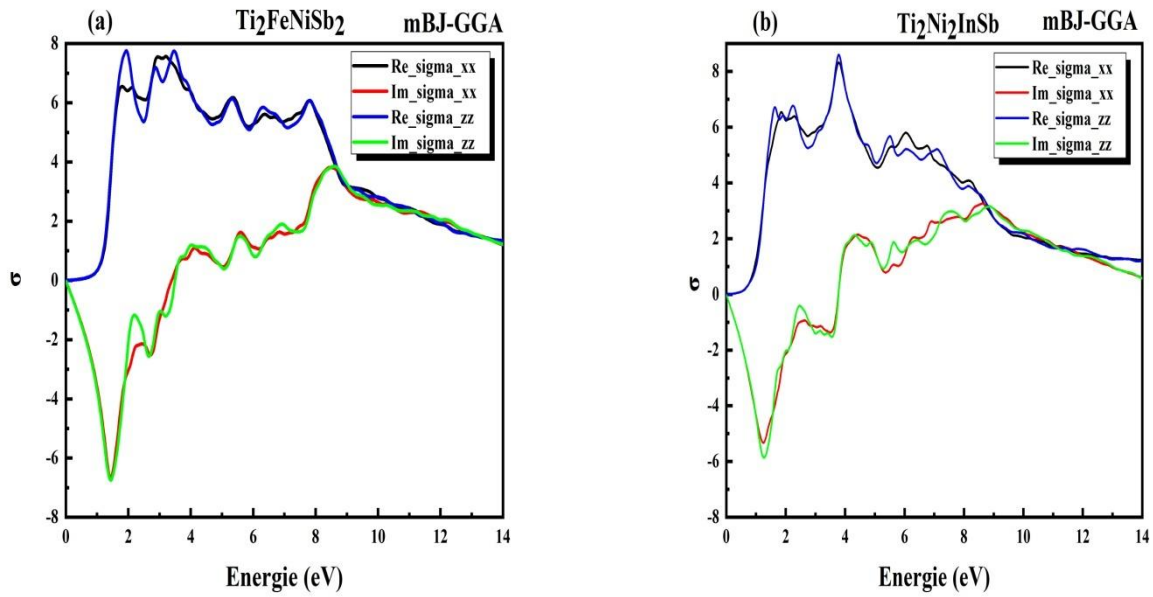


Figure III.1.9 : Variation de la conductivité électrique $\sigma(\omega)$ le long des axes x et z pour (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ (b) en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

En ce qui concerne la conductivité électrique (**Figure III.1.9**), nous constatons que le comportement des parties réelles et imaginaires de la conductivité optique dans les directions X et Z pour les deux matériaux est presque identique. La partie réelle de $\sigma(\omega)$ du $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ (**Figure III.1.9 (a)**) commence à zéro dans les directions Z et X et augmente à 7,9 dans la direction Z à 2 eV. Partant de zéro dans les directions X et Z, la partie imaginaire de $\sigma(\omega)$ atteint une valeur négative de -6,9 dans la direction Z à une énergie de 1,6 eV, ensuite, elle commence à augmenter et atteint finalement une valeur positive à 9 eV. La conductivité optique $\sigma(\omega)$ de $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ (**Figure III.1.9. (b)**) présente un comportement similaire à celui du composé $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

III. 1.6. 5 La réflectivité

La réflectivité optique $R(\omega)$ décrit la puissance réfléchie à la surface de contact du solide. Elle est ici liée à l'indice de réfraction (n) :

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{III} - 8)$$

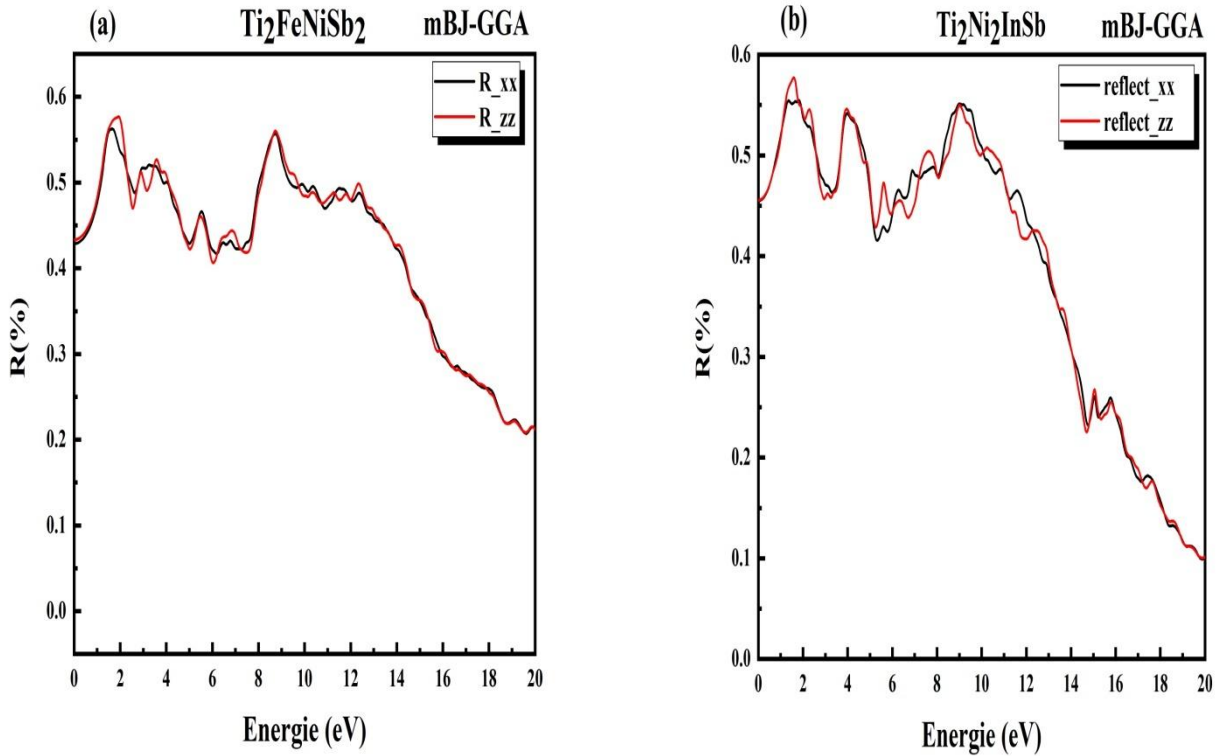


Figure III.1.10 : Variation de la réflectivité (%) le long des axes X et Z pour (a) Ti₂FeNiSb₂ et (b) Ti₂Ni₂InSb en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

La **Figure III.1.10 (a, b)** illustre l'écart de réflectivité des composés Ti₂FeNiSb₂ et Ti₂Ni₂InSb dans différentes gammes d'énergie sur les axes X et Z. Les valeurs statiques de R (%) dans les directions X et Z pour Ti₂FeNiSb₂, Ti₂Ni₂InSb sont d'environ 0,43 et 0,46, respectivement, la valeur la plus importante se situant à 2eV pour Ti₂FeNiSb₂ et à 1,5eV pour Ti₂Ni₂InSb. Nous pourrions supposer des caractéristiques de réflectivité différentes (diminution/augmentation) Pour les deux systèmes, avec une diminution stable se produisant après 8 eV pour les deux composés jusqu'à 20 eV [33].

Par conséquent, ces composés DHH sont des candidats appropriés et adéquats pour des applications dans la plupart des domaines, en particulier dans l'ultraviolet [54].

Tableau III.1. 5 : Pour $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb le long des axes X et Z, les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$, de réflectivité $R(0)$ et de la réflectivité maximale R_{max} ont été calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

	$\epsilon_{1x}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$n_x(0)$	$n_z(0)$	$R_x(0)$	$R_z(0)$	$R_x(max)\%$	$R_z(max)\%$
$Ti_2FeNiSb_2$	23.43	23.625	4.76	4.813	0.426	0.427	0.5625	0.575
Ti_2Ni_2InSb	26.25	26.251	5.126	5.125	0.460	0.461	0.55	0.577

Le **Tableau III. 5** résume toutes les valeurs statiques le long des axes X et Z de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$, de réflectivité $R(0)$ et de la réflectivité maximale R_{max} , qui ont été calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

III. 1.7 Propriétés thermodynamiques

Les caractéristiques thermodynamiques étant essentielles pour mieux comprendre le comportement critique des solides dans des environnements extrêmes de pression (P) et de température (T) [55,56]. Les caractéristiques thermodynamiques des alliages $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb sont évaluées avec le modèle quasi-harmonique de Debye intégré dans le code de calcul GIBBS.

Dans cette section, les propriétés thermodynamiques [57] telles que la capacité calorifique à volume constant (C_V), la capacité calorifique à pression constante (C_p), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S) sont calculés en fonction de la température, en utilisant la méthode mBJ-GGA sur une plage de températures comprise

entre 0 et 1400 K et pour différentes pressions comprises entre 0 et 20 GPa pour les $\text{DHHTi}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ [58].

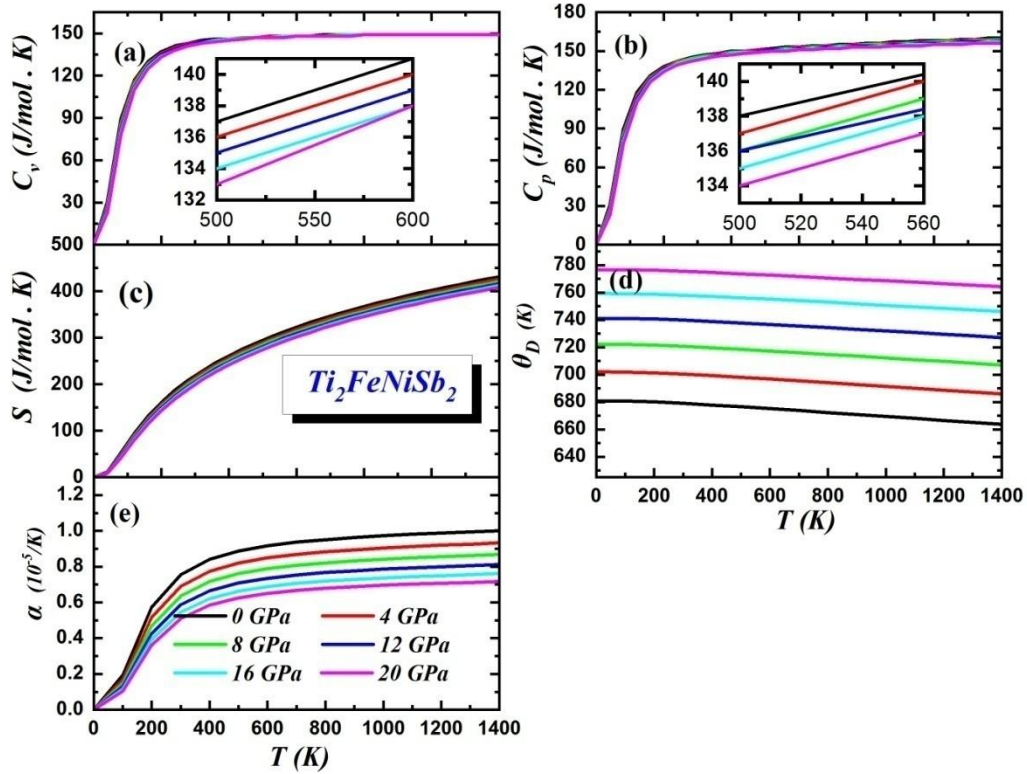


Figure III.1.11 : Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V)(a), la capacité calorifique à pression constante (C_P)(b), l'entropie (S)(c), la température de Debye (θ_D) (d) et du coefficient de dilatation thermique (α)(e) de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ en fonction de la température à différentes pressions, en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

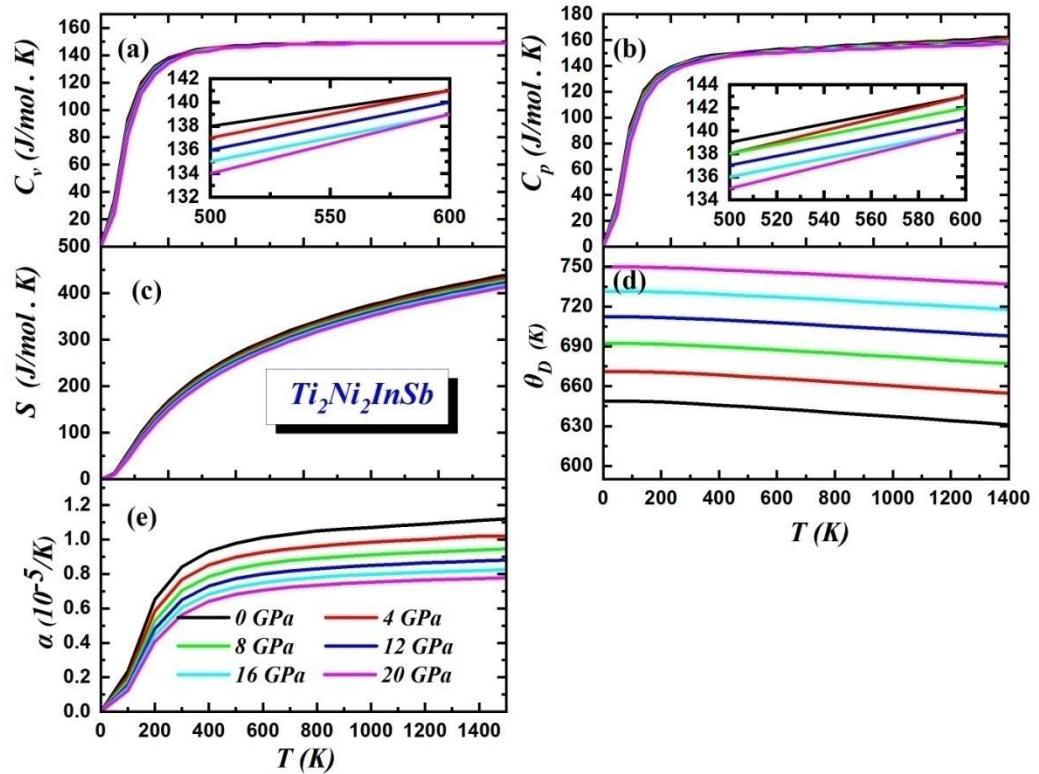


Figure III.1.12 : Variation de la capacité calorifique à volume constant (C_V)(a), la capacité calorifique à pression constante (C_p)(b), l'entropie (S)(c), la température de Debye (θ_D)(d) et du coefficient de dilatation thermique (α) (e) de Ti_2Ni_2InSb en fonction de la température à différentes pressions, en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

III. 1.7. 1. la Capacité Calorifique

L'efficacité thermique d'un matériau est sa capacité à résister au transfert de chaleur. La capacité calorifique d'un solide, causée par le mouvement vibratoire des ions, est une propriété thermodynamique importante. Seule une faible quantité de chaleur qui s'accumule aux températures maximales est due à la mobilité des électrons libres, en particulier dans les métaux de transition dont les niveaux électroniques sont inachevés. Lorsque de la chaleur est appliquée à un matériau, la température augmente, par conséquent, sa capacité calorifique

peut être utilisée pour prédire les qualités vibratoires requises dans de nombreuses applications [59].

La capacité calorifique d'un matériau est une propriété thermodynamique fondamentale qui joue un rôle crucial dans de nombreux domaines de la science et de l'ingénierie. Elle quantifie la quantité d'énergie thermique nécessaire pour élever la température d'une unité de masse de ce matériau d'un degré Celsius.

Les Figures III.1.11 (a) et III.1.12 (a) montre comment la température et la pression affectent la capacité calorifique à volume constant C_V . Les C_V des alliages $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb montrent que lorsque T augmente, la capacité calorifique augmente rapidement aux températures les plus basses (inférieures à 300 K) et lentement aux températures les plus élevées, frôlant les limites de Dulong et Petit. Elle est d'environ $149,88 \text{ J. (mol.K)}^{-1}$ pour $Ti_2FeNiSb_2$ et de $149,98 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$ pour Ti_2Ni_2InSb à 1000K et 0GPa .

La dépendance de la capacité calorifique à pression constante C_p par rapport au changement de température est représentée sur les **Figures III.1.11-1.12 (b)**. Les résultats indiquent que le C_p augmente rapidement de 0 à 350 K ; après cette valeur ($T= 350 \text{ K}$), il augmente progressivement et atteint la valeur maximale de $157,5 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$ pour $Ti_2FeNiSb_2$ et de $160 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$ pour Ti_2Ni_2InSb vers 950K . On peut noter un léger effet du changement de pression, du fait que, à température fixe, plus la pression augmente, plus les valeurs de C_v et C_p diminuent.

III. 1.7. 2 L'entropie

L'entropie S décrit la dispersion de l'énergie et de la matière ; sous le microscope, l'entropie est définie pour mesurer le désordre d'un système [60]. **Les Figures III.1.11-1.12 (c)** montrent les variations de l'entropie S en fonction de la température T à différents pressions P pour $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb . De par le tracé de ces courbes, on peut en déduire que l'entropie augmente sensiblement avec la température, de plus, à même température, les

entropies sont plus importantes à basse pression qu'à haute pression. Il va de soi que l'entropie est plus sensible à la température qu'à la pression [61]. Les valeurs d'entropie S obtenues à 0 GPa et 1400 K pour Ti_2FeNiSb et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont respectivement de 438 et 439 J. (mol. K)⁻¹.

III. 1.7. 3La Température de Debye

Lorsque la température T d'un solide dépasse le zéro absolu, tous ses atomes vibrent avec une amplitude de fréquence croissante. Jusqu'à ce qu'ils atteignent la température (θ_D). Au-delà de cette température, tous les modes vibrationnels atomiques sont excités, de sorte que la population de photons de chaque fréquence croît proportionnellement à la température T et à l'énergie interne du solide [60].

Les Figures III.1.11-1.12 (d) montre les variations de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température T à différentes pressions P . L'analyse de ces courbes nous montre que la température de Debye (θ_D) est presque constante de 0 à 250 K, puis diminue légèrement lorsque la température augmente au-dessus de ce seuil. Les valeurs de θ_D obtenues pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ à 0 K et 0 GPa sont d'environ 680 et 644 K, respectivement. Cependant, à température fixe, plus la pression augmente, plus la valeur de θ_D augmente[62].

III. 1.7. 4Le coefficient de dilatation thermique

La relation entre le volume et la température d'un solide est établie par le coefficient de dilatation thermique (α). Les Figures III.1.11-1.12 (e) montrent pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, respectivement, la fluctuation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température T à diverses pressions P . La dilatation thermique augmente avec l'augmentation de T jusqu'à un seuil de 400 K, au-delà de ce seuil, elle reste pratiquement constante. En revanche, à température fixe, lorsque la pression augmente, la dilatation thermique diminue et tombe à des niveaux très bas ($0.5 \times 10^{-5}/\text{K}$ à 0 GPa et à 200 K). Les

coefficients de dilatation thermique du $Ti_2FeNiSb_2$ et du Ti_2Ni_2InSb sont de $0,9 \times 10^{-5} K^{-1}$ et $1 \times 10^{-5} K^{-1}$, respectivement [63] à 500K et 0 GPa.

III. 1.8 Propriétés thermoélectriques

Le terme thermoélectrique indique l'interaction entre la chaleur et l'électricité, les matériaux thermoélectriques sont donc des matériaux la capacité de convertir directement l'énergie électrique en énergie thermique et vice versa[64,65]. Les matériaux thermoélectriques sont devenus des candidats prometteurs pour résoudre les problèmes énergétiques mondiaux et présentent une excellente alternative aux problèmes énergétiques et environnementaux, en effet, la recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue une question clé pour nos sociétés. C'est pourquoi la production d'électricité à partir de chaleur perdue au moyen de modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck) apparaît à ce jour comme une voie très prometteuse[66].

En utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann telle qu'implémentée dans le code BoltzTrap, les paramètres thermoélectriques les plus significatifs et caractéristiques des alliages $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb selon l'approximation GGA-PBE sont étudiés, comprenant le coefficient de Seebeck(S), la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e/τ) et la figure de mérite (ZT).

III. 1.8.1 Le coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck S est une différence de potentiel générée grâce à un gradient de température[67, 68]. Un bon dispositif thermoélectrique nécessite une substance thermoélectrique (TE) ayant un coefficient Seebeck élevé [69,70].

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III} - 9)$$

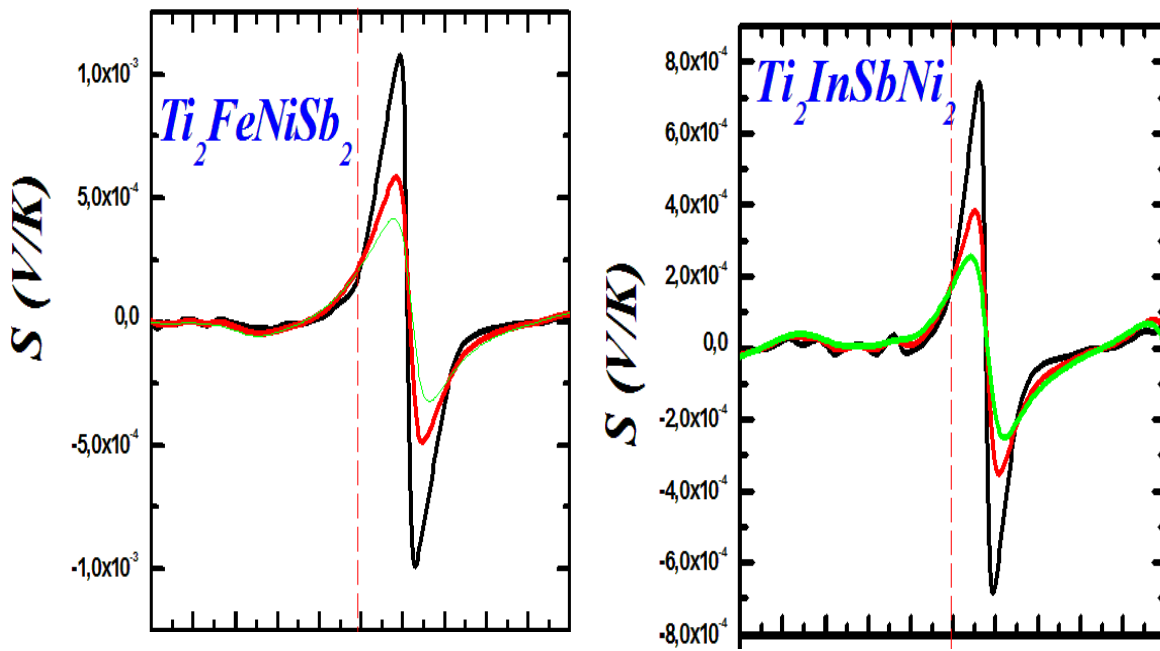


Figure III.1.13 : le coefficient Seebeck S en fonction du potentiel chimique pour $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ selon l'approximation GGA-PBE.

La **Figure III.1.13** représente l'interdépendance du coefficient Seebeck S avec le potentiel chimique à diverses températures T . D'après cette figure, les alliages $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont favorables à un dopage de type p, ce qui indique que la plupart des porteurs de charge sont des trous. Il convient de noter que le dopage de type p est considéré par un potentiel chimique négatif. En revanche, le dopage de type n est caractérisé par un potentiel chimique positif. Cette constatation est en accord avec le résultat expérimental [71] dans le cas du composé $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$. La magnitude maximale de S (V/K) a été estimée à $0,285 \times 10^{-4}$ V/K et à $7,3 \times 10^{-4}$ V/K pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, respectivement à 300 K.

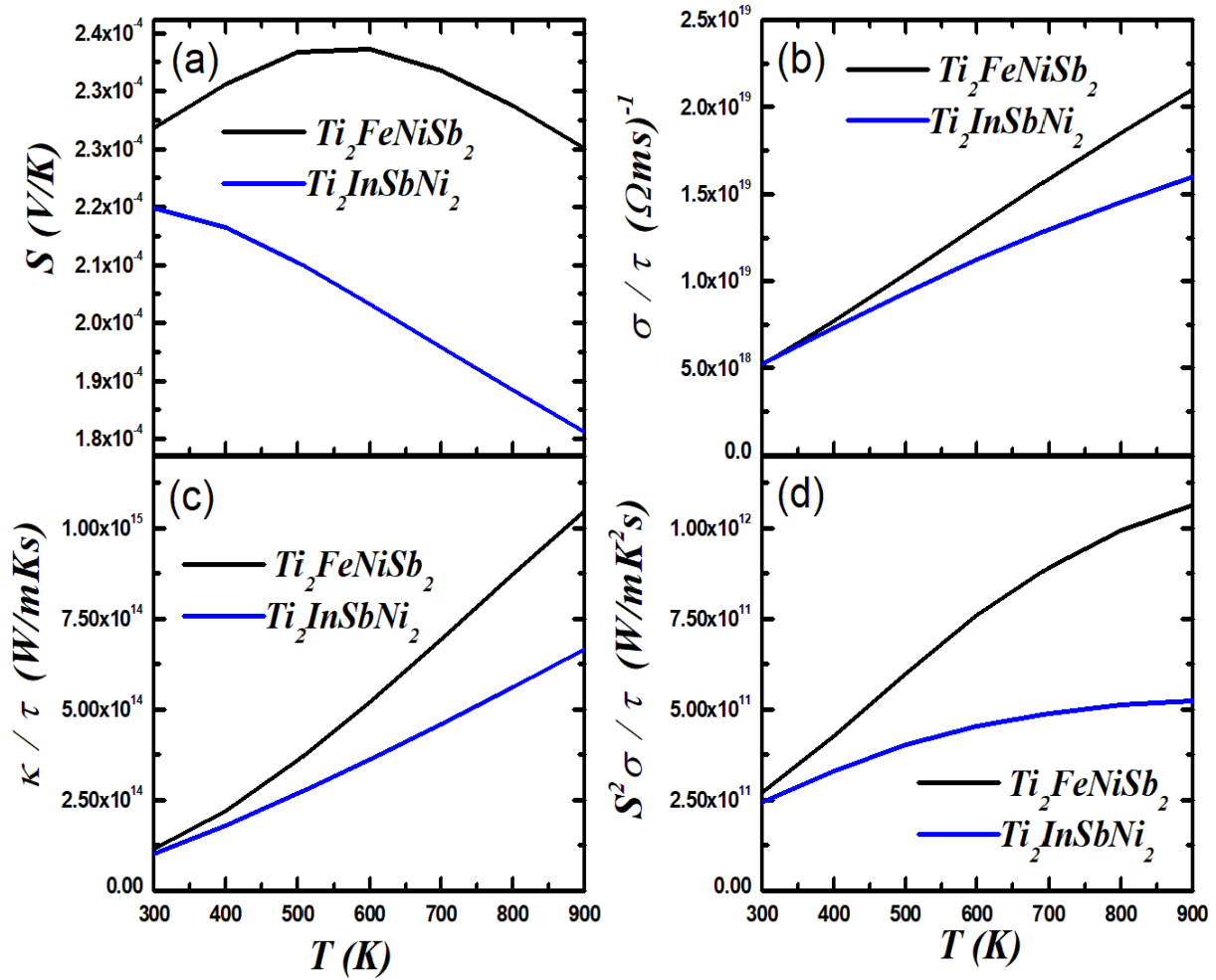


Figure III.1.14 : Coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e/τ), et le facteur de puissance par temps de relaxation ($S^2\sigma/\tau$) en fonction de la température (T) pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

La **Figure III.1.14** montre la variation de S , la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e/τ) et le facteur de puissance par temps de relaxation PF ($S^2\sigma/\tau$) pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$.

Dans le cas de l'alliage $Ti_2FeNiSb_2$, on constate que S (**Figure III.1.14 (a)**) augmente avec la température, atteignant un maximum d'environ $2,4 \times 10^{-4}$ V/K à 600 K, puis diminue à haute température. En revanche, pour l'alliage Ti_2Ni_2InSb , la valeur S diminue avec l'augmentation de T .

III. 1.8.2. La conductivité électrique

La capacité d'un matériau à permettre aux particules chargées électriquement de se déplacer facilement est définie par la conductivité, contrairement à la résistivité qui diminue le mouvement des charges électriques en s'y opposant. Pour que l'effet de chaleur Joule soit le moindre possible, la conductivité électrique dans le but d'avoir des dispositifs TE efficaces.

La variation de (σ/τ) avec la température T pour les deux solides Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$ est représentée par la **Figure III.1.14 (b)**. Les graphiques montrent que la conductivité électrique des deux matériaux a une nature croissante avec la température. La conductivité électrique maximale est de $2,34 \times 10^{19} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ et $2,20 \times 10^{19} (\Omega \text{ m s})^{-1}$ pour les matériaux $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb respectivement (900 K).

III. 1.8.3. Le facteur de puissance

Pour les deux alliages, le facteur de puissance par temps de relaxation ($S^2\sigma/\tau$) augmente avec la hausse de la température (**Figure III.1.14 (d)**), ce qui est uniquement dû à la forte croissance de la conductivité électrique (σ/τ). De plus, il a été établi que le facteur de puissance par temps de relaxation $S^2\sigma/\tau$ est relativement plus grand pour le $Ti_2FeNiSb_2$ que pour le Ti_2Ni_2InSb , ce qui est dû au fait que, comparativement, le composé $Ti_2FeNiSb_2$ a une valeur relativement plus élevée de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ).

III. 1.8.4. Le facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite (ZT) décrit l'efficacité et l'efficacité thermoélectrique d'un matériau à produire avec succès de l'énergie électrique à partir d'une source de chaleur, on peut l'évaluer par la relation suivante [72] qui le relie à la conductivité thermique (K), la conductivité électrique (σ) et le coefficient Seebeck (S) :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (\text{III} - 10)$$

III. 1.8.5. La conductivité thermique

La conductivité thermique totale d'un matériau (K) est exprimée comme la somme des contributions phononiques (K_L) et électroniques (K_e). Ces deux contributions correspondent aux mécanismes de transport de la chaleur à l'intérieur du matériau. Elle est exprimée en (W/m. K)

$$K = K_L + K_e \text{ (III-11)}$$

K_e : La contribution électronique qui concerne le transport de la chaleur dû aux électrons libres dans le matériau. Les électrons peuvent se déplacer et transporter de l'énergie thermique en diffusant ou en se déplaçant sous l'influence d'un gradient de température. Cette contribution est principalement importante dans les métaux [73].

K_L : La contribution phononique qui concerne le transport de la chaleur dû aux vibrations des atomes dans le réseau cristallin du matériau. Les phonons sont des quanta d'oscillations vibratoires dans la structure cristalline, et ils jouent un rôle essentiel dans le transport de la chaleur dans les isolants thermiques et les semi-conducteurs.

La **Figure III.1.14 (c)** montre l'évolution de la conductivité thermique électronique par rapport au temps de relaxation (K_e/τ) en fonction de la température pour les composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb . On observe que la conductivité thermique électronique (K_e) augmente avec la température pour les deux matériaux. Il est également important de noter que les courbes de conductivité thermique électrique et électronique présentent des profils très similaires. Ces résultats sont en accord avec la loi de Wiedemann-Franz, qui stipule une relation proportionnelle entre ces deux grandeurs, soit $K = \sigma L T$ [74], où L représente le nombre de Lorenz, σ la conductivité électrique et T la température absolue.

Le calcul de la valeur du Facteur de mérite ZT dans ce travail a été effectué selon deux méthodes : la première méthode consiste à calculer le Facteur de mérite ZT dans le cadre de la DFT, qui néglige la valeur de K_L dans les calculs de ZT . Et la deuxième méthode prend en considération le calcul de K_L pour déterminer le ZT .

- La première méthode consiste à calculer le Facteur de mérite ZT dans le cadre de la DFT.

Les Figures III.1.15 (a) et (b) montrent le tracé du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température T pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$ respectivement, pour les deux matériaux, le facteur de mérite (ZT) augmente avec la température. Les valeurs maximales de ZT sont de 0,74 (600K) et 0,72 (800K) pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$ respectivement. Ces résultats ne s'accordent pas avec les résultats expérimentaux, car dans cette estimation, seule la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique a été prise en compte, et on a ignoré la contribution phononique du réseau K_L (le code BoltzTraP ne permet de calculer que la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique).

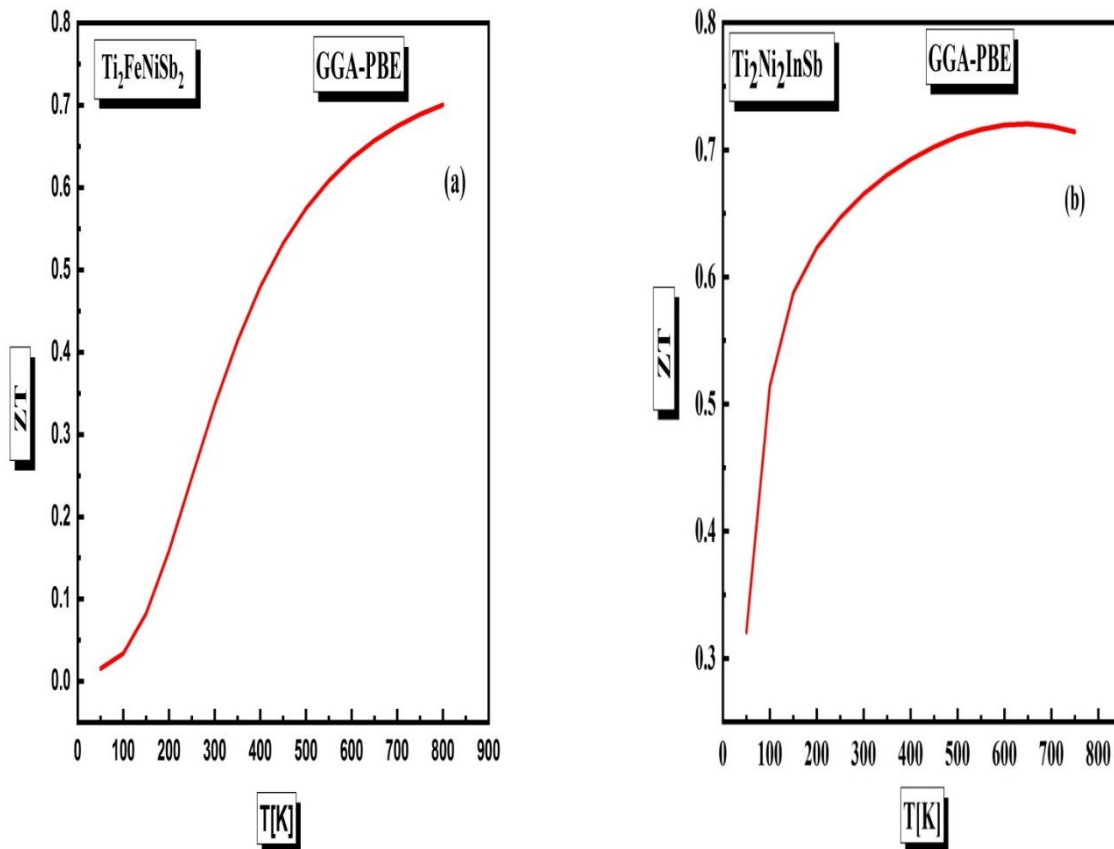


Figure III.1.15 : variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et (b) $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

- **La deuxième méthode prend en considération le calcul de K_L pour déterminer le ZT.**

La conductivité du réseau K_L a été étudiée par Slack [75] et Berman [76] en utilisant le paramètre de Grüneisen γ ainsi que la température de Debye θ_D comme l'indique la formule suivante (modèle de Slack) :

$$K_L = A \cdot \frac{\bar{M}\theta_D^3 \delta^{1/3}}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (\text{III} - 12)$$

Où : M est la masse moyenne du cristal, A est une constante déterminée à l'aide du paramètre de Grüneisen γ [77] :

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (\text{III} - 13)$$

δ est le volume par atome, T est la température, n est le nombre d'atomes dans la cellule primitive, γ est le paramètre de Grüneisen et θ_D est la température de Debye.

Le paramètre de Grüneisen γ et θ_D la température de Debye ont pu être évalués à l'aide du modèle quasi-harmonique utilisé dans le code GIBBS2. La conductivité thermique due aux phonons K_L , prédictible pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ est illustrée à la **Figure III.1.16 (a)**. À température ambiante, la valeur estimée de K_L pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ est d'environ 13,5 W/m.K, ce qui est surestimé par rapport à la valeur mesurée (13,7 W/m.K). La **Figure III.1.16 (a)** montre que les valeurs K_L de $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont inférieures à celles de $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

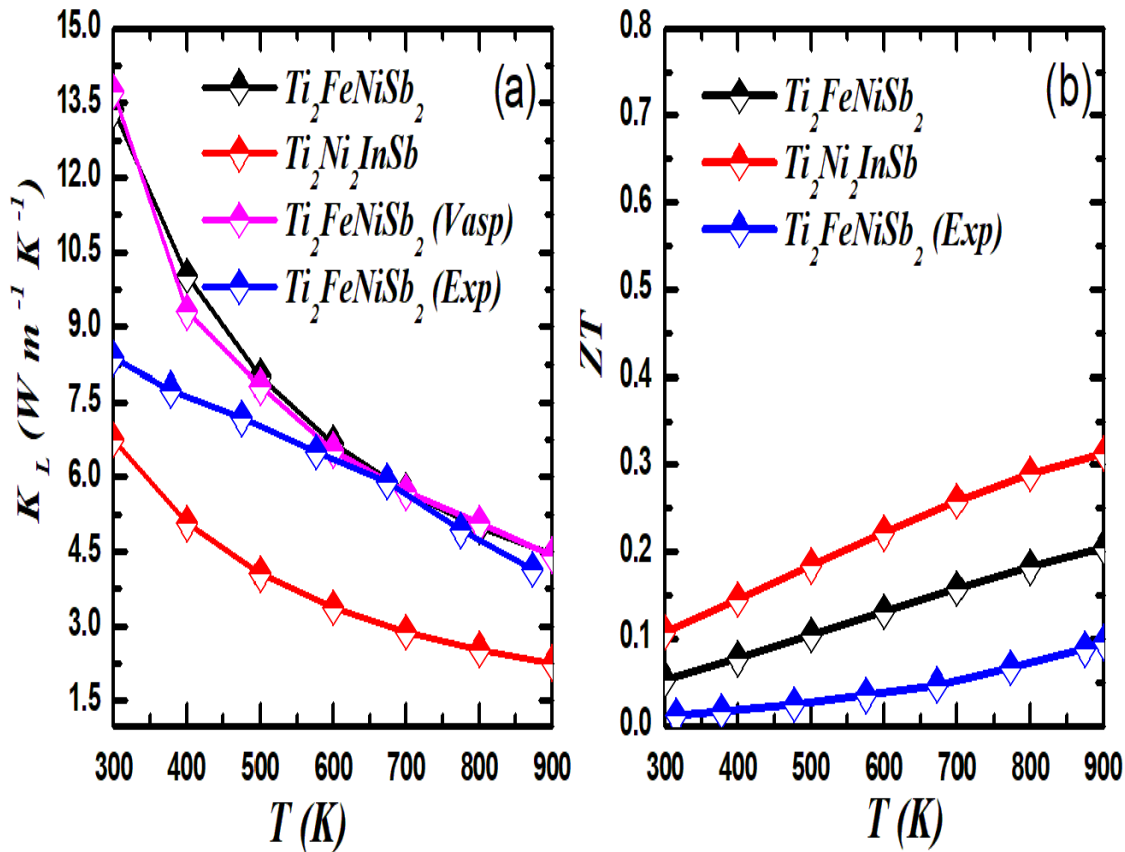


Figure III.1.16 : La conductivité thermique du réseau (phononique) et les valeurs de Z_T en fonction de la température pour Ti_2Ni_2InSb et $Ti_2FeNiSb_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE

La **Figure III.1.16 (b)** représente les tracés des courbes reflétant les résultats calculés de ZT pour les matériaux $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb en fonction de la température. On observe que le ZT des deux composés augmente avec la température pour atteindre une valeur extrême d'environ 0,21 et 0,31 à 900 K pour les composés $Ti_2FeNiSb_2$ et Ti_2Ni_2InSb respectivement. En outre, le composé Ti_2Ni_2InSb présente une valeur de ZT plus élevée que le composé $Ti_2FeNiSb_2$, ce qui s'explique principalement par des valeurs K_L plus faibles de Ti_2Ni_2InSb . Nos valeurs estimées de K_L et ZT à des températures plus élevées sont en bon accord avec les valeurs mesurées et théoriques [33,71]. Par conséquent, il faut prendre en considération le calcul de K_L pour évaluer correctement le facteur de mérite ZT .

III. 1.9. Conclusion

Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la DFT, implémentée dans le code WIEN2k, en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ. Les résultats de la prédiction actuelle peuvent être résumés comme suit :

- Les propriétés structurales montrent que nos composés DHH $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont non magnétiques.
- Les deux matériaux sont des semi-conducteurs, comme le montrent les structures de bandes électroniques. Nos calculs démontrent également que le $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ présente un gap direct ($\Gamma - \Gamma$), tandis que le $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ présente un gap indirect (N-H).
- Les prédictions des propriétés optiques révèlent que les solides DHH sont de bons candidats pour des applications de dispositifs sur la majeure partie du spectre, en particulier dans la gamme des ultraviolets.
- Les propriétés thermodynamiques des solides étudiés, telles que la capacité calorifique à volume constant (C_V), la capacité calorifique à pression constante (C_P), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S), ont été calculées par le modèle quasi-harmonique de Debye en fonction de la température à différentes pressions. Les fluctuations découvertes correspondent étroitement aux résultats de la théorie de Debye.
- Les propriétés thermoélectriques du $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et du $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont très prometteuses en raison de leurs valeurs élevées de S et de leurs conductivités électriques ainsi qu'à leur faible conductivité thermique. En outre, le composé $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ a une valeur ZT nettement plus élevée que le composé $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, principalement en raison des valeurs K_L plus faibles du $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$.

Bibliographies

- [1] S. A. Sofi et al ,AIP Conf. Proc. (2020)pp2265- 030346.
- [2] S. A. Sofi and, D. C. Gupta, Physica .B 577 (2019)pp 411-792.
- [3] S. A. Sofi and D. C. Gupta, Philosophical Magazine . (2021)pp 101 -1654.
- [4] S. A .Sofi and D. C. Gupta, J. Solid State Chem. (2020) p284.
- [5] S. A. Sofi and D. C. Gupta, Int. J. Energy Res. (2021) pp45 -4652.
- [6] S. A. Sofi and D. C. Gupta, J. Solid State Chem. (2021) 296 .
- [7] S. A. Sofi, S. Yousuf and D. C .Gupta Matter 19 e00375 (2019).
- [8] S. A. Sofi and D. C .Gupta Mater. Res. Express. 7 125701 (2020).
- [9] S. A. Sofi and D. C .Gupta Int J Energy Res. (2020) pp44- 2137.
- [10] S. A. Sofi et al AIP Conf. Proc. 2115 030349(2019).
- [11] C. J. Friedrich, R. Gadow and M. H Lischka In 25th . (Vol. 22) (2001) pp 375.
- [12] E. S. Toberer et al. Adv. Funct. Mater. 18 (2008) 2795.
- [13] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton and G .J .Snyder Joule. (2019).
- [14] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C .Felser and T.Gruhn Phys. Rev. B 81 075208 (2010).
- [15] T. Graf, C. Felser and S. S. Parkin Prog. Solid State Chem39 1. (2011).
- [16] O. K.. Andersen, Phys. Rev. B12, (1975) p3060.
- [17] K. Schwarz, P. Blaha, Lecture notes chemistry, (1996) pp67-139.
- [18] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B32, (1985)7792.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz, University Vienna (2008).
- [20] Tran, F. and P. Blaha, Physical review letters, (2009) p. 226401.
- [21] A.Becke, and M. Roussel, Physica In Review A39(8), (1989) p3761.
- [22] A.Becke, D. and E.R. Johnson. 2006.
- [23] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39 (2011)pp 1–50.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Austria (2001)p3.
- [25] Jullière, M. Physics Letters 54A: (1975)p225 .
- [26] M. Boudjelal, M. Batouche. T. Seddik, T. Antri, N. Badi, S. Bentata A. Belfedal B. Bouadjemi, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Opt. Quantum Electron 54 (2022)pp 1–23.
- [27] A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Phys. Commun. 158 (2004) pp57–72.
- [28] F. Songke, L. Shuangming, F. Hengzhi, Comput. Mater. Sci. 82 (2014) pp45–49.
- [29] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965) p140.
- [30] S.A. Khandy, D.C. Gupta, RSC Adv. 6 (2016) pp48009–48015.
- [31] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. Comput. Phys. Commun. 175 (2006) pp67–71.

- [32] M. Boudjelal, R. Bentata, B. Bouadjemi, A. Belfedal, T. Seddik, T. Lantri and R. Khenata, *Indian. J. Phys.* 96 (2022) pp1381–1392.
- [33] G. Uğur, A.K. Kushwaha, M. Güler, Z. Charifi, S. Uğur, E. Güler, H. Baaziz, *Mater. Sci. SemiProc.* 123 (2021) p105.
- [34] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944)pp 244–247,
- [35] M. Roknuzzaman, K.K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, *T. Sci. Rep.* 7 (2017) p14025.
- [36] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W.L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, S. G.Mhaisalkar, *Mater. Chem. A3* (2015)pp23829–23832.
- [37] M. Brik, *Solid State Commun.* 151 (2011) pp1733–1738.
- [38] S. Korbel, M.A. Marques, S.J. Botti, *Mater. Chem. C* 4 (2016) pp3157–3167.
- [40] université de BADJI MOKHTAR, Annaba (2010).
- [41] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. *Comp. Mater. Sci.* 29 (2), (2004)p165.
- [42] J.Faist, " Neuchâtel (2001).
- [43] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, Z. Aziz, B. Bouhafis, ,*Indian J. Phys.* 94 (2020) pp455–467.
- [44] B. Sahli, H. Bouafia, B. Abidri, A. Bouaza, A. Akriche, S. Hiads, A. Abdellaoui, *Int. J. Mod. Phys. B* 301650230 (2016).
- [45] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh ,*Phys B. Condens. Matter* 403 (2008) pp1876–1881.
- [46] T. Hashimoto, S. Ishibashi, K. Terakura, Jahn-Teller , *Phys. Rev. B* 82045124 (2010).
- [47] Z.h. Yang, H. Peng, J. Sun, J.P. Perdew, *Phys. Rev. B* 93205205 (2016).
- [48] J.S. Zhao, Q. Gao, L. Li, H. Xie, X.R. Hu, C.L. Xu, J.B Deng, 89 (2017) p65.
- [49] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005)pp 185–191.
- [50] Rd.L. Kronig, On the theory of dispersion of X-rays, *JOSA* 12 (1926) pp547–557.
- [51] G. Murtaza, I. Ahmad, A. Afaq, *Solid State Sci.* 16 (2013) pp152–157.
- [52] B. Philippe, B.W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E.M. Johansson, H. Rensmo, *Chem. Mater.* 27 (2015)pp 1720–1731.
- [53] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, A. Alsaad and A .Telfah *Semi.Sci.Technol*35 095013 (2020).
- [54] B. Debidatta, M. Batouche, T. Seddik, M. Boudjelal, Al-Qaisi. Samah, M. Sanat Kumar, *Eur. Phys. J. Plus.* 520 (2023) pp1–1.

- [55] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS, *Comput. Phys. Commun.* 158200457 (2023).
- [56] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-P'erez, V. Luãna, *Phys. Commun.* 182 (2011) pp2232–2248
- [57] M.A. Bennani, Z. Aziz, S. Terkhi, E.H. Elandalousi, B. Bouadjemi, D.M. Chenine, M. Ben idris, O. Youb, S. Bentata, *J. Supercond. Novel Magn.*,(2020) pp 1–12.
- [58] O. Youb, Z. Aziz, B. Bouabdellah, D. Chenine, T. Lantri, *Bull. Mater. Sci.* 42 (2019) 183.
- [59] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1981) 395.
- [60] P. Debye, *Ann. Phys. Leipzig* 4 (1912) pp789–839.
- [61] B. Bouadjemi T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz, S. Bentata, *World Sci. Publ. Com.* 102050010. (2020).
- [62] P.L. Dulong, S.T. Petit, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) (2023) 95.
- [63] C. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, *Chin. Phys. B* 17 (2008) pp1377–1382.
- [64] Bilal, M., et al..*Computer Physics Communications*, 2014. 185(5)pp 1394-1398.
- [65] H., K. Sugiura, and K. Koumoto, *Inorganic chemistry*, 2008. 47(19)pp 8429-8436.
- [66] A. T. Petit and P L Dulong *Ann. Chim. Phys.* 10 395 (1819).
- [67] R. Nuwayhid, D. Rowe and G. Min *Renew. Energy*28 205 (2003).
- [68] O. Rabina, Y M Lin and M. S .Dresselhaus *Appl. Phys. Lett.* (2001)pp79- 81.
- [69] S. Krishnaveni, M. Sundareswari, P. Deshmukh, S Valluri and K. Roberts *J. Mater. Res.* 31 1306 (2016).
- [70] M. J. Graf, S. Yip, J. A. Sauls and D Rainer *Phys. Rev. B*53 15147 (1996).
- [71] R. Hasan, T. Park, S.I. Kim, H.S. Kim, S. Jo, K.H. Lee, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2100206 (2022) pp1–5.
- [72] M. Choi, F. Oba, I. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 98172901 (2011).
- [73] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 56,R12685 (1997) .
- [74] A. Bejan, A. D. Kraus, *Heat Transfer Handbook*. New York.1 (2003).
- [75] G.A. Slack, *Solid State Phys.* 34 (1979) pp1–71.
- [76] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
- [77] C.L. Julian, *Phys. Rev.* 137 (1965) pp128–137.

***III. 2. Partie 2 : Étude des propriétés structurales, optoélectroniques
et thermoélectriques des composés double demi***

HeuslerScXRh₂Bi₂ (X= Nb, Ta)

III. 2.1. Introduction

Récemment, les chercheurs du monde entier se sont beaucoup intéressés aux matériaux thermoélectriques et à leur énorme potentiel, très sensible à la composition chimique des matériaux. La conductivité thermique d'un réseau est liée au nombre d'atomes dans la cellule unitaire, ce qui est un exemple de la façon dont les propriétés physiques d'un matériau peuvent modifier considérablement cette valeur de conductivité thermique[1].

Le manque d'informations concernant les détails expérimentaux et théoriques concernant la structure géométrique, les structures de bandes électroniques (e-BS), la densité d'état, les propriétés optiques et thermoélectriques des double demi Heusler $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ nous incite à effectuer ces calculs afin de fournir des données de référence pour les études futures sur ces composés en utilisant la méthode des ondes planes augmentées du potentiel complet (FP-LAPW) qui s'est avérée être l'une des méthodes les plus utiles [2] pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

III. 2. 2. Méthodes et détails de calcul

Dans ce travail, les calculs des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ ($X = \text{Nb}, \text{Ta}$) ont été effectués dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW[3] qui est intégrée dans le code WIEN2K [4]. Le potentiel d'échange et de corrélation sera traité par les deux approches : (PBE-GGA) [5] ainsi que l'approche de Becke-Johnson modifiée couplée avec l'approche PBE- GGA (mBJ-PBE-GGA)[6]. En outre, l'approximation GGA+U+SO (où U représente l'énergie de Coulomb de Hubbard et SO le couplage spin-orbite) est employée pour traiter correctement les électrons "d" [7]. La valeur du paramètre U utilisée dans notre calcul est de 4,0 eV pour le Rh [8].

La première étape du calcul consiste à déterminer les paramètres suivants en fonction de ces valeurs :

- ✓ $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 9$.
- ✓ $G_{\text{max}} = 14$.
- ✓ $l_{\text{max}} = 10$.
- ✓ K-points=900.

- Le paramètre de coupure $R_{MT} \times K_{max}$, détermine la taille de la base dans la région interstitielle ; R_{MT} étant le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
- G_{max} est défini comme étant la densité de charge étendue de Fourier.
- I_{max} est l'expansion des fonctions d'onde.
- Le nombre de points k est le plus petit nombre pour atteindre la convergence [9,10]

Les valeurs des rayons R_{MT} sont choisies d'une façon appropriée pour éviter le chevauchement des sphères muffin-tin et pour garantir l'intégration de la plupart des électrons de cœur dans la sphère muffin-tin[11]. Le **Tableau III.2.1** présente les R_{MT} et les **configurations électroniques** des états de valence des atomes des composés $ScXRh_2Bi_2$ ($X= Nb, Ta$).

Tableau III.2.1: Les configurations électroniques des états de valences et les R_{MT} des atomes des composés $ScXRh_2Bi_2$ ($X= Nb, Ta$).

Atome	Configuration électronique des états de valence	R_{MT} (u.a)
Sc	[Ar] 4s ² 3d ¹	2.26
Nb	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	2
Ta	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	2.39
Rh	[Kr] 4d ⁸ 5s ¹	2.29
Bi	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	2.4

III. 2. 2.1.La structure cristalline

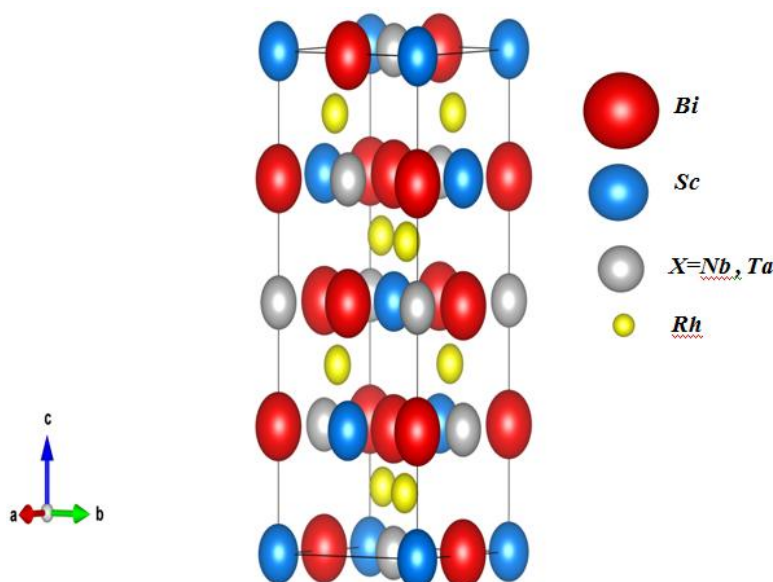


Figure III.2.1 : Structures cristallines des composés ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂.

Les composés DHH présentent une structure cristalline tétragonale avec un groupe spatial I-42d (n°122) et une structure cristalline tétragonale centrée sur le corps. On peut créer ces structures en ajoutant deux composés ayant une structure halfHeusler (HH) avec un arrangement cristallin spécifique. La **Figure III.2.1** montre les structures cristallines des composés ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂. Dans cette étude, nous avons utilisé le code WIEN2K avec l'approximation GGA-PBE pour calculer la structure relaxée globale des composés ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont été classés dans le **Tableau III. 2.1**

Tableau III. 2.2: les coordonnées relaxées totales de ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

Matériau	Atome	X	Y	Z
ScNbRh ₂ Bi ₂	Sc	0	0	0
	Nb	0.5	0.5	0
	Rh	0.75	0.24	0.87
	Bi	0	0	0.25
ScTaRh ₂ Bi ₂	Sc	0	0	0
	Ta	0.5	0.5	0
	Rh	0.75	0.24	0.87
	Bi	0	0	0.25

III. 2. 3. Propriétés structurales

En adaptant le changement d'énergie totale (E_T) par rapport au volume (V) de l'équation d'état de Murnaghan [12], on peut obtenir les paramètres structuraux de ces matériaux à l'équilibre (a et c), le module de compressibilité (B) et sa dérivée de pression (B') (Tableau III.2. 3).

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

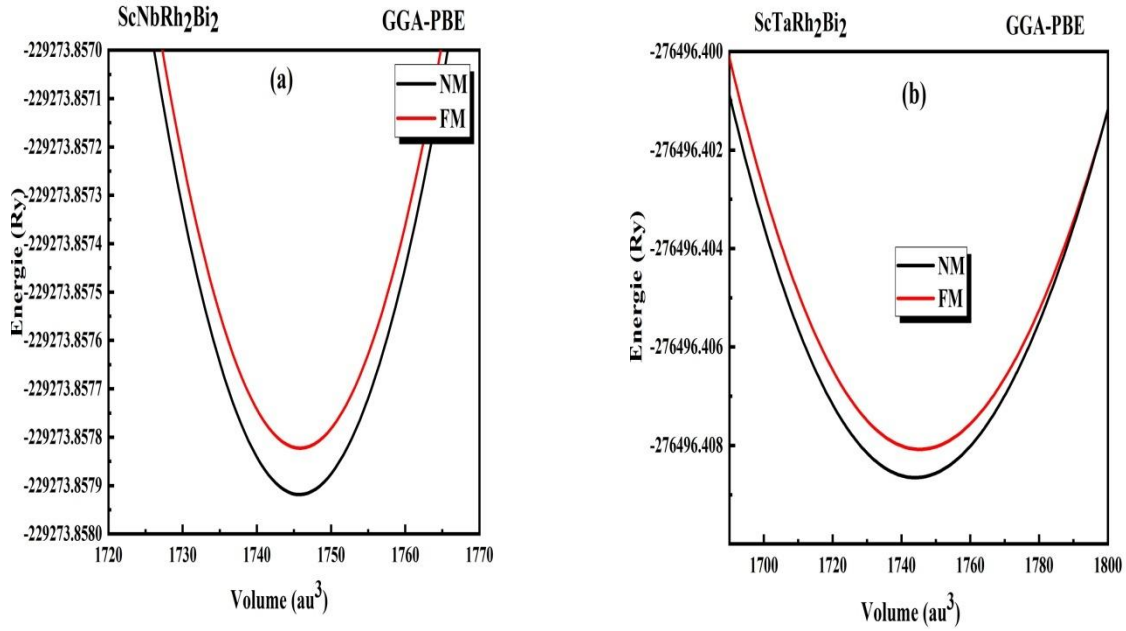


Figure III.2.2 : L'énergie totale (Ry) en fonction du volume pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en utilisant l'approximation GGA-PBE.

La **figure III.2.2** présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les deux phases : non magnétique et ferromagnétique de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$. Nous constatons que l'énergie de la phase non magnétique est relativement faible, comparée à celle de la phase ferromagnétique, ce qui veut dire que ces composés sont plus stables dans la phase non magnétique, leur moment magnétique total est égal à zéro, ce qui confirme que nos matériaux ne sont pas magnétiques [13-16].

Tableau III.2. 3: Valeurs des paramètres de réseau à l'état non magnétique (NM) : a (Å), c , c/a , le module de compression B (GPa), sa dérivée de pression B' et l'énergie E_0 (Ry) de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ à l'aide de l'approximation GGA-PBE.

Matériau	$a=b$ (Bohr)	c	c/a	B (GPa)	B'	E_0 (Ry)	E_{form} (Ry)
$\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$	12.0437	23.88	1.9956	120.3175	4.8215	-229273.857	-0,3376
$\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$	11.5193	22.99	1.9964	125.8168	4.8714	-276496.408	-0.2896

III. 2. 3.1. L'énergie de formation

L'énergie de formation des composés considérés $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ ($X=\text{Nb, Ta}$) a été déterminée à l'aide de la formule ci-dessous afin de garantir la stabilité et la possibilité de leur fabrication [17] :

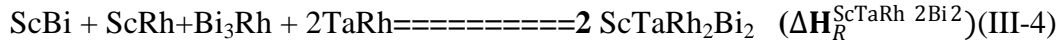
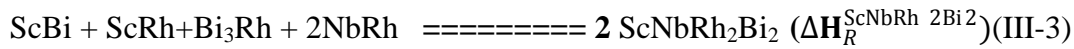
$$E_{\text{form}}(\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2) = E_t(\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2) - [E_{\text{Bulk}}^{(\text{Sc})} + E_{\text{Bulk}}^{(\text{X})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Rh})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Bi})}] \quad (\text{III-2})$$

Où

Et est l'énergie totale d'équilibre obtenue par l'optimisation de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, $E_{\text{Bulk}}(\text{Sc}), E_{\text{Bulk}}(\text{X}), E_{\text{Bulk}}(\text{Rh})$ et $E_{\text{Bulk}}(\text{Bi})$ sont les énergies totales calculées par atome dans le solide pour Sc, X= (Nb ou Ta), Rh et Bi, respectivement [18]. Les résultats négatifs (Tableau III.2. 3) concernant les énergies de formation montrent que $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ sont thermodynamiquement stables, ce qui permet une création expérimentale.

III. 2. 3.2. L'enthalpie

Pour évaluer la stabilité thermodynamique et la faisabilité de la synthèse des alliages double demi-Heusler (DHH) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, nous avons calculé l'enthalpie de formation ΔH [19-21]. Les réactions correspondant à la formation du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et du $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ peuvent être exprimées comme suit :



Sur la base de la loi de Hess (Eq. (5)) représentant la différence entre les sommes de l'énergie totale des produits et des réactifs, l'enthalpie de formation ΔH du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ (Eq. (3)) et du $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ (Eq. (4)) est calculée selon la relation suivante :

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f(\text{products}) - \sum \Delta H_f(\text{reactants}) \quad (\text{III-5})$$

Le tableau 4 montre l'enthalpie de formation prédite sans la correction de l'énergie du point zéro pour les produits chimiques clés obtenus à partir de [22].

$$\Delta H_f^{\text{ScBi}} = E_t^{\text{ScBi}} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{Bi}}$$

$$\Delta H_f^{\text{ScRh}} = E_t^{\text{ScRh}} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{Rh}}$$

$$\Delta H_f^{\text{Bi}_3\text{Rh}} = E_t^{\text{Bi}_3\text{Rh}} - 3E_t^{\text{Bi}} - E_t^{\text{Rh}}$$

$$\Delta H_f^{\text{NbRh}} = E_t^{\text{NbRh}} - E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Nb}}$$

$$\Delta H_f^{\text{TaRh}} = E_t^{\text{TaRh}} - E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Ta}}$$

$$\Delta H_f^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} = E_t^{\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{X}} - 2E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Bi}}$$

$$\Delta H_R^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} = 2\Delta H_f^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} - \Delta H_f^{\text{ScBi}} - \Delta H_f^{\text{ScRh}} - \Delta H_f^{\text{Bi}_3\text{Rh}} - \Delta H_f^{\text{XRh}} \quad (\text{x} = \text{Nb, Ta}) \quad (\text{III-6})$$

E_t^{ScBi} , E_t^{ScRh} , $E_t^{\text{Bi}_3\text{Rh}}$, E_t^{XRh} Sont les énergies totales minimales des cellules unitaires en bulk.

E_t^{Sc} , E_t^{X} , E_t^{Rh} , E_t^{Bi} Sont les énergies totales minimales des structures cubiques à faces centrées optimisées (fcc).

Du **Tableau III.2 4** nous pouvons constater que les énergies de formation et l'enthalpie de formation ΔH calculées à partir de l'eq. (III.6) ont des valeurs négatives, ce qui confirme la stabilité et la possibilité de synthétiser facilement ces composés expérimentalement.

Tableau III.2 4 : Calcul de l'enthalpie de formation ΔH_f (eV/unité de formule) et de l'enthalpie de réaction ΔH_R (eV) pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$.

ΔH_f^{ScBi}	ΔH_f^{ScRh}	$\Delta H_f^{\text{Bi}_3\text{Rh}}$	ΔH_f^{NbRh}	ΔH_f^{TaRh}	$\Delta H_f^{\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2}$	$\Delta H_f^{\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2}$	$\Delta H_R^{\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2}$	$\Delta H_R^{\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2}$
-3.65	-2.07	-5.60	-0.46	-1.13	-14.16	-12.78	-2.40	-0.34

III. 2. 4. Propriétés électroniques

III. 2.4.1. Structures de bandes

La structure de bandes nous permet d'avoir une perception de l'occupation énergétique des électrons dans un matériau et de ce fait de circonscrire avec une grande précision les bandes d'énergie admises et par conséquent de spécifier la nature du matériau étudié (isolant, conducteur, semi-conducteur). Il est bien connu que l'approximation GGA minimise généralement le gap d'énergie, l'approximation mBJ-GGA donnant de meilleurs résultats et attenants aux travaux expérimentaux.

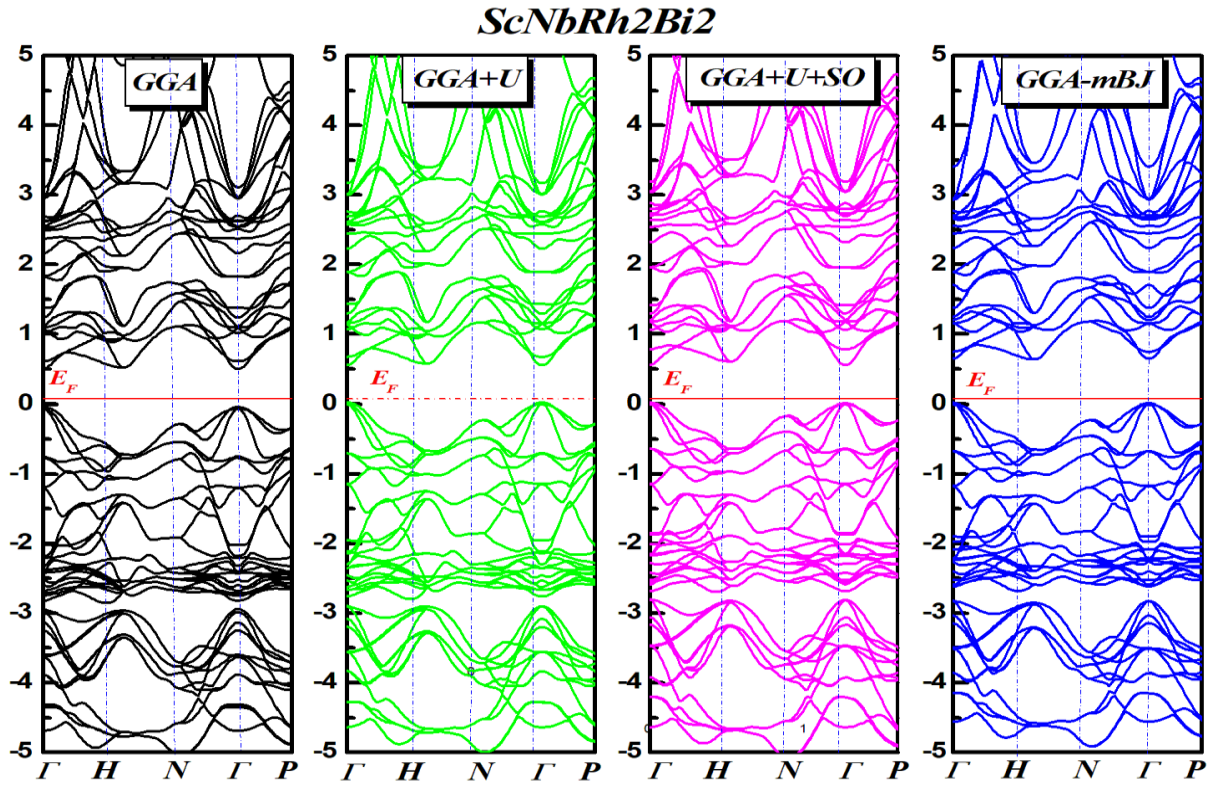


Figure III.2.3: Structure de bandes électroniques du ScNbRh₂Bi₂ en utilisant les approximations : GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.

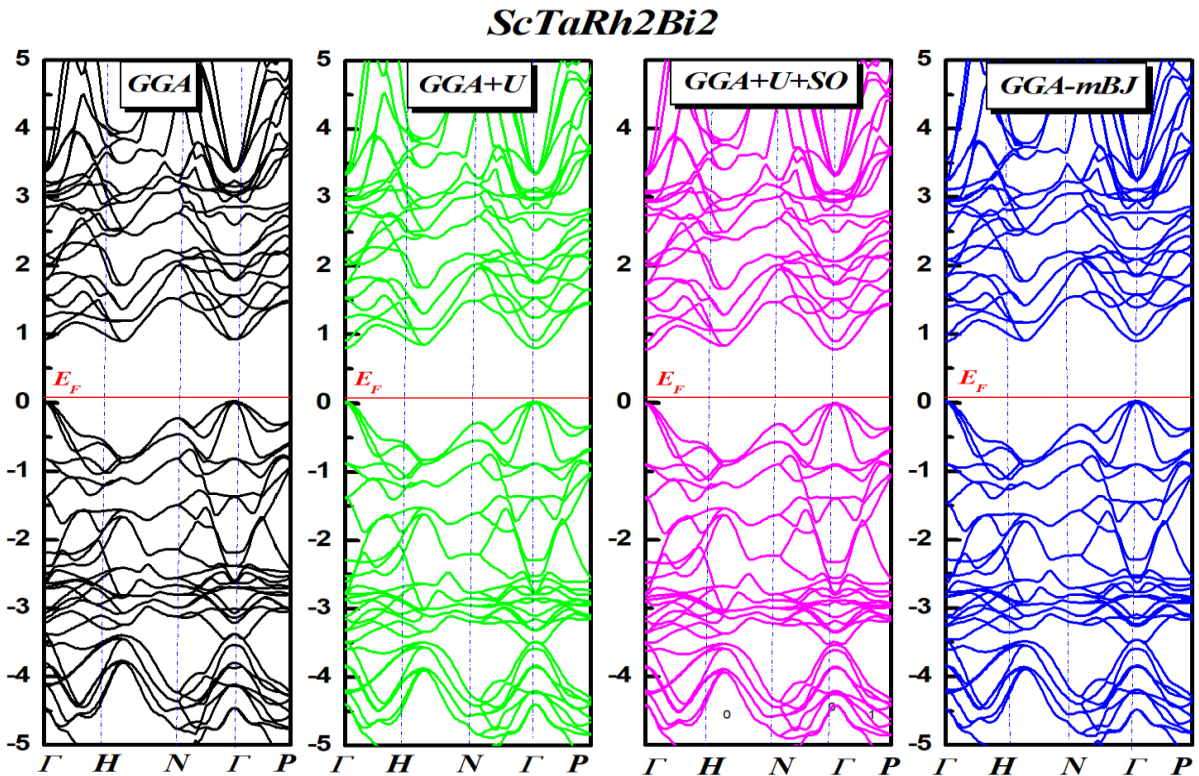


Figure III.2.4: Structure de bandes électroniques du ScTaRh₂Bi₂ en utilisant les approximations : GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.

Nous avons déterminé la Structure de bandes électroniques de ScNbRh₂Bi₂ et de ScTaRh₂Bi₂ dans la première zone de Brillouin comme indiqué dans les Figures III.2.3 et III.2.4, respectivement. À travers cette structure, nous pouvons en déduire que nos deux matériaux : ScNbRh₂Bi₂ et le ScTaRh₂Bi₂ sont semi-conducteurs ayant un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) (les minimas de la bande de conduction et les maximas de la bande de valence (VB) sont situés à un point similaire Γ) [23].

Tableau III.2. 5: Valeurs de l'énergie du gap pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂ calculées avec les approximations : GGA-PBE, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.

Matériau	Gap (eV)				Nature du gap
	GGA-PBE	GGA+U	GGA+U+SO	mBJ-GGA	
ScNbRh ₂ Bi ₂	0.56	0.55	0.50	0.629	gap direct ($\Gamma - \Gamma$)
ScTaRh ₂ Bi ₂	0.88	0.89	0.79	0.903	gap direct ($\Gamma - \Gamma$)

Le **Tableau III.2. 5** présente les valeurs de l'énergie du gap (E_g) du ScNbRh₂Bi₂ et du ScTaRh₂Bi₂ en utilisant les potentiels considérés :GGA, GGA+U, GGA+U+SO et mBJ-GGA.

Comme indiqué par l'approximation mBJ-GGA, les valeurs du gap pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂ sont de : 0,629 eV et 0,903 eV, respectivement (**Tableau III.2. 5**). On notera que l'approximation mBJ-GGA donne des valeurs de gap (E_g) plus élevées que ceux calculés par l'approximation GGA-PBE. Par ailleurs, nous avons également observé que les résultats obtenus à l'aide des méthodes GGA+U et GGA+U+SO n'ont entraîné que de légères différences par rapport à ceux obtenus à l'aide de TB-mBJ, en raison du fait que ces deux composés sont stables à l'état non magnétique, comme le montre la **Figure III.2.2**.

III. 2.4.2. Densité d'état

En utilisant les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA, nous avons évalué la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de ScNbRh₂Bi₂ ainsi que celles pour ScTaRh₂Bi₂. Pour approfondir la structure électronique et énergétique de ces alliages, il nous est primordial de tracer la densité d'états, pour établir l'origine des contributions majeures et mineures des orbitales dans les différentes bandes d'Énergie (bande de valence et bande de conduction).

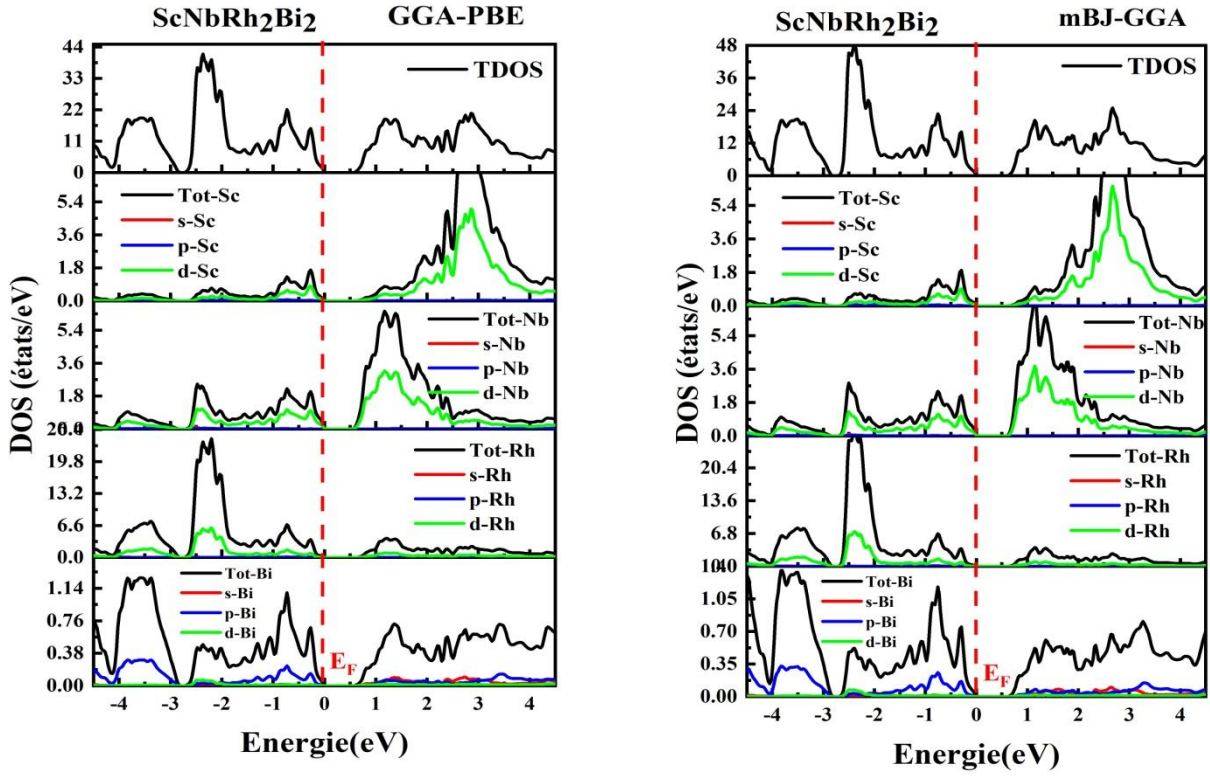


Figure III.2.5: Densités d'états totales (TDOS) et partielle (PDOS) de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ obtenues par GGA-PBE et mBJ-GGA.

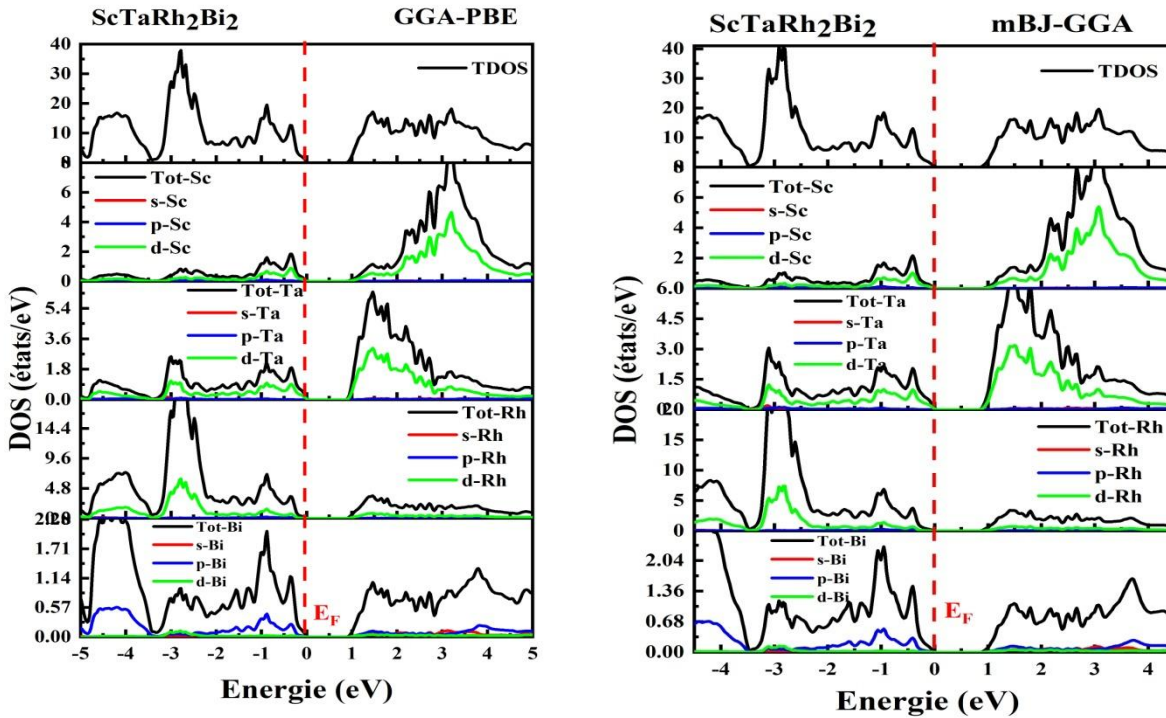


Figure III.2.6: Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ obtenues par GGA-PBE et mBJ-GGA.

Les diagrammes du PDOS et du TDOS du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ dans la **Figure III.2.5** montrent que la bande de valence du composé se situe dans l'intervalle énergétique de -4 eV à 0 eV. Selon la figure, la bande de valence (VB) pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ autour du niveau de Fermi (E_F) est caractérisée par une contribution majeure des états Rh-d et Nb-d avec toutefois une contribution mineure des états Sc-d et Bi-p, tandis que la bande de conduction (CB), qui apparaît entre 0,7 eV et 4 eV d'énergie, consiste principalement en des états Sc-d Nb-d, et d'une faible contribution des orbitales restantes.

Les tracés du PDOS et du TDOS pour $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ dans la **Figure III.2.6** montrent que la bande de valence (VB), délimitée dans l'écart énergétique de -4 eV à 0 eV, est dominée principalement par les orbitales Rh-d et Ta-d avec cependant une contribution moindre des états Bi-p, Bi-d et Sc-d. Quant à la bande de conduction (CB), présente dans l'intervalle énergétique 0,9 - 4 eV, la contribution significative provient des états Sc-d et Ta-d avec une faible contribution des états Bi-p.

III. 2. 5. Propriétés optiques

Il est intéressant de voir comment un matériau réagit à la lumière, en mettant en évidence des phénomènes optiques tels que l'émission, la transmission, la réflexion et l'absorption. La

fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, qui convertit la réponse des électrons dans une substance en ondes électromagnétiques, est à la base de tous les phénomènes optiques, $\epsilon(\omega)$ est reconnue comme une quantité complexe, composée de $\epsilon_1(\omega)$, une partie réelle, et de $\epsilon_2(\omega)$, une partie imaginaire [24, 25] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III-7})$$

Où ω est la fréquence angulaire. En outre, différentes propriétés optiques, comme indiqué ci-dessous, peuvent être dérivées de la fonction diélectrique [26].

Dans cette étude, sera effectué le calcul des propriétés optiques, comprenant la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectance $R(\omega)$, l'indice de réfraction $n(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$ du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et du $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ pour des énergies de photons allant de 0 à 24 eV en utilisant le potentiel d'échange et de corrélation mBJ-GGA. Ces paramètres optiques donnent leurs valeurs statiques à $\epsilon = 0$ dans les directions X et Z. **Tableau III.2.6** regroupe les valeurs des paramètres suivants : la fonction diélectrique $\epsilon_{1x}(0)$ et $\epsilon_{1z}(0)$; l'indice de réfraction $n_x(0)$ et $n_z(0)$; la réflectance $R_x(0)$ et $R_z(0)$ et la réflectance maximale $R_{x\text{max}}$ et $R_{z\text{max}}$.

Tableau III.2.6: Les valeurs statiques de la fonction diélectrique $\epsilon_1(0)$, de l'indice de réfraction $n(0)$, de la réflectivité $R(0)$ et de la réflectivité maximale R_{max} calculées en utilisant l'approximation mBJ-GGA pour les matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ le long des axes X et Z.

Matériau	$\epsilon_{1x}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$n_x(0)$	$n_z(0)$	$R_x(0)$	$R_z(0)$	$R_x(\text{max})\%$	$R_z(\text{max})\%$
$\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$	23.25	23.26	4.85	4.86	0.430	0.44	54	56
$\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$	19.3	19.4	4.374	4.375	0.38	0.39	53	55

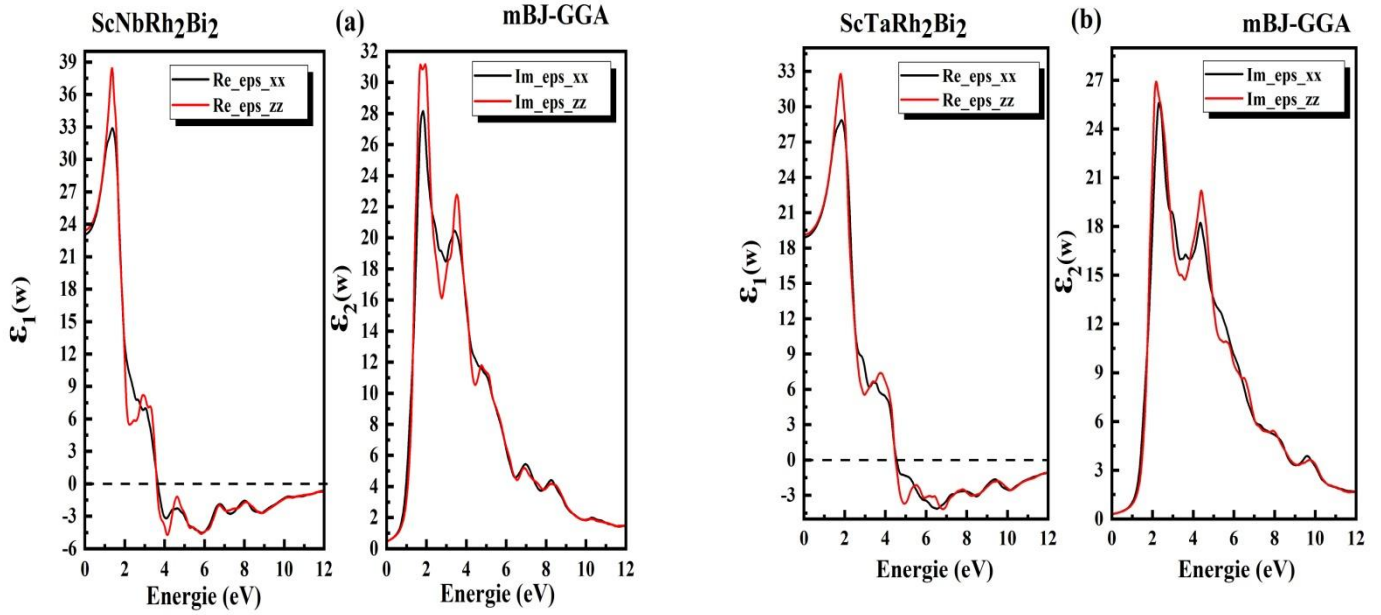


Figure III.2.7: Variations de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) ScNbRh₂Bi₂ et (b) ScTaRh₂Bi₂ le long des axes X et Z.

Les figures III.2.7 (a) et (b) pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂, respectivement, montrent le changement des estimations de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ pour les deux directions indiquées à une énergie de photons de 12 eV, et elles sont essentiellement égales le long des deux directions indiquées.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ pour le matériau ScNbRh₂Bi₂ (Figure III.2.7 (a)) augmente, à partir de la fréquence zéro, avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre la valeur maximale à environ 1,45eV dans la direction Z, puis diminue progressivement avec l'augmentation de l'énergie pour atteindre des valeurs négatives dans l'intervalle énergétique [4-12 eV], ce qui indique, dans cette situation, que les ondes électromagnétiques absorbées sont principalement réfléchies par les substances. Ces composés présentent donc un comportement métallique, ce qui les rend utiles pour la protection contre les ondes électromagnétiques dans cette gamme d'énergie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ pour le matériau ScNbRh₂Bi₂ est représenté dans la figure III.2.7 (a), ce qui explique les propriétés absorbantes du matériau. Le premier est localisé à 1,95 eV le long des directions considérées, le second a une limite de 3,5 eV. La transition de bandes (le passage de la bande de valence VB à la bande de conduction CB) a un impact sur ces pics [24], et les

pics de ϵ_2 démarrent à partir d'une énergie minimale correspondant aux gaps optiques (0.65 eV pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et 0.9 eV pour $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$). Des résultats similaires sont obtenus en ce qui concerne la fonction diélectrique du matériau $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ (Figure III.2.7 (b)), et la même interprétation est de mise que pour le précédent matériau.

La variable suivante est l'indice d'absorption $\alpha(\omega)$, qui est déterminé par la fonction diélectrique et peut être trouvée dans la formule ci-dessous [27,28]. Elle décrit la quantité de puissance absorbée dans une unité de longueur solide lorsqu'une onde lumineuse traverse une unité d'épaisseur substantielle.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III} - 8)$$

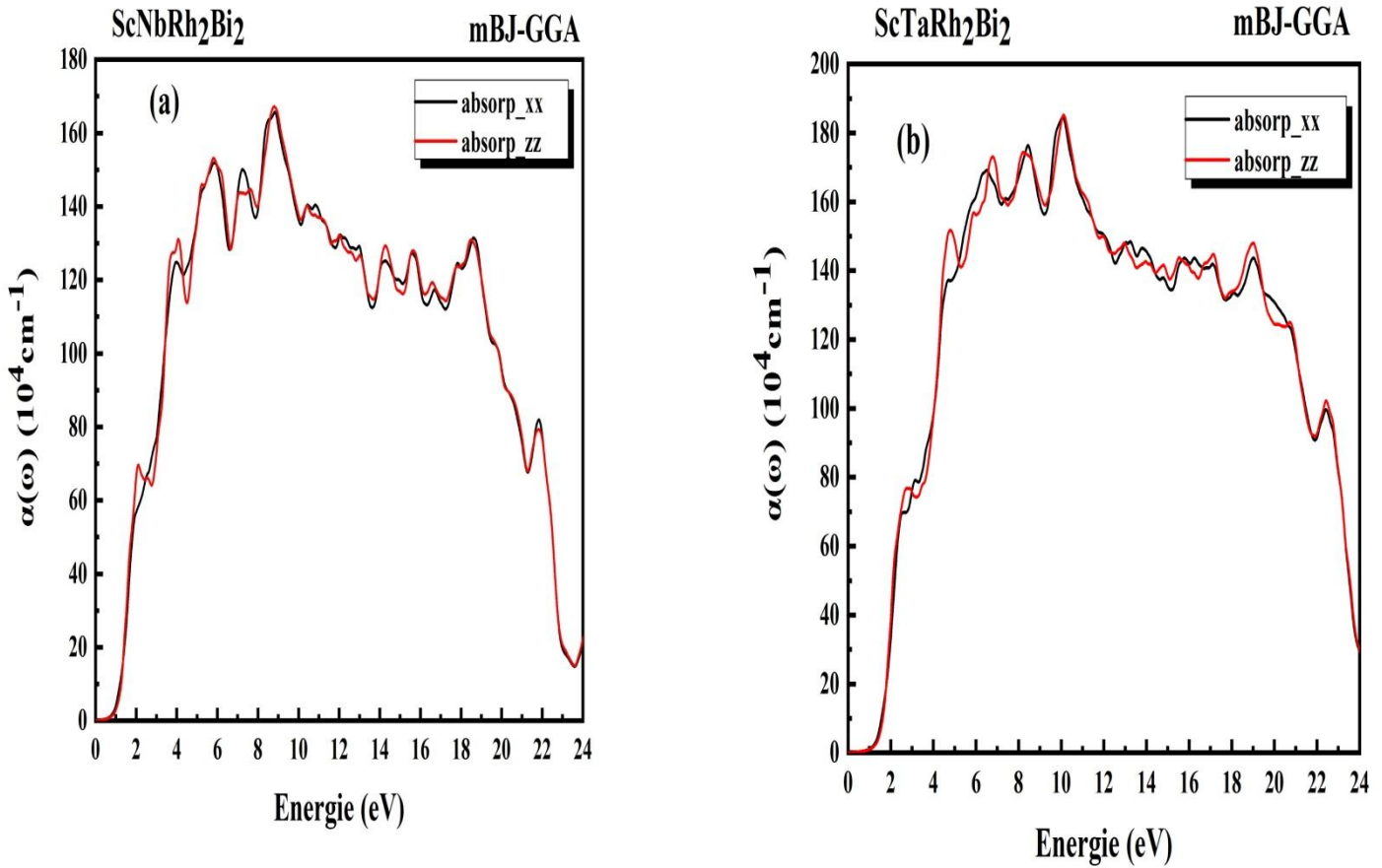


Figure III.2.8: les variations des indices d'absorption $\alpha(\omega)$ calculées par l'approximation mBJ-GGA pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ le long des axes X et Z.

Les figures III.2.8(a) et (b) montrent la variation de $\alpha(\omega)$ dans les directions X et Z en fonction de l'énergie des photons incidents pour les matériaux considérés en utilisant le potentiel mBJ-GGA. Les valeurs de départ correspondent à la bande interdite créée par les transferts électroniques des bandes de valence (VB) supérieures vers la bande de conduction (CB). Pour les alliages $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, l'énergie dans la direction Z est d'environ 2 eV et 2,5 eV respectivement. Pour les applications photovoltaïques, l'absorption dans le spectre de la lumière visible est cruciale [29,30]. Le niveau d'absorption le plus élevé se situe dans l'ultraviolet (UV), avec des valeurs de $170 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 9 eV et $190 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 10,5 eV dans la direction Z pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, respectivement. Ils conviennent donc pour des applications de dispositifs dans la majeure partie du spectre.

Selon la formule suivante [27, 28], la réflectivité optique $R(\omega)$ décrit la puissance réfléchiée à la surface de contact solide. Elle est ici liée à l'indice de réfraction (n) :

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{III} - 9)$$

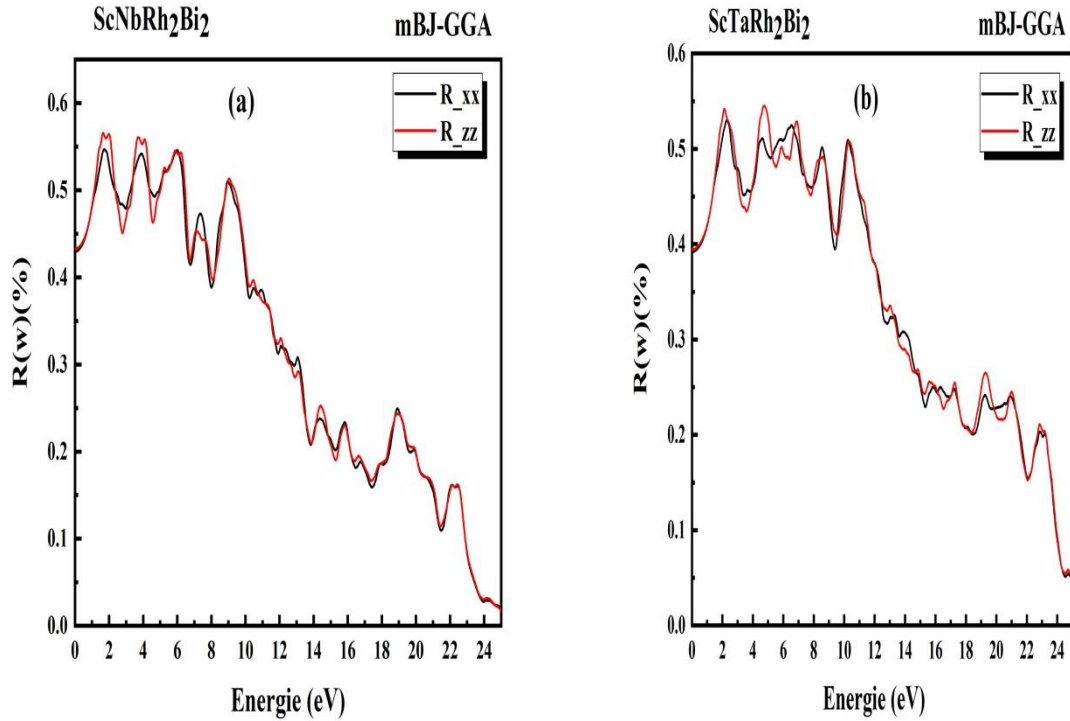


Figure III.2.9 : Variation de la réflectivité (%) le long des axes X et Z pour (a) ScNbRh₂Bi₂ et (b) ScTaRh₂Bi₂ en utilisant l'approximation mBJ-GGA.

La variation de la réflectance du matériau ScNbRh₂Bi₂ est illustrée à la **Figure III.2.9(a)**, tandis que celle du matériau ScTaRh₂Bi₂ est représentée par la **Figure III.2.9(b)** en utilisant différentes valeurs d'énergie dans les deux directions considérées. Les valeurs de la réflectance à fréquence nulle pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂ sont d'environ 43 % et 38,9 %, respectivement. Les spectres de réflectivité montrent clairement que le matériau ScNbRh₂Bi₂ présente le niveau de réflexion le plus élevé dans le domaine visible, avec une valeur de 56 % à 2 eV dans les directions Z, tandis que le matériau ScTaRh₂Bi₂ présente le niveau de réflexion le plus élevé dans les domaines visible et ultraviolet, avec des valeurs de 55% à 2 eV et à 5 eV dans les directions Z. Ces substances peuvent être utilisées comme réflecteurs dans les équipements optiques en raison de leurs caractéristiques de réflectivité élevées [31].

En calculant l'indice de réfraction $n(\omega)$ nous pouvons obtenir des informations sur la vitesse de la lumière.

$$n(\omega) = \left(\frac{\left(\left(\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right)^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right)}{2} \right)^{1/2} \quad (\text{III} - 10)$$

La relation [32] fournit l'indice de réfraction statique ($\omega=0$):

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{III} - 11)$$

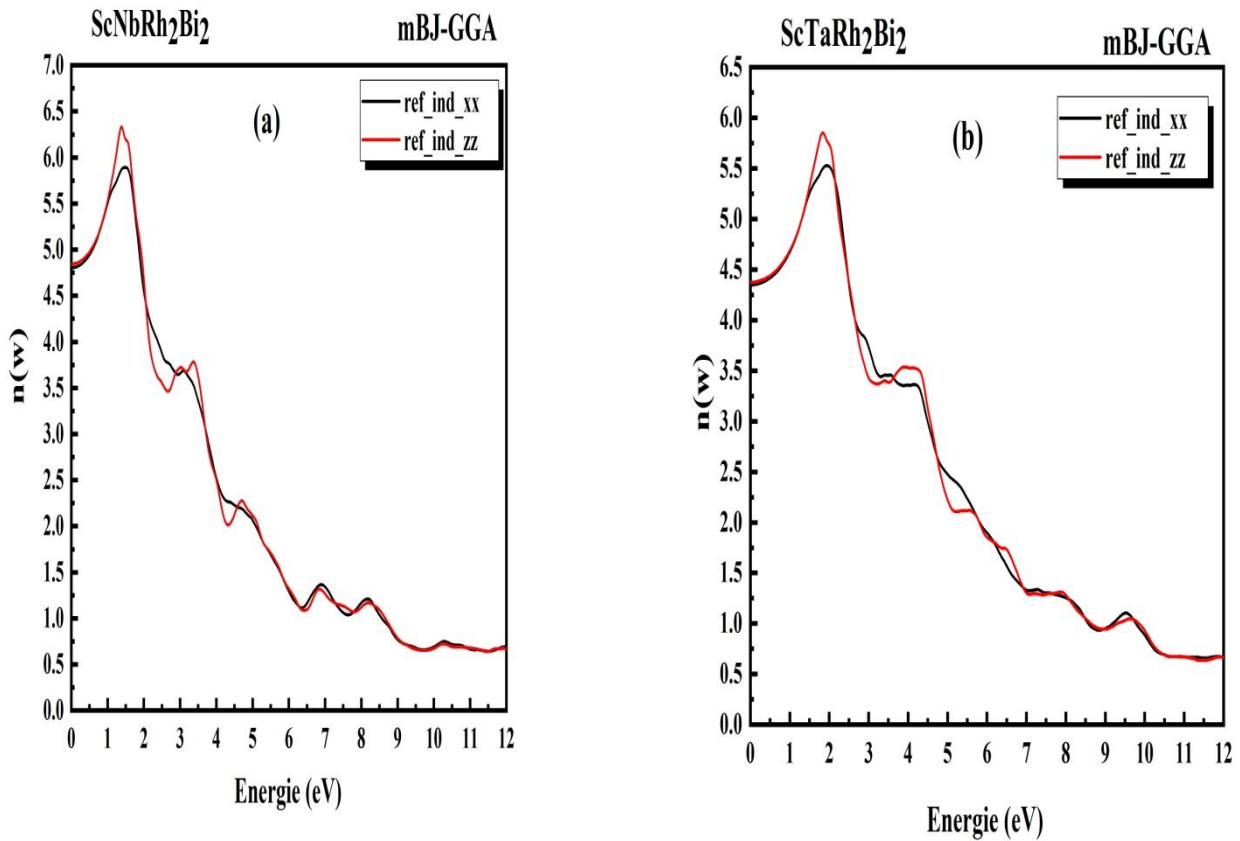


Figure III.2.10: la variation des indices de réfraction $n(\omega)$ calculée par l'approximation mBJ-GGA pour (a) ScNbRh₂Bi₂ et (b) ScTaRh₂Bi₂ le long des axes X et Z.

L'indice $n(0)$ est déterminé dans les directions considérées en utilisant le potentiel GGA-mBJ pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂ (Figure III.2.10(a) et (b)), respectivement.

Dans la direction Z, $n(\omega)$ augmente et approche ses valeurs les plus élevées pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ à 1,4 eV et 1,75 eV, respectivement, démontrant le comportement réfractif significatif de ces substances dans la région visuelle. L'indice de réfraction est inférieur à l'unité au-dessus de 6 eV pour les deux composés, ce qui suggère que la vitesse du rayonnement entrant (V_g) est supérieure à c , la vitesse de la lumière dans le vide. Cela suggère que le milieu est devenu non linéaire. Dans le spectre UV, la substance devient donc superlumérique. Ce phénomène d'ultra-réfraction est un phénomène aberrant de réfraction électromagnétique [33,34].

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ d'un composé quelconque fournit des informations sur la manière dont le comportement du composé change lorsque les paramètres externes varient, quand ω s'approche de zéro, la conductivité optique est exactement la conductivité électrique. $\sigma(\omega)$ s'exprime comme suit [35] :

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \mathcal{E}(\omega) \quad (\text{III} - 12)$$

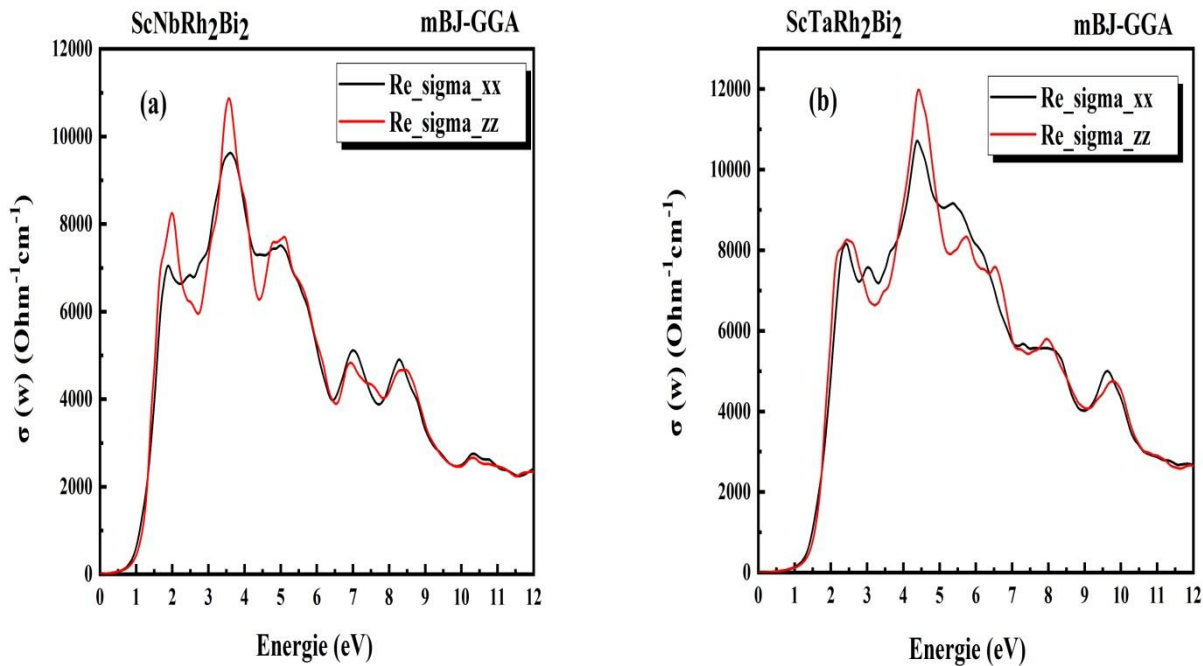


Figure III.2.11: Variation de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$

Les figures III.2.11 (a) et (b) montrent la variation de $\sigma(\omega)$ par changement d'énergie jusqu'à 12 eV dans les directions X et Z pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, respectivement. La

conductivité optique commence autour de la valeur correspondant à la bande interdite de 0,629 eV et 0,903 eV pour les substances étudiées, puis atteint ses valeurs les plus élevées à 3,75 eV et 4,5 eV dans les directions Z, respectivement, ce qui correspond au rayonnement ultraviolet. Démontrant que la conductivité optique est forte dans la zone métallique, il est significatif de noter que $\sigma(\omega)$ atteint sa plus grande magnitude lorsque $\varepsilon(\omega)$ est négatif [36].

III. 2.6. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont devenus des candidats prometteurs pour résoudre les problèmes énergétiques mondiaux et présentent une excellente alternative aux problèmes énergétiques et environnementaux, en effet, la recherche de nouvelles sources d'énergie non polluantes est devenue une question clé pour nos sociétés. C'est pourquoi la production d'électricité à partir de chaleur perdue au moyen de modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck) semble à ce jour être une voie très prometteuse [37].

Les propriétés thermoélectriques les plus importantes et distinctives des alliages $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ correspondant à l'approximation GGA-PBE sont explorées à l'aide de la théorie mentionnée dans la section 2, telle qu'implémentée dans le code BoltzTrap [38-41].

Ces paramètres ont été étudiés dans l'intervalle de température de 0 à 900 K .

III. 2.6.1. Le coefficient de Seebeck :

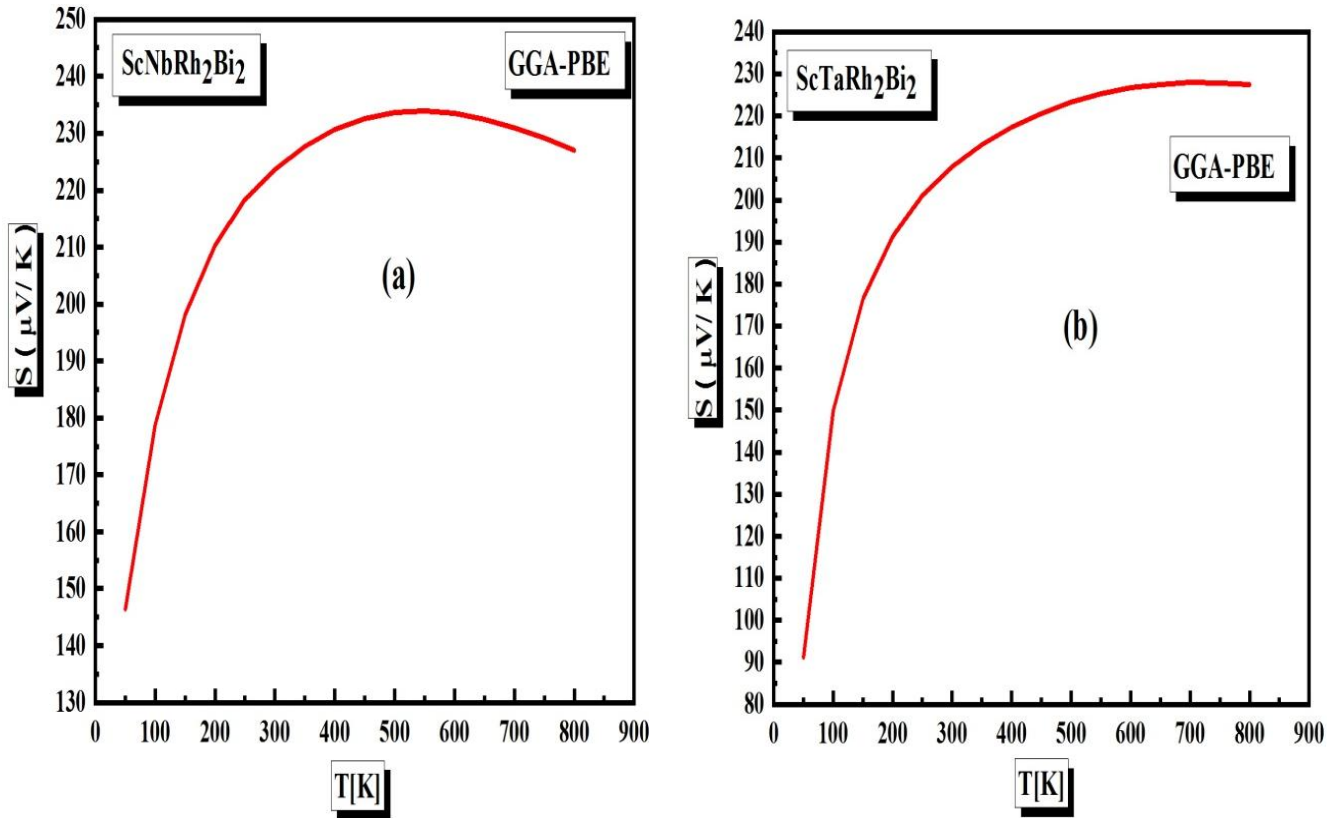


Figure III.2.12: Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température pour (a) ScNbRh₂Bi₂ (b) ScTaRh₂Bi

La fluctuation du coefficient Seebeck (S) pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂, respectivement, en fonction de la température est illustrée par **Figures III.2.12**. (a) et (b). Les deux courbes sont pratiquement identiques, on notera que le coefficient Seebeck S augmente lorsque la température T augmente, avec un maximum de 235 $\mu\text{V/K}$ (500K) et 228 $\mu\text{V/K}$ (750K) pour ScNbRh₂Bi₂ et ScTaRh₂Bi₂, respectivement. Cependant, pour l'alliage ScNbRh₂Bi₂, le coefficient Seebeck diminue à partir d'un certain pic de température, dans ce cas 550 K, ce qui prouve que ce matériau est beaucoup plus efficace pour les basses températures, contrairement au second alliage ScTaRh₂Bi₂ où le coefficient Seebeck continue d'augmenter au-delà de cette température (550 K), ce qui en fait un matériau thermoélectrique efficace pour les moyennes et hautes températures [42]. En outre, la valeur calculée de S pour ces matériaux est positive sur l'ensemble du spectre de température, ce qui indique la présence de porteurs de type P comme porteurs majoritaires.

III. 2.6.2. La conductivité électrique

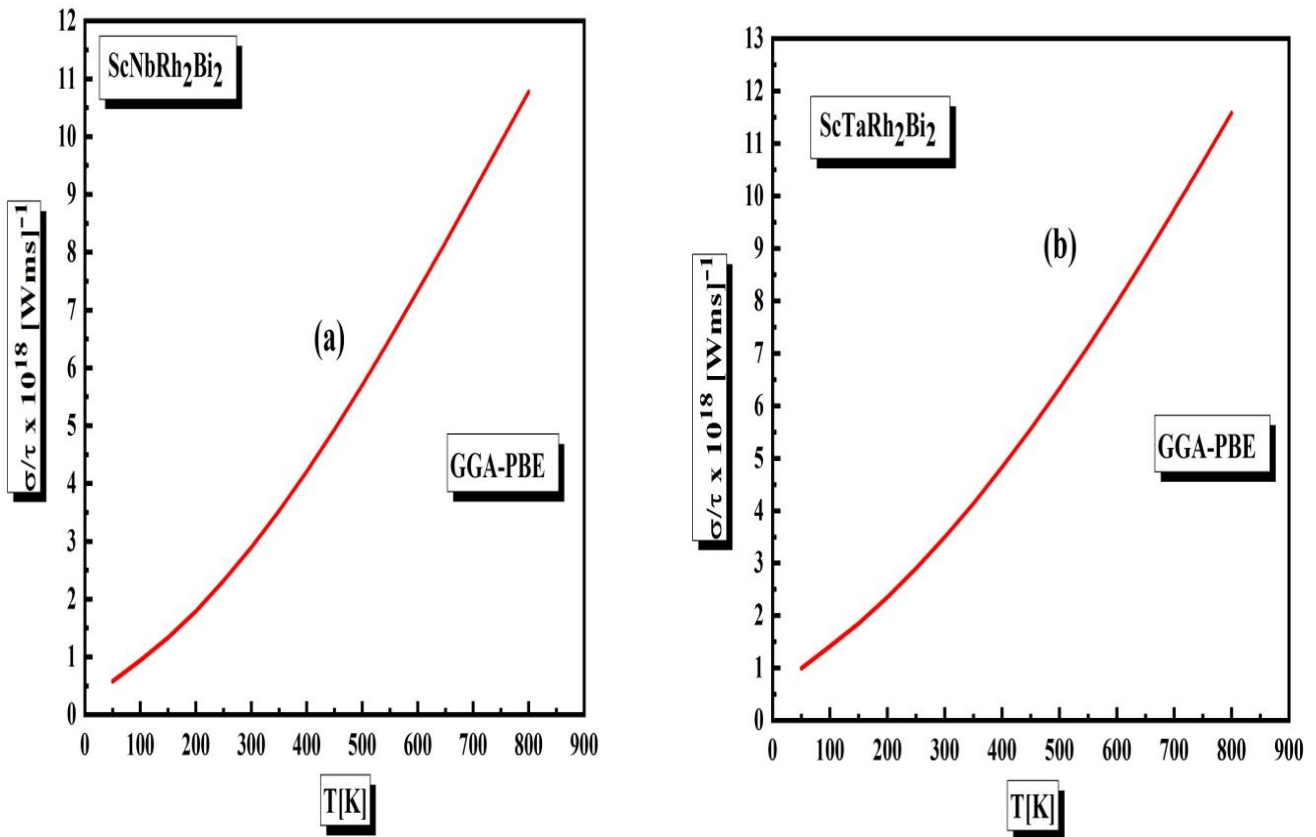


Figure III.2.13: Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$

La relation σ/τ en fonction de la température pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ est illustrée par la Figure III.2.13 ((a) et (b) respectivement). De par ces graphes, pour les deux matériaux, la conductivité électrique augmente avec la température jusqu'à atteindre les valeurs maximales : $10,95 \times 10^{18} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$ et $11,75 \times 10^{18} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$ (800 K) pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ respectivement. En outre, nous avons découvert que la conductivité électrique σ augmente pratiquement de façon linéaire avec la température, ce qui confirme les propriétés semi-conductrices des composés. En outre, ces résultats démontrent que ces matériaux ont une conductivité électrique σ élevée, ce qui leur confère une faible résistivité, et par conséquent, ils peuvent transporter des charges électriques avec un minimum de pertes par effet Joule [43,44].

III. 2.6.3. La conductivité thermique

L'agitation des électrons et les oscillations du réseau sont les principales sources de conductivité thermique dans les matériaux, cependant dans les métaux, les vibrations quantiques du réseau (phonons) sont moindres par rapport à la conductivité thermique due à l'agitation électronique [45,46]. Au contraire, les vibrations du réseau et donc la conductivité induite par les phonons jouent un rôle majeur dans la transmission de la chaleur dans les matériaux semi-conducteurs. Dans notre recherche, où nos matériaux sont semi-conducteurs, la conductivité thermique (K) est calculée comme suit :

$$K = K_e + K_L \text{ (III - 13)}$$

Où K_e et K_L représentent respectivement la partie électronique (électrons et trous transportant la chaleur) et la partie des vibrations du réseau (contribution des phonons). Seule la conductivité thermique due aux électrons (K_e) est déterminée par l'algorithme BoltzTraP[33].

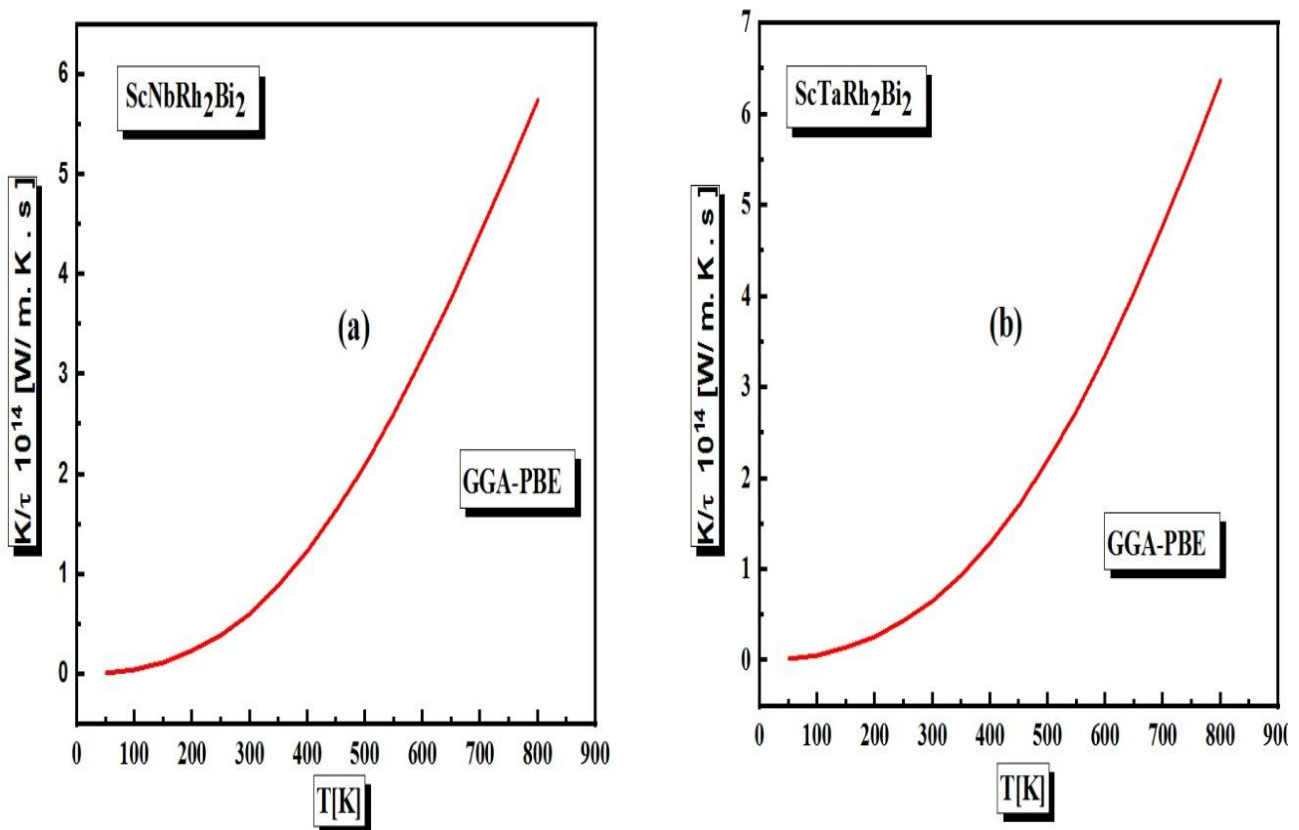


Figure III.2.14: Variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e/τ) en fonction de la température pour (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂.

Les **Figures III.2.14(a)** et (b) montre la variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e / τ) en fonction de la température pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ respectivement, il ressort clairement de ces courbes que la conductivité thermique électronique K_e augmente avec la température T . Il faut noter que les courbes σ/τ et K_e/τ sont similaires, ces résultats sont cohérents avec la loi de Wiedemann-Franz, qui stipule que ces deux valeurs ont la relation de proportionnalité suivante : $K_e = \sigma LT$ [47] ; où L représente le nombre de Lorenz. Nos valeurs rapportées pour la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e / τ) sont : $0.75 \times 10^{14} [\text{W/m.K.s}]$ et $0.80 \times 10^{14} [\text{W/m.K.s}]$ pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ respectivement (300K). Les valeurs de la conductivité thermique K_e sont relativement basses pour ces deux matériaux, démontrant ainsi leur attractivité dans le domaine thermoélectrique [48].

III. 2.6.4. Le Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite (ZT) résume l'efficacité thermoélectrique d'un matériau et sa capacité à produire efficacement de l'énergie électrique à partir d'une source de chaleur, il est fonction de la conductivité thermique (K), de la conductivité électrique (σ) et du coefficient de Seebeck (S) selon la relation suivante :

$$ZT = \frac{S^2}{K_e + K_L} \sigma T \quad (\text{III} - 14)$$

Où K_e et K_L représentent respectivement la partie électronique (électrons et trous transportant la chaleur) et la partie des vibrations du réseau (contribution des phonons).

Le calcul de la valeur du Facteur de mérite ZT dans ce travail a été effectué selon deux méthodes :

- **La première méthode :** consiste à calculer le Facteur de mérite ZT dans le cadre de la DFT, qui néglige la valeur de K_L dans les calculs du facteur de mérite ZT.

Le graphique du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ est présenté dans les Figures III.2.15 (a) et (b), respectivement. L'allure de ces courbes, montre clairement que le facteur de mérite ZT augmente avec la température. Les valeurs maximales des matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ sont : 0,78 (800K) et 0,75 (800K), respectivement, ils sont donc proches de 1,0, nous ne disposons pas d'études expérimentales ou théoriques pour pouvoir les comparer. Ces matériaux peuvent donc être

utilisés pour créer des dispositifs thermoélectriques efficaces et efficients, mais néanmoins pour des températures moyennes et élevées[49].

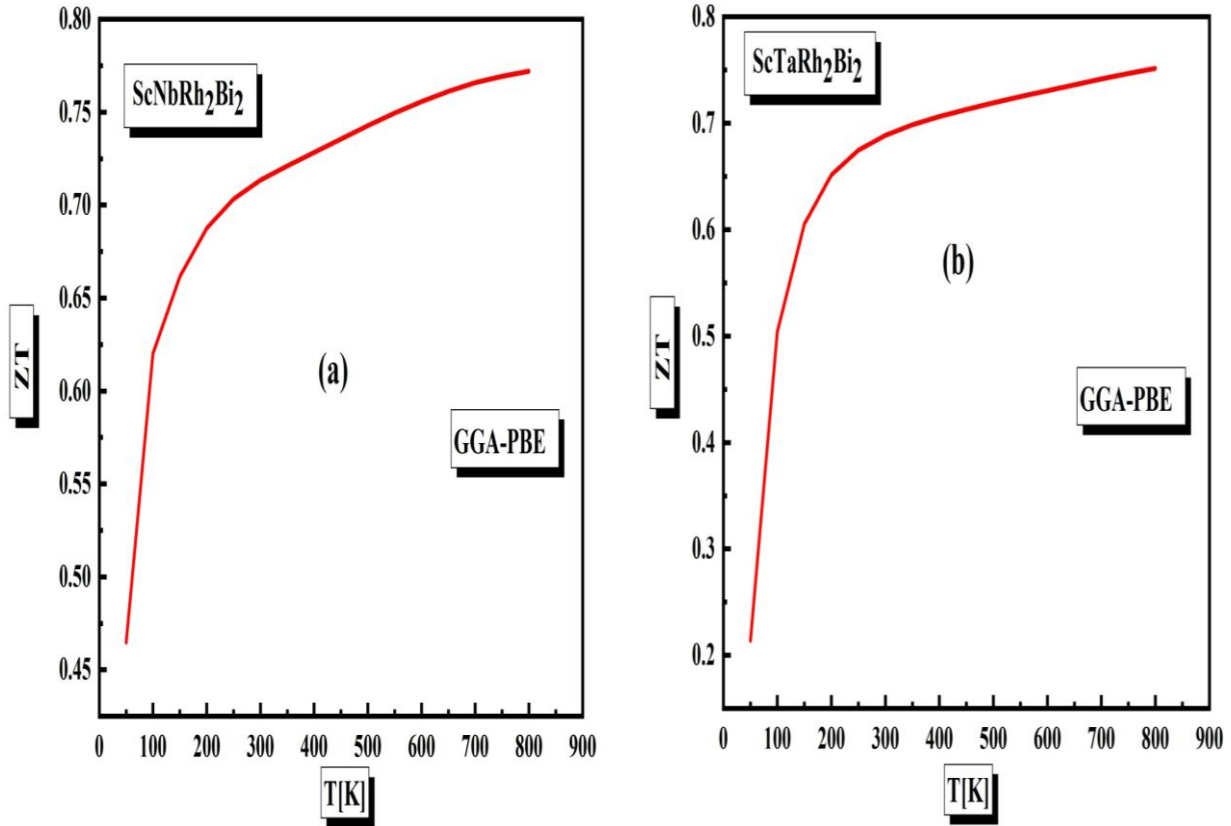


Figure III.2.15: Variation du facteur de mérite (ZT) en fonction de la température pour (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂.

- **La deuxième méthode :** On prend en considération le calcul de K_L pour déterminer le facteur de mérite ZT.

La conductivité du réseau K_L a été étudiée par Slack [50] et Berman [51] en utilisant le paramètre de Grüneisen ainsi que la température de Debye comme dans l'équation suivante utilisant la formule de Slack :

$$\kappa_1 = A \cdot \frac{\bar{M}\theta_D^3 \delta}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (\text{IV} - 15)$$

Où : M est la masse moyenne du cristal, A est une constante déterminée à l'aide du paramètre de Grüneisen[52] :

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \text{ (IV - 16)}$$

δ_3 est le volume par atome, T est la température, n est le nombre d'atomes dans la cellule primitive, γ est le paramètre de Grüneisen et θ_D est la température de Debye.

Le facteur de mérite ZT et la conductivité thermique due aux phonons K_L ont pu être évalués à l'aide du modèle quasi-harmonique utilisé dans le code GIBBS2.

La conductivité thermique due aux phonons K_L pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en fonction de la température est illustrée à la Figure III.2.16. À température ambiante (300 K), la valeur estimée de K_L pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ est d'environ 60 W/m. K et 81 W/m.K, respectivement. Les valeurs de K_L de $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ sont inférieures à celles de $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$.

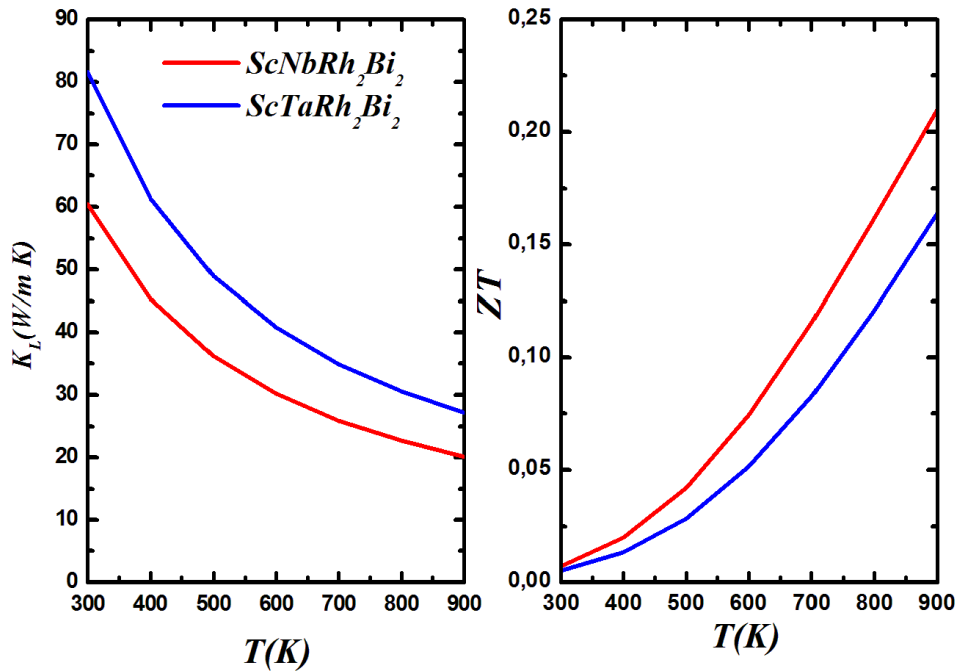


Figure III.2.16: En utilisant l'approximation GGA-PBE, la conductivité thermique du réseau

K_L (phononique) et les valeurs du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$.

La **Figure III.2.16** représente les tracés des résultats calculés de ZT pour les matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ en fonction de la température. On observe que le ZT des deux composés augmente avec la température pour atteindre une valeur extrême d'environ 0,22 et 0,16 à 900 K pour les matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, respectivement. En outre, le composé $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ présente une valeur de ZT plus élevée que le composé $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, ce qui s'explique principalement par des valeurs de K_L plus faibles pour le composé $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$. Nous ne disposons pas d'études expérimentales ou théoriques pour pouvoir comparer nos valeurs avec d'autres travaux.

Tableau III.2. 6 : Les valeurs de ZT avec et sans la prise en compte du calcul de K_L pour $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$.

Composés	ZT avec le calcul de K_L	ZT sans K_L
$\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$	0,22	0,78
$\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$	0,16	0,75

On remarque que les valeurs de ZT avec et sans la prise en compte du calcul de K_L sont assez différentes. Il faut donc prendre en considération la valeur de K_L pour une valeur plus appropriée du facteur de mérite de ZT .

III. 2.7. Conclusion

Ce travail présente les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et du $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ dans le cadre de la DFT et par les approximations : GGA-PBE, TB-mBJ et GGA+U+SO. Les points suivants peuvent être considérés comme un résumé des résultats de l'étude :

- Les résultats négatifs concernant les énergies de formation montrent que les matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et le $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ sont thermodynamiquement stables, ce qui permet une synthèse expérimentale.
- La structure de bandes indique que les deux alliages sont semi-conducteurs. En utilisant l'approximation TB-mBJ, nos résultats ont également montré que les matériaux $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et le $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ présentent des bandes interdites directes (Γ - Γ), avec des valeurs correspondantes à 0,629 eV et 0,903 eV respectivement.

- L'analyse de la densité d'état valide le comportement électronique déterminé par les bandes d'énergie.
- En ce qui concerne les études des propriétés optiques, sur une partie importante du spectre, les substances DHH sont appropriées pour une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques.
- Nous avons approfondi les caractéristiques thermoélectriques des matériaux examinés, qui se sont révélées très intéressantes et prometteuses en raison de leur faible conductivité thermique, et de leurs coefficients de Seebeck et de leurs conductivités électriques élevés, le composé $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ a une valeur ZT nettement plus élevée que le composé $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$.
- En l'absence de données théoriques ou expérimentales, nos résultats sont prédictifs et appelés à être vérifiés expérimentalement pour une évaluation judicieuse.

Bibliographies

- [1] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser and T. Gruhn Phys. Rev. 81 075208 (2010).
- [2] G. K. Madsen and D. J. Singh Phys. Commun. 175(2006) 67.
- [3] T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39 (2011) pp1–50.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K. Austria 3 (2001).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77 (1996) p 3865.
- [6] F. Tran and P. Blaha Phys. Rev. Lett. 102 (2009) pp 1–4.
- [7] O. Anisimov and Gunnarsson Phys. Rev. B 43 7570 (1991).
- [8] M. Y. Raïâ, R. Masrour, Today. Commun. 36 106799 (2023).
- [9] S. Feng. Mater. Sci. (2014) pp82- 45
- [10] G. Uğur, A. Kushwaha, M. Güler, Z. Charifi, Ş. Uğur, E. Güler and H. Baaziz Mater. Sci. Semi. Pro. 123 105531 (2021).
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [12] F. D. Murnaghan Proc. Natl. Acad. Sci. 30 244 (1944).
- [13] M. Roknuzzaman, K. Ostrikov, H. Wang, A. Du and T. Tesfamichael Sci. Rep. 7 14025. (2017).
- [14] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W. L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, M. Sherburne, S. Li, M. Asta and N. Mathews J. Mater. Chem. A3 23829 (2015).
- [15] M. Brik Solid. state. commun 151 1733 (2011).
- [16] S. Korbel, A. Marques and S. Botti J. Mater. Chem. C4, 3157 (2016).
- [17] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, Z. Aziz, S. Bentata and B. Bouhafs, Indian J. Phys. 94 455 (2020).
- [18] A. Yakoubi, O. Baraka and B. Bouhafs Results in Phy. 2 58 (2012).
- [19] M. Diaf, H. Righi, H. Rached, D. Rached and R. Beddiaf J. Elect. Mater. 52 6514 (2023).
- [20] W. Sun, S. T. Dacek, S. P. Ong, G. Hautier, A. Jain, W. D. Richards and G. Ceder, Sci. adv. 2 e1600225 (2016).
- [21] S. Faiza-Rubab, S. Naseem, S. M. Alay-e-Abbas, M. Zulfiqar, Y. Zhao and S. Nazir Phys. Chem. Chem. Phys. 23 19472 (2021).
- [22] S. Kirklin, J. E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J. W. Doak, M. Aykol and C. Wolverton Comput. Mater. 1(1) (2015) pp1-15.

- [23] B. Sahli, H. Bouafia, B. Abidri, A. Bouaza, A. Akriche, S. Hiadsi and A. Abdellaoui *Int. J. Mod. Phys. B* 30 1650230 (2016).
- [24] M. Boudjelal, R. Bentata, B. Bouadjemi, A. Belfedal, T. Seddik, T. Lantri, M. Batouche, S. Bentata and R. Khenata *Indian J. Phys* 96 1381 (2022).
- [25] d.L Kronig Josa . (1926) pp12 -547.
- [26] A. Meziani, D. Heciri and H. Belkhir, *Physica B. Cond. Matter* 406 3646. (2011).
- [27] H. J Monkhorst and J. D Pack *Phys. Rev. B* 13 5188 (1976) .
- [28] F. Peng, H. Fu and X. Yang, *Physica B: Cond. Matter.* 403 2851 (2008).
- [29] R. Singh, P. Singh and G. Balasubramanian *Comp. Mater. Sci.* 213 111649 (2018).
- [30] S. Ozen, F. Iyikanat, M. Ozcan, G. E. Tekneci, I. Eren, Y. Sozen and H. Sahin *Comp. Cond. Matter.* 23 1 (2020) .
- [31] P. Entel, M. E. Gruner, M. Acet, A. Çakır, R. Arróyave, T. Duong, S. Sahoo, S. Fähler. *Energy Technology.* (2018) pp6- 1478 .
- [32] M. Boudjelal, M. Batouche, T. Seddik, T. Antri, N. Badi, S. Bentata, A. Belfedal, B. Bouadjemi, R. Khenata and A. Bouhemadou *Optical .Quant. Elect.* 54 716 (2022).
- [33] L. J. Wang, A. Kuzmich and A. Dogariu. *Nature* 406 277. (2000).
- [34] M. A. Ali, N. Alam, Meena, S. Ali, S. A. Dar, A. Khan, G. Murtaza and A. Laref *Int. J. Quant. Chem* 120 (2020).
- [35] K. Bouferrache, Z. Charifi, H. Baaziz, A. Alsaad and A. Telfah *Semi.Sci.Technol.* 35 095013 (2020).
- [36] R. Sharma, S. A. Dar and A. K. Mishra *Journal of Alloys and Compounds* (2019) pp791 - 983.
- [37] A. T. Petit and P. L. Dulong *Ann. Chim. Phys.* 10 395 (1819) .
- [38] S. A. Khandy and J. D. Chai *J. Magn. Mater.* 487 165289 (2019)..
- [39] S. A. Khandy and J. D. Chai *J. Phys. Chem .Solids* 154 110098 (2021).
- [40] S. A. Khandy and J. D. Chai *J. Alloy. compd.* 850 156615 (2021).
- [41] S. A. Khandy and J. D. Chai *Sci. Report.* 11 20756 (2021).
- [42] J. He, M. Amsler, Y. Xia, S. SNaghavi, V. I. Hegde, S. Hao, S. Goedecker, V. Ozoliņš and C. Wolverson *Phys. Rev. Lett.* 117 (4) (2016).
- [43] S. Krishnaveni, M. Sundareswari, P. Deshmukh, S. Valluri and K. Roberts *J. Mater. Res.* 11 20756 (2016).
- [44] M. J. Graf, S. Yip, J. A. Sauls and D. Rainer *Phys. Rev. B* 53 15147 (1996).

- [45] R. Nuwayhid, D. Rowe and G .Min *Renew. Energy*(28 2052003) .
- [46] O. Rabina, Y. M .Lin and M S Dresselhaus *Appl. Phys. Lett.* (2001)pp79 -81.
- [47] A. Bejan and A. D. Kraus *Heat Transfer Handbook* (NewYork: Wiley) (2003).
- [48] S. A Khandy and J. D Chai *J. Appl. Phys.* 127 1651021 (2020).
- [49] S. Saad Essaoud, A. Bouhemadou, D. Allali, M .E. Ketfi, M .Radjai, and S. Bin-Omran *j.Polym. Mater* (2023)pp 1-18.
- [50] G.A. Slack, *Solid State Phys.* 34 (1979)pp 1–71.
- [51] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976.
- [52] C.L. Julian, *Phys. Rev.* 137 (1965) pp128–137.

Conclusion générale

—————▶ *Conclusion générale* ◀—————

Dans ce travail, les calculs des propriétés physiques des composés double demi Heusler ont été effectués dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW qui est intégrée dans le code WIEN2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations GGA-PBE et mBJ-GGA pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et les approximations GGA-PBE, mBJ-GGA et GGA+U+SO pour $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ (X= Nb, Ta).

Dans la première partie nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. Les résultats de cette étude peuvent être résumés comme suit :

- Les propriétés structurelles montrent que nos composés DHH $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont non magnétiques.
- Les deux systèmes sont des semi-conducteurs, comme le montrent les structures de bandes électroniques. Nos calculs démontrent également que $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ présente un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) de valeur 0,639 eV. Cependant, $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ présente un gap indirect (N-H) de valeur 0,432 eV.
- Les prédictions des propriétés optiques révèlent que les solides DHHs sont de bons candidats pour des applications de dispositifs sur la majeure partie du spectre, en particulier dans la gamme des ultraviolets.
- Les propriétés thermodynamiques des solides étudiés, telles que la capacité calorifique à volume constant (CV), la capacité calorifique à pression constante (Cp), la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α) et l'entropie (S), ont été calculées par le modèle quasi-harmonique de Debye en fonction de la température à différentes pressions. Les fluctuations découvertes correspondent étroitement aux résultats de la théorie de Debye.

- Les propriétés thermoélectriques du $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et du $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ sont très prometteuses en raison de leur valeur élevée de S et de leur conductivité électrique ainsi qu'à leur faible conductivité thermique, comme le montre l'approche de zT de l'unité. En outre, le composé $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ a une valeur ZT nettement plus élevée que le composé $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, principalement en raison des valeurs K_L plus faibles du $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$.

Il est intéressant de noter que nos calculs sont en bon accord avec ceux prédits par G. Ugur et al et avec les résultats expérimentaux.

Dans la deuxième partie nous avons étudié les propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des composés double demi Heusler $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ ($X = \text{Nb}, \text{Ta}$), les points suivants peuvent être considérés comme un résumé des résultats de l'étude :

- Les propriétés structurelles montrent que nos composés DHH $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ sont non magnétiques.
- Les résultats négatifs concernant les énergies de formation montrent que le $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et le $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ sont thermodynamiquement stables, ce qui permet une synthèse expérimentale.
- L'e-BS démontre que les deux substances sont des semi-conducteurs. En utilisant l'approximation TB-mBJ, nos résultats ont également montré que le $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ et le $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ présentent des bandes interdites directes (Γ - Γ), avec des valeurs correspondantes de 0,629 eV et 0,903 eV. Et l'analyse de la densité d'états valide le comportement électronique déterminé par les bandes d'énergie.
- En ce qui concerne les études sur les propriétés optiques, les composés DHH sont adaptés à des applications sur la majeure partie du spectre.
- Nous avons approfondi les caractéristiques thermoélectriques des matériaux examinés, qui se sont révélées très intrigantes et prometteuses en raison de leur faible

conductivité thermique, de leur coefficient Seebeck élevé et de leur conductivité électrique élevée, comme le montre le ZT qui se rapproche de 1,0.

En l'absence de données exploratoires ou spéculatives, il n'est pas possible d'envisager les résultats obtenus. Par conséquent, parce qu'elle est considérée comme l'anticipation hypothétique fondamentale des caractéristiques structurelles, électriques, optiques et thermoélectriques de ces composés, notre évaluation est soumise à des vérifications expérimentales.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

✚ Structural, optoelectronic, thermodynamic and thermoelectric properties of double half Heusler (DHH) $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb compounds: A TB-mBJ study.

K. Bouhadjer^a, M. Boudjelal^{a*}, M. Matougui^b, S. Bentata^b, T. Lantri^b, M. Batouche^a, T. Seddik^a, R. Khenata^{a*}, B. Bouadjemi^b, S. Bin Omran^c, Muhammad Waqas Iqbal^d, Mumtaz Manzoor^e. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2023.07.025>

✚ Ab initio prediction of the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of double half-Heusler (DHH) $ScXRh_2Bi_2$ (X= Nb, Ta) alloys DFT study results.

M Boudjelal, **K Bouhadjer**, M Matougui, S Bentata, V Srivastata, S. Bin- omran and R. Khenata, Indian Journal of Physics, 1-14.

✚ Electronic, elastic, and thermodynamic properties of $Cd_{0.75}TM_{0.25}S$ (TM = Os or Ir) alloys with the TB-mBJ approach and hybrid density functional (HSE06).

M Boudjelal, M Batouche, T Seddik, **K Bouhadjer**, S Bentata, R Khenata, R Khenata, A Belfedal, N Badi, S Bin-Omran, Indian Journal of Physics, 1-15.

Communications internationales

- ✚ 1st International Conference on Water and Environment .ICWE'2022, 25th - 26th SEPTEMBER 2022, Mascara, Algeria.

An efficient and useful thermoelectric material for the environment: Half Heusler alloy CrSrSn.

K.BOUHADJER, M. BOUDJELAL, Y. BOUCHANTOUF-IDRISS, M. MEKHTICHE, M. MATOUGUI, M. HOUARI, B. BOUADJEMI, S. BENTATA and S. HAID.

- ✚ La deuxième édition de la Conférence Internationale sur les Sciences et Génie des Matériaux et leurs Impacts sur l'Environnement (ICMSE-21) Sidi Bel Abbes (Algérie) 03 – 04 Juillet 2022.

Rattling Heusler semiconductors thermoelectric properties: an ab –initio investigation.

K.BOUHADJER, M. BOUDJELAL, M. MATOUGUI, M. HOUARI, B. BOUADJEMI and S. HAID

- ✚ An efficient thermoelectric material :Full Heusler alloy Ba₂AgZ (Z:Bi,Sb).
M. Matougui , B. BOUADJEMI, S. Haid , M. Houari , T. Lantri, A. Zitouni ,
K. Bouhadjer and S. Bentata.

Communications nationales

- ✚ 1st National Conference on Science & Technology ,1st NCST22, 27th-28th JUNE 2022, Mascara, Algeria.

Structural, electronic and magnetic properties of the full-Heusler Co₂MnZ (with Z = Ge, Bi) compounds. **BOUHADJER Khadidja**, BOUDJELAL Mokhtar, BENTATA Samir and MATOUGHI Mohamed.

- ✚ Spin polarized investigation in double perovskite Sr₂CrTaO₆ for optoelectronic and thermoelectric applications.

Y. Bouchentouf Idriss , **K. Bouhadjar**, M. Mekhtiche, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, M. Houari, T. Lantri and S. Bentata

ANNEXES



Structural, optoelectronic, thermodynamic and thermoelectric properties of double half Heusler (DHH) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ compounds: A TB-mBJ study

K. Bouhadjer^a, M. Boudjelal^{a,*}, M. Matougui^b, S. Bentata^b, T. Lantri^b,
M. Batouche^a, T. Seddik^a, R. Khenata^{a,*}, B. Bouadjemi^b, S. Bin Omran^c,
Muhammad Waqas Iqbal^d, Mumtaz Manzoor^e

^a Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de la Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara 29000, Algeria

^b Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227 Mostaganem 27000, Algeria

^c Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, PO Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia

^d Department of Physics, Riphah International University, Lahore 54000 Punjab, Pakistan

^e Institute of Informatics, Slovak Academy of Science, Dubravska Cesta 9, 845 07 Bratislava, Slovakia.

ARTICLE INFO

Keywords:

DFT
WIEN2K
Double half Heusler
Optical
Thermodynamic
Thermoelectric

ABSTRACT

Structural, electronics, optical, thermodynamic, as well as thermoelectric characteristics of the double half Heusler (DHH) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ compounds were considered by employing the density functional theory (DFT) having the generalized gradient approximation-Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) as well as modified Beck-Johnson correction (mBJ-GGA) approaches. The outcomes showed that both materials were optimal in the non-magnetic phase (NM). Minus value of computed formation energy advocates that these solids were energetically optimum and synthesized. The calculations of electronic characteristics of the investigated compounds exhibit typical semiconductor behaviour, with band gap energies of 0.639 eV for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and 0.432 eV for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. Our study extended to calculate and predicate the optical characteristics of materials, including the complex function, optical conductivity, refractive index, absorption index, and reflectivity. Interestingly, two materials show the utmost values of figure-of-merit (ZT) and the Seebeck coefficient (S), computed by semi-local Boltzmann transport theory, indicating that these solids are appealing candidates and suitable for thermoelectric uses. Additionally, the quasi-harmonic model was performed to compute the thermo-dynamic characteristics; for instance, constant volume calorific capacity (C_V), constant pressure calorific capacity (C_p), Debye temperature (D), thermal expansion coefficient (α) and entropy (S).

1. Introduction

As a result of a growing population, the power requirement is rapidly enriched, in addition to the issue^s hydrocarbon depletion resources, which has systemically advanced the exploration of energy supply. The chemical formula of Heusler compounds X_2YZ (full Heusler) or XYZ (half Heusler) (where X and Y are transition elements as well as Z is the main group atom) have long been known as

* Corresponding authors.

E-mail addresses: m.boudjelal@univ-mascara.dz (M. Boudjelal), rabah_khenata@univ-mascara.dz (R. Khenata).

<https://doi.org/10.1016/j.cjph.2023.07.025>

Received 22 May 2023; Received in revised form 18 July 2023; Accepted 28 July 2023

Available online 30 July 2023

0577-9073/© 2023 The Physical Society of the Republic of China (Taiwan). Published by Elsevier B.V. All rights reserved.

thermoelectric materials and were revealed in 1903 by German chemical engineer Friedrich Heusler [1–2]. They were examined as encouraging solids and a good candidate for medium-to-maximum TE power generation due to their extraordinary PF as well as stunning thermo-mechanical solidities in these temperatures [2] and are of particular interest due to a large number of possible combinations [3–5] as well as the potentially enormous technological applications in spintronics devices [6–10]. Double half-Heuslers can be defined as encouragement from double perovskite materials dependent upon a set of characteristics replacement in which the "double" would represent double the unit in the chemical formula of perovskite [11].

The double half Heusler (DHH) compounds with general composition ($X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, and $X_2Y_2Z'Z''$) are a novel family of solids that have currently received massive importance due to their thermoelectric characteristics [12–14]. The synthesis of $Ti_2FeNiSb_2$ and confirmation of its significance reduced lattice thermal conductivity (factor of 3 at 300 K), issuing a superior place to begin for optimizing thermoelectric performance [15]. The double half-Heuslers are previously being researched for clear crystal conducting thin films (e.g., TaIrGe [16]), topological semi-metals (e.g., HfIrAs [17]), as well as spintronics [18–20]. Slamani and co-authors [21] performed calculations on mechanical, electronic, and thermoelectric properties of $TiZrCo_2Bi_2$, $TiHfCo_2Bi_2$, and $ZrHfCo_2Bi_2$ double half Heusler semiconductors using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. Ugur and coworkers [22] and Cherifi et al. [23] studied the structural, electronic, optical and vibrational properties of double half Heusler (DHH) compounds $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb and $ScXCo_2Sb_2$ ($X = V, Nb$ and Ta) by employing the projected augmented plane wave pseudopotential as implemented in VASP and CASTEP. The disorder effect, half-metallicity and magnetism in double half-Heusler alloy $Mn_2FeCoSi_2$ are investigated by Ding et al. [24] using Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) based on density functional theory (DFT). Sâad Essaoud et al. [25] and Mekki and co-authors [26] used the FP-LAPW method incorporated in WIEN2K to investigate the electronic and optical characteristics of $LuXCo_2Sb_2$ ($X = V, Nb$ and Ta) and $ScNbNi_2Sn_2$, respectively.

Experimental data on these compounds are scarce. From the theoretical point of view, only one reported study exists on the optoelectronic properties of the considered compounds [22], which is not full potential calculations. Neither experimental nor theoretical details regarding the thermoelectric characteristic are available. The reasons above motivate us to perform these calculations in the full-potential augmented plane wave method with both the GGA-PBE and TB-mBJ approximation to provide reference data for the experimentalist and complete existing theoretical works on these materials.

2. Technical information

The structure, electronics, optical, thermo-dynamic, and thermo-electric characteristics of $Ti_2FeNiSb_2$, as well as Ti_2Ni_2InSb DHH compounds, were evaluated by employing the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method [27], that also approach represents exactly and trustworthy for determining the structure of materials, relied on (DFT) as integrated into the WIEN2k computational code [28]. To determine particular materials' optical and electronic characteristics, (GGA-PBE) and (mBJ-GGA) are were performed to model exchange-correlation interactions [29]. The parameter $R_{MT}^*K_{max}$ was set to 9, where R_{MT} reveals the tiniest muffin-tin radius while K_{max} describes the highest modulus of considering inverse vectors during the growth of a planar wave. The wave functions in the muffin-tin sphere are enlarged inside the spheres to $l_{max} = 10$ and $G_{max} = 14$, where G_{max} displays charge density's most significant vector's value. To achieve convergence in the Fourier expansion [30,31], over through the Brillouin zone, connection with the k-points number was set to 900 K-points.

The current article investigates the structural, mechanical, electrical, optical, and vibrational characteristics of the DHH materials of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb alloys. The quasi-harmonic Debye model embedded in Gibbs computational package [32] was performed

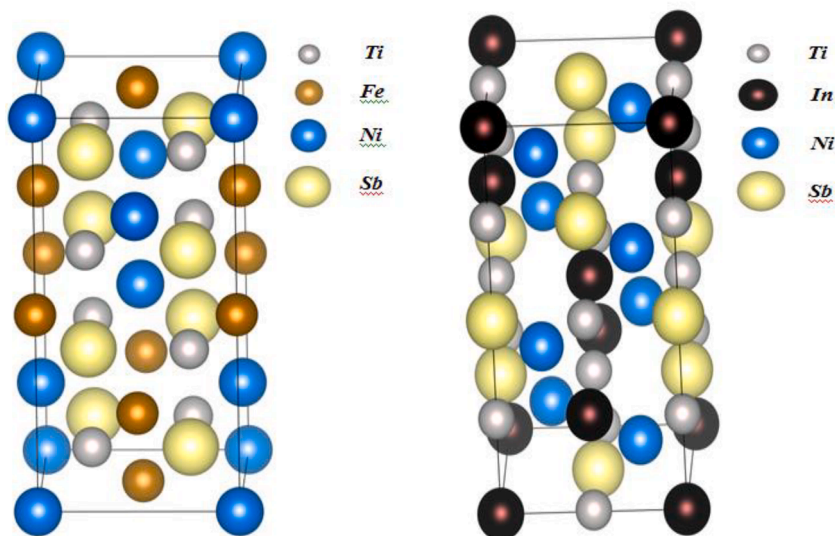


Fig. 1. $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb compounds' crystal structures.

to investigate thermo-dynamic characteristics such as constant volume calorific capacity (C_V), (C_p), (θ_D), thermal expansion parameter (α), and entropy (S) against temperature by varying the applied pressure. The study of the thermo-dynamic characteristics, such as the Seebeck coefficient (S), the (ZT), the thermal conductivity per relaxation time (k/τ), and the electrical conductivity per relaxation time (σ/τ), was carried out using the Boltzmann theory [33,34] embedded in BoltzTraP code.

3. Results and discussion

3.1. Structural Properties and Stability

The DHH materials have a body-centred tetragonal unit cell and a tetragonal crystal structure with space group I 42d (No.122). One can crystalize these two systems by combining two half-Heusler structures having a specific preparation. The cells of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb compounds are illustrated in Fig 1 (a-b). This study employed GGA-PBE approximation with the WIEN2k package [22] to compute the overall relaxed structure of the $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb compounds. The findings of this investigation are categorized and listed in Table 1).

The structural constants, containing lattice parameters (a-c), bulk modulus (B), as well as pressure derivative (B_0), were predicted by calculating the distinction in total energy against changed volumes (V). Additionally, we fitted it with Murnaghan’s equation of state [35]:

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

Somewhere, E_0 , B, B_0 As well as V_0 are, in that order, whole stored energy, B, B_0 , and the optimum V of the fundamental cell. In comparison to previous theoretical predictions, Table 2 displays the results of the calculation of the lattice parameters a (Å), c, c/a, B (GPa), its (B_p), as well as energy E_0 (Ry) of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb in the non-magnetic (NM) phase. Interestingly, our calculations are in line with those predicted by G. Ugur et al. [22].

Moreover, the optimized energy against volume (a.u)³ is minimized in ferromagnetic (FM), non-magnetic (NM), and antiferromagnetic system (AFM) of $Ti_2FeNiSb_2$ as well as (FM), (NM) of $Ti_2Ni_2InSb_2$, as shown in Fig. 2. One can reveal that the examined materials are more stable in the non-magnetic (NM) phase rather than ferromagnetic (FM) due to their lowest total energies demonstrated in Fig. 2, as direct consistent with the work of G. Ugur et al. [22,36,37-39].

To make assured the chemicals are stable under consideration as well as the viability of their synthesis, the formation energy of these materials was calculated employing the following relation [29]:

$$E_{form}(Ti_2FeNiSb_2) = E_i(Ti_2FeNiSb_2) \left[2E_{Bulk}^{(Ti)} E_{Bulk}^{(Fe)} E_{Bulk}^{(Ni)} E_{Bulk}^{(Sb)} \right] \tag{2}$$

$$E_{form}(Ti_2Ni_2InSb) = E_i(Ti_2Ni_2InSb) \left[2E_{Bulk}^{(Ti)} E_{Bulk}^{(Ni)} E_{Bulk}^{(In)} E_{Bulk}^{(Sb)} \right] \tag{3}$$

Et is the stability of total energy obtained via optimization of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb . Where E Bulk (Ti), E Bulk (Fe), E Bulk (Ni), E Bulk (Sb), as well as E Bulk (In), are the computed total energies per the atom in solid for Ti, Fe, Ni, Sb, and In, correspondingly. The negative values for the formation energies, as illustrated in Table.2, demonstrate the thermodynamic stability of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb , enabling experimental synthesis.

3.2. Electronic properties

Analyzing a compound’s electrical characteristics enables the identification of its classification (insulator, conductor, or semiconductor). This analysis gives a clear grasp of the material’s various macroscopic properties. The majority of physical characteristics, including charge density, the density of electronic states (DOS), and electronic band structure (EBS), were intimately related to electronic features [40].

Table 1
Using GGA-PBE, the total relaxed coordinates of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb .

	atom	x	y	z
$Ti_2FeNiSb_2$	Ti	0.75970140	0.75	0.625
	Fe	0	0	0.5
	Ni	0	0	0
	Sb	0.24994820	0.75	0.625
Ti_2Ni_2InSb	Ti	0	0.5	0.49586802
	Ni	0.75771731	0.25	0.62500000
	In	0	0.5	0.25
	Sb	0	0	0.5

Table 2

Calculation of the non-magnetic (NM) lattice parameters a (Å), c , c/a , bulk modulus B (GPa), its pressure derivative (B_p) and energy E_0 (Ry) of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb with GGA-PBE.

	Method	$a=b$ (Å)	c	c/a	B (GPa)	B_p	E_0 (Ry)	E_f (Ryd)
$Ti_2FeNiSb_2$ (This work)	GGA(PBE)	5.9179	11.8179	1.99695	137.8819	4.5866	-69874.754	-0.391
Other calc (VASP Code) [22]	GGA(PBE)	5.92198	11.81623	1.995	-	-	-	-
(CASTEP code) [22]	GGA(PBE)	5.90835	11.78595	-	-	-	-	-
Ti_2Ni_2InSb (This work)	GGA(PBE)	5.9047	11.8263	2.00284	123.4772	4.7005	-68465.416	-0.375
(VASP code) [22]	GGA(PBE)	5.92603	11.88908	2.006	-	-	-	-
(CASTEP code) [22]	GGA(PBE)	5.92604	11.88908	-	-	-	-	-

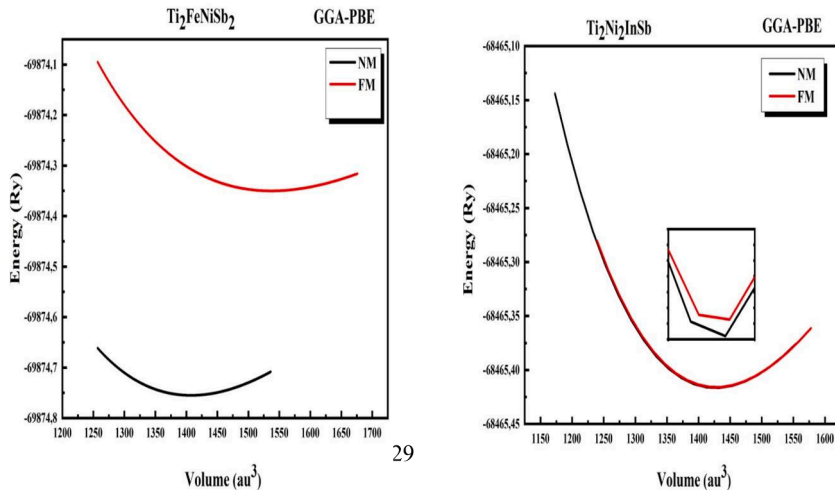


Fig. 2. Total energy (Ry) was calculated as a function of volume for $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb using the GGA-PBE approximation.

3.2.1. Band structure

The EBS permits us to see how much energy the electrons in a crystal are using, to define the permitted energy bands with extreme precision, which can identify the type of material under study (insulator, conductor, or semiconductor). The GGA-PBE and mBJ-GGA potentials were performed to calculate the first Brillouin zone's (BZ) suitable band with the utmost symmetry directions of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb . As one can see in Fig. 3, the energy band structure displays which $Ti_2FeNiSb_2$ as well as Ti_2Ni_2InSb are indirect band gaps (N–H) for $Ti_2FeNiSb_2$ (maximum of the valence band, and the minimum of the conduction band lie at the N_H k-points) [41], while Ti_2Ni_2InSb exhibits a ($\Gamma - \Gamma$) direct band gap (where the K-point Γ are alike for both valence and conduction bands) [42]. For compression, the band gap energy values evaluated with GGA and mBJ-GGA and predicted by other computational works are listed in table 3 [43–45]. Band gap standards for $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb for the GGA-PBE and the mBJ-GGA approach are nearly identical. Findings are advocated with the theoretical work [46].

3.2.2. State Density (DOS)

Using potentials GGA-PBE and mBJ-GGA, we estimated the total (TDOS) as well as partial (PDOS) density of states of $Ti_2FeNiSb_2$ also for Ti_2Ni_2InSb alloys, as shown in Fig. 4. As a result, we were able to comprehend the EBS of these solids, explain origin valence to conduction bands, and examine the significance of every state performed in the structures of the connected compound. On the other hand, for Ti_2Ni_2InSb , the valence bands ranging from -5 and 0 eV (E_f) originate mainly from the p-orbital of In atom, d-Ni orbital, as well as p-Sb orbital, with minor contributions from of In-s-p orbital, d-orbital of Sb atom, as well as d-orbital of Ti atom. The $Ti_2FeNiSb_2$ PDS dispersions in Fig. 4 express that the compound's valence band has an energy of -5 and 0 eV at the Fermi level. According to these predictions, the top of the valence band for $Ti_2FeNiSb_2$ around the Fermi level is formed by extensive involvement of Ni and Fe atoms having the d-orbitals for both, with minor contributions of Ti atom d-orbitals as well as Sb atom p-orbitals. The conduction band, which appears between 0.7 and 4.5 eV in energy, is primarily contributed by the d-orbitals of Ti and Fe have smaller contributions from the d-orbitals of Ni and Sb atoms. Notably, the conduction bands localized in the energy range from 0.6-4 eV are predominately formed from an atom's Ti –d orbits, s, p, and d-orbital. At the same time, quite contributions come from Sb atom orbitals and the Ni-d orbital.

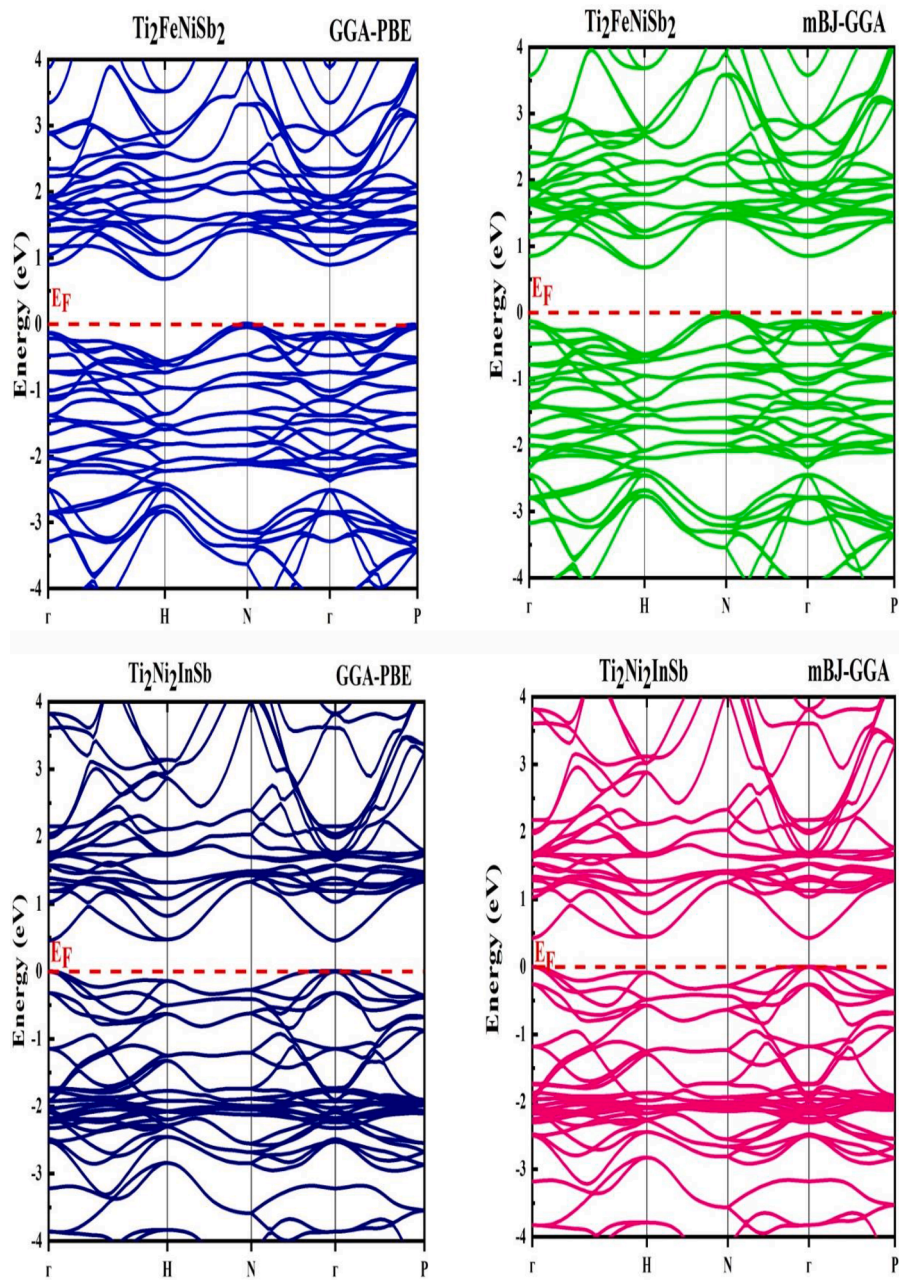


Fig. 3. GGA-PBE and mBJ-GGA approximations of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ band structures.

Table 3

Band gap values for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ calculated with GGA-PBE and mBJ-GGA and compared to other results.

Compound	Gap (eV)		Reference
	GGA-PBE	mBJ-GGA	
$\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$	0.645	0.639	This work
	0.63	-	[22]
$\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$	0.464	0.432	This work
	0.43	-	[22]

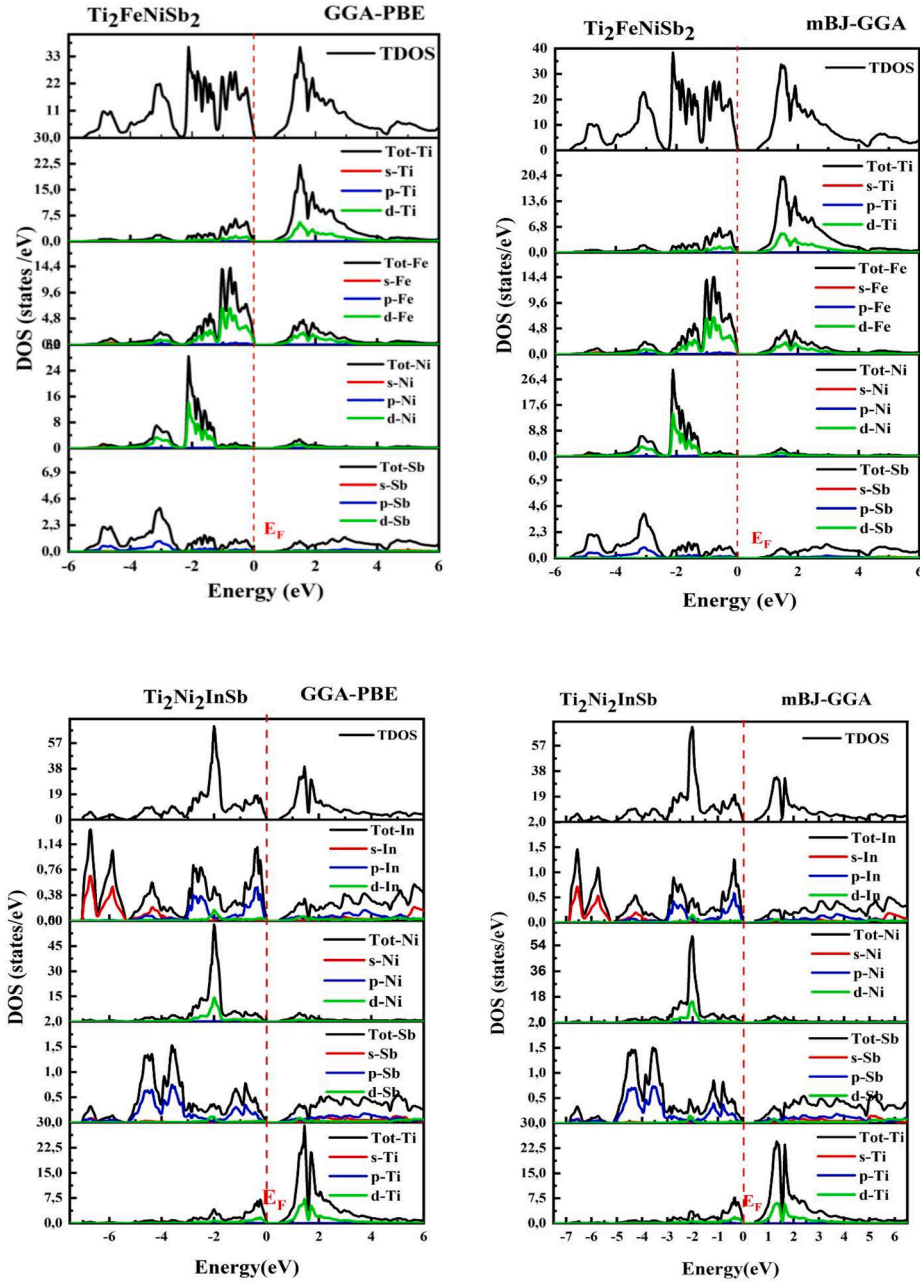


Fig. 4. GGA-PBE and mBJ-GGA calculated the total (TDOS) and partial (PDOS) density of states of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$.

3.3. Optical properties

To understand the behaviour of incident electromagnetic waves inside the material and see how it interacts with it, the optical parameters (refractive index, extinction coefficient, optical reflectivity, absorption coefficient, and optical conductivity) [42] of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ along the x- and z-axes were calculated employing the mBJ-GGA approximation. For studying such parameters, one can calculate the complex dielectric function as follows [47,48]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \tag{4}$$

The real and imaginary components of the dielectric function are denoted by $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ correspondingly. On the other hand, reflectivity $R(\omega)$, absorption $K(\omega)$ and refractivity $n(\omega)$ can be calculated and derived from $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$:

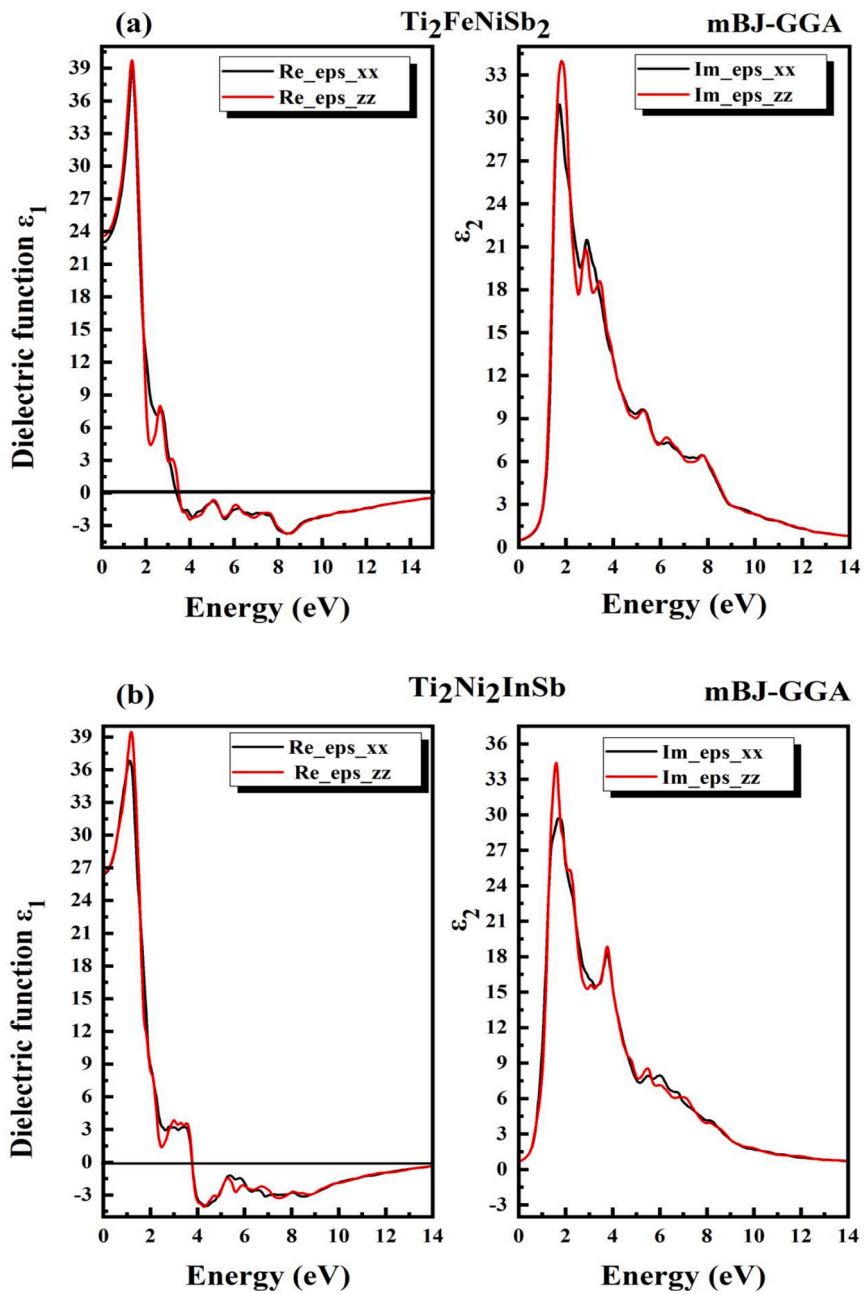


Fig. 5. Variations of the dielectric function's real $\epsilon_1(\omega)$ and imaginary $\epsilon_2(\omega)$ part electrical conductivity $\sigma(\omega)$, refractive $n(\omega)$, absorption $k(\omega)$ indexes and reflectance for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ calculated by GGA-PBE and mBJ-GGA.

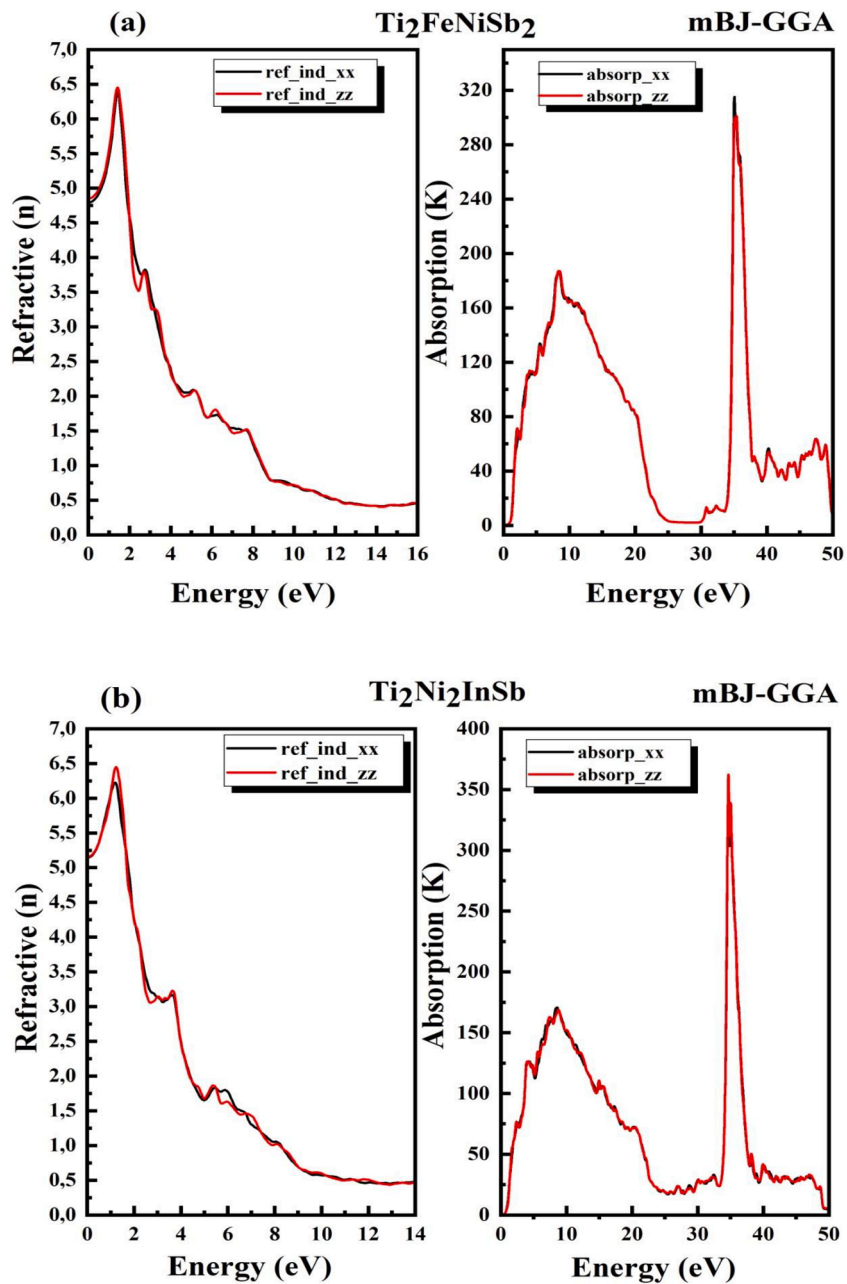


Fig. 6. mBJ-GGA approximation of the variation of the refractive $n(\omega)$ and absorption $k(\omega)$ indexes for (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiS}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ along the x- and z-axes.

$$n(\omega) = \left(\frac{((\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)))^{1/2} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \tag{5}$$

$$K(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \tag{6}$$

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \tag{7}$$

Optical conductivity is a complex quantity and can be computed as follows:

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \tag{8}$$

Figs (5-7) depict the real part $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$, $k(\omega)$, $R(\omega)$, the $n(\omega)$ and the $\sigma(\omega)$ verses of the photon energy for $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb along the x- and z-axes using mBJ-GGA approach.

One can notice that the behaviour of $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ spectra of the two studied compounds against photon energy having the range from 0-14 eV and have the same shape along the x- and z-axes as clearly illustrated in [figs. 5 \(a\) and \(b\)](#)). The real part of dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ in the x- and z-axes of $Ti_2FeNiSb_2$ increases from zero from its static value $\epsilon_1(0)$ to reach a major peak of a magnitude of 40 at a photon energy equal to 1.25 eV; then, it drops sharply towards 5 at 3 eV. The $\epsilon_1(\omega)$ values decrease until they reach negative values, indicating that the substrate would reflect electromagnetic waves in all these energy states. In the laser Energies exhibition, these compounds have metallic properties. As a result, these materials could be used in radiation shielding coatings. The imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ spectrum exhibits several peaks resulting from various electron transitions from the valence to conduction bands [49,50]. The dielectric function behaviour of Ti_2Ni_2InSb is shown in [Fig. 5 \(b\)](#).

[Fig. 6](#) depicts the $n(\omega)$ and also $k(\omega)$ along the x-z-axis versus the incident energy for $Ti_2FeNiSb_2$ (a) as well as Ti_2Ni_2InSb (b). On both the x- and z-axes, the $n(\omega)$ and the $k(\omega)$ dispersion behaviour are remarkably similar. For $Ti_2FeNiSb_2$, the refractive index curve $n(\omega)$, shown in [Fig. 6 \(a\)](#), begins at 4.76 in the x-direction and 4.813 in the z-direction and rises to 6.438 at 2 eV. We find comparable trends for the refractive indexes of the Ti_2Ni_2InSb compound [Fig. 6 \(b\)](#) after it abruptly falls with multiple small peaks and continues to decrease up to 14. As shown in [Figs. \(5-6\)](#), the $Ti_2FeNiSb_2$ compound exhibits strong absorption in two regions: one with maximum absorption between 0 to 25 eV, which has a value of $188 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the z-direction, and the other with maximum absorption between 30 to 40 eV, which has a value of $317 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the x-direction. The absorption index curve of the Ti_2Ni_2InSb solid in [Fig. 6 \(b\)](#) illustrates strong absorption in two regions, one with maximum absorption between 0 and 25 eV with a value of $175 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the x-

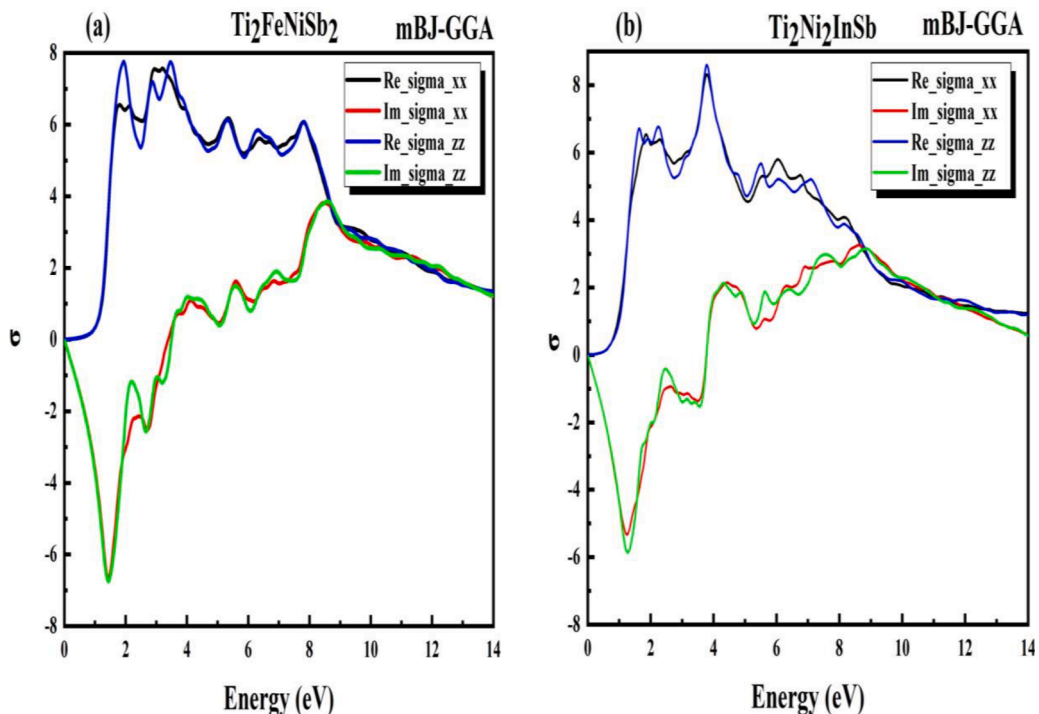


Fig. 7. Variation of the electrical conductivity $\sigma(\omega)$ along the x- and z-axes for (a) Ti_2FeNiS_2 and Ti_2Ni_2InSb using the mBJ-GGA approximation.

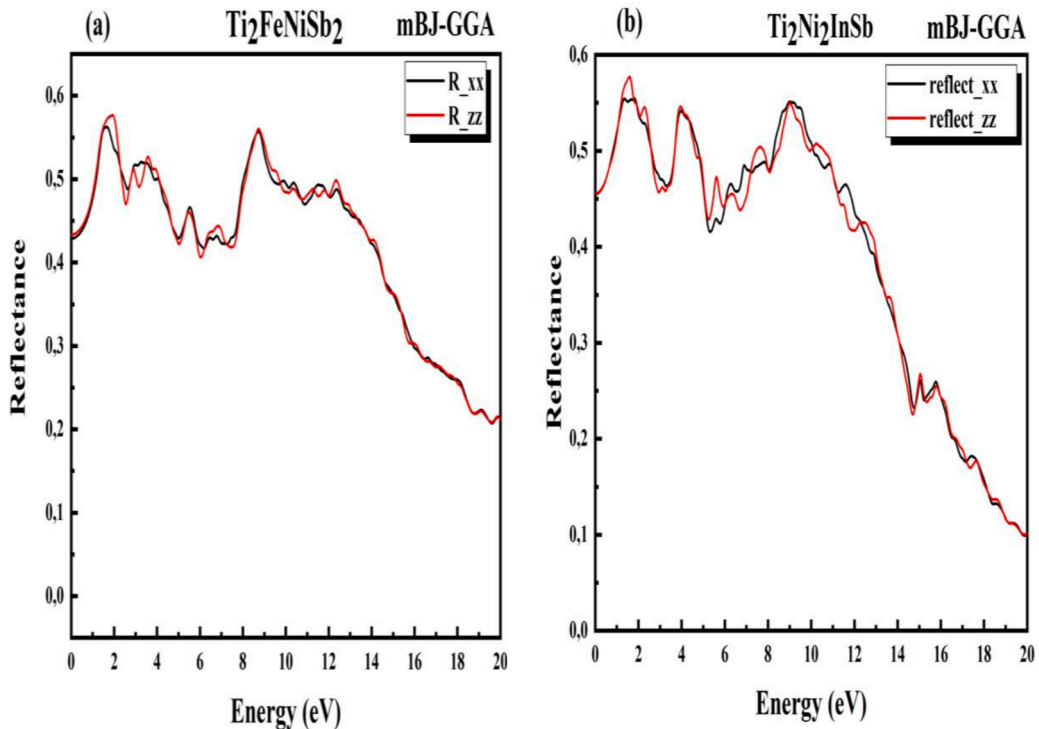


Fig. 8. Variation of reflectance (%) along the x- and z-axes for (a) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and (b) $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ using the mBJ-GGA approximation.

Table 4

For $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ along the x- and z-axes, the static values of the dielectric function $\epsilon_1(0)$, refractive index $n(0)$, reflective index $R(0)$, and the maximum reflectivity R_{max} were computed using the mBJ-GGA approximation.

	$\epsilon_{1x}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$n_x(0)$	$n_z(0)$	$R_x(0)$	$R_z(0)$	$R_x(\text{max})\%$	$R_z(\text{max})\%$
$\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$	23.43	23.625	4.76	4.813	0.426	0.427	0.5625	0.575
$\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$	26.25	26.251	5.126	5.125	0.460	0.461	0.55	0.577

direction and the other with maximum absorption between 30 and 40 eV with a value of $374 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ in the z-direction. Moreover, our predictions reveal that the nature of the $\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$ of optical conductivity $\sigma(\omega)$ in the x-z axis for both materials is nearly identical, as shown in Fig. (7). More precisely, the $\epsilon_1(\omega)$ in $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ compound, demonstrated in Fig. 7 (a) begins at zero with the x-z directions and then increases to 7.9 in the z-direction at 2 eV. Starting from zero along the x- and z-axis, the spectrum of the imaginary part of $\sigma(\omega)$ hits a negative value of - 6.9 in the z-direction at 1.6 eV. After that, one can note that the dispersion rises and eventually gets a positive value at 9 eV. The calculations also revealed that $\sigma(\omega)$ of $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ exhibits similar behaviour to that shown in Fig. 7 (b).

Fig. 8 (a-b) illustrates the reflectance deviation of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ compounds under various energy ranges in the x-z axis. The static values of the $R(\omega)$ in the x-z directions frequency for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ are around 0.430 and 0.46, respectively, with the most considerable value occurring at 2eV for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and 1.5eV for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. We could presume different reflectance characteristics (decreasing /increasing) for both systems, with a stable decrease occurring after 8 eV for both compounds up to 20 eV [22]. It should be noted that the following Table 4 summarizes all of the study's findings. As a result, the DHH compounds are appropriate and suitable candidates for applications across most of the field, especially in ultraviolet [51].

3.4. Thermodynamic Properties

Thermodynamic characteristics were critical for better understanding the critical nature of solids at maximum pressure (P) as well as temperature (T) environments [52,53]. Thermo-dynamic characteristics of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ alloys evaluated with the Debye quasi-harmonic model embedded in the GIBBS computational code.

In this section, the thermo-dynamic properties [54] such as (C_V) , (C_P) , (θ_D) , thermal expansion coefficient (α) , as well as entropy change over time (S) are calculated by employing the mBJ-GGA method for a temperature among 0 and 3000 K and pressure among 0 and 20 Gpa. Figs. 9 and 10 depict the behaviour of these parameters against temperature under diverse applied pressures of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ [55].

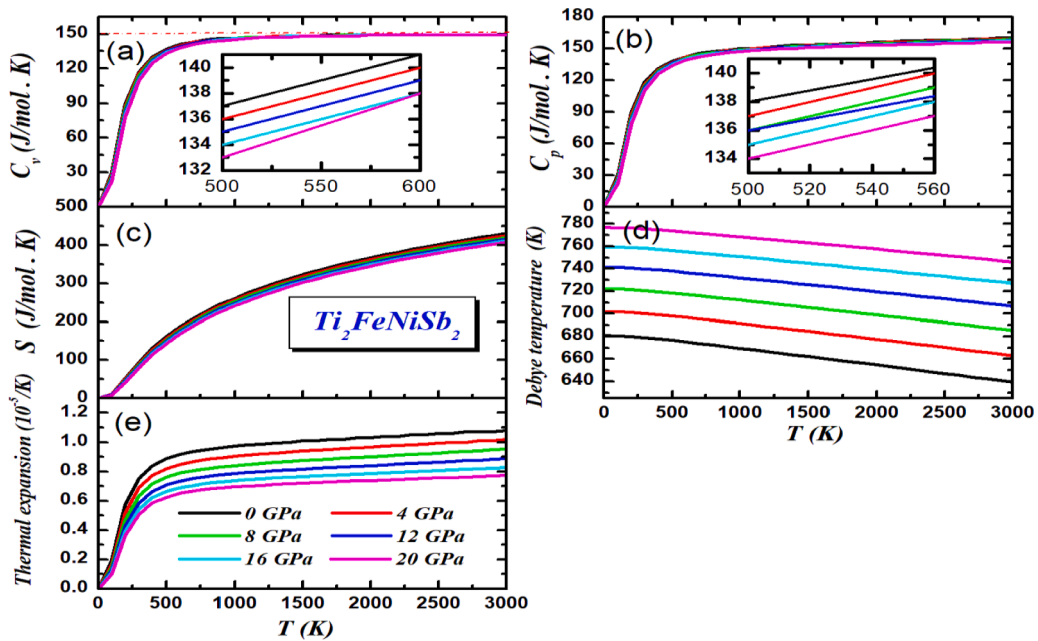


Fig. 9. The variation of the constant volume calorific capacity (CV), constant pressure calorific capacity (Cp), entropy (S), Debye temperature (θ_D), and thermal expansion coefficient (α) of $Ti_2FeNiSb_2$ as a function of temperature at different pressures.

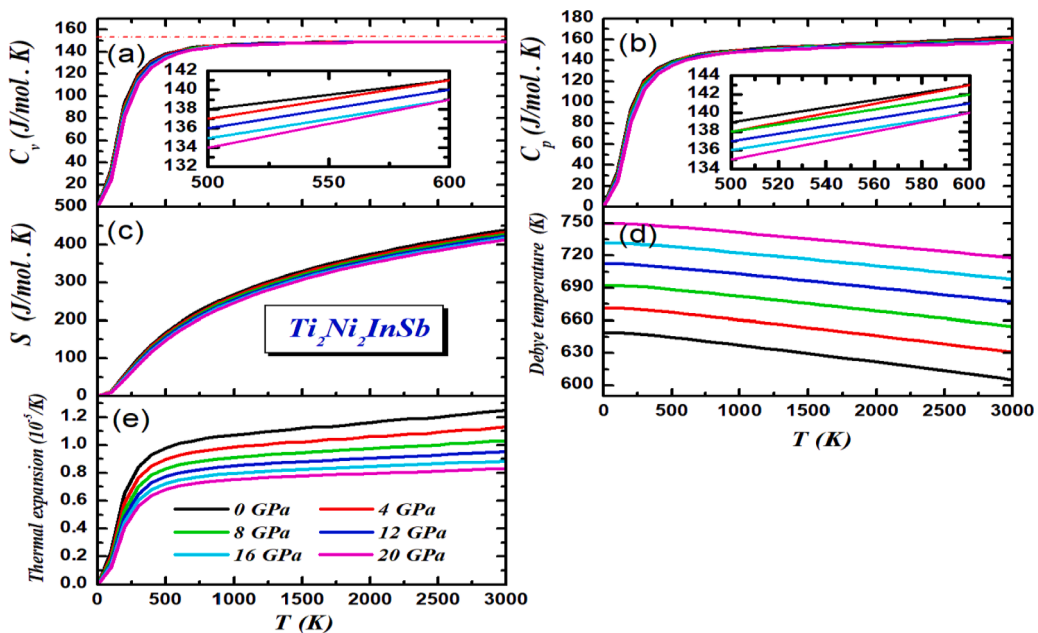


Fig. 10. The variation of the constant volume calorific capacity (C_v), constant pressure calorific capacity (C_p), entropy (S), Debye temperature (θ_D), and thermal expansion coefficient (α) of Ti_2Ni_2InSb as a function of temperature at different pressures.

A material's thermal efficiency is a measurement of the magnitude of heat. The specific heat of a solid, caused by the vibrating movement of ions, is an important thermodynamic property. Only a slight amount of heat that builds up at maximum temperatures is caused by free electron mobility, particularly in transition metals with unfinished electron levels. When heat is applied to a material, the temperature rises; as a result, its calorific capacity can be used to predict the vibration qualities required in many applications [56].

Fig 9–10 (a) shows how temperature and pressure affect the C_v . C_v of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb alloys demonstrate that as T rises, the heat capacity increases rapidly at the smallest T (below 300 K) and gradually at utmost T, impeding the limits of Dulong and Petit. It's approximately $149.88 J.(mol.K)^{-1}$ for $Ti_2FeNiSb_2$ as well as $149.98 J.(mol.K)^{-1}$ for Ti_2Ni_2InSb [22].

The dependence of the C_p on temperature change is plotted in Figs. 9-10 (b). The results predicate that the C_T enhances rapidly from 0 to 350 K; after this value ($T=350$ K), it gradually increases and reaches the maximum value of $157.5 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$ for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $160 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$ for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ around 950K. One can notice a slight effect of pressure change, followed by higher pressure, resulting in lower values of C_v and C_p .

Entropy (ΔS) describes the dispersion of energy as well as matter; under the microscope, entropy is defined to measure the disorder of a system [57]. Figs 9-10 (b) show the variations in entropy (ΔS) versus T at different P for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ as well as $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. At the same temperature, the entropies were greater at small P than at maximum P . It goes without saying that ΔS is at the highest sensitivity, T , compared to P [58]. The entropy values S obtained at 0 GPa, and 3000 K for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ are 438 and $439 \text{ J. (mol. K)}^{-1}$, respectively. When a solid's T enhances more than absolute zero, all its atoms vibrate with growing frequency amplitude until they reach the (θ_D) . More than this temperature, all atomic vibrational modes are excited, so every frequency's photon population grows proportionally to the T and solid internal energy. [57].

Figs (9-10) c depict the results of θ_D with the T at various P . The θ_D values obtained for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ at 0 K and 0 GPa are approximately 680 and 644 K, respectively [22]. However, as the pressure rises, so does the calculation of the θ_D , whereas the θ_D declines gradually as the temperature increases at constant pressure [59].

The relationship between the volume and temperature of a solid is established by the (α) . Figs 9 (d) and 10(d) demonstrate, for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, respectively, the fluctuation of the temperature capacity factor versus T at diverse P . The thermal expansion surges with enhancing T up to 400 K and, after that, remains the same. In contrast, P deviation due to lattice compression has the opposite effect and declines with enhancing T . Thermal expansion decreases roughly linearly as pressure increases at a constant temperature and drops to very low levels at higher T and P s. The thermal expansion coefficients of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ are $0.9 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$ and $1 \times 10^5 \text{ K}^{-1}$, respectively [60].

3.5. Thermoelectric Properties

Having used BoltzTrap code's implementation of the semi-classical Boltzmann transport theory, the most significant and characteristic thermo-electric parameters of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ alloys according to the GGA-PBE approximation are investigated, including the (S) , the electrical conductivity per relaxation time (σ/τ) , the electronic thermal conductivity per relaxation time (κ_e / τ) and (ZT) . Fig 11 represents the potential chemical dependence of the considered S at diverse T . From this fig, both $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ are favourable with p-type doping, indicating that most charge carriers are a hole. It is worth noting that p-type doping is considered by negative chemical potential. However, n-type doping is characterized by positive chemical potential. This finding agrees well with the experimental one [61] in the case of the $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ compound.

The maximum magnitude of S (V/K) in the middle of the bandgap has been estimated to be $0.285 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ at 300 K for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $7.3 \times 10^{-4} \text{ V/K}$ for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, respectively. Furthermore, figure 12 shows the T reliance of the S , the σ/τ , the κ_e / τ , and the power factor PF for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ and $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$. It is perceived that S (fig 12 (a)) surges with the temperature rise, reaching an utmost of about $2.4 \times 10^{-4} \mu\text{V/K}$ at 600 K, and after that, decreases at high temperatures in the case of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$. In contrast, for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ material, the S value decreases with the enhancement in T . σ/τ defines a matter's capacity to permit unimpeded passage of electrical charges as contrary to resistance, which illustrate the movement of these charges by resisting them. Hence, as it lessens the Joule-heating impact, σ/τ must be significant for effective thermoelectric applications. The variation of e (σ/τ) with T for both solids $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ and $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ is displayed in Fig. 12 (b). It could be perceived from the graphs that the electrical conductivity in both materials has a growing nature with aggregate temperature. $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ have the highest electrical conductivity values at 900 K, which are $2.34 \times 10^{19} \text{ (m.s)}^{-1}$ and $2.20 \times 10^{19} \text{ (m.s)}^{-1}$, correspondingly. This behaviour is also marked by the temperature reliance on electronic thermal conductivity κ_e in Fig. 12 (c). These outcomes are in accordance with the Wiedemann-Franz law, which states the proportional relationship between these two quantities: $\kappa_e = L\sigma T$ [62], where L denotes Lorenz number, σ denotes electrical conductivity, and T denotes absolute temperature. The power factor $S^2\sigma/\tau$ for both materials has been initiated to be strongly influenced by the change in temperature. The $S^2\sigma/\tau$ has been found to surge with a rise in temperature Fig. 12 (e), which is solely driven by σ/τ . The $S^2\sigma/\tau$ has been established to be relatively larger for $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ than for $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, which is due to the $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ compound's relatively higher σ/τ . The (zT) describes a solid's capacity to successfully produce electrical energy as well as its thermo-electric performance from a heating element, by the following relationship [63] linking it to thermal conductivity (K), (σ) and the (S) , i.e

$$ZT = \frac{S^2\sigma}{\kappa} T \quad (9)$$

where the thermal conductivity κ is equal to the summation of the electronic thermal contribution κ_e and that of the lattice vibrations κ_l . The lattice conductivity κ_l was studied by Slack [64] and Berman [65] using the rüneisen parameter as well as Debye temperature, as in the equation using the following Slack model formula:

$$\kappa_l = A \frac{\bar{M}\theta_D^3\delta}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (10)$$

where \bar{M} is the average mass crystal, A is a constant determined by using the Grüneisen parameter [66]: $A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - 0.514 \frac{\gamma}{\gamma_D} - 0.228 \frac{\gamma^2}{\gamma_D^2}}$, δ^3 is the volume per atom, T is the temperature, n is the number of atoms in the primitive cell, γ is the Grüneisen parameter, and θ_D is the Debye

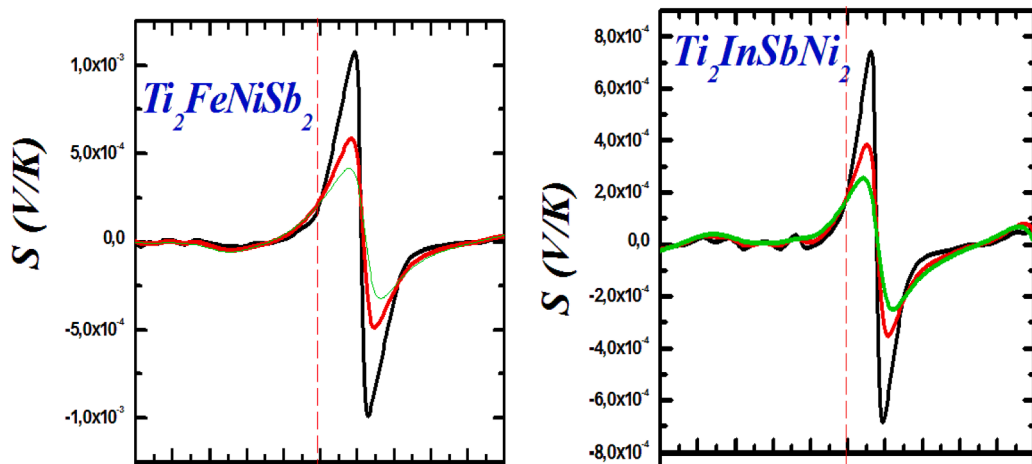


Fig. 11. Using the GGA-PBE approximation, the Seebeck coefficient S as a function of chemical potential for Ti_2Ni_2InSb and $Ti_2FeNiSb_2$.

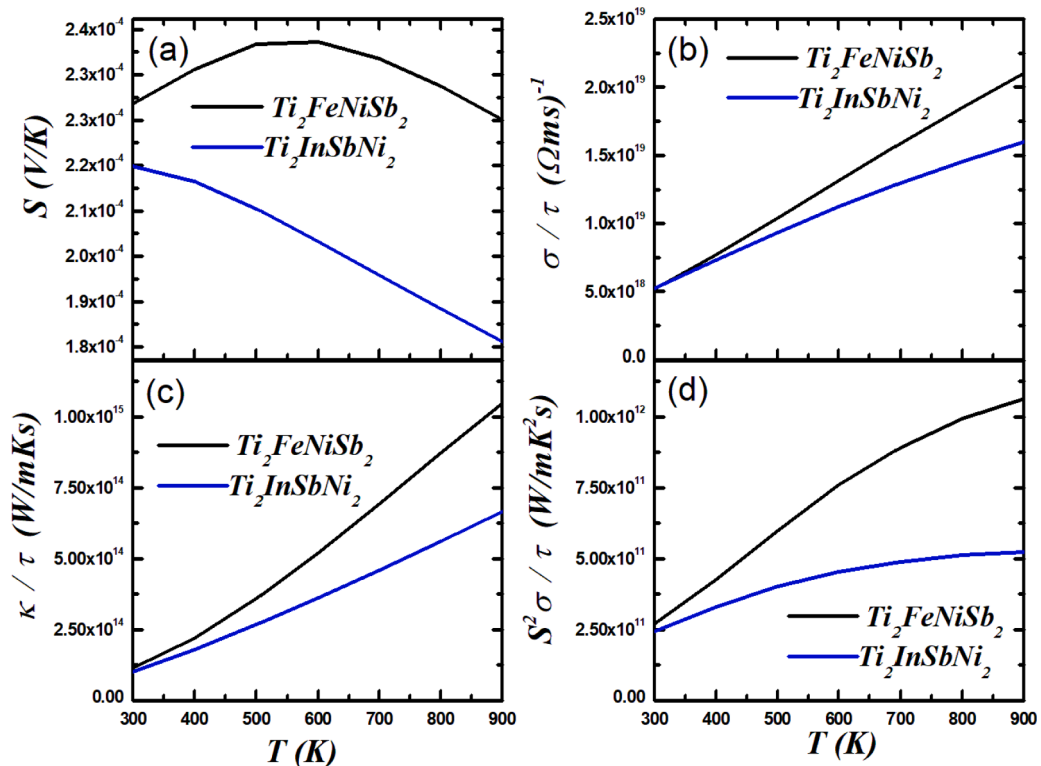


Fig. 12. Seebeck coefficient (S), electrical conductivity per relaxation time (σ/τ), electronic thermal conductivity per relaxation time (κ/τ), and power factor per relaxation time ($S^2\sigma/\tau$) as a function of temperature (T) for Ti_2Ni_2InSb and $Ti_2FeNiSb_2$ using the GGA-PBE approximation.

temperature. These two parameters could be appraised using the quasi-harmonic model employed in the GIBBS2 code. Predictable lattice conductivity κ_l for $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb is shown in Fig. 13 (a). At room temperature, the estimated κ_l for $Ti_2FeNiSb_2$ is about 13.5 W/m. K, which is overestimated compared to the measured one [2] (13.7 W/m.K). From Fig. 13 (a), it is observed that κ_l values of Ti_2Ni_2InSb are lower than those of $Ti_2FeNiSb_2$. However, our estimated values of κ_l at higher temperatures are in reasonable agreement with measured and theoretical values [22,61].

Fig 13 (b) represents the plots of the calculated results of ZT for $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb materials versus temperature. It is observed that the ZT of both compounds is increased with the temperature surge to reach an extreme value of about 0.21 and 0.31 at 900 K, respectively. Besides, the Ti_2Ni_2InSb compound marked a higher ZT value than the $Ti_2FeNiSb_2$ compound, mainly derived from the lower κ_l values of Ti_2Ni_2InSb .

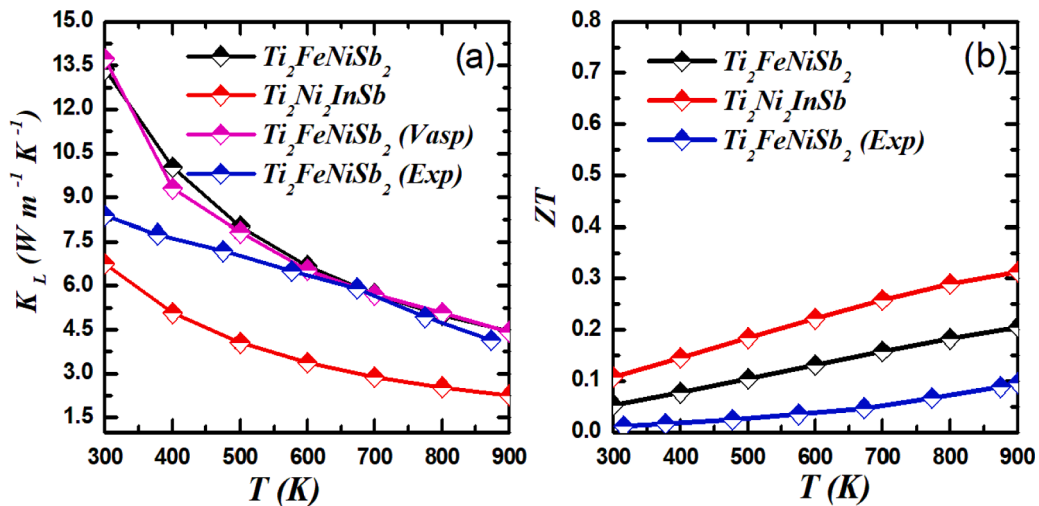


Fig. 13. Using the GGA-PBE approximation, the temperature dependence of a) lattice thermal conductivity and b) ZT values for Ti_2Ni_2InSb and $Ti_2FeNiSb_2$.

4. Conclusion

The structure, electronic, thermo-dynamic, and thermo-electric characteristics of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb were investigated using the FP-LAPW approach within GGA-PBE. The calculations for the electronic and optical characteristics improved using the TB-mBJ. The findings of the current prediction can be summed up as follows:

- The structural properties show that our DHH compounds $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb are non-magnetic.
- Both systems are semiconductors, as shown by the electronic band structures. Our calculations also demonstrate that Ti_2Ni_2InSb exhibits a direct band gap ($\Gamma - \Gamma$). However, $Ti_2FeNiSb_2$ has an indirect band gap (N-H).
- The optical properties' predictions reveal that the DHH solids are good candidates for device applications over most of the spectrum, specifically in the ultraviolet range.
- The thermodynamic properties of the investigated solids, such as constant volume calorific capacity (CV), constant pressure calorific capacity (Cp), Debye temperature (θ_D), thermal expansion coefficient (α), and entropy (S), were calculated by quasi-harmonic Debye model versus of temperature at various pressures. The discovered fluctuations closely matched the findings of the Debye theory.
- The thermoelectric properties of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb are very promising due to their high value of S and electrical conductivity as well as low thermal conductivity, as demonstrated by approaching zT of unity. Besides, the Ti_2Ni_2InSb compound has a marked higher ZT value than the $Ti_2FeNiSb_2$ compound, mainly derived from the lower κ_l values of Ti_2Ni_2InSb .

Declaration of Competing Interest

The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

Acknowledgements

Researchers Supporting Project number (RSP2023R82), King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia

References

- [1] C.J. Uher, Hu.S. Yang, D. Morelli, G. Meisner, Transport properties of pure and doped MNIIn (M= Zr, Hf), Phys. Rev. B 59 (1999) 8615–8621, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8615>.
- [2] F. Heusler, Über magnetische manganlegierungen, DtschVerh. Phys. Ges. 5 (1903) 219–223. <http://books.google.com/>.
- [3] S. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, V. S. von Molnár, M. L. Roukes, D. M. Treger, Spintronics: a spin-based electronics vision for the future Science .294 (2001) 1488-1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>.
- [4] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, E. DFerrand, Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, Science 287 (2000) 1019–1022, <https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019>.
- [5] J. Ballu, T. Huminiuc, M. Meinert, A. Hirohata, G. Reiss, Integration of antiferromagnetic Heusler compound Ru2MnGe into spintronic devices, Appl. Phys. Lett. 111 (2017), <https://doi.org/10.1063/1.4985179>, 032406 - 4.
- [6] S. Chadov, T. Graf, K. Chadova, X. Dai, F. Casper, GH. Fecher, C. Felse, Efficient spin injector scheme based on Heusler materials, Phys. Rev. Lett. 107 (2011) 047202–047204, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.047202>.

- [7] M. Hara, J. Shibata, T. Kimura, Y. Otani, Detection of magnetic state in a nanoscale ferromagnetic ring by using ballistic semiconductor two-dimensional electron gas, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 082501–082503, <https://doi.org/10.1063/1.2177358>.
- [8] Al. Selgin, N. Arikani, S. Demir, A. Iyigör, Lattice dynamic properties of Rh₂XAl (X = Fe and Y) alloys, *Phys. B Condens. Matter* 531 (2018) 16–20, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.12.020>.
- [9] Al. Selgin, N. Arikani, A. Iyigör, Z. Naturforsch., Investigations of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of X₂TiAl Alloys: a computational study. 73 (2018) 859–867. <https://doi.org/10.1515/zna-2018-0207>.
- [10] N. Arikani, Al. Selgin, A. Iyigör, Mechanical, electronic, thermodynamic and vibrational properties of X₂MgAl (X = Sc, Ti and Y) from first principles calculations, *J. Mol. Model.* 28 (2022) 366, <https://doi.org/10.1007/s00894-022-05358-7>.
- [11] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [12] W.G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, Z.M. Gibbs, C. Felser, G.J. Snyder, engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 16032, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.32>.
- [13] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao, Compromise and Synergy in high-efficiency thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 29 (2017), 1605884, <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.32>.
- [14] J. Mao, Z. Liu, J. Zhou, H. Zhu, Q. Zhang, G. Chen, Z. Ren, *Adv. Phys.* 67 (2018) 69–147, <https://doi.org/10.1080/00018732.2018.1551715>.
- [15] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, G.J. Snyder, Double half-Heuslers, *Joule* 3 (2019) 1226–1238, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.04.003>.
- [16] F. Yan, X. Zhang, Y.G. Yu, L. Yu, A. Nagaraja, T.O. Mason, A. Zunger, Design and discovery of a novel half-Heusler transparent hole conductor made of all-metallic heavy elements, *Nat. Commun.* 6 (2015) 7308, <https://doi.org/10.1038/ncomms8308>.
- [17] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, O. Sunde, K.R. Peoppelmeiret D.Chon, Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds, *Nat. Chem.* 7 (2015) 308–316, <https://doi.org/10.1038/nchem.2207>.
- [18] S. Anand, T. Zhu K.Xia, C. Wolverton, G.J. Snyder, Temperature dependent n-type self-doping in nominally 19-electron half-Heusler thermoelectric materials, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), 1801409, <https://doi.org/10.1002/aenm.201801409>.
- [19] J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W. Butler, Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications, *Phys. Rev. B* 95 (2017), 024411, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024411>.
- [20] M. Boudjelal, A. Belfedal, B. Bouadjemi, T. Lantri, R. Bentata, M. Batouche, R. Khenata, Ferromagnetic Half-Semiconductor (HSC) gaps in co-doped CdS: Ab-initio study, *Chin. J. Phys.* 61 (2019) 155–165, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2019.09.004>.
- [21] A. Slamani, F. Khelfaoui, O. Sadouki, A. Bentayeb, K. Boudia, F. Belkharroubi, Structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of TiZrCo₂Bi₂, TiHfCo₂Bi₂, and ZrHfCo₂Bi₂ double half Heusler semiconductors, *Emerg. Mater.* 6 (2023) 681–690, <https://doi.org/10.1007/s42247-023-00468-1>.
- [22] G. Uğur, A.K. Kushwaha, M. Güler, Z. Charifi, S. Uğur, E. Güler, H. Baaziz, Electronic structure, optical and vibrational properties of Ti₂FeNiSb₂ and Ti₂Ni₂InSb double half Heusler alloys, *Mater. Sci. SemiProc.* 123 (2021) 105. <http://www.elsevier.com/locate/mssp>.
- [23] Z. Charifi, H. Baaziz, S. Uğur, G. Uğur, Prediction of the electronic structure, optical and vibrational properties of ScXCo₂Sb₂ (X = V, Nb and Ta) double half-Heusler alloys: a theoretical study, *Indian. J. Phys.* 97 (2023) 413–428, <https://doi.org/10.1007/s12648-022-02391-3>.
- [24] Haonan Ding, Li Xiaohua, Feng Yu, Wu Bo, J. Magn. Mater. 5551 (2022), 169367, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169367>.
- [25] S. Sâad Essaoud, A. Bouhemadou, Mohammed Elamin Kefli, D. Allali, S. Bin Omran, *Physica B* 65715 (2023), 414809, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.414809>.
- [26] H. Mekki, H. Baaziz, Z. Charifi, T. Ghellab, A.E. Genç, Ş. Uğur, G. Uğur, *Solid State Commun.* 3631 (2023), 115103, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115103>.
- [27] T. Graf, C. Felser, S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50, <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, *Karlheinz Schwarz, J. Techn. Universit Wien. Austria* 3 (2001). ISBN9501031-1-2.
- [29] M. Boudjelal, M. Batouche, T. Seddik, T. Antri, N. Badi, S. Bentata A. Belfedal B. Bouadjemi, R. Khenata, A. Bouhemadou, S. Bin Omran, Structural, magnetic, and optoelectronic properties of new ferromagnetic semiconductors Cd_{0.75}Os_{0.25}S and Cd_{0.75}Ir_{0.25}S: Insight from DFT computations, *Opt. Quantum Electron* 54 (2022) 1–23, <https://doi.org/10.1007/s11082-022-04073-0>.
- [30] A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, *Comput. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*, *Phys. Commun.* 158 (2004) 57–72, <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [31] F. Songke, L. Shuangming, F. Hengzhi, First-principal calculation and quasi-harmonic Debye model prediction for elastic and thermodynamic properties of Bi₂Te₃, *Comput. Mater. Sci.* 82 (2014) 45–49, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.09.037>.
- [32] S.A. Khandy, D.C. Gupta, Structural, elastic and thermo-electronic properties of paramagnetic perovskite PbTaO₃, *RSC Adv.* 6 (2016) 48009–48015, <https://doi.org/10.1039/C6RA10468A>.
- [33] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [34] M. Boudjelal, R. Bentata, B. Bouadjemi, A. Belfedal, T. Seddik, T. Lantri, R. Khenata, The effect of 3d states on band structure feature, optical and magnetic properties of TM-doped CdS: a theoretical insight, *Indian. J. Phys.* 96 (2022) 1381–1392, <https://doi.org/10.1007/s12648-021-02078-1>.
- [35] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244–247, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [36] M. Roknuzzaman, K.K. Ostrikov, H. Wang, A. Du, T. Tesfamichael, Towards lead-free perovskite photovoltaics and optoelectronics by ab-initio simulations, *Sci. Rep.* 7 (2017) 14025, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13172-y>.
- [37] T. Krishnamoorthy, H. Ding, C. Yan, W.L. Leong, T. Baikie, Z. Zhang, S. G.Mhaisalkar, Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications, *J. Mater. Chem. A3* (2015) 23829–23832, <https://doi.org/10.1039/C5TA05741H>.
- [38] M. Brik, Comparative first-principles calculations of electronic, optical and elastic anisotropy properties of CsXBr₃ (X = Ca, Ge, Sn) crystals, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1733–1738, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.08.039>.
- [39] S. Korbil, M.A. Marques, S.J. Botti, Stability and electronic properties of new inorganic perovskites from high-throughput ab initio calculations, *Mater. Chem. C* 4 (2016) 3157–3167, <https://doi.org/10.1039/C5TC04172D>.
- [40] Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés PbS, PbSe, PbTe et leurs alliages Pb(1-x) CaxS, Pb(1-x) CaxSe et Pb(1-x) CaxTe, université de BADJI MOKHTAR, Annaba (2010).
- [41] M. Houari, B. Bouadjemi, S. Haid, M. Matougui, T. Lantri, Z. Aziz, B. Bouhafs, Semiconductor behavior of halide perovskites AGeX₃ (A = K, Rb and Cs; X = F, Cl and Br): first-principles calculations, *Indian J. Phys.* 94 (2020) 455–467, <https://doi.org/10.1007/s12648-019-01480-0>.
- [42] B. Sahli, H. Bouafia, B. Abidri, A. Bouaza, A. Akriche, S. Hiadi, A. Abdellaoui, Study of hydrostatic pressure effect on structural, mechanical, electronic and optical properties of KMgF₃, K_{0.5}Na_{0.5}MgF₃ and NaMgF₃ cubic fluoro-perovskites via ab initio calculations, *Int. J. Mod. Phys. B* 30 (2016), 1650230, <https://doi.org/10.1142/S0217979216502301>.
- [43] R. Ahmed, S.J. Hashemifar, H. Akbarzadeh, First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides, *Phys. B. Condens. Matter* 403 (2008) 1876–1881, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.10.342>.
- [44] T. Hashimoto, S. Ishibashi, K. Terakura, Jahn-Teller distortion and magnetic structure in LaMnO₃: a first-principles theoretical study with full structure optimizations, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 045124, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045124>.
- [45] Z.h. Yang, H. Peng, J. Sun, J.P. Perdew, more realistic band gaps from meta-generalized gradient approximations: Only in a generalized Kohn-Sham scheme, *Phys. Rev. B* 93 (2016), 205205, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205205>.
- [46] J.S. Zhao, Q. Gao, L. Li, H. Xie, X.R. Hu, C.L. Xu, J.B. Deng, First-principles study of the structure, electronic, magnetic and elastic properties of half-Heusler compounds LiXGe (X = Ca, Sr and Ba), *Intermetallic* 89 (2017) 65, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.011>.
- [47] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Full potential calculation of structural, electronic and optical properties of KMgF₃, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 185–191, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.11.019>.

- [48] Rd.L. Kronig, On the theory of dispersion of X-rays, *JOSA* 12 (1926) 547–557, <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>.
- [49] G. Murtaza, I. Ahmad, A. Afaq, Shift of indirect to direct bandgap in going from K to Cs in MCaF_3 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), *Solid State Sci.* 16 (2013) 152–157, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.10.002>.
- [50] B. Philippe, B.W. Park, R. Lindblad, J. Oscarsson, S. Ahmadi, E.M. Johansson, H. Rensmo, Chemical and Electronic Structure Characterization of Lead Halide Perovskites and Stability Behavior under Different Exposures A Photoelectron Spectroscopy Investigation, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1720–1731, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00348>.
- [51] B. Debidatta, M. Batouche, T. Seddik, M. Boudjelal, Al-Qaisi. Samah, M. Sanat Kumar, First-principle investigations on optoelectronics and thermoelectric properties of lead-free $\text{Rb}_2\text{InSbX}_6$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) double perovskites: for renewable energy applications, *Eur. Phys. J. Plus.* 520 (2023) 1–13, <https://doi.org/10.1140/epjp/s13360-023-04137-4>.
- [52] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luana, GIBBS, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2023), 200457, <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [53] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-P'erez, V. Luña, Gibbs2 : A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232–2248, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>.
- [54] M.A. Bennani, Z. Aziz, S. Terkhi, E.H. Elandaloussi, B. Bouadjemi, D.M. Chenine, M. Ben idris, O. Youb, S. Bentata, Structural, Electronic, Magnetic, Elastic, Thermodynamic, and Thermoelectric Properties of the Half-Heusler RhFeX ($\text{with } \text{X} = \text{Ge}, \text{Sn}$) Compounds. *J. Supercond. Novel Magn.*, 2020, pp. 1–12, <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05677-x>.
- [55] O. Youb, Z. Aziz, B. Bouabdellah, D. Chenine, T. Lantri, First principles investigation of the structural, electronic, thermal and transport properties of new ternary auride X_3AuO ($\text{X} = \text{K}$ and Rb) semiconductors, *Bull. Mater. Sci.* 42 (2019) 183, <https://doi.org/10.1007/s12034-019-1874-5>.
- [56] A.T. Petit, P.L. Dulong, Research on some important points of the theory of heat, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [57] P. Debye, Zur theorie der spezifischen wärmen, *Ann. Phys. Leipzig* 4 (1912) 789–839.
- [58] B. Bouadjemi T. Lantri, M. Matougui, M. Houari, R. Bentata, Z. Aziz, S. Bentata, High spin polarization and thermoelectric efficiency of half-metallic ferromagnetic CrYSn ($\text{Y} = \text{Ca}, \text{Sr}$) of half-heusler compounds, *World Sci. Publ. Com.* 10 (2020), 2050010, <https://doi.org/10.1142/S2010324720500101>.
- [59] P.L. Dulong, S.T. Petit, Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) (2023) 95.
- [60] C. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, First-principles investigations on elastic and thermodynamic properties of zinc-blende structure BeS , *Chin. Phys. B* 17 (2008) 1377–1382. <http://iopscience.iop.org/1674-1056/17/4/037>.
- [61] R. Hasan, T. Park, S.I. Kim, H.S. Kim, S. Jo, K.H. Lee, Enhanced thermoelectric properties of $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ double half-heusler compound by Sn doping, *Adv. Energy Sustain. Res.* 2100206 (2022) 1–5, <https://doi.org/10.1002/aesr.202100206>.
- [62] A. Bejan, A. D. Kraus, *Heat Transfer Handbook*. New York.1 (2003).
- [63] M. Choi, F. Oba, I. Tanaka, Electronic and structural properties of the oxygen vacancy in BaTiO_3 , *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011), 172901, <https://doi.org/10.1063/1.3583460>.
- [64] G.A. Slack, The thermal conductivity of nonmetallic crystals, in: H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Eds.), *Solid State Phys.* 34 (1979) 1–71, [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60359-8).
- [65] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1976, <https://doi.org/10.1063/1.2994996>. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1978PhT....31d.56B/.
- [66] C.L. Julian, Theory of heat conduction in rare-gas crystals, *Phys. Rev.* 137 (1965) 128–137, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.137.A128>.

Ab initio prediction of the structural, optoelectronic and thermoelectric properties of double half-Heusler (DHH) $\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2$ ($X = \text{Nb, Ta}$) alloys DFT study results

M Boudjelal^{1*}, K Bouhadjer¹, M Matougui², S Bentata², V Srivastata³, S Bin-Omran⁴ and R Khenata¹

¹Laboratoire de Physique Quantique de La Matière Et de La Modélisation Mathématique (LPQ3M), Université de Mascara, 29000 Mascara, Algeria

²Laboratory of Technology and Solid's Properties, Faculty of Sciences and Technology, Abdelhamid Ibn Badis University, BP 227, 27000 Mostaganem, Algeria

³Department of Physics, School of Chemical Engineering and Physical Sciences, Lovely Professional University, Phagwara, Punjab 144411, India

⁴Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University, P.O. Box 2455, 11451 Riyadh, Saudi Arabia

Received: 29 July 2023 / Accepted: 02 January 2024

Abstract: The physical performance of the double half-Heusler compounds, namely $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ based on structural, electronic, optical and thermoelectric properties, has been investigated. The information gathered showed that both substances are stable nonmagnetic alloys. The electronic characteristics of $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ exhibit direct energy band gaps of 0.629 and 0.903 eV, respectively. The optical properties reveal a high absorption coefficient that increases steadily over the visible light spectrum. These substances also have high visible-spectrum reflectivity, making them perfect for optoelectronic uses like solar and photovoltaic cells. Furthermore, these materials are an extraordinary possibility for thermoelectric applications because of their high figure of legitimacy and Seebeck coefficient (S) values. However, there are no hypothetical or exploratory data for these compounds to compare with what we reported. We think that the ongoing review will be beneficial for upcoming experimenters trying to tentatively assemble these synthetic compounds.

Keywords: DFT; WIEN2k; Structural properties; Double half-Heusler; Optical; Thermoelectric

1. Introduction

Global population growth has led to increased energy demand, and worries about the exhaustion of hydrocarbon supplies have prompted additional research into energy delivery systems. Because it directly converts waste heat into electricity in a sustainable and eco-friendly manner, thermoelectrics (TEs) have been viewed as a promising method for gathering renewable energy [1, 2]. Due to its thermoelectric capabilities, a novel family of materials known as the DHH compounds with formulas $(X'X''Y_2Z_2,$

$X_2Y'Y''Z_2$ and $X_2Y_2Z'Z''$) has received a lot of interest presently [3–5]. We define double half-Heusler compounds based on aliovalent substitution that are inspired by double perovskites. The term “double” in these compounds represents double of the unit cell ($A_2B'B''O_6$ versus ABO_3) or ($X_2Y'Y''Z_2$ vs. XYZ) [6].

Anand and coworkers recently proposed twofold half-Heusler (DHH) compounds with extremely low K_L values welcomed on by the upgraded primary intricacy [7]. They likewise utilized trials to show that the DHH mix $\text{Ti}_2\text{Fe-NiSb}_2$, which was made by blending aliovalent TiFeSb and TiNiSb , has a fundamentally lower K_L ($6\text{--}7 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) than the equivalent HH compound TiCoSb ($25 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [8]. Because of their high grid warm conductivity, ternary half-Heusler compounds have a

*Corresponding author, E-mail: mboudjelal@yahoo.com; m.boudjelal@univ-mascara.dz

detriment. For example, among the high-performing half-Heusler compounds (HHCs), ZrCoBi6 at room temperature has one of the lowest reported k_L values ($10\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [9]; meanwhile, the most advanced PbTe has an inherent k_L of 2 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). As a result, finding an approach for developing novel semiconductors with the electrical characteristics of HHCs but with naturally lesser k_L is essential [10].

The lack of information regarding both experimental and theoretical details concerning the geometric structure, electron band structures (e-BS), state thickness, optical and TE properties of double half-Heusler $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ motivates us to perform these calculations for providing reference data for future studies on these compounds by using the full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) method which has proven to be one of the most accurate method [11] for the computation of the electronic structure of solids within the density functional theory (DFT). This article is coordinated as follows: Segment 2 presents the computational intricacies of DHH mixtures, and segment 3 addresses key discoveries. After all, area 4 is about finishing this job [12].

2. Computational details

In this work, the Kohn–Sham equation [13] is solved to calculate the optoelectronic and mechanical properties of $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$. The Kohn–Sham equation in atomic units is

$$[T_s[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] + V_{\text{en}}[\rho] + V_{\text{XC}}[\rho]]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (1)$$

The first term on the left-hand side represents the kinetic energy of noninteracting electrons, and the second term is the classical Coulomb interaction of electrons. The third term is the external effective potential from the fixed nuclei, and the fourth term is the exchange–correlation potential. The Kohn–Sham equation is solved iteratively till self-consistency is achieved. Iteration cycles are needed because of the interdependency between orbitals and potentials. In the Kohn–Sham scheme, the electron density can be obtained by summing over all the occupied states [13]. The following expression gives the electron density [14];

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (2)$$

where f_i is the occupation and φ_i is the wave function of the i th orbital. The full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [15–17] with Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) [18] and GGA coupled with the modified Becke–Johnson exchange potential (PBE-

GGA + mBJ) [19] are used to solve Eq. 1. Additionally, the GGA + U + SO approximation (where U denotes the Hubbard Coulomb energy and SO is the spin–orbit coupling) is employed to treat the “d” electrons properly [20]. The value of the U-parameter used in our computation is 4.0 eV for Rh [21].

To order to achieve the energy eigenvalues, the $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ boundary has been selected to be 9, where R_{MT} is the smallest radius of the muffin tin, and K_{max} is the most extreme modulus of an equal vector in the primary Brillouin zone (BZ). Inside the circles, the valence wave capabilities are broadened to $L_{\text{max}} = 10$ and $G_{\text{max}} = 14$, where G_{max} is characterized as the extent of the largest vector in the charge thickness Fourier transform. The K is taken as 900 in the final wedge of the BZ.

In order to determine the Seebeck coefficient (S), the figure of merit (ZT), thermal conductivity (K) and conductivity of electricity (σ) for the relaxation time (τ) [22], the thermoelectric properties were studied by employing the Boltzmann theory [23] programmed in the BoltzTraP code.

3. Results and conversation

3.1. Structural properties and stability

DHH compounds exhibit a tetragonal crystal structure with space group I-42d (#122) and a body-centered tetragonal crystal structure. One can create these structures by adding two compounds having an HH structure with a specific crystal arrangement. Figure 1 shows the crystal structures of the compounds $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$. In this study, we used the WIEN₂K code with the GGA-PBE approximation to calculate the overall relaxed structure of the compounds $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ and $\text{Ti}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. The results obtained from this study are classified in (Table 1). By

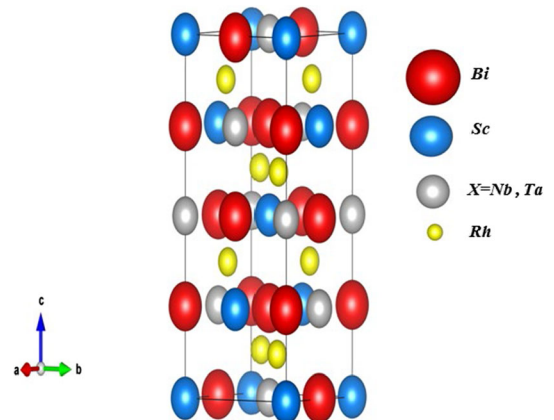


Fig. 1 $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ compound's crystal structures

Table 1 The entire relaxed coordinates of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ approximated by the GGA-PBE

Compound	Atom	x	y	z
ScNbRh ₂ Bi ₂	Sc	0	0	0
	Nb	0.5	0.5	0
	Rh	0.75	0.24006217	0.875
	Bi	0	0	0.25332377
ScTaRh ₂ Bi ₂	Sc	0	0	0
	Ta	0.5	0.5	0
	Rh	0.75	0.24006217	0.875
	Bi	0	0	0.25332238

modifying the total energy change (ET) with respect to the changing volume (V) from the Murnaghan equation of state [24], one can get the equilibrium amounts of the lattice parameters of these compounds (a and c), the compressibility modulus (B_0) and its pressure derivative (B'_0) (Table 2).

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B' + (B' - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (3)$$

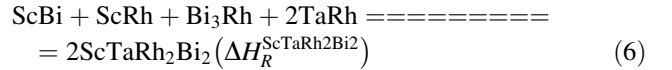
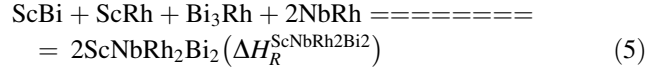
We used structure optimization to achieve a stable ground state of the studied compounds by minimizing the E_T versus V in ferromagnetic (FM) and nonmagnetic (NM) of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ as shown in Fig. 2 (a) and (b). The analysis optimization energy (Fig. 2) for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ demonstrates that the more total energy of the ferromagnetic (FM) phase compared to the nonmagnetic (NM) state makes the latter more robust energetically with a zero total magnetic moment, indicating these compounds are not magnetic [25–28]. The formation energy of the considered compounds ScXRh₂Bi₂ ($X = \text{Nb, Ta}$) was determined using the formula below in order to assure the constancy and the viability of their manufacture [29]:

$$E_{\text{form}}(\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2) = E_t(\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2) - \left[E_{\text{Bulk}}^{(\text{S+c})} E_{\text{Bulk}}^{(\text{X})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Rh})} + 2E_{\text{Bulk}}^{(\text{Bi})} \right] \quad (4)$$

where E_t is the equilibrium total energy obtained of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ per formula unit; the $E_{\text{Bulk}}^{(\text{Sc})}$, $E_{\text{Bulk}}^{(\text{X})}$, $E_{\text{Bulk}}^{(\text{Rh})}$ and $E_{\text{Bulk}}^{(\text{Bi})}$ are the calculated total energies per atom in the bulk for Sc, $X = (\text{Nb or Ta})$, Rh and Bi, correspondingly [30]. The nonpositive results (Table 2) concerning the formation energies show that

ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ are thermodynamically stable, allowing for experimental production. The negative results (Table 2) for the formation energy indicate that ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ are thermodynamically stable, allowing for experimental manufacture.

To assess the thermodynamic stability and feasibility of synthesizing the double half-Heusler ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ alloys, the formation enthalpy ΔH was computed [31–33]. The reactions corresponding to the formation of the ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ can be expressed as follows:



Based on the Hess law (Eq. (5)) representing the difference between the sums of the total energy of products and reactants, the formation enthalpy ΔH of ScNbRh₂Bi₂ (Eq. (3)) and ScTaRh₂Bi₂ (Eq. (4)) is calculated:

$$\Delta H_R = \sum \Delta H_f(\text{products}) - \sum \Delta H_f(\text{reactants}) \quad (7)$$

Table 3 shows the predicted enthalpy of formation without the zero-point energy correction for the key chemicals obtained from [34].

$$\begin{aligned} \Delta H_f^{\text{ScBi}} &= E_t^{\text{ScBi}} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{Bi}} \\ \Delta H_f^{\text{ScRh}} &= E_t^{\text{ScRh}} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{Rh}} \\ \Delta H_f^{\text{Bi}_3\text{Rh}} &= E_t^{\text{Bi}_3\text{Rh}} - 3E_t^{\text{Bi}} - E_t^{\text{Rh}} \\ \Delta H_f^{\text{NbRh}} &= E_t^{\text{NbRh}} - E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Nb}} \\ \Delta H_f^{\text{TaRh}} &= E_t^{\text{TaRh}} - E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Ta}} \\ \Delta H_f^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} &= E_t^{\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2} - E_t^{\text{Sc}} - E_t^{\text{X}} - 2E_t^{\text{Rh}} - 2E_t^{\text{Bi}} \\ \Delta H_R^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} &= 2\Delta H_f^{\text{ScXRh}_2\text{Bi}_2} \\ &\quad - \Delta H_f^{\text{ScBi}} - \Delta H_f^{\text{ScRh}} - \Delta H_f^{\text{Bi}_3\text{Rh}} - \Delta H_f^{\text{XRh}} \quad (x = \text{Nb, Ta}) \end{aligned} \quad (8)$$

E_t^{ScBi} , E_t^{ScRh} , $E_t^{\text{Bi}_3\text{Rh}}$, E_t^{XRh} are the minimum total energies of the bulk unit cells. Here, E_t^{Sc} , E_t^{X} , E_t^{Rh} , E_t^{Bi} are the minimum total energies of structurally optimized face-centered cubic (fcc). From Table 4, we can see that the formation energies and the formation enthalpy ΔH of the reaction calculated from Eq. (6) have negative values, which confirm the stability and the possibility of synthesizing easily these compounds.

Table 2 The ground state characteristics and formation energy of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ under the GGA-PBE potential

Compound	$a = b$ (Bohr)	c	c/a	B(GPa)	Bp	E_0 (Ry)	E_f (Ry)
ScNbRh ₂ Bi ₂	12.0437	23.88	1.9956	120.3175	4.8215	- 229,273.857	-0,3376
ScTaRh ₂ Bi ₂	11.5193	22.99	1.9964	125.8168	4.8714	- 276,496.408	-0.2896

3.2. Electronic studies

3.2.1. *e*-BS at absolute temperature

The *e*-BS enables researchers to characterize the allowable energy bands with incredibly accurate precision, allowing us to discern the kind of material under investigation by understanding the amount of energy the electrons in a gem are consuming. It is notable that the GGA-PBE guess normally underrates the energy hole, though the mBJ-GGA estimation gives unrivaled outcomes that are more in accordance with the examination. We have determined the *e*-BS of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ in the primary BZ as displayed in (Figs. 3 and 4), individually. The *e*-BS shows that both ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ have direct band gap ($\Gamma-\Gamma$) (the conduction group's minima and the valence band (VB) maxima are situated at a similar point Γ) [35]. Table 4 offers band gap energy (E_g) values of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ using considered potentials GGA, GGA + U, GGA + U + SO and mBJ-GGA. As indicated by the mBJ-GGA, the processed band gap for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ is 0.629 and 0.903 eV, individually (Table 4). It is clear that the latter potential gives higher, e.g., than the previous GGA-PBE. Alternatively, we also observed that the results obtained using the GGA + U and GGA + U + SO method caused only slight changes compared to the results obtained using TB-mBJ due to the fact that these two compounds are stable in the nonmagnetic state, as shown in (Fig. 2).

3.2.2. Density of states (DOS)

A key component for describing the levels of energy is the density of states (DOS). The line that is dashed in computed DOS with total density (TDOS) and partial density (PDOS) denotes the Fermi level (E_f) of the alloy ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, which were calculated using both of them, respectively, as illustrated in Figs. 5 and 6. This helped us comprehend the characteristics of the aforementioned materials' *e*-BS and explain the origin of the valence and conduction bands and describe the contribution of different states in the bonded compound's band structures. The diagrams of the PDOS of ScNbRh₂Bi₂ in Fig. 5 - show that the valence band of the compound lies within - 4 to 0 eV energy domains. As per the

figure, the maximum of VB for ScNbRh₂Bi₂ around the E_f is represented by a large contribution from the Rh-d and Nb-d states with a small contribution from Sc-d states and Bi-p states, while the CB that appears between 0.7 and 4 eV energy consists mainly of Sc-d Nb-d states, and the additional contribution of the remaining orbitals is still small.

The PDOS for ScTaRh₂Bi₂ in Fig. 6 shows that the VB appears in - 4 and 0 eV energy domains dominate mainly due to the contribution of the Rh-d and Ta-d states by the modest contribution of Bi-p, Bi-d states and Sc-d states, while the presence of CB between energy domains of 0.9-4 eV is due to the significant contribution of Sc-d and Ta-d states with Bi-p states.

3.3. Optical properties

It is fascinating to see how a material responds to light, highlighting optical phenomena, including emission, transmission, reflection and absorbance. The dielectric function $\varepsilon(\omega)$, which converts the response of electrons in a substance into electromagnetic waves, is the basis for all-optical phenomena. The $\varepsilon(\omega)$ is recognized as a complex quantity, which consists of $\varepsilon_1(\omega)$, a real part and $\varepsilon_2(\omega)$, a complex part [36, 37]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (9)$$

where ω is known as angular frequency. Further, different optical properties, as discussed below, can be derived from the above dielectric constants [38].

In this study, we calculate optical properties, including dielectric function $\varepsilon(\omega)$, absorption coefficient $\alpha(\omega)$, reflectance $R(\omega)$, refractive index $n(\omega)$ and optical conductivity $\sigma(\omega)$ of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ within photon energies of 0 to 24 eV using mBJ-GGA potential. These optical parameters give their static values at $\varepsilon = 0$ in x - and z -directions. Therefore, dielectric function $\varepsilon_{1x}(0)$, $\varepsilon_{1z}(0)$; refractive index $n_x(0)$, $n_z(0)$, reflectance $R_x(0)$, $R_z(0)$ and maximum reflectance $R_{x,max}$, $R_{z,max}$ are classified in (Table 5). Figure 7(a) and (b) for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, respectively, demonstrates the change of the estimations of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ for the two indicated directions at an energy of photons of 12 eV. The computed variability of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ for the two studied materials is depicted in Fig. 7(a) and (b), and they are essentially equal along the two indicated directions.

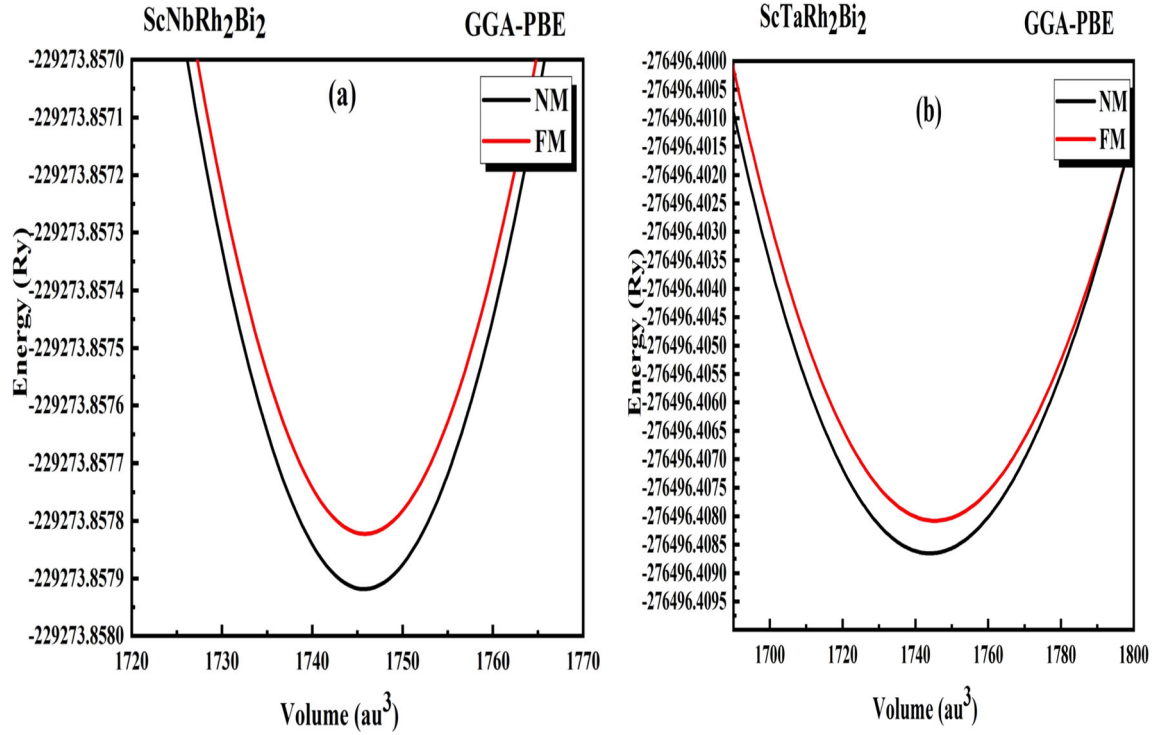


Fig. 2 The E-V graph for (a) ScNbRh₂Bi₂ and (b) ScTaRh₂Bi₂ using the GGA-PBE potential

Table 3 Calculated ΔH_f enthalpy of formations (eV/formula unit) and ΔH_R (eV) enthalpy of reaction for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂

ΔH_f^{ScBi}	ΔH_f^{ScRh}	$\Delta H_f^{\text{Bi3Rh}}$	ΔH_f^{NbRh}	ΔH_f^{TaRh}	$\Delta H_f^{\text{ScNbRh2Bi2}}$	$\Delta H_f^{\text{ScTaRh2Bi2}}$	$\Delta H_R^{\text{ScNbRh2Bi2}}$	$\Delta H_R^{\text{ScTaRh2Bi2}}$
- 3.65	- 2.07	- 5.60	- 0.46	- 1.13	- 14.16	- 12.78	- 2.40	- 0.34

The $\varepsilon_1(\omega)$ for ScNbRh₂Bi₂ (Fig. 7(a)) increases from zero frequency with rising energy to reach the highest possible value at roughly 1.45 eV in the z-direction; then, it gradually decreases with rising energy to attain negative values in these energy domains, indicating that the absorbed electromagnetic waves are primarily reflected by the substances. Such compounds exhibit metallic behavior, as a result making them useful for radiation protection against electromagnetic waves in this energy range. The $\varepsilon_2(\omega)$ for ScNbRh₂Bi₂ is depicted in Fig. 7(a), which explains the material's absorbent properties. The calculated value of $\varepsilon_2(\omega)$ shows two peaks. The first is localized at 1.95 eV along the considered directions, and the second has a limit of 3.5 eV. The change from VB to CB has an impact on these peaks [24]. Similar findings are also valid for the dielectric function of ScTaRh₂Bi₂, which is exposed in Fig. 7(b). The next variable is the $\alpha(\omega)$, which is determined by the dielectric function and can be found in the formula [39, 40]. It describes what amount of power

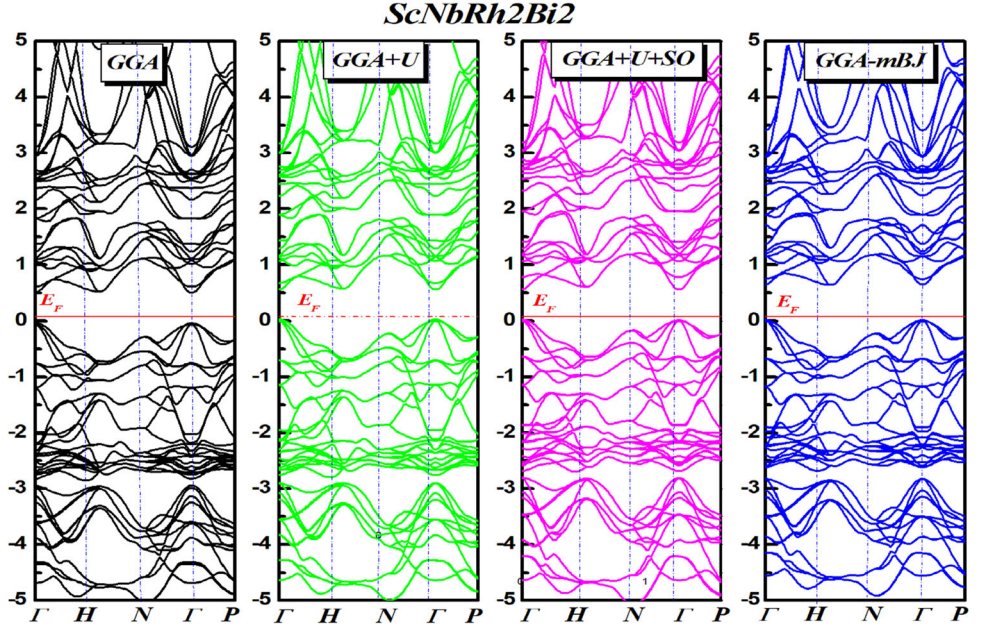
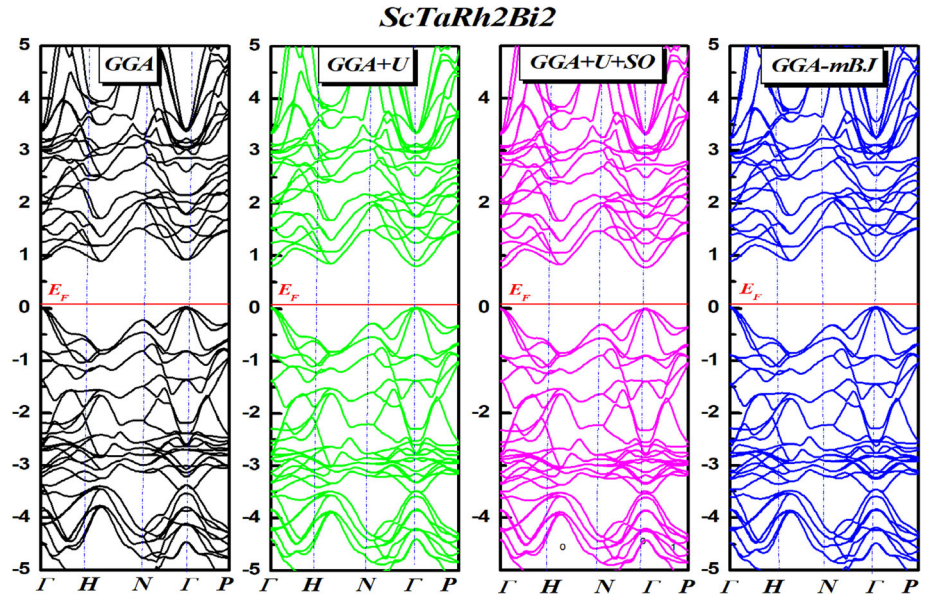
accumulates in a unit of solid length when a light wave travels through a unit of substantial thickness.

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (10)$$

Figure 8(a) and (b) shows the variation of $\alpha(\omega)$ in x- and z-directions with changing incident photon energy for the considered materials using mBJ-GGA potential. The starting values match the band gap created by electronic transfers from higher VBs to CBs. For ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, the z-direction energy is around 2 and 2.5 eV, correspondingly. For photovoltaic applications, the visible light spectrum is crucial [41, 42]. The greatest absorption level is in the ultraviolet (UV) level, with the values of $170 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at 9 eV and $190 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at 10.5 eV in the z-direction for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, respectively. Therefore, they are suitable for device applications across most of the spectrum.

Table 4 Computed amount of energy band gap for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ with GGA-PBE and mBJ-GGA potentials

Compound	Gap (eV)			
	GGA-PBE	GGA + U	GGA + U + SO	mBJ-GGA
ScNbRh ₂ Bi ₂	0.56	0.55	0.50	0.629
ScTaRh ₂ Bi ₂	0.88	0.89	0.79	0.903

Fig. 3 Electronic band structures of ScNbRh₂Bi₂ using GGA-PBE, GGA + U, GGA + U + SO and mBJ-GGA potential**Fig. 4** Electronic band structures of ScTaRh₂Bi₂ using GGA-PBE, GGA + U, GGA + U + SO and mBJ-GGA potential

According to the following formula [39, 40], the optical reflectivity $R(\omega)$ describes the power reflected at the solid contact surface. Here, it is connected to the refractive index (n):

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (11)$$

The reflectance variation of $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ is depicted in Fig. 9 (a), while Fig. 9 (b) depicts the same for $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ using different energy values in two considered directions. The values of the reflectance at 0 frequency for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ are around 43 and 38.9%, respectively. The reflectivity spectra clearly show that $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ exhibits the highest level of reflection in the visible range, with a value of 56% at 2.1 eV in the z -directions, while $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ exhibits the highest level of reflection in both the visible and ultraviolet ranges, with values of 55% at 2 and at 5 eV in the z -directions. These substances can be used as reflectors in optical equipment due to their high reflectivity characteristics [43]. By computing the refractive index $n(\omega)$ we may get information about the velocity of the light.

$$n(\omega) = \left(\frac{((\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)))^{1/2} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Relation [44] provides static refractive index ($\omega = 0$), $n(0)$:

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (13)$$

The $n(0)$ is determined in the considered directions using GGA-mBJ potential for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ (Fig. 10 (a) and (b)), correspondingly.

In the z -direction, $n(\omega)$ rises and approaches its highest values for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ at 1.4 and 1.75 eV, respectively, demonstrating the significant refractive behavior of these substances in the visual region. The refractive index goes below unity above 6 eV for both compounds. It suggests that the incoming radiation velocity (V_g) is higher than c , the vacuum-bound speed of light. This suggests that the medium has become nonlinear in character. In the UV spectrum, the substance, therefore, turns into superluminal. This ultra-refraction phenomenon is an electromagnetic refraction aberrant phenomenon [45, 46]. The optical conductivity $\sigma(\omega)$ of any compound provides information about how the compound's behavior changes when external parameters vary;

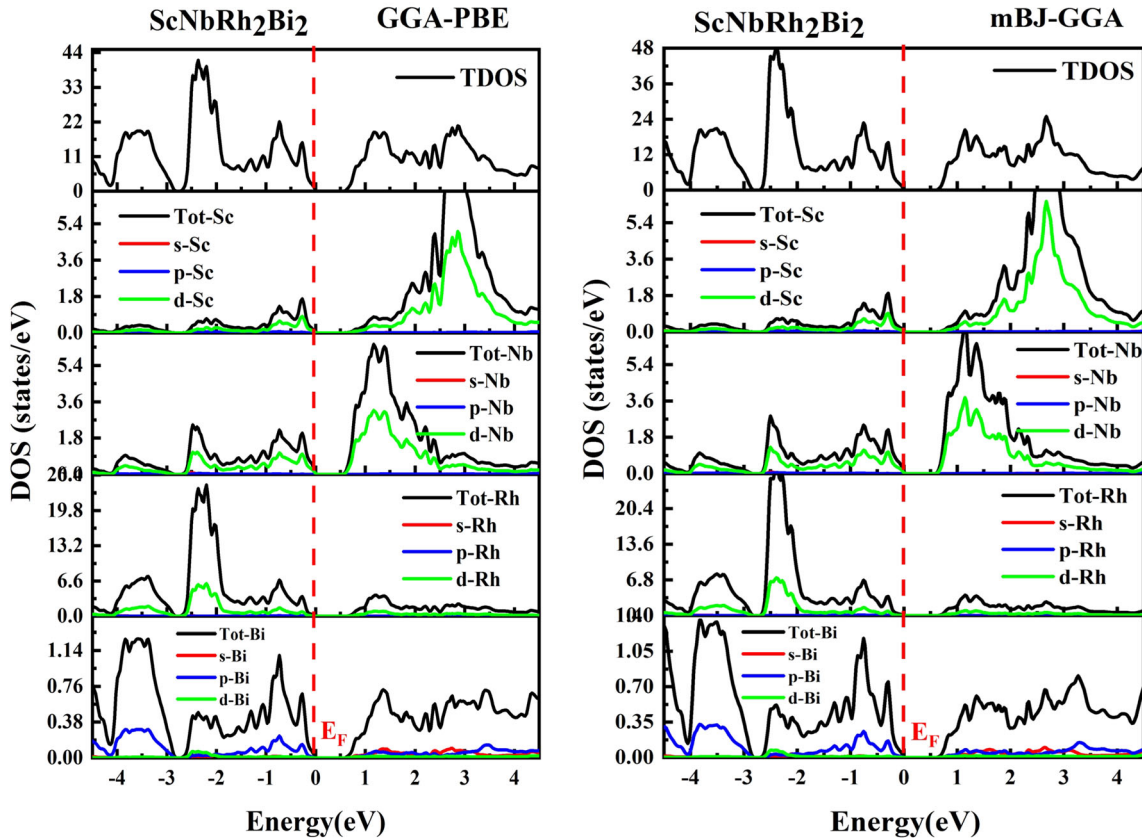


Fig. 5 Calculated total (TDOS) and partial (PDOS) density of states of $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$

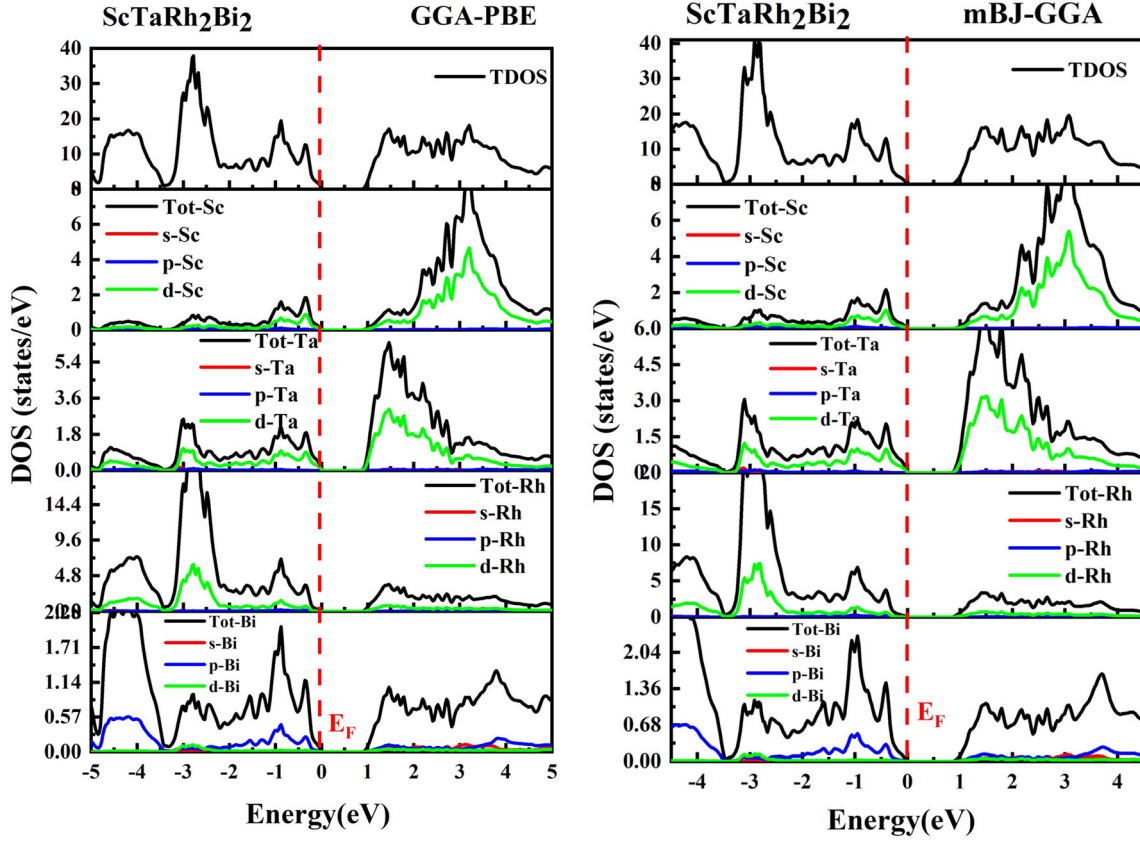


Fig. 6 Calculated total (TDOS) and partial (PDOS) density of states of ScTaRh₂Bi₂

Table 5 The static parametric values of different optical parameters for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ along the *x*- and *z*-axes using the mBJ-GGA potential

Compound	$\epsilon_{1x}(0)$	$\epsilon_{1z}(0)$	$n_x(0)$	$n_z(0)$	$R_x(0)$	$R_z(0)$	$R_x(\text{max})\%$	$R_z(\text{max})\%$
ScNbRh ₂ Bi ₂	23.25	23.26	4.85	4.86	0.430	0.44	54	56
ScTaRh ₂ Bi ₂	19.3	19.4	4.374	4.375	0.38	0.39	53	55

when $\omega = 0$ approaches zero, optical conductivity is exactly the electrical conductivity. $\sigma(\omega)$ is expressed as [47]:

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \epsilon(\omega) \quad (14)$$

Figure 11 (a) and (b) signifies the change of $\sigma(\omega)$ by change in energy up to 12 eV in *x*- and *z*-directions for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, respectively. The optical conductivity begins around the value that corresponds to the band gap value 0.629 and 0.903 eV for the studied substances and then reaches its highest values at 3.75 and 4.5 eV in the *z*-directions, respectively, which corresponds to the ultraviolet radiation. Furthermore, as the photon

energy rises, it falls to its lowest value, demonstrating that optical conductivity is strong in the metallic zone; it is significant to notice that $\sigma(\omega)$ achieves its greatest magnitude when $\epsilon(\omega)$ is negative [48].

3.4. Thermoelectric properties

Thermoelectric materials have become promising candidates for solving global energy problems and present an excellent alternative for energy and environmental problems. In fact, the search for new sources of nonpolluting energy has become a key issue for our societies. For this reason, the production of electricity from waste heat by means of thermoelectric modules (application of the

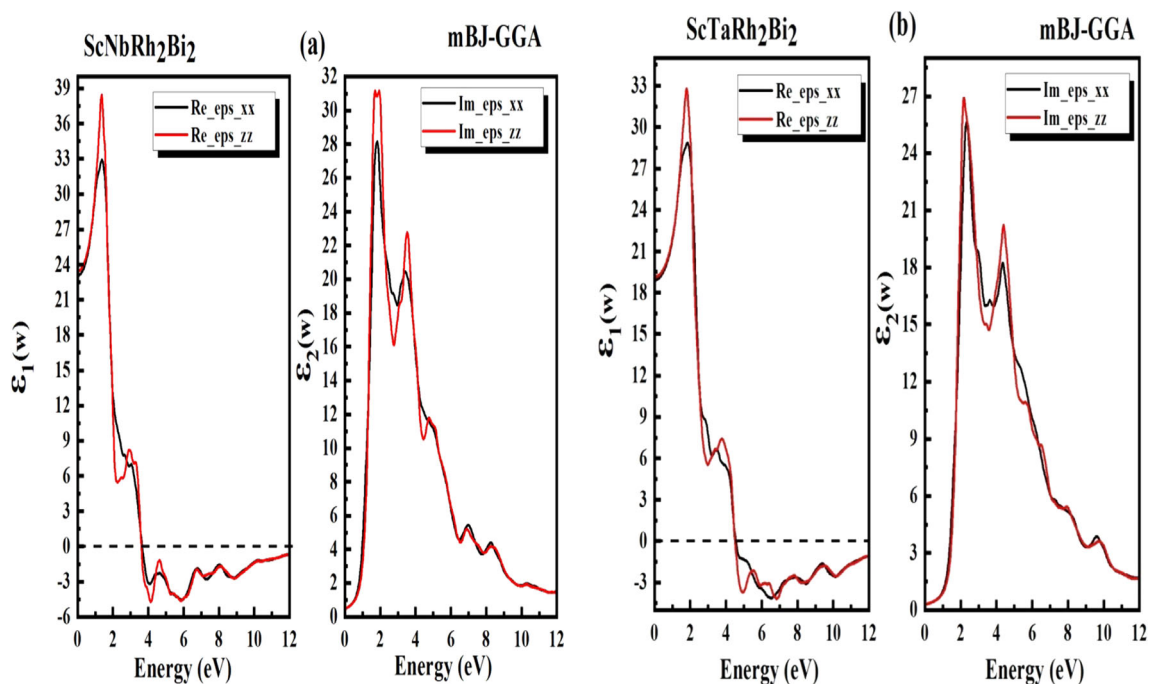
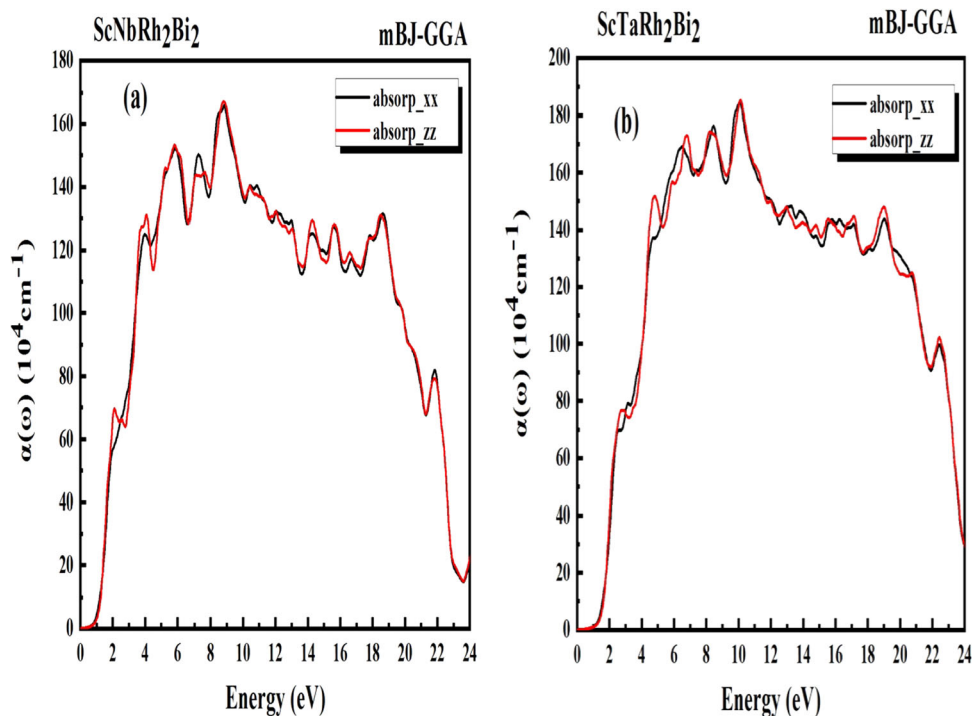


Fig. 7 Change in real and imaginary dielectric functions with respect to photon energy for (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$, (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$

Fig. 8 Change in the absorption $\alpha(\omega)$ indexes with respect to photon energy for (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ (a) and (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$



Seebeck effect) appears to date to be a very promising way [49].

The most important and distinctive thermoelectric properties of $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ alloys corresponding to the GGA-PBE approximation are explored

using the theory mentioned in Sect. 2 programmed in BoltzTraP code and applied successfully for half- and full-Heusler compounds [50–53].

These parameters were studied in the temperature span of 0 to 900 K without including the effect of strain on the

Fig. 9 Change in the reflectance (%) with respect to photon energy for (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂

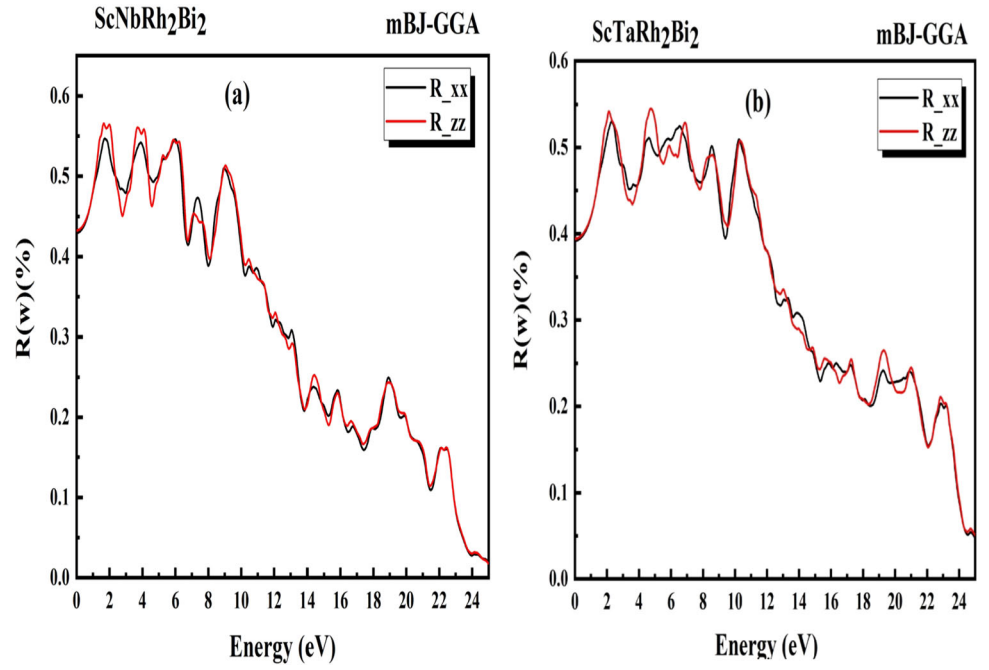
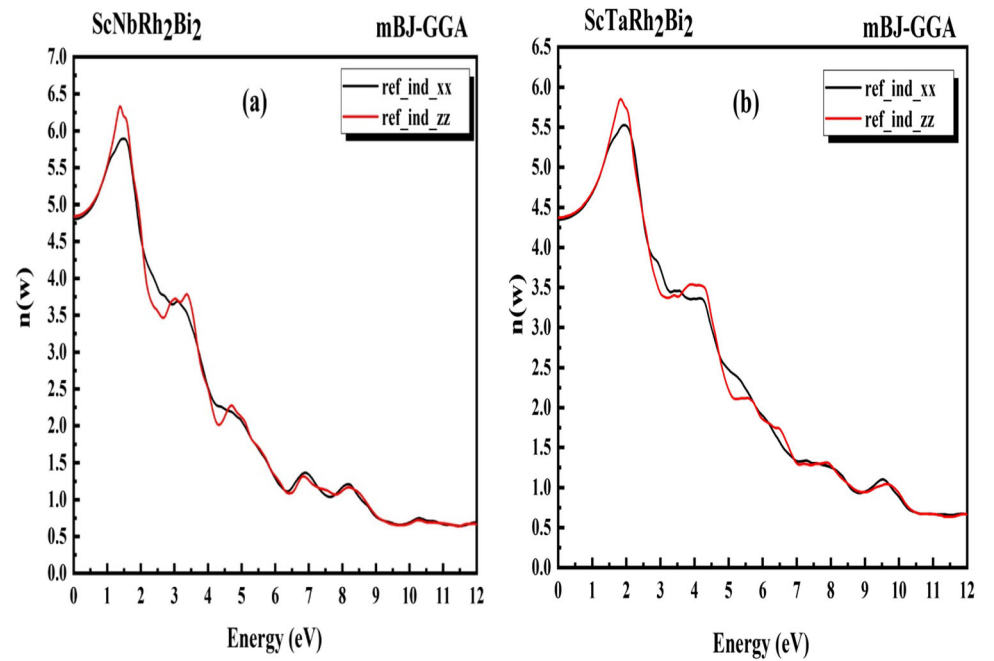


Fig. 10 Change in the refractive indices $n(\omega)$ with respect to photon energy for (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂



structure. The Seebeck effect is characterized as the development of a potential distinction at the intersection point of two substances when they are exposed to a temperature difference (or a temperature gradient); the S is the proportion of voltage generated to the temperature difference [54, 55].

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (15)$$

A good thermoelectric device requires a thermoelectric (TE) substance having an elevated Seebeck coefficient [56, 57]. The fluctuation of the Seebeck coefficient (S) for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, respectively,

Fig. 11 Change in the optical conductivity $\sigma(\omega)$ with respect to photon energy for
 (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$
 (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$

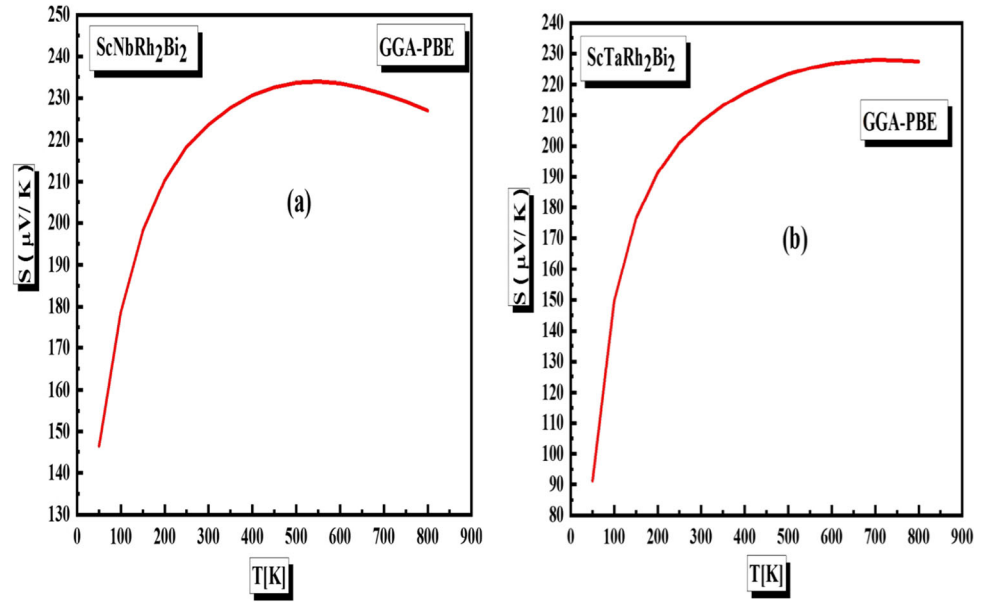
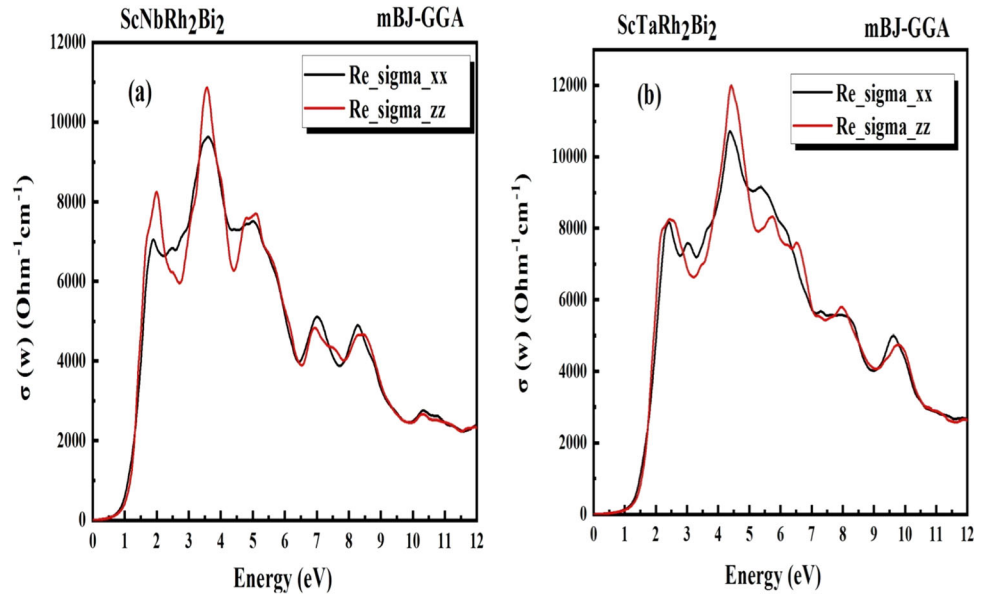


Fig. 12 Change in the Seebeck coefficient S with respect to photon energy for
 (a) $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$
 (b) $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$



with temperature, is depicted in Fig. 12. (a) and (b). Both diagrams are practically alike, and it is noted that the S rises as T raises a maximum of 235 $\mu\text{V/K}$ (500 K) and 228 $\mu\text{V/K}$ (750 K) for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$, respectively. However, for the alloy $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$, the Seebeck coefficient decreases from a certain temperature peak, in this case, 550 K, thereby proving that this material is much more efficient for low temperatures, unlike the second alloy $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ and where the coefficient of Seebeck continues to increase beyond this temperature (550 K), making it an effective thermoelectric material for medium and high temperatures [58]. Additionally, the computed value of S for these materials is discovered to be

positive across the whole temperature spectrum, pointing to the manifestation of P-type carriers.

The capacity of a substance to permit electrically charged particles to travel easily is defined by σ/τ in contrary to resistivity which lessens the movement of electrical charges by resisting it. Because it lessens the Joule-heating effect, σ/τ must be fairly high for TE devices to be efficient. The relationship of σ/τ as a function of temperature for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ is depicted in Fig. 13. The graphs in (a) and (b), respectively, make it abundantly evident that the electrical conductivity of both materials improves with temperature at 800 K. The highest electrical conductivity values for $\text{ScNbRh}_2\text{Bi}_2$ and $\text{ScTaRh}_2\text{Bi}_2$ are

Fig. 13 Change in the electrical conductivity per relaxation time (σ/τ) with respect to photon energy for (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂

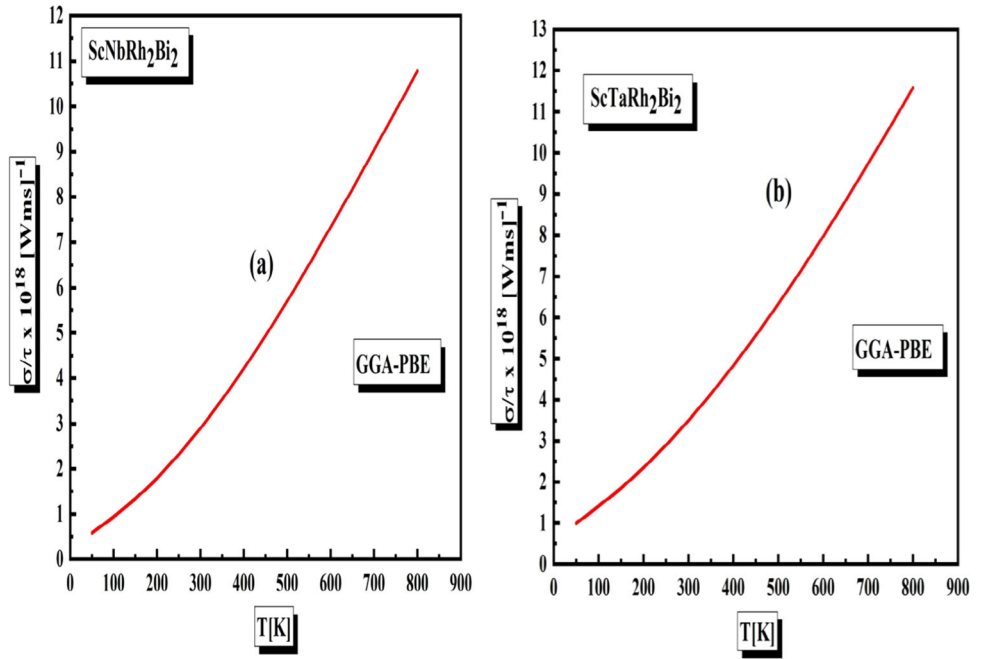
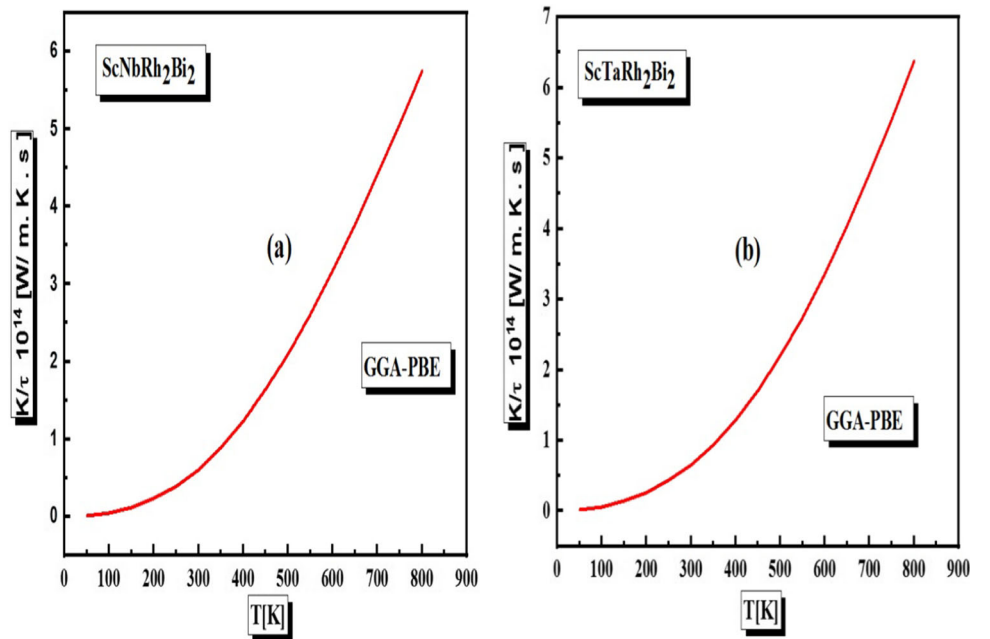


Fig. 14 Change in the electronic thermal conductivity per relaxation time (k_e/τ) with respect to photon energy for (a) ScNbRh₂Bi₂, (b) ScTaRh₂Bi₂

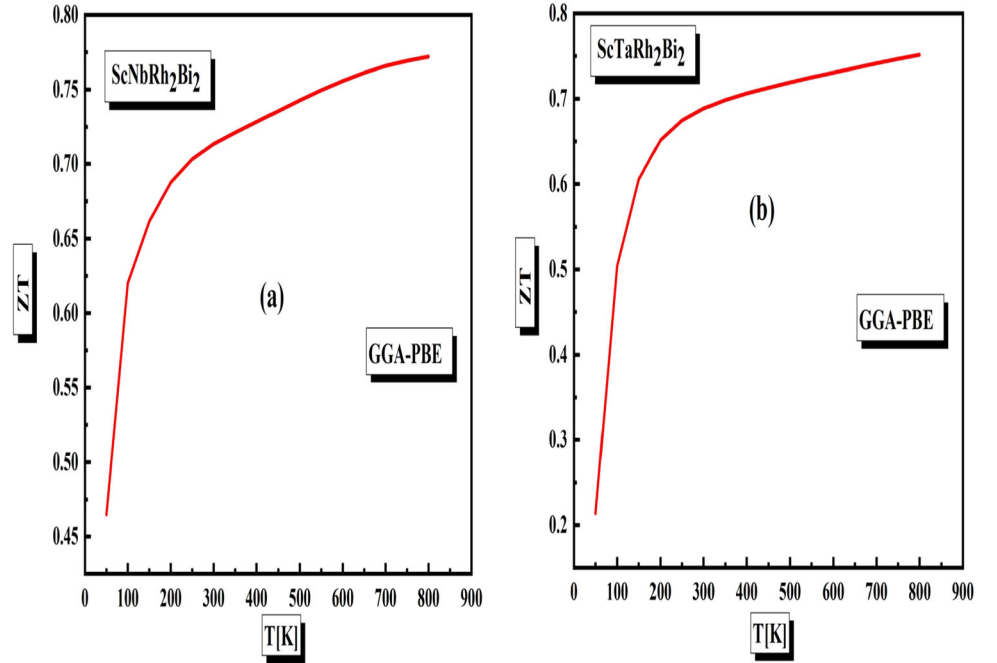


$10,95 \times 10^{18}$ and $11,75 \times 10^{18} [\Omega \text{ m s}]^{-1}$, respectively. Additionally, we discover that the σ/τ improves practically linearly with temperature, supporting the compounds' semiconducting properties. Additionally, these findings demonstrate that this material has a very high σ/τ , causing it to have very little resistivity, and that this substance transports electric charges through the Joule effect with the minimal loss [56, 57].

While electron agitation and lattice oscillations are the main sources of thermal conductivity in metals, they are

not as important in semiconductor materials [54, 55]. Instead, lattice vibrations and phonon-induced conductivity play a major role in the transmission of heat in semiconductor materials. In our research, where semiconductor materials are used, the thermal conductivity (K) is calculated as $K = K_e + K_l$ where the K_e and K_l are the electronic part (electrons and holes transporting heat) and lattice vibrations part (phonon contribution), respectively. Only the K_e is determined by the BoltzTraP algorithm. In reality, the literature [45] states that the amount of K_l that these

Fig. 15 Change in the figure of merit (ZT) with respect to photon energy for
 (a) ScNbRh₂Bi₂
 (b) ScTaRh₂Bi₂



novel compounds contribute to the overall K is relatively little. Thus, the contribution of phonons in the thermal conductivity is negligible, which makes them materials suitable for efficient use in thermoelectric devices. Figure 14 (a) and (b) shows the evolution of the K per relaxation time (K_e/τ) according to the temperature for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, respectively; it clearly follows from these curves that the K_e/τ shows rise in values with T . It should be noted that the σ/τ and K_e/τ curves are similar. These findings are consistent with the Wiedemann–Franz law, which stipulates that these two values have the following proportional relationship: $K_e = \sigma LT$ [59], where L denotes the Lorenz number. Our reported values for K are 0.75×10^{14} and 0.80×10^{14} [W/m. K. s] for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ correspondingly at 300 K. The values of K are even lower for these two materials, thereby demonstrating their attractiveness in the thermoelectric field [60]. The connection between the figure of merit (ZT) and thermal conductivity (K), electrical conductivity (σ) and the Seebeck coefficient (S) summarizes a material’s thermoelectric efficiency and its capacity to effectively produce electrical energy from a heating source, i.e.,

$$ZT = \frac{S^2}{K} \sigma T \quad (16)$$

The substances having a figure of merit (ZT) that is almost or more than one are best for thermoelectric devices [49]. The graph of the ZT with temperature for ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ is shown in Fig. 15(a) and (b), correspondingly. It is clear from the layout of these graphs that the ZT rises with temperature. ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ have

maximal ZT values of 0.78 (800 K) and 0.75 (800 K), respectively, which are near to 1.0, without experimental or theoretical studies to compare. However, there are studies carried out on the same family and have obtained values close to ZT [61]; hence, these materials can be used to create effective and efficient thermoelectric devices but nevertheless for medium and high temperatures.

4. Conclusions

The paper reports structural, electronic, optical and thermoelectric properties of ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ within GGA-PBE and TB-mBJ approximations via DFT. The following may be said as a summary of the results of the investigation:

The novel materials of the present study, namely ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂, are structurally stable in nonmagnetic-type structure. The negative results concerning the formation energies and the enthalpy ΔH_R show that ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ are thermodynamically stable, allowing for experimental synthesis. The e-BS demonstrates that both substances are semiconductors. Using the TB-mBJ approximation, our results also showed that ScNbRh₂Bi₂ and ScTaRh₂Bi₂ exhibit direct band gaps (Γ - Γ), with corresponding values of 0.629 and 0.903 eV. The state density analysis validates the electronic behavior determined by the energy bands. Concerning the studies of the optical properties across a significant portion of the spectrum, DHH substances are appropriate for usage in devices. We went further into the examined materials’ thermoelectric characteristics, which turned out to be quite intriguing and promising due to

their low degree of thermal conductivity, strong Seebeck coefficient and elevated electrical conductivity, as shown by the ZT which is getting close to 1.0. Since there are no exploratory or speculative data, one cannot consider the gained outcomes. As a result, because it is regarded as the fundamental hypothetical anticipation of the structural, electrical, optical and thermoelectric characteristics of these compounds, our evaluation is subject to experimental checks.

Acknowledgements Researchers are supporting project number (RSP2024R82) at King Saud University in Riyadh, Saudi Arabia. The author BOUDJELAL Mokhtar acknowledges the financial supporting project number (B00L02UN290120210002), Mascara University, Algeria. The authors acknowledge the helps of Prof. Nacer Badi from Tabuk University, Saudi Arabia, and Prof. Bakhtiar Ul Haq from Jeju National University, Republic of Korea, for their careful reading of the paper.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

References

- [1] R Freer and A V Powell *J Mater Chem* **8** 441 (2020)
- [2] S Twaha and J Zhu *Rev* **65** 698 (2016)
- [3] W G Zeier, J Schmitt, G Hautier, U Aydemir, Z M Gibbs, C Felser and G J Nat *Rev Mater* **6** 1 (2016)
- [4] T Zhu, Y Liu, C Fu and J P Heremans *Adv Mater* **29** 1605884 (2017)
- [5] J Mao, Z Liu, J Zhou, H Zhu, Q Zhang, G Chen and Z Ren *Adv.Phys.* **67** (2018)
- [6] T Graf, C Felser and S S Parkin *Prog.Solid. State Chem.* **39** (2011)
- [7] S Anand, M Wood, Y Xia, C Wolverton and G J Snyder *Joule* **3** 1226 (2019)
- [8] R Yan, R Xie, W Xie, C Shen, W Li, B Balke, S Yoon, H Zhang and A Weidenkaff *ACS Appl Mater Interfaces* **13** 34533 (2021)
- [9] H Zhu et al. *Nat Commun* **9** 2497 (2018)
- [10] A H Romero and E K U Gross *Rev B* **91** 214310 (2015)
- [11] G K Madsen and D J Singh *Phys Commun* **175** 67 (2006)
- [12] M Boudjelal, A Belfedal, B Bouadjemi, T Lantri, R Bentata, M Batouche and R Khenata *Chin J Phys* **61** 155 (2019)
- [13] W Kohn and L S Sham *PhysRev.*140.1133
- [14] C A Ullrich *Rev Lett* **87** 093001 (2001)
- [15] P Blaha and K Schwarz *Phys Commun* **59** 399 (1990)
- [16] K Schwarz and P Blaha *Comput Mater Sci* **28** 259 (2003)
- [17] P Blaha, K Schwarz, F Tran and R Laskowski *J Chem Phys* **152** 1 (2020)
- [18] J P Perdew *Rev Lett* **77** 3865 (1996)
- [19] F Tran and P Blaha *Phys Rev Lett* **102** 1 (2009)
- [20] V I Anisimov and O Gunnarsson *Phys Rev B* **43** 7570 (1991)
- [21] M Y Raiâ, R Masrour, M Hamedoun, J Kharbach and A Rez-zouk *Today Commun* **36** 106799 (2023)
- [22] S Feng *Mater Sci* **82** 45 (2014)
- [23] G Uğur, A Kushwaha, M Güler, Z Charifi and Ş Uğur *Sci Semi Pro* **123** 105531 (2021)
- [24] F D Murnaghan *Proc Nat Acad Sci* **30** 244 (1944)
- [25] M Roknuzzaman, K Ostrikov and H Wang *Rep* **7** 14025 (2017)
- [26] T Krishnamoorthy, H Ding, C Yan, W L Leong, T Baikie and Z Zhang *Mathews J Mater Chem A* **3** 23829 (2015)
- [27] M G Brik *Solid State Commun* **151** 1733 (2011)
- [28] S Korbel *J Mater Chem C* **4** 3157 (2016)
- [29] M Houari, B Bouadjemi, S Haid, M Matougui, T Lantri and Z Aziz *J Phys* **94** 455 (2020)
- [30] A Yakoubi, O Baraka and B Bouhafis *Results Phy* **2** 58 (2012)
- [31] M Diaf, H Righi and H Rached *J Elect Mater* **52** 6514 (2023)
- [32] W Sun, S T Dacek, S P Ong, G Hautier, A Jain, W D Richards, A C Gamst, K A Persson and G Ceder *Sci Adv* **2** e1600225 (2016)
- [33] S Faiza-Rubab, S Naseem, S M Alay-e-Abbas and M Zulfiqar *Chem Chem Phys* **23** 19472 (2021)
- [34] S Kirklin, J E Saal, B Meredig, A Thompson and J W Doak *Mater* **1** 1 (2015)
- [35] B Sahli, H Bouafia, B Abidri, A Bouaza and A Akriche *J Mod Phys B* **30** 1650230 (2016)
- [36] M Boudjelal, R Bentata, B Bouadjemi, A Belfedal, T Seddik, T Lantri and M Batouche *J Phys* **96** 1381 (2022)
- [37] R D Kronig *Josa* **12** 547 (1926)
- [38] A Meziani, D Heciri and H Belkhir *Phys B Cond Matter* **406** 3646 (2011)
- [39] H J Monkhorst and J D Pack *Phys Rev B* **13** 5188 (1976)
- [40] F Peng, H Fu and X Yang *Physica B: Cond Matter* **403** 2851 (2008)
- [41] R Singh *Mater Sci* **213** 111649 (2018)
- [42] S Ozen, F Iyikanat, M Ozcan, GE. Tekneci, I Eren, Y Sozen and H Sahin *Comp.Cond. Matter.* 23 1(2020)
- [43] P Entel et al. *Energy Technol* **6** 1478 (2018)
- [44] M Boudjelal et al. *Quant Elect* **54** 716 (2022)
- [45] L J Wang, A Kuzmich and A Dogariu *Nature* **406** 277 (2000)
- [46] M A Ali, N Alam, Meena, S Ali, S A Dar, A Khan, G Murtaza and A Laref *Int. J. Quant. Chem.* 120 (2020)
- [47] K Bouferrache, Z Charifi and H Baaziz *Sci Technol* **35** 095013 (2020)
- [48] R Sharma, S A Dar and A K Mishra *J Alloys Compd* **791** 983 (2019)
- [49] A T Petit and P L Dulong *Ann Chim Phys* **10** 395 (1819)
- [50] S A Khandy and J D Chai *J Magn Magn Mater* **487** 165289 (2019)
- [51] S A Khandy and J D Chai *J Phys Chem Solids* **154** 110098 (2021)
- [52] S A Khandy and J D Chai *J Alloy compd* **850** 156615 (2021)
- [53] S A Khandy and J D Chai *Sci Report* **11** 20756 (2021)
- [54] R Nuwayhid *Energy* **28** 205 (2003)
- [55] O Rabina *Phys Lett* **79** 81 (2001)
- [56] S Krishnaveni, M Sundareswari, P Deshmukh and J Roberts *Mater Res* **31** 1306 (2016)
- [57] M J Graf and S Yip *Rev B* **53** 15147 (1996)
- [58] J He et al. *Phys Rev Lett* **117** 046602 (2016)
- [59] A Bejan and A D Kraus *Heat Transfer Handbook* (NewYork: Wiley) vol. 1 (2003)
- [60] S A Khandy and J D Chai *J Appl Phys* **127** 1651021 (2020)
- [61] S Saad Essaoud, A Bouhemadou, D Allali, M E Kefi, M Radjai and S Bin-Omran *J Inorg Organometal Polym Mater* (2023). <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02881-9>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.