

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي
معسكر

Faculté des Sciences Exactes
Département de Sciences de la Matière
Laboratoire de Physique Quantique et Modélisation Mathématique (LPQ3M)

THESE de DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux magnétiques

Intitulée :

**Contribution à l'étude des propriétés physiques de
quelques alliages d'Heusler via des méthodes de premiers
principes**

Présenté par : Abdelkebir Bilal

Le : 17 /07/2025

Devant le jury :

Président	Houaria RIANE	Prof.	UMS/ Mascara
Examineur	Fatima Zohra DAHOU	Prof.	UMS/ Mascara
Examineur	Hakim BAAZIZ	Prof.	Université de M'sila
Examineur	Mokhtar BOUDJELAL	MCA	UMS/ Mascara
Directeur de thèse	Rabah KHENATA	Prof.	UMS/ Mascara
Co-Encadreur	Zoulikha CHARIFI	Prof.	Université de M'sila

Année Universitaire : 2024-2025

Dédicace

Ce modeste travail est dédié à :

- *Ma maman Karima, qui m'a toujours entouré d'amour et d'affection, qui n'a jamais cessé de me soutenir et de tout faire pour ma réussite, et mon papa Rachid qui a fait de moi la personne que je suis aujourd'hui, que Dieu les protège et les garde.*
- *Ma fiancée pour son infinie patience, ses encouragements et sa confiance, ainsi que pour son soutien moral et ses conseils tout au long de mon travail.*
- *Mes soeurs : Asma et Weldane.*
- *Mon frère : Mohammed.*
- *Tous ceux qui ont contribué de quelque manière que ce soit à la réalisation de cette thèse.*

Abdelkebir Bilal

Remerciements

Avant tout, je rends grâce au Seigneur omnipotent pour m'avoir doté du courage, de la détermination et de la patience nécessaires pour accomplir ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse, le professeur Khenata Rabah, pour son aide, ses conseils et ses connaissances inestimables tout au long de ce processus. Ses orientations ont été cruciales pour déterminer le cours de mes études et m'encourager à m'aventurer en territoire inexploré.

J'adresse également mes chaleureux remerciements à ma co-directrice de thèse, Madame Charifi Zoulikha, professeure à l'Université de M'sila, pour son soutien indéfectible à mon travail, ses conseils avisés et son écoute attentive, qui ont tous contribué au succès de cette étude.

Je tiens vivement à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame RIANE Houaria Professeur à l'université de Mascara, d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements vont également à Madame DAHOU Fatima Zohra Professeur à l'université de Mascara, Monsieur Baaziz Hakim Professeur à l'Université de M'sila, à Monsieur BOUDJELAL Mokhtar Maître de conférence classe A (MCA) à l'université de Mascara, qui nous ont fait l'honneur d'être les examinateurs de ce travail.

Je voudrais également remercier le professeur Baaziz Hakim pour son soutien et ses encouragements tout au long de mon parcours de recherche, ainsi que pour son aide avec les ressources informatiques.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur Khenata Rabah, directeur du laboratoire LPQ3M de l'Université de Mascara, pour son accueil dans son laboratoire.

Sans oublier de remercier les membres du laboratoire de physique et chimie des matériaux pour leur soutien et leurs contributions à maintes reprises, en particulier la directrice du laboratoire, Pr. Charifi Zoulikha, Pr. Ghellab Torkia, Dr. Zikem Afifa et Dr. Ilyas Mili.

J'exprime ma profonde gratitude à ma fiancée et à mes parents, qui ont toujours été présents pour moi. Ma thèse n'aurait jamais pu être achevée sans eux.

Abstract

We investigate the family of materials with multiple uses known as half-Heusler alloys in our thesis. Our study aims to explore the structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$) half-Heusler alloys. To forecast these different properties, we did simulations by employing the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW), which is based on density functional theory (DFT) that has been carried out using WIEN2K code. Our computed structural parameters are in excellent accordance with the theoretical and experimental data, according to the structural properties calculated using the GGA and LDA approximations. We used a variety of approximations to analyze the electronic characteristics. We chose the EV-GGA approximation in particular because it produced the most precise band gap measurement. According to our findings, all of the half-Heusler alloys have semiconductor band structures. These compounds' energy gap values, which vary from 1.021 eV to 1.453 eV, indicate that they may find use in optoelectronics. Furthermore, the elastic constants, the bulk modulus B and the shear modulus G were calculated, indicating the mechanical stability of our alloys. Based on the semi-classical Boltzmann transport theory, the BoltzTrap code was used to calculate the transport coefficients, including electrical conductivity, electronic thermal conductivity, and Seebeck coefficient. In accordance with the Slacks equation, the lattice thermal conductivity is handled as an independent thermoelectric parameter. The Grüneisen parameter and Debye temperature are calculated using the Gibbs program.

These findings, which highlight the materials' effectiveness even at high temperatures, highlight their potential for application in thermoelectric devices.

Keywords: half Heusler alloys, FP-LAPW, EV-GGA approximation, semiconductor, elastic constants, transport coefficients, Slacks equation.

Résumé

Dans notre thèse, nous étudions la famille de matériaux à usages multiples appelés alliages half-Heusler. Notre étude vise à explorer les propriétés structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques des alliages half-Heusler de $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$). Afin de prévoir ces différentes propriétés, nous avons effectué des simulations en employant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), établie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et mise en œuvre à l'aide du code WIEN2K. Nos paramètres structuraux calculés sont en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales, selon les propriétés structurales calculées grâce à les approximations GGA et LDA. Nous avons utilisé diverses approximations pour analyser les caractéristiques électroniques. Nous avons choisi l'approximation EV-GGA en particulier, car elle a produit la mesure de bande interdite la plus précise. Selon nos résultats, tous les alliages half-Heusler présentent des structures de bande de semi-conducteurs. Les valeurs de la bande interdite de ces composés, qui varient de 1.021 eV à 1.453 eV, indiquent qu'ils pourraient être utilisés dans l'optoélectronique. De plus, les constantes élastiques, le module de compressibilité B et le module de cisaillement G ont été calculés, indiquant la stabilité mécanique de nos alliages. En nous établissant sur la théorie du transport de Boltzmann semi-classique, le code BoltzTrap a été utilisé pour calculer les coefficients de transport, notamment la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient de Seebeck. Conformément à l'équation de Slack, la conductivité thermique du réseau est traitée comme un paramètre thermoélectrique indépendant. Le paramètre de Grüneisen et la température de Debye sont calculés à l'aide du programme Gibbs.

Ces résultats, qui soulignent l'efficacité des matériaux même à haute température, mettent en évidence leur potentiel d'application dans les dispositifs thermoélectriques.

Mots-clés: alliages half-Heusler, FP-LAPW, L'approximation EV-GGA, semiconducteur, constantes élastiques, coefficients de transport, équation de Slack.

ملخص

في أطروحتنا، ندرس عائلة المواد متعددة الاستخدامات المعروفة باسم سبائك نصف Heusler. تهدف دراستنا إلى استكشاف الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، المرونية والحرارية الكهربائية لسبائك نصف Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$) وللتنبؤ بهذه الخصائص المختلفة، أجرينا عمليات محاكاة باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW)، والتي تستند إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تم تنفيذها باستخدام كود WIEN2K. تتوافق معلوماتنا الهيكلية المحسوبة بشكل ممتاز مع البيانات النظرية والتجريبية، وفقاً للخصائص الهيكلية المحسوبة باستخدام تقريبات LDA و GGA. استخدمنا مجموعة متنوعة من التقريبات لتحليل الخصائص الإلكترونية. اخترنا تقريب EV-GGA على وجه التحديد لأنه أنتج أدق قياس لفجوة النطاق. ووفقاً لنتائجنا، فإن جميع سبائك نصف هوسلر لها هيكل نطاق أشباه الموصلات. تشير قيم فجوة الطاقة لهذه المركبات، والتي تتراوح بين 1.021 إلكترون فولت و 1.453 إلكترون فولت، إلى إمكانية استخدامها في الإلكترونيات الضوئية. علاوة على ذلك، حُسبت ثوابت المرونة، ومعامل الحجم B ، ومعامل القص G ، مما يدل على الاستقرار الميكانيكي لسبائكنا. واستناداً إلى نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية لنقل الطاقة، استُخدمت شفرة BoltzTrap لحساب معاملات النقل، بما في ذلك الموصلية الكهربائية، والموصلية الحرارية الإلكترونية، ومعامل سيببيك. ووفقاً لمعادلة Slack، تُعامل الموصلية الحرارية للشبكة كمعامل حراري كهربائي مستقل. ويُحسب معامل Grüneisen ودرجة حرارة Debye باستخدام برنامج Gibbs.

وتسلط هذه النتائج، التي تسلط الضوء على كفاءة المواد حتى في درجات الحرارة المرتفعة، الضوء على إمكاناتها للتطبيق في الأجهزة الحرارية الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: نصف سبائك Heusler، FP-LAPW، تقريب EV-GGA، أشباه الموصلات، الثوابت المرنة، معاملات النقل، معادلة Slack.

Sommaire

Introduction générale	1
Référence :	4

Chapitre I : Théorie des Alliages Heusler

I. 1. Introduction	6
I. 2. Les types d'alliages de Heusler.....	9
I. 2.1. Full Heusler régulier et inversé	9
I. 2.2. Half Heusler.....	11
I. 2.2.1. Composés Half Heusler semi-conducteurs.....	13
I. 2.3. Heusler Quaternaire	15
I. 2.4. Half Heusler Double	16
I. 3. Les alliages de Heusler thermoélectriques	17
I. 4. Les bases des alliages d'Heusler magnétiques	20
I. 5. Le rôle du s-p dans les alliages half Heusler	22
I. 6. L'attitude de Slater-Pauling	23
I. 7. Demi-métallicité.....	24
I. 8. La méthode de fabrication des alliages Heusler	25
I. 9. Application des alliages Heusler	26
Référence	29

Chapitre II : La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction.....	39
II.2. Équation de Schrödinger à plusieurs corps.....	40

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer	42
II.4. Approximation de Hartree.....	42
II.5. Approximation de Hartree-Fock.....	44
II.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	46
II.6.1. La Densité électronique:	46
II.6.2. La théorie de Thomas-Fermi.....	47
II.6.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	47
II.6.4. Les équations de kohn-Sham.....	50
II.6.5. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham	53
II.7. Différents types de fonctionnelles.....	54
II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA):	55
II.7.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA):	56
II.7.3. L'approximation EV-GGA (Engel et Vosko) :	57
II.7.4. L'approximation du potentiel modifié mBJ :	57
Référence	60

Chapitre III : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW)

III.1. Introduction	64
III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	64
III.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)	66
III.4. La méthode FP-LAPW	68
III.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l	69
III.5.1. Le concept de la méthode LAPW+LO	70

III.5.2. Le concept de la méthode APW+LO.....	70
III.5.3. Le concept de la méthode FP-APW+LO	72
III.6. Les fenêtres d'énergies multiples	72
III.7. Le code WIEN2k	73
III.7.1. Initialisation des calculs.....	73
III.7.2. Le calcul SCF	74
III.7.3. Supercellule	75
Référence	77

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Introduction	79
IV.2. Détails des calculs	80
IV.3. Propriétés structurales.....	82
IV.3.1. Stabilité de la structure cristalline.....	82
IV.3.2. Les distances interatomiques	95
IV.4. Propriétés électroniques.....	97
IV.4.1. Structures de bandes d'énergie.....	97
IV.4.2. La densité d'états électroniques.....	109
IV.5. Propriétés mécaniques	120
IV.5.1. Critères de stabilité mécanique des cristaux	120
IV.5.2. Module de compressibilité.....	125
IV.5.3. Module de cisaillement :	126
IV.5.4. Module de Young :	127
IV.5.5. Coefficient de Poisson :	127

IV.5.6. La dureté :.....	128
IV.5.7. L'anisotropie élastique :	130
IV.5.8. Température de Debye et vitesses de propagation des ondes élastiques :	131
IV.6. Propriétés thermoélectriques	134
IV.6.1. Introduction.....	134
IV.6.2. Conductivité thermique du réseau	134
IV.6.3. Propriétés de transport.....	139
IV.6.3.1. Coefficient de Seebeck.....	139
IV.6.3.2. Conductivité thermique électronique	141
IV.6.3.3. Conductivité électrique	142
IV.6.3.4. Facteur de mérite.....	144
Référence	146
Conclusion générale	150

Liste des figures

Figure.I.1 : Les éléments de la structure half-Heusler sont présentés dans le tableau périodique en utilisant un schéma couleur dans lequel X désigne les violets, Y désigne le rouge et Z est le vert.....	8
Figure.I.2 : Schéma représentant la structure des composés full Heusler (X_2YZ) (a) cubique régulier, (b) cubique inversé, (c) tétragonale régulier et (d) tétragonale inversé.	10
Figure.I.3 : La structure cristalline du composé half Heusler XYZ.	12
Figure.I.4 : Structure cristalline des trois arrangements des alliages half Heusler $CoHfX$ ($X = Si, Ge$) [77].	12
Figure I.5. Structures de bandes d'énergie et densité d'état calculées des composés (a) $NiTiSn$ et (b) $CoTiSb$. Les lignes rouges en pointillées et les ligne noirs en continu correspondent aux calculs avec et sans couplage spin-orbite, respectivement. Le niveau de Fermi est à 0 eV [100].....	14
Figure I.6. Schéma représentant la structure du composé Heusler quaternaire ($XX'YZ$).	15
Figure I.7. Structures cristallines des alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$ dans les trois arrangements possibles.	16
Figure I.8. La structure half Heusler double $X_2YY'Z_2$	17
Figure I.9. Illustration d'un module thermoélectrique (TE).....	20
Figure I.10. (a) Structure cristalline de zinc-blende : sphères rouges — As, sphères vertes — Ga ; (b) structure half Heusler : sphères rouges — Mg (Ni), sphères vertes — As (Sn), sphères bleues — Li (Zr) ; (c) schéma de la densité d'états (DOS) de $ZrNiSn$: vert — états sp^3 de liaison et d'anti-liaison, rouge — états d^{10} non liés.	22
Figure I.11. Illustration schématique de la densité d'états d'un semi-métal.	25
Figure I.12. Illustration du principe d'opération d'un Spark Plasma Sintering [135].	26
Figure I.13. Aperçu des différents aspects des alliages de Heusler [104].	28

Figure II.1 : Diagramme décrivant le processus itératif (SCF) pour résoudre les équations de Kohn-Sham.	54
Figure. III.1 : Distribution de la cellule unitaire, d'une région interstitielle et de régions sphériques : les sphères Muffin-Tin α et β des rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement.	65
Figure III.2 : Diagramme représentant une fenêtre d'énergie multiple	73
Figure III.3 : Diagramme de flux du code WIEN2k.....	76
Figure.IV.1: Structure cristalline de l'alliage ZrCoSb dans (a) l'arrangement 1, (b) l'arrangement 2 et (c) l'arrangement 3.	83
Figure.IV.2 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZrCoSb et ZrIrSb dans les arrangements 1, 2 et 3.	84
Figure.IV.3 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZrCoSb et ZrIrSb dans les phases de spin polarisé (la phase ferromagnétique) et sans spin polarisé (la phase non magnétique).	85
Figure.IV.4 : La variation de l'énergie en fonction du volume de $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ dans les cas de dopage par Ir dans ZrCoSb et de dopage par Co dans ZrIrSb.	86
Figure.IV.5 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les états dopés à l'Ir à huit positions différentes de Co.....	87
Figure.IV.6 : structures cristallines des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$	90
Figure IV.7 : La structure de bande de composé HH ZrCoSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	100
Figure IV.8 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	101
Figure IV.9 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	102

Figure IV.10 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	103
Figure IV.11 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	104
Figure IV.12 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	105
Figure IV.13 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	106
Figure IV.14 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	107
Figure IV.15 : La structure de bande de composé HH ZrIrSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	108
Figure IV.16 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH ZrCoSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	111
Figure IV.17 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	112
Figure IV.18 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	113
Figure IV.19 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	114
Figure IV.20 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	115
Figure IV.21 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	116

Figure IV.22 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.....	117
Figure IV.23 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.....	118
Figure IV.24 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH ZrIrSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.	119
Figure IV.25 : Variation des constantes élastiques C_{12} en fonction de la concentration de l'iridium pour $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$	124
Figure IV.26 : Variation des constantes élastiques C_{13} en fonction de la concentration de l'iridium pour $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$	124
Figure IV.27: Variations de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA. ..	137
Figure IV.28: Le coefficient de Seebeck (S) calculé en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.	140
Figure. IV.29: La conductivité thermique électronique par temps de relaxation (k_e / τ) en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.	142
Figure. IV.30: La conductivité électrique par temps de relaxation (σ / τ) en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.	143
Figure. IV.31: Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.	144

Liste des tableaux

Tableau.I.1 : Différentes occupations des sites non équivalents de type C1 _b	12
Tableau.IV.1 : Différentes combinaisons atomiques dans la structure half-Heusler ZrXSb (X = Co et Ir).....	83
Tableau.IV.2 : Positions atomiques des alliages HH ZrCo _{1-x} Ir _x Sb avec les approximations GGA et LDA.....	90
Tableau.IV.3: Paramètre de réseau calculé $a(A^\circ)$, module de compressibilité $B(GPa)$, énergie minimale $E_{\min}(Ry)$ et volume $(Bohr)^3$ pour les composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb ainsi que des résultats théoriques et expérimentaux supplémentaires.....	94
Tableau.IV.4: La distance interatomique entre les voisins proches des composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb	96
Tableau.IV.5 : Le gap énergétique E_g des composés HH ZrCo _{1-x} Ir _x Sb avec GGA, LDA, mBJ-GGA et EV-GGA.....	99
Tableau.IV.6 : Les constantes élastiques en GPa pour les composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb calculées en utilisant l'approximation GGA.	122
Tableau.IV.7 : Les modules d'élasticité en GPa B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , ν_V , ν_R , ν_H et H pour les composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb calculés en utilisant l'approximation GGA.....	129
Tableau.IV.8 : Les facteurs anisotropes de cisaillement calculés (A , A_1 , A_2 et A_3) pour les composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb	131
Tableau.IV.9 : vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne (V_t, V_l, V_m en m/s), température de Debye (θ_D en K) pour les composés ZrCo _{1-x} Ir _x Sb utilisant l'approximation GGA.....	133

Tableau.IV.10 : Température de Debye θ_D , volume δ , paramètre de Grüneisen moyen γ et conductivité thermique du réseau k_L à 300 K, 600 K et 900 K pour les composés.
 138

Tableau.IV.11: Les valeurs estimées de S, k_{total} et ZT des composés $ZrCo_{1-x}Ir_xSb$ à des températures de 300 K, 600 K et 900 K en utilisant l'approximations mBJ-GGA.... 145

Introduction générale

Introduction générale :

Actuellement, le monde dépend encore fortement des hydrocarbures comme principale source d'énergie. Les combustibles fossiles représentaient 85 % de la consommation globale d'énergie primaire en 2018 [4], tandis que les énergies renouvelables n'en représentent que 5 %. En réalité, la moitié de l'énergie disponible dans le gaz et presque deux tiers de celle provenant du nucléaire et du charbon, utilisés pour la production d'électricité, se perdent sous forme de chaleur [5]. Réduire la consommation de combustibles fossiles devient donc la préoccupation principale des politiques énergétiques. C'est pourquoi les enjeux énergétiques de la planète ont suscité un nouvel intérêt pour la thermoélectricité dans le cadre du développement des énergies renouvelables. En effet, la thermoélectricité pourrait permettre de recycler la chaleur résiduelle de nombreux systèmes. Par exemple, le recyclage de la chaleur accumulée dans les tuyaux d'échappement des voitures ou des cheminées industrielles pourrait permettre de produire une électricité propre et peu coûteuse. Dans le cas des véhicules à moteur, il suffirait simplement de doubler l'efficacité des modules thermoélectriques pour produire suffisamment d'énergie afin de remplacer l'alternateur, augmentant ainsi la durée de vie du véhicule. Par conséquent, la conversion thermoélectrique est l'un des piliers de notre époque ; elle nécessite l'utilisation de matériaux spécifiques possédant de bonnes propriétés thermoélectriques.

Grâce à l'utilisation de méthodes dites "ab-initio" basées sur les premiers principes [1,2], les physiciens peuvent prédire de nouveaux matériaux ou alliages avec des propriétés spécifiques. Ces méthodes de simulation numérique sont des moyens d'accéder à la compréhension des systèmes physiques. L'avantage de ces méthodes réside dans le fait qu'elles ne nécessitent aucune connaissance expérimentale pour effectuer de tels calculs et que la plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues, qui s'adaptent à la vitesse et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul constituent un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux. Elles sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont l'idée principale est de montrer que l'énergie totale d'un système de N électrons interagissant, soumis à un potentiel externe, peut être écrite comme une fonctionnelle de la densité [3]. La densité de l'état fondamental peut être obtenue en

minimisant l'énergie pour tout potentiel externe. La DFT est généralement utilisée pour calculer la structure électronique de systèmes complexes contenant plusieurs atomes, tels que des molécules ou des solides. Elle est basée sur la densité électronique plutôt que sur la fonction d'onde.

On connaît les alliages d'Heusler depuis plus d'un siècle. On les appelle ainsi en l'honneur de Friedrich Heusler, un ingénieur minier et chimiste allemand, qui a fait la découverte, en 1903, que l'alliage Cu-Mn-Al possédait des propriétés ferromagnétiques, malgré le fait qu'il soit composé d'éléments non ferromagnétiques. Actuellement, on distingue deux types de matériaux connus sous le nom d'alliages d'Heusler : les alliages semi-Heusler ou Half-Heusler (HH) qui ont une formule générale XYZ et les alliages Heusler complets ou Full-Heusler (FH) qui se caractérisent par la formule X_2YZ . Les composants X et Y appartiennent au groupe des métaux de transition, alors que l'élément Z fait partie du groupe III-V.

Les alliages de Heusler ont été largement appliqués dans les dispositifs électroniques à spin, y compris la magnétorésistance (GMR) [6], la mémoire à accès aléatoire magnétorésistive (MRAM) [7] et les capteurs magnétiques [8]. Les alliages de Heusler (HA) sont de plus en plus reconnus pour leur large éventail de propriétés fonctionnelles dans plusieurs domaines tels que l'électronique, la spintronique, le magnétisme et la thermoélectricité. Ces alliages présentent diverses caractéristiques intrigantes, notamment un comportement semi-conducteur [9], une demi-métalléité, un ferromagnétisme [10], des caractéristiques de semi-conducteur sans écart de spin [11], un effet mémoire de forme [12] et une supraconductivité [13].

En 2019, D. M. Hoat a démontré que TaRhSn (Pb) possède un pouvoir thermoélectrique supérieur à celui de TaRuSb (Bi) en raison de la densité plus importante de leurs états électroniques à proximité du niveau de Fermi [14]. Yang et al. [15] ont estimé les concentrations de dopage idéales pour chacun des composés ternaires half-Heusler en calculant les propriétés de transport électronique de nombreux composés ternaires half-Heusler semi-conducteurs, tels que ZrCoSb et TiCoSb, à l'aide de calculs *ab initio* et de l'équation de Boltzmann. De plus, l'étude a été menée par Chauhan, Nagendra S. et al. [16]. Ils ont constaté que les alliages ZrCoSb sont des candidats intéressants pour les applications de génération d'énergie à température

moyenne en raison de leur ZT amélioré grâce à la substitution par Hf, ce qui a été réalisé expérimentalement pour obtenir une très faible conductivité thermique.

L'objectif principal de cette thèse est d'atteindre une compréhension approfondie des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques du composé half Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$.

Cette thèse sera organisée en quatre chapitres principaux comme suit :

- ❖ Le premier chapitre offre un aperçu complet des alliages de Heusler et leurs principales applications, en particulier dans le domaine de la thermoélectricité.
- ❖ Dans le deuxième chapitre, on explore la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), en introduisant les équations de Kohn-Sham et en discutant de deux approximations largement reconnues pour le potentiel d'échange-corrélation : l'approximation de densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).
- ❖ Dans le troisième chapitre, nous examinerons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) et nous conclurons par la présentation du code Wien2k.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus pour les alliages half Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$.

Enfin, cette étude se termine par une conclusion générale qui regroupe les principales conclusions et fondements.

Référence :

- [1] Marques, Miguel AL, et al. "A primer in density functional theory." *Lecture Notes in Physics* 620 (2003): 144-184.
- [2] K.Burke and friends, The ABC of FT,<http://dft.ucl.ac.uk/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>
- [3] P. Chaquin (LCT-UPMC) *Pratique de la Chimie Théorique*.
- [4] T Kober, H-W Schiffer, M Densing, and E Panos, *Energy Strategy Reviews* 31, 100523 (2020).
- [5] G Cornelis van Kooten and Fatemeh Mokhtarzadeh, *Journal of environmental management* 232, 66 (2019).
- [6] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong and R. Meservey, Large Magnetoresistance at Room Temperature in Ferromagnetic Thin Film Tunnel Junctions, *Phys. Rev. Lett.*, 74(16), 3273. Merit (1995).
- [7] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach and W. Zinn, Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 39, 4828 (1989).
- [8] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, D. M. Treger, et al., Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, *Science*, 294, 1488 (2001).
- [9] Felser C, Fecher G H and Balke B Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 668–99 (2007).
- [10] Jung D, Koo H-J and Whangbo M-H Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 527 113–9 (2000).
- [11] Özdoğan K, Şaşıoğlu E and Galanakis I Slater-Pauling behavior in LiMgPdSn-type multifunctional quaternary Heusler materials: Half-metallicity, spin-gapless and magnetic semiconductors *J. Appl. Phys.* 113 193903 (2013).
- [12] Sutou Y, Imano Y, Koeda N, Omori T, Kainuma R, Ishida K and Oikawa K Magnetic and martensitic transformations of NiMnX(X=In,Sn,Sb) ferromagnetic shape memory alloys *Appl. Phys. Lett.* 85 4358–4360 (2004).

- [13] Klimczuk T, Wang C H, Gofryk K, Ronning F, Winterlik J, Fecher G H, Griveau J-C, Colineau E, Felser C, Thompson J D, Safarik D J and Cava R J Superconductivity in the Heusler family of intermetallics Phys. Rev. B 85 174505 (2012).
- [14] Hoat, D. M. "Electronic structure and thermoelectric properties of Ta-based half-Heusler compounds with 18 valence electrons." Computational Materials Science 159 (2019): 470-477.
- [15] Yang, Jiong, et al. "Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties." Advanced Functional Materials 18.19 (2008): 2880-2888..
- [16] Chauhan, Nagendra S., et al. "Enhanced thermoelectric performance in p-type ZrCoSb based half-Heusler alloys employing nanostructuring and compositional modulation." Journal of Materiomics 5.1 (2019): 94-102.

Chapitre I

Théorie des Alliages Heusler

I. 1. Introduction

L'histoire des composés de Heusler remonte à 1903, lorsque l'ingénieur minier allemand "Friedrich Heusler" a découvert une nouvelle classe de composés interstellaires Cu_2MnX ($\text{X} : \text{Al}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Bi}$) connus sous le nom d'alliages de Heusler, qui présentent des propriétés ferromagnétiques, bien qu'aucun de ses composants individuels n'ait des propriétés magnétiques à lui seul [1,2]. Par la suite, le phénomène du ferromagnétisme a été découvert dans d'autres composés fabriqués à partir de manganèse (Mn) et de cuivre (Cu) ainsi que d'éléments tels que l'antimoine (Sb) et l'étain (Sn). Depuis leur découverte, plus de deux milles composés ont été identifiés. Bradley et Rodgers [3], ainsi qu'Otto Heusler (le fils de Heusler) [4], ont déterminé que Cu_2MnAl cristallise dans une structure FCC (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, 225) en 1934.

De plus, le fils de Heusler a découvert qu'il existe une possibilité d'un autre type d'arrangement cristallin, connu aujourd'hui sous le nom de composé Heusler inversé ou inversé, qui a le groupe d'espace T_2^d avec 216 classifications [4]. Peu de temps après la découverte de Heusler (1951-1952), Nowotny et Juza ont présenté des résultats sur un ensemble distinct de matériaux, à savoir LiMgAs (Nowotny) et CuMgAs (Juza). Ces matériaux ont, depuis, été communément appelés les phases Nowotny-Juza. Les phases Nowotny-Juza et les composés Heusler ont été reliés par L. Castelliz, qui a synthétisé NiMnSb [5,6], reconnu actuellement comme un composé demi-Heusler (Half-Heusler).

Le composé demi-Heusler le plus connu est le NiMnSb [7]. En 1983, De Groot et ses collaborateurs [8] ont montré, à l'aide de calculs de structure électronique de premiers principes, que ce composé est en réalité semi-métallique, conduisant à une polarisation de spin de 100 % à E_F . De plus, Larson et al. ont montré que la structure $C1_b$ du NiMnSb est la plus stable par rapport à un échange des atomes [9]. Orgassa et al. ont montré qu'un faible pourcentage de désordre induit des états dans le gap, mais ne détruit pas la semi-métallicité [10]. Il s'est avéré que les surfaces et les interfaces avec des semi-conducteurs ne sont pas semi-métalliques [11-17], mais Wijs et De Groot ainsi que Debernardi et al. ont proposé qu'à certaines interfaces, il est possible de restaurer le caractère semi-métallique du NiMnSb [18, 19]. Enfin, Kübler a calculé la température de Curie du NiMnSb [20], qui était en excellent accord avec la valeur expérimentale de

770 K [21]. Le dopage dans des composés semi-Heusler similaires peut être utilisé pour ajuster leurs propriétés magnétiques [22, 23]. L'intérêt pour les structures half-Heusler en tant que candidats pour de futurs matériaux thermoélectriques s'est porté sur leur température de fonctionnement optimale, d'environ 700 K. Il s'agit généralement du niveau de température des sources de chaleur dans les systèmes aérospatiaux. Certains composés half-Heusler présentent des caractéristiques thermoélectriques satisfaisantes.

Les composés Heusler complets (Full-Heusler) ont été les premiers à être synthétisés [24-26]. Dans un article pionnier, Kübler et al. ont étudié les mécanismes stabilisant le ferromagnétisme ou l'antiferromagnétisme dans ces composés [27]. Des groupes de recherche japonais ont été les premiers à prédire l'existence de demi-métallicité dans le cas des composés Full-Heusler en utilisant des calculs de structure électronique ab-initio : Ishida et ses collaborateurs ont étudié les composés Co_2MnZ , où Z signifie Si et Ge [28-30], et Fujii et ses collaborateurs ont étudié les composés Fe_2MnZ [31]. Cependant, Brown et al. [32] utilisant des mesures de diffraction des neutrons polarisés ont montré qu'il existe une densité d'états (DOS) de spin descendant très faible au niveau de Fermi au lieu d'un écart absolu, ce qui est en accord avec les calculs ab-initio de Kübler et al. pour les composés Co_2MnAl et Co_2MnSn [27]. Les composés Full-Heusler sont devenus très populaires pour des applications potentielles et plusieurs groupes ont réussi à faire croître des films minces de Co_2MnGe et Co_2MnSi [33-41]. Geiersbach et ses collaborateurs ont fabriqué des films minces (110) de Co_2MnSi , Co_2MnGe et Co_2MnSn en utilisant une graine métallique sur un substrat MgO (001) [42, 43] et ont également étudié les propriétés de transport des multicouches de ces composés avec des métaux normaux [44]. Mais, comme l'ont montré Picozzi et al. ainsi que Galanakis et al, les interfaces de telles structures ne sont pas demi-métalliques [45-49]. Bien que la structure cubique et le ferromagnétisme dans ces composés soient particulièrement stables [50-52], il a été montré que les défauts et les lacunes peuvent entraîner une perte du caractère demi-métallique [53-57], bien qu'un petit degré de désordre puisse conduire à un ferrimagnétisme demi-métallique au lieu du ferromagnétisme [58, 59]. Enfin, Kämmerer et ses collaborateurs ont réussi à construire des jonctions de tunnel magnétiques basées sur Co_2MnSi [60, 61]. Des expériences

similaires ont été menées par Inomata et ses collaborateurs utilisant $\text{Co}_2\text{Cr}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{Al}$ comme électrode magnétique [62, 63].

Les composés Heusler présentent différentes structures, telles que les Half Heusler XYZ, Full Heusler X_2YZ , Heusler inversé XY_2Z , Heusler Quaternaire $XX'YZ$, Double Half Heusler $X'X''Y_2Z_2$, Triple Half Heusler $X'X''_2Y_3Z_3$, Quadruple Half Heusler $X'X''_3Y_4Z_4$. Les gammes d'application de ces composés sont extrêmement variées. On peut mentionner la supraconductivité [64, 65], les isolants topologiques [66, 67], les caractéristiques magnétiques [68] telles que la magnéto-optique, magnétocalorique et magnétoélectrique, ainsi que la thermoélectricité [69]. Les différentes compositions possibles des Half-Heusler sont illustrées dans le tableau périodique des éléments sur la figure I.1. On peut déduire les caractéristiques de certains Half-Heusler en se basant sur leur nombre d'électrons de valence [70].

[illegible]

Figure.I.1 : Les éléments de la structure half-Heusler sont présentés dans le tableau périodique en utilisant un schéma couleur dans lequel X désigne les violets, Y désigne le rouge et Z est le vert [71].

I. 2. Les types d'alliages de Heusler

I. 2.1. Full Heusler régulier et inversé

Les composés full Heusler X_2YZ peuvent être classés en quatre types de structures : la structure cubique régulière, la structure tétragonale régulière, la structure cubique inversée et la structure tétragonale inversée. En général, les atomes X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe principal. La figure.I.2 montre les cellules conventionnelles des quatre types de structures. La structure cubique régulière a un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), dans lequel les atomes X se trouvent à la position de Wyckoff 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et les atomes Y et Z occupent respectivement les positions 4a (0, 0, 0) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), voir figure.I.2 a. La structure cubique inversée peut être obtenue en échangeant les positions entre quatre atomes X et quatre atomes Y, ce qui conduit à un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216), voir figure.I.2 b. Dans cette structure, les atomes X ont deux environnements atomiques non équivalents et occupent respectivement les positions de Wyckoff 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z se trouvent respectivement aux positions 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) et 4b ($1/2, 1/2, 1/2$).

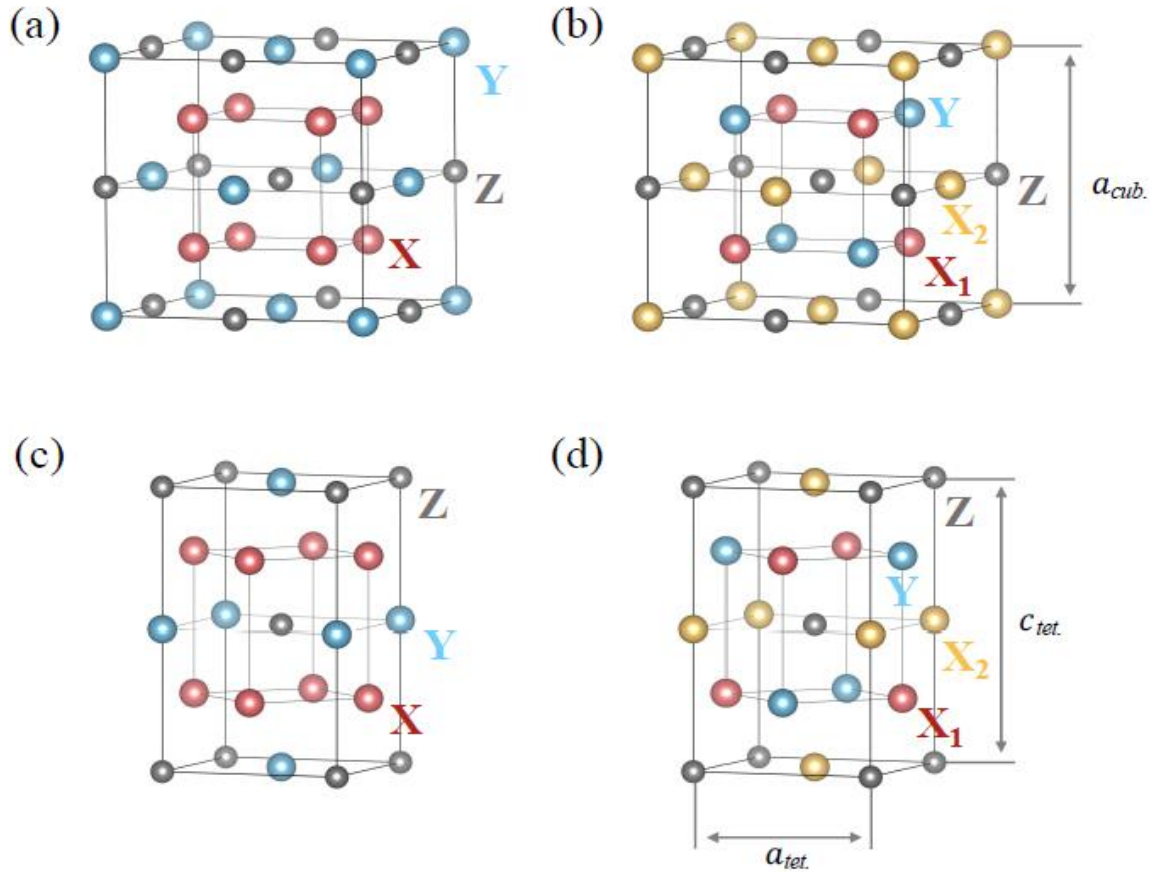


Figure.I.2 : Schéma représentant la structure des composés full Heusler (X₂YZ) (a) cubique régulier, (b) cubique inversé, (c) tétragonale régulier et (d) tétragonale inversé [72].

Les structures Heusler tétragonales régulières et inversées peuvent être dérivées des structures cubiques régulières et inversées, respectivement, en étirant ou en comprimant les structures cubiques le long de l'axe z [73], abaissant ainsi la symétrie cristalline. La structure tétragonale régulière a un groupe d'espace $I4/mmm$ (n° 139), dans lequel les atomes X occupent les positions de Wyckoff 4d (0, 1/2, 1/4), et les atomes Y et Z occupent respectivement les positions 2b (0, 0, 1/2) et 2a (0, 0, 0), comme montré dans la figure.I.2 c. La structure tétragonale inversée a un groupe d'espace $I\bar{4}m2$ (n° 119), dans lequel les deux atomes X non équivalents occupent respectivement les positions de Wyckoff 2b (0, 0, 1/2) et 2c (0, 1/2, 1/4), et les atomes Y et Z occupent respectivement les positions 2d (0, 1/2, 3/4) et 2a (0, 0, 0), voir Figure.I.2 d. Notez que la maille tétragonale peut également être vue comme une demi-maille intérieure de la

structure cubique modifiée après une rotation de 45° autour de l'axe z, plus l'étirement (ou la compression) le long de l'axe z pour rendre $c:a \neq \sqrt{2}:1$, voir figure.I.2. Par conséquent, le nombre d'atomes dans les mailles tétraogonales est la moitié de celui des mailles cubiques.

I. 2.2. Half Heusler

Les composés Half-Heusler (HH) ayant la formule générale XYZ (X, Y : métaux de transition, Z : éléments du groupe principal) ont une structure cubique de type MgAgAs ($F\bar{4}3m$, groupe d'espace n° 216, $C1_b$). Comme montré dans la figure.I.3, X, Y et Z occupent les positions de Wyckoff : X se trouve en 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), Y en 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et Z en 4a ($0, 0, 0$), laissant la position 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) vacante. Les atomes aux positions 4a et 4b forment un sous-réseau ionique de type NaCl, tandis que les atomes aux positions 4a et 4c forment une structure de type covalent ZnS.

Les caractéristiques de ces alliages de half Heusler sont significativement influencées par la concentration d'électrons de valence (VEC) ou le nombre d'électrons de valence (N_v) dans la cellule primitive. Cela détermine la structure de bande et affecte par la suite les propriétés physiques des composés [74,75]. Par exemple, des alliages avec $N_v=21,22$ ont été proposés comme matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques semi-métalliques telles que NiMnSb [76]. Un comportement supraconducteur est induit lorsque $N_v=27$. Plus précisément, les composés avec $N_v=18$ affichent des caractéristiques d'une structure à coquille fermée, les rendant soit des semi-métaux, soit des semi-conducteurs [74]. Selon des investigations empiriques et des calculs de structure de bande, un nombre considérable de systèmes Heusler à 18 VEC, composés de métaux de transition légers tels que CoTiSb ou NiTiSn, démontrent des propriétés semi-conductrices avec des bandes interdites étroites dans la densité d'états (DOS) à l'énergie de Fermi (E_F) [74]. Cette classe d'alliages a montré de bonnes propriétés thermoélectriques [77]. Des recherches antérieures sur la structure électronique [78] des composés Heusler avec des bandes interdites étroites ont démontré que les états de bande observés près de E_F ont un impact significatif sur les propriétés de transport de ces alliages.

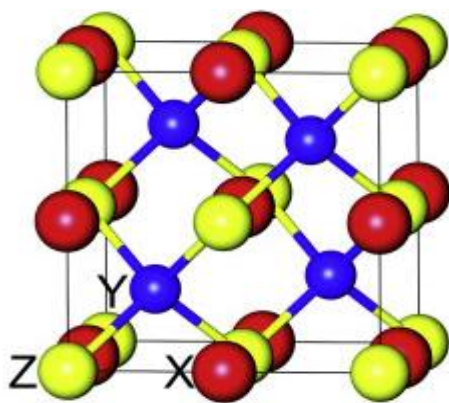


Figure.I.3 : La structure cristalline du composé half Heusler XYZ [79].

Trois arrangements atomiques distincts sont observés dans cette structure particulière, comme l'illustre le tableau ci-dessous :

Tableau.I.1 : Différentes occupations des sites non équivalents de type $C1_b$.

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

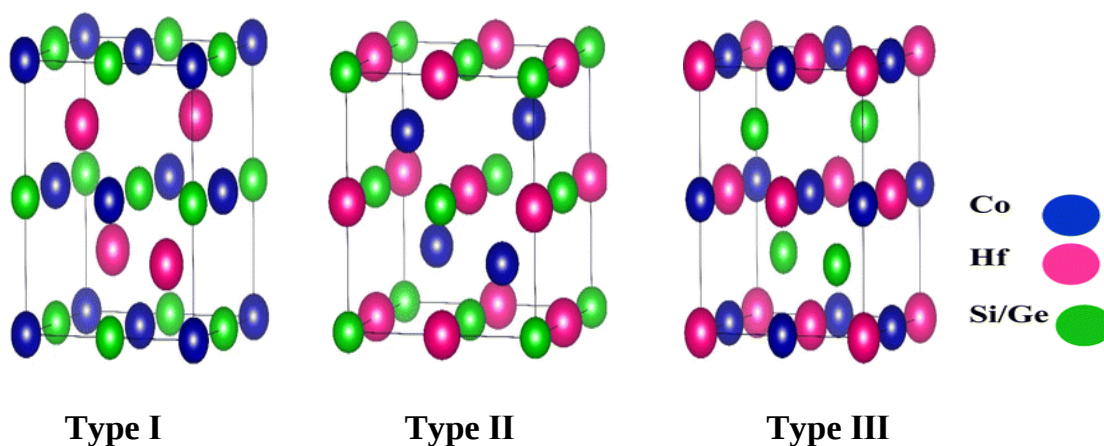


Figure.I.4 : Structure cristalline des trois arrangements des alliages half Heusler $CoHfX$ ($X = Si, Ge$) [80].

I. 2.2.1. Composés Half Heusler semi-conducteurs

Les Half Heuslers avec 8 ou 18 électrons de valence par unité de formule présentent fréquemment des gaps de bande. Dans ces composés, la bande interdite provient des couches électroniques s, p et d remplies (uniquement dans le cas des 18 électrons). Les bandes interdites prévus varient en largeur de 0 à 4 eV [81] et ont été suggérés comme provenant d'une liaison de type covalent formée entre les sous-réseaux élémentaires X et Z [82] et d'une liaison plus ionique avec le sous-réseau Y. Par exemple, pour CoTiSb, Co et Sb formeraient une structure de type zinc-blende $[\text{CoSb}]^{-4}$ remplie d'un sous-réseau Ti^{+4} [83]. Ici, le sous-réseau $[\text{CoSb}]^{-4}$ est isélectronique et isostructural avec le GaSb en zinc blende.

La plupart des études à ce jour se sont concentrées sur les propriétés thermoélectriques, où une faible résistivité électrique et une faible conductivité thermique simultanées sont souhaitables. À cette fin, les effets des substitutions isovalentes et aliovalentes par alliage ont été étudiés pour tenter de maximiser ces propriétés thermoélectriques [84, 85-90]. Ainsi, les défauts qui peuvent améliorer les performances thermoélectriques pourraient nuire à d'autres applications de semi-conducteurs. Des études antérieures sur les semi-conducteurs à base de half Heusler ont trouvé une dépendance relativement faible de la résistivité par rapport à la température, des densités de porteurs élevées (typiquement $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) et de faibles mobilités de porteurs ($< 100 \text{ cm}^2/\text{V s}$) [86, 90-94]. Ces mauvaises propriétés de transport de charge ont été en grande partie attribuées à des défauts et à des écarts par rapport à la stoechiométrie prévue [95-97].

Parmi les composés Half Heusler semi-conducteurs, CoTiSb et NiTiSn, ainsi que les alliages associés, ont reçu le plus d'attention dans la littérature en raison de leurs propriétés thermoélectriques prometteuses. En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), il a été prédit que CoTiSb possède une bande interdite d'environ 0.9-1.0 eV avec une constante de réseau de 5.88 Å [98, 99], tandis que NiTiSn a une bande interdite réduite de 0.4-0.5 eV avec une constante de réseau légèrement plus grande de 5.92 Å [95, 100]. Les structures de bande d'énergie calculées ainsi que la densité des états (DOS) pour NiTiSn et CoTiSb

sont montrées dans la figure I.5. Les deux composés présentent une bande interdite indirecte du point L au point X avec des bandes de conduction larges et des bandes de valence à dispersion relativement faible. En pratique, cependant, les bandes interdites mesurées des composés Half Heusler semi-conducteurs à l'aide des techniques électriques et thermoélectriques sont beaucoup plus petites que celles prédites par la DFT, avec des estimations aussi faibles que 0.1 eV d'après des mesures électriques et optiques [83]. Une bande interdite de > 0.13 eV a été estimée à partir d'un comportement thermiquement activé dans des films minces de CoTiSb préparés par MBE [101]. Une spectroscopie photoémission résolue en angle récent (ARPES), en conjonction avec une microscopie à effet tunnel (STM), suggère qu'une véritable bande interdite de > 0.6 eV pourrait être présente [102]. Dans chacune de ces expériences, la bande interdite déduite est sensible à la préparation de l'échantillon et à la technique de mesure, indiquant la nécessité d'études supplémentaires sur la véritable bande interdite de ces composés.

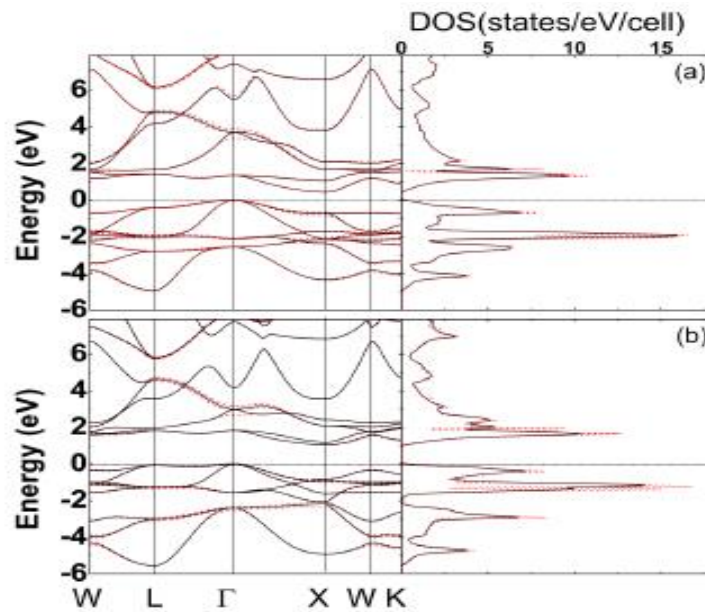


Figure I.5. Structures de bandes d'énergie et densité d'état calculées des composés (a) NiTiSn et (b) CoTiSb. Les lignes rouges en pointillées et les lignes noirs en continu correspondent aux calculs avec et sans couplage spin-orbite, respectivement. Le niveau de Fermi est à 0 eV [103].

I. 2.3. Heusler Quaternaire

Un autre type d'alliage Heusler est connu sous le nom d'alliage Heusler quaternaire, consistant en quatre atomes avec des propriétés chimiques différentes. La formule générale de ces composés est $XX'YZ$, où X et X' occupent les positions de Wyckoff. 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), respectivement, et les atomes Y et Z se trouvent aux positions 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), respectivement, comme indiqué dans la figure I.6. Les alliages Heusler quaternaires ont un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216). Dans cette formule, X et Y représentent des métaux de transition, tandis que Z représente un élément du bloc principal ou du bloc P avec des électrons de valence sp. [104]. En général, la structure reste stable lorsque le nombre d'électrons de valence dans l'atome X est supérieur à celui des atomes X' et Y, tandis que le nombre d'électrons de valence de l'atome Y est inférieur à celui de l'atome X' [105].

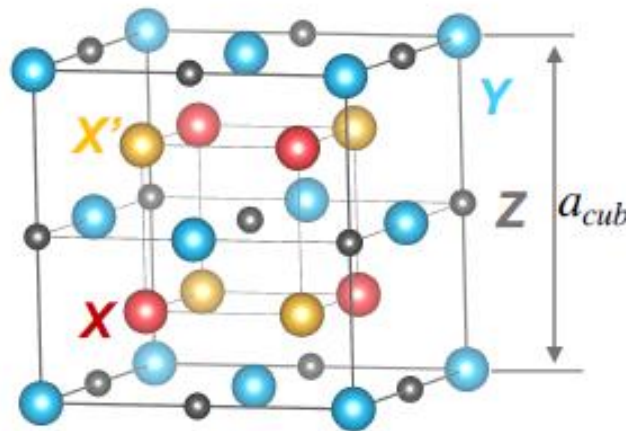


Figure I.6. Schéma représentant la structure du composé Heusler quaternaire ($XX'YZ$) [72].

Les alliages de Heusler quaternaires présentent des caractéristiques similaires à celles des alliages de half Heusler ; par conséquent, ils peuvent se cristalliser sous l'une des trois formes cristallines distinctes, comme l'illustre la figure I.7 :

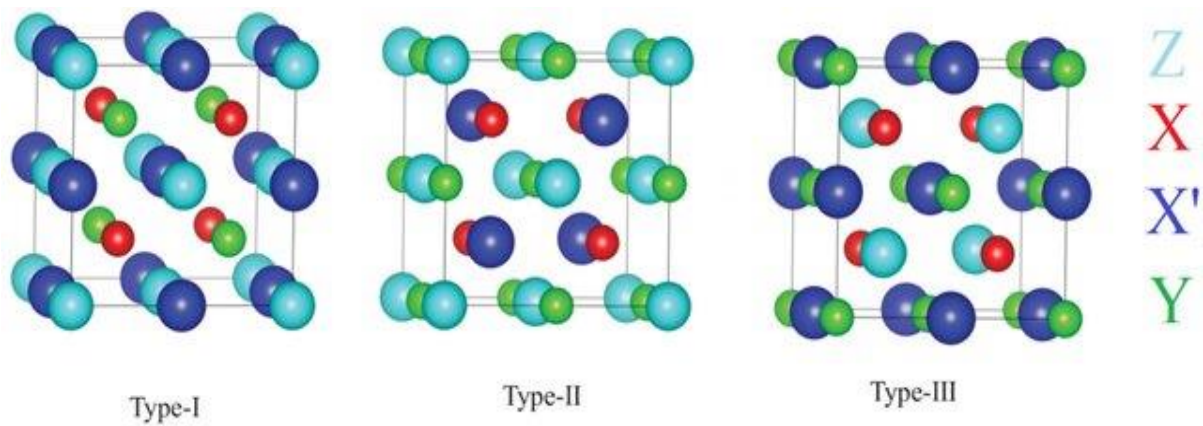


Figure I.7. Structures cristallines des alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$ dans les trois arrangements possibles [106] .

I. 2.4. Half Heusler Double

La nouvelle classe de composés Heusler est appelée double half Heusler et il s'agit d'un composé quaternaire où le terme « double » fait référence au doublement de la formule chimique des half Heusler, qui se transforme en $X_2YY'Z_2$, où Y et Y' sont des métaux de transition 3d avec des numéros atomiques différents, X est un élément des terres rares et Z est un élément du groupe principal avec un groupe d'espace I-42d, comme présenté dans la figure I.8. Le double half Heusler a également deux formules génériques, $XX'Y_2Z_2$ et X_2Y_2ZZ' [107]. Tout comme le doublement de la maille unitaire produit des structures doubles, le triplement produit des structures triples comme $X_3Y_3Z_3$ ($YY'_2X_3Z_3$). Les composés double half Heusler peuvent présenter une variété de structures spatiales, offrant le potentiel de découvrir de nouveaux composés. Plusieurs composés de ce type ont déjà été prédits, et de nombreux alliages de double half Heusler ont été étudiés pour leurs propriétés, tels que $Ti_2FeNiSb_2$, $ScNbNi_2Sn_2$, $Mn_2FeCoSi_2$ et Hf_2Ni_2InSb , qui montrent que ces alliages possèdent un groupe d'espace tétraédrique de I-42d avec d'excellentes propriétés thermoélectriques et optiques ainsi qu'une bonne stabilité mécanique [108-111]. Il a été déterminé que les composés half Heusler double, en général, auraient une conductivité thermique de réseau inférieure à celle des half Heusler ternaires en raison de leur plus grand nombre d'atomes dans la cellule unitaire primitive et de la complexité de leur structure cristalline [107].

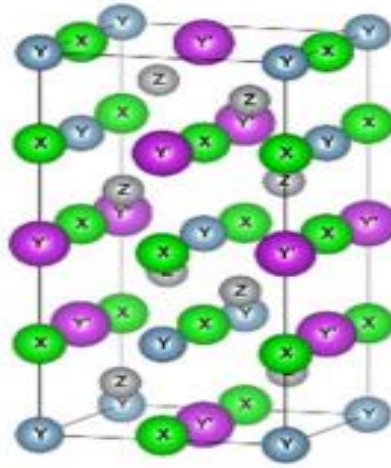


Figure I.8. La structure half Heusler double $X_2YY'Z_2$ [107].

I. 3. Les alliages de Heusler thermoélectriques

La recherche de technologies énergétiques alternatives a pris un rythme accéléré ces dernières années, alors que le changement climatique est devenu plus visible et que l'utilisation de l'énergie nucléaire suscite des controverses politiques dans de nombreux pays. La quête de sources d'énergie durables a suscité un intérêt dans différents domaines de recherche pour trouver de nouvelles techniques de conversion de l'énergie afin de satisfaire la demande croissante d'énergie dans le monde. En 2013, le laboratoire national Lawrence Livermore a suggéré que plus de la moitié (c'est-à-dire 61 %) de l'énergie qui circule dans notre économie est finalement gaspillée [112]. La majeure partie de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur perdue et seulement 25% est utilisée comme puissance mécanique [113, 114]. Une partie de cette énergie thermique pourrait être convertie directement en énergie électrique par un générateur thermoélectrique (TEG) [115, 116]. Actuellement, les dispositifs thermoélectriques (TE) sont activement considérés comme une source d'énergie propre pour la récupération de chaleur perdue dans les automobiles, car ils fonctionnent silencieusement et n'ont pas de pièces mobiles ni de fluides nocifs pour l'environnement. L'énergie capturée peut être utilisée pour les composants électriques d'un véhicule, tels que la climatisation, les lumières et les fenêtres, sans charge supplémentaire pour le moteur [117]. Cela peut, à son tour, contribuer de manière cruciale à une amélioration

de l'économie de carburant et donc à une réduction des émissions de CO₂. En plus de la récupération de chaleur perdue, les dispositifs thermoélectriques (TE) ont été étudiés pour leur utilisation dans des systèmes hybrides TE-solaire, la réfrigération TE [118] et en tant que TEG à radio-isotope pour les applications dans l'espace profond des missions Voyager et Cassini de la NASA [119].

Un module TE commercialement disponible pour la production d'énergie ou le refroidissement, comme montré dans la Figure I.9, se compose de nombreux semi-conducteurs dopés n et p, appelés éléments TE. Chaque élément TE est connecté par des contacts métalliques et est encastré entre des plaques en céramique électriquement isolantes, qui sont hautement conductrices thermiquement [116]. Il est important que le matériau de contact soit rigide et présente des coefficients de dilatation thermique similaires pour éviter les fissures de contact. Les éléments TE sont connectés électriquement en série, mais thermiquement en parallèle pour optimiser le flux de chaleur de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide [116]. En considérant l'effet Seebeck, le gradient de température entraîne les porteurs de charge de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide dans le matériau, où la chaleur rejetée doit être évacuée par un dissipateur thermique. Ainsi, les électrons diffusent de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide dans le matériau de type n, et les trous dans le matériau de type p, respectivement.

Le pionnier dans l'introduction des semi-conducteurs en tant que matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques (TE) fut Ioffe [120, 121]. Son travail a conduit à une période très active de recherche TE dans les années 1950 et au début des années 1960, lorsque de nombreux nouveaux matériaux TE ont été découverts et étudiés. À cette époque, Goldsmid [122] a montré le fort potentiel du Bi₂Te₃ en tant que matériau TE, et ce matériau reste la base de l'industrie TE jusqu'à aujourd'hui. La proposition d'Ioffe d'employer des alliages semi-conducteurs plutôt que des composés binaires simples afin de réduire la conductivité thermique a donné lieu à la grande variété de classes de matériaux d'aujourd'hui, telles que les skutterudites, les clathrates, les composés half Heusler et les chalcogénures complexes, en tant que candidats prometteurs pour l'application TE.

Les alliages de Half-Heusler, en particulier, ont une structure cristalline complexe et leur composition chimique comprend une large gamme d'atomes qui limitent le chemin libre moyen des phonons. Ces matériaux ont suscité un grand intérêt parmi les matériaux thermoélectriques pour des températures allant jusqu'à 600 °C, ce qui correspond à peu près à la température de la plupart des sources de chaleur perdue dans l'industrie. Les alliages de half Heusler possèdent d'excellentes propriétés de transport, des coefficients de Seebeck relativement élevés, et des combinaisons d'éléments divers [123]. Par exemple, pour les half Heusler de type n, le coefficient de Seebeck varie de -100 à -300 μV , et la conductivité électrique se situe dans la plage de 10^5 à 10^7 ($\Omega\cdot\text{m}\cdot\text{s}$)⁻¹ [124, 125]. De plus, ils présentent une haute stabilité thermique et mécanique, et d'un point de vue économique, ces matériaux sont peu toxiques et peu coûteux. Les alliages de half Heusler contiennent également des éléments à point de fusion élevé tels que Hf : 2231 °C, Zr : 1855 °C, Ti : 1668 °C, Ni : 1455 °C et Co : 1495 °C, ainsi que des éléments avec des points de fusion relativement bas tels que Sn : 232 °C et Sb : 631 °C. Par conséquent, une méthode d'alliage à haute température est nécessaire. Cela se fait généralement par le pesage stœchiométrique des éléments constitutifs, suivi d'un fusionnement à l'arc dans une atmosphère d'argon au moins trois fois à l'aide d'un système fait maison ou commercial. Après cela, les échantillons sont broyés et refondus pour assurer l'homogénéité des échantillons. D'autres techniques de préparation pour les composés HH sont généralement le chauffage par induction [126], la réaction à l'état solide [127], ou de nouvelles techniques de préparation telles que le filage en fusion [128] ou le frittage par plasma à étincelles (SPS) [129, 130].

Les composés Heusler, en particulier les half Heusler, sont considérés comme des candidats très prometteurs pour des matériaux thermoélectriques optimaux en raison de leurs propriétés de transport électrique exceptionnelles. Notre recherche se concentre sur l'étude de cette catégorie de matériaux, et les résultats obtenus représentent une contribution scientifique significative et originale au corpus actuel de la littérature.

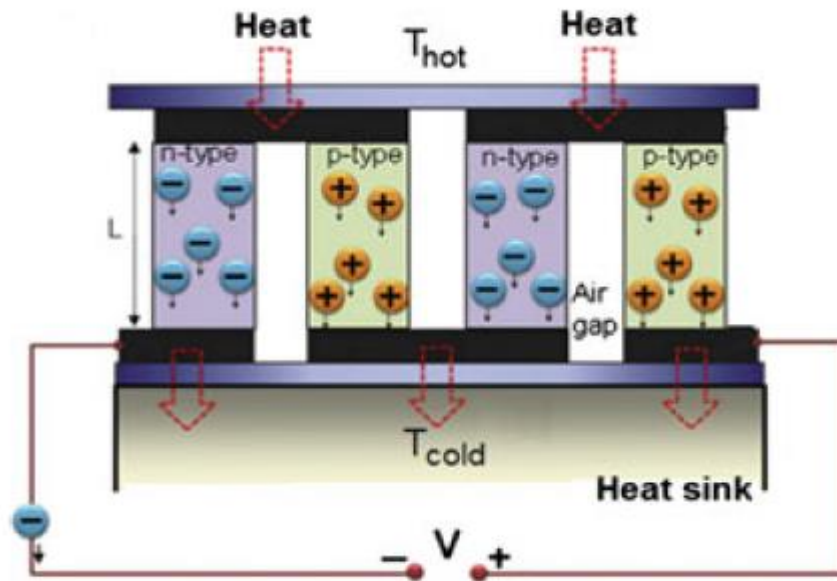


Figure I.9. Illustration d'un module thermoélectrique (TE) [131].

I. 4. Les bases des alliages d'Heusler magnétiques

Les composés Heusler forment une classe remarquable de matériaux avec plus de 1000 membres et une large gamme de propriétés extraordinaires, y compris des demi-métaux, des ferrimagnétiques et ferromagnétiques à haute température, des multiferroïques, des alliages à mémoire de forme et des isolants topologiques modulables avec un fort potentiel pour la spintronique, les technologies énergétiques et les applications magnéto-caloriques. L'excellente modulabilité des matériaux Heusler permet de concevoir presque n'importe quelle fonctionnalité. Alors que les composés Heusler basés sur Co_2 montrent une haute polarisation de spin dans les dispositifs à jonction tunnel et la photoémission résolue en spin, les composés Heusler riches en Mn suscitent un grand intérêt dans le contexte du couple de transfert de spin, de l'effet Hall de spin et des aimants permanents sans terres rares. Beaucoup de composés Mn_2 -Heusler cristallisent dans la structure inverse et se caractérisent par un couplage antiparallèle des moments magnétiques sur les atomes de Mn ; l'ordre ferromagnétique et l'absence de symétrie d'inversion conduisent à l'émergence de nouvelles propriétés

qui sont absentes dans les structures Heusler ferromagnétiques centro-symétriques, telles que le magnétisme non collinéaire, l'effet Hall topologique et des symétries. Les composés Heusler tétraédriques avec une grande anisotropie magnéto-cristalline peuvent être facilement conçus en positionnant l'énergie de Fermi à la singularité de Van Hove dans l'un des canaux de spin. Ici, nous proposons un aperçu complet et une perspective sur les propriétés magnétiques des matériaux Heusler.

Les premiers composés de Heusler, à savoir CuMnSb , Cu_2MnAl et Cu_2MnSn , ont attiré l'attention en raison de leur ferromagnétisme, bien qu'ils soient formés d'éléments non magnétiques [1, 2]. Ces premiers composés de Heusler contenaient tous du Mn, qui joue un rôle unique dans cette classe de matériaux. L'émergence du ferromagnétisme inattendu, qui ne découle pas directement de l'un de ces éléments, constitue une distinction importante par rapport à d'autres alliages magnétiques.

Les composés semiconducteurs de half Heusler peuvent être compris comme des variantes « bourrées » de semiconducteurs binaires en structure zinc-blende, en utilisant un simple comptage d'électrons (voir figure I.10 a, b).

Un bon point de départ sont les phases de Nowotny-Juza, qui sont des proches parentes des composés Heusler [132]. Cet ensemble de composés étroitement liés, ayant la formule LiYZ , est constitué de trois réseaux cubiques à faces centrées (FCC) qui s'entrelacent ; la somme de ses électrons de valence est de huit, tout comme dans les semiconducteurs binaires. L'atome Z est toujours un élément non-magnétique, soit semiconducteur, soit métallique (élément du groupe principal), comme c'est le cas dans les composés Heusler. Par exemple, GaAs est un semiconducteur de type III-V et LiMgAs est un semiconducteur de type I-II-V. Le gap de bande dans les deux composés se forme de manière similaire à travers les états liants et anti-liants s et p et dépend donc de la force de liaison entre les atomes qui composent le réseau zinc-blende. Ces caractéristiques communes sont visualisées dans la figure I.10 .

Dans les composés half Heusler (XYZ), X est l'élément le plus électropositif, qui forme un sous-réseau de type sel gemme (XZ) avec l'atome du groupe principal Z, ce qui indique le caractère ionique de leur liaison. En revanche, les atomes Y et Z forment un réseau de type zinc-blende, correspondant à une situation de liaison plus covalente. Des exemples typiques de semiconducteurs non-magnétiques sont ZrNiSn et LaPtBi , tous

deux avec 18 électrons de valence. Des complexes de métaux transitionnels stables, tels que $\text{Ni}(\text{CO})_4$, suivent également la règle des 18 électrons de valence, avec les couches fermées d^{10} , p^6 et s^2 . Le schéma de la densité d'états (DOS), y compris les états d occupés d , est présenté dans la figure I.10 c. Bien que Zr, Ni et Sn soient des métaux, le composé résultant est un semiconducteur et, de plus, constitue un bon matériau thermoélectrique [132]. L'écart de bande est le résultat d'une forte liaison covalente.

Un exemple relativement récent de l'analogue « semi-conducteur binaire – composé half Heusler » est celui des isolants topologiques. Par analogie avec la structure de puits quantique HgTe/CdTe , les isolants topologiques et l'effet Hall quantique de spin ont également été prédits pour les composés half Heusler. Beaucoup de ces composés sont des supraconducteurs non centrosymétriques et, par conséquent, des candidats pour les quasiparticules de Majorana. Ici, le défi réside dans la croissance de structures de puits quantiques basées sur des composés half Heusler.

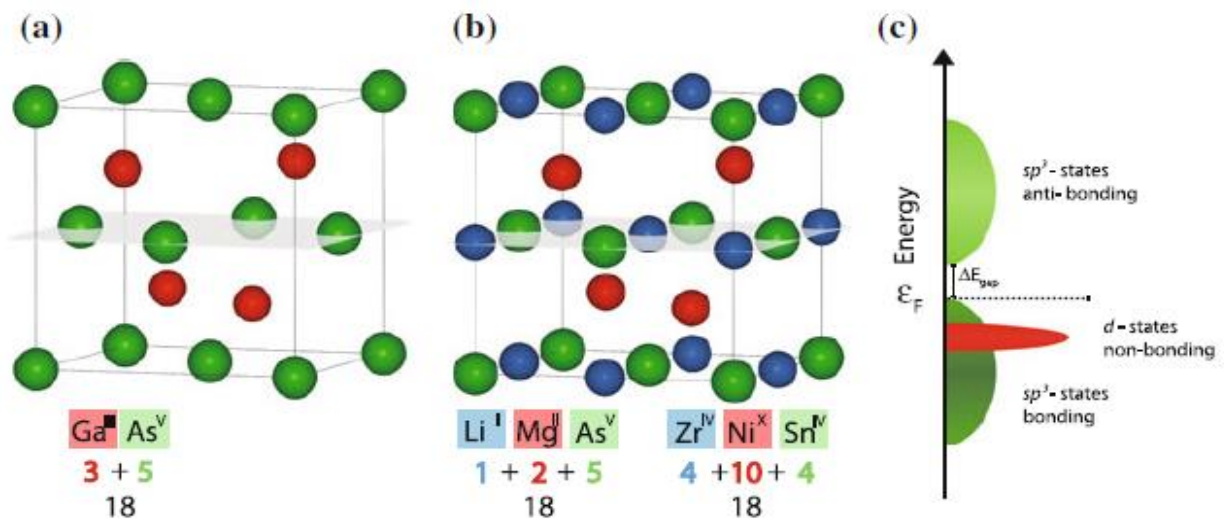


Figure I.10. (a) Structure cristalline de zinc-blende : sphères rouges — As, sphères vertes — Ga ; (b) structure half Heusler : sphères rouges — Mg (Ni), sphères vertes — As (Sn), sphères bleues — Li (Zr) ; (c) schéma de la densité d'états (DOS) de ZrNiSn : vert — états sp^3 de liaison et d'anti-liaison, rouge — états d^{10} non liés [133].

I. 5. Le rôle du s-p dans les alliages half Heusler

Le gap pour les spins minoritaires n'est pas causé par s-p, mais il revêt une grande importance pour les caractéristiques physiques des alliages half Heusler et pour la stabilité structurale de la structure $C1_b$. Dans NiMnSb , chaque atome de Sb introduit une

bande s profonde à environ -12 eV et trois bandes p au-dessous du centre de la bande d, accueillant ainsi un total de 8 électrons par unité de cellule. Ainsi, Sb agit formellement comme un ion Sb^{-3} , similaire à l'atome Te ou à l'atome Sn qui se comportent dans ce type de composés comme l'ion Te^{-2} ou l'ion Sn^{-4} . Cela signifie que les bandes s et p reçoivent 8 électrons par cellule unitaire, ce qui permet de réduire de manière efficace la charge des états d du métal de transition.

Cela ne veut pas dire qu'il y ait un tel transfert de charges localement ; en réalité, les états s et p sont fortement hybridés avec les états d du métal de transition, ce qui entraîne une délocalisation de la charge dans ces bandes et la perte d'un électron de Sb, si l'on considère la charge dans les cellules de Wigner-Seitz.

La stabilité structurale des alliages half Heusler repose principalement sur l'élément s-p. Prenons l'exemple des alliages demi-métalliques NiMn et PtMn, qui sont réellement présents dans la structure zinc blende, car les alliages métalliques ont une préférence pour les structures hautement ordonnées comme fcc, bcc, hcp, ...etc. Il est donc essentiel d'avoir des éléments s-p pour assurer la stabilité des alliages de structure C1_b .

La substitution de l'élément s-p dans NiMnSb par Sn, In ou Te anéantit la demi-métallicité [128], à la différence de la substitution de Ni par Co ou Fe, qui est une autre caractéristique de l'élément s-p. Effectivement, le temps total de $4\mu\text{B}$ pour NiMnSb est diminué à $3\mu\text{B}$ dans CoMnSb et à $2\mu\text{B}$ dans FeMnSb, ce qui maintient la demi-métallicité. Le temps total diminue à $3,3\mu\text{B}$ dans NiMnSn au lieu de $3\mu\text{B}$ et n'augmente qu'à $4,7\mu\text{B}$ dans NiMnTe au lieu de $5\mu\text{B}$. De cette manière, en modifiant l'élément s-p, il devient compliqué de maintenir la demi-métallicité, car la densité des états varie davantage [128].

I. 6. L'attitude de Slater-Pauling

Les alliages d'Heusler sont également des composés intermétalliques utilisant des métaux de transition et ont un magnétisme centré plutôt que directionnel. Il est très difficile d'expliquer l'origine du magnétisme de ces alliages, mais leurs moments magnétiques diffèrent en fonction du nombre d'électrons de valence (N_v) et de la structure cristalline. On nomme cette conduite Slater-Pauling [134, 135].

La règle simple permet d'estimer le moment total des alliages half Heusler (half métallique) en utilisant la règle simple $\mu_{tot} = Z_t - 18$. Étant donné que Z_t est le nombre total d'électrons de valence, sa valeur est la somme du nombre d'électrons de spin-up et de spin-down $Z_t = N_{\uparrow} + N_{\downarrow}$, le moment total μ_{tot} est défini comme : $\mu_{tot} = N_{\uparrow} - N_{\downarrow}$.

I. 7. Demi-métallicité

Les aimants demi-métalliques ont été au centre des intérêts pour les applications de spintronique et de magnétoélectronique au cours des vingt dernières années [136]. Divers matériaux sont considérés comme semi-métalliques, y compris des oxydes magnétiques binaires tels que CrO_2 et Fe_3O_4 , des semi-conducteurs magnétiques dilués comme $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, des composés en structure de zinc-blende incluant MnAs et CrAs , ainsi que des matériaux à résistance magnétique colossale tels que $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ et $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. En plus de ces matériaux, les alliages de Heusler (NiMnSb) ont suscité un intérêt significatif en raison de leur nature demi-métallique, initialement proposée par De Groot et al. sur la base d'études de structure de bande [137]. Ishida et al. ont suggéré que les alliages de Heusler complets, en particulier Co_2MnZ (où Z représente soit Si soit Ge), sont également considérés comme des demi-métaux.

La densité d'états d'un aimant demi-métallique est schématiquement illustrée dans la figure I.11. Le spin majoritaire (spin vers le haut) présente un comportement métallique, tandis que le spin minoritaire (spin vers le bas) présente un comportement non métallique (semi-conducteur avec une bande d'énergie interdite). Cela entraîne une polarisation de spin P de 100 % du canal de conduction de spin, exprimée par l'expression suivante.

$$P_F = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \quad (\text{I-1})$$

Cette fonctionnalité améliore l'efficacité des dispositifs magnéto-électroniques.

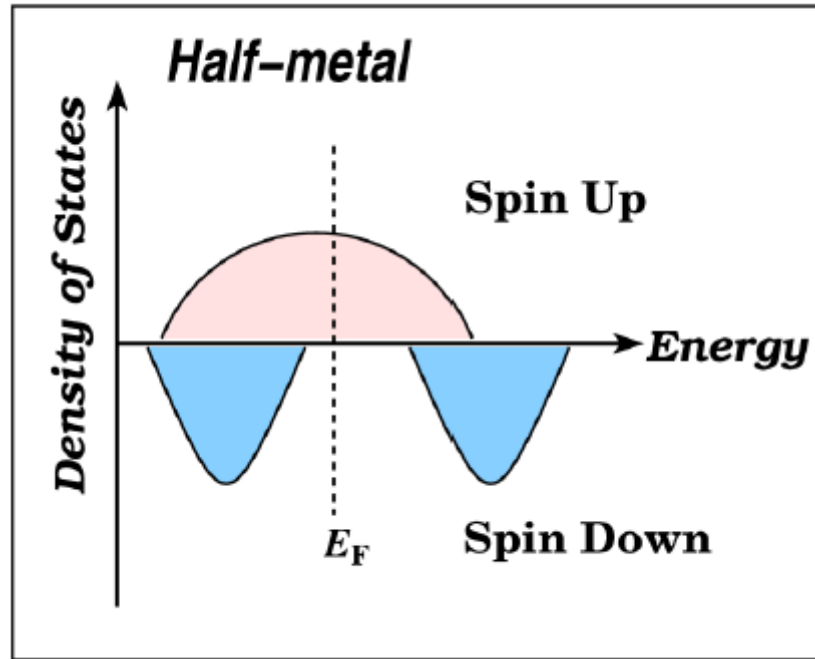


Figure I.11. Illustration schématique de la densité d'états d'un semi-métal [138].

I. 8. La méthode de fabrication des alliages Heusler

Différentes méthodes de synthèse des composés Heusler sont disponibles, dont la méthode la plus couramment utilisée est le frittage plasma par étincelage (Spark Plasma Sintering) [139]. Cette méthode permet de fritter les matériaux à une vitesse élevée sans faire grossir la taille des grains. Le terme plasma dans l'appellation de la méthode est dû au fait que l'on présume qu'un plasma se forme à la surface des grains pendant le frittage [140]. Le principe de cette méthode implique de faire passer un courant continu pulsé intense à travers la poudre contenant les éléments perturbés. Le réchauffement rapide de cette poudre est causé par la dissipation thermique due à l'effet Joule. Elle est placée dans un récipient cylindrique en graphite et soumise à une forte pression par deux pistons, comme illustré dans la figure I.12 [141].

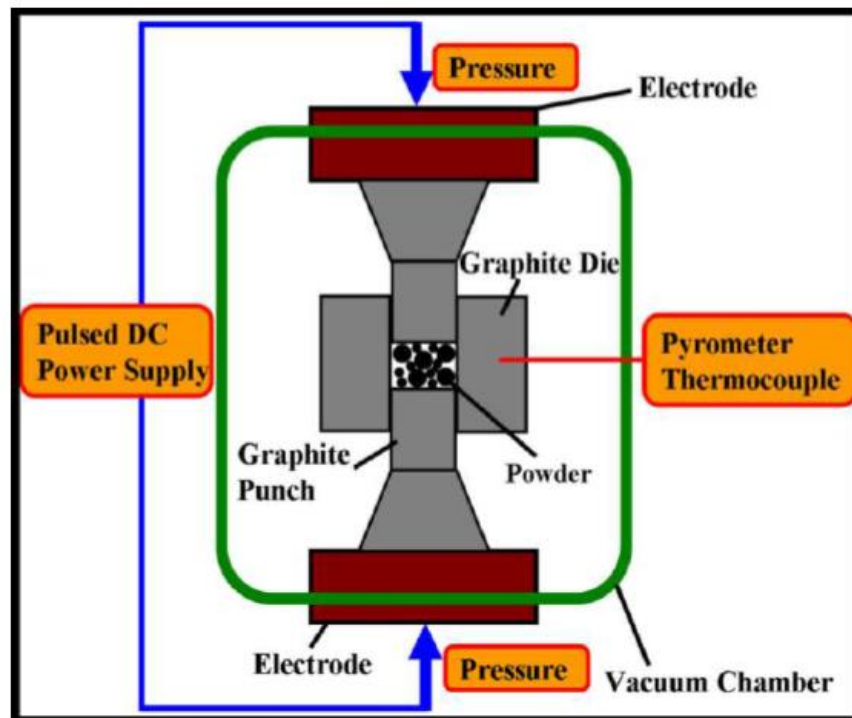


Figure I.12. Illustration du principe d'opération d'un Spark Plasma Sintering [142].

I. 9. Application des alliages Heusler

Dans la littérature, une grande variété d'alliages de Heusler a été décrite pour étudier leurs applications potentielles. La figure I.13 fournit un aperçu complet des caractéristiques clés de ces matériaux extraordinaires, qui incluent des semi-conducteurs, des métaux, des aimants et des isolants topologiques. Ces matériaux ont diverses applications technologiques dans des domaines tels que la spintronique, la thermoélectricité, l'optoélectronique et bien d'autres.

Les alliages de Heusler ont été largement étudiés en raison de leurs applications potentielles dans la spintronique, l'effet magnétocalorique et les alliages à mémoire de forme magnétique [143]. La spintronique, également connue sous le nom d'électronique de spin, repose sur les charges et les spins des électrons. La technologie de l'information moderne nécessite des vitesses de traitement des données améliorées et des capacités de stockage plus importantes. Dans les semi-conducteurs magnétiques basés sur la spintronique, le ferromagnétisme est le comportement dominant, surpassant d'autres

comportements magnétiques tels que la capacité du fer à former un aimant permanent [144]. Les alliages de Heusler impliquent des composés supraconducteurs en plus des matériaux métalliques et semi-conducteurs. Les premiers matériaux supraconducteurs de Heusler, Pd_2ReSn et Pd_2RePb , ont été documentés par Ishikawa et al [132].

Le principal avantage des dispositifs spintroniques réside dans leur utilisation du spin des électrons plutôt que de leur charge. La spintronique offre des avantages tels qu'une consommation d'énergie réduite, un fonctionnement plus rapide, une densité de stockage plus élevée, un coût inférieur, une immunité à la perte de données lors des coupures de courant et la capacité de stocker des données sur une seule puce. La vie quotidienne implique une interaction avec la spintronique, qui comprend des dispositifs tels que la résistance magnétique géante (GMR) découverte en 1986 par P. Grünberg [145], les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) et les valves magnétiques à spin (MSV) [146]. Actuellement, les MTJ et GMR sont des options viables pour le stockage d'informations numériques, y compris les disques durs et la mémoire magnétique vive (MRAM) [147]. En plus de la spintronique, les alliages de Heusler peuvent être utilisés dans le domaine de la thermoélectricité en raison de leur production facile et de leurs éléments non toxiques [148].

Récemment, une nouvelle catégorie d'états connue sous le nom d'états topologiques a émergé. Les isolants topologiques sont des matériaux qui ont fait l'objet d'investigations expérimentales récentes suite à leur prédiction théorique [149]. Un gap de bande direct est requis au point Γ du milieu de la zone de Brillouin pour ces matériaux. Ce sont des semi-conducteurs caractérisés par un fort couplage spin-orbite et un gap de bande ajustable dans les structures bulk et bien définies [150]. De nombreux composés de type half Heusler sont considérés comme des isolants topologiques sur la base d'estimations de la structure de bande, tels que ScPtBi .

De plus, les alliages de Heusler ont été utilisés dans d'autres domaines tels que les cellules solaires et les couches minces. Les alliages à mémoire de forme constituent une catégorie distincte d'alliages qui ont la capacité de maintenir leur forme initiale même après avoir été déformés ou tordus, et peuvent retrouver leur forme d'origine lorsqu'ils sont exposés à une température spécifiée. Le système Ni_2MnGa est

actuellement un matériau très étudié en raison de ses propriétés de mémoire de forme et de son utilisation potentielle dans des dispositifs actionneurs.

Les composés de Heusler présentent des caractéristiques et des applications fascinantes, notamment une super élasticité exceptionnelle et des propriétés catalytiques. L'une des directions de recherche futures sera l'étude des alliages à entropie maximale de Heusler.

La tendance actuelle en conception de matériaux s'oriente vers l'utilisation de techniques d'apprentissage automatique. Nous anticipons que notre recherche fournira des informations précieuses pour de futures investigations expérimentales et théoriques sur les alliages de Heusler.

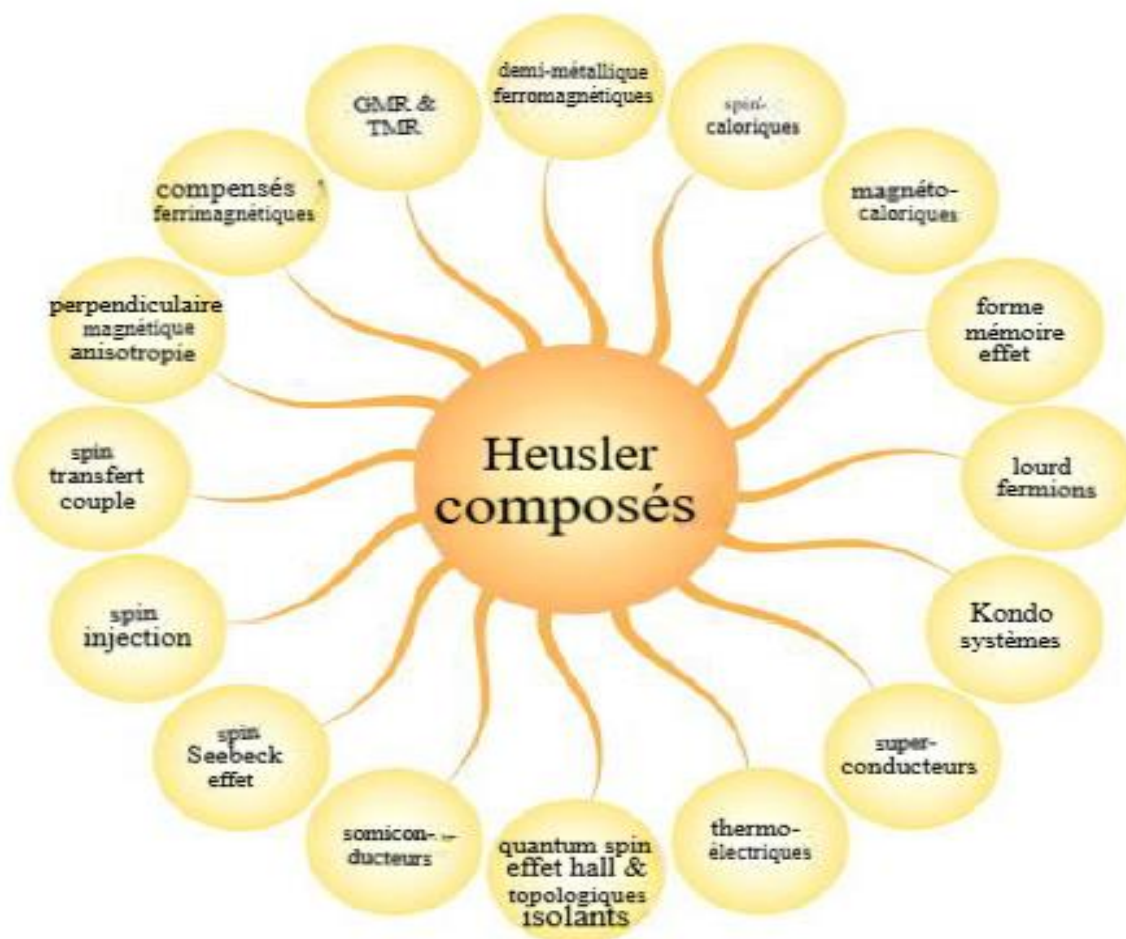


Figure I.13. Aperçu des différents aspects des alliages de Heusler [106].

Référence :

- [1] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. Verh. d. DPG, 5:220 223, (1903).
- [2] F. Heusler. Verh. d. DPG, 5:219, (1903).
- [3] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, The crystal structure of the Heusler alloys. P. Roy. Soc. Lond. A. Mat 144, 340–359, (1934).
- [4] Heusler O. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan- Aluminium Kupferlegierungen. Adv.Phys.411:155–201,(1934).
- [5] Castelliz L.Eine ferromagnetische Phase im System Nickel-Mangan-Antimon. Monatsh. Chem.82:1059–1085, (1951).
- [6] Castelliz L. Über eine Mischkristallreihe zwischen zwei terärenVertreterndes C1-Typs. Monatsh.Chem.83:1314–1317, (1952).
- [7] K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met. 17, 220 (1976)
- [8] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett. 50, 2024 (1983)
- [9] P. Larson, S.D. Mahanti, M.G. Kanatzidis, Phys. Rev. B 62, 12574 (2000)
- [10] D. Orgassa, H. Fujiwara, T.C. Schulthess, W.H. Butler, Phys. Rev. B 60, 13237 (1999)
- [11] I. Galanakis, J. Phys. Condens. Matter 14, 6329 (2002)
- [12] I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 288, 411 (2005)
- [13] M. Ležaić, I. Galanakis, G. Bihlmayer, S. Blügel, J. Phys. Condens. Matter 17, 3121 (2005)
- [14] I. Galanakis, M. Ležaić, G. Bihlmayer, S. Blügel, Phys. Rev. B 71, 214431 (2005)
- [15] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, J. Appl. Phys. 104, 083916 (2008)
- [16] S.J. Jenkins, D.A. King, Surf. Sci. 494, L793 (2001)
- [17] S.J. Jenkins, D.A. King, Surf. Sci. 501, L185 (2002)
- [18] G.A. Wijs, R.A. de Groot, Phys. Rev. B 64, R020402 (2001)
- [19] A. Debernardi, M. Peressi, A. Baldereschi, Mater. Sci. Eng. C-Bio. S 23, 743 (2003)
- [20] J. Kübler, Phys. Rev. B 67, 220403 (2003)
- [21] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, in *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group*

Elements. Part 2. Landolt-Börnstein, New Series, Group III, vol 19c, ed. by H.R.J. Wijn (Springer, Berlin 1988) pp. 75–184

- [22] I. Galanakis, E. Sasioglu, K. Özdoğan, Phys. Rev. B 77, 214417 (2008)
- [23] K. Özdoğan, E. Sasioglu, I. Galanakis, J. Phys. D Appl. Phys. 42, 085003 (2009)
- [24] P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 32, 1221 (1971)
- [25] K.R.A. Ziebeck, P.J. Webster, J. Phys. Chem. Solids 35, 1 (1974)
- [26] J.C. Suits, Phys. Rev. B 14, 4131 (1976)
- [27] J. Kübler, A.R. Williams, C.B. Sommers, Phys. Rev. B 28, 1745 (1983)
- [28] S. Ishida, S. Akazawa, Y. Kubo, J. Ishida, J. Phys. F Met. Phys. 12, 1111 (1982)
- [29] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, S. Asano, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 2152 (1995)
- [30] S. Fujii, S. Sugimura, S. Ishida, S. Asano, J. Phys. Condens. Matter 2, 8583 (1990)
- [31] S. Fujii, S. Asano, S. Ishida, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 185 (1995)
- [32] P.J. Brown, K.U. Neumann, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, J. Phys. Condens. Matter 12, 1827 (2000)
- [33] F.Y. Yang, C.H. Shang, C.L. Chien, T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz, V.I. Nikitenko, V.S. Gornakov, A.J. Shapiro, R.D. Shull, Phys. Rev. B 65, 174410 (2002)
- [34] T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz, Appl. Phys. Lett. 76, 3280 (2000)
- [35] T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz, J. Appl. Phys. 87, 5463 (2000)
- [36] T. Ambrose, J.J. Krebs, G.A. Prinz, J. Appl. Phys. 89, 7522 (2001)
- [37] M.P. Raphael, B. Ravel, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stroud, K.M. Bussmann, J.H. Claassen, V.G. Harris, Appl. Phys. Lett. 70, 4396 (2001)
- [38] M.P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M.A. Willard, S.F. Cheng, B.N. Das, R.M. Stroud, K.M. Bussmann, J.H. Claassen, V.G. Harris, Phys. Rev. B 66, 104429 (2002)
- [39] B. Ravel, M.P. Raphael, V.G. Harris, Q. Huang, Phys. Rev. B 65, 184431 (2002)
- [40] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Chang, C. Chen, Z. Liu, G. Wu, X.X. Zhang, Phys. Rev. B 68, 104430 (2003)
- [41] Y.J. Chen, D. Basiaga, J.R. O'Brien, D. Heiman, Appl. Phys. Lett. 84, 4301 (2004)
- [42] U. Geiersbach, A. Bergmann, K. Westerholt, J. Magn. Magn. Mater. 240, 546 (2002)
- [43] U. Geiersbach, A. Bergmann, K. Westerholt, Thin Solid Films 425, 225 (2003)
- [44] K. Westerholt, U. Geiersbach, A. Bergmann, J. Magn. Magn. Mater. 257, 239 (2003)

- [45] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, J. Appl. Phys. 94, 4723 (2003)
- [46] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, J. Phys. Chem. Solids 64, 1697 (2003)
- [47] I. Galanakis, J. Phys. Condens. Matter 16, 8007 (2004)
- [48] I. Galanakis, J. Comput. Theor. Nanosci. 7, 474 (2010)
- [49] I. Galanakis, J. Magn. Magn. Mater. 377, 291 (2015)
- [50] E. Şaşıoğlu, L.M. Sandratskii, P. Bruno, I. Galanakis, Phys. Rev. B 72, 184415 (2005)
- [51] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, J. Appl. Phys. 109, 113912 (2011)
- [52] K. Özdoğan, I. Galanakis, J. Appl. Phys. 110, 076101 (2011)
- [53] I. Galanakis, K. Özdoğan, B. Aktaş, E. Şaşıoğlu, Appl. Phys. Lett. 89, 042502 (2006)
- [54] K. Özdoğan, B. Aktaş, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Phys. Rev. B 74, 172412 (2007)
- [55] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Phys. St. Sol. (RRL) 1, 184 (2007)
- [56] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, S. Blügel, J. Appl. Phys. 116, 033903 (2014)
- [57] I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, K. Özdoğan, S. Blügel, Phys. Rev. B 90, 064408 (2014)
- [58] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Phys. St. Sol. (RRL) 1, 95 (2007)
- [59] K. Özdoğan, I. Galanakis, E. Şaşıoğlu, B. Aktaş, Solid State Commun. 142, 492 (2007)
- [60] S. Kämmerer, A. Thomas, A. Hütten, G. Reiss, Appl. Phys. Lett. 85, 79 (2004)
- [61] J. Schmalhorst, S. Kämmerer, M. Sacher, G. Reiss, A. Hütten, A. Scholl, Phys. Rev. B 70, 024426 (2004)
- [62] K. Inomata, S. Okamura, R. Goto, N. Tezuka, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L419 (2003)
- [63] K. Inomata, N. Tezuka, S. Okamura, H. Kurebayashi, H. Hirohata, J. Appl. Phys. 95, 7234 (2004)
- [64] Nakajima, Yasuyuki, et al. "Topological R PdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors." *Science advances* 1.5 (2015): e1500242.

- [65] Tafti, F. F., et al. "Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi: A possible topological superconductor." *arXiv preprint arXiv:1302.1943* (2013).
- [66] Lin, Shi-Yuan, et al. "Theoretical search for half-Heusler topological insulators." *Physical Review B* 91.9 (2015): 094107.
- [67] Yan, Binghai, and Anne de Visser. "Half-Heusler topological insulators." *MRS Bulletin* 39.10 (2014): 859-866.
- [68] Picozzi, S., A. Continenza, and Arthur J. Freeman. "Magneto-optical properties of Heusler compounds from a first-principles approach." *Journal of Physics D: Applied Physics* 39.5 (2006): 851.
- [69] Zhu, Tiejun, et al. "High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting." *Advanced Energy Materials* 5.19 (2015): 1500588.
- [70] Offernes, Laila, P. Ravindran, and A. Kjekshus. "Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases." *Journal of alloys and compounds* 439.1-2 (2007): 37-54.
- [71] R. E. Smalley, *MRS Bull.*,30, 412–417, (2005).
- [72] Jiang, Sicong. High-Throughput Computational Design of Interfacial Perpendicular Magnetic Anisotropy at Heusler/MgO Heterostructures. University of California, San Diego, 2022.
- [73] Faleev, Sergey V., et al. "Origin of the tetragonal ground state of Heusler compounds." *Physical Review Applied* 7.3 (2017): 034022.
- [74] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, and M. A. Kouacou. *J. Phys.: Condens. Matter*, 10:1013 – 1032, (1998).
- [75] J. Tobola and J. Pierre. *J. All. Comp.*, 296:243 – 252, (2000).
- [76] R. A. de Groot, F. M. M'uller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50:2024, (1983).
- [77] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis. *Angew. Chem.*, 48(46):8616–8639, (2009).

- [78] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, M. Schwall, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, E. Ikenaga, Y. Yamashita, S. Ueda, and K. Kobayashi. Appl. Phys. Lett., 97:252113, (2010).
- [79] Feng W, Xiao D, Zhang Y Yao Y Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics 82(23), (2010).
- [80] Gurunani, Bharti, and Dinesh C. Gupta. "Tailoring the intrinsic magneto-electronic, mechanical, thermo-physical and thermoelectric response of cobalt-based Heusler alloys: an ab initio insight." *RSC advances* 13.43 (2023): 29959-29974.
- [81] Graf, Tanja, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. "Simple rules for the understanding of Heusler compounds." *Progress in solid state chemistry* 39.1 (2011): 1-50.
- [82] H. C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri. Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(5):776{785, 2006.
- [83] J. Schmitt, Z. M. Gibbs, G. J. Snyder, and C. Felser. Resolving the true band gap of ZrNiSn half-Heusler thermoelectric materials. *Mater. Horiz.*, 2(1):68{75, 2015.
- [84] N. Shutoh and S. Sakurada. Thermoelectric properties of the $\text{Tix}(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$ half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 389(1-2):204{208, 2005.
- [85] P. Qiu, X. Huang, X. Chen, and L. Chen. Enhanced thermoelectric performance by the combination of alloying and doping in TiCoSb-based half- Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 106(10):103703, 2009.
- [86] H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki, and S. Yamanaka. High-temperature thermoelectric properties of Nb-doped MNiSn ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Zr}$) half-Heusler compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2):50{55, 2009.
- [87] B. Balke, J. Barth, M. Schwall, G. H. Fecher, and C. Felser. An Alternative Approach to Improve the Thermoelectric Properties of Half- Heusler Compounds. *Journal of Electronic Materials*, 40(5):702{706, 2011.
- [88] T. Sekimoto, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanaka. Thermoelectric properties of Sn-doped TiCoSb half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 407:326{329, 2006.

- [89] M. Zhou, C. Feng, L. Chen, and X. Huang. Effects of partial substitution of Co by Ni on the high-temperature thermoelectric properties of TiCoSb-based half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 391 (1-2):194{197, 2005.
- [90] T. Wu, W. Jiang, X. Li, Y. Zhou, and L. Chen. Thermoelectric properties of p-type Fe-doped TiCoSb half-Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 102(10):1{6, 2007.
- [91] K. Gofryk, D. Kaczorowski, T. Plackowski, A. Leithe-Jasper, and Y. Grin. Magnetic and transport properties of rare-earth-based half-Heusler phases RPdBi: Prospective systems for topological quantum phenomena. *Phys. Rev. B.*, 84(035208):1{6, 2011.
- [92] F. Aliev, N. Brandt, V. Moshchalkov, V. Kozyrkov, R. Skolozdra, and A. Belogorokhov. Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system RNiSn (R= Ti, Zr, Hf). *Z. Phys. B.*, 75(2):167{171, 1989.
- [93] C. , C. Canali, G. Otiaviani, and A. A. Quaranta. A review of some charge transport properties of silicon. *Solid-State Electronics*, 20:77{89, 1977.
- [94] N. Y. Sun, Y. Q. Zhang, W. R. Che, J. Qin, and R. Shan. Structural, magnetic, and transport properties of Fe-doped CoTiSb epitaxial thin films. *Journal of Applied Physics*, 118(17):173905, 2015.
- [95] S. Ouardi, G. H. Fecher, B. Balke, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, S. Lowitzer, D. Kodderitzsch, H. Ebert, and E. Ikenaga. Electronic transport properties of electron- and hole-doped semiconducting C1b Heusler compounds: NiTi_{1-x}M_xSn (M=Sc,V). *Physical Review B*, 82(8):085108, 2010.
- [96] S. Out and K. M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSn M (M =Ti,Zr,Hf): A first-principles study. *Physical Review B*, 51(16):10443{10453, 1995.
- [97] Y. G. Yu, X. Zhang, and A. Zunger. Natural off-stoichiometry causes carrier doping in half-Heusler filled tetrahedral structures. *Physical Review B*, 95(8):085201, 2017.
- [98] B. Balke, G. H. Fecher, A. Gloskovskii, J. Barth, K. Kroth, C. Felser, R. Robert, and A. Weidenka. Doped semiconductors as half-metallic materials: Experiments and first-principles calculations of CoTi_{1-x}M_xSb (M=Sc, V, Cr, Mn, Fe). *Physical Review B*, 77(4):045209, 2008.

- [99] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, M. Schwall, S. S. Naghavi, A. Gloskovskii, B. Balke, J. Hamrle, K. Postava, J. Pi_stora, S. Ueda, and K. Kobayashi. Electronic structure and optical, mechanical, and transport properties of the pure, electron-doped, and hole-doped Heusler compound CoTiSb. *Physical Review B*, 86(4):045116, 2012.
- [100] Hichour, M., et al. "Theoretical investigations of NiTiSn and CoVSn compounds." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73.8 (2012): 975-981.
- [101] J. K. Kawasaki, L. I. M. Johansson, B. D. Schultz, and C. J. Palmstr_m. Growth and transport properties of epitaxial lattice matched half Heusler CoTiSb/InAlAs/InP(001) heterostructures. *Applied Physics Letters*, 104 (2):022109, 2014.
- [102] J. K. Kawasaki. Epitaxial growth, surface, and electronic properties of unconventional semiconductors: RE-V/III-V nanocomposites and semiconducting Half Heusler alloys. Thesis, University of California Santa Barbara, 2014.
- [103] L. L. Wang, L. Miao, Z. Y. Wang, W. Wei, R. Xiong, H. J. Liu, J. Shi, and X. F. Tang. Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb. *Journal of Applied Physics*, 105(1):013709, 2009.
- [104] Xu, G.Z., Liu, E.K., Du, Y., Li, G.J., Liu, G.D., Wang, W.H., Wu, G.H.: A new spin gapless semiconductors family: Quaternary Heusler compounds. *Epl*. 102, (2013).
- [105] V. Alijani, Winterlik J, Fecher G H, S. S. Naghavi and C. Felser, *Phys. Rev. B* 83184428, (2011).
- [106] S. Ghosh et S. Ghosh, « Half-Metallicity in Quaternary Heusler Alloys with 3d and 4d Elements: Observations and Insights from DFT Calculations », *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 256, no 8, (août 2019).
- [107] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton and G. J. Snyder, *Joule*, 3(5) 1226-1238, (2019).
- [108] H. Mekki, H. Baaziz, Z. Charifi, T. Ghellab, A.E. Genç, ŞUğur, G. Uğur, Properties of the double half-heusler alloy ScNbNi₂Sn₂ with respect to structural, electronic, optical, and thermoelectric aspects. *Solid State Commun.* 363, 115103(2023)

- [109] S. Anand, M. Wood, C. Wolverton, G.J. Snyder, An enormous class of double half-Heusler compounds with low thermal conductivity. *Electron. J.* (2019).
- [110] Q. Wang, X. Li, C. Chen, W. Xue, X. Xie, F. Cao, J. Sui, Y. Wang, X. Liu, Q. Zhang, Enhanced thermoelectric properties in p-type double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{-yHf}_y\text{FeNiSb}_2\text{-xSn}_x$ compounds. *Phys. Status Solidi A* 217(11), 2000096 (2020)
- [111] H. Ding, X. Li, Y. Feng, B. Wu, Electronic structure, magnetism and disorder effect in double half-Heusler alloy $\text{Mn}_2\text{FeCoSi}_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* 555, 169367 (2022)
- [112] Charts, Energy Flow. "Charting the Complex Relationships among Energy, Water and Carbon." *Lawrence Livermore National Laboratory* <https://flowcharts.llnl.gov> (参照日 2022 年 12 月 18 日) (2015).
- [113] J. Yang, F.R. Stabler, *J. Electron. Mater.* 38, 1245 (2009)
- [114] K. Schierle-Arndt, W. Hermes, *Chemie in unserer Zeit* 47, 92 (2013)
- [115] T.M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 433 (2011)
- [116] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7, 105 (2008)
- [117] P. Ball, T. Caillat, *MRS Bulletin Energy Quarterly, June* Energy Quarterly Thermoelectric Heat Recovery could boost Auto Fuel Economy (2011)
- [118] B.C. Sales, *Science* 295, 1248 (2002)
- [119] J. Yang, T. Caillat, *MRS Bull.* 31, 224 (2006)
- [120] A. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957)
- [121] A. Ioffe, *Sci. Am.* 199, 31 (1958)
- [122] H. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity*, Methuen's Monographs on Physical Subjects (Methuen, London, 1960)
- [123] Yu, J.; Xia, K.; Zhao, X.B.; Zhu, T. High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials. *J. Phys. D*, 51, 113001, (2018).
- [124] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, Transport properties of pure and doped MNiSn ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$), *Phys. Rev. B* 59, 8615 – Published (1 April 1999).
- [125] S.J. Poon; T.M. Tritt; Y. Xi; S. Bhattacharya; V. Ponnambalam; A.L. Pope; R.T. Littleton; V.M. Browning, Bandgap features and thermoelectric properties of Ti-based

half-Heusler alloys. Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, Baltimore, MD, USA, pp. 45-51, (1999).

[126] K. Bartholomé, B. Balke, D. Zuckermann, M. Köhne, M. Müller, K. Tarantik, Jan König, J. Electron. Mater. 43, 1775 (2014)

[127] J.P.A. Makongo, D.K. Misra, X. Zhou, A. Pant, M.R. Shabetai, X. Su, C. Uher, K.L. Stokes, and Pierre F.P. Poudeu, J. Am. Chem. Soc. 133, 18843 (2011)

[128] C. Yu, T. Zhu, K. Xiao, J. Shen, X. Zhao, Funct. Mater. Lett. 03, 227 (2010)

[129] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J.W. Simonson, S.J. Poon, T.M. Tritt, G. Chen et al, Nano Lett. 11, 556 (2011)

[130] J.E. Garay, Annu. Rev. Mater. Res. 40, 445 (2010)

[131] Krez, Julia, and Benjamin Balke. "Thermoelectric Heusler Compounds." *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2015. 249-267.

[132] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Prog. Solid State Chem. 39, 1 (2011)

[133] Felser, Claudia, et al. "Basics and prospective of magnetic Heusler compounds." *APL materials* 3.4 (2015).

[134] Galanakis, I. Theory of Heusler and Full-Heusler compounds. In *Heusler Alloys* (pp. 3-36). Springer International Publishing (2016).

[135] J. Slater, —The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, (1936).

[136] L. Pauling, —The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, (1938).

[137] Žutić, I.; Fabian, J.; Das Sarma, S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* 2004, 76, 323] Hirohata, A.; Takanashi, K. Perspectives of Heusler compounds. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 47, 193001, (2014).

[138] I. Galanakis, « Slater–Pauling Behavior in Half-Metallic Heusler Compounds », *Nanomaterials*, vol. 13, no 13. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), (1 juillet 2023).

[139] R. A. de Groot and F. M. Mueller, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, (Jun. 1983).

- [140] O.Guillon, J.G.Julian, B.Dargatz, T.Kessel, G.Schierning, J.R.Athel, et M.Herrmann. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) ,830- 849(2014).
- [141] L.Andrea, *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [142] A.BESBES, « Etude par simulation des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques d'un Heusler par la méthode DFT », Université de Mostaganem, Thèse (2018).
- [143] Aksoy, S., Krenke, T., Acet, M., Wassermann, E.F., Moya, X., Mañosa, L., Planes, A.: Tailoring magnetic and magnetocaloric properties of martensitic transitions in ferromagnetic Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.* 91, 2005–2008, (2007).
- [144] Yoo, J.W., Chen, C.Y., Jang, H.W., Bark, C.W., Prigodin, V.N., Eom, C.B., Epstein, A.J.: Spin injection/detection using an organic-based magnetic semiconductor. *Nat. Mater.* 9, 638–642 , (2010).
- [145] Grünberg P, Schreiber R, Pang Y, Brodsky MB, Sowers H. *Phys Rev Lett* 1986;57:2442.
- [146] Guo, L., Gu, X., Zhu, X., Sun, X.: Recent Advances in Molecular Spintronics: Multifunctional Spintronic Devices. 1805355, 1–8, (2019).
- [147] Jung, M., Korea, S.: Chapter 12 spintronics. 405–423: Book series on complex metallic alloys, (2010).
- [148] Page, A., Poudeu, P.F.P., Uher, C.: A first-principles approach to half-Heusler thermoelectrics: Accelerated prediction and understanding of material properties. *J. Mater.* 2, 104–113, (2016).
- [149] Chadov, S., Qi, X., Kübler, J., Fecher, G.H., Felser, C., Zhang, S.C.: Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds. *Nat. Mater.* 9, 541– 545, (2010).
- [150] Lin, S.Y., Chen, M., Yang, X.B., Zhao, Y.J., Wu, S.C., Felser, C., Yan, B.: Theoretical search for half-Heusler topological insulators. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 91, 1–6, (2015).

Chapitre II

La théorie de la fonctionnelle de la densité

II.1. Introduction

Une explication du comportement et de la structure des systèmes à plusieurs électrons est l'une des questions fondamentales en chimie théorique et en physique. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des approches de la mécanique quantique les plus populaires et efficaces pour décrire la matière aujourd'hui. Elle peut être utilisée pour les noyaux, les molécules, les solides, les atomes, ainsi que pour les fluides quantiques et classiques. De nos jours, la DFT est fréquemment utilisée pour calculer une large gamme de caractéristiques en physique et en chimie, telles que les structures de bandes des solides et les structures moléculaires ainsi que les voies de réaction.

La physique de la matière condensée et la science des matériaux se concentrent sur ce sujet, à savoir comment les électrons et les noyaux interagissent et quels effets cela a sur leurs propriétés. Le nombre considérable d'électrons et de noyaux hautement interactifs dans le matériau étudié rend une solution directe de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile. En effet, le système à plusieurs corps prétendu est d'une complexité exceptionnelle à résoudre avec une précision complète. Par conséquent, il est largement reconnu que les avancées dépendent de la création d'une solution approximative et gérable au problème complexe de plusieurs corps.

Durant ce chapitre, nous allons présenter des divers niveaux d'approximation requis pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe. Ces approximations sont communes aux deux méthodes : Hartree-Fock (HF) et théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approximation adiabatique (Born-Oppenheimer) est une méthode qui permet de séparer les mouvements des noyaux des mouvements des électrons. L'équivalence entre un système de particules en interaction et un système de particules autonomes conduit à l'approximation « orbitale », qui en Hartree-Fock se manifeste par la décomposition de la fonction d'onde multiélectronique en un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques, tandis qu'en DFT, c'est la densité électronique du système qui est exprimée comme la somme des densités liées à chaque particule.

II.2. Équation de Schrödinger à plusieurs corps

La solution de l'équation de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps est l'objectif ultime de la majorité des méthodes utilisées en physique de l'état solide et en chimie quantique afin d'obtenir toutes les informations disponibles sur le système. Soit un système de N particules interagissant entre elles via le potentiel de Coulomb. L'équation de Schrödinger pour ce système est [1] :

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

Où :

La fonction d'onde de plusieurs corps, notée Ψ , dépend des emplacements de chaque électron et noyau dans le système. Les positions des N électrons sont données par $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ et les positions des M noyaux sont données par $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$, d'où :

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (\text{II-2})$$

E : L'énergie totale du système dans l'état quantique désigné Ψ .

$\hat{H}$: L'opérateur hamiltonien qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentiel des particules (électrons et noyaux). L'hamiltonien est défini comme :

$$\hat{H}_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{II-3})$$

Les termes qui se trouvent dans l'Hamiltonien ont les sens suivants :

1. T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II-4})$$

2. T_n est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{M_n} \quad (\text{II-5})$$

3. V_{e-e} est l'interaction de Coulomb des électrons :

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

4. V_{n-n} est l'interaction de Coulomb des noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-7})$$

5. V_{e-n} est l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux :

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-8})$$

Où Z représente la charge du noyau, e est la valeur absolue charge de l'électron, m_e et M_n sont respectivement la masse des électrons et des noyaux. L'expression $\vec{r}_i, \vec{r}_j$ détermine les positions des électrons. Les positions des noyaux sont définis par $\vec{R}_i, \vec{R}_j$.

Le Hamiltonien peut être écrit comme :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} + -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{R}_i}}{M_n} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II-9})$$

Il est impossible de résoudre l'équation de Schrödinger en raison des effets compliquant les interactions entre les particules (le nombre considérable d'électrons et de noyaux, de l'ordre de 10^{23}). Il est donc nécessaire d'appliquer certaines approximations généralement utilisées dans l'approche ab initio afin de la résoudre de manière approchée.

II.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La base de cette approximation [2] est que la masse d'un noyau quelconque est bien plus grande que celle de l'électron. C'est pourquoi on peut ignorer le mouvement des noyaux par rapport aux électrons, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme immobiles. Dans cette situation, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($T_n = 0$) et l'énergie coulombienne (V_{n-n}) causée par la répulsion entre les noyaux ne change pas. Nous passons à ce stade d'un problème où il était nécessaire de résoudre l'équation de Schrödinger d'un système avec N électrons + M noyaux à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système avec N électrons qui ressent le potentiel des noyaux. Il n'y a donc que des contributions monoélectroniques (T_e et V_{e-n}) et biélectroniques (V_{e-e}) dans le hamiltonien :

$$\hat{H}_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (\text{II-10})$$

L'équation de Schrödinger peut être donnée par :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-11})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \Psi_e = E \Psi_e \quad (\text{II-12})$$

L'équation (II-10) est toujours difficile à résoudre pour un système impliquant de nombreuses particules en raison du grand nombre d'électrons. Pour aborder ce problème, deux stratégies d'approximation sont mises en œuvre. la première est la méthode de Hartree-Fock [3,4] et elle est basée sur l'hypothèse des électrons libres, suivie de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.4. Approximation de Hartree

L'équation (II-11) est difficile à résoudre en raison des interactions électron-électron qui empêchent la division de cette équation en n équations électroniques. Selon

l'approximation de Hartree [3], les électrons sont considérés comme indépendants, où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Ainsi, la fonction d'onde totale est représentée comme le produit de la fonction d'onde mono-électronique, ce qui signifie que [5] :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (\text{II-13})$$

Le système hamiltonien devient :

$$H_e = \sum_i^N h_i \quad (\text{II-14})$$

Le hamiltonien monélectronique est noté h_i .

L'équation de Schrödinger d'un électron dans l'approximation de Hartree [6]:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H(\vec{r}) + V_{ex}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r})$$

(II-15)

Alors que: $V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_{ext}(\vec{r})$

Le terme $V_{ext}(\vec{r})$ fait référence à la force d'attraction entre l'électron et les noyaux. $V_H(\vec{r})$ indique l'effet des autres électrons, où nous supposons qu'ils créent une distribution de charge négative. En d'autres termes, l'électron est influencé par le potentiel électrostatique moyen $V_H(\vec{r})$ généré par ses électrons voisins [7].

Le potentiel moyen d'un seul électron est donné comme suit:

$$V_H = \sum_{i \neq j} \int \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II-16})$$

$\Psi_j(\vec{r}_j)$ représente la fonction d'onde d'un seul électron.

Cette méthode repose sur l'hypothèse des électrons libres, négligeant l'influence des interactions entre électrons et des états de spin. Un avantage remarquable de cette technique est la proposition d'une solution auto-cohérente au problème du système électronique. Cela a des implications significatives :

- * La répulsion coulombienne globale, notée (V_{e-e}), est surestimée dans le système électronique.
- * Facile à résoudre, mais donne des résultats insatisfaisants.
- * Le principe d'exclusion de Pauli est ignoré.

Une fonction d'onde appropriée devrait présenter une antisymétrie lors de l'échange de deux électrons. L'approximation "Hartree-Fock" [3,4] prend en considération le spin tout en résolvant l'équation de Schrödinger.

II.5. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock, constitue une correction de la méthode de Hartree. Dans l'approximation de Hartree-Fock, les électrons se distinguent par leur conformité au principe d'exclusion de Pauli [8]. La fonction d'onde des électrons doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées r de toute paire d'électrons:

$$\psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \quad (\text{II-17})$$

En respectant le principe d'exclusion de Pauli, Fock et Slater [9] ont suggéré d'exprimer la fonction d'onde totale Ψ par la forme d'un déterminant de Slater des états de particules singuliers réciproquement orthonormés [10]:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation des orbitales de spin orthonormées [11] :

Cette fonction peut donc être calculée en réduisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i grâce au principe variationnel. Une équation d'onde monoélectronique est donc obtenue, qui est une universalisation de l'équation de Hartree.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ex}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-19})$$

$V_X(\vec{r})$ est un terme de Fock [12] qui agit sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_X(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II-20})$$

Comme déjà mentionné, le potentiel d'échange de Fock $V_X(\vec{r})$ découle de la nature fermionique des électrons et de leur conformité au principe d'exclusion de Pauli. Ce terme est responsable de la séparation énergétique entre les électrons. Il se manifeste par une séparation spatiale entre les électrons ayant le même spin, soit $\uparrow - \uparrow$ ou $\downarrow - \downarrow$. Il représente une interaction magnétique effective qui émerge d'une interaction électrostatique initiale. La principale limitation de l'approche de Hartree-Fock est son ignorance totale des corrélations électroniques [13]. Par conséquent, les électrons se comportent comme si leurs mouvements étaient indépendants les uns des autres. L'énergie associée à l'absence de corrélation électronique (E_{corr}) est considérée comme la différence entre l'énergie totale exacte (E_{exact}) du système électronique et celle de Hartree-Fock (E_{HF}).

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II-21})$$

E_{corr} est une valeur négative, indiquant que l'énergie de Hartree-Fock (E_{HF}) est systématiquement supérieure à l'énergie totale exacte (E_{exact}).

L'application de cette approximation (approximation de Hartree-Fock) conduit à de bons résultats. Cependant, elle donne toujours une limite supérieure à l'énergie. Elle ne prend pas en compte les effets des corrélations électroniques. Le traitement de grands

systèmes tels que les solides restent difficiles. Une tentative d'amélioration en incluant les effets de corrélation a rendu cela extrêmement coûteux en terme de calcul, en fonction du nombre d'électrons. Cependant, une approche plus avancée et efficace a été introduite, c'est la théorie de la fonctionnelle de la densité.

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

L'idée fondamentale de la théorie de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être manifestée en fonction de sa densité $\rho(r)$ plutôt que par sa fonction d'onde.

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

Cette théorie trouve son origine dans les recherches de Thomas [14] et de Fermi [15] en 1928. Selon ces deux chercheurs, il est possible de décrire les caractéristiques électroniques d'un système d'électrons en interaction en utilisant une fonctionnelle de la densité électronique. Avant 1964, la théorie de la fonctionnelle de la densité n'était qu'un modèle, car elle reposait sur des idées qui n'avaient pas été prouvées de manière officielle. Cependant, cette année-là, Hohenberg et Kohn [16] ont présenté des preuves démontrant que chaque quantité mesurable peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état d'énergie le plus bas, établissant ainsi ce modèle comme une théorie. L'année suivante, Kohn et Sham [17] ont introduit un schéma permettant d'effectuer des calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.6.1. La Densité électronique:

La probabilité de trouver l'un des n électrons dans l'élément de volume dr est représentée par la densité électronique $\rho(\vec{r})$. L'intégration de $\rho(\vec{r})$ sur tout l'espace s'aligne vers zéro quand r s'approche de l'infini, et elle est égale au nombre total d'électrons n [18] :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \\ \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II-23})$$

II.6.2. La théorie de Thomas-Fermi

Juste après la publication de l'article original de Schrödinger, Thomas [14] et Fermi [15] ont proposé une approche alternative pour résoudre l'équation de Schrödinger en 1928, basée uniquement sur la densité électronique. Cette approche suppose qu'il n'y a pas de corrélation entre les mouvements des électrons et que l'énergie cinétique peut être adéquatement représentée par une approximation locale basée sur les résultats de la situation des électrons libres. Un peu plus tard, Dirac [19] a proposé de prendre en compte les effets d'échange en introduisant un terme de la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Cette méthode a été appliquée avec succès dans le domaine de la physique des plasmas, bien qu'elle fût rudimentaire et ne permet pas l'étude des molécules. L'énergie totale d'un système est représentée comme :

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II-24})$$

$$T_{TF}[\rho(\vec{r})] = C_F \int \rho(\vec{r})^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{II-25})$$

Le terme $T_{TF}[\rho(r)]$ fait référence à l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas entre eux dans un gaz électronique homogène. Dans lequel, en unités atomiques.

$$C_F = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 2871 \text{ u.a} \quad (\text{II-26})$$

II.6.3. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn a permis de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi en une théorie exacte pour un système à plusieurs corps. La reformulation est applicable à

tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes qui ont été énoncés et prouvés par Hohenberg et Kohn [20] dans leur article de 1964.

Premier théorème :

L'énergie totale de l'état fondamental E_0 est une fonctionnelle unique de la densité de particules $\rho(\vec{r})$ pour un potentiel externe donné $V_{ext}(\vec{r})$.

Cette première théorie montre une relation unique entre la densité d'électrons et le potentiel externe. La fonction d'onde et, par conséquent, les caractéristiques électriques du système sont alors déterminées de manière unique par celle-ci. Ainsi, pour un système donné, l'énergie totale s'écrit comme suit :

$$E_{V_{ext}}[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II-27})$$

La fonction $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une nouvelle fonctionnelle qui intègre l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie potentielle engendrée par l'interaction électro répulsive $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$:

$$F_{HK} = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-28})$$

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que la densité de l'état fondamental contient toutes les informations nécessaires pour déterminer toutes les propriétés physiques pertinentes. Cependant, nous sommes maintenant confrontés à la question suivante : comment pouvons-nous déterminer la densité de l'état fondamental d'un certain système électronique ? Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn fournit la réponse à cette question.

Deuxième théorème :

Pour un potentiel externe donné et un nombre fixe d'électrons, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$. La densité qui minimise cette fonctionnelle correspond à la densité fondamentale $\rho_0(\vec{r})$. $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$E(\rho_0) = \text{Min}[E(\rho)] \quad (\text{II-29})$$

Hohenberg et Kohn ont établi que la densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$. De plus, chaque autre propriété est une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe est déterminée en utilisant la méthode variationnelle.

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II-30})$$

La correspondance un à un entre la densité de l'état fondamental et le potentiel externe a des implications importantes. Il est évident que, étant donné le potentiel externe du système, il est possible de trouver une densité d'état fondamental unique pour le système. La résolution de l'équation de Schrödinger permet d'obtenir la fonction d'onde de l'état fondamental à partir de laquelle la densité de l'état fondamental peut être calculée. Intuitivement, la densité de l'état fondamental semble contenir moins d'informations que la fonction d'onde de l'état fondamental. Si cela était vrai, la correspondance inverse (de la densité de l'état fondamental au potentiel externe) ne tiendrait pas. Cependant, le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn stipule que cette correspondance est également valable. En d'autres termes, la densité contient autant d'informations que la fonction d'onde.

En conséquence du premier théorème, et plus précisément du fait que la densité de l'état fondamental minimise $E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})]$, la méthode variationnelle de Rayleigh-Ritz peut être utilisée pour obtenir la densité de l'état fondamental. Il est important de noter qu' $E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})]$ évalué pour la densité de l'état fondamental correspondant à V_{ext} est égale à l'énergie de l'état fondamental. Seule cette valeur d' $E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})]$ a une signification physique.

Et enfin, dans le premier théorème, la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn F_{HK} ne contient aucune information sur les noyaux et leurs positions. Par conséquent, la fonctionnelle est la même pour tous les systèmes à plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham [17] constituent la solution exclusive à ce problème, conçues pour fournir les bases essentielles à une utilisation efficace des théorèmes de Hohenberg et Kohn.

II.6.4. Les équations de kohn-Sham

Les équations de Kohn et Sham, publiées en 1965, transforment la DFT en un outil pratique. Elles constituent une procédure pratique pour obtenir la densité de l'état fondamental. Commençons par réécrire la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn. L'énergie de corrélation est définie comme cette partie de l'énergie totale qui est présente dans la solution exacte, mais absente dans la solution de Hartree-Fock. Les fonctionnelles d'énergie totale $E_e[\rho]$ et $E_{HF}[\rho]$ correspondant respectivement aux Hamiltoniens exacts et de Hartree-Fock sont :

$$E_e = T + V \quad (\text{II-31})$$

$$E_{HF} = T_0 + \underbrace{(V_H + V_x)}_V \quad (\text{II-32})$$

Ici, T et V sont les fonctionnels exacts de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron, T_0 est le fonctionnel de l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non

interactifs, V_H représente la contribution de Hartree et V_x la contribution d'échange. En soustrayant (II-32) de (II-31), le fonctionnel de corrélation apparaît comme suit :

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{II-33})$$

La contribution d'échange à l'énergie totale est définie comme la partie qui est présente dans la solution de Hartree-Fock, mais absente dans la solution de Hartree. Évidemment, avec le fonctionnel de Hartree donné par

$$E_H = T_0 + V_H \quad (\text{II-34})$$

Cela peut être défini comme :

$$V_x = V - V_H \quad (\text{II-35})$$

Avec cette connaissance, nous pouvons réécrire le fonctionnel de Hohenberg-Kohn de la manière suivante:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T_0 + V_H + V_x + V_c \\ &= T_0 + V_H + V_{xc} \end{aligned} \quad (\text{II-36})$$

Où V_{xc} est le potentiel d'échange et de corrélation, T_0 est le fonctionnel d'énergie cinétique pour des électrons non-interagissants et V_H est la contribution de Hartree, qui décrit l'interaction coulombienne avec le champ obtenu en moyennant les positions des électrons restants. Bien qu'aucune interaction électron-électron ne soit prise en compte, V_H est déjà une bonne approximation pour l'interaction entre les électrons.

On pourrait maintenant utiliser le premier théorème de Hohenberg-Kohn pour trouver la densité de l'état fondamental, mais nous n'aurions alors rien gagné par notre transformation. Au lieu de cela, on peut également interpréter l'expression ci-dessus comme la fonctionnelle d'énergie d'un gaz d'électrons classique non-interagissant,

soumis à deux potentiels externes : l'un dû aux noyaux, et l'autre aux effets d'échange et de corrélation. L'Hamiltonien correspondant appelé Hamiltonien de Kohn-Sham est :

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-37})$$

Tel que le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (\text{II-38})$$

Le potentiel de Hartree est donné par la formule suivante :

$$V_H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{II-39})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est fourni par la fonction dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-40})$$

Où l'énergie d'échange-corrélation est donnée [21-23] :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]] \quad (\text{II-41})$$

$T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons indépendants et $T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction.

La densité exacte de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$ d'un système à N électrons est

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-42})$$

Les équations (II-37) et (II-38) correspondent aux équations de Kohn-Sham. Leur résolution s'effectue d'une manière auto-cohérente. À partir d'une densité initiale, un potentiel $V_{eff}(\vec{r})$ est obtenu, pour lequel l'équation est résolue et une nouvelle densité électronique est ensuite déterminée. En utilisant cette nouvelle densité, il est possible de calculer un nouveau potentiel qui est considéré comme amélioré. Cette méthode est itérée de manière auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, C.à.d. jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique atteigne un niveau équivalent ou presque identique à celui de la précédente.

II.6.5. Résolution numérique des équations de Kohn-Sham

Les équations de Kohn-Sham représentent un ensemble d'équations de Schrödinger mono-électroniques. Elles peuvent être résolues numériquement en utilisant un processus itératif, de manière auto-cohérente (Figure II.1). Le cycle auto-cohérent est initialisé par une valeur de densité de départ arbitraire $\rho(r)$ pour calculer les différentes fonctionnelles de densité. Cela nous permet de trouver la valeur du potentiel effectif $V_{eff}(r)$ en utilisant l'équation (II-38). Nous résolvons ensuite le système d'équations mono-électroniques (II-37). Les solutions permettent d'obtenir une nouvelle valeur de la densité. Le cycle de traitement est répété jusqu'à la convergence des différentes quantités calculées.

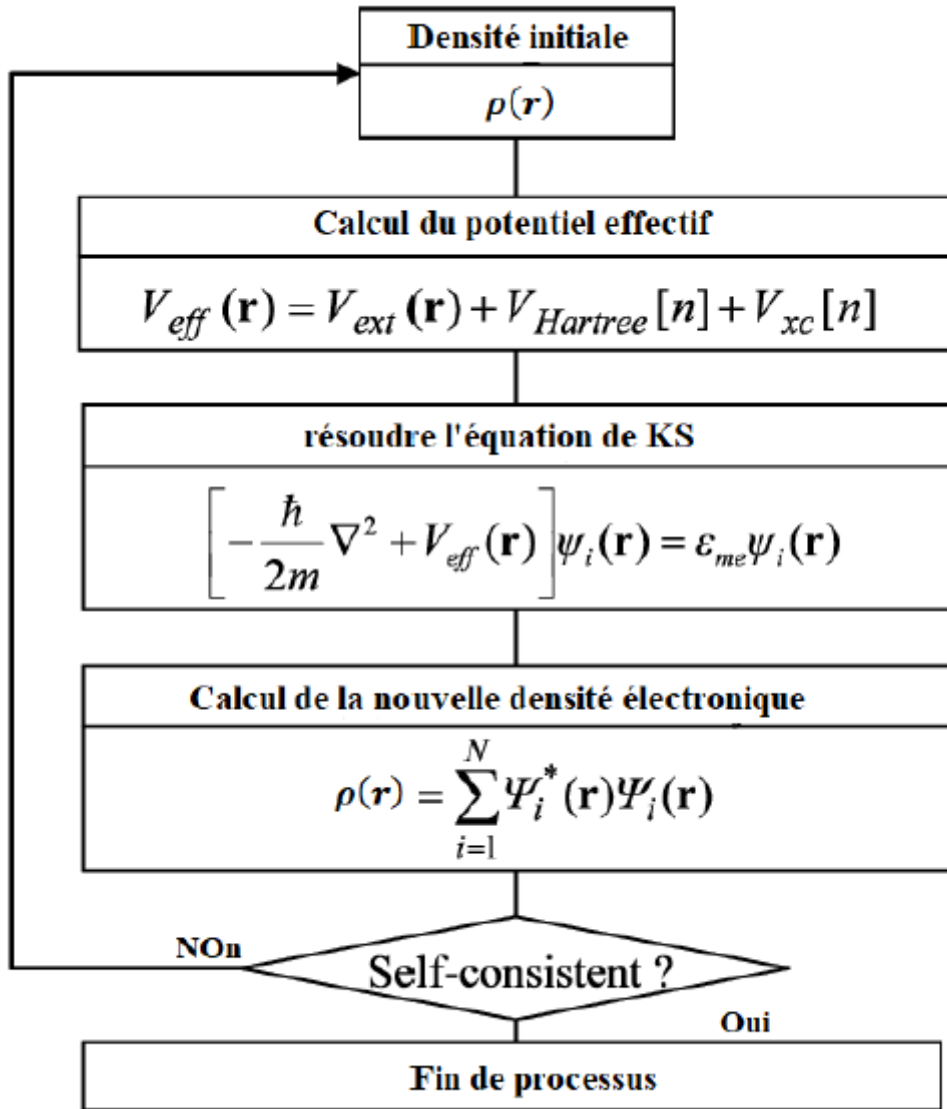


Figure II.1 : Diagramme décrivant le processus itératif (SCF) pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.7. Différents types de fonctionnelles

La contribution énergétique des effets quantiques non intégrée dans l'énergie de contrainte coulombienne inter-électronique et l'énergie cinétique des particules est appelée le terme échange-corrélation E_{xc} . On ne connaît pas la forme précise de cette expression. Il convient donc d'en effectuer des approximations.

II.7.1. L'approximation de la densité locale (LDA):

Dans l'approximation LDA [24], la contribution à l'énergie d'échange-corrélation d'un point dans l'espace est considérée comme si elle provenait d'un gaz d'électrons uniforme à la densité appropriée pour ce point. C'est probablement l'approximation réaliste la plus simple. Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être ajoutée de manière cumulative à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme si elle était localement uniforme.

L'expression pour le fonctionnel total d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ peut être formulée comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-43})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation pour un gaz électronique homogène à densité uniforme $\rho(\vec{r})$. La quantité $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ peut être davantage décomposée en contributions d'échange et de corrélation.

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-44})$$

La formule de Dirac [25] fournit la contribution de l'échange électronique dans cette approximation :

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-45})$$

L'énergie d'échange totale est donnée par:

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (\text{II-46})$$

Il est possible de prendre en considération les phénomènes de polarisation en spin dans l'approche LDA afin de générer LSDA pour l'étude des composants magnétiques qui nous intéressent. La force d'échange-corrélation se transforme en:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (II-47)$$

Les solutions analytiques peuvent être utilisées pour résoudre le terme d'échange et le composant de corrélation ne peut pas être défini avec précision. À cet égard, Wigner [26], Vosko-Wilk-Nussair [27], Perdew-Zunger [28] ont développé des paramétrisations pour les fonctionnels d'échange-corrélation grâce à l'utilisation de simulations de Monte Carlo quantiques [27]. La densité électronique dans un système réel n'est pas uniforme, ce qui est un aspect à prendre en considération.

L'approximation LDA présente un mauvais comportement asymptotique, ce qui conduit à une mauvaise description des systèmes ioniques et à une description erronée des dissociations. Elle ne fonctionne pas non plus pour les électrons fortement localisés (d et f). Les améliorations de l'approche LDA doivent prendre en compte le gaz d'électrons dans sa forme réelle, qui est non uniforme et non locale. L'approximation GGA nous permet d'approcher progressivement la prise en compte de ces effets.

II.7.2. L'approximation du Gradient Généralisé (GGA):

Dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), une forme fonctionnelle est adoptée qui garantit la condition de normalisation et que le trou d'échange est défini négativement. Cela conduit à une fonctionnelle d'énergie qui dépend à la fois de la densité et de son gradient, tout en conservant les propriétés analytiques du trou de corrélation d'échange inhérentes à la LDA. Les approximations de gradient généralisées (GGA) les plus couramment utilisées sont les formulations introduites par Becke [29], Perdew et al. [30], et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [31].

La formule suivante représente l'énergie d'échange-corrélation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (II-48)$$

Tel que $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|]$ correspond à l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle avec une densité irrégulière.

L'approximation GGA améliore significativement la description de l'énergie de liaison des molécules par rapport à la LDA et fournit ainsi de meilleurs résultats sur les énergies totales et des géométries améliorées pour les liaisons faibles, ainsi que des écarts de bande plus importants que la LDA [32]. Le GGA donne de bons résultats pour les modules d'élasticité et les propriétés magnétiques des composés, par rapport aux calculs effectués avec la LDA. C'est cette caractéristique qui a conduit à l'acceptation très répandue de la DFT dans la communauté chimique au début des années 1990. Un certain nombre de fonctionnels au sein de la famille GGA [33-38] ont été développés.

II.7.3. L'approximation EV-GGA (Engel et Vosko) :

On sait que la LDA et la GGA réduisent les gaps d'énergie. Cela s'explique notamment par le fait qu'elles présentent des formes simplistes qui ne sont pas assez adéquates pour atteindre la forme précise du potentiel d'échange-corrélation.

En prenant en compte cette imperfection, Engel et Vosko ont développé une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA appelée l'EV-GGA [39]. Ils ont proposé une nouvelle forme du potentiel d'échange et de corrélation. Les résultats de cette méthode EV-GGA en ce qui concerne les caractéristiques électroniques sont en conformité avec les résultats expérimentaux. Elles améliorent et rectifient les valeurs du gap ainsi que quelques autres caractéristiques qui dépendent essentiellement de la précision du potentiel d'échange et de corrélation. Cependant, le gap d'énergie estimé par cette méthode ne s'aligne pas avec les résultats expérimentaux. Ainsi, cette nouvelle approche de GGA se révèle plus efficace pour calculer le gap, mais, malheureusement, elle reste limitée en ce qui concerne les propriétés structurales. Toutefois, les résultats obtenus pour le volume d'équilibre et le module de compressibilité ne correspondent pas à l'expérience en ce qui concerne les propriétés structurales.

II.7.4. L'approximation du potentiel modifié mBJ :

Une version révisée du potentiel d'échange, initialement proposée par Becke et Johnson [40], a ensuite été présentée par Tran et Blaha [41]. Tran et Blaha [42] ont effectué des tests sur le potentiel d'échange de Becke-Johnson (BJ), conçu par Becke et

Johnson pour reproduire la forme du potentiel d'échange exact, c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (OEP). Ils ont observé que l'utilisation du potentiel BJ en conjonction avec le potentiel de corrélation de la LDA conduisait systématiquement à des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer ces résultats, Tran et Blaha ont introduit une modification simple au potentiel BJ original, ce qui a permis d'améliorer l'accord avec des approches plus intensives en calcul, telles que les fonctionnels hybrides [43-45] et la méthode GW [46-48].

Ce potentiel modifié est connu sous le nom de potentiel mBJ et a été intégré dans le code ab-initio Wien2k.

Le potentiel mBJ est formulé comme suit :

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II-49})$$

Dans laquelle, $\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité électronique, $t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité d'énergie cinétique et $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel d'échange de Becke-Russell (BR) [142].

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right] \quad (\text{II-50})$$

Avec $x_{\sigma}(r)$ calculé à partir de $b_{\sigma}(r)$ et de son gradient spatial :

$$b_{\sigma}(r) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II-51})$$

Dans l'équation (II-49), (c) a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$ [49]:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II-52})$$

α et β sont deux paramètres libres qui représentent le volume de la maille unitaire dans le système.

$$\alpha = -0.012 \quad \beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}.$$

Ainsi, l'approximation mBJ augmente le gap d'énergie, conduisant à des résultats qui s'alignent avec les constatations empiriques. En revanche, les approximations LDA et GGA fournissent des gaps plus étroits. Les gaps obtenus par la mBJ impliquent une gamme de systèmes distincts, allant des isolants avec de larges gaps aux semi-conducteurs avec de petits gaps. Il est important de noter que le potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ) est un potentiel d'échange qui intègre l'échange de trous. L'implémentation auto-cohérente du potentiel d'échange modifié mBJ a été intégrée dans le code WIEN2K [50].

Référence :

- [1] E. Schrödinger, Annalen der Physik 79, 361-376(1926).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann .Phys, 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree. Proc.Camb. Philos. Soc. 24 ,89, (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys .62 ,795, (1930).
- [5] B. E. Mellander, Phys. Rev. B 26, 5886 (1982).
- [6] W. Kohn, «Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals» Nobel Lectures, (1999).
- [7] S. Matar, « Approches Monoélectroniques, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, » CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint, (2004).
- [8] D. M. Ceperly and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [9] J.P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1980).
- [10] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [11] J. P. Perdew and Y. M. Levy, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [12] J. P. Perdew, M. Levy, Phys. Rev. Lett. 51, 1884 (1983).
- [13] L. J. Sham, M. Schlüter, Phys. Rev. Lett. 51,1888 (1983).
- [14] L. H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc, Rev. Lett, 23, pp. 542, (1928).
- [15] E. Z. Fermi, Phys. Rev. Lett, 48, pp.73, (1928).
- [16] P. Hohenberg W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," Phys. Rev. Lett, B.136, pp. 864, (1964).
- [17] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 ,1133, (1965).
- [18] Maylis Orio, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.

- [19] P. A. M. Dirac, “Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom,” *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 26, no. 3, pp. 376–385, Jul. 1930.
- [20] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, B864, (1964).
- [21] J. Harris et R. O. Jones, *J. Phys. F* 4, 1170 (1974).
- [22] R. A. Harris, *J. Chem. Phys.* 81, 2403 (1984).
- [23] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. B* 13, 4274 (1976).
- [24] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *phys. Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [25] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, 376 (1930).
- [26] J.P.Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23; 5048; (1981).
- [27] M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys Rev. Lett.* 45, 566, (1980).
- [28] U. von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 5, 1629, (1972).
- [29] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098, (1988).
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671, (1992).
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996).
- [32] E. Betranhandy, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géométrie structural Modélisation des propriétés physico-chimiques, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, France, (2005).
- [33] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 33, 8800, (1986); *Ibid. E* 34, 7406, (1986)
- [34] J. P. Perdew, in *Electronic Structure of Solids* 91, Ed. P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991)
- [35] D. C. Langreth, M. J. Mehl, *Phys. Rev. B*, 28, 1809 (1983)
- [36] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38 3098 1988

- [37] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 785 (1988)
- [38] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865, (1996); *Ibid.* E 78, 1396 (1997)
- [39] Kohn, Walter. "Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals." *Reviews of Modern Physics* 71.5 (1999): 1253.
- [40] D. D. Koelling and B. N. Harmon, "A technique for relativistic spin-polarised calculations," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 10, no. 16, pp. 3107–3114, Aug. 1977.
- [41] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009.
- [42] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, "Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, p. 196208, May 2007.
- [43] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, "Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 17, p. 174101, Nov. 2005.
- [44] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Screened hybrid density functionals applied to solids," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 15, p. 154709, Apr. 2006.
- [45] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, "Erratum: 'Screened hybrid density functionals applied to solids' [*J. Chem. Phys.* 124, 154709 (2006)]," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 24, p. 249901, Dec. 2006.
- [46] W. G. Aulbur, M. Städele, and A. Görling, "Exact-exchange-based quasiparticle calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 11, pp. 7121–7132, Sep. 2000.

- [47] S. V. Faleev, M. Van Schilfgaarde, and T. Kotani, “All-Electron Self-Consistent G W Approximation: Application to Si, MnO, and NiO,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 12, p. 126406, Sep. 2004.
- [48] M. Shishkin and G. Kresse, “Self-consistent G W calculations for semiconductors and insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, no. 23, p. 235102, Jun. 2007.
- [49] J. H. Wood and A. M. Boring, “Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems,” *Phys. Rev. B*, vol. 18, no. 6, pp. 2701–2711, Sep. 1978.
- [50] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, Techn. Universitat, Vienna, Austria, (2001).

Chapitre III

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

III.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une méthode efficace pour le traitement des problèmes à plusieurs corps. Néanmoins, il est crucial de sélectionner la base de fonctions d'onde appropriée pour résoudre efficacement les équations de Kohn-Sham. Plusieurs méthodes existent pour résoudre l'équation de Schrödinger. Ces méthodes varient en fonction du type de potentiel utilisé et des fonctions d'onde choisies comme base. Des méthodes ab-initio ont été développées par les chercheurs en se basant sur des concepts théoriques, c'est-à-dire sans ajustements sur l'expérience. Leurs calculs sont appelés de premiers principes, car ils sont basés sur les données initiales disponibles sur les interactions entre les électrons et les noyaux des atomes qui composent le solide. On peut citer entre ces méthodes la LCAO [1,2], L'OPW [2,3], L'APW [4]...etc. Les techniques linéarisées d'Andersen [5] ont été utilisées pour économiser considérablement du temps de calcul, telles que les ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) et les orbitales linéarisées « Muffin-Tin » (LMTO).

La méthode des ondes planes augmentées linéaires (LAPW) [6,7] est une modification clé de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater (1937,1964) [8,9]. Par conséquent, avant de commencer cette nouvelle méthode, nous allons d'abord fournir un bref récapitulatif de la méthode (APW), qui est largement utilisée pour résoudre la structure électronique grâce à l'utilisation des équations de Kohn-Sham (KS).

III.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

Slater [10] a proposé les fonctions d'onde planes augmentées (APW) comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger à un électron, qui correspond à l'équation basée sur la DFT de Kohn et Sham.

La méthode APW repose sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire est divisée en deux types de régions : des sphères appelées "Muffin-Tin" qui ne se chevauchent pas et sont centrées sur chaque atome α de rayon R_α et atome β de rayon R_β , et des régions interstitielles (I) (l'espace vide) Fig. III.1. En conséquence, les fonctions d'onde du cristal

sont développées dans différentes bases selon la région considérée : des solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et des ondes planes dans la région interstitielle.

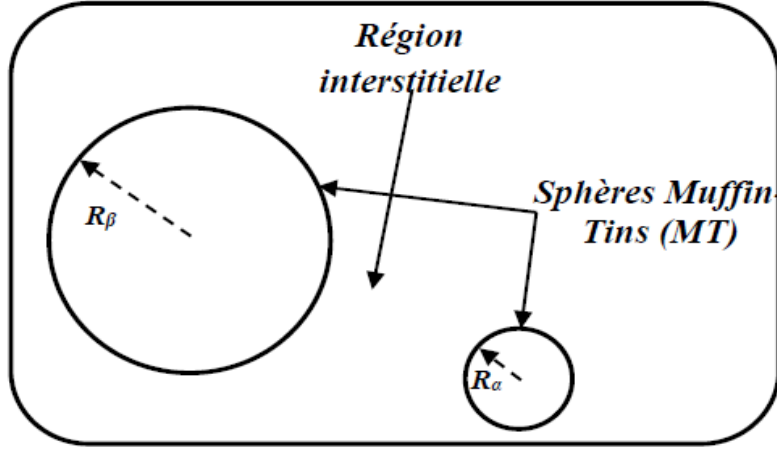


Figure. III.1 : Distribution de la cellule unitaire, d'une région interstitielle et de régions sphériques : les sphères Muffin-Tin α et β des rayons Muffin-Tin R_α et R_β , respectivement.

Les fonctions d'onde des ondes planes augmentées (APW) incarnent à la fois des caractéristiques, agissant comme des ondes planes dans la région interstitielle et ayant une enveloppe radiale dans la portion sphérique :

$$\psi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \vec{r} \in MT \end{array} \right\} \quad (\text{III-1})$$

Où Ω est le volume de la cellule, $U_l(r)$ est la fonction radiale, $Y_{lm}(r)$ est l'harmonique sphérique et A_{lm} sont les coefficients, qui sont déterminés par l'exigence que les fonctions d'onde doivent être continues à la frontière des sphères *Muffin_tin*.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1|_{R_{MT}}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l \left(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT} \right) Y_{lm}^* (\vec{K} + \vec{G}) \quad (\text{III-2})$$

Dans la région interstitielle, les ondes planes résolvent l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant, tandis que les harmoniques sphériques multipliées par une fonction radiale sont la solution de l'équation de Schrödinger dans un potentiel $V(\vec{r})$ et une énergie E_l :

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

Dans la méthode APW, l'inconvénient principal est que le paramètre E_l dans l'équation (III.1), nécessaire pour décrire l'état propre $\psi_{k_n}(\vec{r})$, est inconnu, et il est requis que les E_l soient égaux aux énergies de bande.

La méthode APW ne peut pas obtenir cette énergie par une simple diagonalisation de la matrice Hamiltonienne. Étant donné que les fonctions radiales $U_l(r)$ dépendent des énergies de bande, l'équation séculaire devient un problème non linéaire. Il faut fixer une énergie d'essai pour E_l , obtenir la base APW en résolvant l'équation (III.3), établir les éléments de matrice et calculer le déterminant $|\mathbf{H}-\mathbf{E}\mathbf{S}|$. Pour résoudre ce problème, de nombreuses modifications ont été apportées à la méthode (APW), en particulier celles suggérées par Andersen [11] et Koelling [12]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\psi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III.3. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW (onde plane augmentée linéarisée) développée par Andersen est l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode APW (onde plane augmentée), développée par Slater. Cette méthode LAPW fournit une base plus flexible et précise pour les calculs de structure de bande des réseaux cristallins. Cette procédure utilise la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration de ce formalisme par rapport à la méthode APW réside dans le fait que les fonctions de base dans la sphère MT sont des combinaisons linéaires

des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et les $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doivent satisfaire à la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-4})$$

Dans un traitement non relativiste, les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\psi(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in \text{I} \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in \text{MT} \end{array} \right\} \quad (\text{III-5})$$

Où :

- A_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction $U_l(r)$.
- B_{lm} sont des coefficients correspondant à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions LAPW ne sont des ondes planes que dans les régions interstitielles, comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées autour de E_l comme suit [13] :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (\text{III-6})$$

Avec : $O\left((E - E_l)^2\right)$ désigne l'erreur quadratique commise.

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles, comme dans la méthode APW. À l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux

adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW qui se composent d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère "Muffin-Tin" peuvent désormais être traités sans difficulté. La méthode LAPW garantit ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT, mais les calculs perdent en précision par rapport à la méthode APW. Les fonctions LAPW forment une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans une large région d'énergie avec un seul E_l . Lorsque cela n'est pas possible, la fenêtre d'énergie peut généralement être divisée en deux parties, ce qui constitue une grande simplification par rapport à la méthode APW.

III.4. La méthode FP-LAPW

La méthode FP-LAPW (LAPW à potentiel complet) [13-15] associe la sélection de fondement LAPW avec la manipulation du potentiel complet et de la densité de charge, sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT). En apaisant le potentiel interstitiel constant V_k et en approximation de la sphère Muffin-Tin $V_{lm}(r)$, on obtient ce type de généralisation en incluant un interstitiel déformé $\sum V_k e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et des termes non sphériques à l'intérieur des sphères.

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (\text{III-7})$$

Cette méthode est devenue possible grâce au développement d'une technique permettant d'obtenir le potentiel de Coulomb pour une densité de charge périodique générale sans approximations de forme et en incluant les éléments de matrice de Hamiltonien dus aux termes déformés d'interstitiel et non sphériques du potentiel. La densité de charge ρ est représentée de manière analogue à l'équation (III-7), en échangeant simplement V par ρ .

III.5. Les rôles des énergies de linéarisation E_l

L'erreur encourue sur la fonction d'onde (densité de charge) est de l'ordre de $(E - E_l)^2$, et pour l'énergie de bande, elle est de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Par conséquent, le choix optimal pour E_l devrait être au centre de la bande d'énergie. On peut optimiser le choix du paramètre E_l en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant le paramètre qui donne l'énergie la plus basse.

Dans la sphère de muffin-tin, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales à tout état de cœur strictement limité. Cependant, cette exigence d'orthogonalité n'est remplie que lorsqu'il n'y a pas d'états de cœur ayant le même l . Par conséquent, il existe un risque que les états de valence et les états semi-cœur soient confondus. Alors que la technique FP-LAPW exige une sélection soigneuse de E_l , en raison de la non-orthogonalité de certains états de cœur, la méthode APW ne traite pas ce problème. Dans ce cas, modifier E_l empêcherait l'achèvement du calcul.

Le cas le plus critique est celui où il y a un chevauchement entre la base FP-LAPW et les états de cœur, introduisant des états de cœur spuriés dans le spectre d'énergie E_l , connus sous le nom de bandes fantômes. Celles-ci possèdent un caractère d'état de cœur, une dispersion très limitée et sont fortement confinées dans la sphère, ce qui les rend clairement identifiables. Le paramètre d'énergie E_l peut être ajusté à l'énergie de l'état de cœur afin de retirer les bandes fantômes du spectre. Utiliser une extension d'orbitales locales est la meilleure solution dans ces situations. Pour un l donné, cela ajoute plus de liberté variationnelle en permettant le traitement précis des états de cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie. Toutes les applications n'ont pas ce choix, donc, dans ce cas, le plus grand rayon de sphère doit être sélectionné.

III.5.1. Le concept de la méthode LAPW+LO

La méthode FP-LAPW donne généralement des énergies de bande précises à proximité des énergies de linéarisation et, dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies dans le voisinage du centre des bandes. Afin d'améliorer la linéarisation et de permettre le traitement des états de valence et des états semi-noyaux dans une seule fenêtre d'énergie, des orbitales locales (LO) sont ajoutées à la base de données LAPW et consistent en une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et à la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces deux fonctions. Une orbitale locale (LO) est définie par [17] :

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{LO} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(r, E_{2,l}) \right] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Une orbitale locale est définie pour un atome donné pour chaque l et m . Elle est appelée locale, car elle est nulle partout sauf dans la sphère muffin-tin à laquelle elle se réfère. Ces orbitales locales sont ensuite ajoutées à la base LAPW. Ainsi, l'ajout d'orbitales locales augmente la taille de la base LAPW.

III.5.2. Le concept de la méthode APW+LO

Le problème avec la méthode APW était la dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance pouvait être éliminée dans la méthode LAPW+LO, mais au prix d'une taille de base plus grande, où les méthodes APW et LAPW+LO présentent toutes les deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [38] ont amélioré cela en développant une base qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée "APW+LO"; elle correspond à une base indépendante de l'énergie (comme c'était le cas dans la méthode LAPW+LO). De plus, elle nécessite seulement une énergie

de coupure d'onde plane, où cette énergie de coupure est légèrement supérieure à celle requise dans la méthode APW.

Il s'agit d'utiliser une base APW standard tout en considérant $U_l(r)$ pour une énergie fixe E_l afin de conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Étant donné qu'une base d'énergie est fixée, cette méthode ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres; des orbitales locales sont également ajoutées pour offrir une flexibilité variationnelle dans les fonctions de base radiales.

Une base "APW+LO" est définie par la combinaison des deux types de fonctions d'onde suivantes :

– La première est la fonction de base APW avec un ensemble d'énergies fixes E_l :

$$\psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r)] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

– Le deuxième représente un type différent d'orbitales locales :

$$\psi_{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{lo} U_l(r, E_{l,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(e, E_{l,l}) \right] Y_{lm}(r) & \vec{r} \in MT \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Les deux coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés par normalisation et en exigeant que l'orbital local ait une valeur nulle à la frontière MT. Ainsi, à la frontière de la sphère, tant l'APW que le (LO) sont continus.

III.5.3. Le concept de la méthode FP-APW+LO

La méthode FP-APW+LO combine le choix de l'ensemble de bases APW+LO avec le traitement du potentiel total et de la densité de charge sans aucune approximation de forme, tant dans la région interstitielle qu'à l'intérieur de la sphère MT. Le potentiel est défini comme suit :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

De la même manière, la densité de charge est générée de la manière suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{i\vec{k}\vec{r}} & r \in I \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(\vec{r}) & r \in MT \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

Dans ces dernières sections, nous avons vu que la méthode FP-LAPW est l'une des méthodes développées pour résoudre l'équation de K-S.

III.6. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus couramment utilisée pour aborder le problème des semi-cœur consiste à diviser le spectre d'énergie en fenêtres, chacune correspondant à une énergie E_l [62,39]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la figure III.2.

Dans ce traitement par fenêtres, une séparation est faite entre les états de valence et les états semi-cœur, où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre afin de traiter les états correspondants. Cela revient à effectuer deux calculs FP-LAPW indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales à tout état propre de cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la

sphère. Cependant, les états semi-cœur satisfont souvent cette condition, sauf en présence de bandes "fantômes" entre les états semi-cœur et de valence.

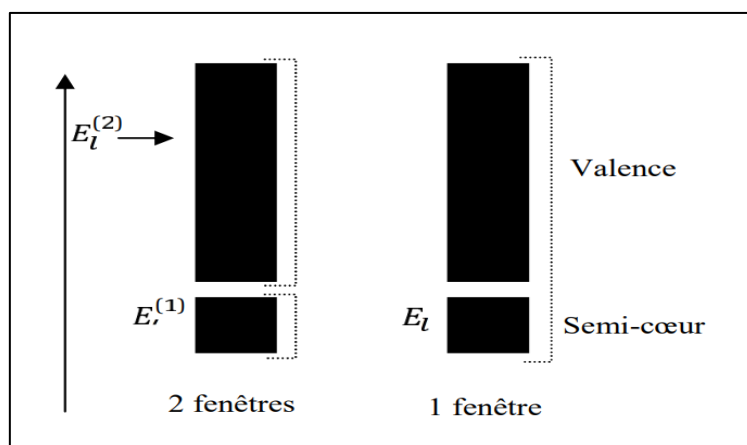


Figure III.2 : Diagramme représentant une fenêtre d'énergie multiple

III.7. Le code WIEN2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k, un ensemble de programmes développés par Blaha, Schwarz et leurs collègues [18]. Ce code a réussi à traiter des systèmes supraconducteurs à haute température [19], des minéraux, des surfaces de métaux de transition [20], des oxydes non ferromagnétiques [21], des molécules.

Le code WIEN2k se divise en deux parties principales, illustrées de manière schématique dans la figure III.3. La première étape consiste à initialiser les calculs, tandis que la seconde est le calcul SCF.

III.7.1. Initialisation des calculs

Une fois les fichiers d'entrée de base générés, le calcul est initialisé par l'exécution d'`initialize calc`, ce qui vous fournira les étapes essentielles pour initialiser le calcul. Le processus d'initialisation du calcul implique l'exécution automatique de plusieurs étapes, avec `x` étant le script utilisé pour initier les programmes WIEN2k.

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

x sgroup : détermine les points et groupes d'espace associés à la structure fournie.

x symmetry : génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

x instkgen : spécifie la polarisation de spin de chaque atome.

x lstart : un programme qui génère les densités atomiques et détermine les différentes orbitales traitées dans le calcul de la structure de bande.

x kgen : génère un certain nombre de points k dans la zone de Brillouin.

x dstart : génère une densité de départ pour le cycle auto-consistant (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

III.7.2. Le calcul SCF

Implique le calcul de l'énergie, de la densité électronique et des moments magnétiques de l'état fondamental pour la structure la plus stable (obtenue à l'étape précédente) durant un cycle SCF. Ce cycle est initié et répété jusqu'à ce que les critères de convergence soient atteints. Cette étape utilise un autre ensemble de sous-programmes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcul des bandes de valence, des valeurs propres et des vecteurs propres.

LAPW2 : calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : dérive la nouvelle valeur de densité en mélangeant la densité du cycle actuel (i) avec celle du cycle précédent (i-1).

Pour les calculs avec spin polarisation, les sous-programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE sont exécutés deux fois, une fois pour chaque spin ($\uparrow$ et $\downarrow$).

III.7.3. Supercellule

L'idée derrière la supercellule consiste à concevoir un modèle périodique imaginaire possédant une structure électronique identique à celle du modèle réel. Ce principe permet de restaurer la périodicité pour pouvoir mettre en œuvre le formalisme mentionné précédemment. L'élimination d'un défaut ponctuel de substitution consiste alors à créer une supercellule en reproduisant la cellule fondamentale du cristal parfait dans les trois sens de l'espace, puis en substituant un des atomes par le défaut. Il est nécessaire que la supercellule soit assez grande pour prévenir les interactions entre les répliques du défaut de substitution. Il est donc possible de poursuivre le travail dans des conditions périodiques et d'aborder des systèmes aux dimensions macroscopiques. Par contre, plus la supercellule est étendue, plus la zone de Brillouin qui lui est liée diminue. Ainsi, on peut réduire le nombre de points k dans l'espace réciproque tout comme le temps de calcul.

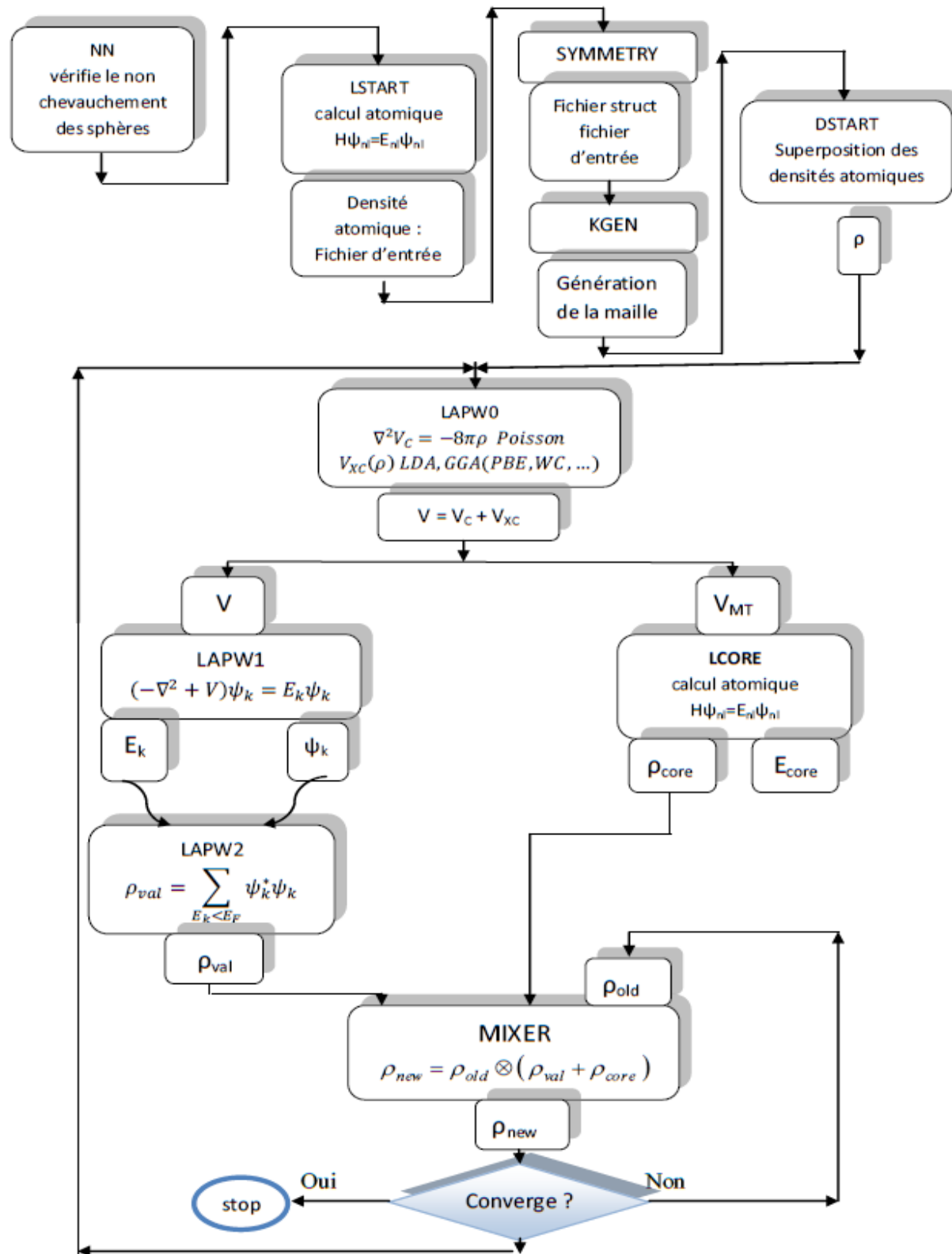


Figure III.3 : Diagramme de flux du code WIEN2k

Référence :

- [1] F Bloch, Z. Phys. 52, (1928) 555.
- [2] J. C. Slater, “ Quantum Theory of Molecules and Solids”, V2, Ch. 8 (1965).
- [3] C. Herring, Phys. Rev. 57, (1940) 1169.
- [4] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.
- [5] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993, (1991).
- [7] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, J. Phys. Condens. Matter 4, 7451, (1992).
- [8] O. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett 50, 697, (1983).
- [9] W. C. Topp and J. J. Hopfield, Phys. Rev. B 7, 1295, (1974).
- [10] J.C.Slater , Phys. Rev. 81 (1951).
- [11] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060, (1975).
- [12] D.D. Koelling and G.O. Arbmán, J. Phys. F 5 2041, (1975).
- [13] S. Cottenier, ISBN 807215, 2002, 90.
- [14] DR Hamann, Physical Review Letters 42 (10), 662 (1979).
- [15] Erich Wimmer, Henry Krakauer, Michael Weinert, and AJ Freeman, Physical Review B24 (2), 864 (1981).
- [16] Yuriy Mokrousov, Aachen, Techn. Hochsch, Diss., 2005, 2006.
- [17] J.D.Singh . Phys. Rev. A 3100 (1994).
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [19] K.Schwarz, C.Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Phys. Rev, B42, pp. 2051-2061 (1990).
- [20] B.Kohler, P.Ruggerone, S.Wilke and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 74, pp. 1387-1390 (1995).

[21] X.G.Wang, W.Weiss, Sh. K.Shaikhutdinov, M.Ritter, M.Petersen, F.Wagner, R. Schlögl and M.Scheffler, Phys. Rev. Lett, 81, pp. 1038-1840 (1998).

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction

Les alliages Heusler ont eu un impact considérable sur la technologie industrielle depuis leur première découverte en 1903 [1]. Cela est principalement dû à leurs performances exceptionnelles dans les domaines de l'optoélectronique, de la thermodynamique et de la spintronique.

Ces alliages constituent un groupe de matériaux étonnants, et il en existe des milliers aujourd'hui. Notre étude se concentre sur un type particulier appelé alliages "Half-Heusler", et non "Full-Heusler". Ce qui est spécial avec les alliages Half-Heusler, c'est qu'ils ont des températures de Curie relativement élevées [2-5] et que leur structure est similaire à celle de la phase zinc-blende. Cette similarité permet d'envisager l'intégration de dispositifs magnétiques dans les technologies des semi-conducteurs.

Les composés connus sous le nom d'alliages Half-Heusler (HH) ont une structure appelée MgAgAs [6]. XYZ, un alliage HH, présente une structure similaire à celle d'un alliage "Full-Heusler". Dans cette structure, X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément des groupes III, IV ou V du tableau périodique. Cependant, il arrive parfois que Y soit remplacé par un élément des terres rares ou des métaux alcalino-terreux. Ce type de structure Half-Heusler crée des opportunités supplémentaires pour améliorer les propriétés de ces matériaux, ce qui offre, en fait, des options intéressantes pour une variété d'applications.

Les alliages de half-Heusler sont connus pour leur capacité à se combiner avec divers éléments. Cette combinaison conduit à un ensemble diversifié de propriétés physiques. Les alliages de Heusler sont des matériaux fascinants qui présentent une gamme de propriétés uniques, notamment le ferromagnétisme, la mémoire de forme et une haute efficacité thermoelectrique. Par exemple, le composé RbSrSi présente des propriétés électroniques intéressantes [7], TiCoSb montre des propriétés thermoelectriques [8], et NiMnSb affiche des caractéristiques magnétiques en tant que ferromagnétique demi-métallique [9]. En général, l'étude des alliages de half-Heusler constitue un domaine de recherche potentiel pour la découverte de nouveaux matériaux avec des caractéristiques spécifiques pour diverses applications technologiques.

L'objectif principal de ce chapitre est d'analyser les propriétés structurales des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ variant de $x = 0$ à 1, y compris le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. De plus, nous étudions les propriétés électroniques des HH, qui incluent la structure de bande et la densité d'états. En outre, nous avons réalisé une étude sur les propriétés mécaniques (constante élastique, module élastique....) et thermoélectriques (coefficient Seebeck, ZT).

IV.2. Détails des calculs

Dans les calculs actuels, nous avons utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées par le potentiel total (FP-LAPW) [10,11] en conjonction avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12,13], telle qu'implémentée dans le logiciel WIEN2K [14]. Cette approche nous permet d'étudier la structure électronique des cristaux. Pour simplifier la représentation du potentiel du cristal, l'approximation «muffin-tin » a été appliquée, divisant le système en deux régions distinctes. La première région correspond à des sphères atomiques centrées sur les sites atomiques, où les solutions radiales de l'équation de Schrödinger ont été employées. La seconde région englobe l'espace interstitiel restant et est analysée à l'aide d'une expansion en ondes planes [15].

Pour déterminer les propriétés structurales des alliages en question, deux approximations fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisées : l'approximation de densité locale (LDA) [16] et l'approximation du gradient généralisé développée par Perdew et al. (GGA-PBE) [17]. Ces approches sont utilisées pour estimer les interactions d'échange et de corrélation. Reconnaissant que la GGA et la LDA ont souvent tendance à sous-estimer le gap énergétique, nous avons adopté deux méthodes complémentaires pour améliorer les calculs de gap. Tout d'abord, la formule de correction GGA d'Engel-Vosko (EV-GGA) a été intégrée [18], qui a montré des améliorations significatives dans la prédiction des gaps énergétiques, en particulier pour les composés d'intérêt. De plus, l'approche de Becke–Johnson modifiée

(mBJ) [19] a été intégrée dans nos calculs. L'EV-GGA fournit des bandes interdites considérablement améliorées par rapport aux approximations standard pour les semi-conducteurs [20-23].

Pour atteindre les compositions d'alliage souhaitées représentées par des valeurs x de 0.25, 0.75 et 1, nous avons mis en œuvre une stratégie de substitution. Plus précisément, un, trois et quatre sites de cation cobalt (Co) ont été remplacés par des atomes d'iridium (Ir) au sein d'une cellule unitaire contenant quatre atomes. En revanche, pour obtenir des alliages avec des valeurs x de 0.125, 0.375, 0.5, 0.625 et 0.875, nous avons introduit des substitutions sur un, trois, quatre, cinq et sept sites de cation Co, respectivement, en utilisant des atomes d'Ir dans une super cellule étendue composée de huit atomes. Dans ce processus, les états de valence de Zr ([Kr] 4d² 5s²), Co ([Ar] 3d⁷ 4s²), Ir ([Xe] 4f¹⁴ 5d⁷ 6s²), and Sb ([Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p³) ont été pris en compte pour nos prédictions. De plus, les états restants en tant qu'états de cœur dans la configuration électronique de chaque matériau ont été traités.

Afin de déterminer les attributs structurels et électroniques des composés étudiés, un maillage de k-points à haute densité, composé de 800 k-points dans la zone de Brillouin (BZ), a été utilisé lors de nos calculs d'énergie totale. L'expansion de la fonction d'onde dans la région interstitielle pour les neuf alliages HH a été réalisée avec une coupure de plan d'onde $R_{M.T} K_{\max} = 8$. Dans nos calculs, le rayon Muffin-Tin a présenté des variations allant de 2.33 à 2.5 unités atomiques. Pour garantir la convergence de l'énergie à une tolérance approximative de 10^{-5} Ry, des itérations auto-consistantes itératives ont été effectuées. Les coefficients de transport ont été calculés en utilisant le code Boltz-Trap, qui se base sur la théorie semi-classique du transport de Boltzmann [12]. Étant donné que le temps de relaxation (τ) est approximativement constant sur l'échelle d'énergie de quelques $k_B T$, $\tau \sim 2.10^{-14}$ s a été utilisé pour les semi-conducteurs *LiZnSb* [24], et la même valeur de τ a également été prise pour calculer les coefficients de transport pour nos composés.

IV.3. Propriétés structurales

IV.3.1. Stabilité de la structure cristalline

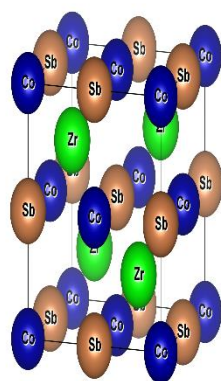
La première étape cruciale d'un calcul ab-initio consiste à déterminer les paramètres structuraux du matériau étudié, tels que les constantes de réseau, la distance interatomique et le module de compressibilité. Disposer de ces informations nous permet d'accéder à d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques, mécaniques et d'autres propriétés.

Dans des conditions ambiantes, il est notable que les alliages $ZrXSb$, où X représente soit le cobalt (Co) soit l'iridium (Ir), adoptent un agencement cristallin spécifique appelé structure cubique à faces centrées (CFC). Cette structure CFC est classée sous le groupe d'espace n° 216, $F\bar{4}3m$ qui décrit l'arrangement des atomes dans le réseau cristallin.

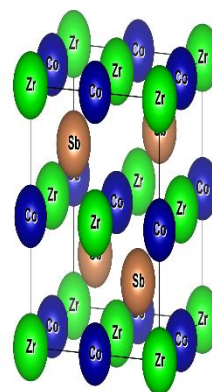
Il est important de mentionner que, dans le cadre de la structure half-Heusler (HH), il existe trois configurations atomiques distinctes, chacune caractérisée par des arrangements spatiaux uniques des atomes. Pour poursuivre notre recherche et effectuer des calculs précis, il est crucial de déterminer laquelle de ces configurations atomiques est la plus stable. Cette détermination essentielle, comme détaillé dans le tableau.IV.1 et illustré dans la figure.IV.1, constitue l'étape fondamentale de nos analyses computationnelles. Le choix de la configuration la plus stable influence de manière significative les étapes suivantes de la présente étude, nous permettant d'acquérir des connaissances plus approfondies sur les propriétés et les comportements de ces matériaux.

Tableau.IV.1 : Différentes combinaisons atomiques dans la structure half-Heusler $ZrXSb$ ($X = Co$ et Ir).

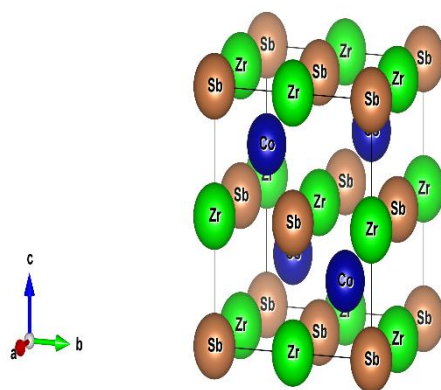
Les composés	Atomes	arrangement 1 (4c, 4a, 4b)	arrangement 2 (4a, 4b, 4c)	arrangement 3 (4b, 4c, 4a)
$ZrXSb$	Zr	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)
	X	(0,0,0)	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0.25,0.25)
	Sb	(0.5,0.5,0.5)	(0.25,0.25,0.25)	(0,0,0)



(a)



(b)



(c)

Figure.IV.1: Structure cristalline de l'alliage $ZrCoSb$ dans (a) l'arrangement 1, (b) l'arrangement 2 et (c) l'arrangement 3.

Dans la présente étude sur les alliages ZrCoSb et ZrIrSb, trois arrangements atomiques distincts, désignés par 1, 2 et 3, ont été considérés, et l'énergie totale a été systématiquement calculée en faisant varier le volume. Les résultats de ces calculs sont présentés de manière réfléchie dans la figure.IV.2. Après un examen attentif des données présentées dans la figure.IV.2, une conclusion claire et convaincante émerge: la configuration atomique caractérisée par l'arrangement de la structure 3 (4b, 4c, 4a) se distingue comme la plus stable parmi les structures considérées. En effet, cet agencement structural présente la plus basse énergie totale sur l'ensemble des volumes étudiés.

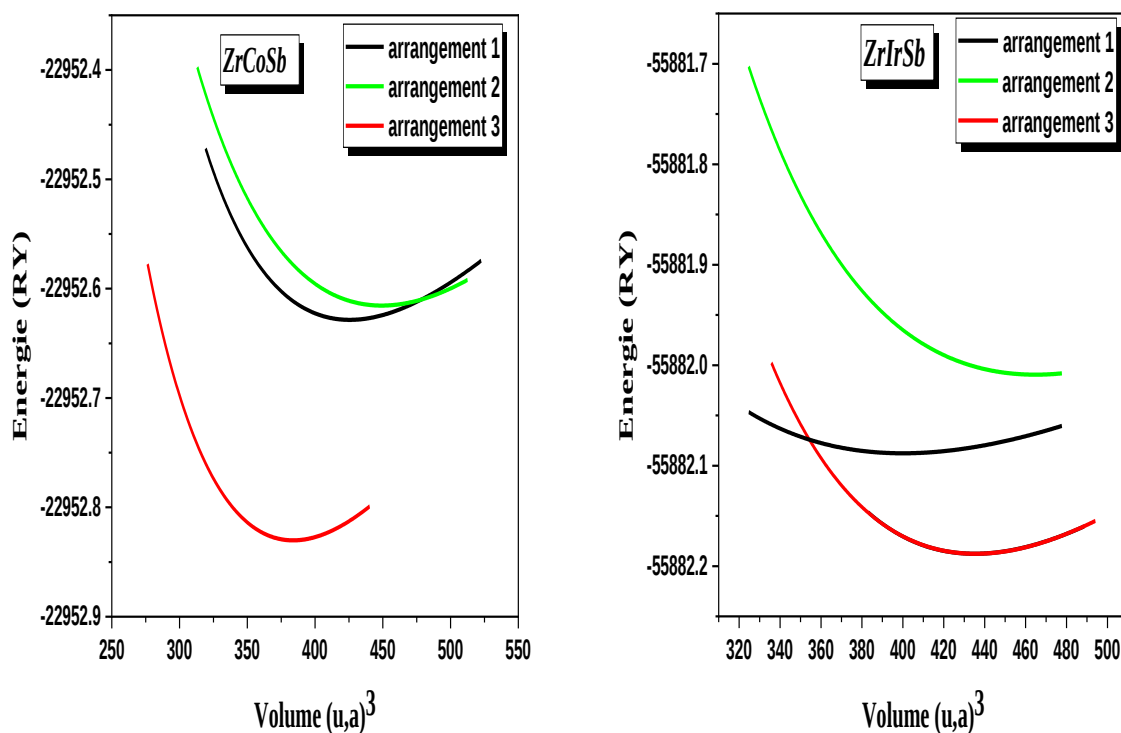


Figure.IV.2 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZrCoSb et ZrIrSb dans les arrangements 1, 2 et 3.

Dans cette étude des composés ZrXSb, où X représente soit le cobalt (Co) soit l'iridium (Ir), une analyse rigoureuse des énergies totales dans deux états de spin distincts a été réalisée : l'état de spin polarisé (la phase ferromagnétique FM) et l'état de

spin non polarisé (la phase non magnétique NM). Ces calculs ont été effectués spécifiquement dans le cadre de la structure d'arrangement 3, désignée comme (4b, 4c, 4a). Les résultats tirés de nos calculs, comme le montre visiblement la figure.IV.3, révèlent une tendance cohérente et significative. Il devient particulièrement évident que l'état d'énergie le plus bas est systématiquement associé à la configuration de spin non polarisée (état NM) au sein de la structure d'arrangement 3 (4b, 4c, 4a) pour les composés ZrCoSb et ZrIrSb. Ce résultat souligne la remarquable stabilité de cette configuration structurelle particulière, caractérisée par l'absence de polarisation de spin, dans le contexte de notre étude sur les composés ZrXSb (X=Co et Ir).

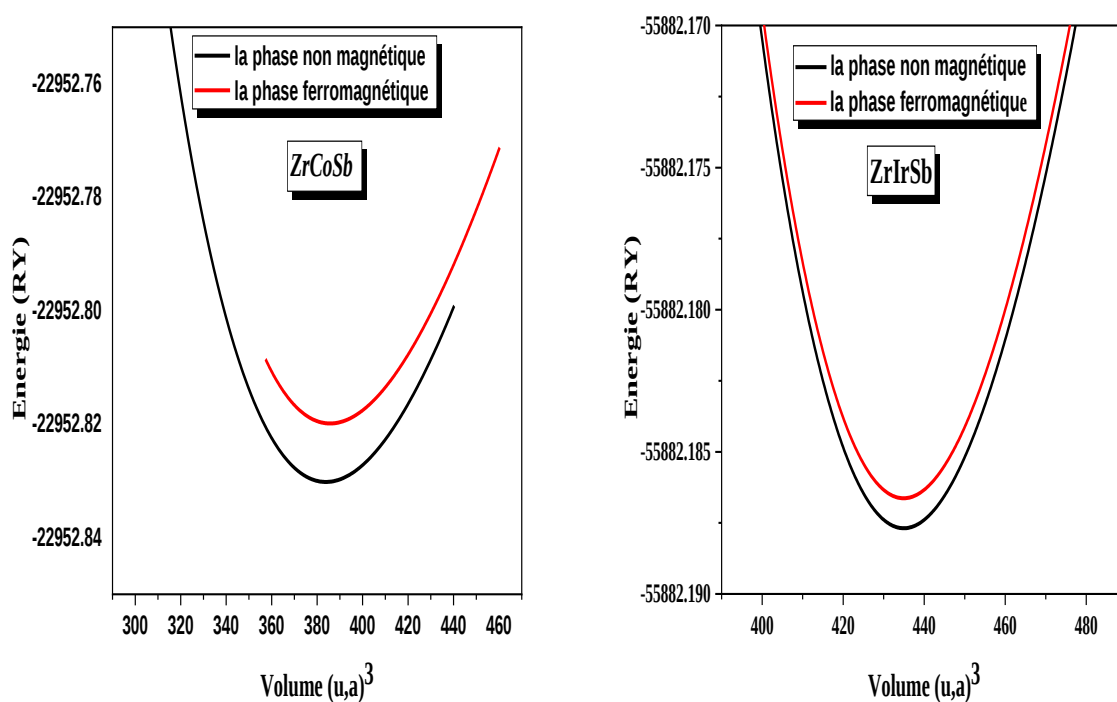


Figure.IV.3 : La variation de l'énergie en fonction du volume pour les composés ZrCoSb et ZrIrSb dans les phases de spin polarisé (la phase ferromagnétique) et sans spin polarisé (la phase non magnétique).

Pour déterminer quel ternaire (ZrCoSb, ZrIrSb) dopé utiliser afin d'obtenir l'alliage half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ pour les concentrations x (0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, et 1), nous avons calculé l'énergie en fonction du volume pour le dopage de Co sur le site Ir pour la structure ZrIrSb et le dopage d'Ir sur le site Co pour la structure ZrCoSb, en utilisant deux concentrations pour confirmer l'estimation. Les calculs pour les composés $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ dans la figure.IV.4 ont révélé que le dopage en Ir sur le site Co pour la structure ZrCoSb présente la valeur d'énergie la plus basse pour les deux composés, nous pouvons donc utiliser la structure ZrCoSb pour terminer le dopage et obtenir les concentrations restantes.

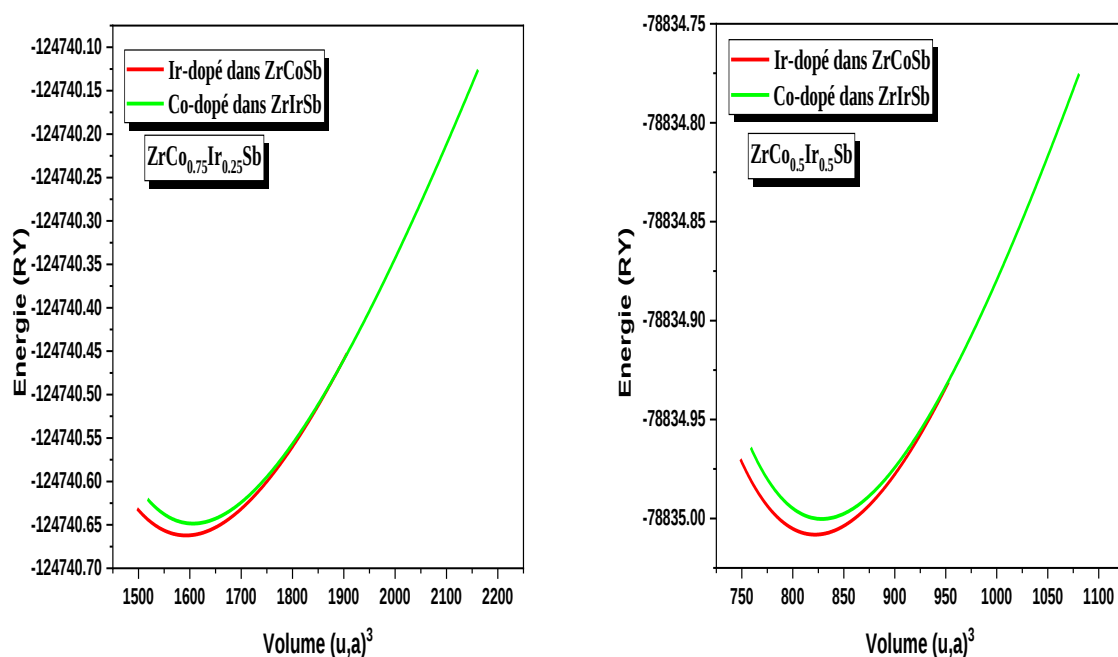


Figure.IV.4 : La variation de l'énergie en fonction du volume de $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ dans les cas de dopage par Ir dans ZrCoSb et de dopage par Co dans ZrIrSb.

Comme mentionné dans la section « **Détails des calculs** », notre approche a consisté à substituer un site de cation cobalt (Co) par des atomes d'iridium (Ir) dans une super cellule à huit atomes pour créer l'alliage avec une concentration de $x = 0.125$. Il

convient de noter que l'intégrité structurale et la précision de nos calculs sont restées inchangées par la substitution d'un atome d'Ir pour l'un des huit atomes de Co à diverses positions (voir figure.IV.5). Cette observation est systématiquement valable pour tous les alliages examinés.

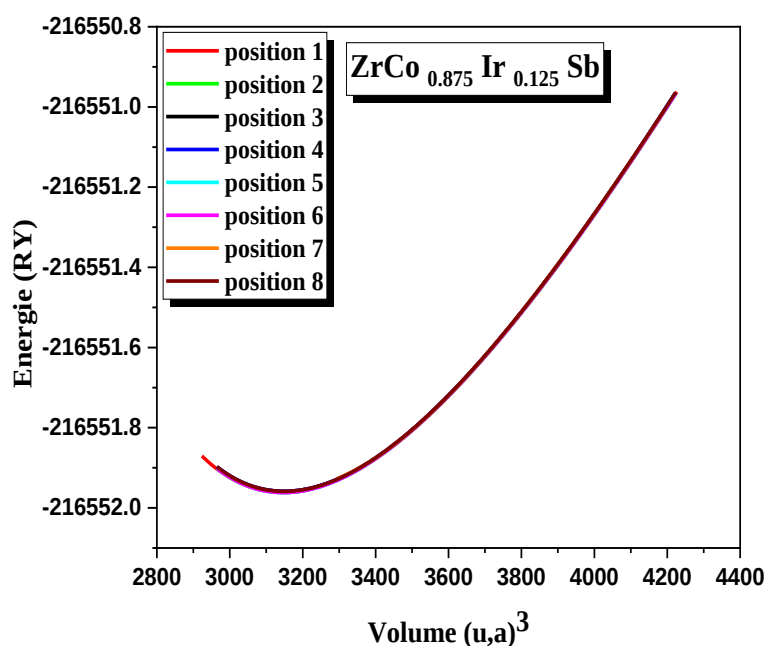
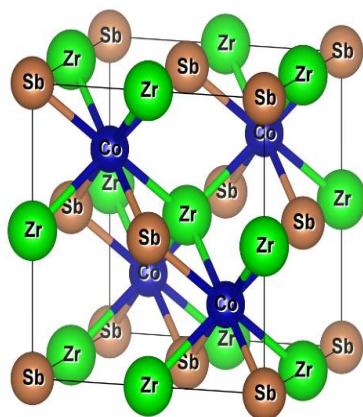
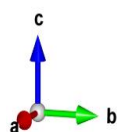
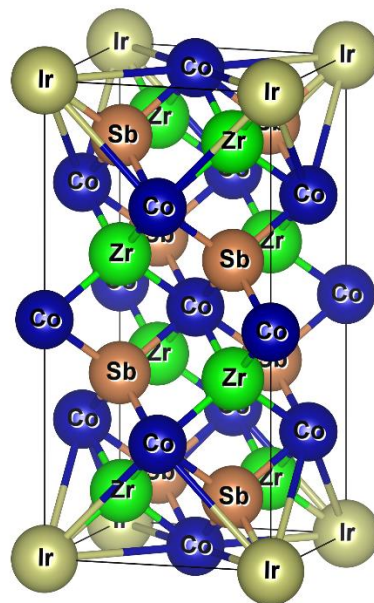


Figure.IV.5 : La variation de l'énergie en fonction du volume dans les états dopés à l'Ir à huit positions différentes de Co.

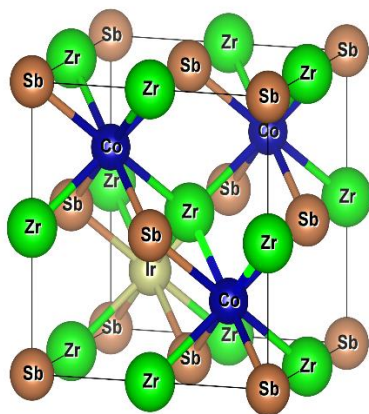
Dans la figure.IV.6, nous présentons une représentation graphique des structures half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ pour différentes concentrations ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$). De plus, le tableau.IV.2 fournit un compte rendu détaillé des positions atomiques au sein de ces structures, en tenant compte à la fois de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et de l'approximation de densité locale (LDA). Ces représentations visuelles et tabulaires complètes servent de ressources précieuses pour notre analyse et offrent des aperçus sur les variations structurales à travers les différentes compositions d'alliage.



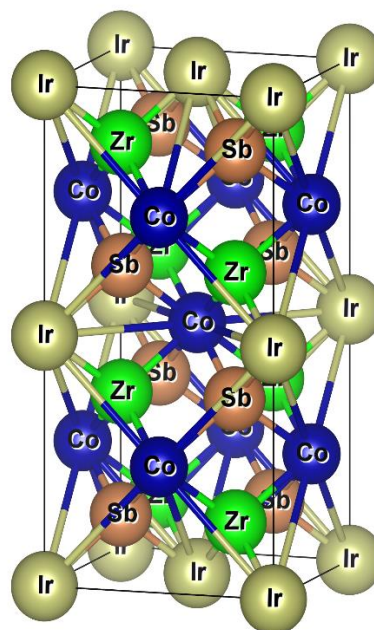
$ZrCoSb$



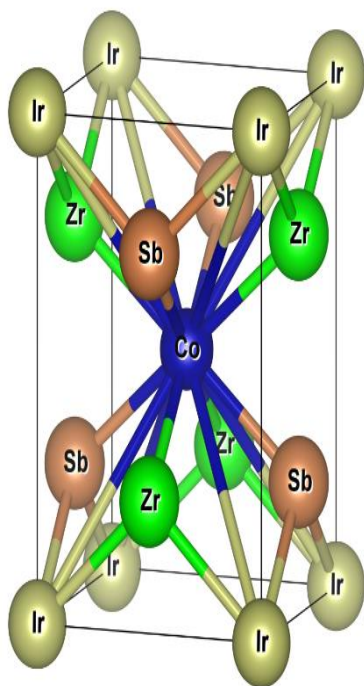
$ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb$

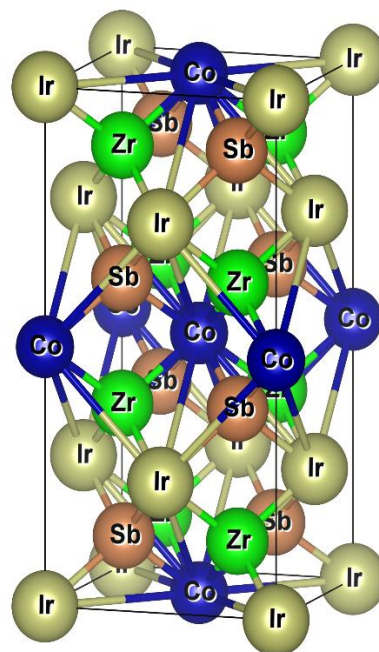


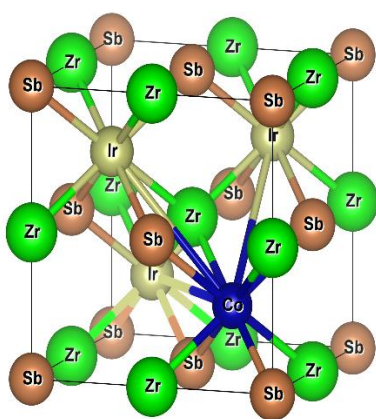
$ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb$

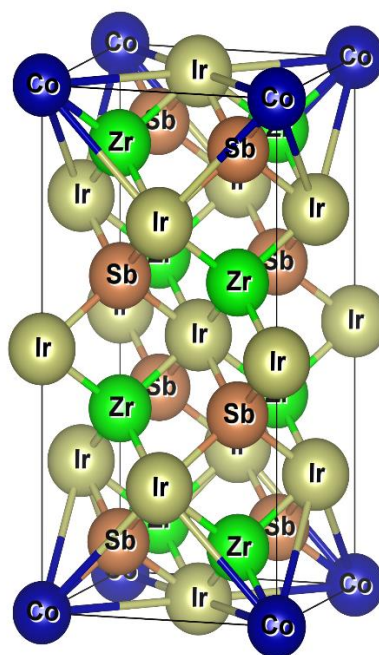


$ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb$

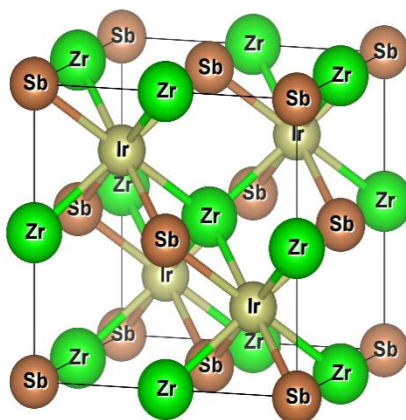


$$\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$$


$$\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$$


$$\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$$


$$\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$$

*ZrIrSb***Figure.IV.6** : structures cristallines des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ **Tableau.IV.2** : Positions atomiques des alliages HH $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ avec les approximations GGA et LDA.

Les composés	Positions atomiques	
	GGA	LDA
ZrCoSb $216_F - \bar{4}3m$	Zr : 0.5, 0.5, 0.5 Co : 0.25, 0.25, 0.25 Sb : 0, 0, 0	Zr : 0.5, 0.5, 0.5 Co : 0.25, 0.25, 0.25 Sb : 0, 0, 0
$\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ $111_P - \bar{4}2m$	Zr : 0.7455, 0.7455, 0.8711 Co : 0.5, 0, 0.2524 Ir : 0, 0, 0 Sb : 0.2546, 0.7453, 0.8714	Zr : 0.2519, 0.7480, 0.8735 Co : 0.5, 0, 0.2503 Ir : 0, 0, 0 Sb : 0.4757, 0.4757, 0.8726

$ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb$ $215_P - \bar{4}3m$	Zr : 0.2532, 0. 2532, 0. 2532 Co : 0.5, 0.5, 0 Ir : 0, 0, 0 Sb : 0.7457, 0.7457, 0.7457	Zr : 0.0016, 0.9983, 0.9983 Co : 0.25, 0.75, 0.25 Ir : 0.75, 0.25, 0.25 Sb : 0.4952, 0.9952, 0.9952
$ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb$ $111_P - \bar{4}2m$	Zr : 0.2501, 0.7498, 0.8722. Co : 0.5, 0, 0.2510 Ir : 0, 0, 0 Sb : 0.7501, 0.7501, 0.8694	Zr : 0.2501, 0.7498, 0.8725 Co : 0.5, 0, 0.2509 Ir : 0, 0, 0 Sb : 0.7501, 0.7501, 0.8693
$ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb$ $115_P - \bar{4}m2$	Zr : 0.4999, 0.4999, 0.9966 Co : 0.25, 0.25, 0.75 Ir : 0.25, 0.75, 0.25 Sb : 0.4999, 0.499, 0.5100	Zr : 0.5, 0.4999, 0.9973 Co : 0.75, 0.75, 0.75 Ir : 0.25, 0.75, 0.2499 Sb : 0.9999, 0.4999, 0.9894
$ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb$ $111_P - \bar{4}2m$	Zr : 0.7494, 0.7487, 0.1252 Co : 0, 0, 0.5 Ir : 0.5, 0, 0.4786 Sb : 0.2499, 0.7500, 0.6193	Zr : 0.7499, 0.7499, 0.626 Co : 0, 0, 0.5 Ir : 0.5, 0, 0.7488 Sb : 0.2499, 0.7500, 0.6194
$ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb$ $215_P - \bar{4}3m$	Zr : 0.2459, 0.7540, 0.7540 Co : 0, 0, 0 Ir : 0, 0. 5, 0. 5 Sb : 0.7548, 0.2451, 0.2451	Zr : 0.2479, 0.2479, 0.2479 Co : 0, 0, 0 Ir : 0, 0.5, 0 Sb : 0.7551, 0.2448, 0.2448
$ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb$ $111_P - \bar{4}2m$	Zr : 0.2478 0.7521, 0.8769 Co : 0, 0, 0 Ir : 0.5, 0, 0.2487 Sb : 0.7551, 0.7551, 0.8780	Zr : 0.7481, 0.7481, 0.6231 Co : 0, 0.5, 0.5 Ir : 0.5, 0, 0.7486 Sb : 0.2556, 0.7443, 0.6217
$ZrIrSb$ $216_F - \bar{4}3m$	Zr : 0.5, 0.5, 0.5 Ir : 0.25, 0.25, 0.25 Sb : 0, 0, 0	Zr : 0.5, 0.5, 0.5 Ir : 0.25, 0.25, 0.25 Sb : 0, 0, 0

Afin de déterminer les paramètres d'équilibre, en particulier les constantes de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') (voir tableau.IV.3), l'équation d'état de Birch-Murnaghan est utilisée pour modéliser la relation entre l'énergie totale et le volume, ce qui nous permet d'explorer ces caractéristiques structurales [25] :

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (\text{IV-1})$$

Où E_0 est l'énergie à $T = 0$ K, B est le module de compressibilité, B' est la dérivée du module de compressibilité et V_0 est le volume correspondant à l'énergie minimale.

Le module de compressibilité est donné par:

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{IV-2})$$

$$P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_s \quad (\text{IV-3})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-4})$$

Le volume d'équilibre de l'alliage pour différentes concentrations ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$, et 1) est alors donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Par la suite, les paramètres de réseau structural sont optimisés de manière séquentielle.

D'après les résultats de tableau.IV.3, il a été observé que:

- Lorsque des calculs LDA étaient utilisés, les constantes de réseau s'avéraient plus petites que ce que la théorie suggère, mais avec la GGA, elles tendent à être plus

grandes. Ce qui nous permet de conclure que, pour les composés ternaires ZrCoSb et ZrIrSb, nos résultats GGA correspondent bien aux recherches et expériences précédentes. Par conséquent, les résultats des approximations GGA et EV-GGA prévaudront dans les sous-sections suivantes.

- Les résultats que nous avons obtenus sur les constantes de réseau des semi-conducteurs ternaires ZrCoSb et ZrIrSb montrent un excellent accord avec les données expérimentales [26, 27, 30]. De plus, ils sont en accord avec les prédictions théoriques mentionnées dans des travaux précédents [28, 29].
- Par ailleurs, on note particulièrement l'impact de l'accroissement de la concentration d'Ir sur la constante de réseau. Nous avons constaté une croissance progressive du paramètre de réseau à mesure que la concentration en Ir s'accroisse. On peut attribuer ce phénomène au fait que l'Ir a un rayon atomique relativement plus important ($r = 2,02$) par rapport à celui du Co ($r = 1,92$). Ainsi, l'insertion de l'Ir dans le réseau a conduit à son élargissement, un processus que notre recherche a soigneusement documenté et validé.
- De plus, notre étude révèle une relation notable entre le module de compressibilité et la concentration d'Ir dans l'alliage half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$. À mesure que la concentration d'Ir augmentait, une augmentation correspondante de la dureté de l'alliage a été observée, suggérant une influence directe de la teneur en Ir sur les propriétés mécaniques du matériau.
- Pour finir, nous avons remarqué qu'il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales concernant les paramètres structuraux pour les alliages avec des valeurs de x allant de 0.125 à 0.875. Cela implique que nous ne disposons d'aucune donnée précédente pour effectuer une comparaison avec nos résultats.

Tableau.IV.3: Paramètre de réseau calculé $a(\text{\AA})$, module de compressibilité $B(\text{GPa})$, énergie minimale $E_{\min}(\text{Ry})$ et volume $(\text{Bohr})^3$ pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ainsi que des résultats théoriques et expérimentaux supplémentaires.

Les composés	Les paramètres	Approximation		Autres calculs
		GGA	LDA	
ZrCoSb 216_ $F - \bar{4}3m$	$a (\text{\AA})$	6.1039	5.9809	6.068 [26] 6.070 [27] 6.094 [28]
	$B (\text{GPa})$	138.0990	162.1507	-
	$V_0 (\text{Bohr})^3$	383.6680	360.9413	-
	$E_{\min} (\text{Ry})$	-22952.834551	-22929.465912	-
$\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ 111_ $P - \bar{4}2m$	$a (\text{\AA})$	6,140	6.0310	-
	$B (\text{GPa})$	139.0244	164.4817	-
	$V_0 (\text{Bohr})^3$	3124.9454	2960.7253	-
	$E_{\min} (\text{Ry})$	-216551.972206	-216349.609087	-
$\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ 215_ $P - \bar{4}3m$	$a (\text{\AA})$	6.1799	6.0690	-
	$B (\text{GPa})$	140.0679	165.1681	-
	$V_0 (\text{Bohr})^3$	1592.7230	1508.5092	-
	$E_{\min} (\text{Ry})$	-124740.662143	-124631.747409	-
$\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ 111_ $P - \bar{4}2m$	$a (\text{\AA})$	6.218	6.1044	-
	$B (\text{GPa})$	143.2527	166.3228	-
	$V_0 (\text{Bohr})^3$	3246.2788	3070.2110	-
	$E_{\min} (\text{Ry})$	-282410.683545	-282177.386230	-
$\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ 115_ $P - \bar{4}m2$	$a (\text{\AA})$	6.2505	6.1391	-
	$B (\text{GPa})$	144.1186	168.3162	-
	$V_0 (\text{Bohr})^3$	1647.9086	1561.4137	-

	$E_{min} \text{ (Ry)}$	-157670.019168	-157545.637479	-
$\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$ 111_ $P - \bar{4}2m$	$a \text{ (\AA)}$	6.282	6.1710	-
	$B \text{ (GPa)}$	145.3984	169.6056	-
	$V_0 \text{ (Bohr)}^3$	3346.3314	3171.8610	-
	$E_{min} \text{ (Ry)}$	-348269.397311	-348005.173204	-
$\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ 215_ $P - \bar{4}3m$	$a \text{ (\AA)}$	6.3058	6.2013	-
	$B \text{ (GPa)}$	147.9010	171.3103	-
	$V_0 \text{ (Bohr)}^3$	1692.1051	1609.3532	-
	$E_{min} \text{ (Ry)}$	-190599.378128	-190459.541904	-
$\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ 111_ $P - \bar{4}2m$	$a \text{ (\AA)}$	6,330	6.2313	-
	$B \text{ (GPa)}$	149.2749	172.6333	-
	$V_0 \text{ (Bohr)}^3$	3438.5163	3265.7871	-
	$E_{min} \text{ (Ry)}$	-414128.125943	-413832.988216	-
ZrIrSb 216_ $F - \bar{4}3m$	$a \text{ (\AA)}$	6.3637	6.2581	6.358 [28] 6.370 [29] 6.292 [30]
	$B \text{ (GPa)}$	149.7017	172.5638	-
	$V_0 \text{ (Bohr)}^3$	434.7671	413.4818	-
	$E_{min} \text{ (Ry)}$	-55882.185573	-55843.362315	-

IV.3.2. Les distances interatomiques

La distance interatomique, qui exprime la longueur de la liaison, varie selon la nature des deux atomes. Nous avons calculé les distances entre les atomes pour les liaisons Zr-Z, Zr-Co, Zr-Ir, Zr-Sb, Co-Sb, Ir-Sb, Co-Co, Ir-Ir et Co-Ir dans l'état le plus stable. Ces distances ont été calculées en utilisant l'approximation GGA et sont récapitulées dans le tableau IV.4.

Tableau.IV.4: La distance interatomique entre les voisins proches des composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$.

Les composés	Distance interatomique ($\text{\AA}$)								
	Zr-Zr	Zr-Co	Zr-Ir	Zr-Sb	Co-Sb	Ir-Sb	Co-Co	Ir-Ir	Co-Ir
ZrCoSb	4.467	4.467	-	3.158	2.735	-	4.467	-	-
ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb	4.264	2.655	2.718	3.014	2.651	2.717	4.321	6.140	4.341
ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb	4.467	4.467	2.735	3.158	2.735	2.735	4.467	-	4.467
ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb	4.368	2.682	2.715	3.109	2.6629	2.733	4.397	6.218	4.391
ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb	4.358	2.680	2.736	3.033	2.676	2.740	-	4.416	4.425
ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb	4.419	2.714	2.732	3.098	2.664	2.745	4.442	6.282	4.433
ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb	4.467	4.467	2.735	3.158	2.735	2.735	4.467	4.467	4.467
ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb	4.522	2.714	2.750	3.216	2.685	2.750	6.339	4.493	4.482
ZrIrSb	4.467	-	2.735	3.158	-	2.735	-	4.467	-

Selon les résultats de ce tableau, on peut aisément constater que :

- ❖ Dans divers cas, les distances entre les atomes de Zr-Zr affichent une constante presque de $4.467 \text{ \AA}$, ce qui indique une stabilité marquée et une structure régulière parmi les atomes de Zr.
- ❖ Les distances entre les atomes de Sb et les atomes comme Co et Ir montrent des valeurs plus petites (inférieures à $3 \text{ \AA}$) par rapport aux distances entre l'atome Zr (supérieures à $3 \text{ \AA}$).
- ❖ D'un autre côté, on remarque que les distances entre les atomes de Co-Sb, Ir-Sb et Zr-Ir sont comparativement plus petites ($2.735 \text{ \AA}$), indiquant une forte interaction entre ces éléments.
- ❖ On note que la distance la plus grande est entre les atomes Co-Co, avec une distance évaluée à $6.339 \text{ \AA}$ pour le composé $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$.

- ❖ Notons enfin que les distances entre *Co* et *Ir* ($4.397 \text{ \AA}$ à $4.493 \text{ \AA}$) sont également significatives, indiquant un certain degré d'interaction, mais moins fortes que celles impliquant les atomes de *Zr*.

IV.4. Propriétés électroniques

Dans cette section, nous nous concentrons sur l'étude des propriétés électroniques des composés half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$. Les propriétés électroniques incluent les structures de bandes, les densités d'états et les énergies de gap E_g , qui sont toutes déterminées par l'équation de dispersion $E(k)$, une propriété essentielle dans les semi-conducteurs.

IV.4.1. Structures de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies permises d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Pour simplifier, seules les directions de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées.

Le point critique de la structure de bande correspond à la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction (gap). Le gap énergétique E_g est l'un des paramètres les plus fondamentaux qui décrit de nombreuses propriétés physiques d'un composé. En effet, il fournit un compte rendu détaillé des propriétés électroniques et thermoélectriques du matériau.

Nous avons réalisé des calculs de structure de bande pour les composés half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ avec différentes compositions, allant de $x = 0$ à $x = 1$, en effectuant diverses approximations, à savoir GGA, LDA, EV-GGA et mBJ-GGA pour le paramètre de réseau d'équilibre trouvé dans la section précédente le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les structures de bande obtenues pour chaque alliage présentent des comportements similaires, comme le montre les figures. IV.(7,15). Cependant, elles diffèrent en termes de valeur de la bande d'énergie, comme indiqué dans le tableau.IV.5.

Dans la figure IV.7 et la figure IV.15, nous pouvons observer que les composés ternaires ZrCoSb et ZrIrSb présentent des gaps de bande indirectes se produisant entre des points spécifiques dans la zone de Brillouin, en particulier entre le point L pour ZrCoSb et le point Γ pour ZrIrSb, ainsi que le point X. Le point X marque le niveau d'énergie minimum de la bande de conduction (mBC) dans la première zone de Brillouin, avec des valeurs de gap énergétique optimales de 1.219 eV et 1.453 eV pour ZrCoSb et ZrIrSb, respectivement, selon l'approximation EV-GGA. Ce phénomène de gaps de bande indirects n'est pas unique à ces composés, mais a été observé dans d'autres matériaux semi-conducteurs bien connus de type half-Heusler, tels que ZrNiSn et HfNiSn [31].

Dans l'analyse des structures de bande pour les composés $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ représentés dans la figure IV.13 et la figure IV.14, des caractéristiques différentes émergent. Ces composés présentent des " larges gaps directes" substantiels avec des valeurs optimales de 1.401 eV et 1.451 eV pour $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$, respectivement, un phénomène notable où le minimum de la bande de conduction (MBC) s'aligne précisément avec le maximum de la bande de valence (MBV) au même point Γ dans la première zone de Brillouin.

Inversement, dans les diagrammes de structure de bande pour les alliages caractérisés par des valeurs de x de 0.125, 0.375 et 0.625, comme illustré dans la figure IV.8, la figure IV.10 et la figure IV.12, une présence distincte de "gaps énergétiques indirects" M- Γ devient évidente avec E_g égal à 1.085 eV, 1.073 eV et 1.248 eV pour les concentration 0.125, 0.375 et 0.625, respectivement. Dans ces scénarios, le (MBV) et le (MBC) ne coexistent pas au même point dans la zone de Brillouin, nécessitant des modifications à la fois de l'énergie et du moment lors des transitions électroniques. De plus, dans la figure IV.9 et la figure IV.11, nous observons également des bandes interdites indirectes, mais avec le (MBV) situé à des points médians spécifiques (Γ , X ou R), tandis que le (MBC) se trouve à une position différente Γ . Ces résultats soulignent la nature indirecte de ces bandes interdites. Notre analyse

complète de tous les alliages de half-Heusler, englobant des valeurs de x allant de 0 à 1, révèle systématiquement leur nature de semi-conducteur.

Dans tableau.IV.5, nos valeurs de gap énergétique E_g calculées pour l'ensemble des alliages half-Heusler utilisant diverses approximations sont résumées. En analysant les données de ce tableau, on peut voir que la méthode EV-GGA tend à nous donner des valeurs de gap d'énergie plus grandes par rapport à la méthode mBJ-GGA. En termes plus simples, lorsqu'on utilise EV-GGA, il prédit souvent que nos matériaux ont des gaps plus larges entre leurs niveaux d'énergie. De plus, ce tableau montre comment le gap énergétique (E_g) change en augmentant la quantité d'Ir dans les alliages, passant de 0.25 à 0.875. Il révèle qu'en ajoutant plus d'Ir à l'alliage, le gap énergétique du matériau augmente. Cette découverte est importante, car elle suggère qu'en contrôlant soigneusement la quantité d'Ir que nous incorporons dans l'alliage, nous pouvons fabriquer des matériaux dotés de propriétés électroniques améliorées, ce qui pourrait être utile pour diverses applications.

Tableau.IV.5 : Le gap énergétique E_g des composés HH $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ avec GGA, LDA, mBJ-GGA et EV-GGA.

Les composés	E_g (eV)			
	GGA	LDA	mBJ-GGA	EV-GGA
ZrCoSb	1,089	1.118	1.131	1.219
$\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$	0,968	0.963	1.017	1.085
$\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$	0,902	0.920	0.95	1.021
$\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$	0,949	0.962	1.001	1.073
$\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$	1,002	0.918	1.094	1.164
$\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$	1,112	1.139	1.145	1.248
$\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$	1,257	1.294	1.3	1.401
$\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$	1,35	1.410	1.404	1.451
ZrIrSb	1,45	1.471	1.326	1.453

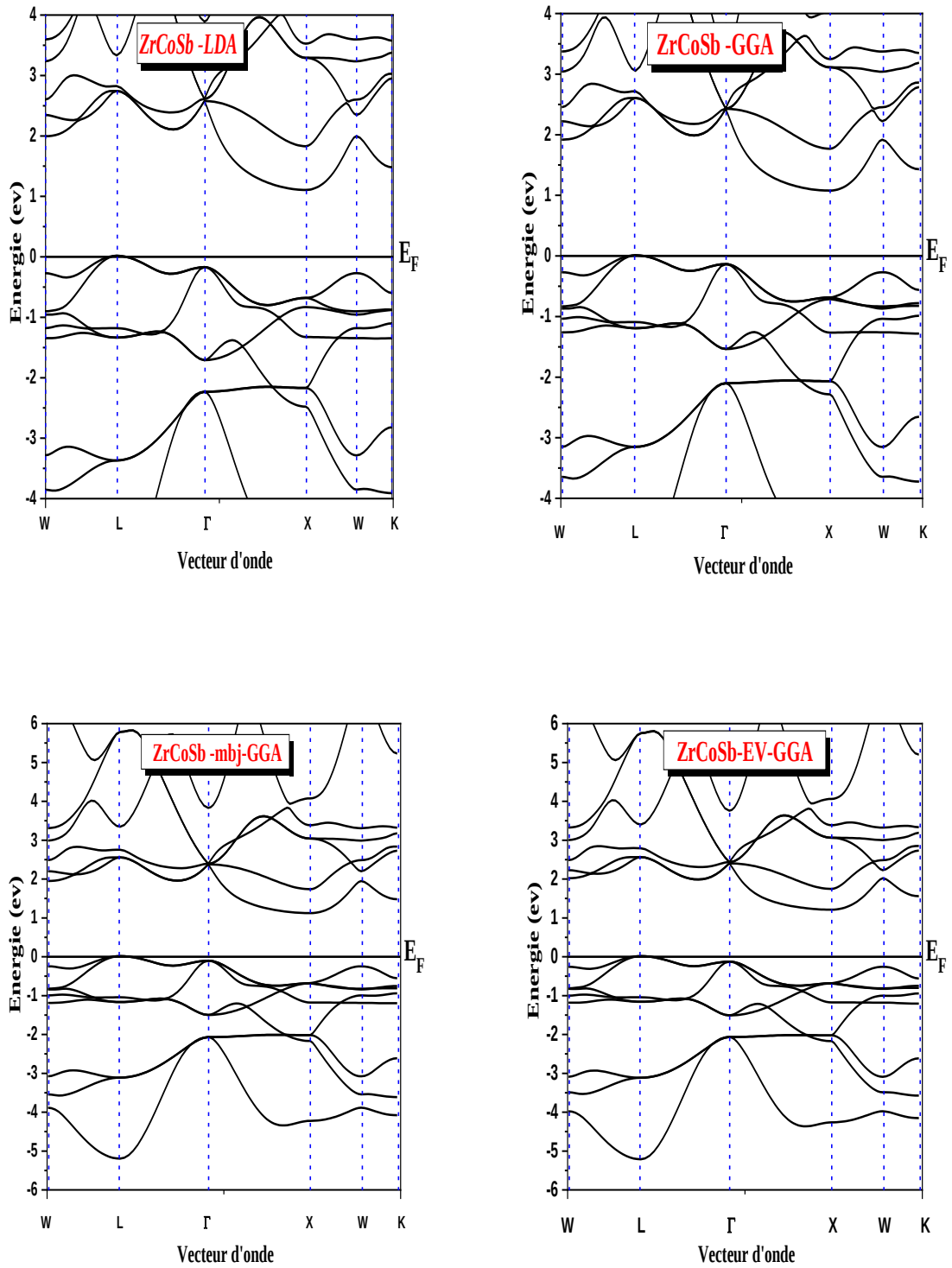


Figure IV.7 : La structure de bande de composé HH ZrCoSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

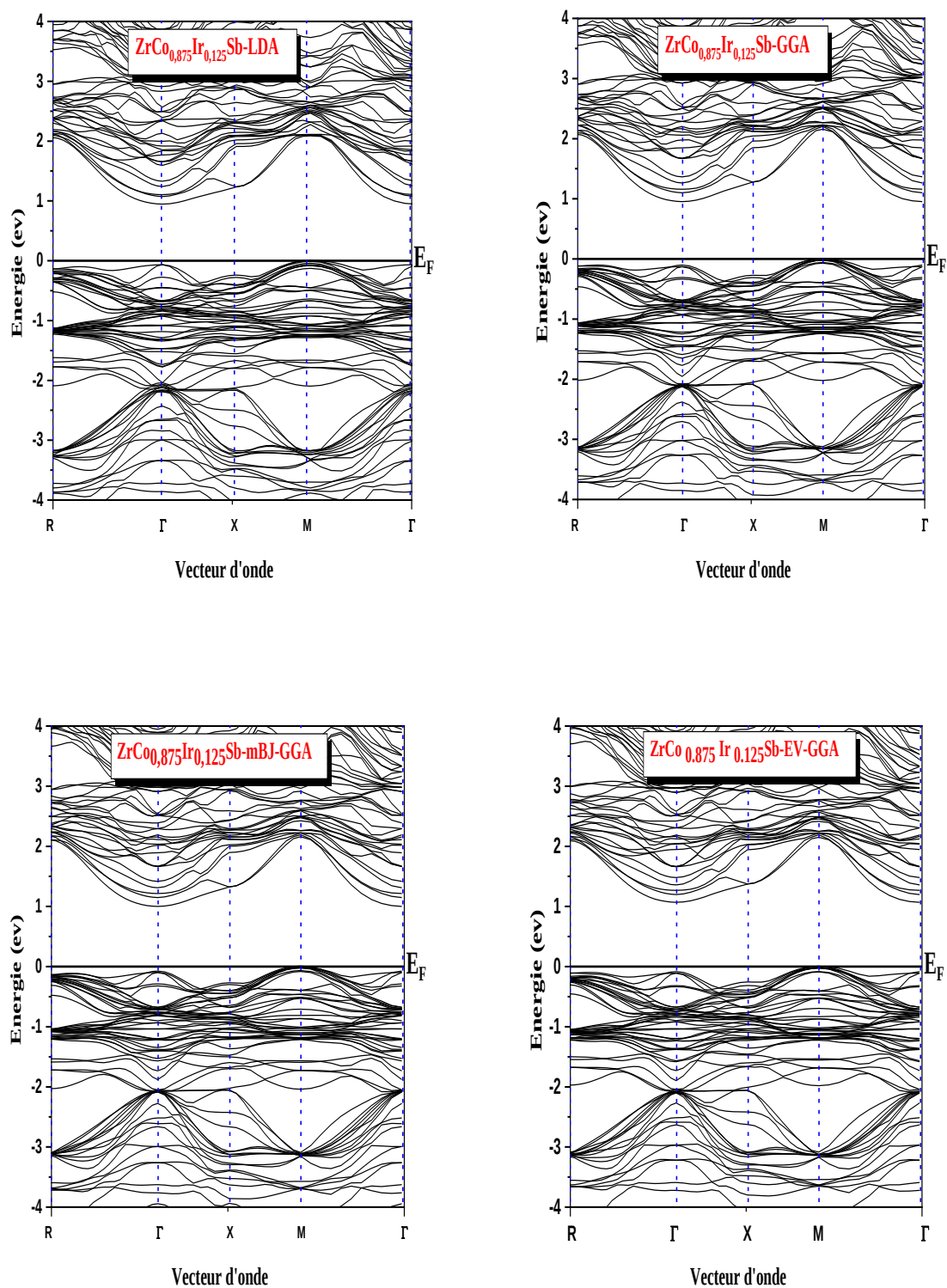


Figure IV.8 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

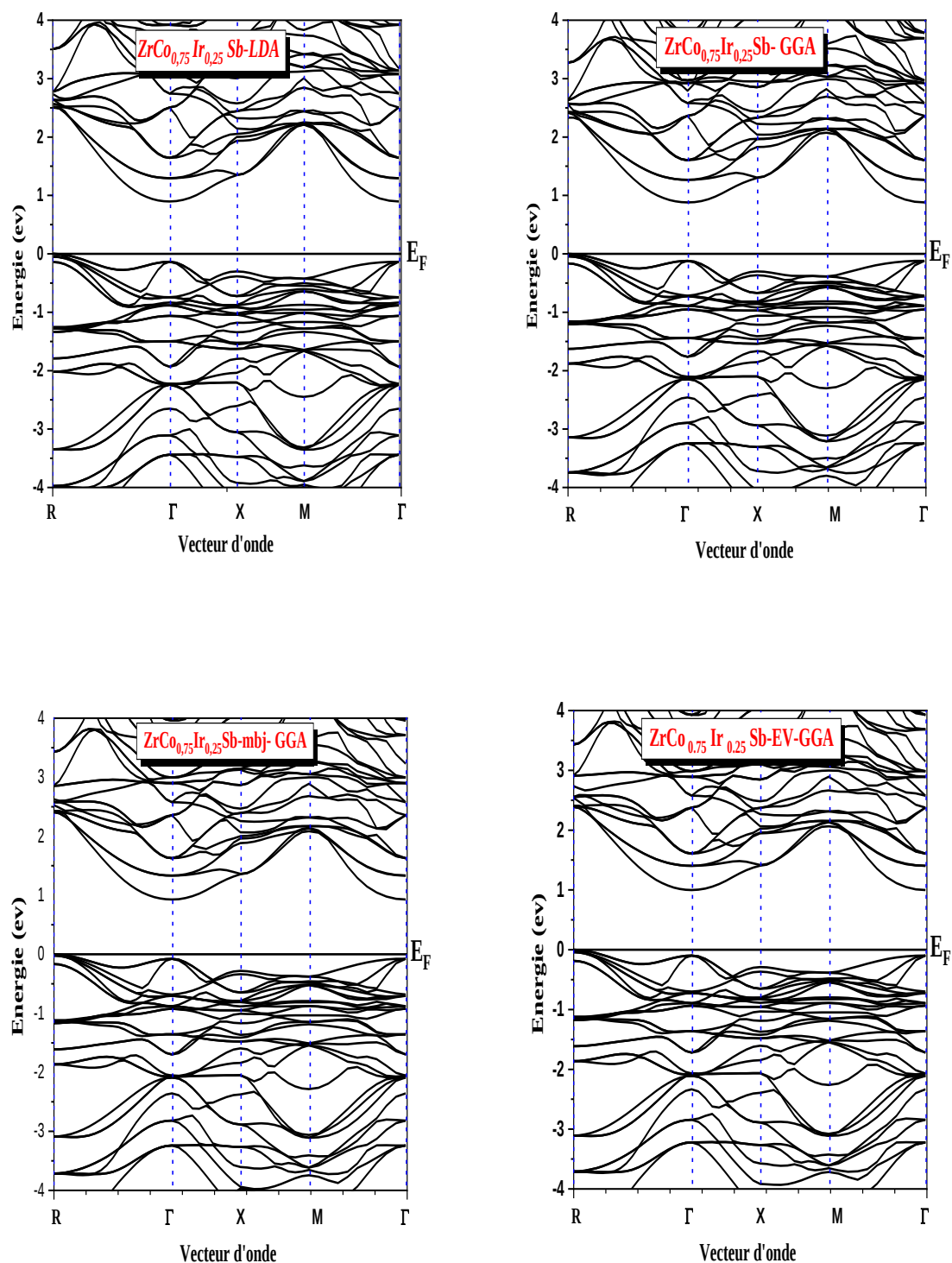


Figure IV.9 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

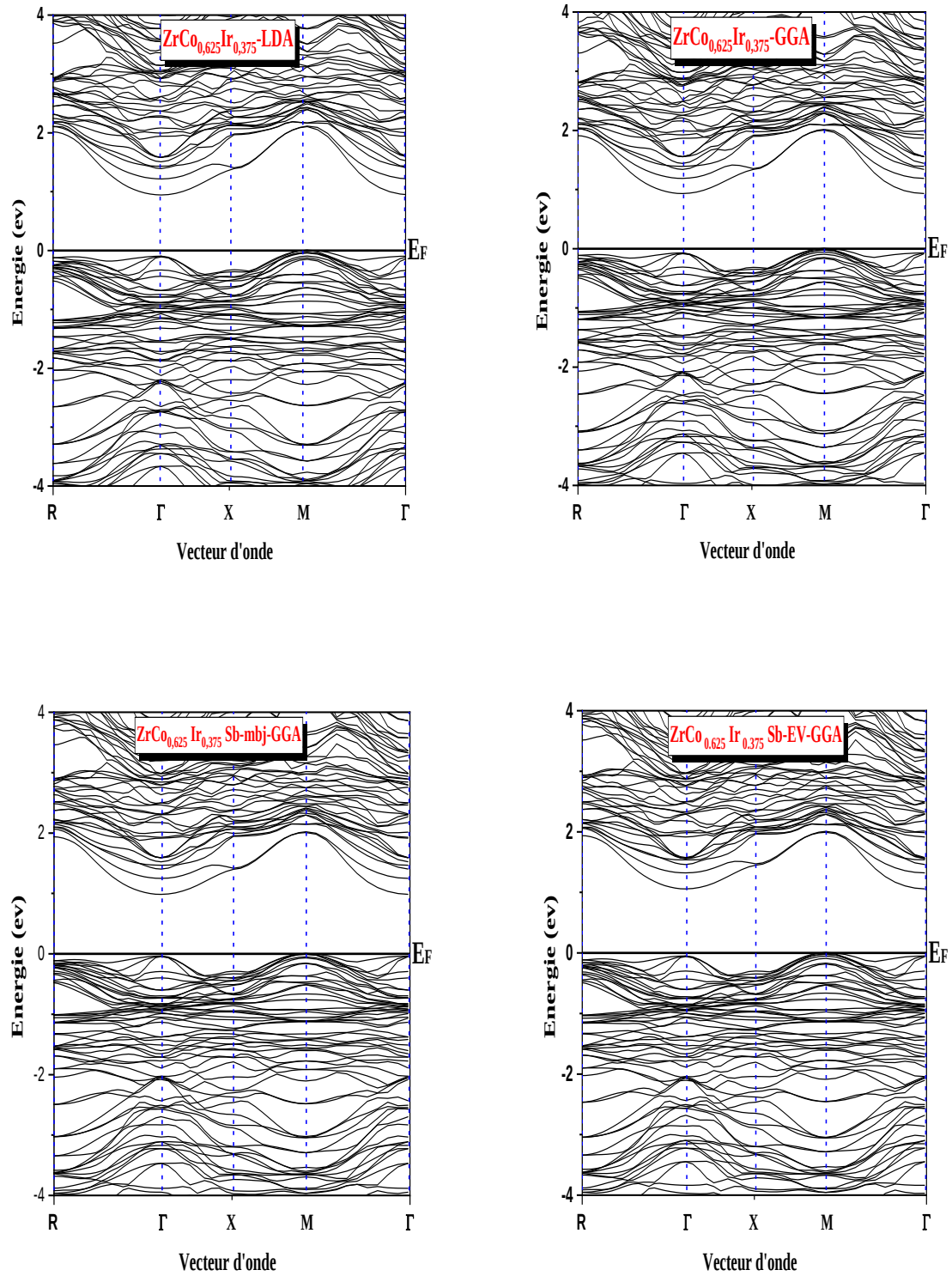


Figure IV.10 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

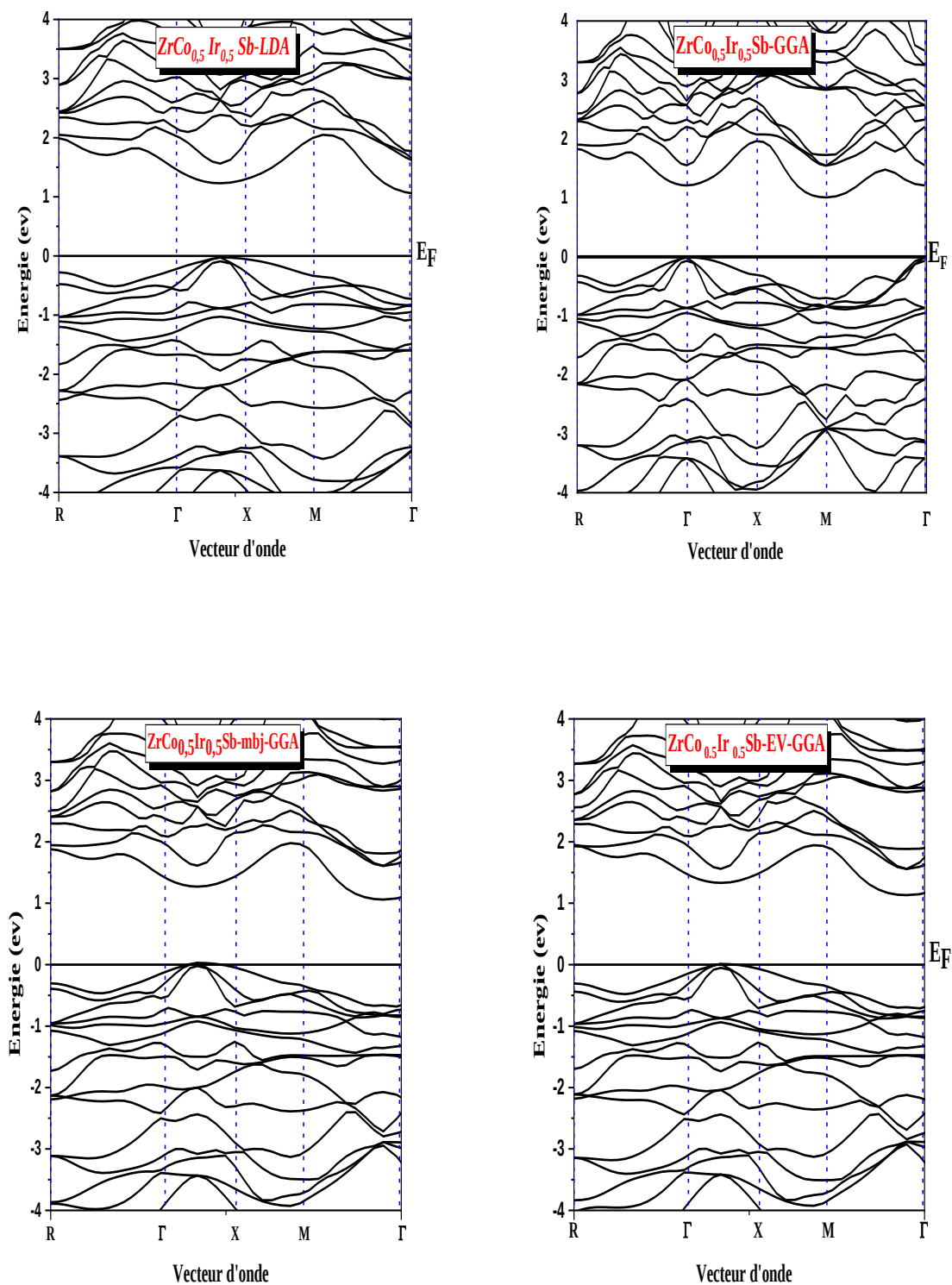


Figure IV.11 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

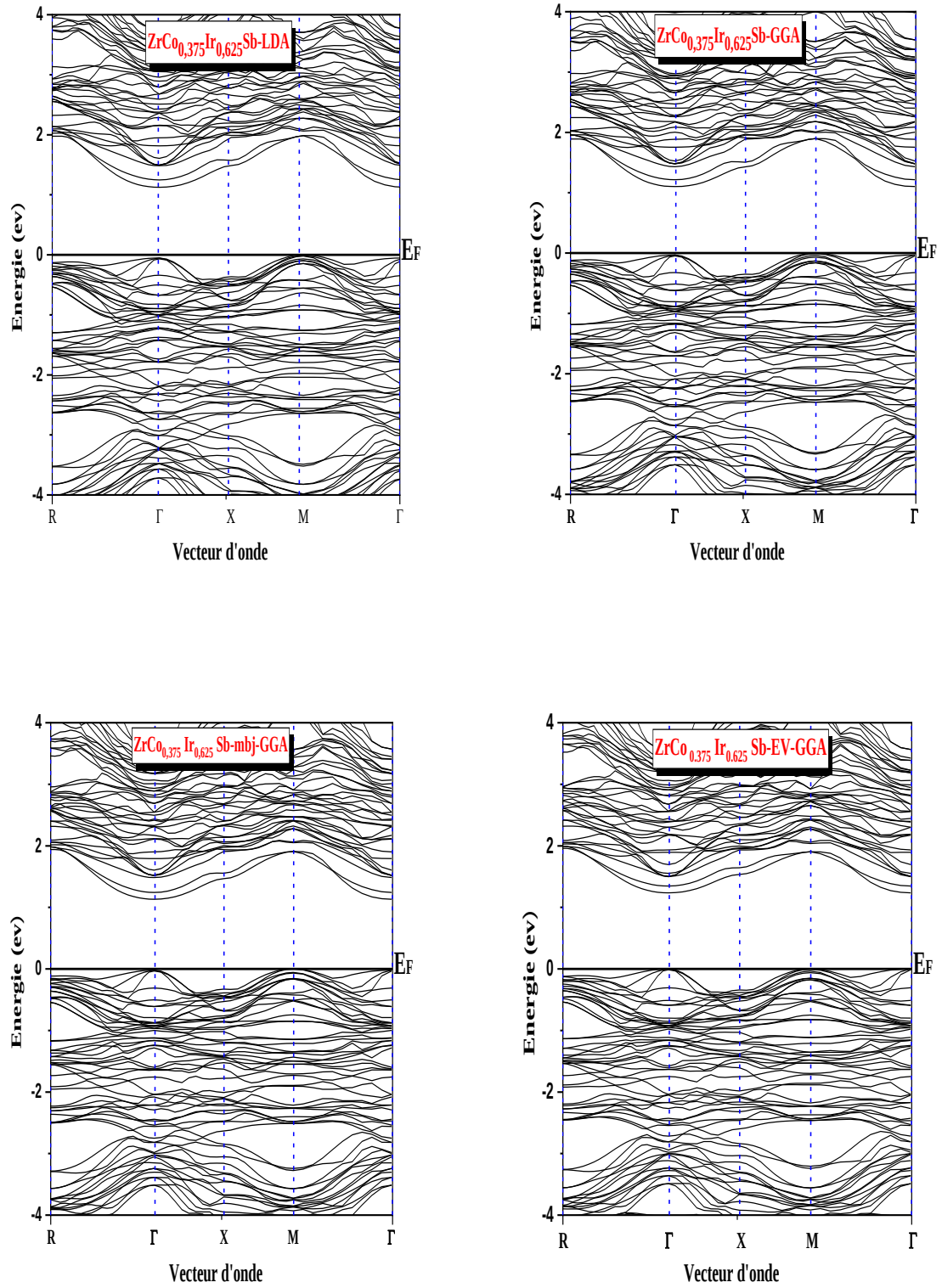


Figure IV.12 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

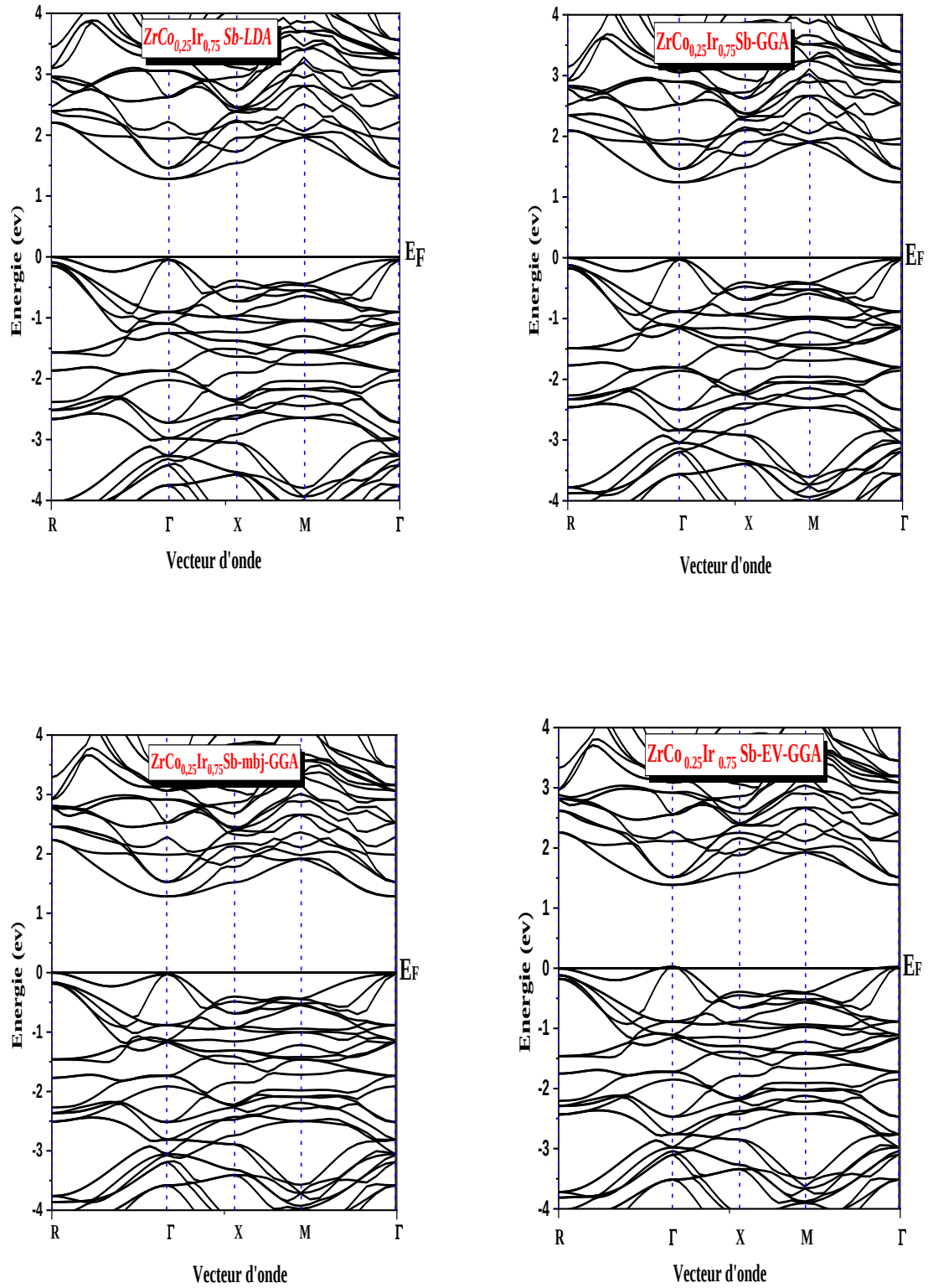


Figure IV.13 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

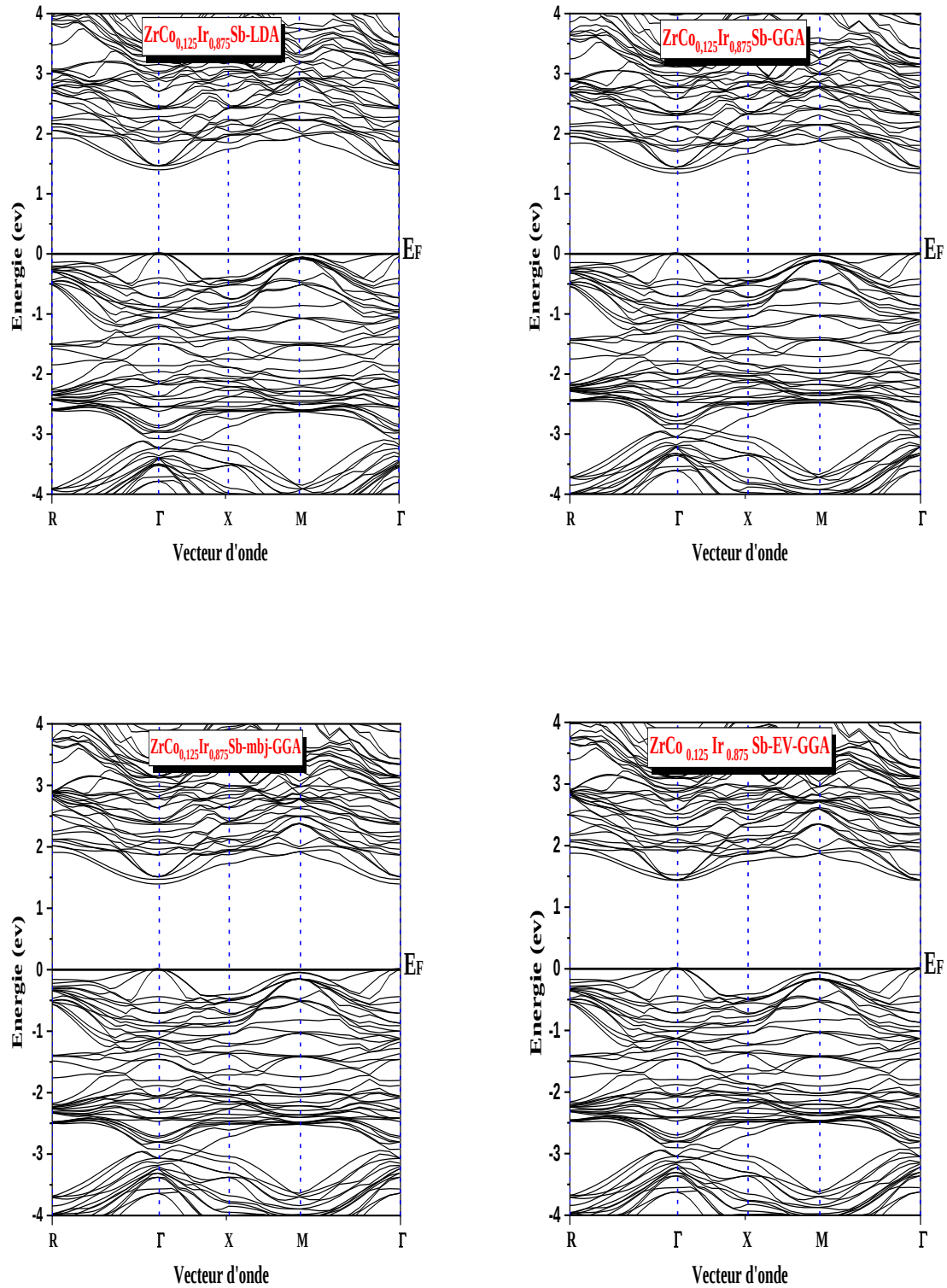


Figure IV.14 : La structure de bande de composé HH $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

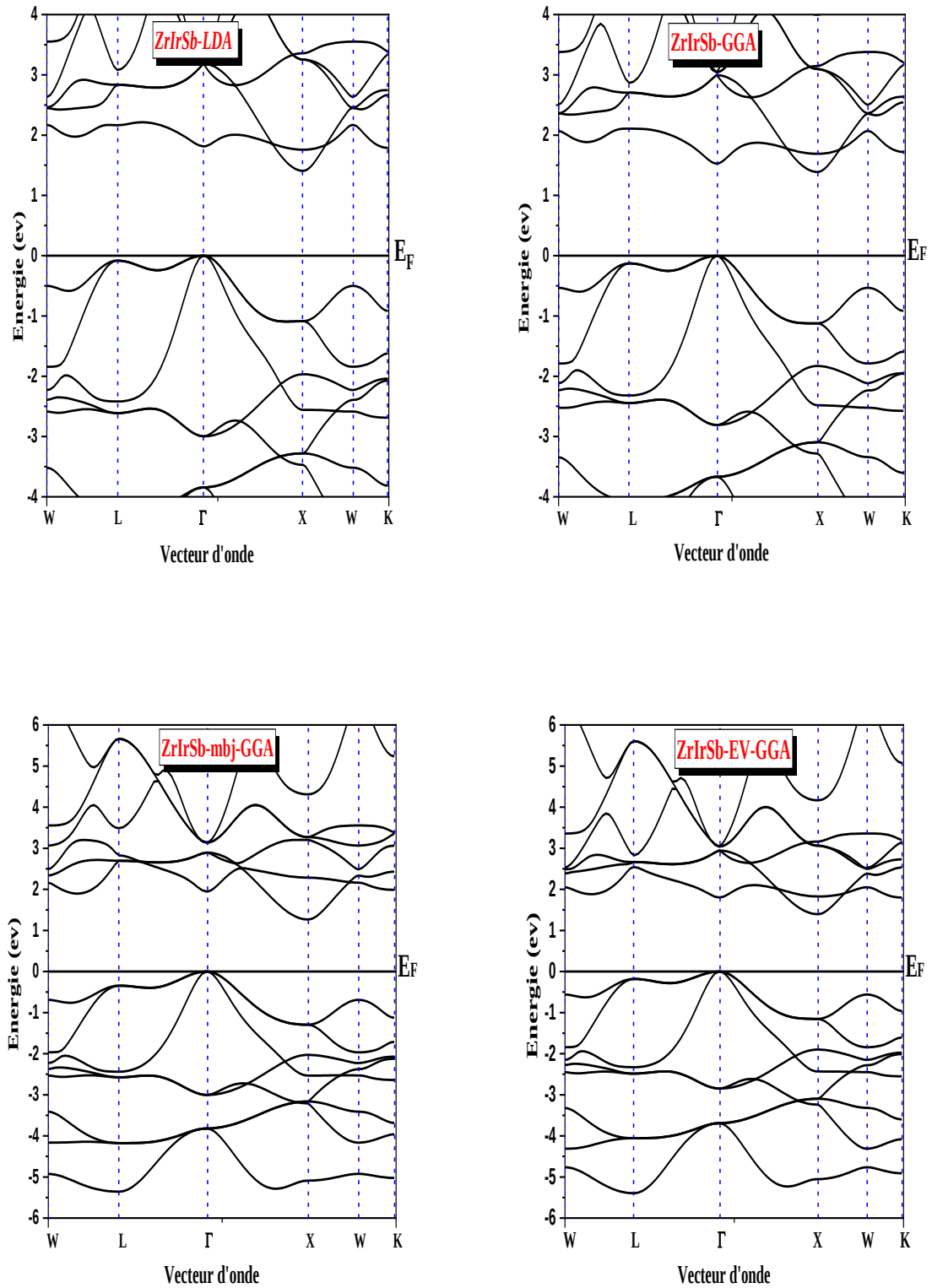


Figure IV.15 : La structure de bande de composé HH ZrIrSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

IV.4.2. La densité d'états électroniques

Pour fournir une compréhension plus approfondie de la structure électronique, nous avons examiné la contribution de chaque caractère atomique à une série de bandes dans la décomposition de la densité totale. La détermination de la densité d'états totale et partielle (DOS) pour les alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875$ et 1) en cours d'étude a été réalisée en utilisant différentes approximations. Cette analyse a été menée afin d'acquérir une compréhension plus profonde des caractéristiques électroniques complexes de ces alliages, comme cela est illustré dans les fig. IV(16)-(24).

Notre analyse des densités d'états a révélé la présence d'un gap d'énergie près du niveau de Fermi pour les neuf alliages de half-Heusler étudiés.

Les alliages ternaires ZrCoSb et ZrIrSb présentent une structure électronique unique caractérisée par trois pics distincts de la bande de valence selon l'approximation EV-GGA dans le cas de ZrCoSb . Dans la plage d'énergie allant du niveau de Fermi à environ -4 eV, ces pics sont principalement influencés par la présence des états Co-d. De plus, dans la plage d'énergie de -3 à $-0,34$ eV, les états Zr-d et Sb-p contribuent également de manière significative à la bande de valence. Il est à noter que ces mêmes atomes jouent un rôle dans la bande de conduction, mais avec moins de prépondérance. En ce qui concerne l'alliage ZrIrSb , les états électroniques dans la bande de valence entre -4 eV et environ $-0,67$ eV sont principalement régis par les états Ir-d. Les états Zr-d et Sb-p apportent une contribution comparativement plus faible dans la plage d'énergie de -4 à $-0,43$ eV. Il est à noter que la bande de conduction du composé ZrIrSb est principalement formée par des états Zr-d, avec une contribution minimale des états Ir-d et Sb-p.

L'examen de la densité d'états (DOS) partielle anticipée pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$, où x représente les concentrations de $0.125, 0.25$ et 0.5 , démontre la présence de trois pics discernables dans la bande de valence. La contribution dominante à la bande de valence la plus élevée (BV) provient des états d bien séparés des atomes

de Co et d'Ir. En revanche, le deuxième pic provient principalement de l'état Ir-d, avec des contributions mineures des états Co-d et Sb-p. La bande de valence la plus basse est principalement déterminée par une combinaison de contributions atomiques. La bande de conduction (BC) est principalement régie par l'état Zr-d, tandis que les états Co-d et de Ir-d apportent des contributions comparativement moindres.

L'analyse de la densité d'états (DOS) des alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ (avec des valeurs de x de 0.375, 0.625 et 0.75) révèle que les états Co-d et Ir-d sont les principaux contributeurs à la DOS globale dans la région de la bande de valence (BV), en particulier à proximité du niveau de Fermi. Notamment, l'état Co-d présente une contribution légèrement plus élevée par rapport à l'état Ir-d. Dans la région de la bande de conduction (BC), nous observons une présence prédominante d'une combinaison hybridée des orbitales Zr-d et Co-d, où les orbitales Zr-d apportent la contribution principale.

L'alliage final étudié dans cette recherche, $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$, montre la présence de deux zones distinctes à l'intérieur de la bande de valence (BV). Dans la plage d'énergie de 5 à 3 eV, la zone initiale se compose principalement d'états attribués aux orbitales d'iridium, accompagnés d'une contribution mineure des orbitales d de zirconium et p d'antimoine. Les orbitales d de cobalt sont responsables de la formation de la deuxième zone d'énergie, qui s'étend de 3 eV au niveau de Fermi. Les éléments principaux de la bande de conduction (BC) sont les états Zr-d, Ir-d et Co-d, les états Zr-d apportent des contributions plus élevées.

Il convient de mentionner que, dans la région de valence, tous les alliages half-Heusler présentent des chevauchements des états d de Zr et p de Sb, comme observé dans la densité d'états (DOS). Cette observation suggère une forte liaison covalente entre les atomes de Zr et de Sb. En revanche, les contributions des orbitales s de Co et d de Ir, ainsi que de l'orbitale d de Sb, sont relativement mineures tant dans les bandes de valence que de conduction.

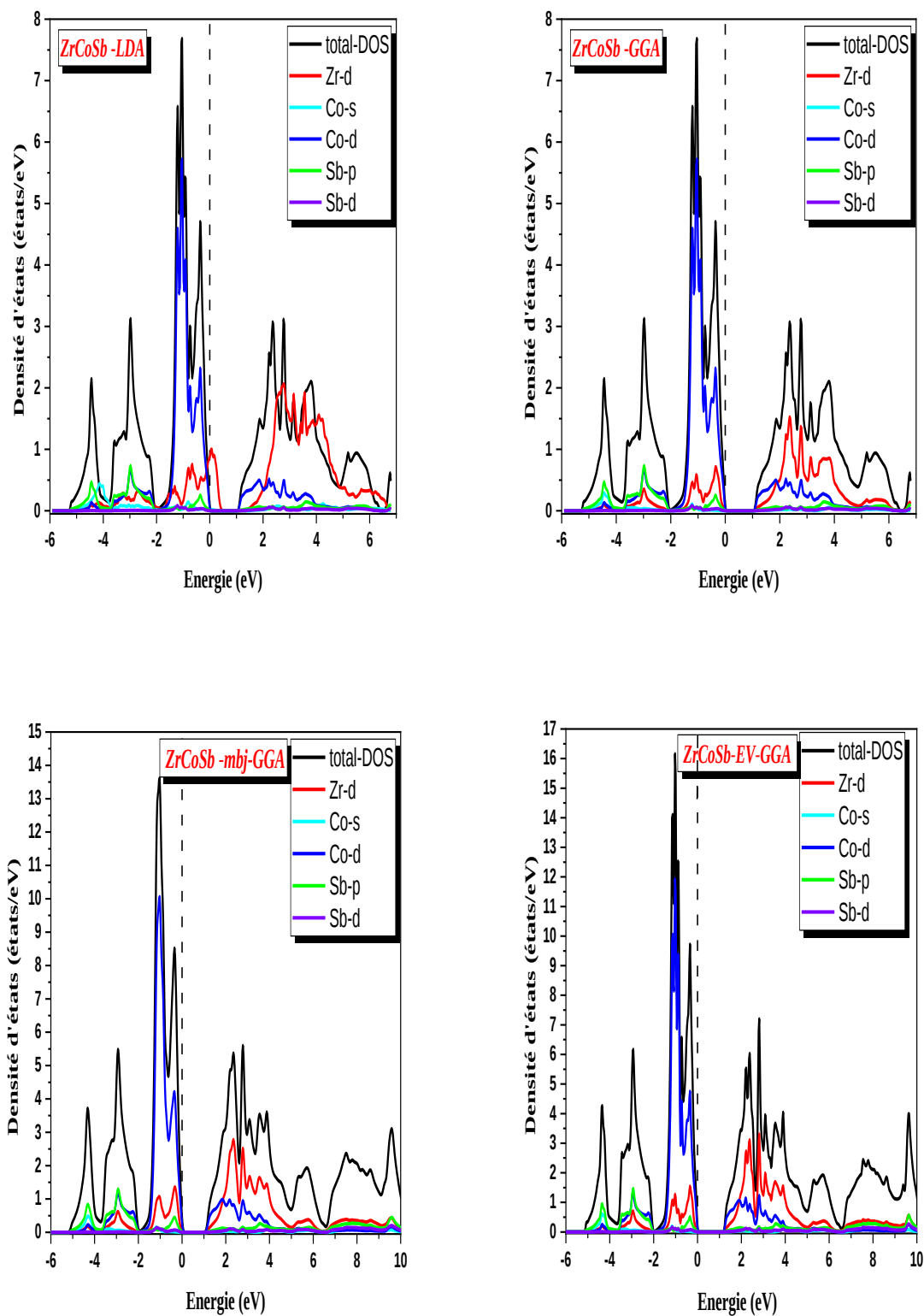


Figure IV.16 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH ZrCoSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

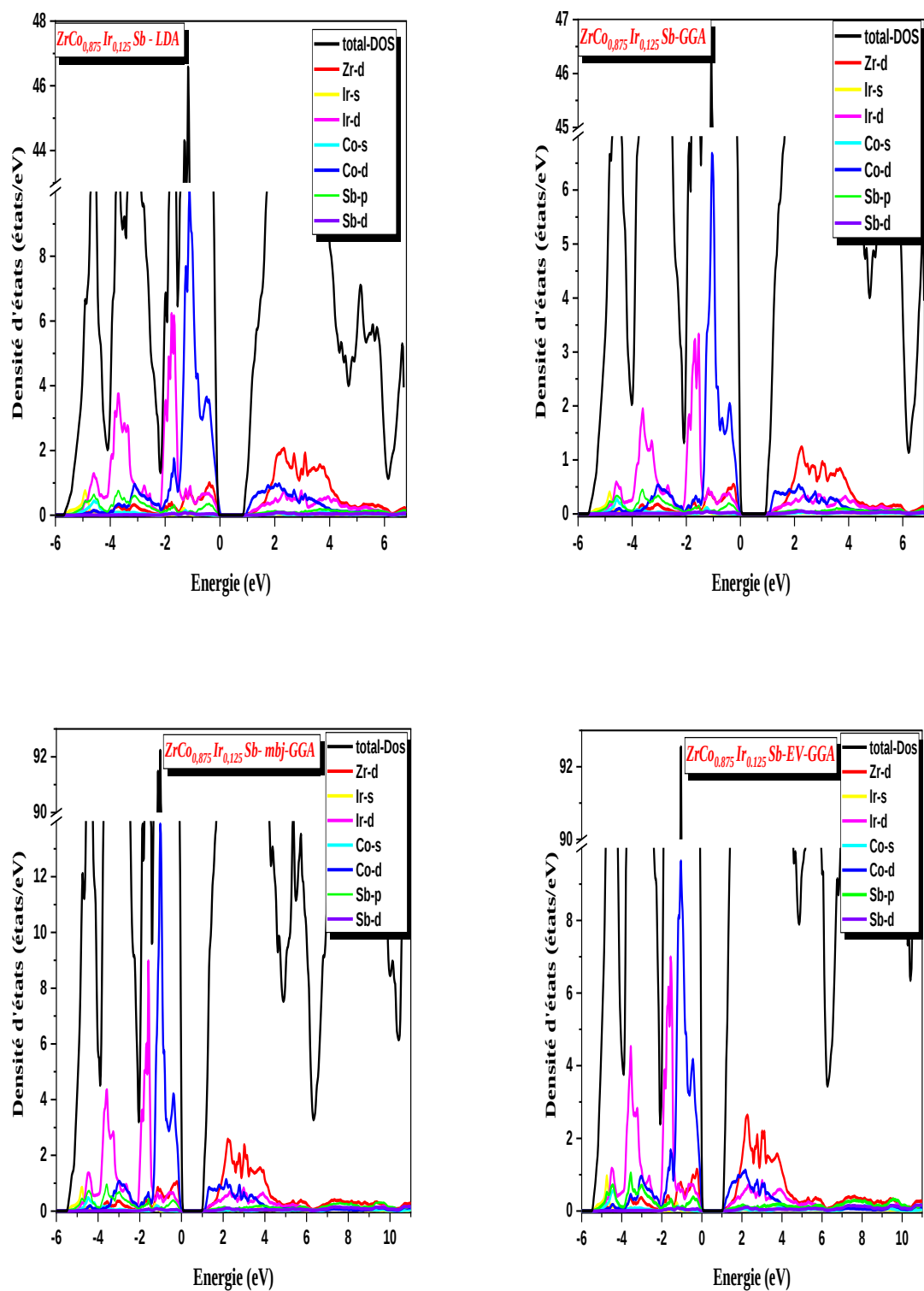


Figure IV.17 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.875}\text{Ir}_{0.125}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

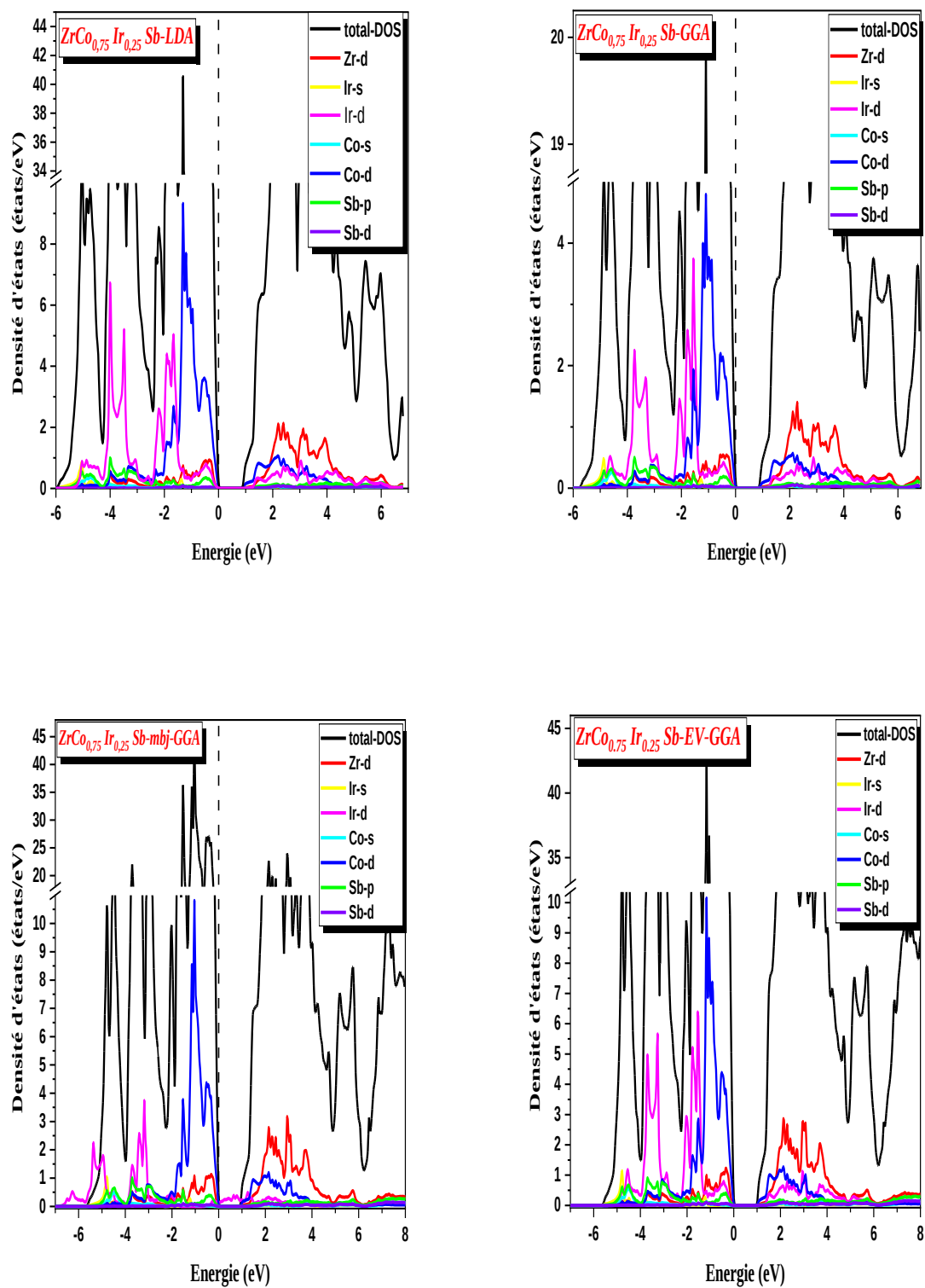


Figure IV.18 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

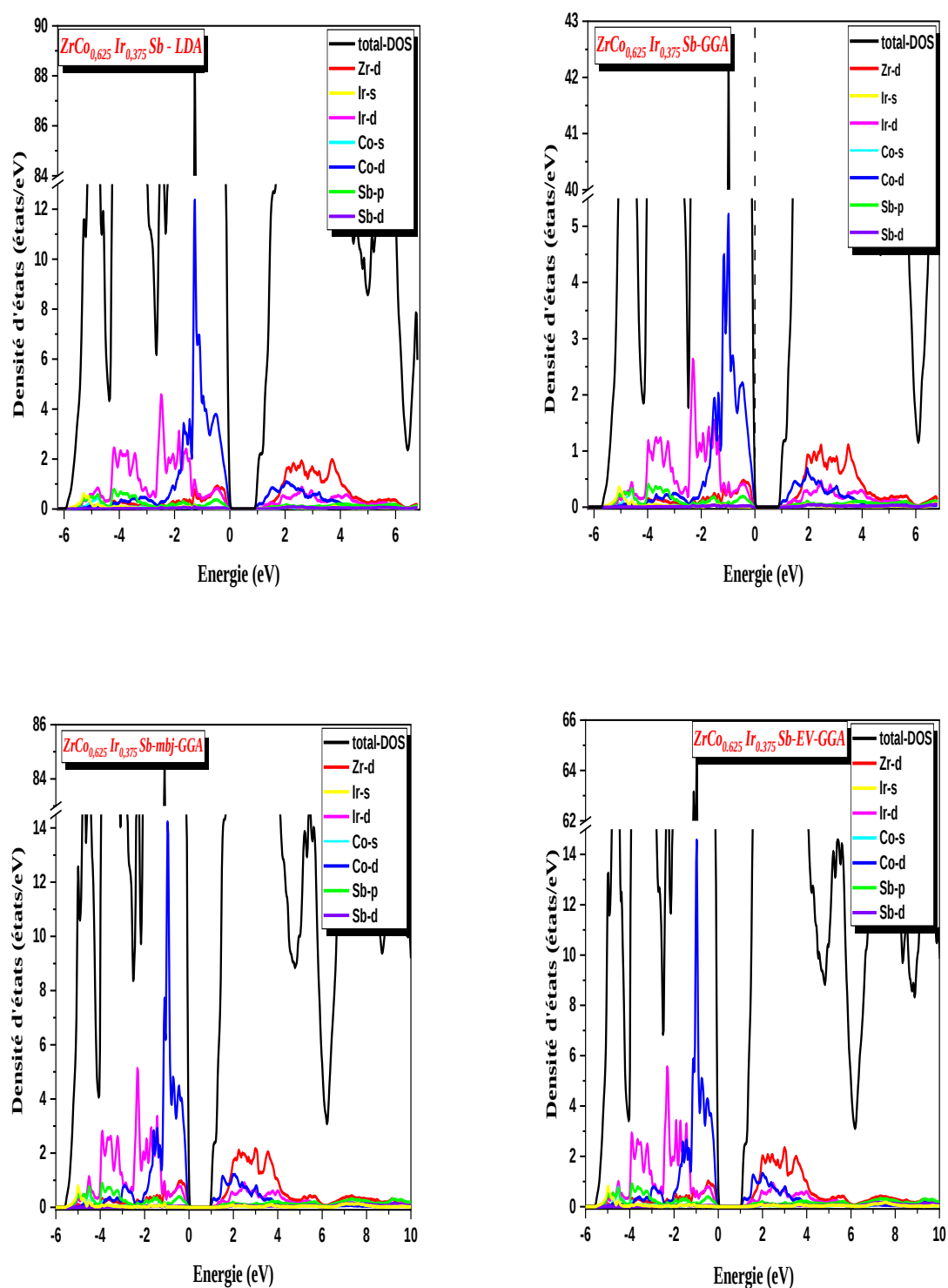


Figure IV.19 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

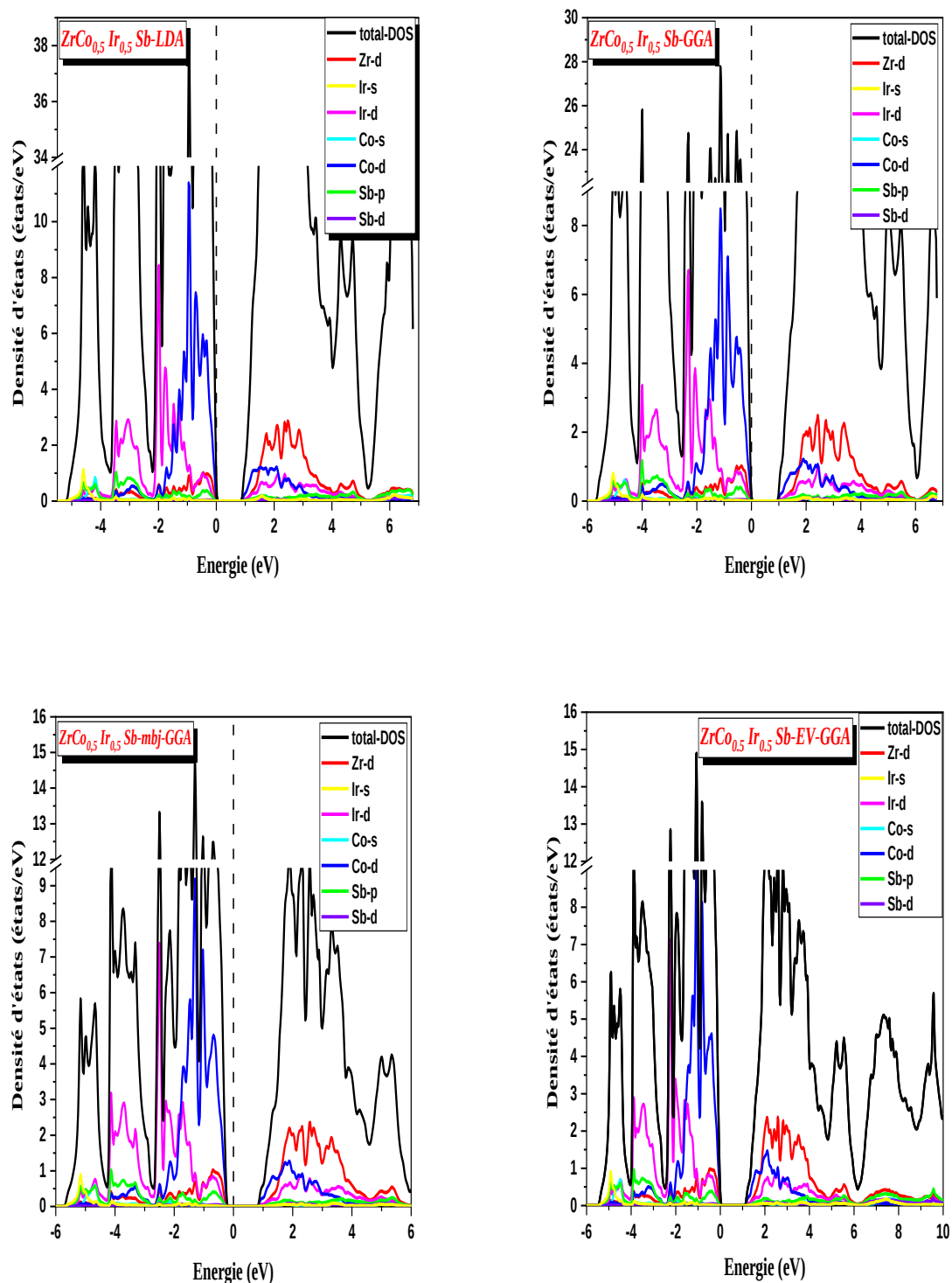


Figure IV.20 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

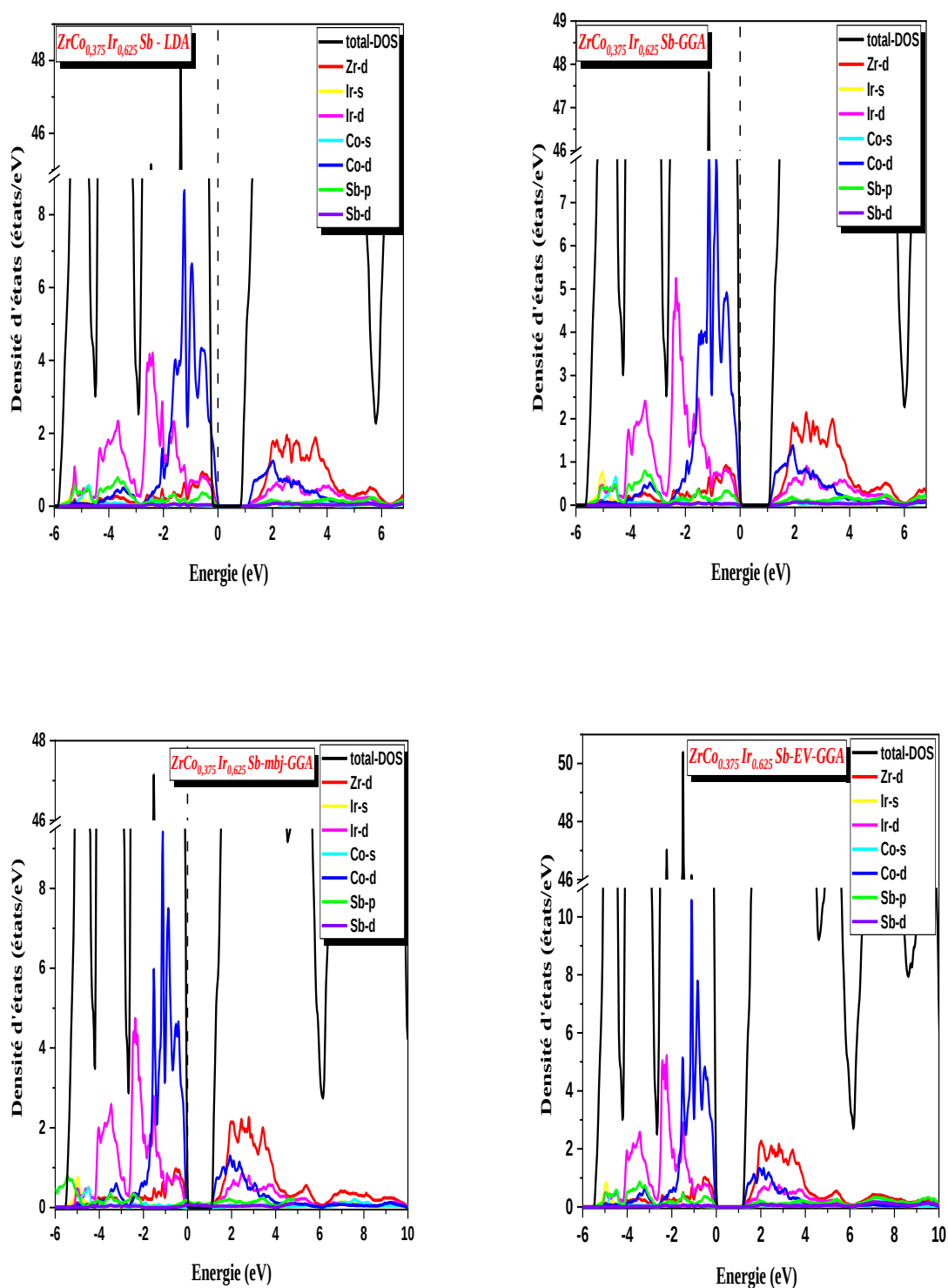


Figure IV.21 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

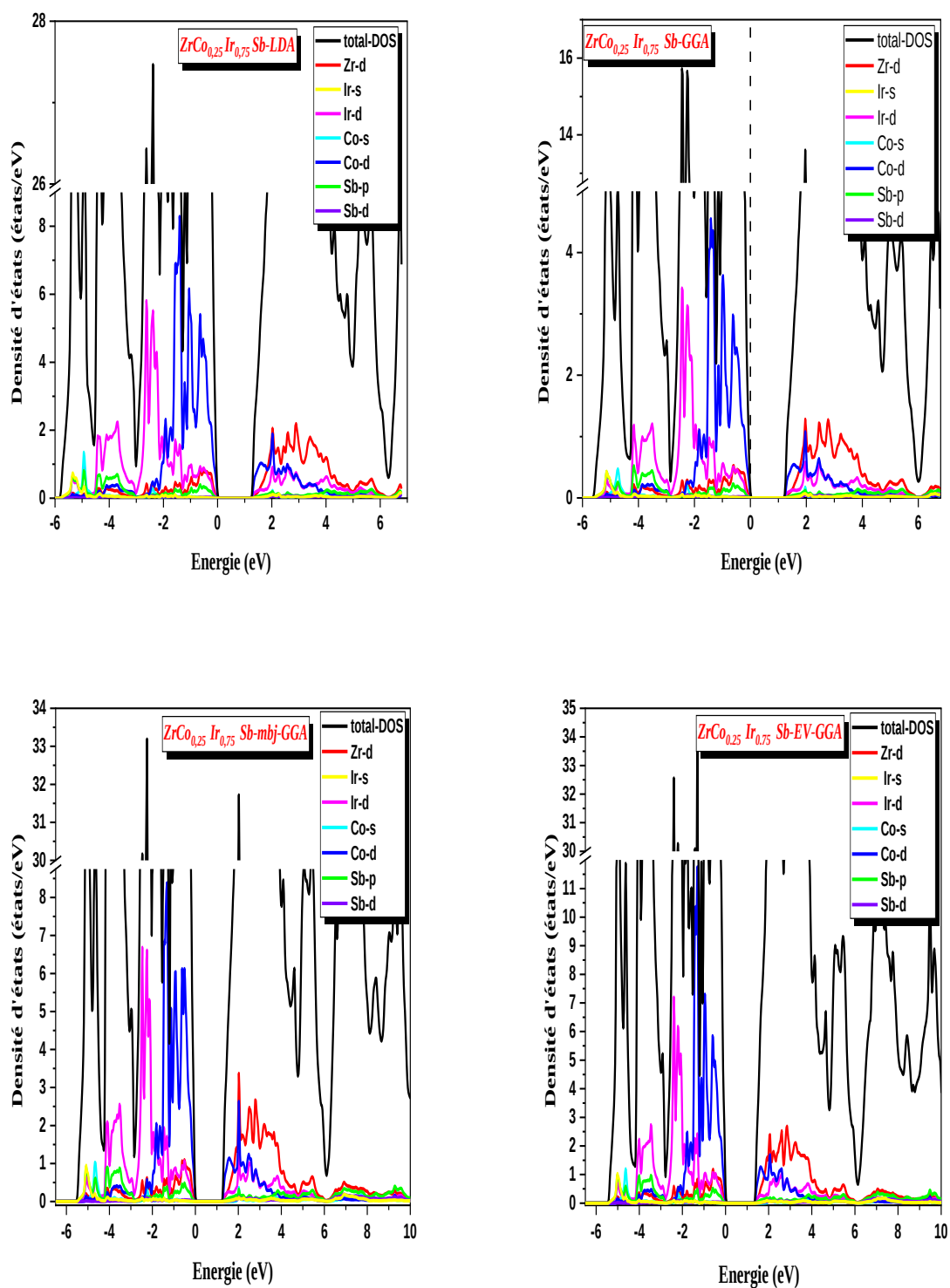


Figure IV.22 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

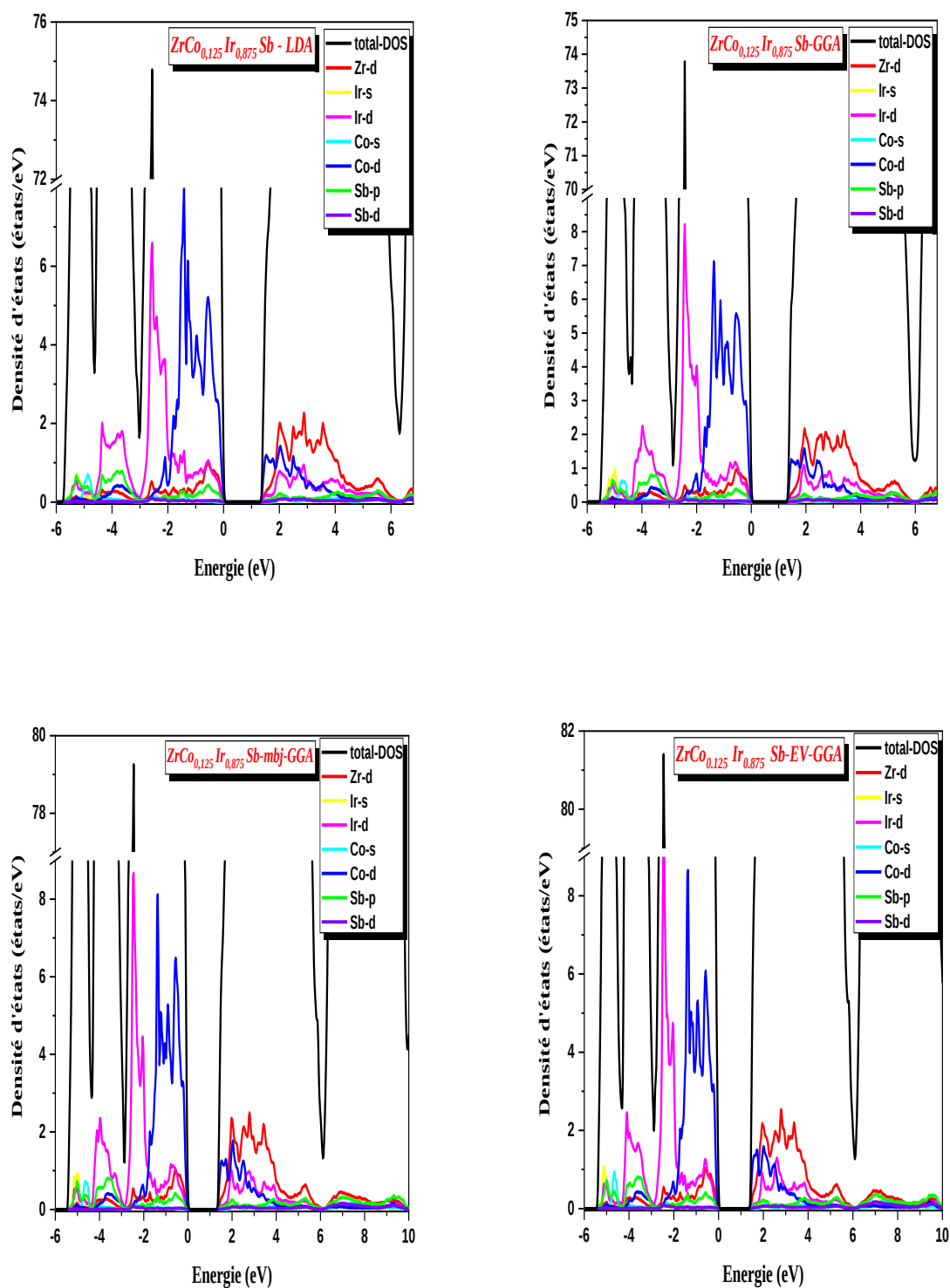


Figure IV.23 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

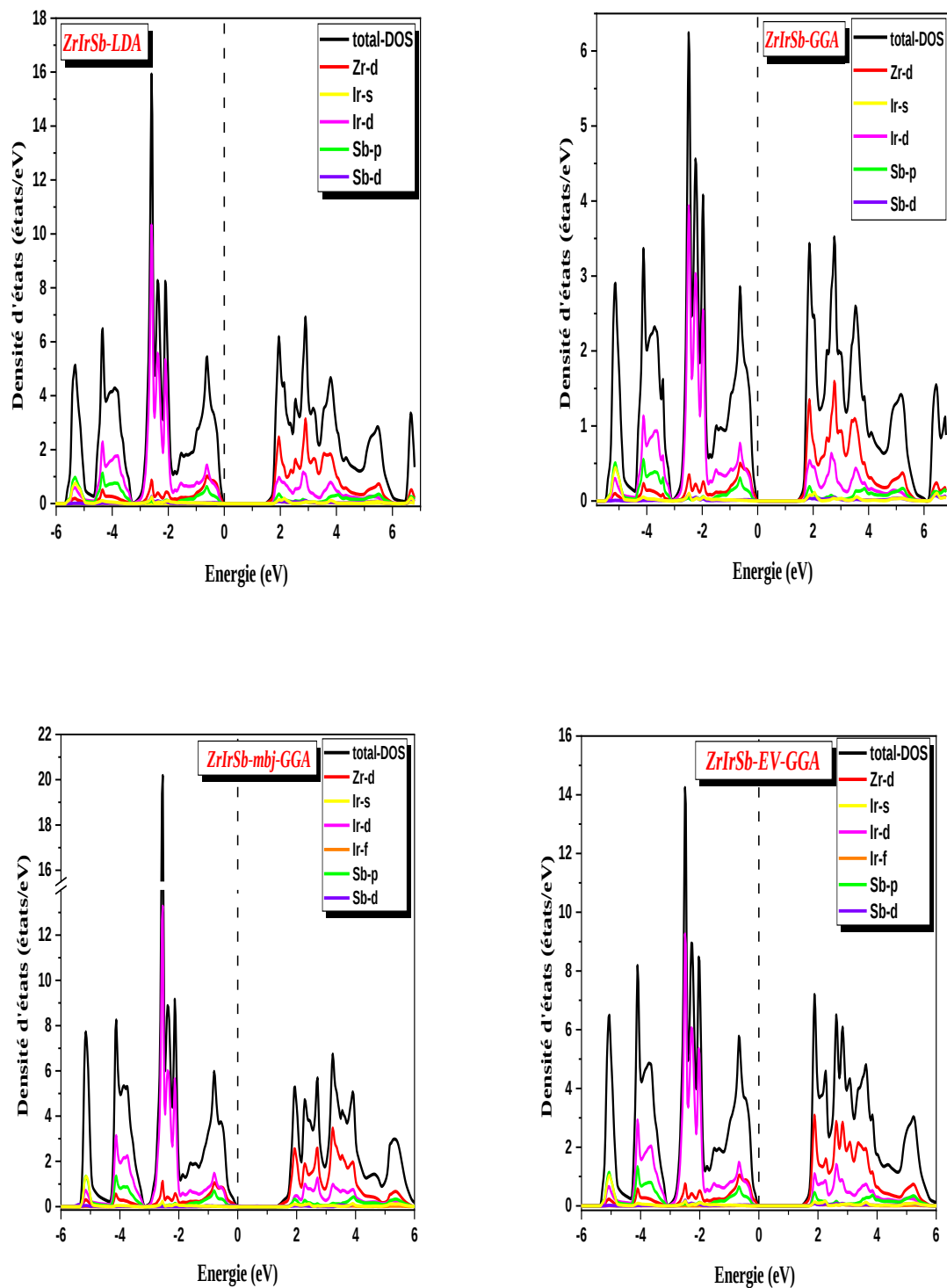


Figure IV.24 : Densité d'état totale et partielle pour le composé HH ZrIrSb utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et EV-GGA.

IV.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques se réfèrent à la réponse d'un matériau aux forces externes et aux déformations qui en résultent. Ces forces peuvent être exercées par plusieurs moyens, tels que la tension, la compression, le cisaillement ou la torsion. Comprendre ces caractéristiques est essentiel pour choisir des matériaux appropriés à divers usages techniques. Les constantes élastiques d'un solide sont des variables cruciales qui définissent les exigences de la stabilité mécanique du composé. Elles peuvent également fournir des informations sur la résistance, la fragilité ou la ductilité d'un matériau, ainsi que sur sa dureté H , sa vitesse du son V , son module de Young E , son coefficient de Poisson ν , son module de cisaillement G , son module de compressibilité B et son anisotropie élastique A . Ces éléments seront décrits plus en détail dans les sections suivantes.

Le package IRelast, développé par Jamal Morteza [32] et intégré dans le package WIEN-2K, a été utilisé pour calculer les propriétés élastiques de ces alliages.

IV.5.1. Critères de stabilité mécanique des cristaux

➤ **Cas d'un cristal avec symétrie cubique $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.75$, et 1) :**

Les constantes élastiques C_{ij} se composent principalement de 81 composants indépendants, mais la symétrie de la structure cubique réduit ce nombre à seulement trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) dans le cas cubique, et la matrice C_{ij} peut être exprimée comme suit :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

Où la constante C_{11} représente l'évaluation de la résistance à la déformation résultant d'une contrainte exercée sur les plans (100), (010) et (001) en suivant la direction $\langle 100 \rangle$ (élasticité de la longueur). C_{44} se réfère à l'évaluation de la résistance à la déformation en cas de contrainte de cisaillement imposée sur les plans (100), (010) et (001) le long des diagonales (élasticité de forme).

L'équation suivante [33] fournit les exigences de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (\text{IV-6})$$

➤ **Cas d'un cristal avec symétrie tétragonal $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0.125, 0.375, 0.5, 0.625$, et 0.875) :**

Pour ces alliages qui ont une symétrie tétragonal, nous avons également calculé six constantes élastiques différentes : C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} . On peut formuler la matrice C_{ij} de la manière suivante :

$$C_{ij} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

Et pour le cristal tétragonal mécaniquement stable, les constantes élastiques satisfont aux conditions suivantes [34].

$$\begin{aligned} C_{ii} &> 0 \quad (i = 1, 3, 4, 6) \\ C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{11} + C_{33} - 2C_{13} &> 0 \\ 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} &> 0 \end{aligned} \quad (\text{IV-8})$$

Nous rapportons ci-dessous les résultats de nos calculs des constantes élastiques pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ dans le tableau IV.6.

Tableau.IV.6 : Les constantes élastiques en GPa pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ calculées en utilisant l'approximation GGA.

<i>Les composés</i>	<i>Les constantes élastiques</i>					
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
<i>ZrCoSb</i>	245.1871	50.4579	-	-	78.2476	-
<i>ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb</i>	252.3565	71.4320	71.1438	251.7928	73.3990	71.8659
<i>ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb</i>	249.1501	80.0736	-	-	79.0863	-
<i>ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb</i>	237.3663	79.3299	78.9653	237.6766	76.4952	74.0309
<i>ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb</i>	227.2118	87.6786	82.6070	236.8892	67.2495	73.3566
<i>ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb</i>	235.4416	91.6169	91.3555	235.6130	84.7316	82.4938
<i>ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb</i>	236.7720	94.9882	-	-	84.1423	-
<i>ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb</i>	229.4876	98.5518	95.57	228.9239	69.8895	67.6656
<i>ZrIrSb</i>	235.7977	105.9587	-	-	91.0978	-

À travers les résultats du tableau ci-dessus, nous remarquons :

- ✓ Les constantes élastiques des composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ répondent aux exigences de stabilité mécanique.

- ✓ Pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.25, 0.75$ et 1), la résistance à la compression unidirectionnelle le long de l'axe a , représentée par C_{11} , est significativement supérieure à la résistance à la déformation par cisaillement, représentée par C_{44} . Cela suggère que ces alliages à l'étude sont plus résistants à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement. L'élasticité de forme est également caractérisée par C_{12} . Une déformation transversale entraîne un changement de forme avec un volume constant.
- ✓ On a observé que l'accroissement de la concentration des atomes d'Ir dans le $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ s'accompagne également d'une hausse des valeurs de C_{12} et C_{13} (voir les figs. IV(25), (26))
- ✓ Concernant les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0.125, 0.375, 0.5, 0.625$ et 0.875), les résistances à la compression linéaire dans les directions x (C_{11}) et z (C_{33}) sont supérieures à l'élasticité sous la forme qui est liée aux constantes élastiques C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} . De plus, le fait que C_{66} soit inférieur à C_{44} suggère que le cisaillement $[1\ 0\ 0]$ dans le plan $(0\ 1\ 0)$ est plus simple que le cisaillement $[1\ 0\ 0]$ dans le plan $(0\ 0\ 1)$ pour ces alliages, à l'exception de l'alliage $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ [35].

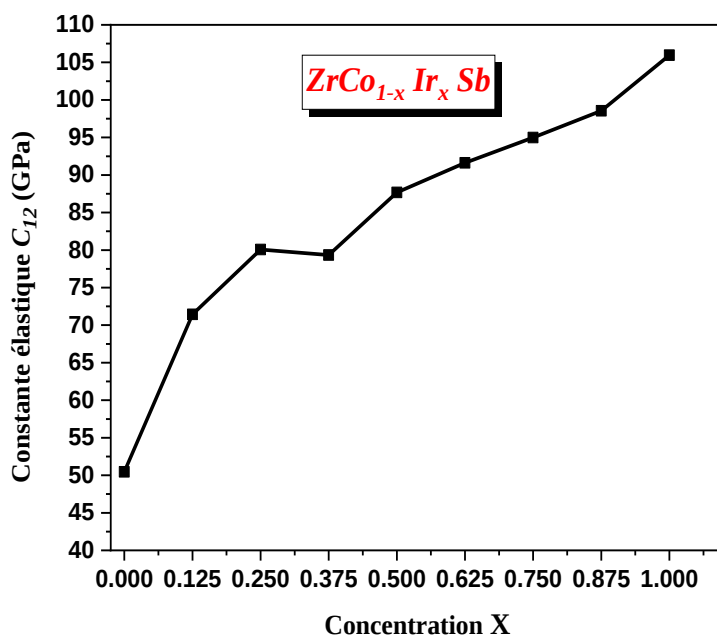


Figure IV.25 : Variation des constantes élastiques C_{12} en fonction de la concentration de l'iridium pour $ZrCo_{1-x}Ir_xSb$.

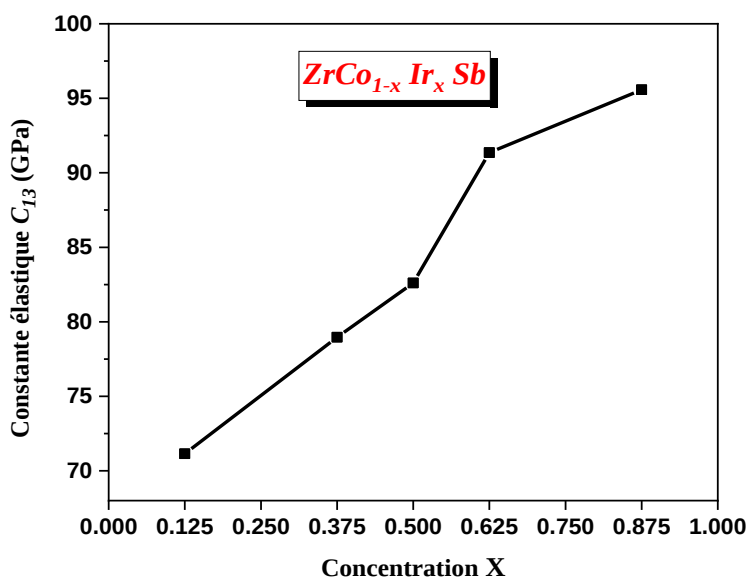


Figure IV.26 : Variation des constantes élastiques C_{13} en fonction de la concentration de l'iridium pour $ZrCo_{1-x}Ir_xSb$.

IV.5.2. Module de compressibilité

En général, le module de compressibilité B , communément appelé le module de rigidité à la compression, est le rapport entre la pression hydrostatique et le changement fractionnaire de volume causé par cette pression [36]. Par conséquent, il indique la résistance d'un matériau aux variations de volume lorsqu'il est comprimé dans toutes les directions.

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (\text{IV-9})$$

Où V représente le volume du corps lorsque la pression P est appliquée.

➤ **Cas des cristaux cubiques :**

Pour déterminer le module de compressibilité dans ce cas, on applique les approximations de Voigt-Reuss-Hill [37, 38, 39]. Ce qui est calculé par les formules suivantes :

$$B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$B_H = \frac{B_R + B_V}{2}$$

(IV-10)

➤ **Cas des cristaux tétragonaux :**

Le module de compressibilité pour un cristal tétragonal selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill s'écrit en fonction de C_{11} , C_{12} , C_{13} et C_{33} comme suit :

$$\begin{aligned}
B_V &= \frac{1}{9} [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] \\
B_R &= \frac{C^2}{(C_{11} + C_{12}) + 2C_{33} - 4C_{13}} \\
B_H &= \frac{B_R + B_V}{2} \\
C^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2
\end{aligned} \tag{IV-11}$$

IV.5.3. Module de cisaillement :

Le module de cisaillement G est un paramètre fondamental utilisé pour quantifier les propriétés mécaniques des matériaux solides et évaluer la rigidité élastique au cisaillement d'un matériau. Il est également connu sous le nom de module de rigidité.

➤ Cas des cristaux cubiques :

On utilise les approximations de Voigt-Reuss-Hill pour calculer le module de cisaillement. Ce qui est défini par les formules ci-après :

$$\begin{aligned}
G_V &= \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \\
G_R &= \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \\
G_H &= \frac{G_R + G_V}{2}
\end{aligned} \tag{IV-12}$$

➤ Cas des cristaux tétraogonaux :

L'expression du module de cisaillement pour un cristal tétraogonal est formulée en termes des six constantes élastiques de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
G_V &= \frac{1}{30} [4C_{11} - 2C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66} + 2C_{33} - 4C_{13}] \\
G_R &= 15 / ((18B_V) / C^2 + 6 / (C_{11} - C_{12}) + 6 / C_{44} + 3 / C_{66}) \\
G_H &= \frac{G_R + G_V}{2} \\
C^2 &= (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2
\end{aligned} \tag{IV-13}$$

IV.5.4. Module de Young :

Le module de Young E est une mesure des propriétés mécaniques des solides élastiques ou de la compression dans une seule direction. Il indique à quel point il peut être étiré et déformé facilement.

Le module de Young est défini par la relation suivante :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{IV-14}$$

B représente le module de compressibilité.

G représente le module de cisaillement.

IV.5.5. Coefficient de Poisson :

Le coefficient de Poisson ν est défini comme le rapport entre la déformation de contraction transversale et la déformation d'extension longitudinale dans la direction de la force de traction appliquée. Ce rapport est une mesure du changement de volume qui se produit lors de la déformation élastique. Les limites inférieure et supérieure pour la force centrale, telles que déterminées par l'évaluation du coefficient de Poisson, sont respectivement de 0,25 et 0,5 [40].

Le coefficient de Poisson est donné par :

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{IV-15}$$

IV.5.6. La dureté :

Dans les disciplines de la science des matériaux et de l'ingénierie des matériaux, la dureté H du matériau est une considération importante. Elle fait référence à la résistance mécanique d'un matériau aux rayures mécaniques causées par un autre objet plus dur. Elle peut être exprimée comme :

$$H = \frac{(1 - 2\nu)E}{6(1 + \nu)} \quad (\text{IV-16})$$

Avec :

- E : Le module de Young
- ν : Le coefficient de Poisson

Le tableau IV.7 présente les valeurs du module de compressibilité (B), du module de Young (E), du module de cisaillement (G), du coefficient de Poisson (ν) et de la dureté (H) calculées en utilisant l'approximation GGA.

Commencez par le module de compressibilité B . Ce module pour ZrIrSb ($B_H = 149,237$ GPa) a une valeur plus élevée que pour d'autres alliages, indiquant que ZrIrSb possède une rigidité élastique supérieure à celle des autres alliages. De plus, le module de compressibilité à pression nulle rapporté dans le tableau IV.7 correspond étroitement à ceux obtenus à partir de l'équation d'état de Murnaghan. Avec des valeurs de G_H variant de 68,014 GPa à 85,404 GPa et une proximité modeste les uns par rapport aux autres, ces composés half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ présentent une forte liaison atomique et un module de cisaillement élevé.

Le module de Young E d'un matériau élastique est une mesure de sa rigidité. Un module de Young élevé indique que le matériau est rigide. Avec une valeur de 205,502 GPa, le matériau ZrCoSb présente le maximum du module de Young dans ce cas, indiquant sa rigidité. Cependant, le matériau $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$ a le module de Young le plus bas (175,744 GPa), ce qui signifie qu'il est le moins rigide. Une dureté élevée et

des liaisons fortes sont montrées par les modules de Young et de cisaillement relativement élevés du composé. Pour les composés stables, le coefficient de Poisson d'un solide se situe entre 1 et 0,5 [41]. Les valeurs du coefficient de Poisson pour nos composés HH varient de 0,203 à 0,291, comme indiqué dans le tableau IV.7, ce qui suggère que ces alliages sont stables sous contrainte de cisaillement.

Enfin, le tableau IV.7 montre qu'avec une dureté H mesurée de 16,91 GPa, le half-Heusler ZrCoSb a la plus haute dureté parmi les autres composés. Étant donné que tous nos composés ont des valeurs de dureté de 9 GPa ou plus, ils sont également classés comme des matériaux durs.

Tableau.IV.7 : Les modules d'élasticité en GPa B_V , B_R , B_H , G_V , G_R , G_H , E_V , E_R , E_H , ν_V , ν_R , ν_H et H pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ calculés en utilisant l'approximation GGA.

Modules d'élasticité	La composition x								
	x = 0	x = 0.125	x = 0.25	x = 0.375	x = 0.5	x = 0.625	x = 0.75	x = 0.875	x = 1
B_V	115.367	131.549	136.432	131.881	133.01	139.461	142.249	140.809	149.238
B_R	115.367	131.549	136.432	131.881	133	139.461	142.249	140.802	149.237
B_H	115.367	131.549	136.432	131.881	133.005	139.461	142.249	140.805	149.237
G_V	85.893	79.917	81.266	77.08	70.799	79.202	78.841	68.035	80.625
G_R	84.916	79.024	81.18	77.031	70.621	78.748	78.289	67.993	78.444
G_H	85.404	79.47	81.223	77.055	70.71	78.975	78.565	68.014	79.534
E_V	206.444	199.376	203.41	193.535	180.39	199.785	199.639	175.792	204.964
E_R	204.559	197.52	203.231	193.432	180.003	198.821	198.458	175.697	200.246
E_H	205.502	198.448	203.32	193.482	180.197	199.303	199.049	175.744	202.609
ν_V	0.201	0.247	0.251	0.255	0.273	0.261	0.266	0.291	0.271
ν_R	0.204	0.249	0.251	0.255	0.273	0.261	0.267	0.292	0.271
ν_H	0.203	0.248	0.251	0.255	0.274	0.261	0.266	0.291	0.273
H	16.91	13.35	13.48	12.59	10.65	12.59	12.26	9.48	12.04

IV.5.7. L'anisotropie élastique :

L'anisotropie élastique fait référence à la dépendance directionnelle des propriétés élastiques d'un matériau. Bien que de nombreux matériaux présentent un comportement élastique linéaire, leur réponse peut varier en fonction de la direction de la contrainte appliquée, en particulier dans les composites et les polycristaux texturés.

➤ Cas des cristaux cubiques :

Comprendre l'anisotropie élastique d'un cristal est crucial, car cela nous éclaire sur le potentiel de formation de microfissures, où l'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV-17})$$

➤ Cas des cristaux tétragonaux :

Les facteurs d'anisotropie de cisaillement quantifient le degré d'anisotropie dans le lien entre les atomes dans différents plans. Le long des plans de cisaillement (100) , $(1\bar{1}0)$, et (001) , les facteurs d'anisotropie de cisaillement ont été définis dans l'ordre suivant [42] :

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \\ A_2 &= \frac{C_{44}(C_L + 2C_{13} + C_{33})}{(C_L C_{33} - C_{13}^2)} \\ A_3 &= \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \\ \text{Avec } C_L &= C_{66} + (C_{11} + C_{12}) / 2 \end{aligned} \quad (\text{IV-18})$$

Les facteurs d'anisotropie obtenus sont listés dans le tableau IV.8. Dans ce cas, quatre facteurs d'anisotropie ont été estimés: pour les cristaux cubiques, utilisez A ; pour

les cristaux tétraonaux, utilisez A_1 , A_2 et A_3 . Les valeurs A , A_1 , A_2 et A_3 d'un cristal isotrope sont toutes égales à 1, et le degré d'anisotropie de cisaillement que le cristal présente est indiqué par un nombre inférieur ou supérieur à 1 [75]. Pour les composés ayant la symétrie tétraonale, l'anisotropie de cisaillement semble être plus élevée dans les plans de cisaillement (100) et $(1\bar{1}0)$. Le cristal cubique montre le résultat le plus élevé ($A = 1,40324$), indiquant que ce composé présente une bonne isotropie par rapport aux autres. De plus, il est noté qu'à mesure que la concentration d'atome d'Ir dans $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ augmente, les valeurs de A augmentent.

Tableau.IV.8 : Les facteurs anisotropes de cisaillement calculés (A , A_1 , A_2 et A_3) pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$.

<i>Les composés</i>	<i>A</i>	<i>A₁</i>	<i>A₂</i>	<i>A₃</i>
<i>ZrCoSb</i>	0.80366	-	-	-
<i>ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb</i>	-	0.81135	0.8566	0.79443
<i>ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb</i>	0.93551	-	-	-
<i>ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb</i>	-	0.9649	0.98046	0.93688
<i>ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb</i>	-	0.9	0.88949	1.05146
<i>ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb</i>	-	1.17543	1.13444	1.14714
<i>ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb</i>	1.18691	-	-	-
<i>ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb</i>	-	1.04597	1.03748	1.03357
<i>ZrIrSb</i>	1.40324	-	-	-

IV.5.8. Température de Debye et vitesses de propagation des ondes élastiques :

La température de Debye (θ_D) représente la température à laquelle le mode normal de vibration le plus élevé se produit dans un cristal. Elle établit un lien entre les propriétés élastiques et les caractéristiques thermodynamiques, y compris les phonons,

l'expansion thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'enthalpie du réseau.

La signification physique de la température de Debye est de distinguer entre les hautes et les basses fréquences. Au-delà d'une certaine fréquence limite (vers les basses fréquences), les propriétés quantiques commencent à influencer. Pour les fréquences supérieures à la fréquence limite, les propriétés physiques sont expliquées par la théorie classique. La température de Debye est généralement associée à la force des liaisons chimiques et est proportionnelle à la vitesse du son, qui augmente avec la dureté du matériau. La valeur de θ_D peut varier considérablement d'un matériau à l'autre, dépendant principalement du type de liaison. Plus la liaison chimique est rigide, plus le θ_D sera élevé.

La formule suivante peut être utilisée pour obtenir la température de Debye θ_D à partir de la vitesse de son moyenne V_m :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} V_m \left(\frac{3n}{4\pi} \frac{N_A \rho}{M} \right)^{1/3} \quad (\text{IV-19})$$

Où les symboles h , k_B , ρ , N_A , M et n correspondent respectivement à la constante de Planck, à la constante de Boltzmann, à la densité de masse, au nombre d'Avogadro, au poids moléculaire et nombre d'atomes dans la molécule. Une estimation approximative de la vitesse moyenne V_m est donnée par [201] :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} (2V_t^{-3} + V_l^{-3}) \right]^{-1/3} \quad (\text{IV-20})$$

Où V_l et V_t sont les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales, respectivement, et sont données par la formule suivante.

$$V_l = \left[(3B + 4G) / 3\rho \right]^{1/2} \quad (\text{IV-21})$$

$$V_t = (G / \rho)^{1/2} \quad (\text{IV-22})$$

Avec :

- B : Le module de rigidité
- G : Le module de cisaillement

Le tableau IV.9 présente les valeurs de température de Debye calculées ainsi que les vitesses des ondes sonores longitudinales, transversales et moyennes. Dans ce cas, le composé avec la plus grande température de Debye (404,432 K) est le ZrCoSb. Cette valeur de ZrCoSb suggère des liaisons chimiques plus fortes et une conductivité thermique relativement meilleure dans la structure cristalline. De plus, le tableau IV.9 montre que les vitesses des ondes sonores longitudinales de tous les composés sont considérablement plus rapides que les vitesses des ondes transversales.

Tableau.IV.9 : vitesse du son transversale, longitudinale et moyenne (V_t, V_l, V_m en m/s), température de Debye (θ_D en K) pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation GGA.

<i>Les composés</i>	$V_t(\text{m/s})$	$V_l(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\theta_D(\text{K})$
ZrCoSb	3279.97	5373.72	3622.24	404.432
ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb	3098.59	5356.76	3439.45	381.763
ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb	3074.91	5337.48	3414.39	376.592
ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb	2946.35	5141.24	3273.12	358.564
ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb	2773.68	4972.8	3088.22	336.553
ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb	2882.97	5075.36	3205.12	347.575
ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb	2824.03	5007.31	3141.45	339.569
ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb	2591.23	4780.5	2891.42	310.882
ZrIrSb	2759.59	4944	3072.36	329.081

IV.6. Propriétés thermoélectriques

IV.6.1. Introduction

L'évaluation de la performance des dispositifs thermoélectriques est réalisée à travers le paramètre principal appelé « Facteur de mérite », introduit par Altenkirch en 1911 [43,44].

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{IV-23})$$

Où S représente le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique et k la conductivité thermique. T indique la température absolue. Les deux composants de la conductivité thermique sont la contribution électronique (k_e) et la contribution des vibrations du réseau (k_l). Le produit ($S^2 \sigma$) est appelé facteur de puissance. Par conséquent, un grand S et σ avec un petit k sont des caractéristiques d'un bon dispositif thermoélectrique. Ces paramètres sont également appelés « coefficients de transport ».

Cette étude a pour objectif d'examiner l'équation de transport semi-classique de Boltzmann [45-47] et l'approximation du temps de relaxation constant utilisée pour calculer les propriétés thermoélectriques, qui sont mises en œuvre dans le code BoltzTrap [48, 49].

Avant de présenter des résultats concernant les propriétés thermoélectriques des composés étudiés, nous allons d'abord exposer l'équation de Slack utilisée pour déterminer la conductivité thermique du réseau.

IV.6.2. Conductivité thermique du réseau

La conductivité thermique du réseau, l'une des propriétés physiques fondamentales d'un solide, a un impact considérable sur la performance thermique d'un composé. Le transfert de chaleur à travers les vibrations des ions du réseau au sein d'un

solide est connu sous le nom de conductivité thermique du réseau ou k_l . Une connaissance approfondie de la nature des vibrations du réseau dans les solides a été rendue possible grâce à des recherches sur la physique sous-jacente au processus de conduction de la chaleur. Une propriété essentielle des matériaux thermoélectriques potentiels est une faible conductivité thermique du réseau. Une approche populaire pour déterminer la conductivité thermique du réseau est l'équation de Slack [50, 51]:

$$k_l = A \cdot \frac{\overline{M}_a \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 T n^{2/3}}. \quad (\text{IV-24})$$

Où $\overline{M}_a$ est la masse atomique de l'atome, δ^3 est le volume par atome et A est une constante. Leibfried et Schlömann [52] donnent la constante comme $A = 3.04 \times 10^{-8}$, γ est le paramètre de Grüneisen et explique les propriétés anharmoniques du matériau cristallin [53], θ_D est la température de Debye, T est la température et n représente le nombre total d'atomes dans l'unité primitive d'une cellule.

$$A = \frac{(2.43 \cdot 10^{-8})}{1 - \left(0.514 / \gamma\right) + \left(0.228 / \gamma^2\right)} \quad (\text{IV-25})$$

La température de Debye θ_D a été déterminée en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, qui a été implémenté dans le code Gibbs [54-57]. Dans l'approximation quasi-harmonique, l'énergie libre de Gibbs $G(\vec{x}; p, T)$ est la fonction de contrôle pour la géométrie et la stabilité de phase d'un solide sous des conditions de température et de pression constantes. Elle peut être énoncée mathématiquement comme suit:

$$G(x; p; T) = E(x) + pV(x) + A_{\text{vib}}(x; T). \quad (\text{IV-26})$$

Où

- $E(\vec{x})$ est l'énergie totale du cristal
- p et V sont, respectivement, la pression et le volume
- $A_{vib}(\vec{x}; T)$ est l'énergie libre vibratoire de Helmholtz et est donnée par :

$$A_{vib}(x; T) = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar \omega}{2} + K_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar \omega}{K_B T}}) \right] g(x; \omega) d\omega \quad (\text{IV-27})$$

Où $g(\vec{x}; \omega)$ est la densité d'états des phonons et K_B est la constante de Boltzmann. En appliquant le concept de Debye de la densité d'états des phonons pour exprimer la contribution vibratoire, l'énergie libre vibratoire de Helmholtz peut être exprimée comme une fonction de la température de Debye θ_D :

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right]. \quad (\text{IV-28})$$

Dans lequel $D\left(\frac{\theta}{T}\right)$ désigne l'intégrale de Debye, qui peut être définie comme

$$D\left(\frac{\theta}{T}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (\text{IV-29})$$

La température de Debye est déterminée en considérant un solide isotrope comme:

$$\theta = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}. \quad (\text{IV-30})$$

Où σ est le coefficient de Poisson, B_s est le module de compressibilité adiabatique, M est la masse moléculaire par unité de formule et $f(\sigma)$ est une fonction liée au coefficient de Poisson.

Comme le montre la figure IV.27, la conductivité thermique du réseau de tous les composés présente une diminution avec la température. Cela en raison d'une augmentation des vibrations des phonons. Le composé $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ affiche une valeur de conductivité thermique du réseau significativement faible ($k_l = 0.93 \text{ W/m.K}$ à 900K). Cela explique pourquoi le paramètre de Grüneisen de ce composé présente des valeurs élevées à des températures élevées. De plus, à 900K, les valeurs de conductivité thermique du réseau sont très similaires (pour plus de détails, voir le tableau.IV.10). Nos alliages sont considérés comme des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques en raison de leurs faibles conductivités thermiques du réseau. Cela est réalisé en atteignant une valeur maximale du facteur de mérite ZT.

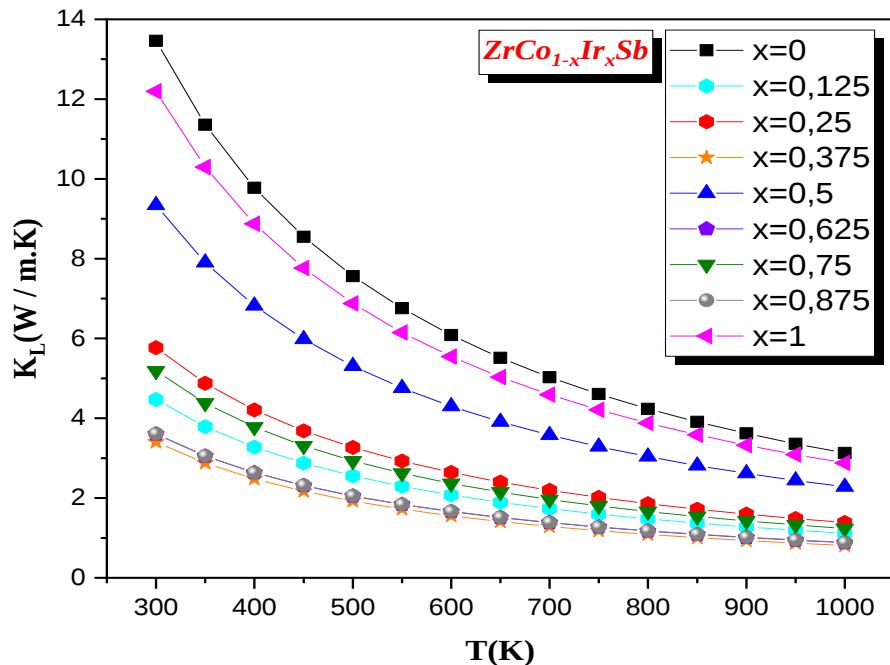


Figure IV.27: Variations de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.

Tableau.IV.10 : Température de Debye θ_D , volume δ , paramètre de Grüneisen moyen γ et conductivité thermique du réseau k_L à 300 K, 600 K et 900 K pour les composés.

<i>Les composés</i>	<i>T (K)</i>	<i>θ_D (K)</i>	<i>δ (bohr³)</i>	<i>γ</i>	<i>k_L (W/m.K)</i>
ZrCoSb	T=300 K	390	388.2395	2.2670522	13.46175
	T=600 K	380.2	392.5899	2.2994247	6.08432
	T=900 K	369.54	397.4335	2.3372204	3.61979
ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb	T=300 K	383.61	3156.4356	1.9821934	4.47003
	T=600 K	376.56	3185.9342	2.0030573	2.07666
	T=900 K	369.05	3217.9839	2.02649	1.27753
ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb	T=300 K	374.24	1609.9521	2.1857597	5.7693
	T=600 K	365.99	1626.3481	2.21286	2.64129
	T=900 K	357.12	1644.3585	2.2438642	1.59686
ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb	T=300 K	369.42	3281.2402	2.2703441	3.40421
	T=600 K	360.95	3314.6958	2.29976	1.55257
	T=900 K	351.82	3351.5454	2.33358	0.93433
ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb	T=300 K	362.11	830.26	2.18066	9.3408
	T=600 K	354.61	838.2219	2.20598	4.2997
	T=900 K	346.58	846.9134	2.2347031	2.61674
ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb	T=300 K	356.93	3379.667	2.2117694	3.60549
	T=600 K	349.54	3411.5779	2.2374263	1.65966
	T=900 K	341.64	3446.3891	2.2665065	1.01017
ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb	T=300 K	351.8	1709.459	2.3424518	5.18644
	T=600 K	343.8	1726.2255	2.3728045	2.36646
	T=900 K	335.19	1744.6459	2.4076051	1.42513
ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb	T=300 K	347.64	3471.2022	2.2351931	3.61178
	T=600 K	340.67	3502.5922	2.2602781	1.66691
	T=900 K	333.24	3536.7201	2.2885779	1.01786
ZrIrSb	T=300 K	340.44	439.1815	2.4207408	12.19377
	T=600 K	332.45	443.4835	2.45357	5.54466
	T=900 K	323.83	448.2178	2.49134	3.32524

IV.6.3. Propriétés de transport

À partir de la structure de bande, tous les calculs nécessaires ont été effectués pour déterminer le coefficient Seebeck S , la conductivité électrique σ , la conductivité thermique électronique k_e et le facteur de mérite thermoélectrique ZT en utilisant une approche de transport de Boltzmann semi-classique avec l'approximation de temps de relaxation constant.

IV.6.3.1. Coefficient de Seebeck

Le gradient de température entre deux matériaux distincts engendre une différence de potentiel électrique en raison de l'effet Seebeck. Les électrons libres se déplacent de la région à haute température vers la région à basse température. L'unité de mesure du coefficient Seebeck (S) est le volt par kelvin [58]. Le coefficient de Seebeck est donné par:

$$S = eK_B\sigma^{-1} \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{K_B T} \right). \quad (\text{IV-31})$$

Où μ est le potentiel chimique ε_k est l'énergie de bande.

La figure IV.28 illustre le coefficient Seebeck des composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ sur l'intervalle de température de 300 à 1000 K. À température ambiante, nous pouvons voir que trois alliages avec des concentrations de $x = 0,125$, $x = 0,375$ et $x = 0,625$ ont des coefficients Seebeck supérieurs à $300 \mu\text{V/K}$. Parmi ceux-ci, $\text{ZrCo}_{0,625}\text{Ir}_{0,375}\text{Sb}$ a le coefficient Seebeck le plus élevé de $353.93 \mu\text{V/K}$, tandis que $\text{ZrCo}_{0,875}\text{Ir}_{0,125}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0,375}\text{Ir}_{0,625}\text{Sb}$ ont des coefficients Seebeck de $341.13 \mu\text{V/K}$ et $318.66 \mu\text{V/K}$, respectivement. Nous avons également observé que pour l'alliage avec une concentration $x = 0.75$, la valeur maximale S diminue avec l'augmentation de la

température. En ce qui concerne les alliages ZrCoSb , $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$, $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$, et ZrIrSb , la Valeur du coefficient de Seebeck augmente avec la température jusqu'à 600 K, où elle atteint sa valeur maximale de $235,44\ \mu\text{V/K}$, $285,57\ \mu\text{V/K}$, $226,74\ \mu\text{V/K}$ et $294,95\ \mu\text{V/K}$, respectivement. Au-dessus de cette température, les valeurs du coefficients de Seebeck commencent à diminuer. Enfin, pour $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$, la valeur du coefficient de Seebeck augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre son pic à 800 K, qui est de $218,87\ \mu\text{V/K}$, puis commence à descendre au-delà de ce point. Ainsi, tous les alliages HH présentent un coefficient de Seebeck positive sur tout l'intervalle de température, indiquant que les trous ou les porteurs de charge positive sont les porteurs de charge dominants, confirmant que nos matériaux sont de type p.

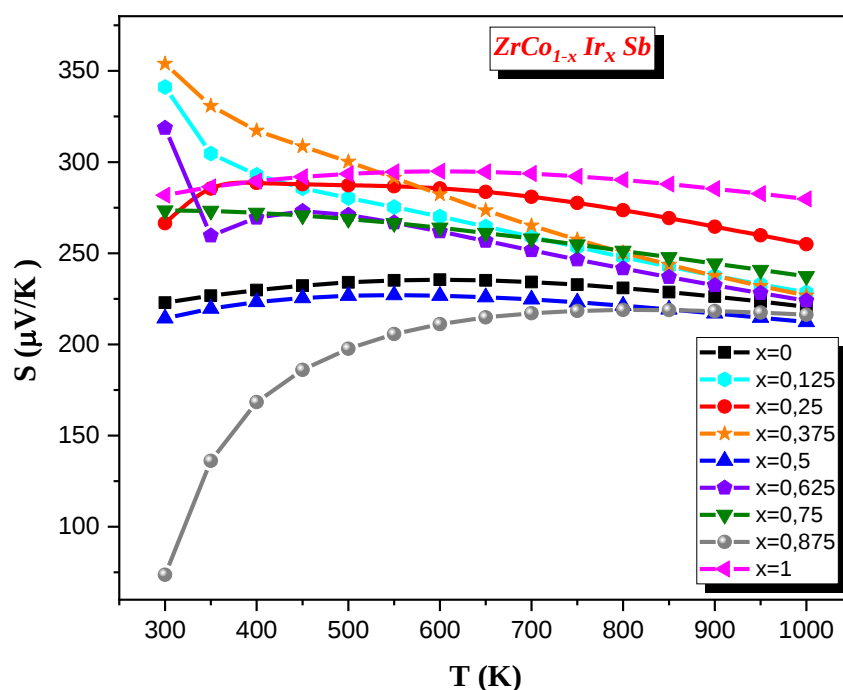


Figure IV.28: Le coefficient de Seebeck (S) calculé en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.

IV.6.3.2. Conductivité thermique électronique

La conductivité thermique électronique mesure le flux de chaleur lorsqu'il y a une différence de température. Dans les calculs présentés dans ce travail, k_e est obtenue en supposant qu'elle est indépendante du temps de relaxation τ , auquel on donne k_e / τ . La conductivité thermique électronique peut être exprimée comme suit:

$$k_e = K_B^2 T \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\vec{k}} - \mu}{K_B T} \right)^2 - T \sigma S^2. \quad (\text{IV-32})$$

La figure IV.29 présente les conductivités thermiques électroniques par rapport aux températures, dans l'intervalle 300 K à 1000 K pour les composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$. Cette figure montre également que k_e / τ pour tous les alliages augmente avec la température. En revanche, nous avons observé que la conductivité thermique électronique de la quasi totalité des alliages—à l'exception de ZrCoSb $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ est pratiquement nulle à température ambiante. De plus, les alliages avec des concentrations de ($x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.625$ et 0.875) présentent la plus faible conductivité thermique électronique à haute température (1000 K), variant de 5.74 to $9.34 \times 10^{14} \text{ W / (K.m.s)}$. Cela souligne encore davantage la haute performance thermoélectrique des alliages.

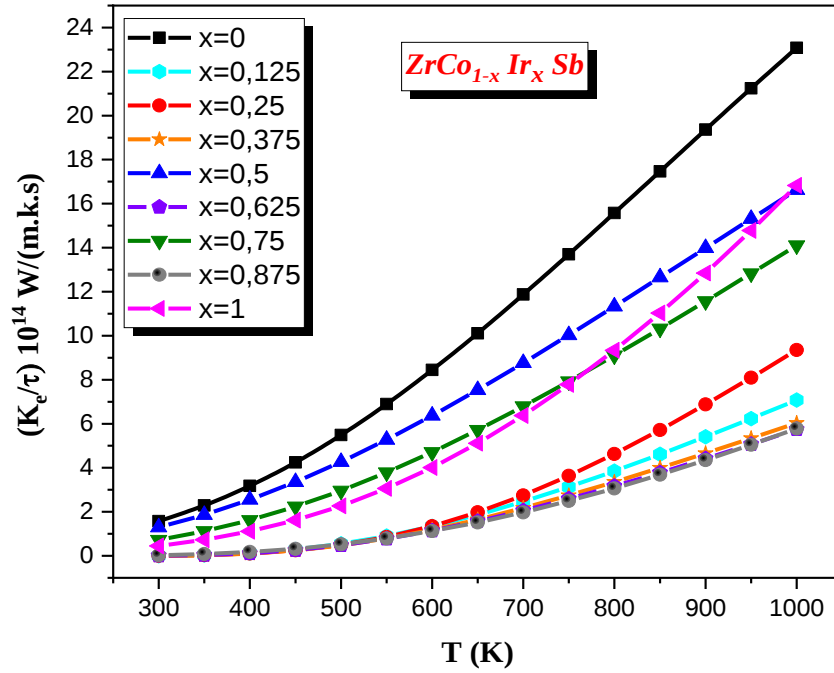


Figure. IV.29: La conductivité thermique électronique par temps de relaxation (k_e / τ) en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.

IV.6.3.3. Conductivité électrique

Le flux d'électrons libres dans un composé définit la conductivité électrique. Un courant électrique est généré par le déplacement des électrons des zones à haute température vers les zones à basse température [49]. De bons matériaux thermoélectriques possèdent une conductivité électrique élevée. L'expression suivante décrit la conductivité électrique.

$$\sigma = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} v_{\vec{k}}. \quad (\text{IV-33})$$

Où f_0 est une fonction de distribution de Fermi, τ_k et v_k signifient respectivement le temps de relaxation et la vitesse de groupe associée à l'état $\vec{k}$.

La figure IV.30 présente les conductivités électriques en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ à 300 de 1000 K.

Comme le montre la figure IV.30, la conductivité électrique de tous les alliages a augmenté de manière linéaire avec la température. D'autre part, nous avons constaté qu'à température ambiante, la conductivité électrique de la plupart des alliages étudiés est presque nulle. De plus, une valeur maximale de conductivité électrique à 1000 K a été constatée pour chacun des alliages ZrCoSb , $\text{ZrCo}_{0.5}\text{Ir}_{0.5}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ avec des valeurs de $37.65 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, $28.77 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$ et $20.32 \times 10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$, respectivement.

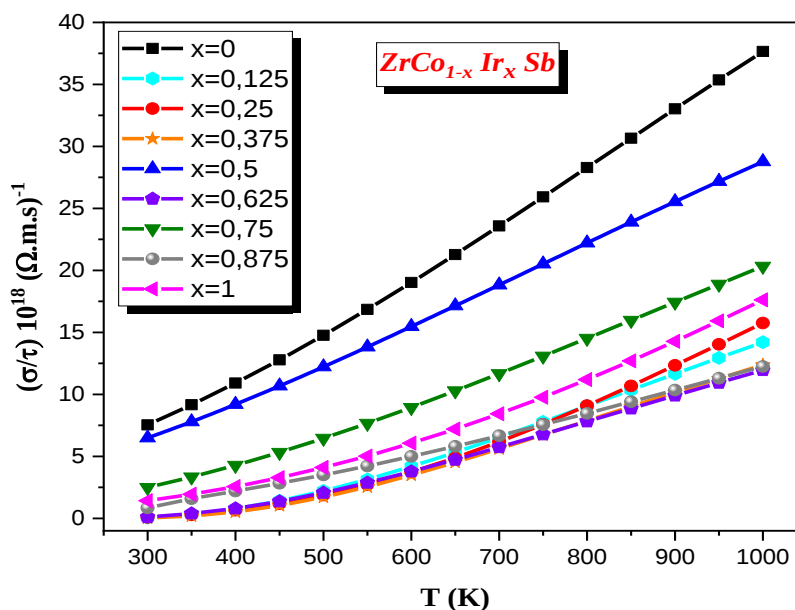


Figure. IV.30: La conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.

IV.6.3.4. Facteur de mérite

Les valeurs de ZT autour de l'unité ou plus élevées sont considérées comme de bonnes propriétés pour les matériaux utilisés dans les dispositifs thermoelectriques [64, 65].

La figure IV.31 illustre qu'un ZT maximum d'environ 1,01 a été atteint à $\text{ZrCo}_{0.75}\text{Ir}_{0.25}\text{Sb}$ à 1000 K avec une concentration de porteurs de $n=1.47 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ et à $\text{ZrCo}_{0.625}\text{Ir}_{0.375}\text{Sb}$ à 800 K avec une concentration de porteurs de $n=7.23 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. De plus, nous observons que les valeurs de ZT sont bonnes pour tous les alliages à haute température. Cela est attribué aux valeurs élevées du coefficient de Seebeck et à la conductivité thermique faible, comme le montre le tableau IV.11, confirmant le potentiel de nos alliages pour des applications thermoélectriques.

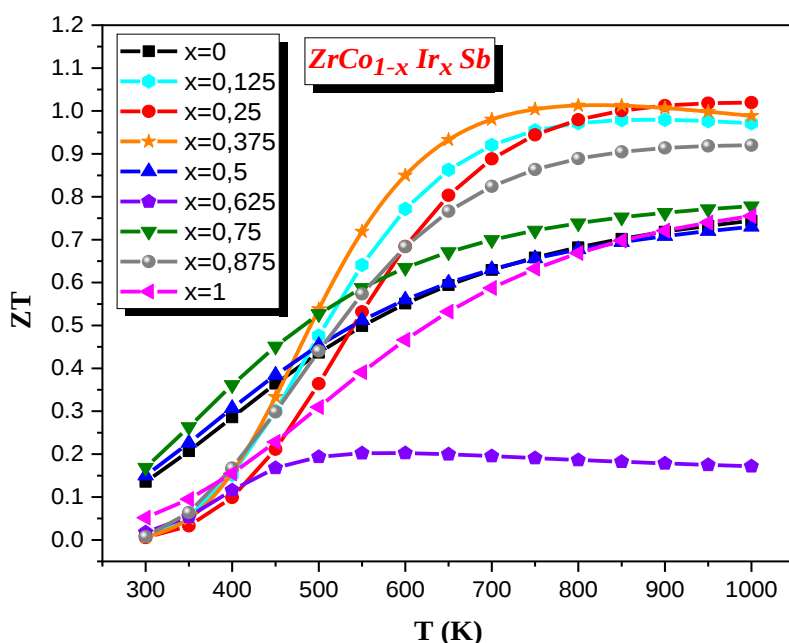


Figure. IV.31: Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les alliages $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.

Les coefficients de transport principaux des alliages HH $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$, y compris les conductivités thermiques totales, le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite, sont présentés dans le tableau IV.11 à des températures de 300 K, 600 K et 900 K, en utilisant l'approximation mbj-GGA.

Tableau.IV.11: Les valeurs estimées de S , k_{total} et ZT des composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ à des températures de 300 K, 600 K et 900 K en utilisant l'approximations mBJ-GGA.

Les composés	T(k)	Les coefficients de transport			Previous calculations		
		S ($\mu\text{V/K}$)	k_{total} (W/m.K)	ZT	S ($\mu\text{V/K}$)	k_{total} (W/m.K)	ZT
ZrCoSb	T=300	222	16.60	0.12	130 [59]	22 [60]	0.12[61]
	T=600	235	22.97	0.55	-	-	-
	T=900	226	42.34	0.71	-	-	-
ZrCo_{0.875}Ir_{0.125}Sb	T=300	341	4.47	~ 0			
	T=600	270	4.75	0.77			
	T=900	237	12.09	0.97			
ZrCo_{0.75}Ir_{0.25}Sb	T=300	266	5.77	~ 0			
	T=600	285	5.33	0.68			
	T=900	264	15.35	1.01			
ZrCo_{0.625}Ir_{0.375}Sb	T=300	353	3.40	~ 0			
	T=600	280	3.92	0.84			
	T=900	237	10.25	1			
ZrCo_{0.5}Ir_{0.5}Sb	T=300	214	11.92	0.14			
	T=600	226	17.04	0.56			
	T=900	217	30.58	0.7			
ZrCo_{0.375}Ir_{0.625}Sb	T=300	318	3.67	~ 0			
	T=600	261	15.34	0.2			
	T=900	232	53.97	0.17			
ZrCo_{0.25}Ir_{0.75}Sb	T=300	273	6.63	0.16			
	T=600	263	11.78	0.63			
	T=900	244	24.55	0.76			
ZrCo_{0.125}Ir_{0.875}Sb	T=300	73	3.65	~ 0			
	T=600	211	3.91	0.68			
	T=900	218	9.71	0.91			
ZrIrSb	T=300	281	13.08	0.05	34.4 [62]	9.5 [62]	-
	T=600	294	13.56	0.46	-	-	-
	T=900	285	29.01	0.72	-	-	-

Référence :

- [1] C.Fesler, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 668-699, (2007).
- [2] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements*, Springer, Berlin, 1988.
- [3] K.R.A. Ziebeck, K.U. Neumann, *Magnetic Properties of Metals*, Springer, Berlin, 2001.
- [4] C.M. Fang, G.A. de Wijs, R.A. de Groot, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 8340.
- [5] S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. Von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger, *Science* 294 (2001) 1488.
- [6] W. Jeitschko, *Metall. Trans. A* 1, (1970) 3159.
- [7] M. Ahmad, G. Murtaza, R. Khenata, S.B. Omran, A. Bouhemadou, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 377 (2015) 204–210.
- [8] Y. Xia, V. Ponnambalam, S. Bhattacharya, A.L. Pope, S.J. Poon, T.M. Tritt, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (1) (2001) 77.
- [9] B. Alling, S. Shallcross, I.A. Abrikosov, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 064418.
- [10] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083
- [11] Sjöstedt, Elisabeth, Lars Nordström, and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15-20.
- [12] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–1138
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (1964) B864
- [14] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J. : WIEN 2K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. In : Schwarz, K. (ed.) *Techn. Universität, Wien* (2001)
- [15] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846–851
- [16] J. P. Perdew, Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865
- [18] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 20
- [19] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [20] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [21] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).

-
- [22] D. J. Singh, Phys. Rev. B 82, 155145 (2010).
- [23] T. Ghellab et al. Int. J. Mod. Phys. B 33, 1950234 (2019).
- [24] Madsen, Georg KH. "Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb." Journal of the American Chemical Society 128.37 (2006): 12140-12146.
- [25] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. 30 244, (1944).
- [26] Sekimoto Takeyuki et al. "Thermoelectric and thermophysical properties of TiCoSb, ZrCoSb, HfCoSb prepared by SPS." ICT 2005. 24th International Conference on Thermoelectrics, 2005. IEEE, 2005.
- [27] C. B. H. Evers, C. G. Richter, K. Hartjes, and W. Jeitschko, J. Alloys Compd. 252 (1997) 93
- [28] Lee, Mal-Soon, Ferdinand P. Poudeu, and S. D. Mahanti. Phys. Rev. B 83 (2011) 085204.
- [29] Zhang, Minping, Junhong Wei, and Guangtao Wang, Phys. Lett. A 382.9 (2018) 673-678.
- [30] Yadav, Kavita, et al., J. Phys. D Appl. Phys. 54 (2021) 495303
- [31] S. Ogut and K. M. Rabe, Phys. Rev. B 51, (1995) 10443
- [32] Jamal, Morteza, et al. "IRElast package." J. Alloys Compd. 735 (2018) 569579.
- [33] Wu Zhi-jian, et al. , Phys. Rev. B 76 (2007) 054115.
- [34] Born, Max. "On the stability of crystal lattices. I." Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. Vol. 36. No. 2. Cambridge University Press, 1940.
- [35] Zeng, Meng-Xue, et al., Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 20 (2012) 035018.
- [36] J. R. Buschert, F. C. Peiris, N. Samarth, H. Luo, and J. K. Furdyna. Phys. Rev. B 494619, (1994).
- [37] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, édité par Taubner, Leipzig (1929).
- [38] A. Reuss, Z. Angew. Math. Mech., 9:49, 1929.
- [39] R. Hill, Proc. Phys. Soc. London, 65:350, 1952.
- [40] P. Ravindran, L. Fast, P. A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, J. Appl. Phys. 84, 4891, (1998).
- [41] Bao Longke et al., Solid State Sci. 98 (2019) 106027.
- [42] Zeng, Meng-Xue, et al., Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 20 (2012) 035018.

- [43] Y. Pei et al., “Stabilizing the Optimal Carrier Concentration for High Thermoelectric Efficiency,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 47, pp. 5674–5678, Dec. 2011.
- [44] K. Biswas et al., “High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures,” *Nature*, vol. 489, no. 7416, pp. 414–418, Sep. 2012.
- [45] B. M. Askerov, *Electron Transport Phenomena in Semiconductors*. WORLD SCIENTIFIC, 1994.
- [46] C. Hamaguchi, *Basic semiconductor physics*, 2. ed. Berlin Heidelberg: Springer, 2010.
- [47] M. Kaviany, *Heat Transfer Physics*, 2nd ed. Cambridge University Press, 2014.
- [48] G. K. H. Madsen, “Automated Search for New Thermoelectric Materials: The Case of LiZnSb,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 37, pp. 12140–12146, Sep. 2006.
- [49] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, Jul. 2006.
- [50] Slack, Glen A. "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34.2 (1973) : 321-335.
- [51] S. L. Shinde and J. Goela, *Condens. Matter Phys.* XVIII 271, 133 (2006).
- [52] G. Leibfried, E. Schlömann, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen II a(4)*, 71, 1954.
- [53] Nandanpawar, Manik, and S. Rajagopalan. "Grüneisen numbers in hexagonal crystals." *The Journal of the Acoustical Society of America* 71.6 (1982) : 1469-1472.
- [54] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57. Source code distributed by the CPC program library: <http://cpc.cs.qub.ac.uk/> , (2004)
- [55] C. Toher et al., *Phys. Rev. B* 90, 174107, (2014).
- [56] M. Blanco et al., *J. Mol. Struct. Theochem.* 368, 245, (1996).
- [57] J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (Cambridge University Press, 2000).
- [58] M. Bilal, Banaras Khan, H. A. Rahnamaye Aliabad, M. Maqbool, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, *Comput. Phys. Commun.* 185 1394–1398 (2014).

- [59] Xia, Yu, et al. "Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf) CoSb half-Heusler phases." *Journal of applied physics* 88.4 (2000): 1952-1955.
- [60] Xie, Wenjie, et al. "Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds." *Nanomaterials* 2.4 (2012) : 379-412.
- [61] Gurunani, Bharti, and Dinesh C. Gupta. "Exploring the multifaceted properties: structural, electronic, magnetic, mechanical, thermodynamic, transport, and optical characteristics of rhodium-based half-Heusler alloys." *Journal of Materials Science* (2024): 1-24.
- [62] Rabina, Oded, Yu-Ming Lin, and Mildred S. Dresselhaus. "Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi $1-x$ Sb x nanowires by carrier pocket alignment." *Applied Physics Letters* 79.1 (2001) : 81-83.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette recherche, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$) en utilisant la méthode des ondes planes augmentées à potentiel complet linéarisé (FP-LAPW), qui est fondamentalement basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) et en combinaison avec la théorie de transport de Boltzmann semi-classique, qui sont respectivement mises en œuvre dans les codes Wien2k et Boltztrap.

Nous avons utilisé des calculs d'énergie totale *ab initio* pour étudier la stabilité de la structure, les propriétés électroniques, les propriétés mécaniques et les propriétés thermoélectriques des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ variant de $x = 0$ à 1.

Les principales conclusions peuvent être résumées comme suit :

Concernant les propriétés structurales des composés HH $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ avec diverses approches théoriques, c'est-à-dire les approximations GGA et LDA, nous avons observé que pour nos composés ZrCoSb et ZrIrSb la structure la plus stable dans la phase non magnétique est la structure d'arrangement 3 (4b, 4c, 4a). Nous avons constaté que nos paramètres structurels calculés sont en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales. Nous avons également remarqué que les paramètres de réseau a et les modules de compressibilité B augmentent lorsque les atomes de Co sont progressivement substitués par des atomes d'Ir dans l'alliage $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$.

Pour l'analyse des propriétés électroniques, nous avons utilisé diverses approximations. Plus précisément, nous avons sélectionné l'approximation EV-GGA, qui a donné la mesure de bande interdite la plus précise. Nos résultats indiquent que les structures de bande des alliages half-Heusler $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75, 0.875, \text{ et } 1$) sont tous des semi-conducteurs. Les valeurs de gap énergétique pour ces composés varient de 1.021 eV à 1.453 eV. Ces valeurs de gap énergétique revêtent une importance particulière pour les recherches futures en raison de leur

concordance avec les prédictions théoriques. De plus, il convient de noter que tous les composés étudiés présentent des gaps énergétiques indirects, à l'exception des deux composés $\text{ZrCo}_{0.25}\text{Ir}_{0.75}\text{Sb}$ et $\text{ZrCo}_{0.125}\text{Ir}_{0.875}\text{Sb}$, qui montrent des gaps énergétiques directs.

Pour les propriétés mécaniques et à pression nulle, les constantes élastiques indépendantes — telles que le module de cisaillement G et le module de compressibilité B — ont été calculées. De plus, pour $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$, les paramètres élastiques (module de Young E , coefficient de Poisson ν) ont été estimés en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill. Nos alliages HH sont mécaniquement stables, selon ces calculs, et leur ductilité est confirmée par le coefficient de Poisson mesuré.

À la conclusion de cette recherche, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des composés $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}$, y compris la conductivité thermique du réseau, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique et électrique, ainsi que le facteur de mérite. Un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique substantielle et une conductivité thermique faible sont des caractéristiques d'un excellent matériau thermoélectrique. À des températures élevées, les valeurs de ZT de tous les composés sont proches ou supérieures à l'unité, à l'exception du composé $\text{ZrCo}_{0.375}\text{Ir}_{0.625}\text{Sb}$, et ces résultats soulignent le potentiel d'utilité de ces composés en tant que matériaux hautement efficaces pour diverses applications thermoélectriques, offrant une multitude d'opportunités pour une exploration et une application supplémentaires dans les technologies énergétiques durables.