

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES



Thèse

Présenté pour obtenir le diplôme de **Doctorat LMD**
En physique

Spécialité : Physique des matériaux Magnétique

Par :

MEKHTICHE Manel

Thème :

**Prédection des nouveaux matériaux doubles demi-heusler
 $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ et étude leurs propriétés
structurales, magnétiques, optoélectroniques et
thermoélectriques.**

Soutenue le : **08/06/2024** , Devant le jury composé de :

YAHIAOUI. Ahmed	Pr	Université de Mascara	Président
SEDDIK. Tayeb	Pr	Université de Mascara	Examineur
AZIZ. Zoubir	Pr	Université de Mostaganem	Examineur
MOUCHAAL. Younes	MCA	Université de Mascara	Examineur
BENTATA. Samir	Pr	Université de Mostaganem	Directeur de thèse
LANTRI. Tayeb	Dr	Université de Relizane	Co-Directeur de thèse

Année universitaire : 2023/2024

Abstract : This study investigates the structural, electronic, and thermoelectric properties Double Half-Heusler (DHH) compounds : $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb , and $ScNbCo_2Sb_2$, using the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) approach based on density functional theory (DFT) and implemented in the Wien2k software. In this analysis, we have used the GGA-PBE approximation for treating the exchange-correlation potential and the TB-mBJ-GGA approximation to enhance the energy band gaps. According to our research results, we can say that these compounds exhibit stability in the non-magnetic phase and exhibit no total magnetic moment. The determined band gap values for these compounds indicate their semiconducting nature. Moreover, these compounds demonstrate remarkable figure of merit (ZT) values approaching unity, indicating their potential as promising materials for thermoelectric applications. Specifically, the thermoelectric properties of $Hf_2FeNiSb_2$ and $ScNbCo_2Sb_2$ improve at low temperatures (0-100K), while Nb_2Co_2GaSb displays the best thermoelectric efficiency in the temperature range of 500-800K. **Keywords :**

FP-LAPW ; Double Half-Heusler ; Semiconductor ; Thermoelectric applications.

Résumé : Cette étude examine les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés Double Half-Heusler (DHH) : $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$, en utilisant l'approche Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et mise en œuvre dans le logiciel Wien2k. Dans cette analyse, nous avons utilisé l'approximation GGA-PBE pour traiter le potentiel d'échange-corrélation et l'approximation TB-mBJ-GGA pour améliorer les écarts d'énergie des bandes. Selon nos résultats de recherche, nous pouvons dire que ces composés présentent une stabilité en phase non magnétique et ne montrent aucun moment magnétique total. Les valeurs de la bande interdite déterminées pour ces composés indiquent leur nature semi-conductrice. De plus, ces composés présentent des valeurs remarquables de facteur de mérite (ZT) approchant l'unité, ce qui indique leur potentiel en tant que matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques. Plus précisément, les propriétés thermoélectriques de $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$ s'améliorent à basse température (0-100K), tandis que Nb_2Co_2GaSb présente la meilleure efficacité thermoélectrique dans la plage de température de 500-800K.

Mots clés : FP-LAPW ; Double Half-Heusler ; Semiconducteur ; Applications thermoélectriques.

مُلخَص :

في هذ العمل، تمت دِرَاسَة الخِصَائِص الهَيكَلِيَّة وَ الإِلِكْتُرُونِيَّة وَ الكَهْرُحَرَارِيَّة لِجُرَكَبَات نِصْف هُوسَلر المِضَاعَفَة (DHH) $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb وَ $ScNbCo_2Sb_2$ بِاسْتِخْدَام طَرِيقَة الأَمَوَاج المِستَوِيَّة المِتَرَايِدَة حَظِيًا (FP-LAPW) القَائِمَة عَلَي نَظَرِيَّة الكَثَافَة الوَظِيفِيَّة (DFT) المِطَبَقَة فِي كُود WIEN2K. أَظْهَرَت النَتَائِج المِتَخَصَل عَلَيهَا أَن هُؤَلَاء المِركَبَات مُتَوَازِنَة فِي الحَلَّة الغَيْر مِغْنَاطِيسِيَّة NM، وَ العِزْم المِغْنَاطِيسِي الكُلِّي تَقْرِبًا 0. كَمَا تُظْهِر الدِرَاسَة الإِلِكْتُرُونِيَّة أَن المِركَبَات لَهَا طَبِيعَة أَشْبَاه النَوَاقِل. وَ وَفَقًا لَلنَتَائِج الكَهْرُحَرَارِيَّة أَن هَذِهِ المِركَبَات لَهَا عَامِل جِدَارَة ZT قَرِيب مِن الوَحْدَة، مِمَّا يُشِير إِلَى إِمكَانَاتِهَا كَمَوَاد وَاعِدَة لِلتَطْبِيقَات الكَهْرُحَرَارِيَّة.

كَلِمَات المِفْتَا حِيَّة : نِصْف هُوسَلر المِضَاعَفَة ; التَطْبِيقَات الكَهْرُحَرَارِيَّة ; طَرِيقَة الأَمَوَاج المِستَوِيَّة المِتَرَايِدَة حَظِيًا ; نَظَرِيَّة الكَثَافَة الوَظِيفِيَّة ; أَشْبَاه النَوَاقِل.

Dédicaces

Je dédie cette thèse à :

Mes chers parents.

Mon cher mari.

Mes soeurs.

Ma famille et tous ceux qui m'ont encouragé.



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Physique Quantique De La Matière Et Modélisation Mathématique (LPQ3M) de l'Université Mustapha Stambouli, Faculté des Sciences Exactes, Mascara et Laboratoire de Technologie et de Propriétés des Solides université de Mostaganem. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir donné l'opportunité de mener mes travaux de recherche pendant ces années au sein de ce laboratoire, où j'ai vécu des moments exceptionnels sur le chemin de la recherche scientifique.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Pr BENTATA Samir pour son rôle de directeur de thèse. Son expertise, sa disponibilité, ses encouragements et son soutien constant ont été des facteurs clés dans la réalisation de ce travail de thèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers Monsieur LANTRI Tayeb, MCA À l'Université de Rélizane, pour son précieux soutien dans ma maîtrise et ma manipulation du code WIEN2k. Sa connaissance approfondie du logiciel et sa disponibilité pour répondre à mes questions ont grandement contribué À mon apprentissage et à mes progrès dans l'utilisation de cet outil pour mes recherches. Je le remercie sincèrement pour son aide précieuse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers M. HOUARI, M. B. BOUADJEMI et M. M. MATOUGUI pour leur contribution.

Je remercie Monsieur YAHIAOUI Ahmed, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara pour l'attention qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de présider le jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur AZIZ Zoubir, Professeur à l'université Abdelhamid Ibn-Badis de Mostaganem, Monsieur SEDDIK Tayeb, Professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara et Monsieur MOUCHAAL Younes, Professeur à l'université Mustapha stambouli de Mascara d'avoir accepter tous d'examiner mon travail et pour leurs honorables participations à mon jury de thèse. Enfin, les mots les plus simples étant les plus puissants, je tiens à remercier chaleureusement ma famille.

Mes remerciements vont également à toute personne qui a contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Nomenclature

Liste des abréviations les plus utilisées :

DFT : Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory)

LDA : Approximation de la densité locale (Local Density Approximation)

LSDA : Approximation de la densité de spin locale (Local Spin Density Approximation)

GGA : Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation)

TB-mBJ : Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha. modified Becke Johnson Potential).

ZB : Zone de Brillouin (Brillouin zone).

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible (Irreducible Brillouin Zone).

EOS : Equation d'état (Equation of state)

B₀ : Module de compressibilité (Bulk modulus)

B' : Dérivée par rapport à la pression du module de compressibilité

Exc : Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy)

APW : Ondes Planes Augmentées (Augmented Plane Waves.)

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées (Linearized Augmented Plane wave.)

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves.)

LAPW+LO : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales.

E_F : Energie de Fermi (Fermi energy)

E_g : Bande interdite (Energy band gap)

DOS : Densité d'états (Density of states)

TDOS/PDOS : Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states)

Table des matières

<i>i.</i>	Introduction générale	1
	Bibliographie	3
I	Généralité	7
I.1	Introduction	7
I.2	Alliages Heusler	7
I.2.1	Structure cristalline	8
I.2.2	Les alliages Heusler quaternaires	9
I.2.3	Applcations	9
I.3	MAGNETISME	10
I.3.1	Différents formes de magnétisme	10
I.3.1.1	Diamagnétisme	10
I.3.1.2	Paramagnétisme	11
I.3.1.3	Ferromagnétisme	12
I.3.1.4	Ferrimagnétisme	12
I.3.1.5	Antiferromagnétisme	12
I.3.2	Le magnétisme et les alliages Heusler	13
I.3.3	Règle Slater-Pauling	13
I.4	Thermoélectricité	15
I.4.1	Effets thermoélectriques	15
I.4.1.1	Effet Seebeck	15
I.4.1.2	Effet Peltier	16
I.4.1.3	Effets Thomson	17
I.4.2	Coefficients thermoélectriques	18
	Bibliographie	19
II	Méthode de calcul	23
II.1	Introduction	23

II.2	L'équations de Schrödinger	23
II.2.1	Approximation de Born-Oppenheimer	25
II.2.2	Approximation de Hartree	25
II.2.3	Approximation de Hartree-Fock	26
II.3	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II.3.1	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	28
II.3.2	Les équations de Kohn - Sham	29
II.3.3	La Fonctionnelle d'échange - corrélation	30
II.4	Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	31
II.4.1	Approximation de la densité locale (LDA)	31
II.4.2	Approximation de la densité locale Spin (LSDA)	31
II.4.3	Approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.4.3.1	Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	32
II.4.3.2	Approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard	33
II.5	Méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)	33
II.5.1	MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES	34
II.5.2	La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	36
II.5.3	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	37
II.5.4	Construction des fonctions radiales	37
II.6	WIEN2k	38
II.6.1	Une étape d'initialisation	38
	Bibliographie	41
III	Résultats et Discussions	44
III.1	Introduction	44
III.2	Détails des calculs	44
III.3	Propriétés structurales	45
III.4	Propriétés électroniques	48
III.4.1	Structure des bandes	48
III.5	Densités d'états (TDOS, PDOS)	50
III.6	Propriétés optoélectroniques	52
III.6.1	La fonction diélectrique	52
III.6.1.1	La partie réelle de la fonction diélectrique	55
III.6.1.2	La partie imaginaire de la fonction diélectrique	55
III.6.2	L'absorption	56
III.6.3	La réflectivité $R(w)$	57
III.7	Propriétés thermoélectrique	59

III.7.1 Conductivité électrique	59
III.7.2 Conductivité thermique	61
III.7.3 Coefficient de Seebeck (S)	62
III.7.4 Facteur de mérite ZT	64
III.8 Conclusion	67
Bibliographie	69
c. Conclusion générale	72

Table des figures

I.1	TTableau périodique des éléments, les couleurs illustrent les éléments typiques formant les alliages Heusler et demi Heusler.	8
I.2	Structure cristalline d'un alliage Full- Heusler X_2YZ et (a) alliage Half- Heusler XYZ (b)	9
I.3	Représentation des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétique. . .	11
I.4	Représentation des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétique. . .	11
I.5	Orientation des moments magnétiques dans un matériau ; (a)ferromagnétique, (b)anti-ferromagnétique, (c)ferrimagnétique.	13
I.6	La courbe de Slater-Paulingte.	14
I.7	Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.	16
I.8	Principe de l'effet Seebeck.	16
I.9	Principe de l'effet Peltier.	17
II.1	Schéma illustrant la Partition de l'espace par la méthode APW.	34
II.2	représentation schématique de l'Organigramme des programmes du code WIEN2k	40
III.1	Structure cristalline pour double demi-Heusler $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	46
III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ dans les états ferromagnétique et non magnétique en utilisant l'approximation GGA.	47
III.3	La structure des bandes calculée de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en utilisant l'approximation GGA et Tb-mBJ.	49
III.4	Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ utilisant l'approximation GGA et Tb-mBJ.	52
III.5	La variation de la partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'energie r $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	54

III.6	La variation de l'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	56
III.7	La variation de la réflectivité $R(?)$ en fonction de l'énergie pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	58
III.8	La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.	60
III.9	La variation de la conductivité thermique par temps de relaxation (K_e/τ) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.	62
III.10	le coefficient de Seebeck (S) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.	63
III.11	Le facteur de mérite ZT pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température	64

Liste des tableaux

III.1 Paramètres de réseau (a, et c en Bohr) et les coordonnées fractionnaires de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	46
III.2 Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre : paramètre de maille calculée a_0 , énergie d'équilibre E_0 (Ry), module de compressibilité $B(GPa)$ et sa première dérivée B_0 pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	48
III.3 Les valeurs d'énergie de gap E_{Gap} pour les deux approximation GGA et Tb-mBj E_{Gap} de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$	50
III.4 Valeurs des paramètres thermoélectriques calculées : 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 le facteur de mérite (ZT) pour les trois composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ à différentes températures.	65

Introduction générale

Afin de comprendre les propriétés physiques d'un matériau, il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie de sa structure, de la stabilité de ses phases et de ses différentes propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques. Ces connaissances fondamentales sont indispensables pour assurer la qualité et les performances des matériaux utilisés dans différents domaines.

De nos jours, la recherche de nouvelles technologies repose sur l'exploration du tableau périodique des éléments afin de trouver des matières premières appropriées. Une observation importante est que la combinaison de deux matériaux différents ne se réduit pas à une simple somme de leurs propriétés individuelles, mais peut engendrer de nouvelles caractéristiques propres à l'alliage formé.

Ainsi, les alliages, qui sont des combinaisons spécifiques de matériaux, peuvent présenter des propriétés uniques et améliorées par rapport à leurs composants individuels. Cette approche permet de développer des matériaux sur mesure, répondant de manière spécifique aux besoins des applications technologiques [1–5].

Une classe de composés appelée composés Heusler a été créée en raison de la recherche de nouveaux matériaux dans les domaines de la thermoélectricité et de la spintronique. Ces composés ont une variété de propriétés physiques qui s'appliquent à une variété de domaines de recherche. Ces composés ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la spintronique, en particulier en tant qu'états demi-métalliques ferromagnétiques [6–8]. Cela signifie qu'ils possèdent à la fois des propriétés métalliques et ferromagnétiques, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications technologiques de la spintronique [9–12]. Ils sont utilisés dans des dispositifs tels que les dispositifs d'injection de spin [13, 14], les filtres à spin [15, 16], les jonctions de tunnel et les dispositifs à effet magnétorésistif géant (GMR) [17–19]. Ils trouvent également des applications dans d'autres domaines. Par exemple, certains d'entre eux sont utilisés comme matériaux antiferromagnétiques complètement compensés [20, 21], ce qui signifie qu'ils présentent une compensation magnétique totale. Ils sont également étudiés en tant que semi-conducteurs non magnétiques [22].

De plus, certains composés Heusler ont été découverts pour présenter des propriétés supraconductrices [23, 24], ce qui signifie qu'ils peuvent conduire l'électricité sans résistance à des tem-

pératures très basses. Cela ouvre la voie à des applications dans le domaine de l'énergie et des dispositifs électroniques sensibles.

Également ces composés présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes [25–27]. Certains d'entre eux peuvent convertir efficacement la chaleur en électricité, ce qui est utile dans les applications de récupération d'énergie [28–30]. Par exemple, ils peuvent être utilisés pour convertir la chaleur résiduelle des processus industriels en électricité, ce qui permet d'améliorer l'efficacité énergétique. De plus, les composés Heusler sont également étudiés pour leur capacité à refroidir de manière thermoélectrique des dispositifs électroniques à haute performance [31, 32].

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est d'étudier théoriquement les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'une nouvelle classe des composés heusler appelé les composés double half heusler (DHH) $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb w $ScNbCo_2Sb_2$. Pour ce faire, la méthode des ondes planes linéairement augmentées sous un potentiel complet ($FP - LAPW$) sera utilisée [33]. Le potentiel d'échange-corrélation sera traité en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Enzerhof (GGA-PBE) [34] et dans le but de se rapprocher au mieux des résultats expérimentaux, une correction supplémentaire sera appliquée. Il s'agit de la correction de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ) [35, 36].

Cette thèse sera structurée en trois chapitres.

Le premier chapitre offrira une présentation générale des différents matériaux Heusler et leurs propriétés et certaines applications et une explication détaillée de la thermoélectricité et ces effets thermoélectriques.

Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les principes fondamentaux du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), y compris les équations de Kohn-Sham, ainsi que les différentes approximations utilisées pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation. Ces approximations seront appliquées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Le chapitre trois de cette thèse se focalisera sur les résultats et les discussions. Tout d'abord, nous exposerons la structure cristalline des matériaux étudiés ainsi que les détails des calculs effectués. Ensuite, nous présenterons nos résultats et les interpréterons en ce qui concerne les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques. Enfin, nous conclurons cette partie par un résumé général de nos résultats.

Bibliographie

- [1] Otsuka, Kazuhiro and Kakeshita, Tomoyuki, Science and technology of shape-memory alloys : new developments,
mrs bulletin, 27, 2, 91–100, 2002, Cambridge University Press
- [2] Pan, Fusheng and Yang, Mingbo and Chen, Xianhua, A review on casting magnesium alloys : modification of commercial alloys and development of new alloys,
Journal of Materials Science & Technology, 32, 12, 1211–1221, 2016, Elsevier
- [3] Li, Nan and Zheng, Yufeng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application : a review,
Journal of Materials Science & Technology, 29, 6, 489–502, 2013, Elsevier
- [4] Li, Nan and Zheng, Yufeng, Novel magnesium alloys developed for biomedical application : a review,
Journal of Materials Science & Technology, 29, 6, 489–502, 2013, Elsevier
- [5] Yasuda, Ei-ichi, Carbon alloys : novel concepts to develop carbon science and technology,
2003, Elsevier
- [6] Weht, Ruben and Pickett, Warren E, title=Half-metallic ferrimagnetism in Mn₂VAI,
Physical Review B, 60, 18, 13006, 1999, APS
- [7] Bayar, Eser and Kervan, Nazmiye and Kervan, Selcuk, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Half-metallic ferrimagnetism in the Ti₂CoAl Heusler compound,
323, 23, 2945–2948, 2011, Elsevier
- [8] Amrich, O and Amine Monir, Mohammed El and Baltach, Hadj and Omran, S Bin and Sun, Xiao-Wei and Wang, Xiaotian and Al-Douri, Yarub and Bouhemadou, Abdelmadjid and Khenata, Rabah, Half-metallic ferrimagnetic characteristics of Co₂YZ (Z= P, As, Sb, and Bi) new full-Heusler alloys : a DFT study,
Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, volume=31, 241–250, 2018, Springer
- [9] Casper, F and Graf, T and Chadov, S and Balke, B and Felser, C, Half-Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications,
Semiconductor Science and Technology, 27, 6, 063001, 2012, IOP Publishing

-
- [10] Palmstrøm, Chris J, Heusler compounds and spintronics,
Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 62, 2, 371–397, 2016, Elsevier
- [11] Bainsla, Lakhan and Suresh, KG, Equiatomic quaternary Heusler alloys : A material perspective for spintronic applications,
Applied Physics Reviews, 3, 3, 2016, AIP Publishing
- [12] Alijani, Vajiheh and Winterlik, Juergen and Fecher, Gerhard H and Naghavi, S Shahab and Felser, Claudia, Quaternary half-metallic Heusler ferromagnets for spintronics applications,
Physical Review B, 83, 18, 184428, 2011, APS
- [13] Elphick, Kelvin and Frost, William and Samiepour, Marjan and Kubota, Takahide and Takahashi, Koki and Sukegawa, Hiroaki and Mitani, Seiji and Hirohata, Atsufumi, Heusler alloys for spintronic devices : review on recent development and future perspectives,
Science and technology of advanced materials, volume=22, 1, 235–271, 2021, Taylor & Francis
- [14] Peterson, TA and Patel, SJ and Geppert, CC and Christie, KD and Rath, A and Pennachio, D and Flatté, ME and Voyles, PM and Palmstrøm, CJ and Crowell, PA, title=Spin injection and detection up to room temperature in Heusler alloy/n-GaAs spin valves,
Physical Review B, 94, 23, 235309, 2016, APS
- [15] Farshchi, R and Ramsteiner, M, Spin injection from Heusler alloys into semiconductors : A materials perspective,
Journal of Applied Physics, 113, 19, 2013, AIP Publishing
- [16] Faleev, Sergey V and Ferrante, Yari and Jeong, Jaewoo and Samant, Mahesh G and Jones, Barbara and Parkin, Stuart SP, Heusler compounds with perpendicular magnetic anisotropy and large tunneling magnetoresistance,
Physical Review Materials, 1, 2, 024402, 2017, APS
- [17] Kämmerer, S and Thomas, Andy and Hütten, Andreas and Reiss, Günter, Co₂MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions,
Applied Physics Letters, 85, 1, 79–81, 2004, AIP Publishing
- [18] Nikolaev, Konstantin and Kolbo, Paul and Pokhil, Taras and Peng, Xilin and Chen, Yonghua and Ambrose, Thomas and Mryasov, Oleg, ?All-Heusler alloy ? current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance,
Applied Physics Letters, 94, 22, 2009, AIP Publishing
- [19] Tezuka, N and Ikeda, N and Miyazaki, A and Sugimoto, S and Kikuchi, M and Inomata, K, Tunnel magnetoresistance for junctions with epitaxial full-Heusler Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} electrodes with B2 and L2₁ structures,
Applied physics letters, 89, 11, 2006, AIP Publishing
-

-
- [20] Nayak, Ajaya K and Kumar, Vivek and Ma, Tianping and Werner, Peter and Pippel, Eckhard and Sahoo, Roshnee and Damay, Franoise and Rößler, Ulrich K and Felser, Claudia and Parkin, Stuart SP, Magnetic antiskyrmions above room temperature in tetragonal Heusler materials, Nature, 548, 7669, 561–566, 2017, Nature Publishing Group UK London
- [21] Suzuki, T and Chisnell, R and Devarakonda, A and Liu, Y-T and Feng, W and Xiao, D and Lynn, Jeffrey W and Checkelsky, JG, Nature Physics, Large anomalous Hall effect in a half-Heusler antiferromagnet, 12, 12, 1119–1123, 2016, Nature Publishing Group UK London
- [22] Rani, Deepika and Bainsla, Lakhan and Alam, Aftab and Suresh, KG, Spin-gapless semiconductors : Fundamental and applied aspects, Journal of Applied Physics, 128, 22, 2020, AIP Publishing
- [23] Klimczuk, Tomasz and Wang, CH and Gofryk, Krzysztof and Ronning, Filip and Winterlik, Jürgen and Fecher, Gerhard H and Griveau, J-C and Colineau, Eric and Felser, Claudia and Thompson, Joe D and others, Superconductivity in the Heusler family of intermetallics, Physical Review B, 85, 17, 174505, 2012, APS
- [24] Winterlik, Jürgen and Fecher, Gerhard H and Thomas, Anja and Felser, Claudia, Superconductivity in palladium-based Heusler compounds, Physical Review B, 79, 6, 064508, 2009, APS
- [25] Xia, Yu and Bhattacharya, S and Ponnambalam, V and Pope, AL and Poon, SJ and Tritt, TM, Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf) CoSb half-Heusler phases, Journal of applied physics, 88, 4, 1952–1955, 2000, American Institute of Physics
- [26] Lue, Chin-Shan and Kuo, Y-K, Thermoelectric properties of the semimetallic Heusler compounds $\text{Fe}_{2-x}\text{V}_{1+x}\text{M}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), Physical Review B, 66, 8, 085121, 2002, APS
- [27] Poon, G Joseph, Electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys, Semiconductors and semimetals, 70, 37–75, 2001, Elsevier
- [28] Joshi, Giri and He, Ran and Engber, Michael and Samsonidze, Georgy and Pantha, Tej and Dahal, Ekraj and Dahal, Keshab and Yang, Jian and Lan, Yucheng and Kozinsky, Boris and others, NbFeSb-based p-type half-Heuslers for power generation applications, Energy & Environmental Science, 7, 12, 4070–4076, 2014, Royal Society of Chemistry
- [29] Zhu, Tiejun and Fu, Chenguang and Xie, Hanhui and Liu, Yintu and Zhao, Xinbing, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, Advanced Energy Materials, 5, 19, 1500588, 2015, Wiley Online Library
-

- [30] Chauhan, Nagendra S and Bathula, Sivaiah and Vishwakarma, Avinash and Bhardwaj, Ruchi and Gahtori, Bhasker and Kumar, Anil and Dhar, Ajay, Vanadium-doping-induced resonant energy levels for the enhancement of thermoelectric performance in Hf-free ZrNiSn half-Heusler alloys,
ACS Applied Energy Materials, 1, 2, 757–764, 2018, ACS Publications
- [31] Liu, Yintu and Fu, Chenguang and Xia, Kaiyang and Yu, Junjie and Zhao, Xinbing and Pan, Hongge and Felser, Claudia and Zhu, Tiejun, Lanthanide contraction as a design factor for high-performance half-Heusler thermoelectric materials,
Advanced Materials, 30, 32, 1800881, 2018, Wiley Online Library
- [32] Yu, Junjie and Xia, Kaiyang and Zhao, Xinbing and Zhu, Tiejun, High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials,
Journal of Physics D : Applied Physics, 51, 11, 113001, 2018, IOP Publishing
- [33] Hohenberg, Pierre and Kohn, Walter, Inhomogeneous electron gas,
Physical review, 136, 3B, B864, 1964, APS
- [34] Perdew, John P and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, Generalized gradient approximation made simple,
Physical review letters, 77, 18, 3865, 1996, APS
- [35] Tran, Fabien and Blaha, Peter, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,
Physical review letters, 102, 22, 226401, 2009, APS
- [36] Tran, Fabien and Blaha, Peter and Schwarz, Karlheinz, Journal of Physics : Condensed Matter, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential,
19, 19, 196208, 2007, IOP Publishing

Généralité

I.1 Introduction

Les alliages Heusler sont un groupe de matériaux intermétalliques qui ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la recherche ces dernières années. Ces alliages sont caractérisés par des structures cristallines particulières qui présentent des niveaux élevés d'ordre et de symétrie. Leur appellation provient du physicien suisse Fritz Heusler, qui a fait des recherches sur ces matériaux pionnières au début du XXe siècle. Ces matériaux ont une variété de qualités fascinantes qui les rendent attrayants pour une variété d'applications technologiques. Ces propriétés incluent une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible, le magnétisme, les effets de mémoire de forme et des propriétés optiques et de transport inhabituelles. Et en raison de ces propriétés uniques, Les alliages Heusler sont des matériaux d'intérêt particulier en raison de leurs propriétés magnétiques, de transport et thermodynamiques uniques. Leur composition chimique spécifique et leur structure cristalline déterminent ces propriétés.

I.2 Alliages Heusler

Les composés Heusler sont une classe de matériaux intermétalliques avec des structures cristallines ordonnées et une grande variété de compositions potentielles. Leur nom provient du physicien suisse Fritz Heusler. Les arrangements spécifiques des atomes dans le réseau cristallin sont la raison pour laquelle ces matériaux se distinguent par leur structure atomique complexe.

Effectivement, la capacité des composés Heusler à prédire leurs propriétés en se basant sur le nombre d'électrons de valence est une caractéristique fascinante de ces matériaux. Les électrons de valence jouent un rôle crucial dans la détermination des propriétés chimiques et physiques des matériaux. Ils sont responsables des liaisons chimiques, des interactions électroniques et de nombreuses autres caractéristiques fondamentales.

Dans le cas des composés Heusler, le nombre d'électrons de valence peut être utilisé comme un guide pour prédire certaines propriétés clés, telles que la structure cristalline, la conductivité

électrique, les propriétés magnétiques et même les propriétés de transport thermique. Cette relation qui est appelé "règle de Slater-Pauling" [1].

Ces composés Heusler peuvent être classés en fonction de leur composition chimique, qui comprend généralement des éléments de groupe principal et des éléments de transition. Les propriétés magnétiques des composés Heusler sont souvent influencées par les éléments de transition.

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		

FIG. I.1 – TTableau périodique des éléments, les couleurs illustrent les éléments typiques formant les alliages Heusler et demi Heusler.

I.2.1 Structure cristalline

En fonction de leur composition chimique, les alliages Heusler sont classés en deux familles. Les demi-Heuslers (Half Heuslers) sont la première famille à avoir la formule chimique de la forme XYZ . Les Heuslers complets (Full Heuslers) font partie de la deuxième famille et ont une formule chimique de la forme X_2YZ [2]. Dans ces formules, Z est un élément des groupes III à V et X et Y représentent des métaux de transition [3,4].

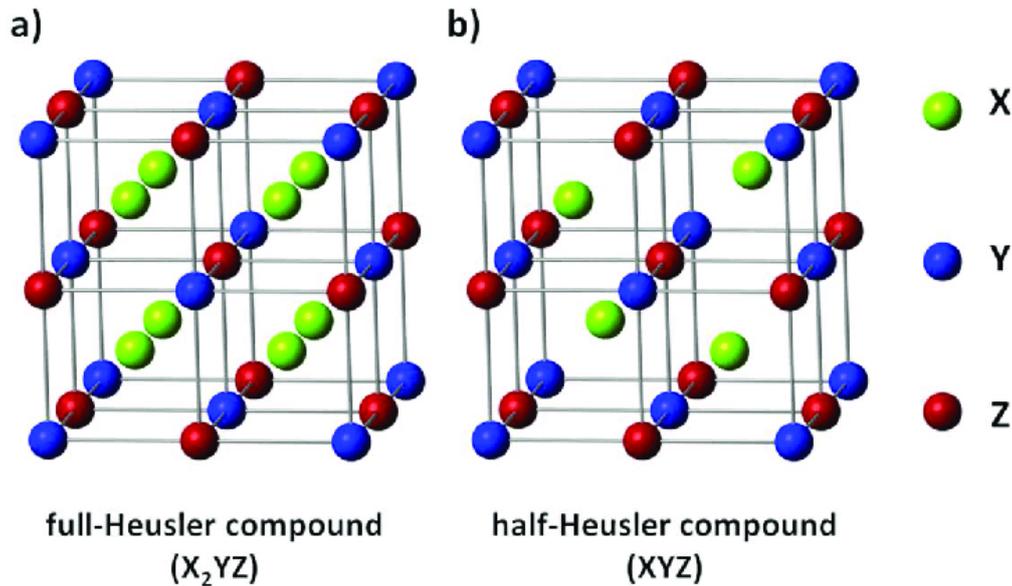


FIGURE I.2 – Structure cristalline d’un alliage Full- Heusler X_2YZ et (a) alliage Half- Heusler XYZ (b) .

La famille des demi-Heuslers (Half Heuslers) est constituée d’alliages de la forme XYZ , où Z est un élément des groupes III à V et X et Y sont des métaux de transition. La structure cristalline de ces alliages a une configuration cubique non-centrosymétrique qui est dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS . Trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC) occupent les atomes X , Y et Z dans cette structure cubique [3]. Les notations Wyckoff 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4) indiquent les positions des atomes dans cette structure.

I.2.2 Les alliages Heusler quaternaires

En raison de leurs propriétés uniques et de leur potentiel d’application, les alliages Heusler quaternaires sont des matériaux d’intérêt particulier. Lorsque l’un des atomes X des composés X_2YZ est remplacé par un autre métal de transition X' , on crée un composé quaternaire de type $XX'YZ$ [4]. Ces mélanges se cristallisent dans une structure de type Hg_2CuTi qui présente une symétrie $F-43m$ (groupe spatial n° 216).

En fonction de leur composition chimique, les atomes dans cette structure occupent des positions spécifiques dans la cellule unitaire. Des superstructures indépendantes peuvent être créées par des configurations atomiques différentes dans la structure. Ces superstructures répondent à divers arrangements atomiques et peuvent affecter considérablement les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

I.2.3 Applications

En raison de leurs propriétés exceptionnelles, les composés Heusler ont suscité un grand intérêt. Ils peuvent présenter une variété de propriétés, notamment une conductivité électrique élevée, une

faible conductivité thermique, une magnéto-résistance, des propriétés de mémoire de forme, etc. Ce sont des candidats intéressants pour une variété d'applications, tels que la supraconductivité [7–9], les isolants topologiques [11–13], la magnéto-résistance [13, 14], les dispositifs optiques [15] et la thermélectricité [16, 17]. Par exemple, ils peuvent être utilisés dans la conception de dispositifs électroniques avancés, de capteurs, de matériaux magnétiques intelligents, de dispositifs de conversion d'énergie et bien d'autres applications émergentes.

I.3 MAGNETISME

Les matériaux magnétiques sont des substances qui ont une réponse particulière lorsqu'un champ magnétique leur est appliqué. Cette réponse est décrite par la susceptibilité magnétique χ , qui mesure la capacité d'un matériau à s'aimanter en présence d'un champ magnétique externe. La susceptibilité magnétique peut être définie comme la dérivée de l'aimantation M par rapport au champ magnétique appliqué H :

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{dM}{dH} \quad (\text{I.1})$$

La susceptibilité magnétique peut être positive ou négative, ce qui signifie que l'aimantation augmente ou diminue en réponse à un champ magnétique externe.

En fonction de leur composition, de leur structure et de leur température, les matériaux magnétiques peuvent présenter des valeurs de susceptibilité magnétique variées.

Le magnétisme est principalement dû aux spins des électrons et, dans une moindre mesure, à leurs moments magnétiques orbitaux. En règle générale, les électrons à l'intérieur d'un atome ont tendance à se distribuer conformément au principe d'exclusion de Pauli [5] ainsi qu'aux règles de Hund [6].

I.3.1 Différents formes de magnétisme

I.3.1.1 Diamagnétisme

Les moments magnétiques intrinsèques des électrons sont insignifiants dans les matériaux diamagnétiques car il n'y a pas d'électrons non appariés. Les mouvements orbitaux des électrons sont la principale source d'aimantation dans ces matériaux. La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est très faible et négative et le champ magnétique induit par ce phénomène est donc très faible.

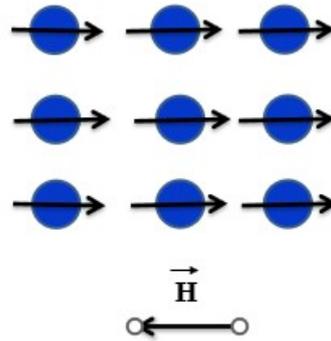


FIG. I.3 – Représentation des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétique.

Lorsqu'un matériau diamagnétique est exposé à un champ magnétique, les électrons entourant le noyau atomique subissent une force de Lorentz supplémentaire en plus de leur attraction de Coulomb avec le noyau. Selon la direction de l'orbite électronique, cette force peut soit augmenter la force centripète sur les électrons, les rapprochant du noyau, soit diminuer cette force, les éloignant du noyau. Les moments magnétiques orbitaux des électrons sont réorientés dans une direction opposée au champ magnétique externe en conséquence; (Le matériau produit un moment magnétique net, mais il est opposé au champ magnétique externe). C'est pourquoi les matériaux diamagnétiques sont repoussés par un champ magnétique externe. Cependant, il est important de noter que cette répulsion est extrêmement faible.

I.3.1.2 Paramagnétisme

Dans un matériau paramagnétique, contrairement aux matériaux diamagnétiques, il y a des électrons non appariés. Ces derniers ont une propriété appelée spin, qui est un moment magnétique intrinsèque associé à chaque électron et peuvent aligner librement leurs moments magnétiques dans n'importe quelle direction [20].

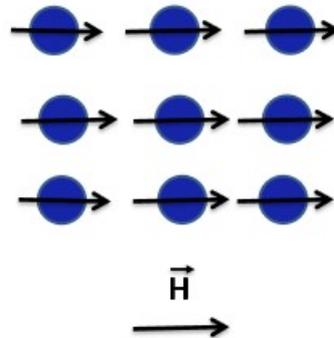


FIG. I.4 – Représentation des moments magnétiques dans les matériaux diamagnétique.

Les moments magnétiques des électrons non appariés s'alignent généralement dans la direction

du champ magnétique lorsqu'un champ magnétique externe est appliqué à un matériau paramagnétique. Cependant, il y a aussi une influence de l'agitation thermique sur l'orientation des moments magnétiques. À des températures élevées, l'agitation thermique est plus intense. Noter que La susceptibilité est inversement proportionnelle à la température [21]. Dans ce type de matériau, l'aimantation induite par le champ magnétique externe est réversible et disparaît lorsque le champ est retiré.

I.3.1.3 Ferromagnétisme

Les moments magnétiques des atomes dans des matériaux ferromagnétiques tels que le fer, le cobalt et le nickel s'alignent spontanément dans une direction donnée, même en l'absence d'un champ magnétique externe. Cela indique que ces matériaux ont une aimantation intrinsèque sans être orientés par un champ magnétique externe. Ce comportement est le résultat d'une forte interaction mutuelle entre les moments magnétiques des atomes adjacents dans le matériau. Cette interaction est connue sous le nom de couplage ferromagnétique [22]. Elle favorise la formation de domaines magnétiques en favorisant l'alignement parallèle des moments magnétiques voisins. Les domaines magnétiques sont ceux où les moments magnétiques sont alignés dans la même direction. Il faut noter que les matériaux ferromagnétiques ont une température critique connue sous le nom de température de Curie T_c [23–25]. Au-dessus de cette température, le matériau devient paramagnétique, ce qui signifie qu'il ne possède plus de propriétés ferromagnétiques. L'agitation thermique devient suffisamment intense à des températures plus élevées pour perturber l'alignement des moments magnétiques et rompre le couplage ferromagnétique.

I.3.1.4 Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme est un type de magnétisme observé dans les ferrites [26]. La structure cristalline des ferrites est composée de deux sous-réseaux, généralement appelés A et B où les moments magnétiques des deux réseaux sont antiparallèles mais d'amplitude différente. Cela crée une aimantation spontanée qui diminue à mesure que la température augmente [27,28]. Cela signifie qu'ils ne sont plus magnétiques en l'absence d'un champ magnétique externe., ce qui signifie qu'il possède un moment magnétique global même en l'absence d'un champ magnétique externe. La température joue également un rôle important dans le ferrimagnétisme. En dessous d'une certaine température critique appelée température de Curie T_c , au-dessus de cette température, ils perdent progressivement leur aimantation spontanée et leur comportement devient paramagnétique.

I.3.1.5 Antiferromagnétisme

Un ordre antiferromagnétique est créé lorsque tous les atomes d'un matériau antiferromagnétique sont disposés de manière à ce que chaque atome voisin ait un moment magnétique antiparallèle. Cela signifie que les moments magnétiques sont complètement annulés les uns par rapport aux

autres, ce qui crée un état sans champ magnétique net [29, 30]. Cependant, l'agitation thermique devient plus intense à mesure que la température augmente. Cette agitation thermique peut provoquer une transition vers un état paramagnétique en perturbant l'alignement antiparallèle des moments magnétiques. La température à laquelle cette transition de l'ordre antiferromagnétique vers l'état paramagnétique se produit est appelée température de Néel T_N [31, 32], cette transition antiferromagnétique-paramagnétique à la température de Néel est réversible.

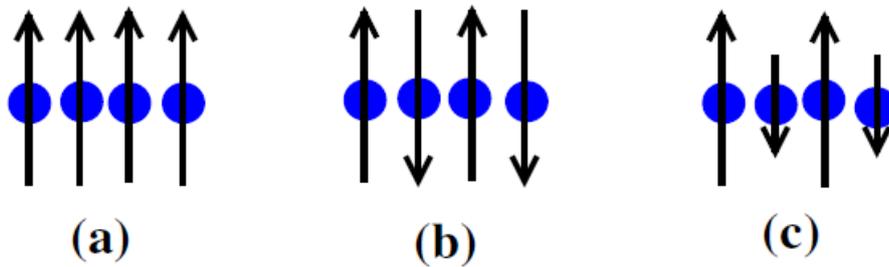


FIG. I.5 – Orientation des moments magnétiques dans un matériau ; (a)ferromagnétique, (b)antiferromagnétique, (c)ferrimagnétique.

I.3.2 Le magnétisme et les alliages Heusler

Le ferromagnétisme demi-métallique dans le MnNiSb et le Co₂MnSn a été une avancée significative dans l'étude des matériaux Heusler [7, 8]. L'intérêt scientifique pour ces composés a été renouvelé grâce à ces travaux, qui ont également ouvert de nouvelles perspectives de recherche.

La complexité magnétique des matériaux Heusler X₂YZ est augmentée par rapport aux matériaux XYZ en raison de la présence de deux atomes X occupant les sites tétraédriques. Seuls les atomes des sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique dans les matériaux XYZ, tandis que les atomes X des composés Heusler X₂YZ peuvent également contribuer à la magnétisation.

I.3.3 Règle Slater-Pauling

La règle de Slater-Pauling est une relation empirique proposée par les physiciens John C. Slater et Linus Pauling. En fonction du nombre moyen d'électrons de valence, elle permet d'estimer le moment magnétique des éléments 3D et de leurs alliages binaires [9, 10].

En fonction de $M(N_V)$, la courbe de Slater-Pauling peut classer les substances magnétiques en deux zones. La première zone est caractérisée par un magnétisme localisé et des concentrations d'électrons de valence faibles ($Z_v \leq 8$). La maille cubique centrée (bcc) et la maille cubique à faces centrées (fcc) sont les structures cristallines les plus fréquentes dans cette zone.

Le magnétisme itinérant et les concentrations élevées d'électrons de valence ($Z_v \geq 8$) constituent la seconde zone. Cette zone est dominée par des structures cristallines compactes telles que le fcc (cubique à faces centrées) et le hcp (hexagonal compact). Le fer est à la limite du magnétisme localisé et itinérant.

Cette relation entre M et N_V peut être visualisée en utilisant la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages la figure I.6. La partie localisée de cette courbe comprend les composés de Heusler, qui sont des matériaux intermétalliques ternaires ou quaternaires.

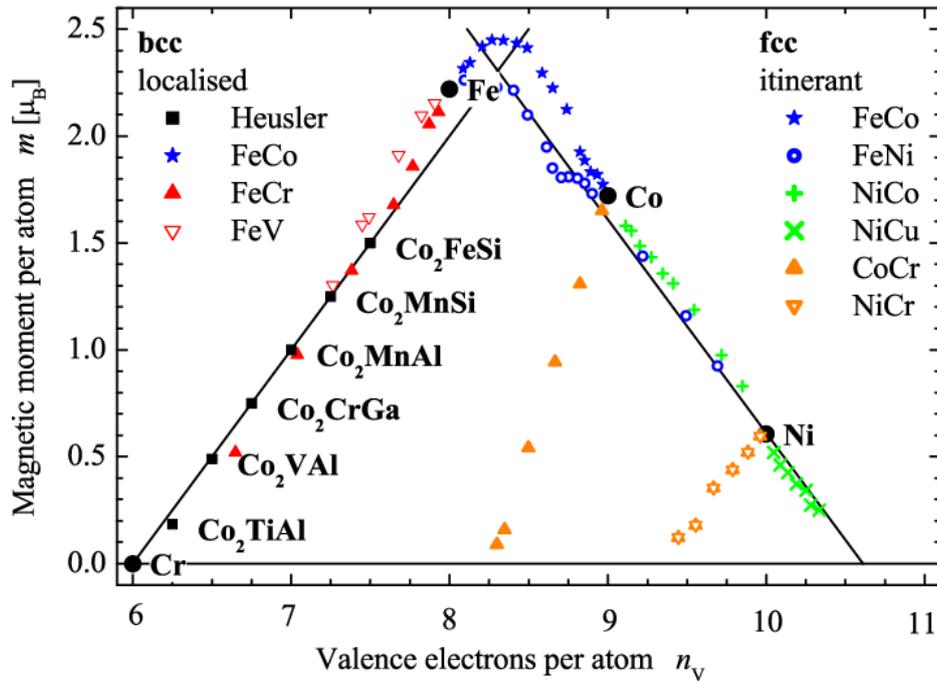


FIGURE I.6 – La courbe de Slater-Paulingte.

Selon la règle de Slater-Pauling, le moment magnétique M d'un matériau peut être approximé en utilisant la différence entre le nombre d'électrons de valence moyen N_V et le nombre d'électrons dans les états minoritaires $n \downarrow$. La formule générale est la suivante :

$$M = N_v - 2n \downarrow \quad (\text{I.2})$$

La règle de Slater-Pauling est appliquée aux métaux ferromagnétiques pour estimer le moment magnétique par atome en fonction du nombre d'électrons de valence. Selon cette règle, le moment magnétique par atome est donné par [11, 12] :

$$M \approx N_v - 6 \quad (\text{I.3})$$

En ce qui concerne les composés Half Heusler, ils sont constitués de trois types d'atomes différents par unité de formule. Ces composés peuvent présenter des propriétés demi-métalliques, ce qui signifie qu'ils ont à la fois des caractéristiques métalliques et des caractéristiques de semi-conducteur. La règle de Slater-Pauling spécifique pour les composés demi Heusler est :

$$M_{XYZ} = N_V - 18 \quad (\text{I.4})$$

Les alliages Full Heusler sont constitués de quatre types d'atomes différents par maille. La règle de Slater-Pauling devient

$$M_{X_2YZ} = N_V - 24 \quad (\text{I.5})$$

Nous avons examiné la règle de Slater-Pauling et comment elle peut être utilisée pour les composés demi Heusler et les alliages Heusler complets. Les moments magnétiques de spin total en fonction du nombre total d'électrons de valence pour les composés étudiés sont représentés graphiquement dans la Figure I.6.

Ces graphiques et règles empiriques permettent de prédire les propriétés magnétiques générales des métaux ferromagnétiques, des composés demi Heusler et des alliages Heusler complets en fonction de leur composition électronique.

I.4 Thermoélectricité

I.4.1 Effets thermoélectriques

La recherche dans le domaine des matériaux thermoélectriques se poursuit afin de développer des matériaux plus performants, plus efficaces et plus économiques pour une utilisation plus étendue dans diverses applications. Cela inclut l'exploration de nouveaux matériaux, l'amélioration des propriétés des matériaux existants et l'optimisation des conceptions de dispositifs thermoélectriques.

I.4.1.1 Effet Seebeck

L'effet thermoélectrique, qui a été découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821 [39], se produit lorsque deux matériaux conducteurs de chaleur entrent en contact à des températures différentes, ce qui provoque une différence de température entre les deux extrémités d'un système. Un courant électrique est produit par cette différence de température. Les matériaux qui ont cet effet thermoélectrique sont connus sous le nom de matériaux thermoélectriques. Ils sont uniques car ils peuvent convertir directement la chaleur en électricité ou vice versa sans nécessiter de mécanisme intermédiaire comme un générateur thermique ou un moteur.

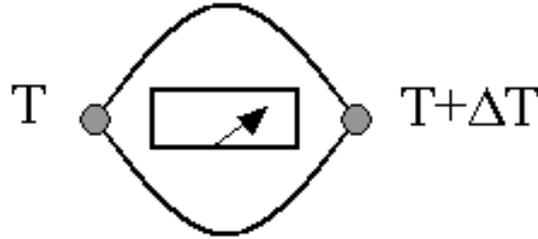


FIG. I.7 – Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

L'application la plus courante de cet effet est l'utilisation des thermocouples pour mesurer la température. Un thermocouple est constitué de deux fils de matériaux thermoélectriques différents, généralement soudés à une extrémité pour former une jonction. Lorsque cette jonction est exposée à une différence de température (dT), elle génère une différence de potentiel électrique proportionnelle à la température [40, 41]. Cette différence de potentiel (dV) peut ensuite être mesurée et utilisée pour déterminer la température comme le montre la figure I.8.

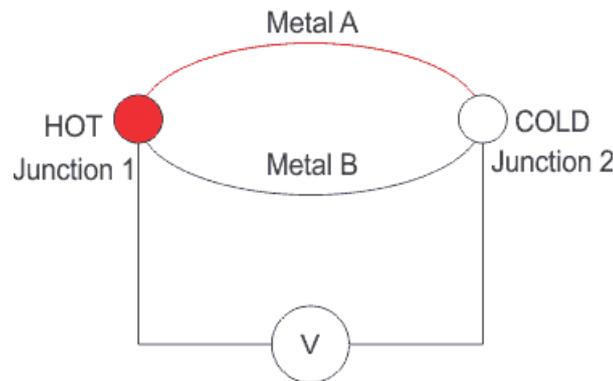


FIG. I.8 – Principe de l'effet Seebeck.

$$\alpha_{ab} = S_{ab} = \frac{dV}{dT} \quad (\text{I.6})$$

Cette relation est caractérisée par le coefficient de Seebeck, qui est une constante de proportionnalité.

I.4.1.2 Effet Peltier

En 1834, le physicien français Jean Peltier a découvert ce que l'on appelle le "second effet thermoélectrique". Cela se réfère au phénomène selon lequel une différence de température se produit aux jonctions de deux matériaux de nature différente (un matériau de type n et un matériau de type p) lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique [42]. Lorsque le courant circule,

il y a un transfert de chaleur à la jonction des matériaux. Pour illustrer cela, si un courant I est envoyé à travers un conducteur a en utilisant des fils b , comme indiqué dans la figure I.9, une quantité de chaleur est émise ou absorbée aux jonctions a - b .

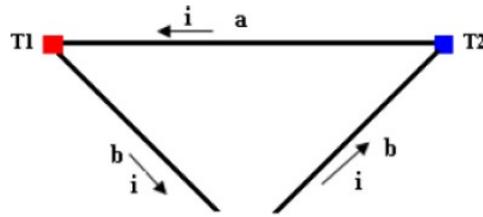


FIG. I.9 – Principe de l'effet Peltier.

Le coefficient de Peltier π mesure la quantité de chaleur transférée Q par unité de courant électrique I est donné par la formule :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{I.7})$$

Dans l'effet Peltier, il y a absorption ou génération de chaleur en fonction du sens du courant électrique et de la nature des matériaux utilisés. Lorsque les porteurs de charge (électrons ou trous) passent d'un matériau de type p à un matériau de type n, ils absorbent de l'énergie thermique du réseau cristallin, ce qui entraîne un refroidissement de la jonction. En revanche, lorsqu'ils passent d'un matériau de type n à un matériau de type p, ils cèdent de l'énergie thermique au réseau, ce qui entraîne un échauffement de la jonction. De ce fait l'effet Peltier est réversible, ce qui signifie que le transfert de chaleur peut être inversé en inversant la polarité du courant électrique. Ainsi, en changeant la direction du courant, on peut passer d'un effet de refroidissement à un effet de chauffage, et vice versa.

Les dispositifs basés sur l'effet thermoélectrique de Peltier sont largement utilisés dans de nombreuses applications. Par exemple, ils sont utilisés dans les systèmes de refroidissement électronique pour dissiper la chaleur des composants électroniques, dans les réfrigérateurs portables pour maintenir des températures basses, et dans les dispositifs de chauffage pour générer de la chaleur contrôlée.

I.4.1.3 Effets Thomson

L'effet Thomson, également connu sous le nom d'effet de Joule-Kelvin, est un phénomène thermodynamique qui est lié aux effets Seebeck et Peltier. Il a été découvert et étudié en 1851 par le physicien William Thomson. L'application simultanée d'un gradient de température et d'un courant électrique à un matériau révèle l'effet Thomson [16]. L'effet Thomson se produit au sein d'un seul matériau, sans la nécessité d'une jonction, contrairement aux effets Seebeck et Peltier qui nécessitent des jonctions entre différents matériaux.

L'effet Thomson permet de quantifier la chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu'un courant électrique traverse une région d'un matériau présentant un gradient de température. Il est décrit par l'équation :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.8})$$

où x la coordonnée spatiale, et τ est le facteur de Thomson.

Le facteur de Thomson, τ , est défini par la relation :

$$\tau_{ab} = T \frac{dS_{ab}}{dT} \quad (\text{I.9})$$

où S_{ab} est le coefficient de Seebeck . π est le coefficient de Peltier du matériau. Ces coefficients sont liés par l'équation :

$$\pi = \tau ST \quad (\text{I.10})$$

I.4.2 Coefficients thermoélectriques

Les performances des matériaux thermoélectriques sont caractérisées par trois paramètres clés :

- Le coefficient de Seebeck S est une mesure de la capacité d'un matériau thermoélectrique à générer une différence de tension électrique en réponse à un gradient de température. Il est exprimé en (V/K) .
- La conductivité électrique σ mesure la facilité avec laquelle un matériau permet le passage du courant électrique. Elle est exprimée en $(\Omega^{-1}.m^{-1})$.
- La conductivité thermique k est une mesure de la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. Elle est exprimée en $(W/m.K)$.

On peut dire qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder Un coefficient de Seebeck élevé, Une résistivité électrique faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet Joule et une conductivité thermique aussi faible. En outre, pour évaluer la performance globale d'un matériau thermoélectrique, on utilise un paramètre sans dimension appelé facteur de mérite (ZT).

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{k} \quad (\text{I.11})$$

facteur de mérite élevé indique une meilleure performance thermoélectrique du matériau.

Bibliographie

- [1] Ma, Jianhua and Hegde, Vinay I and Munira, Kamaram and Xie, Yunkun and Keshavarz, Sahar and Mildebrath, David T and Wolverton, C and Ghosh, Avik W and Butler, WH, Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications, *Physical Review B*, 95, 2, 024411, 2017, APS
- [2] Mukhopadhyay, A and Lakshminarasimhan, N and Mohapatra, N, Electronic, thermal and magneto-transport properties of the half-Heusler, DyPdBi, *Intermetallics*, 110, 106473, 2019, Elsevier
- [3] Prinz, Gary A, *Magnetoelectronics applications*, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 200, 1-3, 57–68, 1999, Elsevier
- [4] De Groot, RA and Mueller, FM and van Engen, PG v and Buschow, KHJ New class of materials : half-metallic ferromagnets, *Physical review letters*, 50, 25, 2024, 1983, APS
- [5] Gzyl, Alexander S and Oliynyk, Anton O and Adutwum, Lawrence A and Mar, Arthur, Solving the coloring problem in half-heusler structures : machine-learning predictions and experimental validation, *Inorganic Chemistry*, 58, 14, 9280–9289, 2019, ACS Publications
- [6] Bainsla, Lakhan and Suresh, KG, *Applied Physics Reviews*, Equiatomic quaternary Heusler alloys : A material perspective for spintronic applications, 3, 3, 2016, AIP Publishing
- [7] Nakajima, Yasuyuki and Hu, Rongwei and Kirshenbaum, Kevin and Hughes, Alex and Syers, Paul and Wang, Xiangfeng and Wang, Kefeng and Wang, Renxiong and Saha, Shanta R and Pratt, Daniel and others, Topological R PdBi half-Heusler semimetals : A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors, *Science advances*, 1, 5, e1500242, 2015, American Association for the Advancement of Science
- [8] Tafti, FF and Fujii, Takenori and Juneau-Fecteau, A and de Cotret, S René and Doiron-Leyraud, N and Asamitsu, Atsushi and Taillefer, Louis, Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity, *Physical Review B*, 87, 18, 184504, 2013, APS
- [9] Mondal, Prianka and Khanom, Shamima and Shahed, Naafis Ahnaf and Hossain, Md Kamal and Ahmed, Farid, An ab initio insight into the structural, physical, thermodynamic and

- optoelectronic properties of superconducting Heusler-like LiGa₂Rh, *Physica C : Superconductivity and its Applications*, 603, 1354142, 2022, Elsevier
- [10] Lin, Shi-Yuan and Chen, Ming and Yang, Xiao-Bao and Zhao, Yu-Jun and Wu, Shu-Chun and Felser, Claudia and Yan, Binghai, Theoretical search for half-Heusler topological insulators, *Physical Review B*, 91, 9, 094107, 2015, APS
- [11] Yan, Binghai and de Visser, Anne, Half-Heusler topological insulators, *MRS Bulletin*, 39, 10, 859–866, 2014, Cambridge University Press
- [12] Liu, Jianghui and Cao, Guohua and Zhou, Zizhen and Liu, Huijun, Screening potential topological insulators in half-Heusler compounds via compressed-sensing, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 33, 32, 325501, 2021, IOP Publishing
- [13] Fert, Albert, Nobel Lecture : Origin, development, and future of spintronics, *Reviews of modern physics*, 80, 4, 1517, 2008, APS
- [14] Kubota, Takahide and Wen, Zhenchao and Takanashi, Koki, Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance effects using Heusler alloys, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 492, 165667, 2019, Elsevier
- [15] Mesbah, S and Houari, M and Boufadi, FZ and Bouadjemi, B and Lantri, T and Bentata, S and Ameri, M, Full Heusler alloys, with high absorption coefficient, insight into the optical properties of Li₂CaC and Li₂SrC, *Solid State Communications*, 328, 114238, 2021, Elsevier
- [16] Zhu, Tiejun and Fu, Chenguang and Xie, Hanhui and Liu, Yintu and Zhao, Xinbing, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, *Advanced Energy Materials*, 5, 19, 1500588, 2015, publisher=Wiley Online Library
- [17] Remil, G and Zitouni, A and Bouadjemi, B and Houari, M and Abbad, A and Benstaali, W and Cherid, S and Matougui, M and Lantri, T and Bentata, S, A potential full Heusler thermoelectric material CO₂ZrZ (Z= Al, Si, Ga and Sn) in low temperature : An Ab-initio investigation, *Solid State Communications*, 336, 114422, 2021, Elsevier
- [18] Pauli, Wolfgang, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik*, 31, 1, 765–783, 1925, Springer
- [19] Born, Max and Hund, Friedrich and Jordan, Pascual, *Vorlesungen über Atommechanik*, 1, 1925, Springer
- [20] Van Den Handel, J, Paramagnetism, *Advances in Electronics and Electron Physics*, 6, 463–518, 1954, Elsevier
- [21] Duc, NH and Hien, TD and Givord, D and Franse, JJM and De Boer, FR, Exchange interactions in rare earth ?transition metal compounds, *Journal of magnetism and magnetic materials*, 124, 3, 305–311, 1993, Elsevier

- [22] Guilmart, J and De Lustrac, J, MÉCANISMES DE COUPLAGE ENTRE BASCULEMENTS DE DOMAINES FERROMAGNÉTIQUES,
Le Journal de Physique Colloques, 32, C1, C1–394, 1971, EDP Sciences
- [23] Paramagnétisme des éléments ferromagnétiques, Fallot, Maurige, Journal de Physique et le Radium, 5, 8, 153–163, 1944, Revue Générale de l'Electricité
- [24] Friedel, J, Sur l'origine du ferromagnétisme dans les métaux de transition,
Journal de Physique et le Radium, 16, 11, 829–838, 1955, Revue Générale de l'Electricité
- [25] Élie, Frédéric, Magnétisme et transitions en physique,
2004
- [26] Néel, Louis, Sur le ferromagnétisme des ferrites, ou ferrimagnétisme,
Physica, 16, 3, 1950
- [27] Negative exchange interactions and Curie temperatures for $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$,
Li, ZW and Morrish, AH, Physical Review B, 55, 6, 3670, 1997, APS
- [28] Hu, Jifan and Shen, Bao-gen and Zhao, Jiangaog and Zhan, Wenshan and Wang, Zhenxi,
Determination of magnetocrystalline anisotropy constants from a hard magnetic material with polycrystalline structure,
Solid state communications, 89, 9, 799–801, 1994, Elsevier
- [29] Anderson, Philip W, Ordering and antiferromagnetism in ferrites,
Physical Review, 102, 4, 1008, 1956, APS
- [30] Ma, Shang-keng and Dasgupta, Chandan and Hu, Chin-kun, Random antiferromagnetic chain,
Physical review letters, 43, 19, 1434, 1979, APS
- [31] Lang, XY and Zheng, WT and Jiang, Q, Size and interface effects on ferromagnetic and antiferromagnetic transition temperatures,
Physical Review B, 73, 22, 224444, 2006, APS
- [32] Hills, V and Wadley, P and Champion, RP and Novak, V and Beardsley, R and Edmonds, KW and Gallagher, BL and Ouladdiaf, B and Jungwirth, T, Paramagnetic to antiferromagnetic transition in epitaxial tetragonal CuMnAs ,
Journal of Applied Physics, 117, 17, 2015, AIP Publishing
- [33] De Groot, RA and Mueller, FM and van Engen, PG v and Buschow, KHJ, New class of materials : half-metallic ferromagnets, Physical review letters, 50, 25, 2024, 1983, APS
- [34] Kübler, J and William, AR and Sommers, CB, Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys, Physical Review B, 28, 4, 1745, 1983, APS

- [35] Slater, John C, The ferromagnetism of nickel,
Physical Review, 49, 7, 537, 1936, APS
- [36] Pauling, Linus, The nature of the interatomic forces in metals,
Physical Review, 54, 11, 899, 1938, APS
- [37] Wurmehl, Sabine and Fecher, Gerhard H and Kandpal, Hem C and Ksenofontov, Vadim
and Felser, Claudia and Lin, Hong-Ji and Morais, Jonder, Physical Review B, Geometric,
electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment
measurements and calculations,
72, 18, 184434, 2005, APS
- [38] Kübler, JÜRGEN, Theory of itinerant electron magnetism,
(No Title), 2002
- [39] Seebeck, Thomas Johann, Magnetic polarization of metals and minerals, Abhandlungen der
Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, 265, 1822–1823, 1822
- [40] Stockholm, John G, La thermoélectricité, applications et perspectives, Sciences, 95, 3, 3–10,
1995, Association française pour l'avancement des sciences
- [41] Vercheure, Alexandre, Génération d'architectures nanométriques intra-et inter-granulaires
dans des oxydes pour la conversion thermoélectrique de l'énergie, 2019, Université de Lyon
- [42] Peltier, Jean Charles Athanase, Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques,
1834
- [43] William, Thomson, Mathematical and Physical Papers 1, 175, 1851

Méthode de calcul

II.1 Introduction

Lorsqu'on examine un système composé de N particules, telles que des électrons, l'interaction électron-électron devient un facteur essentiel. Cette interaction découle des forces électrostatiques entre les charges négatives des électrons et peut avoir un impact significatif sur les propriétés électroniques et les comportements quantiques du système. Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger pour un système avec N particules tout en tenant compte de l'interaction électron-électron devient extrêmement complexe. L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit l'évolution temporelle de la fonction d'onde d'un système quantique. Elle implique des calculs mathématiques intensifs et est souvent insoluble analytiquement pour des systèmes réels de taille significative.

C'est pourquoi des approximations et des méthodes numériques sont souvent employées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ces approximations permettent de simplifier le problème et de rendre les calculs plus gérables. Toutefois, même avec ces approximations, des estimations supplémentaires sont souvent nécessaires pour obtenir des résultats précis. Cela peut impliquer l'utilisation de méthodes numériques avancées, telles que les méthodes Monte Carlo ou les méthodes de champ moyen auto-cohérent, qui tiennent compte des corrélations électroniques.

De plus, des techniques de modélisation plus sophistiquées, comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), sont souvent utilisées pour étudier les systèmes composés de N particules. LaDFT permet de résoudre de manière approximative l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique comme variable clé. La méthode sur laquelle repose le code WIEN2K

II.2 L'équations de Schrödinger

Modéliser un système composé de noyaux et d'électrons en interaction est un moyen d'étudier les propriétés physiques d'un solide ou d'une molécule. L'étude théorique des propriétés physiques des matériaux exige la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [1], donnée

par la relation suivante :

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E\psi_i(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \quad (\text{II.1})$$

ou \hat{H} : le hamiltonien du système.

ψ_i : la fonction d'onde du système.

\vec{r}_i : vecteur de position des électrons.

\vec{R}_i : vecteur de position des noyaux.

E : l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction propre ψ .

L'opérateur hamiltonien \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) \quad (\text{II.2})$$

Ou

— l'opérateur d'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n \hat{T}_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

— l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n :

$$\hat{T}_N = \sum_{A=1}^n \hat{T}_A = \frac{-\hbar^2}{2M} \sum_{A=1}^n \nabla_A^2 \quad (\text{II.4})$$

— L'énergie de répulsion entre deux électrons \hat{V}_{ee} :

$$\hat{V}_{ee} = \frac{ke^2}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.5})$$

— L'énergie d'interaction entre deux noyaux \hat{V}_{NN} :

$$\hat{V}_{NN} = \frac{ke^2}{2} \sum_{A=1}^n \sum_{B>A}^n \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (\text{II.6})$$

— L'énergie d'attraction électrons-noyaux \hat{V}_{eN} :

$$\hat{V}_{eN} = \frac{ke^2}{2} \sum_{A=1}^n \sum_{i=1}^n \frac{Z_A}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

m : la masse de l'électron.

M : la masse du noyau.

Les indices i, j désignent les électrons. Les indices A, B désignent les noyaux.

La fonction d'onde ψ de N électrons dépend de $3N$ coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins, ce qui rend impossible la résolution de l'équation (II.1). Donc, de nombreuses approches ont été développées pour surmonter ce problème.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [2], qui sépare le mouvement des noyaux atomiques et des électrons en subdivisant le système en deux parties : une partie électronique et une autre partie nucléaire. L'approximation est basée sur la grande différence de masse entre l'électron et le noyau.

$$\psi_{BO}(r, R) = \psi_e(r)\psi_N(R) \quad (\text{II.8})$$

Il suppose que la masse du noyau est supérieure à celle de l'électron, et que la vitesse du mouvement électronique est beaucoup plus élevée que celle du mouvement nucléaire. Le déplacement du noyau est considéré comme négligeable, et l'énergie cinétique T_n du noyau est ignorée, tandis que l'énergie potentielle V_{nn} est considérée comme constante. Par conséquent, on considère que les électrons se déplacent dans un champ créé par des atomes fixes. Ainsi, les hamiltoniens électronique et nucléaire s'écrivent comme :

$$H_e = T_e(r) + V_{ee}(r) + V_{eN}(r, R) \quad (\text{II.9})$$

$$H_N = V_{NN}(R) = cst \quad (\text{II.10})$$

Malgré l'utilisation de cette approximation du noyau fixe, le système rencontre des difficultés avec N particules en raison du terme d'interaction électron-électron. Dans la plupart des cas, la résolution de l'équation de Schrödinger reste extrêmement complexe, nécessitant souvent des estimations supplémentaires.

II.2.2 Approximation de Hartree

Dans l'approximation de Hartree [3], qui vise à simplifier le problème, les électrons sont considérés comme se déplaçant indépendamment les uns des autres, ce qui permet l'utilisation de techniques mathématiques classiques. Chaque électron est supposé interagir avec un potentiel moyen créé par les autres électrons. L'équation de Schrödinger pour un seul électron, dans cette approximation, est appelée équation de Hartree. Le hamiltonien du système peut alors être exprimé de la manière suivante :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

Dans l'approximation orbitalaire, introduite en 1928 par Hartree [4], qui est basé sur l'hypothèse que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{ne})$ peut être approchée comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques supposées normalisées.

$$\psi^{HP}(1, 2, 3, \dots, ne) = \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \dots \cdot \phi_{ne}(ne) \quad (\text{II.12})$$

Sachant que chaque spin-orbitale est le produit d'une fonction de position de l'électron ϕ_i et d'une fonction de spin $\eta(s_i)$.

$$\phi(n_i) = \varphi(r_i) \cdot \eta(s_i) \quad (\text{II.13})$$

le hamiltonien à un électron s'écrit :

$$\hat{H}_i = -\frac{1}{2}\Delta_i + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \quad (\text{II.14})$$

où : $V_{ext}(\vec{r})$ représente le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux V_{nn} et celles des autres électrons-noyaux V_{eN} dans le système.

Le potentiel de Hartree ou potentiel coulombien V_H ; qui décrit l'interaction d'un électron de coordonnée \mathbf{r} avec le nuage électronique ρ , est défini par :

$$\hat{V}_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (\text{II.15})$$

Les interactions entre les électrons et les états de spin ne sont prises en compte dans cette approximation qui est basée sur l'hypothèse des électrons libres ; elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli ; elle ignore l'antisymétrie de la fonction d'onde. L'équation obtenue de Hartree est simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

La méthode de Hartree Fock est proposée en 1930 par Fock et Slater, Ce théorème permet d'exprimer les fonction d'onde poly-électronique en terme de combinaison linéaire de déterminant de Slater [5] ; ils ont remplacé la fonction d'onde de Hartree par un déterminant de Slater.

$$\psi_{SD}((\vec{r}_1, s_1), \dots, (\vec{r}_n, s_n)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1, s_1) & \psi_2(\vec{r}_1, s_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1, s_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2, s_2) & \psi_2(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2, s_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{r}_N, s_N) & \psi_2(\vec{r}_N, s_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.16})$$

La méthode Hartree-Fock présente une précision supérieure à celle de la méthode Hartree. Cette méthode utilise le principe variationnel pour déterminer l'état fondamental, en cherchant la fonction d'onde ψ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur d'énergie E_{min} . On effectue des variations sur les fonctions d'onde ψ_i afin d'obtenir l'énergie minimale E_{min} .

$$E_{HF} = \min E[\psi_{SD}] \quad (\text{II.17})$$

Qui est

$$E_{HF} = \min_{\psi_{SD}} \langle \psi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} | \psi_{SD} \rangle \quad (\text{II.18})$$

Pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli, qui exige que la fonction d'onde ψ soit antisymétrique, c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde entraîne un changement de signe, l'approche de Hartree-Fock ne prend pas en compte la corrélation entre les mouvements des électrons. Par conséquent, la présence d'un électron à un endroit donné réduit la probabilité de présence d'un deuxième électron à proximité.

II.3 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode couramment utilisée en physique de la matière condensée et en chimie quantique pour modéliser les systèmes quantiques. Elle permet d'étudier la structure électronique de diverses entités, en se concentrant notamment sur la répartition des électrons dans un matériau. La DFT se distingue des approches quantiques traditionnelles en se basant sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde, ce qui la rend plus efficace pour traiter des systèmes de grande taille.

Les premières formulations de l'énergie en fonction de la densité, remontant à 1927, ont été proposées par L.H. Thomas et E. Fermi [6] E.Fermi. Leur modèle traitait les interactions électroniques de manière classique et calculait l'énergie cinétique en supposant une densité électronique homogène.

La théorie a ensuite été améliorée par P.A. Dirac [8], qui a introduit un terme d'échange. En 1964, Hohenberg et Kohn ont développé une théorie plus élaborée et exacte [9]. Ils ont établi de manière formelle la densité électronique comme la quantité décrivant le système électronique. Par la suite, Kohn et Sham ont jeté les bases modernes de la DFT en 1965 [10].

Il convient de noter que la densité électronique est définie comme une intégrale sur les coordonnées de spin de tous les électrons et sur toutes les variables spatiales. Elle représente la probabilité

de trouver l'un des N électrons dans un élément de volume $d(\vec{r})$.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi(x_1, x_2, \dots, x_n)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 \dots d\sigma_N \quad (\text{II.19})$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive qui dépend des trois coordonnées spatiales (x, y, z) .

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.20})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (\text{II.21})$$

II.3.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les fondements de la DFT reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [9]. Ces théorèmes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) établissent une relation essentielle entre la densité électronique d'un système et son énergie totale. Ils démontrent qu'il est possible de formuler l'énergie du système en fonction de la densité électronique, ce qui permet de simplifier considérablement les calculs par rapport aux méthodes traditionnelles basées sur les fonctions d'onde.

Théorème 1

Dans un système électronique en interaction, le potentiel externe V_{ext} dépend de la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. De plus, l'énergie totale du système à l'état fondamental est une fonctionnelle unique et universelle de la densité électronique, exprimée comme suit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.22})$$

La densité électronique de l'état fondamental détermine à la fois le potentiel externe V_{ext} , l'Hamiltonien du système H , la fonction d'onde ψ , ainsi que toutes les propriétés du système.

Théorème 2

Ce théorème démontre que, pour un système multiélectronique avec un nombre d'électrons N et un potentiel externe V_{ext} donnés, la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité électronique $\rho(\vec{r})$ correspondante est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.23})$$

En outre, ce théorème démontre la possibilité d'exprimer l'énergie du système en tant que fonctionnelle de la densité électronique, tout en respectant le principe variationnel.

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II.24})$$

Avec $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle universelle.

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle \quad (\text{II.25})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne fournissent pas de prescription explicite pour la forme fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. Par conséquent, il est nécessaire de trouver une approximation adéquate pour la traiter.

II.3.2 Les équations de Kohn - Sham

Les équations de Kohn-Sham, introduites par Walter Kohn et Lu Sham en 1965 [10], sont un ensemble d'équations clés utilisées dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour résoudre le problème quantique à N corps. Elles reposent sur le concept de représenter le système électronique en interaction par un ensemble d'électrons non-interactifs, connus sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham, avec L'état fondamental du système d'électrons en interaction est caractérisé par une densité électronique identique à celle du système représenté par les orbitales de Kohn-Sham. Chaque orbitale de Kohn-Sham est associée à un potentiel effectif, qui est déterminé par la densité électronique du système.

Le hamiltonien du système s'écrit :

$$H[\rho(\vec{r})] = \underbrace{T_0[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}}_{\text{Termes des particules non interagissants}} + \underbrace{(T[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})]) + (E_{ee}[\rho(\vec{r})] - E_{Hartree}[\rho(\vec{r})])}_{\text{Termes des particules interagissants}} \quad (\text{II.26})$$

L'hamiltonien du système est modifié pour tenir compte des effets d'échange et de corrélation électronique. Ces effets sont incorporés dans la fonctionnelle d'échange et de corrélation, notée $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

$$H[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ c'est l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interagissants.

$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ c'est l'énergie d'interaction classique de Coulomb entre les électrons. Les termes sont décrits à travers la densité électronique.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.28})$$

$$T_0[\rho(\vec{r})] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N |\nabla\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.29})$$

$$E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' \quad (\text{II.30})$$

Nous introduisons un Hamiltonien auxiliaire permet de simplifier l'étude d'un système de particules interagissantes en le ramenant à un système de particules non interagissantes avec une forme similaire d'Hamiltonien. Cela facilite l'analyse et la résolution du système, tout en fournissant des résultats approximatifs qui capturent certains aspects des interactions réelles :

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \quad (\text{II.31})$$

L'hamiltonien (éq II.31) devient :

$$H_{KS} = T_e + \{V_{ee} + V_H + V_{ext}\} \quad (\text{II.32})$$

Les équations de Kohn - Sham mono-électroniques seront de la forme :

$$[H_{KS}(\vec{r}) - \epsilon_i]\psi_i(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

II.3.3 La Fonctionnelle d'échange - corrélation

La fonctionnelle d'échange et de corrélation est une quantité fondamentale dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Elle représente les interactions électroniques qui ne sont pas prises en compte dans l'approche non interactive de Kohn-Sham. La forme exacte de la fonctionnelle d'échange et de corrélation est inconnue et constitue un défi majeur en DFT.

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial[\rho(\vec{r})]} \quad (\text{II.34})$$

Pour cela différentes approximations ont été développées, telles que les approximations de la densité locale (LDA), de la densité dépendante du gradient (GGA) ou des fonctionnelles hybrides qui combinent des termes LDA ou GGA avec des termes de corrélation électronique obtenus à partir de calculs de type Hartree-Fock.

II.4 Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) est l'une des approximations les plus couramment utilisées pour la fonctionnelle d'échange-corrélation (EXC). Elle a été développée dans les années 1970 [11]. Dans cette approximation, on suppose que la densité électronique $[\rho(\vec{r})]$ est uniforme localement, ce qui signifie qu'elle est considérée comme constante à chaque point de l'espace. Alors la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit [12] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.35})$$

La densité d'énergie d'échange-corrélation par électron, notée $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]$, est composée de deux termes distincts qui représentent l'échange et la corrélation.

$$\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.36})$$

Dirac a proposé le terme suivant pour l'énergie d'échange dans le cas d'un gaz homogène d'électrons.

$$\varepsilon_x[\rho(\vec{r})] = c_x \rho^{1/3} \quad (\text{II.37})$$

Pour le terme de corrélation, il existe de nombreuses paramétrisations telles que : Perdew-Zugner [Perdew-1981], Volko-Wilkes-Nusair [Wilkes-1980]. Ces paramétrisations sont utilisées pour modéliser le terme de corrélation dans la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approximation de la densité locale (LDA) simplifie considérablement le calcul de la fonctionnelle d'échange-corrélation (EXC), mais elle ne prend pas en compte les variations spatiales de la densité électronique. Par conséquent, elle est insuffisante pour décrire avec précision les systèmes inhomogènes où la densité électronique varie significativement dans l'espace.

II.4.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et Sham ont utilisé l'approximation de la densité locale de spin (LSDA) pour traiter les systèmes magnétiques, où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire. Dans ce contexte, l'approximation de la densité locale (LDA) doit être étendue à la LSDA [13] afin de prendre en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Il est nécessaire de distinguer les deux électrons de même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation dépend de manière fonctionnelle des deux densités de spin : $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$, qui représentent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin "up" et "down". L'équation de la LDA peut être exprimée sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.38})$$

Effectivement, la méthode de la densité locale de spin (LSDA) est utilisée pour étudier les systèmes magnétiques, où la distribution des électrons selon leurs états de spin permet de déduire le moment magnétique des systèmes étudiés.

II.4.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Des avancées ultérieures ont été réalisées pour améliorer l'approximation de la densité locale de spin, notamment avec l'introduction de l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [14–18]. Cette approche prend en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en exprimant les énergies d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique et de son gradient. Ainsi, le terme d'échange-corrélation peut être écrit de la manière suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.39})$$

E_{xc}^{GGA} : est une fonction de la densité locale et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA :

- GGA-PBE : introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 2006.
- GGA-PBEsol : adaptée à l'étude des systèmes solides, il est possible d'introduire les deux états de spin comme le cas de LSDA.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla_{\uparrow}\rho(\vec{r}), \nabla_{\downarrow}\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.40})$$

II.4.3.1 Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA

Afin d'améliorer la précision du calcul de l'écart d'énergie, Tran et Blaha ont récemment introduit une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [19], appelée modified Becke-Johnson (mBJ) [20], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche modifiée a démontré des améliorations significatives en termes de prédiction du gap énergétique, conduisant à une meilleure concordance avec les données expérimentales. En utilisant la fonctionnelle mBJ, il est possible d'obtenir des résultats plus précis pour l'écart d'énergie, ce qui est particulièrement important pour les calculs liés aux états excités des systèmes électroniques, tels que les semi-conducteurs et les isolants. La formule du potentiel de Becke-Johnson (BJ) est donnée par :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.41})$$

Où

$t_\sigma = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité électronique.

$\rho_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla^* \Psi_{i,\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}$ est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)})$ est le potentiel d'échange de Becke et Roussel BR, qu'avait été proposé pour modeler le potentiel de Coulomb créé par l'échange du trou.

x_σ est déterminé d'après une équation non linéaire contenant $\rho_\sigma, \nabla \rho_\sigma, \nabla^2 \rho_\sigma, \text{et } t_\sigma$.

b_σ est donnée par la relation :

$$b_\sigma = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi \rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.42})$$

σ : le spin.

Tran et Blaha ont introduit un paramètre c afin de changer les coefficients relatifs aux deux termes du potentiel Becke-Johnson. Le potentiel modifié (TB-mBJ) devient :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = C V_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.43})$$

Le paramètre C est donné par la relation suivante :

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.44})$$

II.4.3.2 Approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

La méthode DFT + U est une extension de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui vise à améliorer la description des interactions de Coulomb fortes sur site dans les systèmes électroniques.

Dans la DFT traditionnelle, les approximations d'échange-corrélation, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA), ne capturent pas de manière précise les effets de l'interaction de Coulomb forte entre les électrons localisés, les électrons localisés, tels que les électrons d et f, peuvent avoir des interactions de Coulomb sur site particulièrement fortes en raison de leur confinement dans des orbitales restreintes. Les orbitales p localisées peuvent également être affectées par ces interactions. Pour tenir compte de ces effets, la méthode DFT + U introduit un terme supplémentaire dans le potentiel d'échange-corrélation, connu sous le nom de terme de Hubbard ou terme U. La formule de la fonctionnelle DFT+U est :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{l,l,m,\sigma} \frac{(U_{ll} - j_{ll})}{2} (n_{llm\sigma} - n_{llm\sigma}^2) \quad (\text{II.45})$$

II.5 Méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW)

La résolution des équations de Kohn et Sham, qui décrivent le comportement des électrons dans un système, est une tâche complexe en raison du grand nombre d'électrons et de noyaux impliqués.

Pour surmonter cette difficulté, des méthodes numériques complexes sont utilisées. Dans cette perspective, la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées est souvent employée pour résoudre les équations de Kohn et Sham de la DFT.

Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer la structure électronique des solides, allant des méthodes ab-initio qui se basent uniquement sur des données fondamentales, aux méthodes semi-empiriques qui incorporent également des données expérimentales, jusqu'aux méthodes empiriques qui nécessitent des résultats expérimentaux pour effectuer les calculs.

II.5.1 MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES

La méthode des ondes planes augmentées (APW), mise au point par Slater en 1937 [28], est une approche employée pour résoudre les équations à un électron dans les matériaux solides. La méthode APW repose sur la division de l'espace en deux régions distinctes comme illustré dans la figure :

- la région Muffin-Tin, située à l'intérieur des sphères atomiques et entourant les noyaux atomiques sans chevauchement. Dans cette région, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé. On traite généralement cette région de manière plus précise en utilisant des fonctions d'onde atomiques spécifiques pour chaque atome.
- la région interstitielle, qui se trouve entre les atomes, caractérisée par une structure régulière et une symétrie élevée.

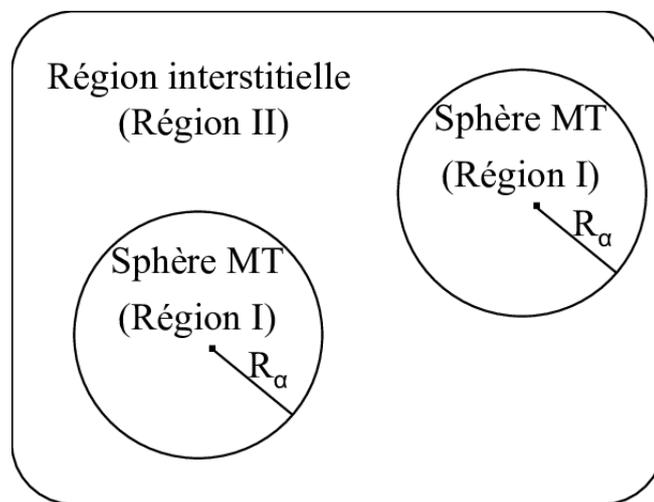


FIG. II.1 – Schéma illustrant la Partition de l'espace par la méthode APW.

Ainsi, la méthode APW combine l'utilisation d'ondes planes dans la région interstitielle, où les électrons sont pratiquement libres, avec l'utilisation de fonctions atomiques dans la région proche des noyaux atomiques (solutions radiales de l'équation de Schrödinger), où les interactions électroniques sont plus fortes. Donc, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée. Ainsi, la fonction d'onde $\psi(r)$ peut être exprimée sous

la forme suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

R_α correspond au rayon de la sphère MT et Ω représente le volume de la cellule, C_G et A_{lm} représentent les coefficients de développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

K : est le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

La fonction $U_l(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale, qui peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.47})$$

$V(r)$: est le potentiel Muffin-Tin.

E_l est l'énergie de linéarisation

il est nécessaire de garantir la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère. Pour ce faire, on définit les coefficients A_{lm} en fonction des coefficients C_G des ondes planes dans les régions interstitielles. Cela permet de prendre en compte la contribution des ondes planes aux coefficients A_{lm} et d'assurer la cohérence et la continuité de l'énergie cinétique. Les coefficients A_{lm} sont déterminés en résolvant un système d'équations qui tient compte de la relation entre les coefficients C_G et les coefficients A_{lm} comme montre l'équation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^{1/2} U_l R_\alpha} \sum_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{*lm}(K+G) \quad (\text{II.48})$$

Où j_l correspond à la fonction de Bessel sphérique d'ordre l .

bien que le formalisme soit satisfaisant pour les structures avec une symétrie élevée, il devient moins fiable pour des systèmes plus complexes ou désordonnés. Malgré les efforts pour résoudre la continuité de l'énergie cinétique à la limite de la sphère, une difficulté subsiste dans cette équation spécifique. Des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer le formalisme et traiter ces limitations.

Il convient de mentionner les approches proposées par Koelling [29] et Andersen [30]. Leur principe consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères en utilisant une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U_l(r)$. Cette approche conduit à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).

II.5.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) est une amélioration fondamentale de la méthode précédente l'APW (Augmented Plane Wave). Les détails spécifiques de cette méthode peuvent être trouvés dans le livre de Loucks [31]. Elle se repose sur la subdivision de l'espace en deux régions. Ce qui la distingue, c'est que les fonctions de base utilisées à l'intérieur des sphères "Muffin-Tin" sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_r Y_{lm}(r)$. Lorsqu'on considère un traitement non-relativiste, la fonction d'onde de base LAPW peut être exprimée de la manière suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.49})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $U'_l(r)$ et sont de la même nature que les coefficients A_{lm} . Ils sont déterminés de manière à assurer la continuité de l'onde LAPW ainsi que de ses dérivées aux sphères MT.

La fonction $U_l'(r)$ correspond à la dérivée de $U_l(r)$ par rapport à l'énergie. Elle doit respecter la condition suivante :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right)rU_l'(r) = rU_l'(r) \quad (\text{II.50})$$

L'efficacité de cette méthode dépend de plusieurs facteurs, elle offre une base plus flexible et plus précise pour le calcul des structures de bandes électroniques dans les réseaux cristallins.

II.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel total FPLAPW [32] adopte une approche "full potential" pour représenter de manière précise le potentiel et la densité de charge dans le matériau. Elle utilise des développements en harmoniques du réseau et en séries de Fourier, tout en assurant la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT. Le potentiel est exprimé sous la forme suivante, en utilisant un développement approprié :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

L'utilisation de l'approche "full potential" permet de prendre en compte de manière plus réaliste les interactions électroniques dans le matériau.

II.5.4 Construction des fonctions radiales

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base sont des ondes planes situées dans la région interstitielle. Elles sont développées en utilisant des fonctions radiales numériques à l'intérieur des sphères MT, en s'assurant que ces fonctions et leurs dérivées sont continues à la surface de la sphère MT. Pour construire ces fonctions de base, il est nécessaire de déterminer les fonctions radiales et leurs dérivées par rapport à l'énergie, ainsi que les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent une méthode simple pour choisir la coupure angulaire l_{max} et représenter la coupure G_{max} des ondes planes dans la sphère "Muffin-Tin", en utilisant un rayon minimal R_{MT} (le plus petit rayon "Muffin-Tin"). Une approche cohérente consiste à sélectionner des coupures (cutoff) de manière à ce que $R_{MT} \cdot G_{max}$ soit égal à l_{max} . En général, les

calculs réalisés avec la méthode FP-LAPW sont très précis lorsque $R_{MT} \cdot K_{max}$ est compris entre 7 et 9.

II.6 WIEN2k

Le code de simulation WIEN2k est largement utilisé dans le domaine de la physique des matériaux et de la chimie quantique. Il est particulièrement apprécié pour son approche précise et fiable dans le calcul des propriétés électroniques des matériaux cristallins. Il est développé à l'Université Technique de Vienne et publié en 1990 par Blaha et al [33, 34]. Depuis lors, il a été continuellement mis à jour et révisé. Différentes versions du code original WIEN ont été développées, telles que WIEN93, WIEN95, WIEN97, etc. ..

Il offre la possibilité de calculer plusieurs propriétés des matériaux, telles que les propriétés électronique, magnétiques, thermodynamiques, les propriétés optiques, les propriétés élastiques, etc..

Les programmes principaux nécessaires pour effectuer le calcul auto-cohérent sont les suivants :

II.6.1 Une étape d'initialisation

La première étape du calcul consiste en une phase d'initialisation où une série de petits programmes auxiliaires est exécutée pour générer les entrées nécessaires pour les programmes principaux.

- **NN** : Il calcule la distance entre chaque paire d'atomes et vérifie si celle-ci est inférieure à une limite spécifiée, et il s'assure également que les sphères atomiques correspondantes ne se chevauchent pas. Si un chevauchement est détecté, cela signifie que les atomes sont trop proches les uns des autres.
- **LSTART** : est responsable de la génération des densités atomiques utilisées par DSTART pour créer la densité de départ pour le calcul auto-cohérent (Self-Consistent Field, SCF). Il crée également les potentiels atomiques qui sont tronqués à un rayon déterminé par le paramètre MT (Muffin-Tin).
- **SYMMETRY** : il détermine et exploite les symétries dans la structure cristalline étudiée. Il génère les opérations de symétrie, compare les symétries générées avec celles existantes, détermine les groupes ponctuels des atomes et génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau.
- **KGEN** permet de discrétiser l'espace réciproque dans la zone irréductible de Brillouin en utilisant une grille de points spécifique, le nombre total de k-points spécifié lors de l'entrée interactive est important car il détermine la résolution de la discrétisation et donc la précision des calculs.

- **DSTART** : il combine les densités électroniques atomiques créées par LSTART pour chaque atome de la structure cristalline

Une fois les étapes d'initialisation terminées, un cycle auto-cohérent (SCF) est lancé. Ce cycle se compose des étapes suivantes :

- **LAPW0** : LAPW0 : calculé le potentiel total V_{tot} en additionnant le potentiel V_c de Coulomb, et le potentiel V_{XC} d'échange-corrélation.
- **LAPW1** : calculer les coefficients matriciels de l'Hamiltonien dans la base d'ondes LAPW, puis la diagonalisation de la matrice de l'Hamiltonien est effectuée pour obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : la densité des électrons de valence est calculée, tandis que le niveau de Fermi est déterminé pour caractériser l'énergie la plus élevée occupée par les électrons.
- **LCORE** : calculer des états de cœur des atomes à l'intérieur des sphères M , en prenant en compte les effets de la relativité Spin-Orbite.
- **MIXER** : combine les densités électroniques de cœur, semi-cœur et les états de valence pour obtenir une nouvelle densité électronique. Le mélange entre la nouvelle densité électronique et la densité électronique de sortie précédente vise à atteindre une convergence progressive vers une solution stable.

l'organigramme de la figure fournit une représentation schématique des principales étapes de calcul effectuées avec le code Wien2k.

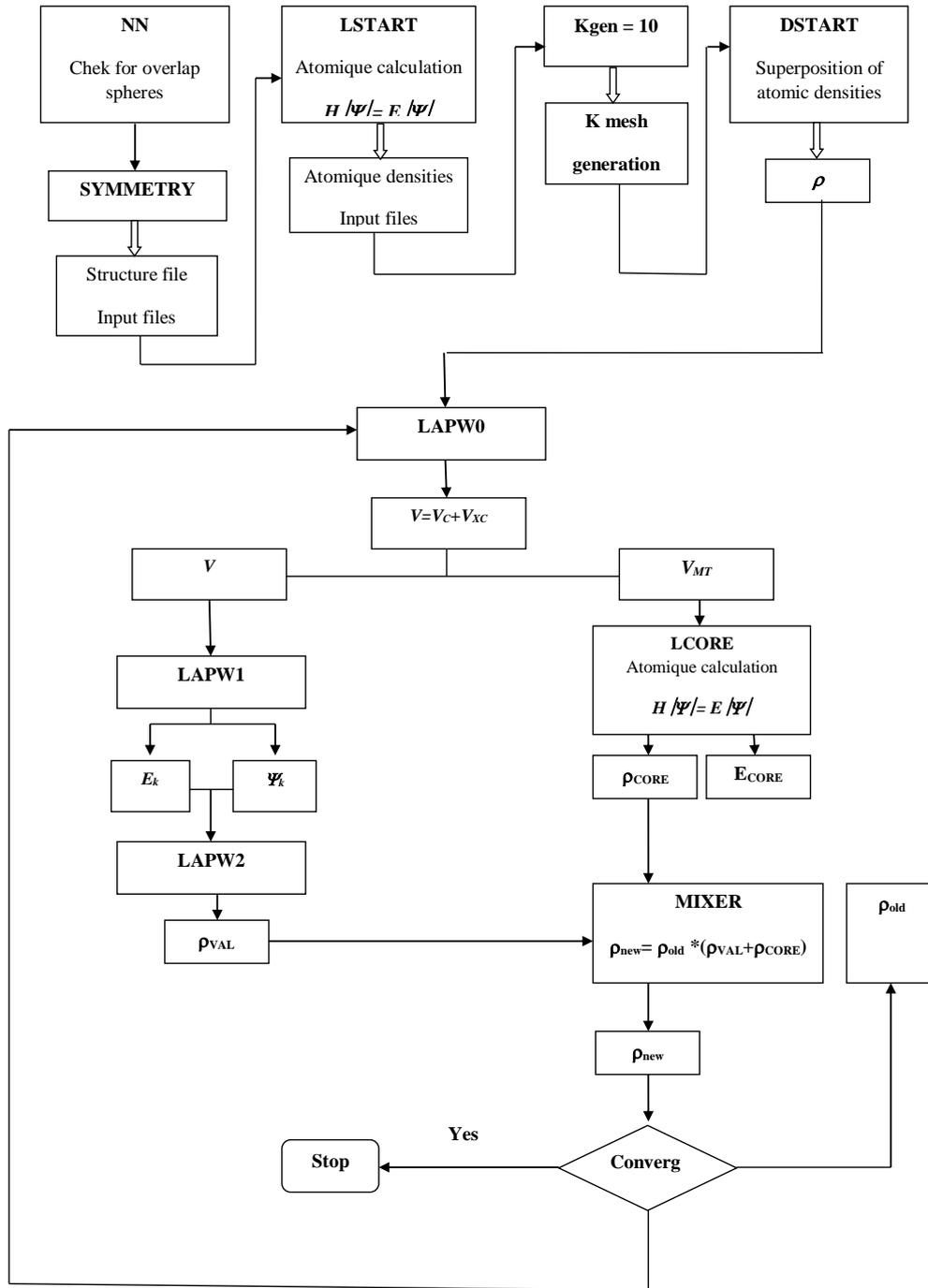


FIG. II.2 – représentation schématique de l’Organigramme des programmes du code WIEN2k

En raison de sa précision et de sa flexibilité, WIEN2k est un outil de choix pour de nombreux chercheurs et scientifiques travaillant dans le domaine de la physique des matériaux et de la chimie quantique. Il continue d’être amélioré et mis à jour régulièrement pour offrir de nouvelles fonctionnalités et améliorer les performances de calcul.

Bibliographie

- [1] Kragh, Helge, Equation with the many fathers. The Klein–Gordon equation in 1926, *American Journal of Physics*, 52, 11, 1024–1033, 1984, American Association of Physics Teachers
- [2] Born, Max and Oppenheimer, J Robert, On the quantum theory of molecules, *Ann Physik* 84, 458, 1927
- [3] Sahni, Virajt and Qian, Zhixin and Sen, KD, Atomic shell structure in Hartree theory, *The Journal of Chemical Physics*, 114, 20, 8784–8788, 2001, AIP
- [4] Hartree, Douglas R, DR Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928)., *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 89, 1928
- [5] Slater, John C, A simplification of the Hartree-Fock method, *Physical review*, 81, 3, 385, 1951, APS
- [6] Thomas, Llewellyn H, The calculation of atomic fields, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 5, 542–548, Cambridge University Press 1927
- [7] Lieb, Elliott H, 2000 A brief review of Thomas–Fermi theory,
- [8] Dirac, Paul AM, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 3, 376–385, 1930, Cambridge University Press
- [9] Hohenberg, Pierre and Kohn, Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136, 3B, B864, 1964, APS
- [10] Kohn, Walter and Sham, Lu Jeu, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical review*, 140, 4A, A1133, 1965, APS
- [11] Smith, John R, Beyond the local-density approximation : surface properties of (110) W, *Physical Review Letters*, 25, 15, 1023, 1970, APS
- [12] Jones, Robert O and Gunnarsson, Olle, The density functional formalism, its applications and prospects, *Reviews of Modern Physics*, 61, 3, 689, 1989, APS
- [13] von Barth, Ulf and Hedin, Lars, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i, *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 5, 13, 1629, 1972, IOP Publishing

-
- [14] Perdew, John P, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review B*, 33, 12, 8822, 1986, APS
- [15] Perdew, John P and Yue, Wang, Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy : Generalized gradient approximation, *Physical review B*, 33, 12, 8800, 1986, APS
- [16] Becke, Axel D, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A*, 38, 6, 3098, 1988, APS
- [17] Perdew, John P and Chevary, John A and Vosko, Sy H and Jackson, Koblar A and Pederson, Mark R and Singh, Dig J and Fiolhais, Carlos, Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, *Physical review B*, 46, 11, 6671, 1992, APS
- [18] Perdew, John P and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77, 18, 3865, 1996, APS
- [19] Becke, Axel D and Johnson, Erin R, A simple effective potential for exchange, *The Journal of chemical physics*, 124, 22, 2006, AIP Publishing
- [20] Tran, Fabien and Blaha, Peter, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Physical review letters*, 102, 22, 226401, 2009, APS
- [21] Fermi, Enrico and others, Motion of neutrons in hydrogenous substances, *Ricerca Scientifica*, 7, 2, 13–52, 1936
- [22] Hellmann, Hans, A new approximation method in the problem of many electrons, *The Journal of Chemical Physics*, 3, 1, 61–61, 1935, AIP
- [23] Phillips, James C and Kleinman, Leonard, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Physical Review*, 116, 2, 287, 1959, APS
- [24] Von Barth, U and Gelatt, CD, Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations, *Physical Review B*, 21, 6, 2222, 1980, APS
- [25] Vanderbilt, David, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Physical review B*, 41, 11, 7892, 1990, APS
- [26] Korringa, J, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica*, 13, 6-7, 392–400, 1947, Elsevier
- [27] Yazyev, Oleg V and Helm, Lothar, Defect-induced magnetism in graphene, *Physical Review B*, 75, 12, 125408, 2007, APS
- [28] Slater, JC, Energy band calculations by the augmented plane wave method, *Advances in quantum chemistry*, 1, 35–58, 1964, Elsevier
-

-
- [29] Koelling, DD and Arbman, GO, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper, *Journal of Physics F : Metal Physics*, 5, 11, 2041, 1975, IOP Publishing
- [30] Andersen, O Krogh, Linear methods in band theory, *Physical Review B*, 12, 8, 3060, 1975, APS
- [31] Loucks, Terry and Slater, John C, Augmented plane wave method : a guide to performing electronic structure calculations, *Physics Today*, 20, 11, 92–93, 1967, American Institute of Physics
- [32] Hamann, DR, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Physical Review Letters*, 42, 10, 662, 1979, APS
- [33] Blaha, P and Schwarz, K and Luitz, J, WIEN97 Technical University of Vienna, Improved and updated Unix version of the original copyright WIEN code, 1997
- [34] Blaha, Peter and Schwarz, Karlheinz and Madsen, Georg KH and Kvasnicka, Dieter and Luitz, Joachim and others, wien2k, Blaha, Peter and Schwarz, Karlheinz and Madsen, Georg KH and Kvasnicka, Dieter and Luitz, Joachim and others, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60, 1, 2001

Résultats et Discussions

III.1 Introduction

En raison de leur combinaison unique de haute conductivité électrique et de magnétisme, les composés Double Half-Heusler (DHH) ont rapidement gagné en popularité. Ces caractéristiques les rendent très prometteurs pour une variété d'applications dans les systèmes de stockage magnétique et les dispositifs spintroniques. Des composés quaternaires stables basés sur une substitution aliovalente dans les DHH avec le groupe spatial I-42(122) ont été identifiés dans une étude récente menée par Annand et al [1]. La découverte de ces matériaux stables donne également aux scientifiques des matériaux et aux chercheurs la possibilité d'explorer de nouvelles compositions et structures, d'améliorer leurs propriétés ou de découvrir des fonctionnalités complètement nouvelles. Ce développement et cette exploration continus dans le domaine des composés DHH contribuent à l'avancement de la science des matériaux et au potentiel de percées technologiques futures.

Dans ce chapitre nous avons étudiés approfondie les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de trois composés Double Half-Heusler (DHH) : $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Afin d'évaluer leurs propriétés, en particulier leurs caractéristiques thermoélectriques pour des applications pratiques, nous avons utilisé la méthode ab initio et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) du premier principe. Ces méthodes impliquent l'utilisation d'ondes planes étendues pleinement potentielles linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code informatique WIEN2k.

III.2 Détails des calculs

Cette étude est réalisée avec la méthode des ondes planes linéarisées augmentées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2] implémentée dans le code Wien2k [3]. L'objectif de cette étude est d'examiner les caractéristiques structurales, électroniques et thermoélectriques de trois composés double half Heusler (DHH) : $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. L'approximation GGA-PBE [4] est utilisée pour le traitement d'échange-corrélation

afin de calculer les caractéristiques électroniques, y compris les structures de bandes et la densité d'états. De plus, nous intégrons l'approximation de Becke-Johnson modifiée développée par Trans-Blaha (TB-mBJ). Celle-ci est appliquée pour améliorer la précision des calculs des propriétés électroniques dans cette étude [5,6]. Pour représenter les densités électroniques et les potentiels à l'intérieur de la région Muffin-Tin, des fonctions de base sont utilisées. Ces fonctions sont une combinaison des harmoniques sphériques jusqu'à une valeur maximale de moment angulaire de $l_{max} = 10$. En utilisant ces fonctions de base, les propriétés électroniques à l'intérieur de la région Muffin-Tin peuvent être décrites et analysées avec précision. Dans cette étude, la représentation de Fourier de la densité de charge étendue est développée jusqu'à $G_{max} = 14$. Dans la région interstitielle, ces fonctions sont traitées comme des ondes planes étendues et développées en séries de Fourier à l'aide d'un paramètre de coupure $R_{MT} \bullet K_{max} = 8$. Cette valeur est choisie car elle offre un équilibre favorable entre la précision des calculs et le temps d'exécution raisonnable, permettant ainsi des calculs efficaces sans compromettre la précision. La convergence est atteinte dans le calcul auto-cohérent lorsque l'énergie totale se stabilise à une valeur de $10^{-5} Ry$. Pour assurer la convergence, une maille de points k de $10 \times 10 \times 10$ est utilisée dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), cette densité de maillage k est considérée comme suffisante pour la tâche en cours. Étant donné que des calculs précis des paramètres thermoélectriques nécessitent un échantillonnage dense des points k, une densité élevée de 150 000 points k est utilisée pour évaluer les propriétés thermoélectriques. La détermination de ces propriétés est réalisée à l'aide de la théorie de Boltzmann semi-classique [7], qui est intégrée dans le package Wien2k. La méthode DFT s'est révélée être l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides [8–13].

III.3 Propriétés structurales

Les composés connus sous le nom de double half-Heusler (DHH) possèdent une structure tétragonale centrée, appartenant au groupe spatial I-42d (n°122). Pour former ces structures, deux composés à structure demi-Heusler sont combinés dans un arrangement cristallin particulier, comme illustré dans la figure III.1. Le tableau III.1 présente les paramètres de réseau a et c, obtenus à l'aide de l'approximation GGA-PBE, ainsi que les coordonnées des positions des atomes utilisées dans cette structure.

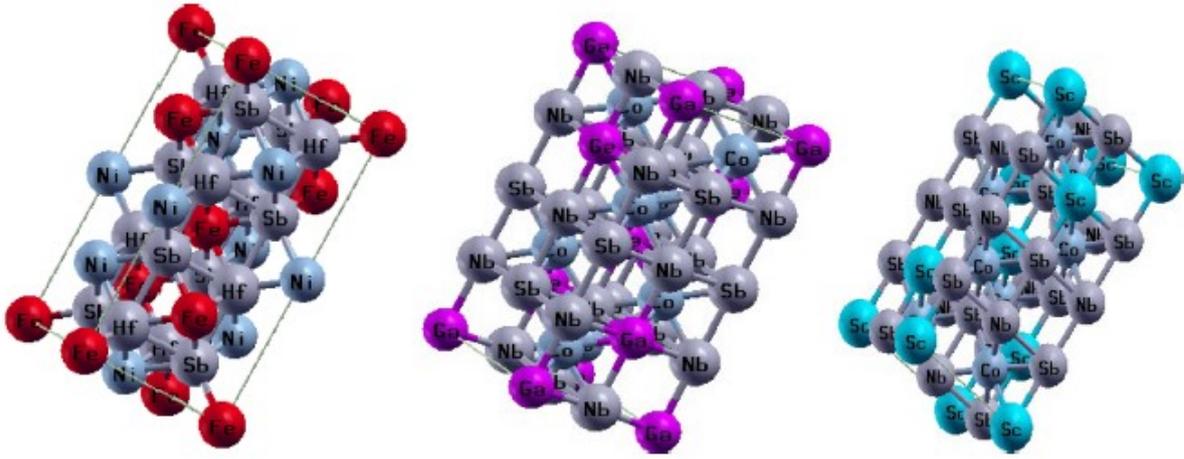


FIG. III.1 – Structure cristalline pour double demi-Heusler $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$.

TAB. III.1 – Paramètres de réseau (a , et c en Bohr) et les coordonnées fractionnaires de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$

Composé	Élément	a, b (bohr)	c (bohr)	x	y	z
$Hf_2FeNiSb_2$	Hf	11.4814	22.8408	0.75	0.245	0.375
	Fe			0	0	0
	Ni			0.5	0.5	0
	Sb			0.25	0.265	0.375
Nb_2Co_2GaSb	Nb	11.1985	22.4671	0	0.5	0.496
	Co			0.76	0.25	0.625
	Ga			0	0.5	0.25
	Sb			0	0	0.5
$ScNbCo_2Sb_2$	Sc	11.5059	23.05	0	0	0
	Nb			0.5	0.5	0
	Co			0.75	0.24006	0.875
	Sb			0	0	0.2533238

Dans le but d'identifier les phases stables des composés double half-Heusler (DHH) étudiés, nous avons effectué des optimisations structurales pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$, en considérant à la fois des états ferromagnétiques (FM) et non magnétiques (NM). La figure III.2 montre que les trois composés présentent une stabilité dans la phase non magnétique, avec un moment magnétique total approximativement égal à zéro. Pour obtenir un ajustement approprié, l'analyse s'est concentrée sur l'examen de la relation entre l'énergie totale et le volume de la maille unitaire. L'équation d'état de Birch-Murnaghan a été utilisée [14] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left[\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B' + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right)^3 \right] \quad (\text{III.1})$$

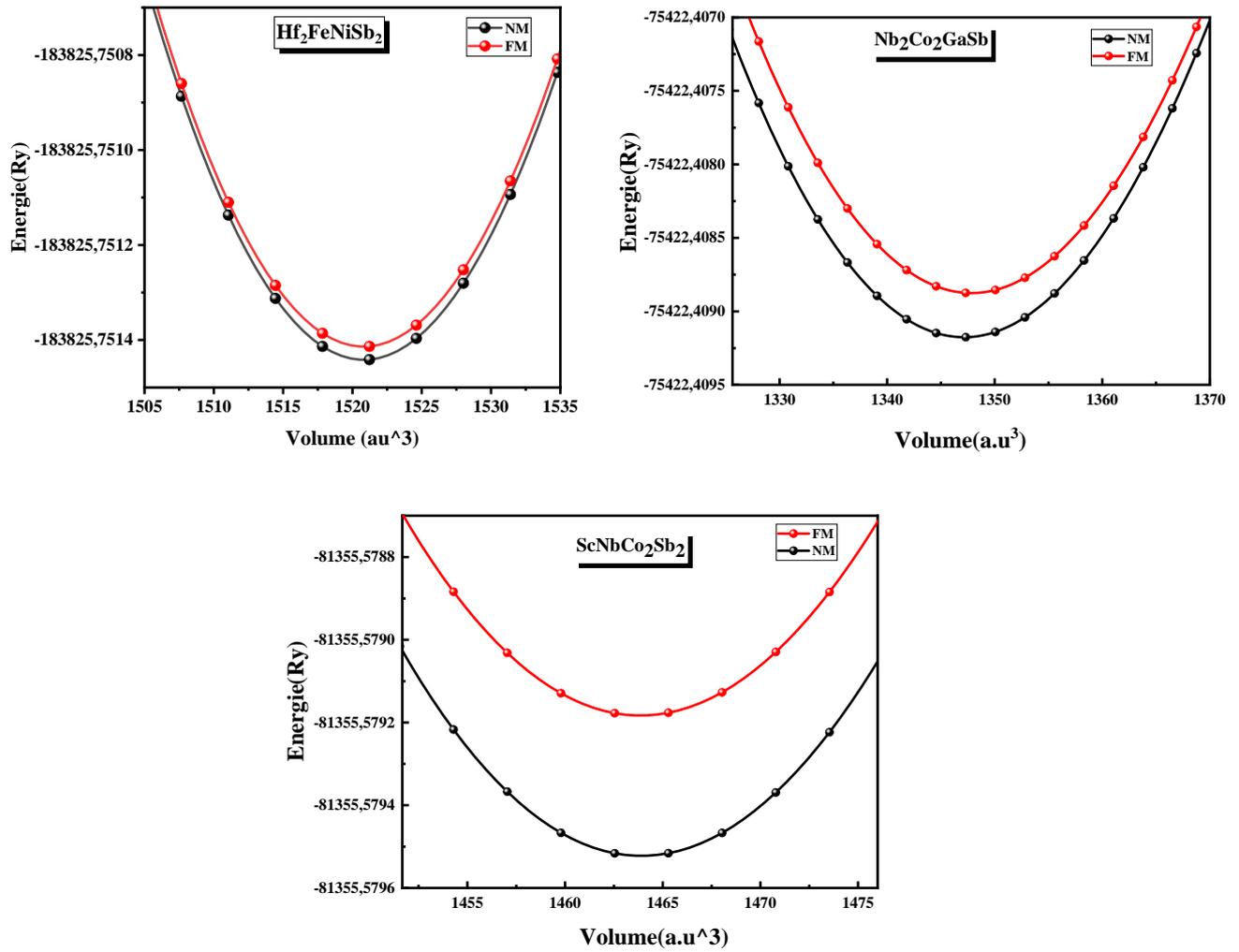


FIG. III.2 – La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ dans les états ferromagnétique et non magnétique en utilisant l'approximation GGA.

E_0 représente l'énergie totale d'équilibre, V_0 est le volume de la cellule unitaire, B est le module de compression et B' est la première dérivée du module de compression par rapport à la pression. Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le Tableau III.2.

Par la suite, la configuration (nm) a été utilisée pour les calculs restants.

TAB. III.2 – Valeurs des grandeurs obtenues à l'état d'équilibre : paramètre de maille calculée a_0 , énergie d'équilibre E_0 (Ry), module de compressibilité $B(GPa)$ et sa première dérivée B_0 pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$

Composé	Méthode	Configuration	$a_0(Bohr)$	$B(GPa)$	B'	$E_0(Ry)$
$Hf_2FeNiSb_2$	GGA	NM	11.48	141.034	4.29819	-183825.75 144
		FM		141.066	4.29553	-183825.75 141
Nb_2Co_2GaSb	GGA	NM	11.19	168.777	4.48628	-75422.40 918
		FM		168.715	4.40832	-75422.40 888
$ScNbCo_2Sb_2$	GGA	NM	11.50	138.979	4.61021	-81355.57 952
		FM		140.441	4.47652	-81355.57 918

III.4 Propriétés électroniques

L'analyse des propriétés électroniques nous permet de comprendre les types de liaisons chimiques formées entre leurs éléments constitutifs.

III.4.1 Structure des bandes

Les diagrammes de bandes d'énergie nous permettent de déterminer le comportement électronique et de classer le matériau comme isolant, semi-conducteur ou métal. Cette analyse fournit une compréhension complète des caractéristiques électroniques du matériau et éclaire ses propriétés fondamentales. En étudiant les propriétés électroniques d'un matériau, nous pouvons examiner et comprendre les caractéristiques de liaison qui se manifestent entre ses éléments constitutifs. Ces diagrammes offrent des informations précieuses sur la nature du matériau, nous permettant d'analyser ses propriétés électroniques et d'obtenir une compréhension plus approfondie de son comportement global.

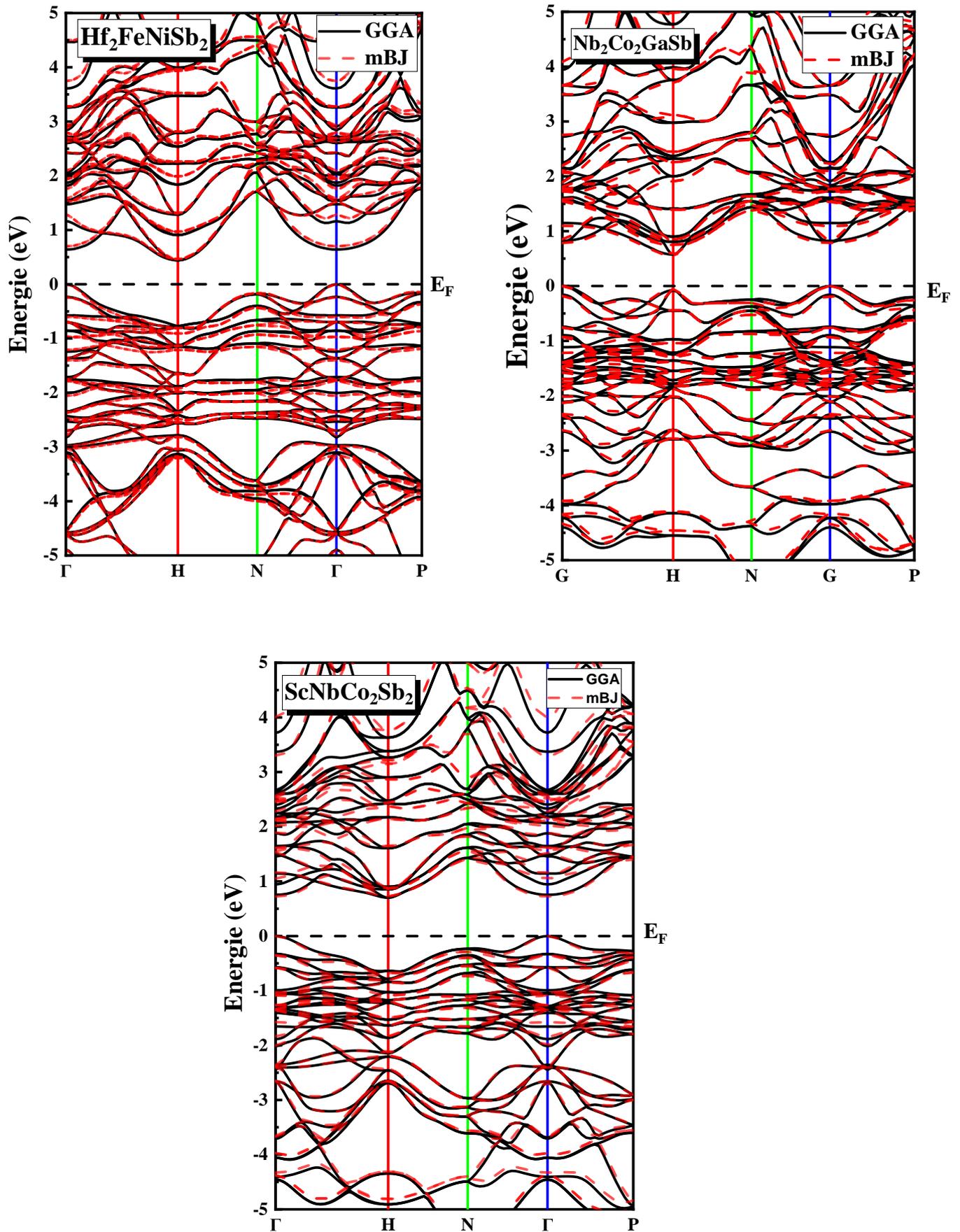


FIG. III.3 – La structure des bandes calculée de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en utilisant l'approximation GGA et Tb-mBJ.

Nous avons calculé la structure de bandes électroniques pour les trois composés : $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ avec les approximations **GGA-PBE** et **TB-mBJ**, comme illustré dans la Figure III.3. L'examen révèle que la structure de bandes de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ montre l'existence d'une bande interdite indirecte, car dans les deux approximations, le maximum de bande de valence se trouve au point Γ , tandis que le minimum de bande de conduction se trouve au point **H**. Les valeurs de la bande interdite calculées, présentées dans le Tableau III.4, confirment les propriétés semi-conductrices de ces composés.

TAB. III.3 – Les valeurs d'énergie de gap E_{Gap} pour les deux approximation GGA et Tb-mBj E_{Gap} de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$

Composé	Méthode	$E_{Gap}(eV)$
$Hf_2FeNiSb_2$	GGA	0.4
	TB-mBJ	0.422
Nb_2Co_2GaSb	GGA	0.574
	TB-mBJ	0.555
$ScNbCo_2Sb_2$	GGA	0.678
	TB-mBJ	0.677

III.5 Densités d'états (TDOS, PDOS)

Pour mieux comprendre les structures de bandes électroniques, nous avons également étudié la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) des matériaux. Ces quantités nous permettent de mieux appréhender la répartition et les contributions des états électroniques au sein des composés double half-Heusler (DHH).

Les densités d'états totales et partielles pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ ont été calculées et examinées pour déterminer l'origine des orbitales contribuant à la formation des structures de bandes.

La Figure III.4 montre les TDOS et PDOS des composés DHH étudiés, on peut clairement observer un caractère semi-conducteur.

De plus, pour la densité partielle d'états de $Hf_2FeNiSb_2$ dans la bande de valence, les orbitales p_{Sb} , d_{Ni} , d_{Fe} et d_{Hf} dominant le spectre d'énergie de -6,33 eV à -0,36 eV. D'autre part, nous notons une petite contribution des orbitales sd_{Sb} , sp_{Ni} , sp_{Fe} et sp_{Hf} . La bande de conduction est présente entre 0,6 eV et 10 eV en raison des contributions des orbitales p et d_{Hf} , pd_{Fe} et pd_{Ni} , ainsi que des contributions de p_{Sb} , s_{Hf} . Fe et Ni ne contribuent pas directement à la formation de la bande interdite en raison de leurs valeurs négligeables autour du niveau de Fermi.

En ce qui concerne Nb_2Co_2GaSb , à proximité du niveau de Fermi, la gamme d'énergie allant de -6,33 eV à -0,36 eV est principalement caractérisée par la présence des orbitales s_{Ga} , s_{Co} , p_{Sb} , p_{Ga} et p_{Co} . Cependant, il existe de petites contributions des orbitales p_{Nb} et d_{Co} dans cette

plage d'énergie. Les propriétés électroniques et le comportement de Nb_2Co_2GaSb sont fortement influencés par ces orbitales. La bande de conduction est due à l'hybridation des orbitales p_{Sb} , p_{Ga} , p_{Co} et p_{Nb} , ainsi qu'à la contribution faible des orbitales s de Nb , Co , Ga et Sb .

Pour le composé $ScNbCo_2Sb_2$, l'intervalle d'énergie allant de -6,33 eV à -0,36 eV est principalement gouvernée par les orbitales d_{Ni} , d_{Nb} et p_{Sb} , avec des contributions plus faibles des orbitales s , p_{Ni} et p_{Nb} . Le comportement électronique et les propriétés de $ScNbCo_2Sb_2$ sont significativement influencés par ces orbitales spécifiques. Notamment, dans la bande de conduction, les contributions dominantes proviennent des orbitales d_{Sc} , d_{Ni} et d_{Nb} . De plus, il y a des contributions plus faibles des orbitales s , p_{Ni} , p_{Nb} et p_{Sb} . Ces orbitales façonnent collectivement les propriétés de la bande de conduction du matériau, avec des contributions dominantes provenant des orbitales d de Sc , Ni et Nb .

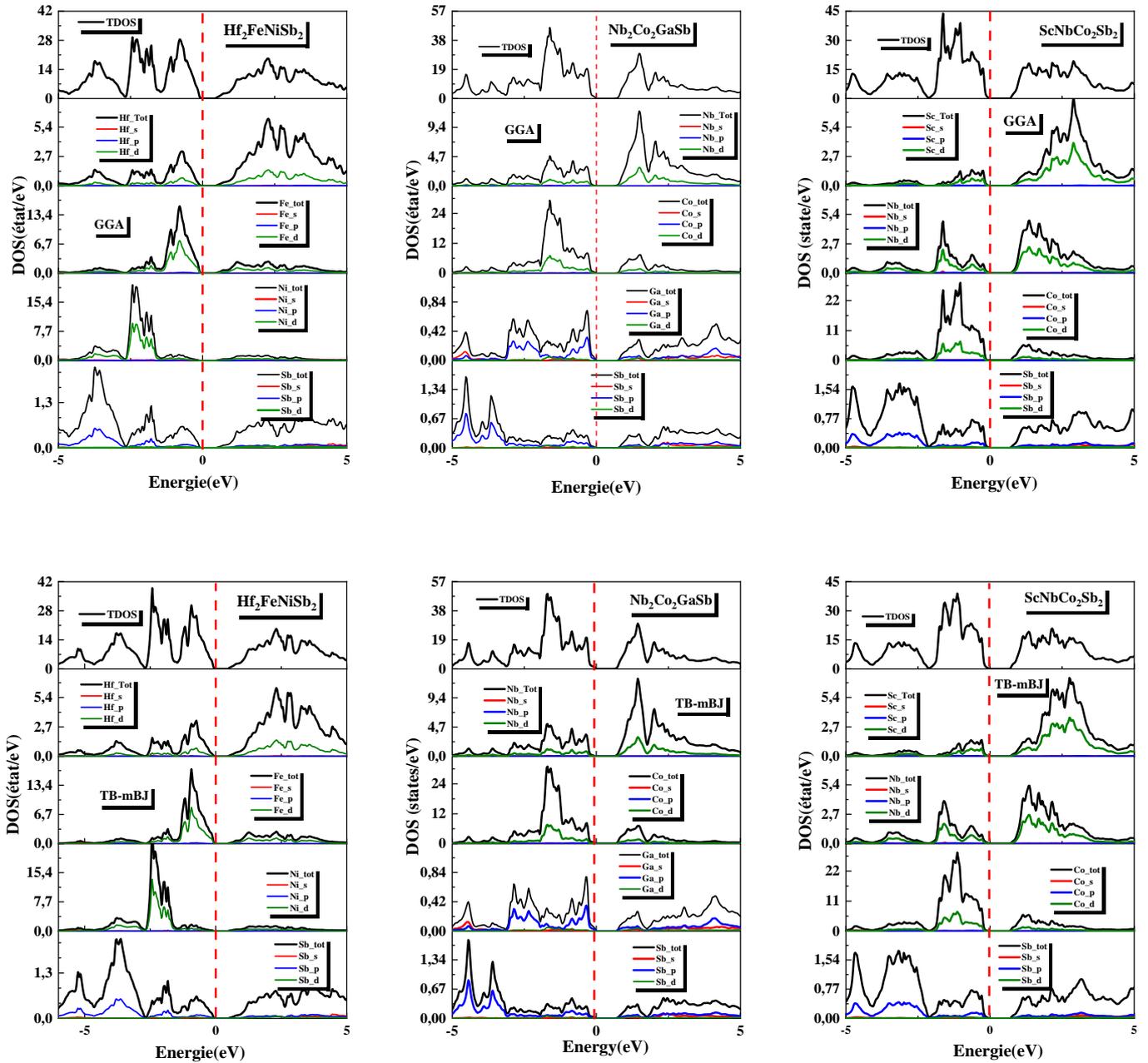


FIG. III.4 – Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ utilisant l'approximation GGA et Tb-mBJ.

III.6 Propriétés optoélectroniques

III.6.1 La fonction diélectrique

La fonction diélectrique est une mesure de la capacité d'un matériau à stocker l'énergie électrique dans un champ électrique. Elle est généralement exprimée sous la forme d'une fonction complexe qui comporte une partie réelle (ϵ_1) reflétant les propriétés réfléchissantes du matériau, elle est directement liée à la polarisation du milieu. Et une partie imaginaire (ϵ_2) qui indique les

transitions électroniques responsables de l'absorption de la lumière.

Pour décrire le comportement de nos matériaux soumis à l'effet d'une excitation extérieure (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique. Afin de déceler toutes les transitions optiques possibles, nous avons augmenté le nombre de points spéciaux dans la première zone de Brillouin à (2000). En utilisant le paramètre du réseau optimisé, les calculs ont été effectués en utilisant l'approximation TB-mBJ dans une gamme d'énergie allant de 0 à 70eV. La variation de la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie selon les deux directions (X et Z) pour les composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ sont représentées dans la figures III.5.

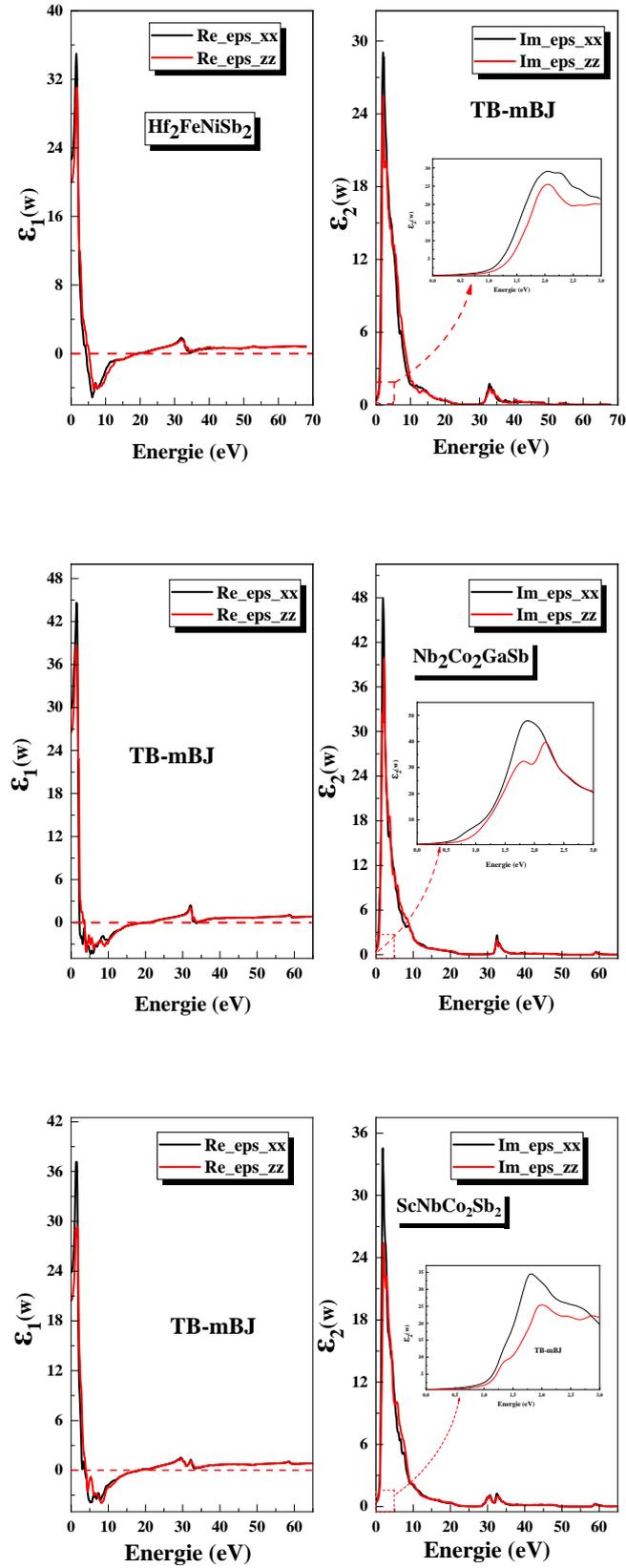


FIG. III.5 – La variation de la partie réelle ϵ_1 et la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie r $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$.

III.6.1.1 La partie réelle de la fonction diélectrique

Les courbes des spectres optiques de la partie réelle ϵ_1 , représentées dans les trois figures III.5, sont similaires avec des différences observées sur la valeur initiale $\epsilon_1(0)$, la position et la hauteur des pics. La première structure est un pic d'intensité élevée (de 34 à 45) autour de 1.51, 1.48 et 1.32 eV correspond à des longueurs d'ondes égale 821, 1, 837, 7 et 939, 3 nm pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ respectivement. Nos trois matériaux peuvent être donc utilisés comme polariseurs optiques autour de ces trois longueurs d'ondes qui corespond au spectre infrarouge. Ensuite ϵ_1 s'anule aux énergies 4.31 eV pour $Hf_2FeNiSb_2$, 2.24 eV Nb_2Co_2GaSb et 3.47 eV pour $ScNbCo_2Sb_2$. Puis le spectre devient négatif pour nos trois matériaux. Un minimum suivi par une lente progression vers zéro aux environs de 19.49 eV pour $Hf_2FeNiSb_2$, 19.03 eV Nb_2Co_2GaSb et 18.38 eV pour $ScNbCo_2Sb_2$. Nos trois matériaux peuvent être donc utilisés comme filtres optiques pour ces gammes de spectre d'énergie qui correspond au spectre UV . Le pic ayant l'intensité la plus élevée est observé dans le composé Nb_2Co_2GaSb . La valeur initiale $\epsilon_1(0)$ est égale à 22.67, 29,93 et 23,9 pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ respectivement. Ces valeurs initiales de $\epsilon_1(0)$ est directement liée à l'indice du milieu des trois matériaux étudiés.

III.6.1.2 La partie imaginaire de la fonction diélectrique

Les courbes des spectres optiques de la partie imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie sont illustrée la figure III.5.

A partir de ces courbes reflétant l'absorption des matériaux, nous pouvons obtenir les différentes transitions interbandes. Car la partie imaginaire ϵ_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$. Les trois pics de ϵ_2 démarrent à partir d'une énergie minimale E_0 égale a 0.49, 0.35 et 0.44 eV pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ correspondant aux gaps optiques de nos trois matériaux.

L'absorption fondamentale est obtenue par les sommets des pics ayant une intensité maximale correspondant aux énergies 2.054 eV pour $Hf_2FeNiSb_2$, 1.89 eV pour Nb_2Co_2GaSb et 1.80 eV pour $ScNbCo_2Sb_2$. Ces points représentent la transition optique correspondant aux gaps directs aux points de symétrie $\Gamma - \Gamma$. On peut également observer dans ces spectres l'existence d'un pic situé aux énergies 32.88, 32.50 et 30.7 eV pour ces mêmes matériaux respectivement, il est attribué aux transitions ($H - H$).

Il faut aussi noté que les courbes de la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie ne sont pas identiques selon les deux directions (X et Z) pour tous nos composés, ce qui dénote que nos matériaux sont anisotropes.

III.6.2 L'absorption

Lorsque nous parlons du coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, nous faisons référence à la capacité d'un matériau à absorber la lumière à différentes longueurs d'onde. Dans le cas des composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ étudiés, Dans presque toute la gamme d'énergie étudiée, on peut constater un comportement anisotrope du composé, cela signifie que les propriétés d'absorption de ces composés varient selon la direction de la lumière incidente ou de la polarisation de la lumière.

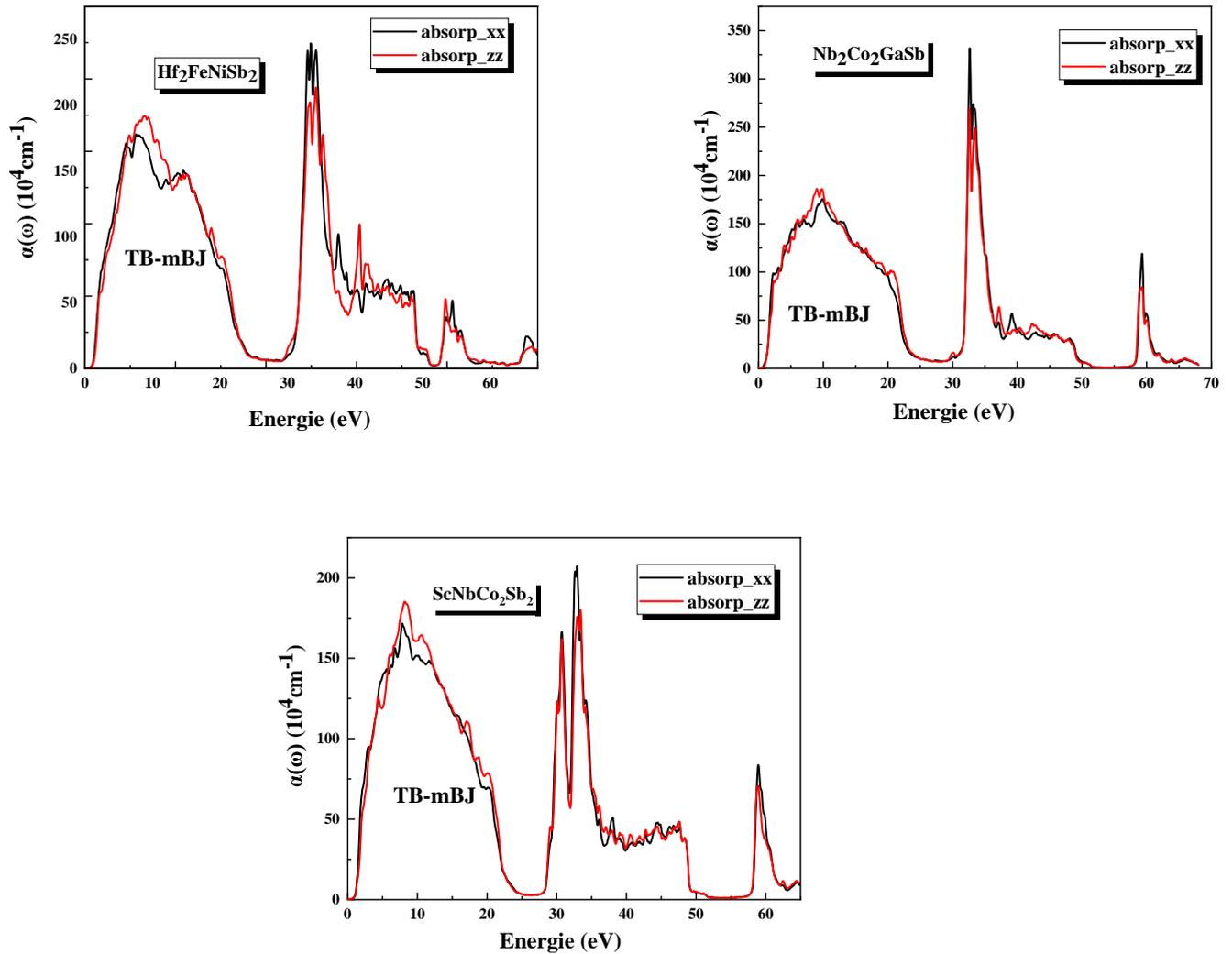


FIG. III.6 – La variation de l'absorption $\alpha(\omega)$ en fonction de l'énergie pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$.

On peut noter également une succession de pics d'absorption plus ou moins importants correspondent aux transitions inter-bandes, c'est-à-dire aux transitions entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. Le premier point critique, qui représente la bande interdite du matériau, marque le seuil des transitions optiques directes entre ces deux

bandes. Les pics d'absorption observés à partir de ce point critique indiquent les énergies spécifiques auxquelles ces transitions se produisent. Noter que les valeurs ($247.069 * 10^4 cm^{-1}$ pour $Hf_2FeNiSb_2$, $330.96 * 10^4 cm^{-1}$ pour Nb_2Co_2GaSb et $207.237 * 10^4 cm^{-1}$ pour $ScNbCo_2Sb_2$) représentent les intensités d'absorption maximales atteintes à ces énergies spécifiques. Ces valeurs élevées indiquent que ces composés ont une forte capacité à absorber la lumière à ces plages d'énergies particulières qui correspond au spectre UV.

III.6.3 La réflectivité $R(w)$

La réflectivité est une mesure qui évalue la capacité d'un matériau à renvoyer la lumière incidente. Elle représente le pourcentage de lumière réfléchi par rapport à la lumière qui l'atteint. Une réflectivité élevée indique que le matériau réfléchit efficacement la lumière, tandis qu'une réflectivité faible indique que le matériau absorbe ou transmet davantage la lumière plutôt que de la refléter.

Les composé $Hf_2FeNiSb_2$ présentent une réflectivité maximale dans les directions X et Z sont d'environ 56 à une énergie de $8.6eV(144.16nm)$ ce qui correspond au spectre UV. Tandis que Le composé Nb_2Co_2GaSb présente une réflectivité maximale d'environ 63 à une énergie de $2,10eV(590,40nm)$, avec une dominante de couleur orange. et $581,78eV(696,54nm)$ pour $ScNbCo_2Sb_2$ ce qui correspond principalement à une couleur rouge. Cela indique que la réflectivité maximale se trouve dans la plage du spectre visible pour Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ et dans le spectre UV pour $Hf_2FeNiSb_2$, ce qui indique qu'il est capable de réfléchir efficacement la lumière dans cette gamme d'énergie. Cependant, au-delà de $16.03, 13.20$ et $12.44 eV$ la réflectivité de ces composés diminue de manière significative. Cela indique que la capacité à réfléchir la lumière diminue à des énergies plus élevées.

Les caractéristiques de réflectivité élevées dans le domaine visible font de ces composés des candidats intéressants pour une utilisation en tant que réflecteurs dans les équipements optiques, tels que les miroirs optiques, les réflecteurs de faisceau et les systèmes d'imagerie. Cependant, il est important de noter que les propriétés spécifiques peuvent varier en fonction des conditions expérimentales et des méthodes de mesure.

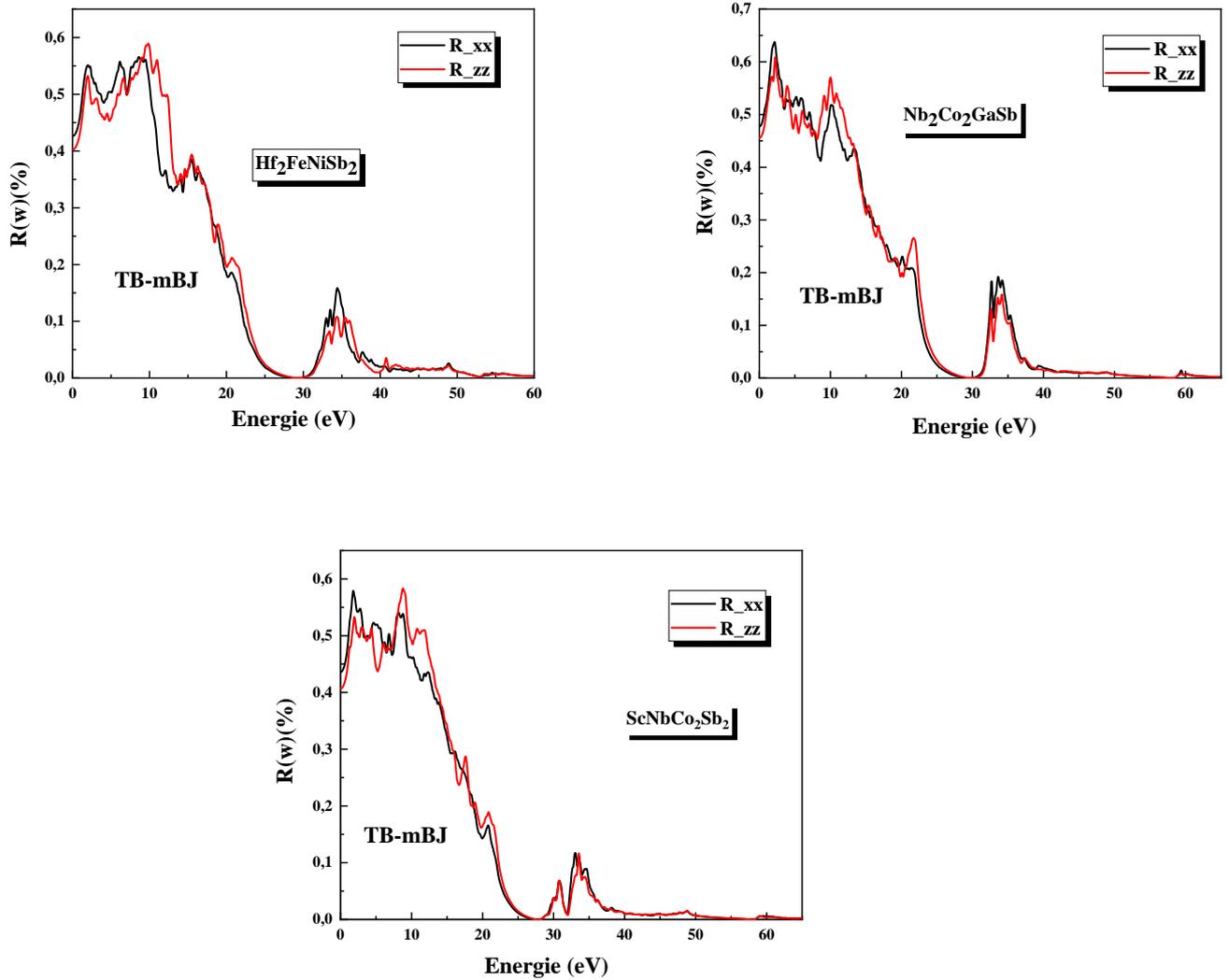


FIG. III.7 – La variation de la réflectivité $R(?)$ en fonction de l'énergie pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$.

Ces composés pourraient être utilisés dans la fabrication de cellules solaires en raison de leur capacité à absorber la lumière dans certaines gammes d'énergie. De plus on peut utilisés dans la fabrication de dispositifs d'émission lumineuse, tels que des diodes électroluminescentes (LED) ou des lasers En raison de leurs propriétés de transmission et de réflexion dans différentes gammes d'énergie. En fonction de leurs propriétés de transmission et de réflexion dans différentes gammes d'énergie. Ces applications potentielles ne sont qu'un aperçu des possibilités offertes par les propriétés optiques spécifiques de ces composés.

III.7 Propriétés thermoélectrique

Au cours de la dernière décennie, le domaine des matériaux thermoélectriques (TE) a gagné en importance. L'importance croissante des matériaux thermoélectriques est largement attribuée

à leur potentiel pour relever divers défis dans la génération d'énergie, les technologies de réfrigération et la conversion directe de la chaleur résiduelle en électricité. Ces avancées promettent des gains énergétiques substantiels et ont le potentiel d'avoir un impact positif sur les préoccupations environnementales. Cette réalité physique a incité les scientifiques à rechercher des matériaux présentant une conductivité électrique élevée, tels que les cristaux, mais une faible conductivité thermique, tels que les verres [15, 16].

Pour décrire avec précision la réponse thermoélectrique des composés double half Heusler (DHH) $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$, il est essentiel de comprendre comment plusieurs paramètres fondamentaux varient avec la température. En analysant la dépendance en température de paramètres clés tels que la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ), le coefficient de Seebeck (S), la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (ke/τ) et le facteur de mérite (ZT), des informations précieuses peuvent être obtenues concernant le comportement thermoélectrique de ces composés. Ces paramètres permettent de comprendre de manière exhaustive la capacité du matériau à conduire l'électricité, générer une tension en réponse à un gradient de température, transférer la chaleur électroniquement et les performances thermoélectriques globales. L'examen de leur dépendance en température fournit des informations cruciales pour évaluer et optimiser les propriétés thermoélectriques des composés étudiés.

Dans le contexte des applications thermoélectriques, les matériaux souhaitables présentent certaines caractéristiques. Les propriétés thermoélectriques requises des matériaux comprennent un coefficient de Seebeck élevé, qui indique une conversion efficace de la différence de température en tension, une conductivité électrique élevée qui facilite le flux de porteurs de charge, une conductivité thermique faible qui minimise les pertes de chaleur et un facteur de mérite (ZT) proche de 1 ou le dépassant [17–19]. Ces critères sont essentiels pour le développement de matériaux thermoélectriques efficaces. Tous les paramètres thermoélectriques mentionnés ci-dessus sont examinés dans ce travail de 0 à 900 K.

III.7.1 Conductivité électrique

Comprendre la relation entre le courant électronique et les porteurs libres, tels que les trous et les électrons, est crucial pour évaluer la conductivité électrique (σ/τ) et son rôle dans les dispositifs thermoélectriques. Pour atteindre une efficacité élevée dans de tels dispositifs, une valeur substantielle de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) est essentielle. Ce paramètre affecte la capacité du matériau à conduire efficacement le courant électrique et joue un rôle vital dans l'optimisation des performances thermoélectriques du système. Cela est essentiel pour minimiser l'effet de chauffage Joule, qui se produit lorsque l'énergie électrique est dissipée sous forme de chaleur.

En maximisant la valeur de (σ/τ) , l'effet indésirable de chauffage Joule peut être efficacement réduit, ce qui entraîne une amélioration de l'efficacité des dispositifs thermoélectriques. Sur la figure III.8, le comportement en fonction de la température de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) est affiché pour les matériaux $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$.

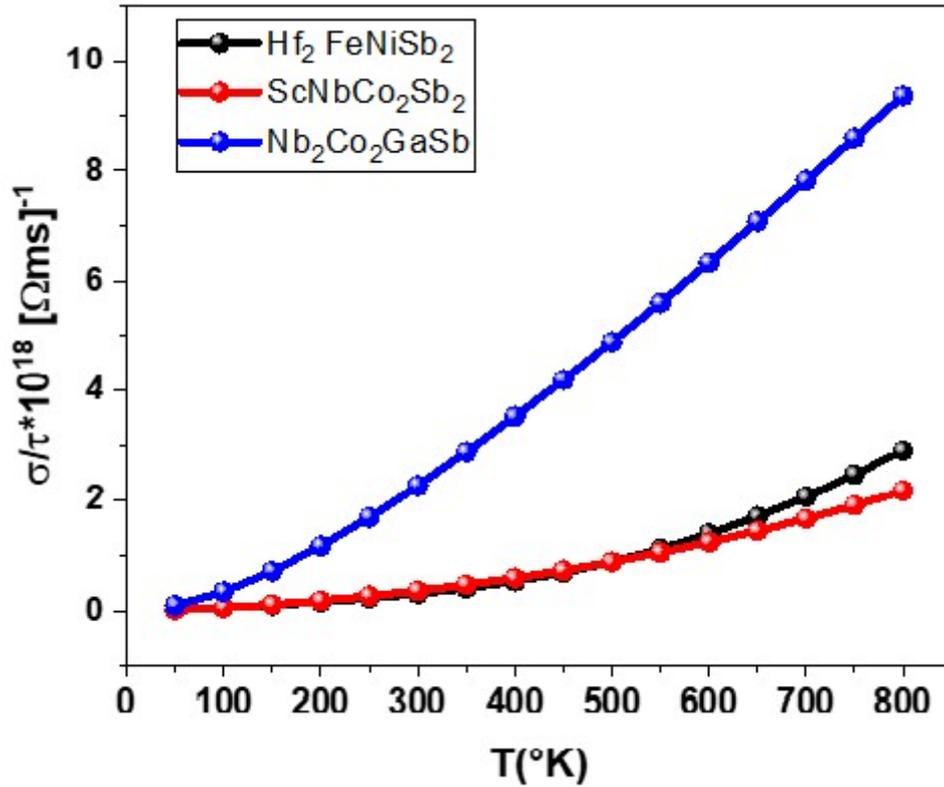


FIG. III.8 – La variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.

La similarité observée dans les courbes suggère que la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) pour ces trois matériaux est presque identique. La conductivité électrique reste constante jusqu'à un seuil de température spécifique de $100K$, suivi d'une augmentation à des températures plus élevées, ce qui démontre la tendance observée. Par exemple, à température ambiante ($300K$), les valeurs de conductivité électrique sont d'environ $0,3 \times 10^{18}(\Omega ms)^{-1}$, $2,26 \times 10^{18}(\Omega ms)^{-1}$ et $0,35 \times 10^{18}(\Omega ms)^{-1}$ respectivement pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Ces résultats indiquent que ces matériaux possèdent une conductivité électrique exceptionnelle et donc une résistivité minimale, permettant aux charges électriques d'être véhiculées avec des pertes négligeables dues à l'effet Joule. De plus, parmi les trois matériaux testés, Nb_2Co_2GaSb se distingue des deux autres, $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$, en termes de conductivité électrique.

III.7.2 Conductivité thermique

Dans les matériaux semi-conducteurs, la conductivité thermique est influencée par deux composants principaux : la partie électronique (K_e) et la partie des vibrations du réseau cristallin (K_l). Cependant, il est important de noter que l'algorithme BoltzTraP calcule exclusivement la partie électronique de la conductivité thermique (K_e). La figure III.9 montre la variation de la conductivité thermique électronique par temps de relaxation (K_e/τ) en fonction de la température pour les matériaux $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Les courbes présentées indiquent que la conductivité thermique électronique (K_e) augmente avec la température pour tous les matériaux examinés. La forme des graphes de conductivité électrique et de conductivité thermique électronique est également comparable. La loi de Weidemann-Franz, qui établit une relation proportionnelle entre la conductivité thermique (k), la conductivité électrique (σ) et la température (T), est conforme à ces observations. La loi peut être exprimée comme [20] :

$$k = \sigma LT$$

Où (L) représente le nombre de Lorenz. À température ambiante ($T = 300K$), les valeurs de conductivité thermique électronique pour les matériaux $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ sont respectivement d'environ $8,9 \times 10^{12}[W/mKs]$, $54 \times 10^{12}[W/mKs]$ et $9,5 \times 10^{12}[W/mKs]$. Ces valeurs indiquent que le Nb_2Co_2GaSb a une conductivité électrique plus élevée que les deux autres matériaux : $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$. Cependant, cela est insuffisant en termes de conductivité thermique électronique, qui est significativement plus élevée. C'est un inconvénient, car le matériau thermoélectrique idéal devrait avoir une conductivité thermique minimale [21, 22].

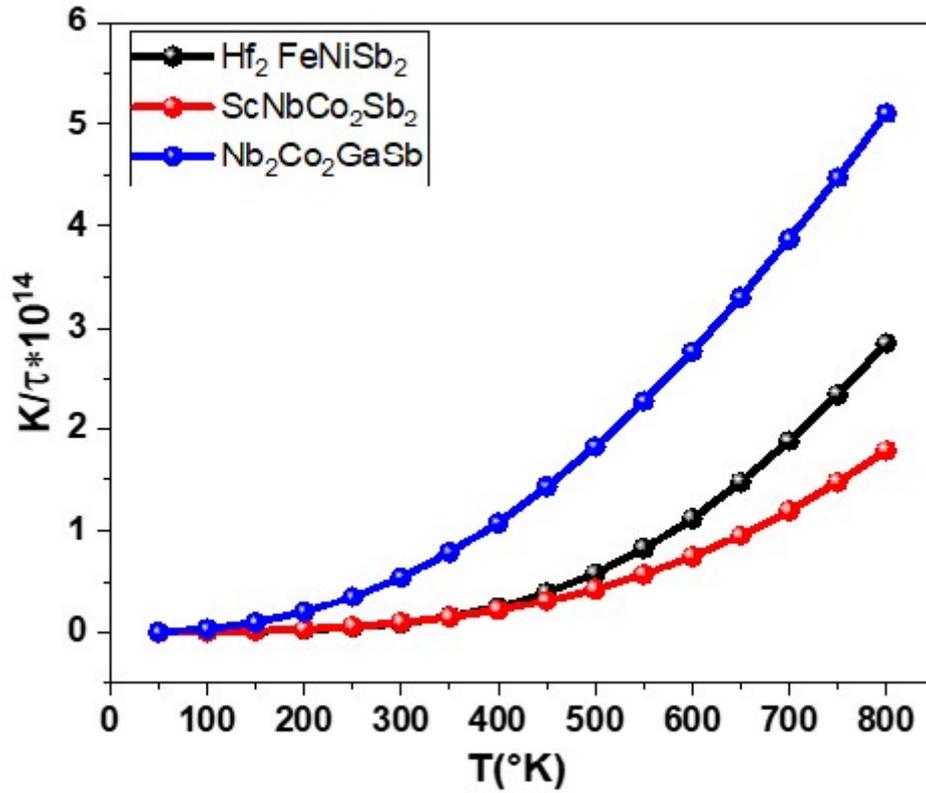


FIG. III.9 – La variation de la conductivité thermique par temps de relaxation (K_e/τ) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.

III.7.3 Coefficient de Seebeck (S)

L'importance d'un coefficient de Seebeck élevé ne peut être surestimée dans le fonctionnement d'un dispositif thermoélectrique efficace. Ce coefficient joue un rôle vital dans la détermination de l'amplitude de la tension générée en réponse à un gradient de température donné, ce qui affecte ultimement l'efficacité de conversion du dispositif. Un coefficient de Seebeck plus élevé permet une meilleure conversion de l'énergie thermique en énergie électrique, ce qui en fait une caractéristique fortement recommandée pour les dispositifs thermoélectriques efficaces. Le pouvoir thermoélectrique ou le coefficient de Seebeck, noté "S", est quantifié comme le rapport de la tension résultante à la différence de température.

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{III.2})$$

La figure III.10 présente la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction de la température pour les matériaux $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Les courbes pour les deux composés $Hf_2FeNiSb_2$ et Nb_2Co_2GaSb sont assez similaires, caractérisées par une diminution presque linéaire avec la température jusqu'à atteindre un seuil minimum ($254,8\mu V/K(150K)$ et $256,4\mu V/K(350K)$ respectivement pour les composés $Hf_2FeNiSb_2$ et Nb_2Co_2GaSb , suivi d'une

augmentation du coefficient de Seebeck avec la température jusqu'à un certain seuil ($320, 4\mu V/K$ ($600K$) et $263, 15\mu V/K$ ($550K$) respectivement pour les composés $Hf_2FeNiSb_2$ et Nb_2Co_2GaSb . Au-delà de ce seuil, le coefficient de Seebeck diminue avec la température.

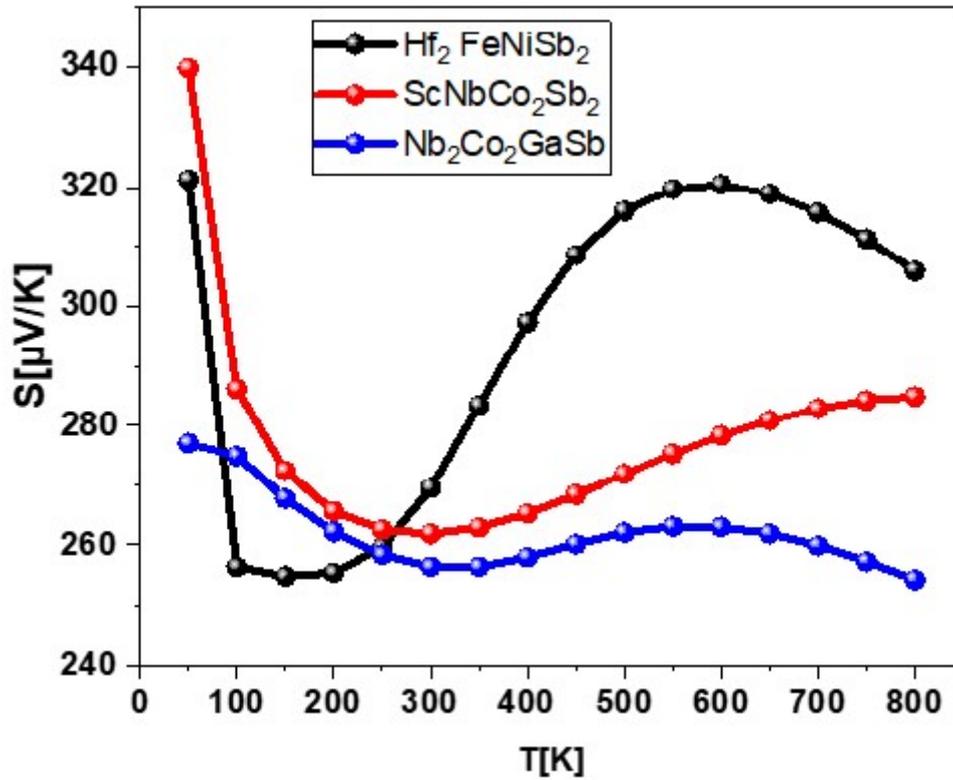


FIG. III.10 – le coefficient de Seebeck (S) pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température.

En ce qui concerne le troisième composé $ScNbCo_2Sb_2$, le coefficient de Seebeck diminue avec la température, puis augmente avec la température à partir d'un seuil minimum ($261, 9\mu V/K$ ($300K$)) et continue d'augmenter jusqu'à des températures élevées. Il est évident qu'au-delà de $T = 600K$, les coefficients de Seebeck des composés $Hf_2FeNiSb_2$ et Nb_2Co_2GaSb diminuent avec la température, tandis que celui du composé $ScNbCo_2Sb_2$ augmente avec la température, ce qui en fait un bon matériau thermoélectrique pour hautes températures. Des valeurs constamment positives du coefficient de Seebeck (S) sur l'ensemble de la plage de température pour ces matériaux indiquent que les porteurs de charge dominants sont de type P.

III.7.4 Facteur de mérite ZT

Dans la figure III.11, nous avons tracé les données en fonction de la température pour évaluer l'efficacité des matériaux mentionnés pour les dispositifs thermoélectriques. Ce graphique représente le facteur de mérite (ZT) des composés étudiés, qui est un facteur permettant d'évaluer les performances des matériaux thermoélectriques et leur efficacité dans la génération d'énergie thermoélectrique. Les matériaux avec des valeurs de ZT proches ou dépassant l'unité sont considérés comme favorables pour les applications thermoélectriques. Le facteur de mérite (ZT) est déterminé par la relation :

$$ZT = S^2 T \frac{\sigma}{K_e + K_l} \quad (\text{III.3})$$

Pour les composés $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$, le facteur de mérite (ZT) suit une tendance décroissante depuis sa valeur maximale (0,9250K pour $Hf_2FeNiSb_2$ et 0,89 à 50 K pour $ScNbCo_2Sb_2$ jusqu'à atteindre une valeur minimale (0,73350)K pour $Hf_2FeNiSb_2$ et 0,75450K pour $ScNbCo_2Sb_2$. En revanche, pour le matériau Nb_2Co_2GaSb , le facteur de mérite (ZT) présente une tendance croissante avec l'augmentation de la température et atteint sa valeur maximale de 0,95700K. Cela indique que les performances thermoélectriques de Nb_2Co_2GaSb sont améliorées à des températures plus élevées, comme en témoigne la valeur ZT plus élevée atteinte.

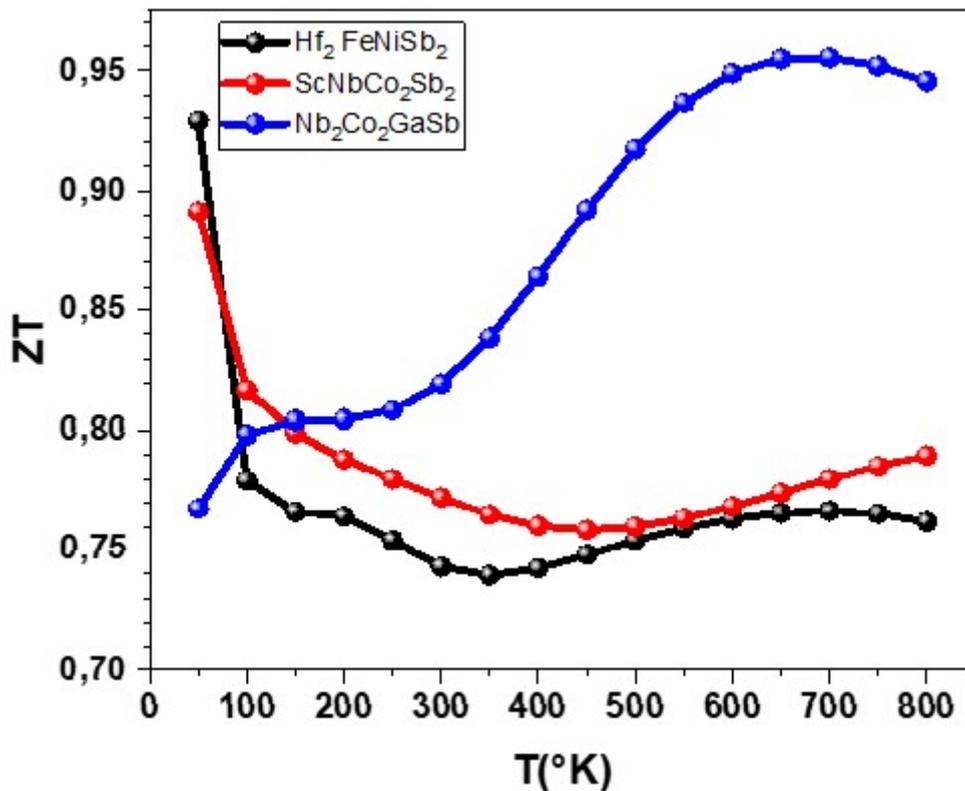


FIG. III.11 – Le facteur de mérite ZT pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ en fonction de température

À $300K$, les valeurs de mérite (ZT) pour les matériaux respectifs sont de 0,74 pour $Hf_2FeNiSb_2$, 0,81 pour Nb_2Co_2GaSb et 0,77 pour $ScNbCo_2Sb_2$. Ces valeurs donnent un aperçu des performances thermoélectriques des matériaux à température ambiante, où des valeurs de ZT plus élevées indiquent une plus grande adaptabilité aux applications thermoélectriques.

TAB. III.4 – Valeurs des paramètres thermoélectriques calculées : 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 le facteur de mérite (ZT) pour les trois composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ à différentes températures.

Compound	T (K)	σ/τ ($10^{18} \Omega$ $m^{-1} s^{-1}$)	K_e/τ ($10^{14} W$ $m^{-1} K^{-1} s$)	S ($\mu V/K$)	ZT
$Hf_2FeNiSb_2$	50	0.013	0.00073	321.24	0.92
	300	0.300	0.089	269.58	0.74
	800	2.900	2.850	305.88	0.76
Nb_2Co_2GaSb	50	0.089	0.004	277.04	0.76
	300	2.260	0.540	256.40	0.82
	800	9.350	5.110	254.18	0.94
$ScNbCo_2Sb_2$	50	0.010	0.00064	339.82	0.89
	300	0.350	0.095	261.90	0.77
	800	2.170	1.790	284.90	0.79

Le tableau III.4 fournit les valeurs de différents paramètres thermoélectriques pour les trois matériaux d'intérêt $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ à différentes températures caractéristiques : $50K$, $300K$ et $800K$. Les paramètres comprennent 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 le facteur de mérite (ZT).

Le facteur de mérite prend en compte trois paramètres clés : le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (K). Ces paramètres contribuent collectivement à déterminer l'efficacité thermoélectrique globale des matériaux. En tenant compte du facteur de mérite, nous pouvons évaluer et comparer les performances thermoélectriques globales de ces matériaux, en tenant compte de l'interaction entre ces trois paramètres cruciaux. À la lumière des données obtenues, nous concluons que tous ces matériaux ont de bonnes propriétés thermoélectriques, le facteur de mérite étant proche de l'unité (à $300K$).

Cependant, il serait nécessaire de prendre en compte la conductivité thermique due aux phonons, qui n'a pas été calculée car le logiciel BoltzTrap ne fournit pas ces données, comme mentionné précédemment. Néanmoins, les performances thermoélectriques des matériaux $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$ sont améliorées pour les basses températures ($0 - 100K$), tandis que l'efficacité thermoélectrique du matériau Nb_2Co_2GaSb est optimale dans la plage de température : $500 - 800K$.

Ces paramètres jouent un rôle crucial dans l'évaluation de la réponse thermoélectrique des matériaux et la détermination de leur potentiel d'utilisation dans les dispositifs thermoélectriques.

III.8 Conclusion

Au cours de notre étude, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées FPLAPW pour explorer les propriétés des alliages double half Heusler DHH $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de ces matériaux.

L'étude des propriétés structurales montre que les composés examinés présentent une stabilité dans la phase non magnétique.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons étudié les bandes d'énergie, les densités d'états électroniques. ces matériaux double semi-Heusler possèdent un comportement semi-conducteur, caractérisé par une bande interdite de 0,422, 0,555 et 0,677 via l'approximation TB-mBJ pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ respectivement.

Pour les propriétés optoélectroniques de nos trois composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ on a les trois matériaux peuvent être donc utilisés comme polariseurs optiques dans le spectre infrarouge autour de 1.51, 1.48 et 1.32 eV, et comme filtres optiques pour 4.31eV, 2.24 eV et 3.47 eV pour $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ respectivement, on a également une transition optique correspondant aux gaps directs aux points de symétrie $\Gamma - \Gamma$ et $H - H$ correspondant aux énergies des pics. Dans presque toute la gamme d'énergie étudiée, on peut constater un comportement anisotrope pour les trois composés, à ($247.069 * 10^4 cm^{-1}$ pour $Hf_2FeNiSb_2$, $330.96 * 10^4 cm^{-1}$ pour Nb_2Co_2GaSb et $207.237 * 10^4 cm^{-1}$ pour $ScNbCo_2Sb_2$) les trois composés ont une forte capacité à absorber la lumière à ces plages d'énergies particulières. De plus la réflectivité maximale se trouve dans la plage du spectre visible pour Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ et dans le spectre UV pour $Hf_2FeNiSb_2$, ce qui indique qu'il est capable de réfléchir efficacement la lumière dans cette gamme d'énergie.

Les propriétés thermoélectriques de $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ ont été investies à l'aide du code BoltzTrap. Les résultats révèlent que $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$ présentent une faible conductivité thermique, accompagnée d'un coefficient de Seebeck élevé et d'une conductivité électrique élevée. Le facteur ZT pour les composés double Hlaf-Heusler $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb est proche de l'unité à température ambiante (300 K), ce qui montre que ces matériaux peuvent être utilisés dans des applications thermoélectriques à haute température pour $Nb_2Co_2GaSb(0, 94800K)$ et à basse température pour $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2(0, 92$ et $0, 8950K)$.

Enfin, l'objectif de cette recherche est de proposer une nouvelle classe de matériaux thermo-

électriques qui peuvent apporter une contribution significative dans le domaine.

Bibliographie

- [1] Anand, Shashwat and Wood, Max and Xia, Yi and Wolverton, Chris and Snyder, G Jeffrey, Double half-heuslers, *Joule*, 3, 5, 1226–1238, 2019, Elsevier
- [2] Hohenberg, Pierre and Kohn, Walter, Inhomogeneous electron gas, *Physical review*, 136, 3B, B864, 1964, APS
- [3] Blaha, Peter and Schwarz, Karlheinz and Madsen, Georg KH and Kvasnicka, Dieter and Luitz, Joachim and others, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60, 1, 2001
- [4] Perdew, John P and Burke, Kieron and Ernzerhof, Matthias, Generalized gradient approximation made simple, *Physical review letters*, 77, 18, 3865, 1996, APS
- [5] Tran, Fabien and Blaha, Peter, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Physical review letters*, 102, 22, 226401, 2009, APS
- [6] Tran, Fabien and Blaha, Peter and Schwarz, Karlheinz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19, 19, 196208, 2007, IOP Publishing
- [7] Madsen, Georg KH and Singh, David J, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Computer Physics Communications*, 175, 1, 67–71, 2006, publisher=Elsevier
- [8] Hassan, Asma and Ismail, Muhammad and Reshak, Ali H and Zada, Zeshan and Khan, Abdul Ahad and Arif, Muhammad and Siraj, Khadija and Zada, Shafqat and Murtaza, G and Ramli, Muhammad M and others, Effect of heteroatoms on structural, electronic and spectroscopic properties of polyfuran, polythiophene and polypyrrole : A hybrid DFT approach, *Journal of Molecular Structure*, 1274, 134484, 2023, Elsevier
- [9] Yu, Hongjian and Huang, Hongwei and Reshak, Ali H and Auluck, Sushil and Liu, Lizhen and Ma, Tianyi and Zhang, Yihe, Coupling ferroelectric polarization and anisotropic charge migration for enhanced CO₂ photoreduction, *Applied Catalysis B : Environmental*, 284, 119709, 2021, Elsevier

- [10] Ullah, Rehan and Reshak, Ali H and Ali, Malak Azmat and Khan, Afzal and Murtaza, Ghulam and AL-Anazy, Murefahmana and Althib, Hind and Flemban, Tahani H, Pressure-dependent elasto-mechanical stability and thermoelectric properties of MYbF₃ (M= Rb, Cs) materials for renewable energy,
International Journal of Energy Research, 45, 6, 8711–8723, 2021, Wiley Online Library
- [11] Tabassam, Sadia and Reshak, Ali H and Murtaza, G and Muhammad, S and Laref, A and Yousaf, Masood and Al Bakri, AM Mustafa and Bila, J, Co₂YZ (Y= Cr, Nb, Ta, V and Z= Al, Ga) Heusler alloys under the effect of pressure and strain,
Journal of Molecular Graphics and Modelling, 104, 107841, 2021, Elsevier
- [12] Singla, Renu and Kumar, Sarvesh and Hackett, Timothy A and Reshak, Ali H and Kashyap, Manish K, Genesis of magnetism in graphene/MoS₂ van der Waals heterostructures via interface engineering using Cr-adsorption,
Journal of Alloys and Compounds, 859, 157776, 2021, Elsevier
- [13] Husain, Mudasser and Rahman, Nasir and Reshak, Ali H and Habib, Anwar and Ali, Shaukat and Laref, A and Al Bakri, AM Mustafa and Bila, J and others, Insight into the physical properties of the inter-metallic titanium-based binary compounds,
The European Physical Journal Plus, 136, 6, 624, 2021, Springer Berlin Heidelberg
- [14] Murnaghan, Francis Dominic, The compressibility of media under extreme pressures,
Proceedings of the National Academy of Sciences, 30, 9, 244–247, 1944, National Acad Sciences
- [15] Zhu, Tiejun and Liu, Yintu and Fu, Chenguang and Heremans, Joseph P and Snyder, Jeffrey G and Zhao, Xinbing, Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials,
Advanced materials, 29, 14, 1605884, 2017, Wiley Online Library
- [16] Sakurada, S and Shutoh, NJAPL, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds,
Applied Physics Letters, 86, 8, 2005, AIP Publishing
- [17] Gayner, Chhatrasal and Kar, Kamal K, Recent advances in thermoelectric materials,
Progress in Materials Science, 83, 330–382, 2016, Elsevier
- [18] Yang, Lei and Chen, Zhi-Gang and Dargusch, Matthew S and Zou, Jin, title=High performance thermoelectric materials : progress and their applications,
Advanced Energy Materials, 8, 6, 1701797, 2018, Wiley Online Library
- [19] Han, Chao and Li, Zhen and Dou, Shixue, Recent progress in thermoelectric materials,
Chinese science bulletin, 59, 2073–2091, 2014, Springer

- [20] Hammou, M and Bendahma, F and Mana, M and Terkhi, S and Benderdouche, N and Aziz, Z and Bouhafis, B, Thermoelectric and Half-Metallic Behavior of the Novel Heusler Alloy RbCrC : Ab initio DFT Study,
Spin, 10, 04, 2050029, 2020, World Scientific
- [21] Zeier, Wolfgang G and Schmitt, Jennifer and Hautier, Geoffroy and Aydemir, Umut and Gibbs, Zachary M and Felser, Claudia and Snyder, G Jeffrey, Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry,
Nature Reviews Materials, 1, 6, 1–10, 2016, Nature Publishing Group
- [22] Yang, Jinfeng and Li, Jingyu and Zhang, Chi and Feng, Zhenzhen and Shi, Beibei and Zhai, Wenya and Yan, Yuli and Wang, Yuanxu, Excellent thermoelectric performance of bangsi driven by low lattice thermal conductivity : A promising thermoelectric material,
Journal of Alloys and Compounds, 827, 154342, 2020, Elsevier

Conclusion générale

L'étude dans cette thèse consiste en une investigation théorique des propriétés de matériaux double half heusler. Nous avons utilisé la méthode ab-initio des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour étudier les alliages double half Heusler. Les calculs sont effectués en utilisant le code Wien2k et en utilisant l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE pour les interactions électroniques, ainsi que l'approche TB-mBJ pour obtenir une meilleure précision dans le calcul des gaps énergétiques. Les résultats de notre recherche contribueront à l'avancement des connaissances sur ces alliages et à l'exploration de nouvelles applications technologiques.

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension fondamentale des alliages double demi-Heusler en tant que matériaux thermoélectriques, ainsi que d'explorer de nouvelles stratégies pour améliorer leurs performances. Ces recherches pourraient ouvrir des perspectives passionnantes pour les applications thermoélectriques efficaces et durables, contribuant ainsi à la transition vers une société plus économe en énergie et respectueuse de l'environnement.

Dans notre premier chapitre, nous avons entamé notre travail par une revue bibliographique afin de situer le contexte dans lequel s'inscrit notre thèse. Nous avons mis en évidence les nombreux avantages des alliages Heusler, qui offrent un large éventail d'avantages pour les technologies actuelles, notamment une conductivité électrique élevée, une conductivité thermique faible, des propriétés magnétiques intéressantes. Leur utilisation dans divers domaines tels que l'électronique, la thermoélectricité et le stockage de données magnétiques.

Dans le deuxième chapitre de notre thèse, nous avons exposé les différentes méthodes qui ont été utilisées tout au long de notre étude. Cela comprend les méthodes basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), ainsi que les diverses approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation. Nous avons également présenté la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui a été utilisée, ainsi qu'une brève description du code de

calcul Wien2k qui a été employé dans nos calculs.

Dans le troisième chapitre de notre thèse, nous avons consacré une attention particulière à l'étude approfondie des propriétés structurales, électroniques, optoélectroniques et thermoélectriques des alliages double half Heusler.

Commençons par les propriétés structurales, nous avons examiné la stabilité des composés étudiés dans leur phase non magnétique. Cette stabilité est un facteur crucial pour assurer la viabilité et l'utilisation pratique de ces matériaux. Pour les propriétés électroniques, nous nous sommes intéressés aux bandes d'énergie et aux densités d'états électroniques. Nous avons constaté que les alliages demi-Heusler étudiés se comportent comme des semi-conducteurs, avec des bandes interdites indirectes (approximation TB-mBJ) pour les composés $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Concernant les propriétés optoélectroniques nous avons trouver que ces composés ont une forte capacité à absorber la lumière dans la plage d'énergie étudiée et des caractéristiques de réflectivité élevées dans le domaine visible et UV.

Un aspect important de notre étude a été la caractérisation des propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler. Pour cela, nous avons utilisé le code de calcul BoltzTrap. Les résultats ont révélé des propriétés intéressantes, notamment une faible conductivité thermique accompagnée d'un coefficient de Seebeck élevé et d'une conductivité électrique élevée pour les alliages $Hf_2FeNiSb_2$, Nb_2Co_2GaSb et $ScNbCo_2Sb_2$. Ces caractéristiques sont cruciales pour les applications thermoélectriques, car elles permettent la conversion efficace de la chaleur en électricité. De plus, le facteur ZT , qui est un indicateur de l'efficacité thermoélectrique, a été évalué. Nous avons constaté que les alliages demi-Heusler $Hf_2FeNiSb_2$ et Nb_2Co_2GaSb ont un facteur ZT proche de l'unité à température ambiante (300 K), ce qui suggère qu'ils pourraient être utilisés dans des applications thermoélectriques à haute température. D'autre part, les alliages $Hf_2FeNiSb_2$ et $ScNbCo_2Sb_2$ ont présenté un facteur ZT élevé à basse température, les rendant appropriés pour des applications thermoélectriques à basse température.