



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية
الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University – Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق



Department of Process Engineering

N° d'ordre : M2...../GP/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques de composé demi-Heusler pour l'énergie verte .

Présenté par

M. BEKADDOUR Zoheir

Soutenu le 27/06/ 2024 devant le jury composé de :

Président(e) :	BENTATA Samir	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	BOUADJEMI Bouabdellah	Professeur	Université de Mostaganem
Encadrant (e) :	BOUDJELTIA Mohammed Amine	Maître Assistant "B"	Université de Mostaganem
Co-Encadrant(e) :	AZIZ Zoubir	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2023 / 2024

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma gratitude envers le Tout-Puissant pour m'avoir guidé sur la voie juste et m'avoir accordé la force, la volonté et la santé nécessaires pour accomplir cette tâche.

Cette mémoire de fin d'études a été effectuée au Laboratoire de Technologie et des Propriétés du Solide (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la supervision de M. Mohammed Amine BOUDJELTIA et du Pr. Zoubir AZIZ. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude pour leur assistance précieuse, leurs conseils réalistes, leurs critiques constructives et leur vision éclairée, qui ont grandement contribué à la réalisation de cette étude.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Pr. BOUADJEMI Bouabdellah de l'Université de Mostaganem pour avoir accepté d'évaluer mon travail ainsi qu'à Pr. BENTATA Samir de la même université pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Liste des figures

Figure I. 1 : tableau périodique montrant les éléments x, y et z typiques dans les composés de Heusler.	12
Figure I. 2 : Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.	14
Figure I. 3 : Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.	15
Figure I. 4 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.	16
Figure I. 5 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages demi-Heusler.....	18
Figure I. 6 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages Heusler complet.	18
Figure I. 7 : Les différents types de métaux.	20
Figure I. 8 : Figure de mérite des matériaux TE en fonction de la température.	22
Figure II. 1 : représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW alors la fonction d'onde $\phi(r)$ est de la forme :	39
Figure II. 2 : Organigramme du code WIEN2k.	48
Figure III. 1 : Structure cristalline demi-Heusler pour RhNbSn (type α , type β , type γ).	53
Figure III. 2 : Énergie totale en fonction du volume pour le RhNbSn de type α (a), de type β (b) et de type γ (c) pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.	55
Figure III. 3: Énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations les plus stable pour chaque type de composé RhNbSn.	55
Figure III. 4 : structures de bandes électroniques de l'alliage RhNbSn en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ.....	60
Figure III. 5 : Densité d'états totale et partielle du RhNbSn cubique calculée, en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ.....	61
Figure III. 6 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour RhNbSn.....	63
Figure III. 7 : Evolution de coefficient de Seebeck en fonction de la température pour RhNbSn.....	64
Figure III. 8 : Evolution de la conductivité thermique totale (k) en fonction de la température pour RhNbSn.....	65
Figure III. 9 : Evolution de facteur de mérite ZT en fonction de la température pour RhNbSn.	66

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure C1b de demi-Heusler.....	13
Tableau I. 2 : Les diverses options d'occupation de sites inéquivalents au sein de la structure cristalline $lm\bar{g}pdsn$	15
Tableau I. 3 : Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$	16
Tableau III. 1 : Occupations de sites non équivalents dans la structure de type C1b pour $rh\bar{n}bsn$ dans les trois arrangements atomiques.	53
Tableau III. 2 : Calculs Paramètre du maille a_0 , du module compressibilité B et de sa dérivée première B' , de l'énergie de formation δh_{for} et de l'énergie de cohésion E_{coh} dans la phase..	56
Tableau III. 3 : Les énergies de formations et de cohésions de composée $rh\bar{n}bsn$	57
Tableau III. 4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module de compressibilité B (en gpa), le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G (en gpa), le module d'Young E (en gpa) et le coefficient de Poisson ν d'alliage cubiques $rh\bar{n}bsn$	58
Tableau III. 5 : Calcul de la bande interdite E_g (ev), de la transition de bande interdite et de l'état physique de alliage $rh\bar{n}bsn$ en utilisant les approximations GGA et TB-mbj.	60

Liste des abréviations

TE	Thermoélectrique « En anglais : Thermoelectric ».
FP-LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ».
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : Density Functional Theory ».
HMF	Ferromagnétisme demi-métallique « En anglais : Half metallic ferromagnetisme ».
DOS	Densité d'états « En anglais: Density of State ».
PF	Facteur de Puissance « En anglais : Power Factor ».
GMR	Magnétoresistance Gigante « En anglais : Giant Magnétoresistance ».
LDA	Approximation de la Densité Locale « En Anglais : Local Density Approximation ».
LSDA	Approximation de la Densité de Spin Locale « En anglais: Local Spin Density Approximation ».
GGA	Approximation du Gradient Généralisé « En anglais : Generalized Gradient Approximation ».
TB-mBJ	Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha « En anglais : Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel ».
GGA-PBE	Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof
E _{xc}	Energie d'échange-corrélation « En anglais : Exchange-Correlation energy ».
LAPW	Ondes Planes Augmentées Linéarisées « En anglais : Linearized Augmented Plane wave ».
EOS	Equation d'état « En anglais: Equation of state».
TDOS/PDOS	Densité d'états totale / partielle « En anglais: Total / Partial Density of states».
RMT	Rayon Muffin-Tin.
SCF	Champs auto-cohérent « En anglais : Self Consistent Field ».
DH	Demi-Heusler « En anglais : Half Heusler ».

ΔH_{for}	Enthalpies de formation « Formation enthalpy ».
u.a	Unité atomique.
E_f	<i>Energie</i> de formation.
FM	Ferromagnétique «Ferromagnetic ».
NM	Non-magnétique «Non-magnetic ».
AFM	Anti-magnétique «Anti-magnetic ».
E_F	Niveau de Fermi «Fermi level ».

RESUME

Dans cette mémoire, les propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques de composé demi-Heusler RhNbSn ont été étudiées à l'aide de la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code WIEN2k. L'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et la méthode du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) ont été utilisées pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Les résultats obtenus montrent que ce composé est stable dans l'état non magnétique (NM) et possède un caractère semi-conducteur. La théorie semi-classique de Boltzmann, telle qu'elle est mise en œuvre dans le code BoltzTraP, est employée pour étudier les propriétés thermoélectriques. La valeur élevée du facteur de mérite ZT (0,81) obtenue confirme que le matériau RhNbSn un bon candidat pour les applications thermoélectriques.

Mots clés : Demi-Heusler, DFT, Semi-conducteur, Propriétés thermoélectrique.

TABLE DES MATIERES

Remerciements	1
Liste des figures	2
Liste des tableaux	3
Liste des abréviations	4
RESUME	6
INTRODUCTION GENERALE	9
Références bibliographiques	11
Chapitre I :	12
Généralités sur les alliages Heusler	12
I.1. Introduction	12
I.2. Classification et structure cristalline des alliages Heusler	13
I.2.1. Alliages demi-Heusler (XYZ) :	13
I.2.2. Alliages Heusler complets (X_2YZ)	14
I.2.3. Alliages Heusler quaternaires :	15
I.3. Propriétés magnétiques des alliages Heusler	16
I.4. Règle de Slater-Pauling	17
I.5. Ferromagnétisme demi-métallique	19
I.6. Spintronique	20
I.7. Les Propriétés Thermoélectriques	21
Chapitre II :	27
Méthodologie de calculs	27
II.1. Introduction	27
II.2. Équation de Schrödinger	27
II.2.1. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	28
II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	29
II.2.1.2. Approximation de Hartree	29
II.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock	30
II.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	31
II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	31
II.3.2. Équations de Kohn-Sham	32
II.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation	34

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)	35
II.3.3.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)	36
II.3.3.3. Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ)	37
II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées	38
II.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	39
II.4.2. Méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave).....	41
II.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation (EI)	43
II.4.4. Méthode de FP-LAPW	44
II.5. Code de calcul wien2k	44
II.5.1. Paramètre de coupure	45
II.5.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	45
II.5.3. Déroulement du calcul	46
II.5.3.1. Première étape préparation de fichier structure case.struct :.....	46
II.5.3.2. Deuxième étape Initialisation :.....	46
II.5.3.3. Troisième étape Exécution du cycle SCF :	47
Références bibliographiques	49
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISSCUSSIONS Error! Bookmark not defined.	
Chapitre III :	52
Résultats et discussions	52
III.1. Introduction	52
III.2. Détails de calculs	52
III.3. Propriétés structurales et élastiques	53
III.3.1. Propriétés structurales :.....	53
III.3.2. Energies de formation et de cohésion	56
III.3.2.1. Energies de formation.....	56
III.3.2.2. Energies de cohésion	57
III.3.3. Propriétés élastiques.....	57
III.4. Propriétés électroniques	59
III.5. Propriétés Thermoélectriques	62
III.5.1. Conductivité électrique :	62
III.5.2. Coefficient de Seebeck.....	63
III.5.3. Conductivité thermique totale	64
III.5.4. Facteur de mérite ZT.....	65

Introduction Générale

Au fil des dernières décennies, la pollution s'est intensifiée, posant un sérieux défi pour l'environnement [1]. La consommation excessive de pétrole et de gaz à l'échelle planétaire figure parmi les causes majeures de cette détérioration environnementale. Ces ressources sont cruciales pour de nombreux secteurs, notamment le transport, la production d'énergie et l'industrie chimique.

L'exploitation des combustibles fossiles a des impacts négatifs sur l'air, l'eau et le sol, contribuant à la pollution et aux émissions de gaz à effet de serre [2-4]. Cela affecte non seulement la santé humaine mais aussi la biodiversité.

Il est essentiel de prendre conscience de ces effets et de développer des solutions durables. Dans la recherche de sources d'énergie alternatives, il est notable que de grandes quantités d'énergie sont actuellement dissipées sous forme de chaleur dans notre environnement. Une solution envisageable serait l'emploi de générateurs thermoélectriques, capables de recycler cette chaleur résiduelle en électricité utilisable. La thermoélectricité représente une forme d'énergie propre, offrant la possibilité de transformer l'énergie thermique directement en électricité, ce qui constitue une orientation prometteuse.

Un alliage thermoélectrique performant se caractérise par un facteur de mérite, noté ($ZT=S^2\sigma T/k$), qui avoisine ou dépasse la valeur de 1. Dans cette formule, (S) représente le coefficient de Seebeck, (σ) et (k) désignent les conductivités électrique et thermique respectivement, et (T) est la température.

Les alliages de type demi-Heusler font partie des composés thermoélectriques qui ont été récemment mis au point et qui présentent un (ZT) élevé. Ils se distinguent par leur grande utilité et leur large éventail des propriétés physico-chimiques. Ils peuvent être des candidats idéaux pour les applications thermoélectriques récent tel que : la récupération d'énergie des gaz d'échappement [5], intégrés dans des dispositifs tels que les montres SEIKO [6], dans les systèmes de chauffage solaire résidentiels, ainsi que dans des applications à haute température et comme des générateurs thermoélectriques radioisotopiques (RTG) [7]. Ces alliages représentent une forme d'énergie propre, écologique et économique.

Cette mémoire présente une prédiction des caractéristiques structurales, électroniques, et thermoélectriques de l'alliages demi-Heusler (HH) RhNbSn.

Il est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre offre un aperçu des alliages Heusler, en mettant l'accent sur leurs caractéristiques et leurs usages potentiels. Le second chapitre décrit la méthodologie de calcul, et le troisième présente les résultats obtenus ainsi que les interprétations adéquates. Enfin, le mémoire s'achève par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] F. Rahal, N. Belmehdi, et H. YUCEF, « La pollution atmosphérique, un risque majeur en Algérie. », févr. 2022.
- [2] D. Kohnert, L'impact des émissions de CO2 des pays industrialisés sur le changement climatique en Afrique subsaharienne : Études de cas d'Afrique du Sud, du Nigeria et de la RD du Congo. 2024. doi: 10.13140/RG.2.2.14145.12648.
- [3] D. Bailly, Sur le rôle de l'eau dans les changements climatiques : Focus sur la physique de l'eau, sur l'eau utilisée et sur la vapeur d'eau émise pour la production d'énergies en France. 2020. doi: 10.13140/RG.2.2.22835.66086.
- [4] EVEN, Catherine, ROUX, Guillaume, LANTZ, Frédéric, *et al.* Energies et pollutions. Enjeux de la transition écologique, 2021, P. 43.
- [5] J. Fairbanks, « Vehicular Thermoelectric Applications ».
- [6] Q. Zhang, K. Deng, L. Wilkens, H. Reith, et K. Nielsch, « Micro-thermoelectric devices », *Nat. Electron.*, vol. 5, p. 333-347, juin 2022, doi: 10.1038/s41928-022-00776-0.
- [7] G. Bennett, « Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier », *Proc 4th Int Energy Convers. Eng. Conf Exhib. IECEC AIAA 4191*, vol. 2, juin 2006, doi: 10.2514/6.2006-4191.

Chapitre I :

Généralités sur les alliages Heusler

I.1. Introduction

Friedrich Heusler (1er février 1866 - 25 octobre 1947) était un ingénieur minier et chimiste allemand. Il a découvert un groupe spécial d'intermétalliques, maintenant connus sous le nom des alliages Heusler, qui peuvent être ferromagnétiques bien que les éléments constitutifs ne le soient pas [1].

En 1903, F. Heusler a observé le magnétisme dans certains alliages de manganèse [2], ce qui a contribué à une meilleure compréhension de leurs propriétés fascinantes, telles que le magnétisme et la polarisation de spin. Des expériences menées par F. Heusler, W. Stark et E. Haut ont montré une dépendance similaire du magnétisme en testant différentes concentrations d'alliages de cuivre-manganèse avec divers additifs. L'ajout d'aluminium a conduit à des alliages plus ferromagnétiques [3]. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure I.1.

1		X_2YZ Full-Heusler										8					
H	2											3	4	5	6	7	H
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	3	4	5	6	7	8	9	10	11	2	3	4	5	6	7	8
		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra											3					
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure I. 1 : tableau périodique montrant les éléments x, y et z typiques dans les composés de Heusler.

I.2. Classification et structure cristalline des alliages Heusler

Dans cette partie, nous examinerons la variété des composés de Heusler [4] ainsi que leur structure cristalline.

I.2.1. Alliages demi-Heusler (XYZ) :

Les alliages de type demi-Heusler se caractérisent par une composition chimique où les éléments sont dans un rapport stœchiométrique de 1:1:1, représentés par la formule générale XYZ. Dans cette formule, X et Y sont des atomes appartenant aux métaux de transition, alors que Z est un élément de valence (sp). Pour ces alliages, l'atome X, étant le plus électronégatif, s'associe avec l'atome Z du groupe principal pour former un sous-réseau de type sel gemme (XZ), révélant ainsi une liaison de nature ionique. D'autre part, les atomes Y et Z constituent un sous-réseau semblable à celui du Zinc-Blende, indiquant une liaison de type covalente. Ces composés cristallisent généralement dans un groupe spatial non-centrosymétrique (F-43m), avec une symétrie de type C_{1b} au sein de leur structure cristalline.

La relation entre ces différents réseaux cristallins est affichée dans la figure I.2. La relation entre ces trois structures peut être comprise de la manière suivante : dans la structure stable conventionnelle, les atomes Y et Z sont situés aux positions 4a (0, 0,0) et 4b (1/2,1/2,1/2), formant du sel de roche. L'atome X est situé dans la poche coordonnée octaédrique, à l'une des positions centrales du cube 4c (1/4, 1/4, 1/4), laissant l'autre position 4d (3/4,3/4,3/4) vide. Lorsque les positions atomiques Z sont vides, la structure est analogue à la structure zinc-blende, ce qui est courant pour un grand nombre de semi-conducteurs [5].

Tableau I. 1 : Les différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure C_{1b} de demi-Heusler.

Types	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
1	Y	Z	X
2	X	Y	Z
3	Z	X	Y

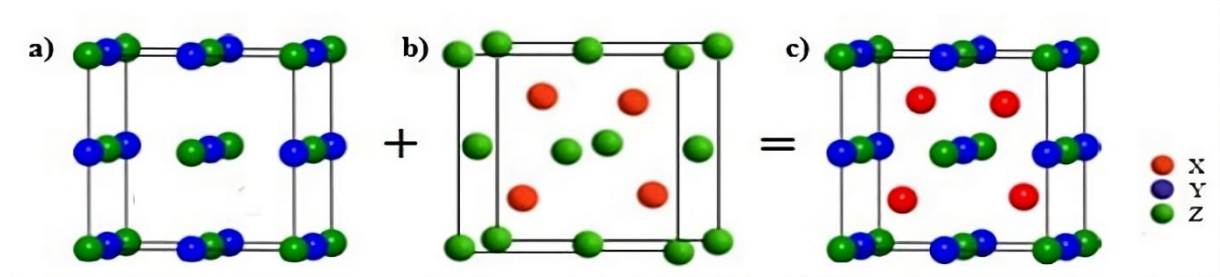


Figure I. 2 : Représentation schématique du sel de roche, de la structure du type Zinc-blende et demi-Heusler.

I.2.2. Alliages Heusler complets (X_2YZ)

Les alliages Heusler complets sont des composés intermétalliques ternaires qui peuvent être définis par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont des éléments de transition et Z est un élément de groupe III, IV ou V. Cu_2MnSn a été le premier alliage Heusler découvert par Heusler [6]. Par la suite, un grand nombre d'alliages Heusler ont été découverts avec une large gamme de propriétés physiques.

Les alliages Heusler complets X_2YZ cristallisent dans la structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N 225), Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(X) > Z(Y)$), les deux atomes de X sont des sites tétraédriques, c'est-à-dire les emplacements $(0, 0, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$, tandis que les atomes Y et Z se trouvent sur les sites octaédriques et les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ pour les atomes Y et $(3/4, 3/4, 3/4)$ pour les atomes Z Figure I.3 (a). Dans le cas de la structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2TiCu) [7] avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N 216) [10], Si $Z(Y) > Z(X)$ Les atomes X sont placés sur les positions 4a $(0,0,0)$ et 3d $(3/4, 3/4, 3/4)$ alors que les atomes Y et Z sont situés à 4b $(1/2, 1/2, 1/2)$ et 4c $(1/4, 1/4, 1/4)$, respectivement. Figure I.3 (b).

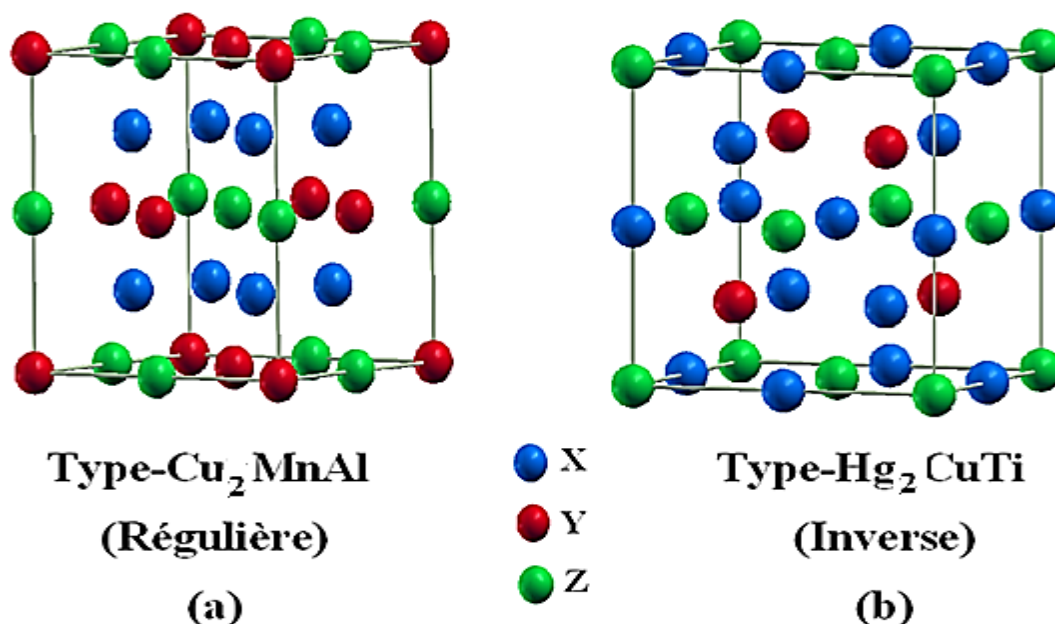


Figure I. 3 : Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets.

I.2.3. Alliages Heusler quaternaires (Quaternary Heusler)

De nos jours, une autre famille d'alliages Heusler, la classe des alliages quaternaires de Heusler, a attiré une attention considérable pour leurs applications dans les dispositifs spintroniques [8]. Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (alliages Heusler complets) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $\text{XX}'\text{YZ}$ est formé. Dans ces composés quaternaires, X et X' représentent des métaux de transition, tandis que Z est un élément du groupe principal. Ces alliages $\text{XX}'\text{YZ}$ cristallisent dans une structure de type LiMgPdSn , comme illustré dans la Figure I.4.

Tableau I. 2 : Les diverses options d'occupation de sites inéquivalents au sein de la structure cristalline LiMgPdSn .

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

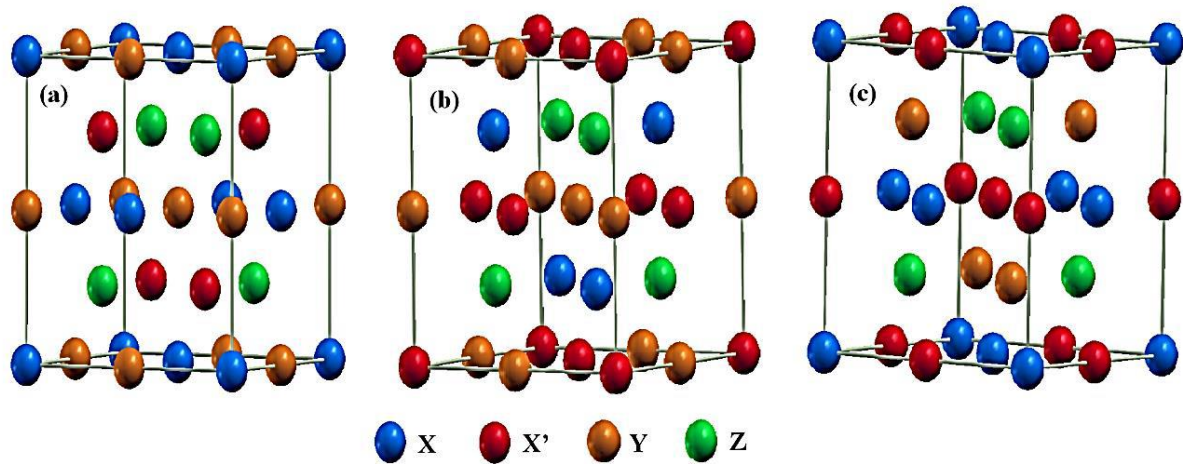


Figure I. 4 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

Pour les composés de Heusler quaternaires de type LiMgPdSn, il existe trois arrangements d'atomes différents possibles [9](Voire tableau I.3). La stabilité et les propriétés de ces alliages quaternaires de Heusler ont été confirmées par des études théoriques et expérimentales [10].

Tableau I. 3 : Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

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

I.3. Propriétés magnétiques des alliages Heusler

Les alliages Heusler sont connus pour leurs propriétés magnétiques captivantes. Ces propriétés incluent le ferromagnétisme, caractérisé par une forte aimantation en présence d'un champ magnétique externe, le ferrimagnétisme, où les moments magnétiques s'alignent de manière antiparallèle mais inégale, le magnétisme itinérant et localisé, reflétant la mobilité des électrons responsables du magnétisme, l'antiferromagnétisme, avec des moments magnétiques opposés qui s'annulent, l'helimagnétisme, où les moments magnétiques s'orientent en spirale, le paramagnétisme de Pauli, un type de magnétisme faible des électrons libres, et le comportement fermionique lourd, où les électrons se comportent comme s'ils avaient une masse effective élevée.

La majorité des alliages de Heusler présentent un comportement ferromagnétique et atteignent rapidement la saturation magnétique lorsqu'ils sont soumis à de faibles champs magnétiques externes. Cela est dû à la structure cristalline cubique des composés de Heusler, qui est caractérisée par une anisotropie magnétocristalline minimale. Dans les alliages magnétiques de Heusler, les sites Y sont généralement occupés par des métaux de transition de la série 3d (tels que V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb), tandis que les sites X peuvent inclure des éléments des séries 3d, 4d ou 5d [11].

I.4. Règle de Slater-Pauling

Slater [12] et Pauling [13] ont découvert que le comportement magnétique des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être prédit par leur nombre d'électrons de valence (N_v). Selon la fonction $m(N_v)$, on peut classer les matériaux en deux groupes distincts : Le premier groupe, selon la courbe de Slater-Pauling, inclut les matériaux avec un nombre d'électrons de valence inférieur ou égal à 8 ($N_v \leq 8$), caractérisés par un magnétisme localisé. Ces matériaux possèdent souvent une structure cristalline cubique centrée (CC). Le second groupe comprend les matériaux avec un nombre d'électrons de valence supérieur ou égal à 8 ($N_v \geq 8$), où le magnétisme est de type itinérant. Ce groupe contient des systèmes avec des structures cristallines denses (CFC et HCP). Le fer se positionne à la frontière entre le magnétisme localisé et itinérant. Les figures I.5 et I.6 démontrent les courbes de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler se trouvent dans la section de magnétisme localisé de ces courbes. Notre attention se portera donc sur cette section spécifique. Le moment magnétique, mesuré en magnéton de Bohr (μ_B), est déterminé par la relation suivante :

$$M = N_v - 2n_{\downarrow} \quad (\text{I.1})$$

Le terme $2n_{\downarrow}$ symbolise le nombre d'électrons présents dans les états de spin minoritaire. Lorsque la densité des états minoritaires atteint un minimum, cela implique que le nombre d'électrons dans la bande d de spin minoritaire avoisine trois. En omettant les électrons des bandes s et p, on peut estimer le moment magnétique pour la région de magnétisme localisé de la courbe de Slater-Pauling de la manière suivante :

$$M \approx N_v - 6 \quad (\text{I.2})$$

Cela implique que le moment magnétique par atome correspond au nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les demi-métaux ferromagnétiques se caractérisent, par définition, par

une bande interdite au niveau de Fermi dans la densité des états de spin minoritaire. Cette caractéristique peut conduire à des valeurs fractionnaires lorsque la concentration moyenne en électrons de valence n'est pas un nombre entier. Par conséquent, il est préférable d'employer le nombre d'électrons de valence selon la formule N_v . Dans le cas des composés Half-Heusler, la règle de Slater-Pauling s'énonce de la manière suivante [14] :

$$M_{XYZ} = N_v - 18 \quad (I.3)$$

Pour les composés Full-Heusler de type X_2YZ , la règle de Slater-Pauling est formulée comme suit [15] :

$$M_{X_2YZ} = N_v - 24 \quad (I.4)$$

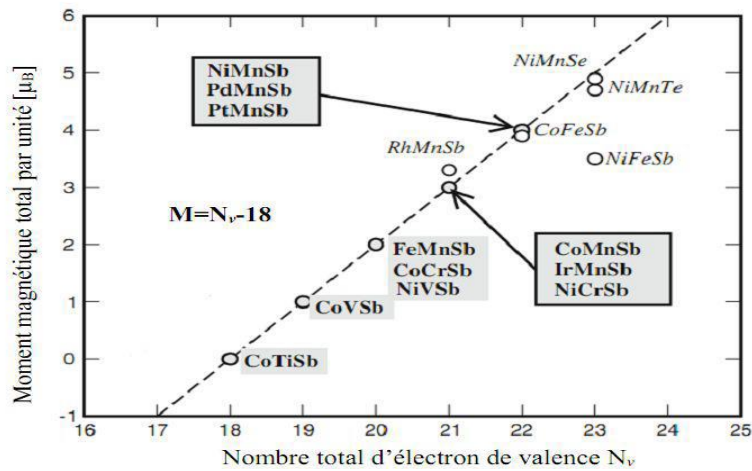


Figure I. 5 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages demi-Heusler

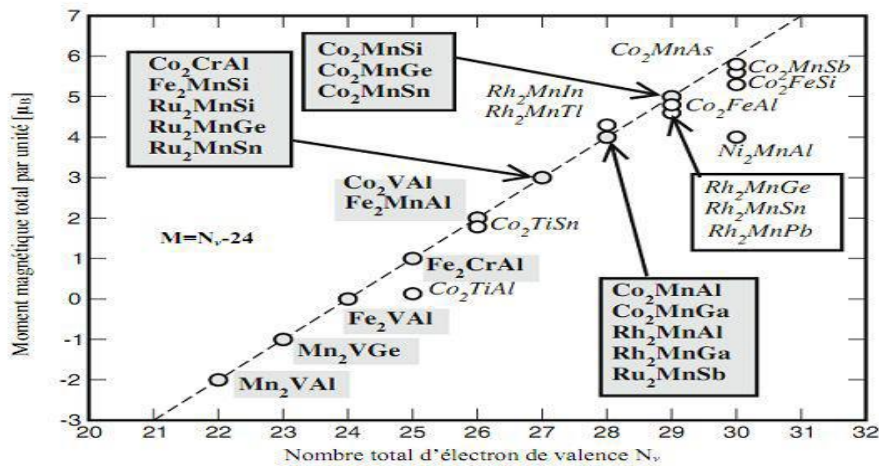


Figure I. 6 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages Heusler complet.

Les composés Half-Heusler et Full-Heusler qui possèdent un nombre d'électrons de valence N_v égal à 18 ou 24 affichent un moment magnétique nul selon l'équation de Slater-Pauling. Ils suscitent un intérêt particulier car leur absence de magnétisme et leurs caractéristiques semi-conductrices les rendent propices aux applications dans le domaine thermoélectrique. Ces variantes d'alliages de Heusler se distinguent par une structure de bande électronique dotée de bandes interdites étroites, ce qui est avantageux pour optimiser les propriétés thermoélectriques [16]. Les composés demi-Heusler et Heusler complet qui possèdent un nombre d'électrons de valence N_v égal à 18 ou 24 sont effectivement caractérisés par un moment magnétique nul, conformément à l'équation de Slater-Pauling. Cette particularité les rend non-magnétiques et leur confère des propriétés semi-conductrices. Ces caractéristiques sont particulièrement avantageuses pour les applications thermoélectriques, où l'on cherche à convertir la chaleur en électricité de manière efficace. Ces matériaux sont donc très prometteurs dans le domaine de la conversion d'énergie thermoélectrique et suscitent un grand intérêt pour leur potentiel d'innovation dans ce secteur.

I.5. Ferromagnétisme demi-métallique

Depuis plusieurs années, l'intérêt scientifique pour le ferromagnétisme demi-métallique (HMF) observé dans les alliages de Heusler s'est intensifié, notamment en raison de leur potentiel varié dans les domaines de la spintronique et de la magnéto-électronique [17, 18]. Le composé demi-Heusler NiMnSb a été identifié comme le premier matériau à exhiber cette propriété, une prédiction faite par De Groot en 1983 et confirmée par des calculs théoriques basés sur la méthode des premiers principes [19]. Ces matériaux se caractérisent par une bande interdite pour un sens de spin, alors que l'autre sens de spin se comporte de manière métallique, résultant en une polarisation totale au niveau de Fermi.

La polarisation de spin (P) se définit comme étant l'indicateur de l'asymétrie entre les spins. Elle est exprimée par la formule suivante

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)} \times 100 \quad (I.5)$$

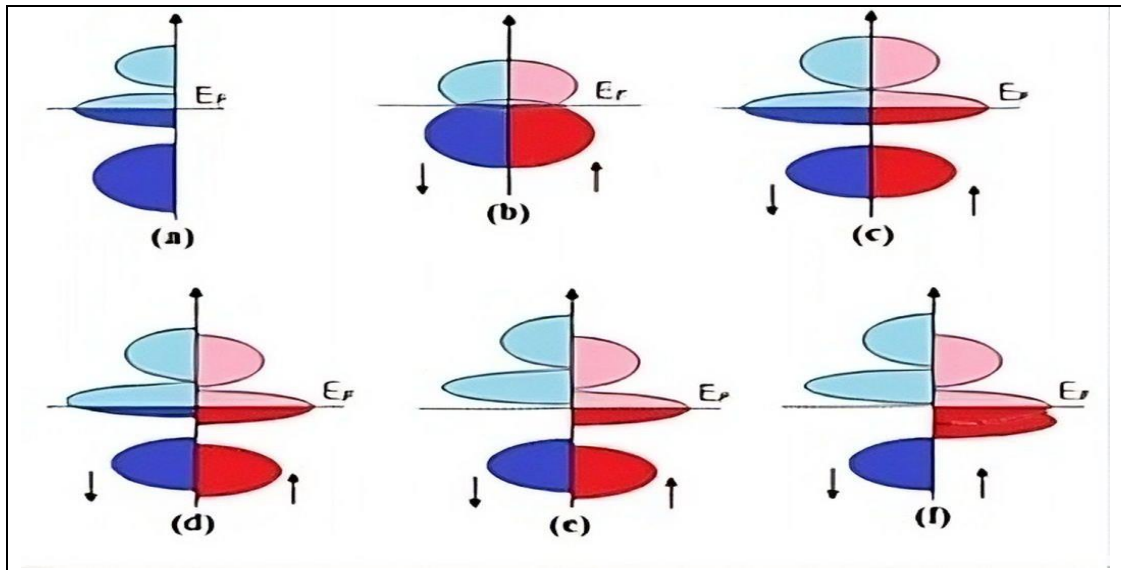


Figure I. 7: Les différents types de métaux.

La figure I.7 illustre la densité d'états (DOS) pour divers scénarios : (a) un métal où la densité d'états est concentrée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal caractérisé par un léger recouvrement des densités d'états proches du niveau de Fermi, (c) une visualisation d'un métal prenant en compte la polarisation de spin où deux états correspondants aux deux orientations de spin sont identiques, (d) présente la densité d'états pour un matériau ferromagnétique où il y a un décalage entre les états majoritaires et minoritaires, ce qui se traduit par l'apparition d'une aimantation mesurable, (e) décrit un demi-métal ferromagnétique (HMF), et (f) représente un demi-métal ferrimagnétique.

I.6. Spintronique

La spintronique est un domaine de recherche innovant qui utilise la charge et le spin des électrons [18-20] pour dépasser les limites des mémoires ferromagnétiques et des processeurs semi-conducteurs. Inspirée par la découverte de la magnéto-résistance géante (GMR) en 1988, récompensée par le prix Nobel en 2007, cette technologie [21] a transformé les disques durs en augmentant leur capacité de stockage. Les alliages Heusler sont au cœur de la spintronique, offrant des propriétés magnétiques et un transport électronique qui varient selon le spin, ce qui est crucial pour le développement de nouveaux matériaux et dispositifs aux fonctionnalités avancées. La spintronique répond ainsi aux défis technologiques actuels en proposant des solutions pour un stockage de données plus efficace et des traitements accélérés.

Les composés Heusler présentent un grand potentiel pour la demi-métallicité à température ambiante. Ce potentiel découle de leurs températures de Curie élevées (supérieures à la température ambiante), de leurs paramètres de réseau similaires à ceux d'autres groupes de matériaux importants (comme les semi-conducteurs III-V et le MgO), ainsi que de leur gap (bande interdite δ) généralement élevé au niveau de Fermi [16,22].

Parmi ces alliages Heusler demi-métalliques, Co_2MnGe se distingue comme un candidat prometteur pour les applications spintroniques en raison de sa température de Curie élevée et de son moment magnétique considérable [23].

Des études menées par Ishikawa et al [24] ainsi que Hakamata et al [25] ont révélé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés (185% à 4,2 K et 83% à température ambiante) dans des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co_2MnGe . Par ailleurs, Wang et al ont observé une polarisation de spin inférieure à 10% sur Co_2MnSi [26], tandis que Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en ajustant la stoechiométrie du composé [27].

I.7. Les Propriétés Thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont au cœur des recherches actuelles en raison de leur capacité à transformer l'énergie thermique en électricité de manière directe grâce à l'effet Seebeck, répondant ainsi aux besoins croissants en technologies énergétiques renouvelables. La performance d'un matériau thermoélectrique est évaluée par une figure de mérite dimensionnelle [28,29], exprimée par la formule suivante : $ZT = S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_l)$, où S représente le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique, T la température absolue, et κ_e et κ_l désignent respectivement les conductivités thermiques électronique et du réseau.

La majorité des matériaux thermoélectriques présentent une figure de mérite ZT fluctuant entre 0,2 et 1,5, cette valeur étant influencée par des facteurs tels que la température et le niveau de dopage [30]. Cependant, les exigences contemporaines aspirent à atteindre un ZT avoisinant 3. Des experts en thermoélectricité estiment qu'atteindre un ZT proche de 3 pourrait être réalisable à l'avenir [31].

Les composés de demi-Heusler, depuis la fin des années 1990, ont gagné en popularité pour leur potentiel dans les technologies thermoélectriques. Une communauté scientifique considérable appuie désormais l'emploi de ces matériaux dans le but de récupérer la chaleur

perdue et de générer de l'électricité, particulièrement efficaces dans une plage de températures allant de 450°C à 750°C [32-35].

Ces matériaux se distinguent par leur haut coefficient Seebeck et leur conductivité électrique, ce qui leur confère la capacité d'obtenir des facteurs de puissance PF considérables. En comparaison avec d'autres matériaux thermoélectriques opérant dans le même intervalle de températures, tels que les chalcogénures et les skutterudites, les composés de Heusler offrent une résistance mécanique plus élevée que les chalcogénures et une meilleure stabilité thermique que les skutterudites [32].

Les alliages de Heusler se composent d'éléments économiques, légers et écologiques. Ils maintiennent leur stabilité à des températures élevées et possèdent naturellement des facteurs de puissance élevés, notés $PF = \alpha \cdot \sigma$. Néanmoins, ces matériaux sont confrontés à des conductivités thermiques considérables, dépassant souvent les $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, limitant ainsi leur capacité à obtenir un ZT élevé [36-38]. La figure I.8 démontre la performance thermoélectrique de diverses catégories de matériaux selon la température.

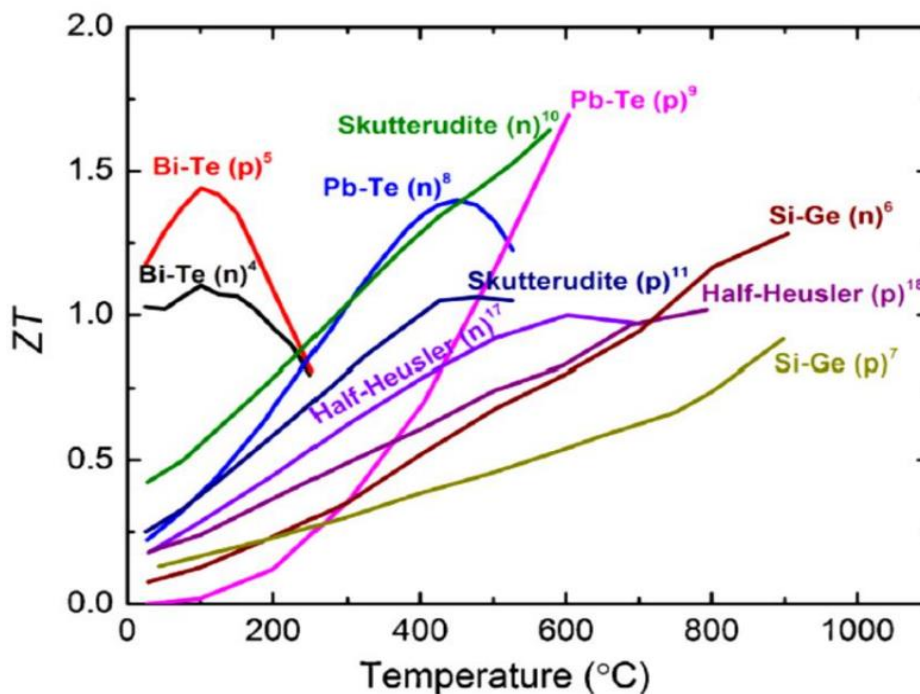


Figure I. 8 : Figure de mérite des matériaux TE en fonction de la température.

Figure I. 8 : Figure de mérite des matériaux TE en fonction de la température

Références bibliographiques

- [1] F. Heusler, *Verh. DPG, Vol. 5 (Springer, Berlin, 1903) p. 219.*
- [2] C. Felser et A. Hirohata, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, vol. 222. 2016. doi: 10.1007/978-3-319-21449-8.
- [3] A. J. Bradley et J. W. Rodgers, « The Crystal Structure of the Heusler Alloys », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 144, n° 852, p. 340-359, 1934.
- [4] T. Graf, C. Felser, et S. Parkin, « Simple rules for the understanding of Heusler compounds », *Prog. Solid State Chem. - PROG SOLID STATE CHEM*, vol. 39, p. 1-50, mai 2011, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001.
- [5] B. R. K. Nanda et I. Dasgupta, « Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, n° 33, p. 5037, août 2005, doi: 10.1088/0953-8984/17/33/008.
- [6] Fr. Heusler, « Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen », *Angew. Chem.*, vol. 17, n° 9, p. 260-264, 1904, doi: 10.1002/ange.19040170903.
- [7] S. J. Poon, « Recent Advances in Thermoelectric Performance of Half-Heusler Compounds », *Metals*, vol. 8, n° 12, p. 989, nov. 2018, doi: 10.3390/met8120989.
- [8] P.-L. Yan, J. M. Zhang, B. Zhou, et K.-W. Xu, « The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ (Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn): A first-principles study », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 49, p. 255002, mai 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/25/255002.
- [9] J. Ma *et al.*, « New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds », *Mater. Basel Switz.*, vol. 10, n° 12, p. 1367, nov. 2017, doi: 10.3390/ma10121367.
- [10] Y. Gao et X. Gao, « The half-metallicity of LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys FeMnScZ (Z=Al, Ga, In): A first-principle study », *AIP Adv.*, vol. 5, p. 057157, mai 2015, doi: 10.1063/1.4921900.
- [11] B. Pradines, « Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d'alliages d'Heusler partiellement désordonnés et d'hétérostructures tout-Heusler », 2017.
- [12] J. C. Slater, « The Ferromagnetism of Nickel », *Phys. Rev.*, vol. 49, n° 7, p. 537-545, avr. 1936, doi: 10.1103/PhysRev.49.537.

- [13] L. Pauling, « The Nature of the Interatomic Forces in Metals », *Phys. Rev.*, vol. 54, n° 11, p. 899-904, déc. 1938, doi: 10.1103/PhysRev.54.899.
- [14] I. Galanakis, P. Mavropoulos, et P. H. Dederichs, « Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, n° 5, p. 765, févr. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/5/S01.
- [15] P. H. Dederichs, I. Galanakis, et Ph. Mavropoulos, « Half-metallic alloys: electronic structure, magnetism and spin polarization », *Microscopy*, vol. 54, n° suppl_1, p. i53-i56, sept. 2005, doi: 10.1093/jmicro/54.suppl_1.i53.
- [16] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, et J. Yang, « Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, n° 19, p. 2880-2888, 2008, doi: 10.1002/adfm.200701369.
- [17] I. Žutić, J. Fabian, et S. Das Sarma, « Spintronics: Fundamentals and applications », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, n° 2, p. 323-410, avr. 2004, doi: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [18] S. Wolf *et al.*, « Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future », *Science*, vol. 294, p. 1488-95, déc. 2001, doi: 10.1126/science.1065389.
- [19] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [20] C. J. Palmstrøm, « Heusler compounds and spintronics », *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 62, n° 2, p. 371-397, juin 2016, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.020.
- [21] P. A. Grünberg, « Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, n° 4, p. 1531-1540, déc. 2008, doi: 10.1103/RevModPhys.80.1531
- [22] H. Osterhage, J. Gooth, B. Hamdou, P. Gwozdz, R. Zierold, et K. Nielsch, « Thermoelectric properties of topological insulator Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, and Bi₂Se₃ thin film quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 123117, sept. 2014, doi: 10.1063/1.4896680.
- [23] A. Candan, G. b, C. Zoulikha, H. Baaziz, et M. R. d, « Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co₂MnX (X = Si, Ge, Al, Ga) », *J. Alloys Compd.*, vol. 560, p. 215-222, mai 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.102.
- [24] T. Ishikawa, T. Marukame, and H. Kijima, “K. i. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto,” *Appl Phys Lett*, vol. 89, no. 192505, pp. 6–5, 2006.

- [25] S. Hakamata *et al.*, “Improved tunnel magnetoresistance characteristics of magnetic tunnel junctions with a Heusler alloy thin film of Co₂MnGe and a MgO tunnel barrier,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 09J513, May 2007, doi: 10.1063/1.2713209.
- [26] W. Wang *et al.*, « Magnetic properties and spin polarization of Co₂MnSi Heusler alloy thin films epitaxially grown on GaAs (001) », *Phys Rev B*, vol. 71, avr. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.144416.
- [27] J.-P. Wüstenberg *et al.*, « Surface spin polarization of the nonstoichiometric Heusler alloy Co₂MnSi », *Phys. Rev. B*, vol. 85, n° 6, p. 064407, févr. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.064407.
- [28] Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, “Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics,” *Nature*, vol. 473, no. 7345, Art. no. 7345, May 2011, doi: 10.1038/nature09996.
- [29] A. D. LaLonde, Y. Pei, H. Wang, and G. Jeffrey Snyder, “Lead telluride alloy thermoelectrics,” *Mater. Today*, vol. 14, no. 11, pp. 526–532, Nov. 2011, doi: 10.1016/S1369-7021(11)70278-4.
- [30] H. J. Goldsmid, “Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation,” *Mater. Basel Switz.*, vol. 7, no. 4, pp. 2577–2592, Mar. 2014, doi: 10.3390/ma7042577.
- [31] T. M. Tritt, H. Böttner, and L. Chen, “Thermoelectrics: Direct Solar Thermal Energy Conversion,” *MRS Bull.*, vol. 33, no. 4, pp. 366–368, Apr. 2008, doi: 10.1557/mrs2008.73.
- [32] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, et M. G. Kanatzidis, « New and old concepts in thermoelectric materials », *Angew. Chem. - Int. Ed.*, vol. 48, n° 46, p. 8616-8639, nov. 2009, doi: 10.1002/anie.200900598.
- [33] H. B. Radousky and H. Liang, “Energy harvesting: an integrated view of materials, devices and applications,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 50, p. 502001, Nov. 2012, doi: 10.1088/0957-4484/23/50/502001.
- [34] J.-W. G. Bos and R. A. Downie, “Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 43, p. 433201, Oct. 2014, doi: 10.1088/0953-8984/26/43/433201.
- [35] S. Chen and Z. Ren, “Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications,” *Mater. Today*, vol. 16, no. 10, pp. 387–395, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.mattod.2013.09.01
- [36] Q. Shen *et al.*, “Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 25, pp. 4165–4167, Dec. 2001, doi: 10.1063/1.1425459.

- [37] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner, “Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf),” *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 13, pp. 8615–8621, Apr. 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.8615.
- [38] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfing, and E. Bucher, “Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 11, no. 7, pp. 1697–1709, Jan. 1999, doi: 10.1088/0953-8984/11/7/004

Chapitre II :

Méthodologie de calculs

II.1. Introduction

L'équation de Schrödinger est un outil essentiel en chimie quantique et en physique de l'état solide pour étudier les propriétés des cristaux. Pour un cristal, l'application de l'équation de Schrödinger nécessite la prise en compte de l'hamiltonien du système, qui inclut les termes d'énergie cinétique des électrons et les potentiels électrostatiques entre les électrons et les noyaux atomiques, ainsi que les interactions entre les électrons eux-mêmes [1].

Ces méthodes permettent de calculer les bandes d'énergie électroniques, qui sont cruciales pour comprendre les propriétés électriques, optiques et thermiques des matériaux. Elles aident également à prédire la structure de bande des semi-conducteurs, des isolants et des métaux, ce qui est fondamental pour le développement de nouveaux matériaux et technologies électroniques[2].

II.2. Équation de Schrödinger

La mécanique quantique repose en grande partie sur l'analyse et la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est fondamentale pour décrire le comportement des systèmes quantiques composés de particules élémentaires telles que les ions et les électrons. Dans sa forme stationnaire et indépendante du temps, l'équation de Schrödinger s'exprime comme suit :

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

\hat{H} : est l'opérateur hamiltonien du système, représentant l'énergie totale (cinétique et potentielle).

Ψ : est la fonction d'onde stationnaire du système.

E : est l'énergie totale de l'état quantique considéré.

Cette forme de l'équation est utilisée pour déterminer les états énergétiques permis d'un système quantique et les fonctions d'onde associées à ces états. Elle est essentielle pour comprendre la structure électronique des atomes et des molécules, ainsi que pour prédire les résultats des réactions chimiques et les propriétés des matériaux au niveau quantique.

L'hamiltonien total pour un système de N noyaux et n électrons, s'écrit:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II.2})$$

\hat{H} est l'opérateur hamiltonien du système à plusieurs corps, \hat{T}_n et \hat{T}_e représentent l'énergie cinétique des noyaux et des électrons respectivement, \hat{V}_{n-n} et \hat{V}_{e-e} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux et les électrons respectivement, \hat{V}_{n-e} est l'énergie potentielle d'interaction noyaux-électrons. En formulant de manière détaillée chaque composant de l'hamiltonien pour un système multicorps, composé de M noyaux et de N électrons, on parvient à la représentation suivante :

$$\hat{H} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.3})$$

Dans ce contexte, les variables i et j désignent les électrons tandis que I et J se réfèrent aux noyaux. Les indices de sommation pour i et j s'étendent de 1 à N, et ceux pour I et J de 1 à M. Les symboles Z_I et Z_J correspondent aux numéros atomiques, tandis que m_i et M_I sont les masses atomiques des électrons et des noyaux, respectivement. Les termes r_i et r_j représentent les positions des électrons, et R_I et R_J celles des noyaux. Ainsi, pour un système multicorps composé de N électrons et M noyaux qui interagissent mutuellement, l'équation de Schrödinger se formule comme suit :

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N; R_1, R_2, R_3, \dots, R_M) \quad (\text{II.4})$$

Trouver une solution à l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps est extrêmement complexe, même pour des systèmes apparemment simples tels que les molécules de H_2 . Considérons, par exemple, un solide avec environ 10^{25} électrons de valence interagissant entre eux et se mouvant au sein du champ électromagnétique généré par environ 10^{24} noyaux ioniques qui interagissent également. La complexité de ce problème est telle qu'il nécessite l'application de simplifications pour être résoluble.

II.2.1. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger représente un pilier essentiel de la mécanique quantique, fournissant une description du fonctionnement des systèmes quantiques. Néanmoins, la résolution analytique de cette équation s'avère souvent ardue pour les systèmes d'une grande complexité.

Face à cette difficulté, une multitude d'approximations ont été élaborées afin de faciliter sa résolution. Nous examinerons ici les diverses méthodes approximatives existantes.

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

En 1927, Max Born et Robert Oppenheimer ont introduit une méthode simplificatrice pour aborder l'équation de Schrödinger qui ne dépend pas du temps. Cette méthode, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer, permet de distinguer les contributions électroniques et nucléaires dans le hamiltonien d'un système à plusieurs corps [3]. Étant donné la masse relativement élevée des noyaux par rapport aux électrons, il est possible de les considérer comme quasi-statiques ou immobiles. Ainsi, la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à déterminer les niveaux d'énergie électronique pour des configurations fixes des noyaux. Dans ce cadre, les noyaux perdent leur caractère dynamique et sont traités comme une simple charge positive fixe influençant le mouvement des électrons. Le problème complexe de l'interaction de (N+M) corps est alors réduit à l'étude des M électrons négatifs se mouvant dans le champ potentiel créé par les noyaux.

Ainsi, selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (L'hamiltonien total) peut être ignorée, et la répulsion de Coulomb entre les noyaux peut être prise comme une constante. Maintenant, l'hamiltonien modifié de ce système est donné comme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-e} \quad (\text{II.5})$$

Effectivement, bien que l'approximation de Born-Oppenheimer réduise la complexité de l'équation de Schrödinger pour les systèmes à plusieurs corps en séparant les mouvements des noyaux et des électrons, la présence d'interactions électron-électron maintient un niveau de complexité élevé. Ces interactions nécessitent l'utilisation d'autres approximations pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas de matériaux réels. Ces approximations supplémentaires sont essentielles pour traiter la corrélation électronique, qui est cruciale pour comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

II.2.1.2. Approximation de Hartree

Après l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème quantique à plusieurs corps devient plus gérable, mais il demeure extrêmement complexe. En 1928, Douglas

Hartree a développé une approximation qui traite les électrons comme s'ils étaient non-interactifs. Il a postulé que chaque électron dans un système à plusieurs corps est influencé par un champ moyen généré par la distribution spatiale des autres électrons [4]. Ainsi, la fonction d'onde multi-électronique peut être exprimée comme le produit des fonctions d'onde individuelles de chaque électron, simplifiant grandement le calcul des propriétés électroniques du système :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \times \phi_2(r_2) \times \dots \times \phi_N(r_N) \quad (\text{II.6})$$

Cette précision est cruciale. La forme de la fonction d'onde électronique proposée par l'approximation de Hartree serait exacte pour un système où les électrons sont considérés comme indépendants les uns des autres, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas d'interactions directes. Cela correspond à une vue statistique où chaque électron ressent seulement un potentiel moyen dû à la présence des autres électrons. Cette simplification est utile pour les calculs, mais elle ne capture pas la complexité des corrélations électroniques dans les systèmes réels.

II.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock est une méthode avancée pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les systèmes quantiques à plusieurs corps. Elle améliore l'approximation de Hartree en tenant compte de l'antisymétrie des fonctions d'onde électroniques, conformément au principe d'exclusion de Pauli [5].

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.7})$$

Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale du système est représentée par un déterminant de Slater, qui est une combinaison linéaire d'orbitales mono-électroniques. Cette représentation assure que l'échange d'électrons identiques entraîne un changement de signe de la fonction d'onde, ce qui est une propriété fondamentale des fermions comme les électrons.

La méthode de Hartree-Fock utilise le principe variationnel pour minimiser l'énergie totale du système. Elle aboutit à un ensemble d'équations couplées pour les orbitales mono-

électroniques, connues sous le nom d'équations de Hartree-Fock. Ces équations sont résolues de manière itérative pour obtenir les orbitales et l'énergie de Hartree-Fock du système.

L'approximation de Hartree-Fock est considérée comme une instance de la théorie du champ moyen, où les fluctuations d'ordre supérieur dans le paramètre d'ordre sont négligées, permettant de remplacer les termes d'interaction par des termes quadratiques pour obtenir des hamiltoniens exactement solubles[5].

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

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une méthode de calcul quantique très utilisée pour l'étude de la structure électronique des systèmes atomiques et moléculaires. Elle repose sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui établissent que toutes les propriétés d'un système électronique peuvent être déterminées à partir de sa densité électronique[6].

En DFT, l'énergie totale d'un système est exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique, ce qui permet de transformer le problème à N corps en un problème à un corps avec un potentiel effectif. Cette approche réduit considérablement la complexité des calculs par rapport aux méthodes traditionnelles basées sur la fonction d'onde multi-électronique, car la densité ne dépend que de trois variables spatiales, quelle que soit la taille du système.

La DFT est particulièrement appréciée pour sa capacité à traiter des systèmes de grande taille et pour son bon équilibre entre précision et coût computationnel. Elle est largement appliquée aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique.

II.3.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le théorème de Hohenberg et Kohn est un principe fondamental en mécanique quantique à N corps. Il établit que la densité électronique détermine de manière unique le potentiel externe et, par conséquent, toutes les propriétés d'un système électronique à l'équilibre [7]. Voici une explication simplifiée des deux théorèmes :

- **Premier théorème** : Il prouve que la densité électronique $\rho(r)$ d'un système à l'état fondamental détermine de manière unique le potentiel externe $V_{\text{ext}}[\rho(r)]$ à une constante près. Cela signifie que si deux systèmes différents ont la même densité électronique à l'état fondamental, alors leurs potentiels externes sont identiques à une constante additive près.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.8})$$

Ce théorème forme le fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité, justifiant ainsi son appellation différente de la méthode Hartree-Fock, où l'énergie est une fonction de d'onde. La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ est formulée comme étant la somme des contributions de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et des énergies d'interaction entre les électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$ d'une part, et les électrons avec le potentiel externe nucléaire $V_{ext}[\rho(r)]$ d'autre part, ce qui fait que l'énergie du système s'écrit comme suit:

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II.9})$$

$F_{HK}[\rho_0]$: une fonctionnelle universelle de ρ_0 .

$\rho_0(r)$: La densité dans l'état fondamental.

T_e : L'énergie cinétique.

V_{e-e} : L'énergie d'interaction coulombienne, appelée Energie de Hartree.

V_{ext} : Représente l'interaction noyaux-électrons.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho_0] &= T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\dot{r})}{|r - \dot{r}|} dr d\dot{r} \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

- **Second théorème :** Il postule que l'énergie du système à l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique et qu'elle atteint son minimum pour la densité électronique de l'état fondamental. En d'autres termes, en minimisant l'énergie fonctionnelle de la densité, on peut obtenir la densité électronique correcte de l'état fondamental.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.11})$$

II.3.2. Équations de Kohn-Sham

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est actuellement prédominante dans les analyses de structure électronique, grâce à l'innovation de Walter Kohn et Lu Sham en 1965[8]. Leur méthode repose sur l'utilisation de systèmes de particules indépendantes pour évaluer avec

précision les propriétés d'un système multi-particules. En pratique, cette avancée a introduit des approximations qui ont démontré une grande efficacité.

Kohn et Sham ont établi qu'on peut substituer un système réel avec interactions par un modèle fictif sans interactions, composé de N électrons indépendants évoluant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$. Ce potentiel est conçu pour que la densité électronique du modèle fictif corresponde exactement à celle du système réel. Ainsi, les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn restent valables pour le système fictif, tout comme pour le système réel en interaction.

Kohn et Sham ont suggéré de formuler la fonctionnelle $F_{\text{HK}}[\rho]$ de la manière suivante :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + V_{\text{ext}}[\rho(r)] + E_{\text{XC}}[\rho(r)] \quad (\text{II.13})$$

$T_0[\rho(r)]$: représente l'énergie cinétique des électrons non-interagissant.

$$T_0[\rho] = \langle \psi_{Nl} | \hat{T}_e | \psi_{Nl} \rangle = \sum_{i=1}^N \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (\text{II.14})$$

$V_{\text{ext}}[\rho(r)]$: est le potentiel externe des noyaux atomiques .

$E_H[\rho(r)]$: est l'énergie de répulsion de Coulomb entre les électrons .

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (\text{II.15})$$

$E_{\text{XC}}[\rho(r)]$: est l'énergie d'échange-corrélation, qui tient compte des effets d'échange et de corrélation entre les électrons.

L'équation de Kohn-Sham, qui est une équation de Schrödinger non-interactives pour un système fictif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.16})$$

Le potentiel effectif est défini comme :

$$\hat{V}_{\text{eff}} = \hat{V}_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(r')}{r-r'} dr' + \hat{V}_{\text{XC}} \quad (\text{II.17})$$

Le potentiel d'échange-corrélation est :

$$\hat{V}_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.18})$$

Les équations de Kohn-Sham sont reliées par la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{II.19})$$

Pour déterminer l'énergie totale de l'état fondamental ainsi que la densité électronique d'un système, on procède à la résolution auto-cohérente des équations de Kohn-Sham. Ces calculs permettent ensuite de déduire toutes les propriétés physiques du système en se basant sur l'énergie de l'état fondamental.

La méthode débute habituellement par une supposition préliminaire concernant la densité $\rho(r)$. Ensuite, on calcule le potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ et on résout les équations de Kohn-Sham pour chaque état i .

À partir des solutions obtenues, une nouvelle densité est estimée, et le processus est réitéré jusqu'à obtenir une convergence satisfaisante. Lorsque la convergence est atteinte, on peut alors exprimer l'énergie de l'état fondamental à l'aide de l'expression dérivée des équations de Kohn-Sham.

II.3.3. Fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation est conçue pour intégrer, au-delà du calcul auto-cohérent, la divergence de l'énergie cinétique entre le système fictif non-interactif et le système réel. Habituellement, cette fonctionnelle est exprimée en tant que somme distincte d'une fonctionnelle d'échange et d'une fonctionnelle de corrélation. Ces deux composantes contribuent ensemble à une représentation plus précise de l'énergie totale du système étudié :

$$E_{XC}[\rho(r)] = E_X[\rho(r)] + E_C[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Et la fonctionnelle d'échange :

$$E_X[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_x(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II.21})$$

Et la fonctionnelle de corrélation :

$$E_C[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_1(r_1)\rho_c(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 r_2 \quad (\text{II.22})$$

La détermination de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation s'appuie sur diverses approximations, parmi lesquelles figurent notamment la LDA (Approximation de Densité Locale) et la GGA (Approximation du Gradient Généralisé). Ces méthodes constituent des fondements essentiels pour l'élaboration de modèles dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.3.3.1. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965, Kohn et Sham ont introduit la forme initiale et la plus élémentaire de l'énergie d'échange-corrélation. Leur approche consistait à étudier un modèle théorique de gaz d'électrons uniforme se déplaçant dans un champ de charges positives, garantissant la neutralité globale du système. Ils ont envisagé que le nombre d'électrons N et le volume V puissent tendre vers l'infini, tandis que la densité de charge $\rho(r) = N/V$ reste finie et constante partout. Dans le cadre de cette approche, l'énergie d'échange-corrélation dans la LDA est définie localement pour un point r .

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int (\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.23})$$

Et $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ est l'énergies d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ peut être envisagé comme la somme d'un échange et d'une corrélation :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.24})$$

Où $\varepsilon_{XC}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et $\varepsilon_C[\rho(r)]$ est fonctionnelle de corrélation du terme d'échange.

Au cours des années 1970, les travaux de Zunger et Freeman [9], ainsi que ceux de Moruzzi et al [10], ont mis en lumière les résultats obtenus grâce à cette approximation. La méthode LDA est particulièrement adaptée aux systèmes où la densité varie lentement, tels que les gaz d'électrons faiblement perturbés. Bien qu'elle soit efficace pour prédire des propriétés comme les paramètres du réseau et les forces de liaison dans de nombreux systèmes, elle peut néanmoins surestimer ou sous-estimer d'autres caractéristiques telles que les énergies cohésives, le module de compressibilité et la largeur de la bande interdite.

Kohn et Sham ont également introduit la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques, où le spin des électrons ajoute un degré de liberté supplémentaire. Pour prendre en compte l'énergie d'échange et de corrélation, le LDA doit être étendu au LSDA. Cependant, il est important de distinguer entre les deux électrons ayant la même énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation dépend simultanément des deux densités de spin (les spins haut et bas). Les densités électroniques associées aux états de spin haut (\uparrow) et bas (\downarrow) sont notées respectivement ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} . L'équation (II.21) est alors exprimée comme suit [11] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Avec : $\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}$, et $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ représentant l'énergie d'échange et de corrélation par particule dans le cas d'un gaz d'électrons homogènes.

II.3.3.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)

Une autre variante captivante dans le cadre de l'Approximation de Densité Locale (LDA) est l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [12], et parfois désignée sous le terme de méthodes non-locales. Cette approche prend en compte des fonctions d'échange-corrélation qui dépendent non seulement de la densité électronique en chaque point [13], mais également de son gradient, soit $|\nabla\rho(r)|$. Dans ce contexte, l'énergie d'échange-corrélation, E_{xc} , est exprimé sous une forme plus générale :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \cdot |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.26})$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr$ est représenté l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

Depuis lors, un grand nombre de fonctionnelles ont vu le jour, dédiées aussi bien à l'échange qu'à la corrélation. Les fonctionnelles d'échange de Becke (B88) [14], et celles de Perdew et Wang (PW91) [15], figurent parmi les plus réputées et les plus fréquemment adoptées.

En ce qui concerne la corrélation, nous avons à notre disposition diverses fonctionnelles, notamment celles de Perdew (P86) [16], et de Lee, Yang et Parr (LYP) [17]. Ces fonctionnelles contribuent significativement à affiner les calculs des énergies de liaison moléculaires et des barrières énergétiques, surpassant ainsi les estimations fournies par l'approximation locale LDA.

II.3.3.3. Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ)

Pour résoudre le problème de la sous-estimation des énergies de gap calculées par les approximations standard de DFT, telles que LDA et GGA, Becke et Johnson (BJ)[18] ont proposé une nouvelle approche en introduisant un potentiel d'échange innovant.

Ce potentiel d'échange a été élaboré dans le but de refléter la configuration du potentiel d'échange précis, autrement dit, le potentiel effectif optimisé (PEO).

Le potentiel multiplicatif BJ original s'écrit :

$$v_{x,\sigma}^{\text{BJ}}(r) = v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$: est densité d'électronique.

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

$V_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} (1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} X_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)})$: est le potentiel Becke Roussel .

Le potentiel d'échange de Becke-Johnson (BJ) a été intégré [19] dans le logiciel WIEN2K. Lors de leurs recherches, Tran et Blaha ont évalué ce potentiel BJ et ont remarqué que son application en conjonction avec le potentiel de corrélation LDA conduit systématiquement à des valeurs sous-estimées des énergies de bande interdite. Pour affiner ces prédictions, Tran et Blaha [20] ont apporté des ajustements au potentiel BJ. Les données améliorées montrent une concordance significative avec les résultats d'autres approches plus exigeantes en ressources de calcul, comme les fonctionnels [21,22] hybrides, la LDA enrichie par la théorie dynamique des champs moyens (LDA+DMFT), ainsi que la méthode GW [23 ,24].

Une progression supplémentaire a été réalisée grâce à une variante ajustée (TB-mBJ) du potentiel d'échange de Becke-Johnson. Cette version introduit une variable ajustable qui modifie la pondération respective des deux composantes du potentiel BJ :

$$v_{x,\sigma}^{\text{TB-mBJ}}(r) = c v_{x,\sigma}^{\text{BR}}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.28})$$

Cette expression linéaire est formulée de façon à ce que, quel que soit le coefficient c , on retrouve le potentiel d'échange LDA en présence d'une densité électronique uniforme. Lorsque c est égal à 1, on réobtient le potentiel d'échange BJ initial. La détermination de la valeur spécifique de c dans le TB-mBJ est effectuée individuellement pour chaque système analysé :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.29})$$

α et β Sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0,012$ et $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

II.4. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

Les techniques ab-initio pour déterminer la structure électronique sont typiquement mises en œuvre de manière numérique via l'utilisation d'un jeu d'orbitales de base. Ce jeu se compose d'un ensemble de fonctions, nommées fonctions de base, qui servent à décrire les fonctions d'onde électroniques. C'est par des combinaisons linéaires de ces fonctions que l'on construit les orbitales moléculaires. Les jeux de base peuvent inclure soit des orbitales atomiques, soit des ondes planes. En chimie computationnelle actuelle, on réalise les calculs quantiques en employant un jeu fini d'orbitales atomiques. Par contre, dans le domaine de la physique des solides, il est fréquent d'utiliser des jeux de base composés d'ondes planes pour modéliser les fonctions d'onde électroniques. La dimension du jeu de base d'ondes planes est déterminée par le seuil de coupure de l'énergie cinétique, ce qui signifie que seules les ondes planes ayant une énergie cinétique inférieure à ce seuil sont prises en compte dans les calculs.

Les approches DFT se divisent en deux grandes classes : les méthodes intégrales tout électron et les méthodes utilisant des pseudo-potentiels. Dans notre étude, nous utilisons une technique relevant de la première classe, nommée FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), mise au point par Andersen [25]. Cette technique constitue une version perfectionnée de la méthode APW (Augmented Plane Wave) élaborée par Slater [26,27]. La méthode FP-LAPW permet une résolution plus exacte des équations de Kohn et Sham et sert à déterminer avec précision la structure de bande des cristaux ainsi que les caractéristiques électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des matériaux.

II.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, dans son article, Slater a présenté la méthode APW (augmented plane wave), suggérant l'utilisation des fonctions d'ondes planes augmentées comme fondement pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un électron unique, qui est en fait l'équation de Kohn et Sham fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La méthode APW repose sur l'approximation Muffin-Tin (MT) afin de caractériser le potentiel dans les cristaux.

D'après cette approximation, on divise la cellule élémentaire en deux catégories d'espaces : d'une part, des sphères non superposées nommées « Muffin-Tin », centrées autour de chaque atome α avec un rayon R_α , et d'autre part, les zones interstitielles, correspondant aux espaces vides (voir Figure II.1). Ainsi, selon la zone concernée, les fonctions d'onde cristallines sont formulées sur des bases distinctes : dans les sphères MT, on utilise des solutions radiales combinées à des harmoniques sphériques, tandis que dans l'espace interstitiel, on emploie des ondes planes.

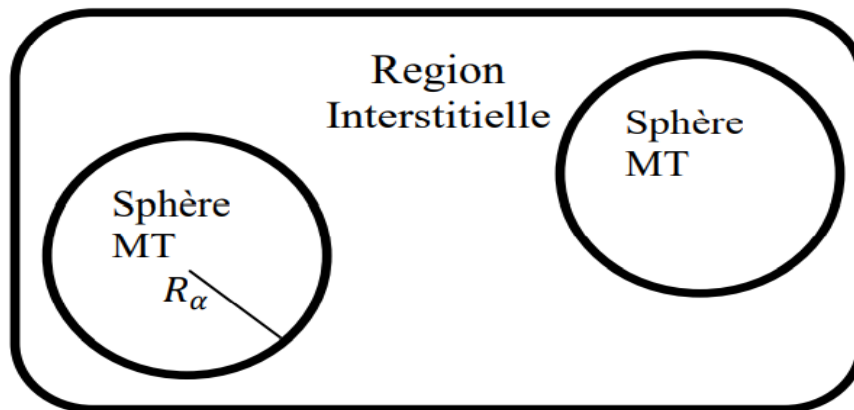


Figure II. 1 : représentation de la partition de l'espace suivant la méthode APW alors la fonction d'onde $\phi(r)$.

La fonction d'onde $\phi(r)$ est :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(k_n)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.30})$$

Avec : $k_n = k + K_n$

Dans cette expression, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ), K_n sont les vecteurs de l'espace réciproque $R\alpha$ désigne le rayon de la sphère MT, Ω représente le volume de la cellule, tandis que A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction U_l constitue une solution régulière à l'équation radiale de Schrödinger avec l'énergie E_l , qui se formule comme ceci :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.31})$$

Dans cette formulation, $V(r)$ est le potentiel Muffin-Tin et E_l correspond à l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales, telles que définies dans l'équation $\phi(r)$, sont orthogonales par rapport à chaque état propre du noyau. Toutefois, cette propriété d'orthogonalité n'est plus valable lorsqu'on atteint la limite de la sphère [28], ce qui est illustré par l'équation de Schrödinger ci-après :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2r \cdot U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.32})$$

Ici, U_1 et U_2 représentent des solutions radiales correspondant respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

Le chevauchement est établi en se basant sur l'équation mentionnée précédemment et en procédant à une intégration par parties. Slater explique le choix spécifique de ces fonctions en observant que les ondes planes constituent des solutions à l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel uniforme.

En ce qui concerne les fonctions radiales, elles représentent des solutions dans le contexte d'un potentiel sphérique, particulièrement lorsque E_1 est une valeur propre. Cette approche est particulièrement précise pour les matériaux possédant une structure cristalline cubique à faces centrées. Cependant, son exactitude décroît progressivement à mesure que la symétrie du matériau diminue. Afin de garantir la continuité de la fonction $\phi(r)$ à l'interface de la sphère de muffin-tin (MT), il est nécessaire d'exprimer les coefficients A_{lm} en termes des coefficients de CG associés aux ondes planes présentes dans les zones interstitielles.

Par conséquent, suite à une série de manipulations algébriques, il en résulte que :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^{\alpha}(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

L'origine est fixée au centre de la sphère, et les coefficients A_{lm} sont calculés en se basant sur les coefficients des ondes planes de CG.

Les valeurs d'énergie E_l sont désignées comme étant les coefficients variationnels dans l'approche de la méthode des ondes planes augmentées APW.

Les fonctions singulières, marquées par G , sont ainsi rendues cohérentes avec les fonctions radiales au sein des sphères, ce qui conduit à la formation d'ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs constituent des résolutions de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères, toutefois, elles sont valides uniquement pour l'énergie E_l .

Par conséquent, l'énergie E_l doit correspondre à celle de la bande caractérisée par l'indice G . Cela implique que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être dérivées uniquement par diagonalisation. Il est essentiel de considérer le déterminant séculaire en tant que fonction dépendante de l'énergie.

La méthode APW, telle qu'elle est élaborée, rencontre certaines complications dues à la fonction $U_l(R_{\alpha})$ qui figure au dénominateur de l'équation (Schrödinger). Effectivement, en fonction de la valeur du paramètre E_l , $U_{\alpha}(R_{\alpha})$ peut s'annuler à la limite de la sphère MT, provoquant ainsi une divergence entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane.

Pour pallier cette difficulté, diverses améliorations ont été intégrées à la méthode APW, en particulier celles suggérées par Koelling [29] et Andersen.

La révision implique l'expression de la fonction d'onde $\varphi(r)$ à l'intérieur des sphères comme une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U^*(r)$ aboutissant à la création de la méthode FP-LAPW.

II.4.2. Méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)

La méthode LAPW (Ondes Planes Augmentées Linéarisées) est une évolution de la méthode APW qui corrige certains de ses défauts. Dans l'approche APW, les fonctions de base et leurs premières dérivées sont définies à la limite de la zone Muffin-Tin, qui sépare le noyau atomique

de la région interstitielle. Pour améliorer cela, Anderson, Keolling et leurs collaborateurs ont développé la méthode LAPW. Cette méthode stipule que, dans les sphères Muffin-Tin, les fonctions de base sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les fonctions U_1 sont spécifiées par l'équation (II.32) dans la méthode APW, et la fonction dérivée $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doit respecter la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] r\dot{U}_1(r) = rU_1(r) \quad (\text{II.34})$$

Dans le contexte non relativiste, les fonctions radiales $\dot{U}_1(r)$ et $U_1(r)$ garantissent la continuité à l'interface de la sphère Muffin-Tin avec les ondes planes situées à l'extérieur. Ces fonctions d'onde, une fois augmentées, constituent les fonctions de base LAPW de la méthode FP-LAPW :

$$\Psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_1(r) + B_{lm}\dot{U}_1(r)]Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Les coefficients B_{lm} sont associés à la fonction $\dot{U}_1(r)$ et partagent des caractéristiques semblables avec les coefficients A_{lm} . Quant aux fonctions LAPW, elles se manifestent sous forme d'ondes planes exclusivement dans les régions interstitielles, à l'instar de ce qui est observé avec la méthode APW.

Les fonctions LAPW se révèlent être plus adaptées que les fonctions APW au sein des sphères muffin-tin. En effet, lorsque l'énergie E_1 diffère légèrement de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire des fonctions radiales représente plus fidèlement la fonction d'onde que ne le ferait une unique fonction radiale APW. Ainsi, la fonction U_1 peut être exprimée en termes de sa dérivée et de l'énergie E_1 :

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E, r) + O[(E - E_1)^2] \quad (\text{II.36})$$

Dans cette expression, le terme : $O[E - E_1]^2$ désigne l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW garantit la continuité des fonctions d'onde à l'interface des sphères Muffin-Tin. Toutefois, cette technique est moins précise que la méthode APW, qui reproduit avec

exactitude des fonctions d'onde. La méthode LAPW peut induire une erreur sur les fonctions d'onde proportionnelle à $(E - E_l)^4$ et une autre sur les énergies de bande proportionnelle à $(E - E_l)$. Malgré ces erreurs potentielles, les fonctions LAPW offrent une base solide pour déterminer toutes les bandes de valence sur un large spectre énergétique avec un unique E_l . Si cela s'avère impraticable, il est courant de diviser la fenêtre énergétique en deux, simplifiant ainsi la tâche par rapport à la méthode APW. En général, si la fonction U_1 est nulle à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_1 ne l'est pas, éliminant ainsi les problèmes de continuité à l'interface de la sphère Muffin-Tin avec la méthode LAPW.

Takeda et Kubler [30] ont suggéré une extension de la méthode LAPW où l'on utilise N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées. Chaque fonction radiale est définie avec un paramètre E_{li} distinct, ce qui aide à contourner les erreurs dues à la linéarisation. Pour $N = 2$ et lorsque E_{l1} est proche de E_{l2} , on retrouve la méthode LAPW classique, tandis que pour $N > 2$, il est possible de réduire davantage les erreurs. Cependant, l'utilisation de dérivées d'ordre supérieur pour obtenir la convergence augmente considérablement le temps de calcul par rapport à la méthode LAPW standard. Singh [31] a apporté une modification à cette méthode en intégrant des orbitales locales à la base, sans pour autant augmenter l'énergie de coupure pour les ondes planes.

II.4.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Pour optimiser les résultats, il est préférable de sélectionner le paramètre d'énergie E_l de manière à ce qu'il soit positionné au cœur de la bande énergétique. Comme nous l'avons déjà établi, les erreurs observées dans la fonction d'onde et les bandes énergétiques sont respectivement de l'ordre de $(\epsilon - E_l)^2$ et $(\epsilon - E_l)^4$. Il devient évident que si le paramètre E_l correspond à la valeur ϵ , nous nous alignons alors sur la méthode APW (Ondes Planes Augmentées).

Calculer l'énergie totale d'un système pour différentes valeurs du paramètre d'énergie E_l et les organiser de la plus grande à la plus petite peut aider à affiner le choix de E_l . La sélection se fait en optant pour la valeur d'énergie la plus faible. Cela permet d'optimiser le paramètre E_l pour le système étudié.

La contrainte d'orthogonalité pour les fonctions augmentées $[U(r)Y_{lm}(r)]$ n'est pas respectée quand les états du cœur ne partagent pas le même moment angulaire l . Par conséquent, le choix

de E_1 est crucial dans l'application de la méthode LAPW (Ondes Planes Augmentées Linéarisées).

L'intersection des états du cœur avec les bases LAPW peut créer des états du cœur artificiels, phénomène connu sous le nom de bandes fantômes. Ce problème peut être éliminé si le paramètre d'énergie est ajusté pour correspondre à l'énergie de l'état du cœur.

II.4.4. Méthode de FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW (Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total)[32], on ne procède pas à des approximations pour la forme du potentiel ou pour la densité de charge. Ces derniers sont plutôt exprimés en harmoniques sphériques au sein de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les zones interstitielles. C'est pourquoi on parle de « Potentiel total ». Cette approche assure ainsi la continuité du potentiel à l'interface des sphères Muffin-Tin, et il est formulé de la manière suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

De manière analogue, la densité de charge est exprimée comme suit :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

II.5. Code de calcul wien2k

Peter Balha et Karlheinz Schwartz, de l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne en Autriche, sont les créateurs du WIEN2k. Ce programme, conçu pour les systèmes UNIX ou LINUX, a été introduit initialement en 1990. Au fil des ans, il a bénéficié de multiples mises à jour et améliorations. Chaque mise à jour a été désignée par un nom

correspondant à l'année de sa sortie, comme WIEN93, WIEN95, et WIEN97. La version sortie en l'an 2000 a été appelée "WIEN2k".

Le logiciel WIEN2K se compose de deux éléments principaux :

- Des programmes autonomes développés en FORTRAN90.
- Des scripts en c-shell qui assurent l'intégration des différents programmes en fortran.

Ce programme repose sur la technique des ondes planes augmentées (APW), une approche extrêmement rigoureuse pour déterminer la structure électronique des matériaux solides en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce cadre, les orbitales de Kohn-Sham pour les électrons de valence sont exprimées comme des ondes de Bloch et sont élaborées à partir de deux jeux de bases différents. L'espace est segmenté en sphères nommées Muffin-Tin, avec un rayon RMT, positionnées autour de chaque atome sans se chevaucher, et entourées par une zone interstitielle. À l'intérieur des sphères Muffin-Tin, les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont construites en utilisant les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, combinées avec des harmoniques sphériques. Cette méthode remplace l'utilisation d'un développement en ondes planes, qui serait autrement trop coûteux pour modéliser avec précision les fonctions d'onde des électrons de valence à proximité immédiate du noyau. Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde électroniques sont représentées par des ondes planes.

II.5.1. Paramètre de coupure

Ce critère est essentiel pour définir la dimension des matrices, c'est-à-dire le nombre de fonctions de base, qui est déterminé par le produit $R_{MT} \times K_{max}$. Ici, R_{MT} représente le rayon le plus petit des sphères atomiques dans la structure cristalline, et K_{max} est la magnitude du plus grand vecteur d'onde. Ainsi, une énergie de coupure supérieure implique un nombre accru d'ondes planes, ce qui rend le calcul plus précis. Cependant, une énergie de coupure plus élevée signifie également que le calcul sera plus exigeant en termes de temps de traitement.

II.5.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'approximation de la zone de Brillouin par échantillonnage est généralement adéquate. Elle exige une densité croissante de points k , particulièrement lorsque la structure de bande change rapidement, comme c'est le cas pour les métaux en comparaison avec les isolants ou les semi-conducteurs, et lorsque le volume de la cellule unitaire est réduit. L'échantillonnage proposé

par Monkhorst et Pack en 1976 est fréquemment utilisé. Notons que l'accroissement du nombre de points k est proportionnel au temps de calcul nécessaire[33,34].

Pour modéliser un solide, il est courant de le simplifier en une super cellule. Habituellement, pour une super cellule contenant environ une centaine d'atomes, un nombre restreint de points k est adéquat pour effectuer le calcul de la densité de charge.

II.5.3. Déroulement du calcul

Avant d'entamer l'analyse des diverses caractéristiques des matériaux, il est nécessaire d'évaluer des mesures essentielles comme la densité électronique, le potentiel, ainsi que les fonctions et énergies propres. Cette analyse préliminaire s'effectue en trois phases distinctes :

II.5.3.1. Première étape préparation de fichier structure case.struct :

Le fichier de structure, intitulé case.struct, est élaboré en utilisant des informations de base ab-initio, qui incluent :

- ❖ Les paramètres du réseau.
- ❖ Les positions atomiques.
- ❖ Nombre d'atomes non-équivalents.

II.5.3.2. Deuxième étape Initialisation :

Cette étape consiste à lancer une suite de programmes complémentaires qui généreront les données nécessaires pour alimenter les programmes principaux.

NN : Il s'agit d'un sous-programme dédié au calcul des distances entre les atomes voisins les plus proches, jusqu'à une limite prédéfinie par un facteur de distance F , habituellement fixé à 2. Cette procédure permet de fixer la dimension du rayon de la sphère atomique. En outre, ce sous-programme vérifie également l'absence de superposition entre les sphères atomiques. Le fichier généré par cette sous-routine est nommé : **case.outputnn**.

SGROUP : Ce processus détermine le groupe d'espace et le groupe de points du groupe spécifique de la structure analysée. Le fichier résultant est intitulé : **case.struct.sgroup**.

SYMMETRY : Ce processus produit les opérations de symétrie pour le groupe d'espace en se basant sur le fichier **case.struct**. Il identifie également le groupe de points pour les

emplacements atomiques variés. De plus, il crée l'expansion LM pour les harmoniques sphériques, qui est enregistrée dans le fichier **case.in2.st**, et il élabore les matrices de rotation locales, sauvegardées dans le fichier **case.struct.st**.

LSTART : Ce sous-programme est conçu pour évaluer les densités électroniques des atomes isolés et détermine comment les différentes orbitales sont intégrées dans les analyses de structure de bande. Cela inclut leur traitement en tant qu'états de bande (combinant les états de valence et les états de semi-cœur) ou en tant qu'états de cœur, avec la possibilité d'inclure ou non des orbitales locales. De plus, il est nécessaire de préciser le potentiel d'échange-corrélation utilisé (soit LDA soit GGA) ainsi que l'énergie de coupure distinguant les états de cœur des états de valence, qui est généralement fixée à -6 Ry.

KGEN : Ce processus établit un réseau de points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Il est nécessaire de déterminer le nombre de points k pour l'ensemble de la zone de Brillouin (BZ).

DSTART : Ce processus crée une densité de départ pour le cycle de Self Consistent Field (SCF) en superposant les densités atomiques produites par le sous-programme **LSTART**.

II.5.3.3. Troisième étape Exécution du cycle SCF :

Après la préparation de tous les fichiers requis, le processus SCF est initié. Ce processus vise à obtenir la convergence des valeurs de l'énergie, de la densité électronique et du potentiel. Le cycle SCF s'effectue grâce à l'exécution des sous-programmes suivants :

LAPW0 (POTENTIAL) : Ce sous-programme calcule le potentiel en se basant sur la densité et produit le fichier SCF nommé **case.scf0**.

LAPW1 (BANDES) : Ce sous-programme détermine les bandes de valence en calculant les énergies propres et les vecteurs propres à travers une diagonalisation matricielle. Les résultats sont sauvegardés dans le fichier **case.vector**. Il produit aussi le fichier SCF **case.scf1**. Cette opération représente la partie la plus exigeante en termes de temps de calcul.

LAPW2 (RHO) : Ce sous-programme est utilisé pour évaluer les densités de valence en utilisant les vecteurs propres et pour déterminer l'énergie de Fermi. Il produit les fichiers SCF sous le nom **case.scf2**.

LCORE : Ce sous-programme calcule les énergies et les états des électrons du noyau et produit le fichier SCF intitulé case.scfc.

MIX : Ce sous-programme combine la densité de départ avec la densité obtenue à la fin pour former la nouvelle densité initiale pour la prochaine itération. Il produit le fichier SCF sous le nom **case.scfm**. Après l'achèvement de la première itération et le début de la seconde dans le cycle SCF, un fichier **case.scf** est créé, regroupant des données essentielles telles que l'énergie totale, le volume, la densité, entre autres.

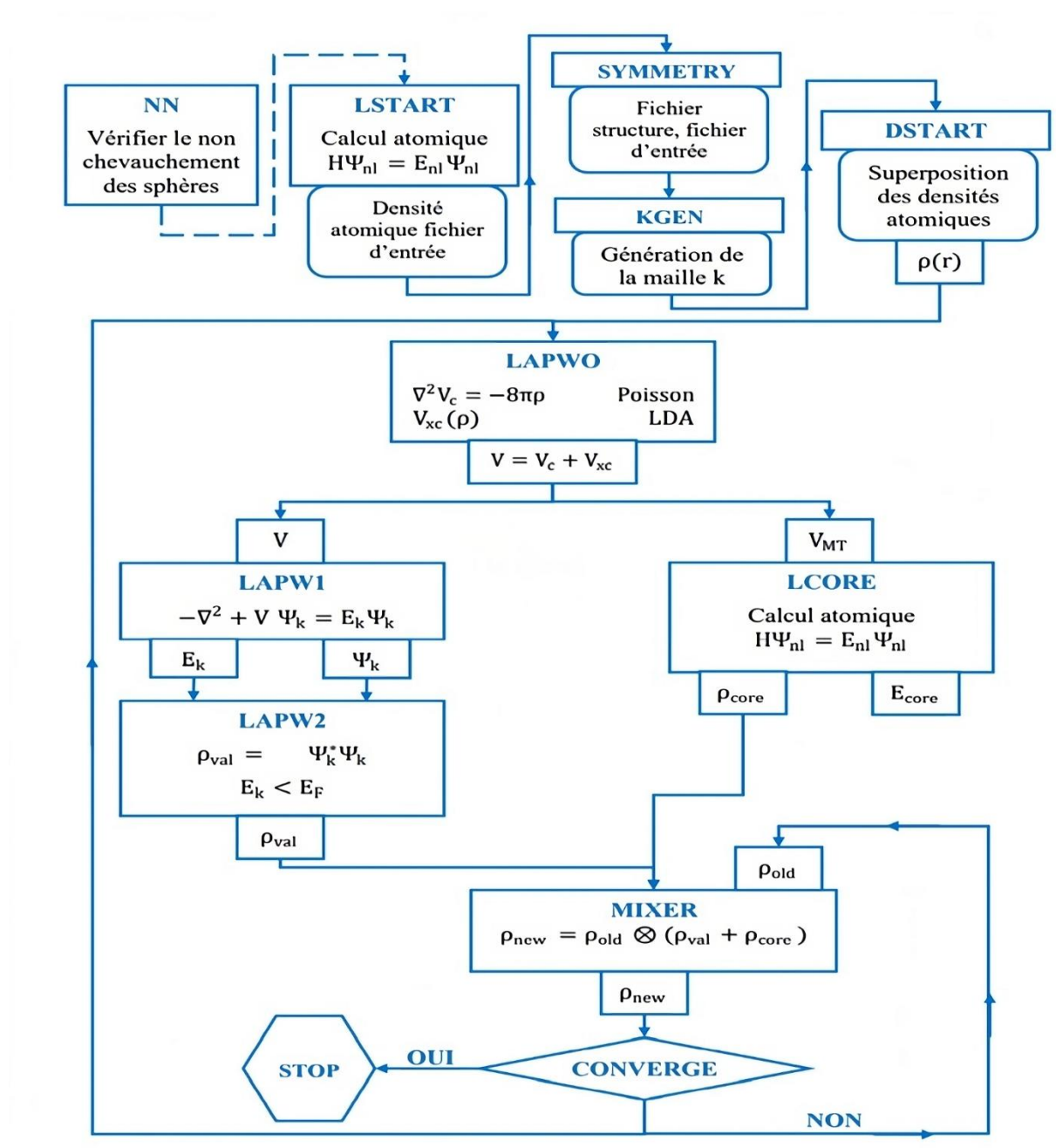


Figure II. 2 : Organigramme du code WIEN2k.

Références bibliographiques

- [1] M. Kalinski, « The Schrödinger equation », sept. 2014.
- [2] E. Schrödinger, « Quantisierung als Eigenwertproblem », *Ann. Phys.*, vol. 384, n° 4, p. 361-376, 1926, doi: 10.1002/andp.19263840404.
- [3] M. Born et R. Oppenheimer, « Zur Quantentheorie der Molekeln », *Ann. Phys.*, vol. 389, n° 20, p. 457-484, 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [4] D. R. Hartree, « The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods », *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 89-110, janv. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [5] V. Fock, « Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems », *Z. Für Phys.*, vol. 61, n° 1, p. 126-148, janv. 1930, doi: 10.1007/BF01340294.
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [9] A. Zunger et A. J. Freeman, « Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism », *Phys. Rev. B*, vol. 15, n° 10, p. 5049-5065, mai 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.5049.
- [10] V. L. Moruzzi et P. M. Marcus, « Magnetism in bcc 3d transition metals: Onset and approach to the Hund’s-rule limit », *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 38, n° 3, p. 1613-1620, juill. 1988, doi: 10.1103/physrevb.38.1613.
- [11] D. C. Langreth et J. P. Perdew, « Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works », *Phys. Rev. B*, vol. 21, n° 12, p. 5469-5493, juin 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.21.5469.
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof, « Generalized Gradient Approximation Made Simple », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, p. 3865-3868, oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [13] F. Herman, J. P. Van Dyke, et I. B. Ortenburger, « Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, n° 16, p. 807-811, avr. 1969, doi: 10.1103/PhysRevLett.. 22.807

- [14] A. D. Becke, « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, p. 3098-3100, sept. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [15] J. P. Perdew et W. Yue, « Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, p. 8800-8802, juin 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8800.
- [16] J. P. Perdew, « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, p. 8822-8824, juin 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.8822.
- [17] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr, « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 2, p. 785-789, janv. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [18] A. Becke et E. Johnson, « A simple effective potential for exchange », *J. Chem. Phys.*, vol. 124, p. 221101, juill. 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [19] F. Tran, P. Blaha, et K. Schwarz, « Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential », *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, p. 196208, avr. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/19/196208.
- [20] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [21] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, et R. L. Martin, « Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional », *J. Chem. Phys.*, vol. 123, n° 17, p. 174101, oct. 2005, doi: 10.1063/1.2085170.
- [22] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. Gerber, et J. Ángyán, « Erratum: “Screened hybrid density functionals applied to solids” [*J. Chem. Phys.* 124, 154709 (2006)] », *J. Chem. Phys.*, vol. 125, p. 249901-249901, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2403866.
- [23] D. Koller, F. Tran, et P. Blaha, « Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential », *Phys. Rev. B*, vol. 83, n° 19, p. 195134, mai 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.195134.
- [24] F. Bechstedt, F. Fuchs, et G. Kresse, « Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress », *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, n° 8, p. 1877-1892, 2009, doi: 10.1002/pssb.200945074.
- [25] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3060-3083, Oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060

-
- [26] J. C. Slater, « Wave Functions in a Periodic Potential », *Phys. Rev.*, vol. 51, n° 10, p. 846-851, mai 1937, doi: 10.1103/PhysRev.51.846.
- [27] J. C. Slater, « Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method* », in *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 1, P.-O. Löwdin, Éd., Academic Press, 1964, p. 35-58. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60374-3
- [28] O. K. Andersen, « Linear methods in band theory », *Phys. Rev. B*, vol. 12, n° 8, p. 3060-3083, oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [29] D. D. Koelling et G. O. Arbman, « Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper », *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 5, n° 11, p. 2041, nov. 1975, doi: 10.1088/0305-4608/5/11/016.
- [30] T. Takeda et J. Kubler, « Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations », *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 9, n° 4, p. 661, avr. 1979, doi: 10.1088/0305-4608/9/4/013.
- [31] D. Singh, « Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states », *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 43, n° 8, p. 6388-6392, mars 1991, doi: 10.1103/physrevb.43.6388.
- [32] D. R. Hamann, « Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, n° 10, p. 662-665, mars 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.42.662.
- [33] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, « Special points for Brillouin-zone integrations », *Phys. Rev. B*, vol. 13, n° 12, p. 5188-5192, juin 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [34] « S. Mamoun, “Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique,” p. 154, thèse doctorat, Lorraine, France, 2013.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous abordons l'importance des matériaux thermoélectriques, en particulier les alliages demi-Heusler, pour l'industrie en raison de leur capacité à convertir la chaleur en électricité [1-3]. Ces alliages, de formule XYZ où X et Y sont des métaux de transition et Z un élément du groupe principal, sont polyvalents et utiles dans divers domaines comme la thermoélectricité et la spintronique [4-11]. L'efficacité thermoélectrique est évaluée par le facteur de mérite ZT, qui dépend du coefficient Seebeck(S), de la conductivité électrique (σ) et thermique(K) [12,13], et de la température(T). Les alliages demi-Heusler sont stables et fabriqués à partir d'éléments abondants, avec un potentiel reconnu depuis 1999 [14]. Les méthodes de premiers principes, notamment la méthode FP-LAPW dans le code WIEN2k [15,16], sont cruciales pour étudier leurs propriétés sans les coûts et risques des expériences. Ces méthodes ont été appliquées RhNbSn pour examiner les caractéristiques structurales et thermoélectriques de composé RhNbSn.

III.2. Détails de calculs

Cette recherche a été menée en utilisant la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA-PBE [17]. Étant donné que l'approximation GGA-PBE a tendance à sous-évaluer la largeur de la bande interdite, le potentiel TB-mBJ [18] a également été appliqué.

Le rayon de Muffin-tin (RMT) a été choisi de manière à éviter tout chevauchement. De plus, le paramètre de coupure pour les ondes planes, $R_{MT} \times K_{max}$, a été fixé à 8. Ici, R_{MT} est le rayon le plus petit des sphères de Muffin-tin (MT) et K_{max} est la grandeur du plus grand vecteur d'onde utilisé dans l'expansion des ondes planes au sein de la première zone de Brillouin. la valeur de G_{max} a été établie à 14, G_{max} représentant le vecteur maximal dans l'expansion de Fourier de la densité de charge. Le seuil d'énergie séparant les états de cœur et de valence a été déterminé à -6 Ry. L'expansion des fonctions d'onde au sein des sphères de Muffin-tin (MT) a été limitée à $l_{max} = 10$. Les calculs ont été réalisés avec un réseau de $15 \times 15 \times 15$ K-points. Le seuil de convergence énergétique a été arrêté à 10^{-5} Ry. Les paramètres élastiques ont été évalués grâce à la méthode de Thomas Charpin, intégrée au logiciel WIEN2k.

Enfin, pour les propriétés thermoélectriques [19], nous avons fait appel au logiciel BoltzTraP, qui fait partie du pack WIEN2k et qui s'appuie sur la théorie semi-classique de Boltzmann.

III.3. Propriétés structurales et élastiques

III.3.1. Propriétés structurales :

La structure cristalline du demi-Heusler RhNbSn est cubique avec le groupe d'espace (No.216) comme illustré dans la Fig III.1. Nous avons effectué des calculs de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule unitaire du RhNbSn pour les états non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique (AFM) avec trois arrangements atomiques (α , β et γ). Les valeurs des énergies totales en fonction des volumes des cellules unitaires ont été ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) [20]. La figure III.1 et le tableau III.1 résument les différents arrangements atomiques de ce composé.

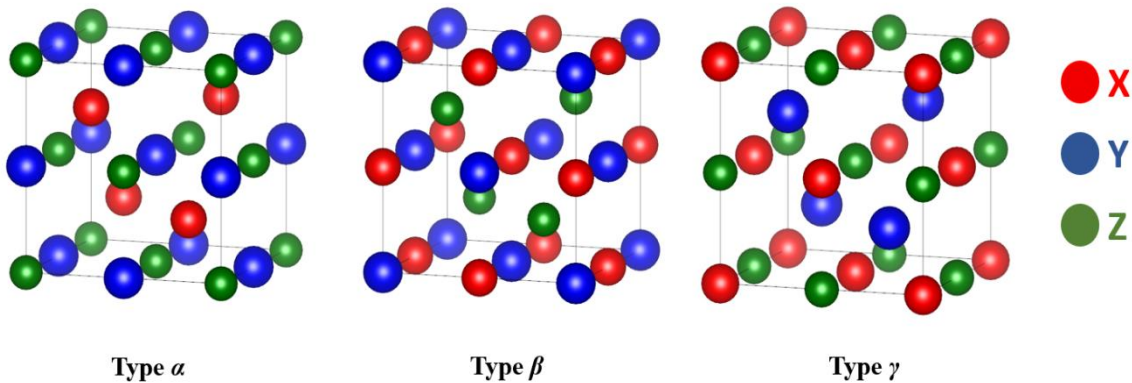


Figure III. 1 : Structure cristalline demi-Heusler pour RhNbSn (type α , type β , type γ).

Tableau III. 1 : Occupations de sites non équivalents dans la structure de type C1b pour RhNbSn dans les trois arrangements atomiques.

	X	Y	Z
Type α	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)
Type β	(1/2, 1/2, 1/2)	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)
Type γ	(0, 0, 0)	(1/4, 1/4, 1/4)	(1/2, 1/2, 1/2)

Par la suite, nous avons déterminé les paramètres structuraux en état d'équilibre, tels que la constante de réseau à l'équilibre (\mathbf{a}_0), le module de compressibilité (\mathbf{B}), et sa dérivée par rapport à la pression (\mathbf{B}'), ainsi que l'énergie totale minimale (\mathbf{E}_0). Ces évaluations sont réalisées en

extrapolant l'énergie totale calculée (E_{tot}) en fonction du volume. Pour ce faire, on utilise l'équation de Birch-Murnaghan, exprimée comme suit :

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

Où E_0 et V_0 sont respectivement l'énergie totale et le volume d'équilibre à pression nulle et température nulle.

Le module de compressibilité s'exprime à travers la formule suivante :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

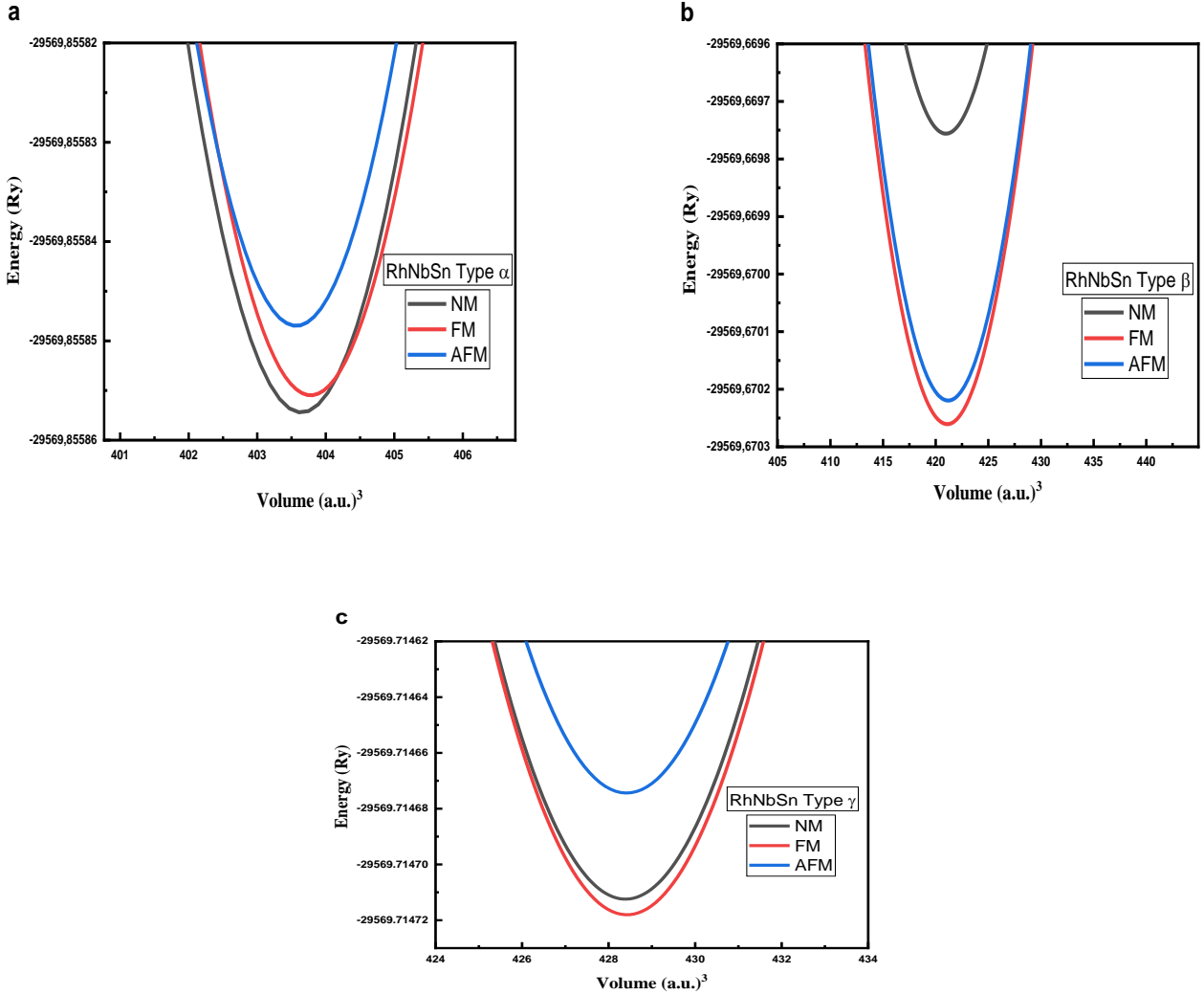


Figure III. 2 : Énergie totale en fonction du volume pour le RhNbSn de type α (a), de type β (b) et de type γ (c) pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.

Les résultats sont illustrés dans la figure III.2 pour les trois types dans les trois configurations magnétiques. La figure III.3 regroupe les configurations les plus basses pour chaque type. On remarque que le composé DH RhNbSn est à son énergie la plus basse dans la phase α non magnétique, par conséquent, cette phase est la plus favorable pour le composé RhNbSn. Le tableau III.2 présente les principaux paramètres calculés à l'équilibre de l'alliage DH RhNbSn.

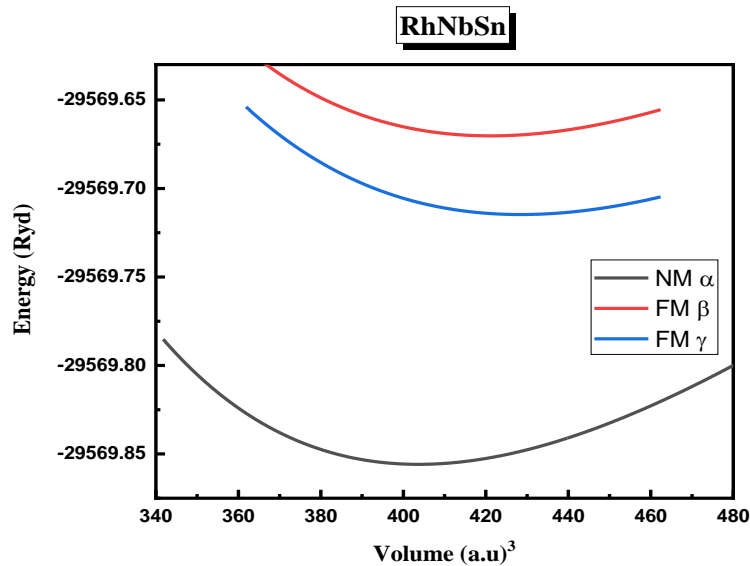


Figure III. 3: Énergie totale en fonction du volume dans les trois configurations les plus stable pour chaque type de composé RhNbSn.

Tableau III. 2 : Calculs Paramètre du maille a_0 , du module compressibilité B et de sa dérivée première B' , de l'énergie de formation ΔH_{for} et de l'énergie de cohésion E_{coh} dans la phase

RhNbSn	$v_0(a.u.)^3$	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$E(\text{Ry})$
FM α	403,7812	6,2087	158,9469	4,5380	-29569,855855
FM β	421,1044	6,2963	128,9454	4,8361	-29569,670261
FM γ	428,4241	6,3326	125,7304	4,6662	-29569,714718
NM α	403,6454	6,2080	158,9004	4,7839	-29569,855857
NM β	420,9712	6,2956	128,9820	4,8150	-29569,669756
NM γ	428,3887	6,3324	125,5000	4,7606	-29569,714712
AFM α	403,5692	6,2055	159,2400	4,8414	-29569,855848
AFM β	421,1866	6,2945	129,0213	4,6932	-29569,670219
AFM γ	428,4134	6,3303	125,6486	4,6762	-29569,714674

III.3.2. Energies de formation et de cohésion

III.3.2.1. Energies de formation

Pour vérifier la possibilité de synthèse et la stabilité structurale du composé proposé, nous avons calculé les énergies de formation et de cohésion par atome. L'énergie de formation ΔH_{for} peut être définie comme suit :

$$\Delta H_{for}^{XYZ} = E_{total}^{XYZ} - (E_{bulk}^X + E_{bulk}^Y + E_{bulk}^Z) \quad (\text{III.3})$$

Il s'agit de la différence entre l'énergie d'un cristal E_{total}^{XYZ} et la somme des énergies des éléments qui constituent (E_{bulk}^X, E_{bulk}^Y et E_{bulk}^Z) à (0 K et 0 GPa). Une valeur négative de l'énergie de formation est une indication de stabilité thermodynamique. D'après le tableau III.3, l'alliage RhNbSn DH a une valeur négative de l'énergie de formation, il peut donc être synthétisé expérimentalement.

III.3.2.2. Energies de cohésion

Nous avons également calculé l'énergie de cohésion du composé RhNbSn DH pour confirmer sa stabilité structurale en utilisant la relation suivante :

$$E_{coh} = E_{total}^{XYZ} - (E_{atom}^X + E_{atom}^Y + E_{atom}^Z) \quad (III.4)$$

L'énergie de cohésion est l'énergie nécessaire pour décomposer le cristal RhNbSn en atomes isolés, ce qui est un signe de la force de liaison. Nous pouvons observer que l'énergie de cohésion est négative (voir tableau III.3). Par conséquent, le RhNbSn est structurellement stable.

Tableau III. 3 : Les énergies de formations et de cohésions de Matériau RhNbSn.

Matériau	ΔH_{for}^{RhNbSn} (Ryd)	E_{coh}^{RhNbSn} (Ryd)
RhNbSn	-0,135005	-1,618934

III.3.3. Propriétés élastiques

Les alliages DH se sont révélés être des matériaux d'une stabilité et d'une résistance exceptionnelles. Les constants élastiques de l'alliage RhNbSn DH ont été vérifiées par la méthode de contrainte et de déformation à l'aide du code WIEN2k afin d'étudier sa stabilité mécanique. Comme ce composé cristallise dans la phase cubique, seules trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) sont nécessaires pour calculer les autres modules élastiques.

La valeur du module de compressibilité B calculée à partir des constants élastiques à l'aide de l'approximation GGA est presque la même que celle calculée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS), ce qui confirme nos résultats. Outre le module de compressibilité B , nous avons également pu calculer : le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G . Ces paramètres sont énumérés dans le tableau III.4. Les résultats montrent que l'alliage RhNbSn satisfait aux critères de stabilité, qui sont les suivants : $(C_{11} - C_{12}) > 0$, $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$ selon Born et Huang [21]. Les paramètres élastiques ont été calculés selon les relations suivantes [22,23] :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (III.5)$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{III.6})$$

Où

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{III.7})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.8})$$

Nous avons également calculé le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A , à l'aide des équations (III. 9-12) mentionnées ci-dessous :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.9})$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{III.10})$$

$$C^P = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.11})$$

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

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III. 4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module de compressibilité B (en GPa), le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν d'alliage cubiques RhNbSn.

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	B/G	ν
RhNbSn	195,514	140,848	102,898	159,070	3,760	48,863	161,711	2,617	0,33

Si le facteur d'anisotropie A est égal à 1, le composé sera isotrope, sinon il correspond à un comportement anisotrope. Pour le RhNbSn, le paramètre d'anisotropie est supérieur à 1, conformément au tableau 4. Le rapport entre le module compressibilité et le module de cisaillement donne une indication du caractère plastique des matériaux. Un matériau est ductile si

$B/G > 1,75$, sinon il est considéré comme fragile et dur [24]. Les résultats du tableau 4 montrent que le composé RhNbSn est ductile, ce qui peut également être confirmé en utilisant le rapport de Poison ν s'il est supérieur à 0,26 selon la règle de Frantsevich. Le module d'Young E est défini comme la résistance d'un matériau à la déformation, les valeurs élevées de E indiquent que nos composés sont rigides.

III.4. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques est cruciale pour saisir les caractéristiques essentielles des matériaux, car elles influencent directement leur comportement en tant qu'isolants, conducteurs ou semi-conducteurs. et la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide. Pour approfondir la compréhension de la structure électronique d'un matériau, il est impératif de calculer sa structure de bande électronique ainsi que les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS), qui fournissent des indices précieux sur les propriétés électroniques du matériau en question.

Comme cet alliage possède 18 électrons de valence (Z_{tot}) à l'équilibre structurel, il peut présenter un caractère semi-conducteur ou isolant selon la règle de Slater-Pauling [25]. Les structures de bandes électroniques de la figure III.3 confirment que cet alliage demi-Heusler a un caractère semi-conducteur, puisque le maximum de la bande de valence ne se chevauche pas avec le minimum de la bande de conduction. L'approximation GGA sous-estime généralement l'énergie de la bande interdite. De meilleurs résultats sont obtenus en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les énergies de bande interdite pour les deux approximations sont indiquées dans le tableau III.5.

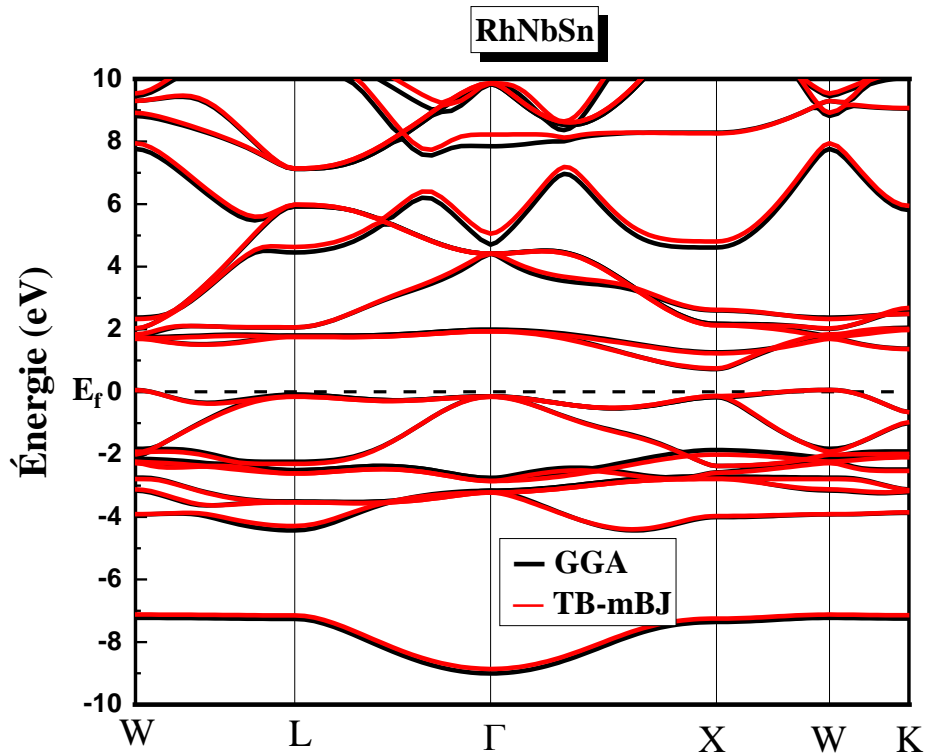


Figure III. 4 : structures de bandes électroniques de l'alliage RhNbSn en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ.

Tableau III. 5 : Calcul de la bande interdite E_g (eV), de la transition de bande interdite et de l'état physique de l'alliage RhNbSn en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ.

Matériau	Méthode	E _g (eV)		Transition de bande	Etat physique
		Ce travail	Autres travaux		
RhNbSn	GGA	0,662	-	W→X	SC
	TB-mBJ	0,689	-	W→X	SC

Les structures de bandes du RhNbSn révèlent une bande interdite indirecte le long de la direction (W-X) avec une énergie de bande interdite E_g de 0.662 eV pour GGA, et avec E_g de 0.689 eV pour TB-mBJ. Pour étudier les distributions électroniques des différents états, nous avons tracé la

densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) du composé DH RhNbSn à sa constante de réseau d'équilibre en utilisant à la fois les approximations GGA et TB-mBJ.

La figure III.4 montre que le tracé de la densité d'états (DOS) pour les deux approximations sont presque identique.

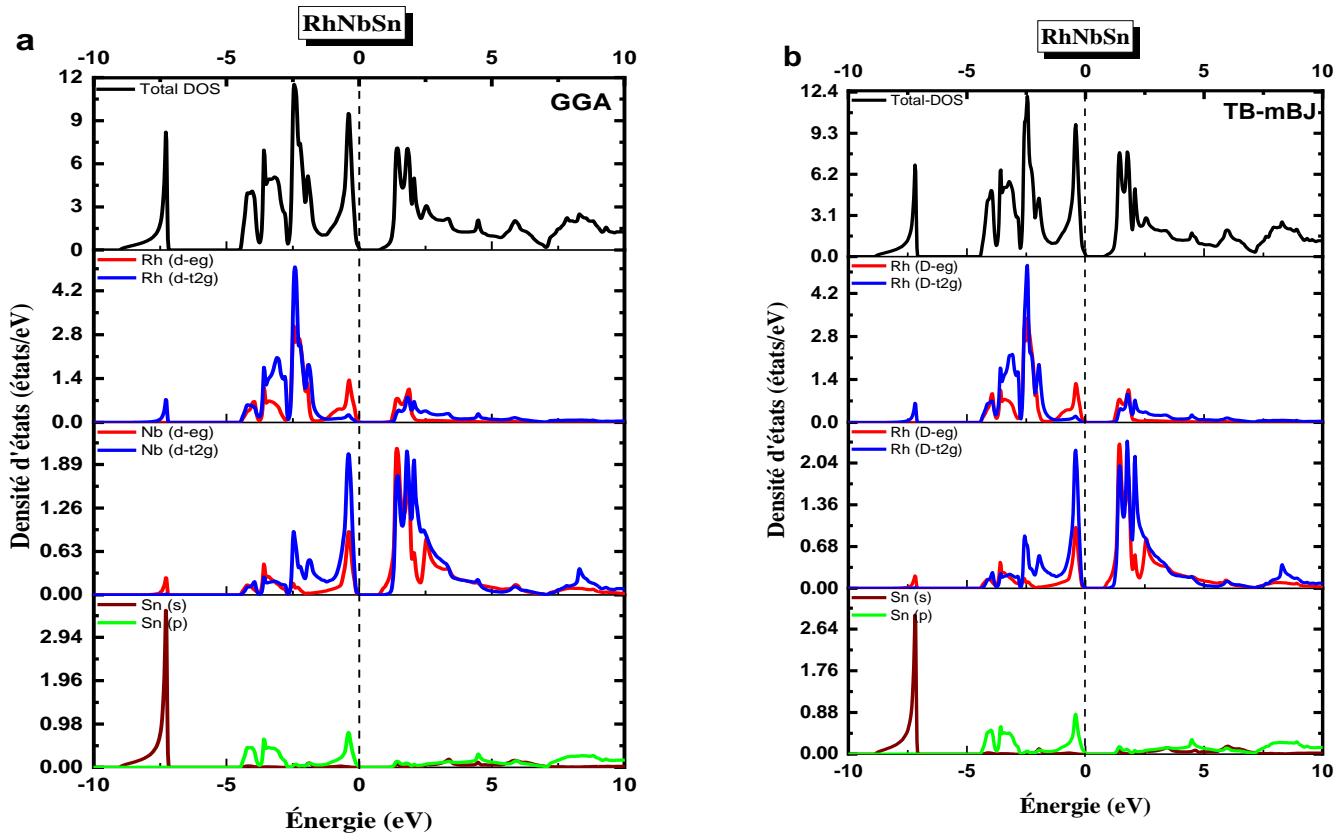


Figure III. 5 : Densité d'états totale et partielle du RhNbSn cubique calculée, en utilisant les approximations GGA et TB-mBJ.

Il existe deux régions sous le niveau de Fermi [26] dans la bande de valence, la première région est située entre -10 eV et -7 eV pour le RhNbSn, elle est principalement due aux orbitales Sn 5s et aux contributions minoritaires des états Rh d-t2g et Nb d-eg. La deuxième région située entre -4,5 eV et 0 eV pour le RhNbSn est essentiellement constituée des orbitales Rh (d-eg, d-t2g), Nb d-t2g et de la faible participation des états Sn 5p. Au-dessus du niveau de Fermi, dans les bandes de conduction, cette région est principalement due aux états Nb (d-eg, d-t2g), Rh (d-eg, d-t2g) et à la contribution mineure des orbitales Sn 5p.

Nous pouvons constater que les bandes de valence et de conduction forment une bande interdite autour du niveau de Fermi pour ce composé. Cela confirme la nature semi-conductrice de l'alliage RhNbSn.

III.5. Propriétés Thermoélectriques

Les matériaux TE permettent de transformer un flux de chaleur en énergie électrique ou inversement. Ils sont à l'origine du développement de la production d'énergie à partir de la chaleur résiduelle sans émission de gaz à effet de serre. De même, le développement de systèmes de réfrigération sans fluides cryogéniques [27]. Pour déterminer les propriétés de transport de notre alliage RhNbSn DH. Nous avons utilisé le code BoltzTraP mis en œuvre dans le code WIEN2k, dans la plage de température 50-1200 K en utilisant un maillage plus dense de 50,000 K-points [28-30].

III.5.1. Conductivité électrique :

La conductivité électrique est la mesure de la quantité de courant électrique qu'un matériau peut transporter. L'évolution de la conductivité électrique par temps de relaxation τ en fonction de la température pour l'alliage RhNbSn DH est illustrée (voir figure III.5). Pour les basses températures 50-150 K, la conductivité électrique est constante, mais à partir des températures supérieures à 200 K, elle augmente de façon exponentielle avec l'augmentation de la température. Elle atteint sa valeur maximale à 1200 K, soit $0,37 \times 10^{20} \text{ S}(\text{ms})^{-1}$. La conductivité électrique à 300 K est de $0,0376 \times 10^{20} \text{ S}(\text{ms})^{-1}$.

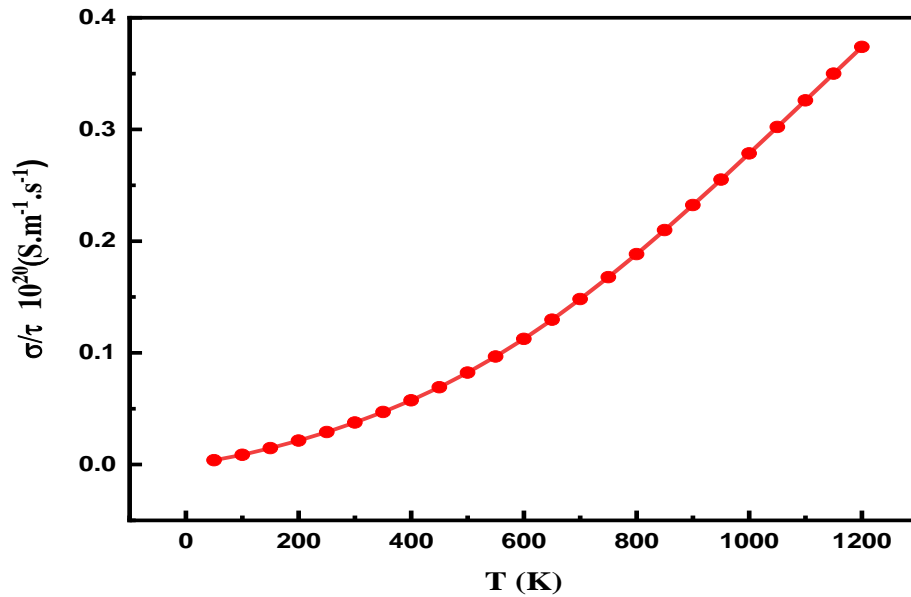


Figure III. 6 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour RhNbSn.

III.5.2. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck peut être décrit comme le rapport entre la force électromotrice V_{emf} et la différence de température ΔT et s'exprime comme suit : $S = V_{\text{emf}}/\Delta T$. L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température est illustrée à la figure III.6. On constate une augmentation rapide atteignant le pic à 750 K ($367 \mu\text{VK}^{-1}$). Les valeurs positives des coefficients Seebeck pour l'alliage RhNbSn indiquent une conduction de la matière faite par des trous. Par conséquent, ce matériau est un semi-conducteur de type P. La valeur du coefficient Seebeck trouvée pour l'alliage RhNbSn est plus élevée que celles trouvées pour YPbSb ($\approx 210 \mu\text{V/K}^{-1}$), LuPbSb $\approx 190 \mu\text{VK}^{-1}$ et ZrIrBi $255 \mu\text{VK}^{-1}$ [31,32], et inférieure à celle de ZrRhBi ($310 \mu\text{VK}^{-1}$) et TiIrAs $406 \mu\text{V/K}^{-1}$ [33,34]. Le coefficient Seebeck du RhNbSn est de $238 (\mu\text{VK}^{-1})$ à température ambiante.

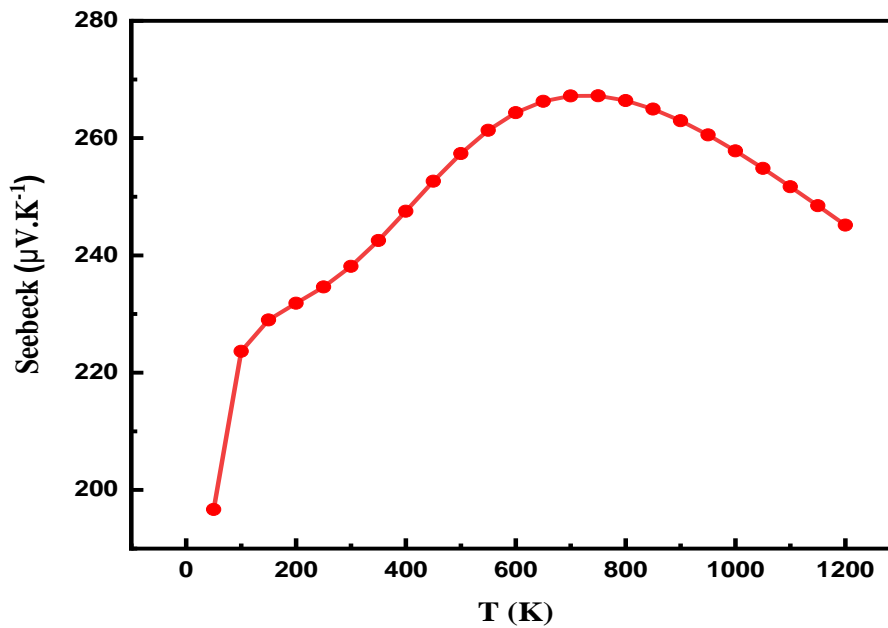


Figure III. 7 : Evolution de coefficient de Seebeck en fonction de la température pour RhNbSn.

III.5.3. Conductivité thermique totale

La conductivité thermique électronique (k) d'un matériau correspond à la mesure de sa capacité à transférer de l'énergie sous forme de chaleur. Elle peut être exprimée comme suit :

$k = k_e + k_l$, où k_e et k_l sont respectivement les vibrations électriques et les vibrations du réseau de la conductivité thermique totale k . Les matériaux semi-conducteurs transfèrent la chaleur principalement par le biais de leurs vibrations de réseau [35,36].

La figure III.7 montre la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour nos composés dans la gamme de température de 50 à 1200 K. La conductivité thermique électronique à basse température 50-150 K est presque constante. Ensuite, elle augmente de façon exponentielle à partir de 250 K, nous remarquons une augmentation rapide pour le RhNbSn. Elle atteint sa valeur maximale à 1200 K de $0,33 \times 10^{16} \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$.

La loi de Wiedemann-Franz, selon laquelle la contribution thermique électronique est directement proportionnelle à la conductivité électrique, est confirmée par les courbes de conductivité

électrique et thermique qui ont le même profil [36]. Les valeurs de conductivité thermique électronique pour le RhNbSn DH à 300 K est de $0.00873 \times 10^{16} \text{ W} \cdot (\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$.

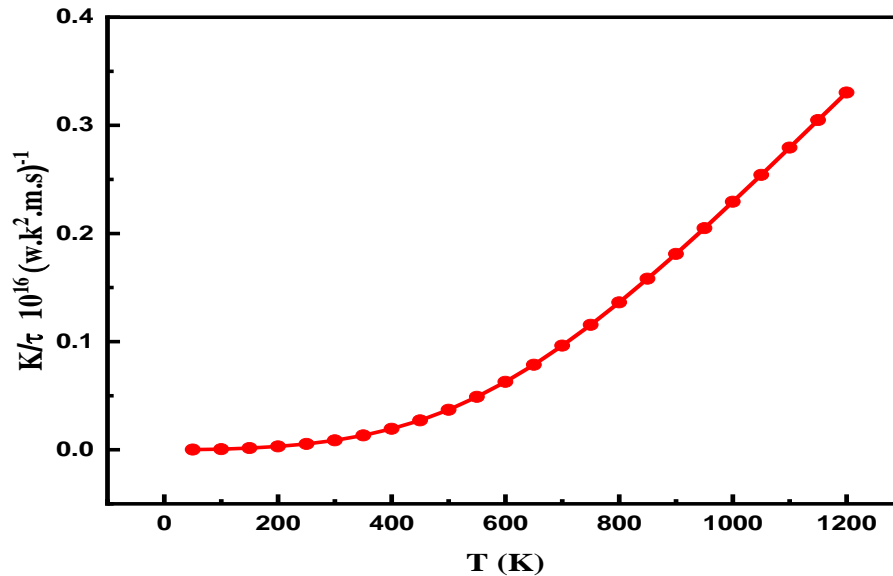


Figure III. 8 : Evolution de la conductivité thermique totale (k) en fonction de la température pour RhNbSn.

III.5.4. Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite ZT est un paramètre important utilisé pour estimer les performances thermoélectriques d'un matériau et l'efficacité de la production d'énergie thermoélectrique. Il est donné comme suit $ZT = (S^2(\sigma/\tau)T/k)$. La figure III.8 montre la courbe de l'évolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température. Le composé RhNbSn passe par une augmentation rapide de ZT à des températures comprises entre 50 et 200 K. Ensuite, il subit une légère diminution aux températures de 200 à 400 K. Puis, il augmente de façon linéaire, jusqu'à ce qu'il atteigne sa valeur maximale (0.81) à 1200 K. Nous remarquons que ce DH présente un facteur de mérite ZT élevé pour toutes les températures, précisément dans les hautes températures où il atteint son ZT maximal.

Le ZT trouvé pour RhNbSn est proche de ceux trouvés pour d'autres semi-conducteurs demi-Heusler tels que TiPdSn (0,75), TiIrSb (0,88) et TaCoSn (0,95). La performance du ZT à température ambiante est de 0,73 pour. Les valeurs ZT du RhNbSn DH le rendent très utile pour

les applications thermoélectriques à basse et haute température. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'a été rapportée pour notre composé afin de confirmer nos résultats.

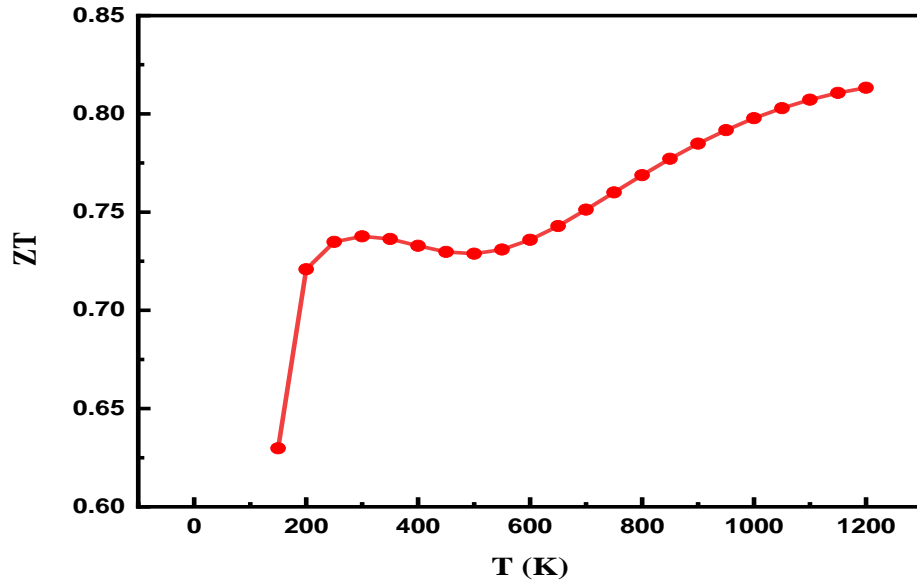


Figure III. 9 : Evolution de facteur de mérite ZT en fonction de la température pour RhNbSn.

Conclusion générale

En résumé, nous avons réalisé une étude ab-initio, dans le cadre de la méthode FP-LAPW pour étudier les propriétés structurales, électroniques, élastiques, et thermoélectriques du composé demi Heusler RhNbSn avec 18 électrons de valence. Les calculs d'énergie totale montrent que l'état non magnétique (NM) est la configuration la plus favorable pour ce matériau. Les résultats des propriétés structurales montrent que ce composé est stable thermodynamiquement et peut être synthétisé expérimentalement en raison de ses énergies de formation négatives.

La structure électronique et la densité d'états (DOS) autour du niveau de Fermi confirment que le matériau étudié est un semi-conducteur obéissant à la règle de Slater-Pauling. Les propriétés élastiques calculées indiquent que l'alliage demi Heusler RhNbSn est mécaniquement stable et présente un caractère ductile et rigide.

Les propriétés thermoélectriques confirment que l'alliage demi Heusler RhNbSn est un semi-conducteur de type p en raison de son coefficient Seebeck positif. Ce composé présente des valeurs ZT proches de l'unité pour les basses et hautes températures, en particulier pour les hautes températures où il atteint son ZT maximum à 1200 K avec un ZT de (0,81). Les propriétés thermoélectriques de cet alliage peuvent être améliorées par un dopage approprié et atteindre des valeurs de ZT plus élevées. Enfin, nous pensons que la stabilité mécanique et thermodynamique de ce composé, ainsi que ses caractéristiques thermoélectriques, le classent comme bon un candidat pour les applications thermoélectriques.

References bibliographiques

- [1] L. Hewawasam, A. Jayasena, M. M. M. Afnan, C. Ranasinghe, et M. A. Wijewardane, « Waste heat recovery from thermo-electric generators (TEGs) », *Energy Rep.*, vol. 6, p. 474-479, févr. 2020, doi: 10.1016/j.egy.2019.11.105.
- [2] Y. Choi, A. Negash, et T. Y. Kim, « Waste heat recovery of diesel engine using porous medium-assisted thermoelectric generator equipped with customized thermoelectric modules », *Energy Convers. Manag.*, vol. 197, p. 111902, oct. 2019, doi: 10.1016/j.enconman.2019.111902.
- [3] D. Luo, Z. Sun, et R. Wang, « Performance investigation of a thermoelectric generator system applied in automobile exhaust waste heat recovery », *Energy*, vol. 238, p. 121816, janv. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2021.121816.
- [4] K. Elphick *et al.*, « Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 22, n° 1, p. 235-271, doi: 10.1080/14686996.2020.1812364.
- [5] J.-W. G. Bos, « 2.3 - Recent developments in half-Heusler thermoelectric materials », in *Thermoelectric Energy Conversion*, R. Funahashi, Éd., in Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. , Woodhead Publishing, 2021, p. 125-142. doi: 10.1016/B978-0-12-818535-3.00014-1.
- [6] R. Djelti, B. Anissa, et B. Benaouda, « TB-mBJ calculations of optical and thermoelectric properties of half-Heusler FeCrAs alloy », *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, sept. 2020, doi: 10.1007/s11082-020-02527-x.
- [7] K. Xia, C. Hu, C. Fu, X. Zhao, et T. Zhu, « Half-Heusler thermoelectric materials », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 118, p. 140503, avr. 2021, doi: 10.1063/5.0043552.
- [8] F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, B. Bestani, et S. Bentata, « Investigation of high figure of merit in semiconductor XHfGe (X = Ni and Pd) half-Heusler alloys: Ab-initio study », *Comput. Condens. Matter*, vol. 21, p. e00407, déc. 2019, doi: 10.1016/j.cocom.2019.e00407.
- [9] H. Xiao *et al.*, « Superconductivity in the half-Heusler compound TbPdBi », *Phys. Rev. B*, vol. 97, juin 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.224511.
- [10] S. Gupta, « Chapter 329 - Exotic rare earth-based materials for emerging spintronic technology », in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 63, J.-C. G. Bünzli et S. M. Kauzlarich, Éd., in Including Actinides, vol. 63. , Elsevier, 2023, p. 99-140. doi: 10.1016/bs.hpcr.2023.04.001.
- [11] R. J. Quinn et J.-W. G. Bos, « Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation », *Mater. Adv.*, vol. 2, n° 19, p. 6246-6266, oct. 2021, doi: 10.1039/D1MA00707F.

- [12] T. M. Tritt et M. A. Subramanian, « Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View », *MRS Bull.*, vol. 31, n° 3, p. 188-198, mars 2006, doi: 10.1557/mrs2006.44.
- [13] C. A. Hogarth, « Applications of Thermo-Electricity », *Phys. Bull.*, vol. 11, n° 5, p. 148, mai 1960, doi: 10.1088/0031-9112/11/5/010.
- [14] H. Hohl *et al.*, « A New Class of Materials with Promising Thermoelectric Properties: MNiSn (M = Ti, Zr, Hf) », *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 478, n° 1, p. 109-114, déc. 1997, doi: 10.1557/PROC-478-109.
- [15] P. Hohenberg et W. Kohn, « Inhomogeneous Electron Gas », *Phys. Rev.*, vol. 136, n° 3B, p. B864-B871, nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [16] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [17] J. P. Perdew, « Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward », *Phys. B Condens. Matter*, vol. 172, n° 1, p. 1-6, juin 1991, doi: 10.1016/0921-4526(91)90409-8.
- [18] F. Tran et P. Blaha, « Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, n° 22, p. 226401, juin 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [19] G. K. H. Madsen et D. J. Singh, « BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, n° 1, p. 67-71, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.007.
- [20] F. D. Murnaghan, « The Compressibility of Media under Extreme Pressures », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, n° 9, p. 244-247, sept. 1944, doi: 10.1073/pnas.30.9.244.
- [21] M. Born, K. Huang, M. Born, et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. in Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford, New York: Oxford University Press, 1998.
- [22] H. Seo, D.-G. Song, et K.-Y. Jhang, « Measurement of Elastic Constants by Simultaneously Sensing Longitudinal and Shear Waves as an Overlapped Signal », *J. Korean Soc. Nondestruct. Test.*, vol. 36, p. 138-148, avr. 2016, doi: 10.7779/JKSNT.2016.36.2.138.
- [23] S.-C. Wu, G. H. Fecher, S. Shahab Naghavi, et C. Felser, « Elastic properties and stability of Heusler compounds: Cubic Co₂YZ compounds with L2₁ structure », *J. Appl. Phys.*, vol. 125, n° 8, p. 082523, déc. 2018, doi: 10.1063/1.5054398.
- [24] G. K. H. Madsen et D. J. Singh, « BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities », *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, n° 1, p. 67-71, juill. 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.007.

- [25] I. Galanakis, « Theory of Heusler and Full-Heusler Compounds », vol. 222, p. 3-36, nov. 2016, doi: 10.1007/978-3-319-21449-8_1.
- [26] B. Cantor, “The Fermi level,” *The Equations of Materials*, pp. 267–300, 2020. doi: 10.1093/oso/9780198851875.003.0013.
- [27] C. L. Julian, « Theory of Heat Conduction in Rare-Gas Crystals », *Phys. Rev.*, vol. 137, n° 1A, p. A128-A137, janv. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.137.A128.
- [28] G. S. Nolas, J. Poon, et M. Kanatzidis, « Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials », *MRS Bull.*, vol. 31, n° 3, p. 199-205, mars 2006, doi: 10.1557/mrs2006.45.
- [29] T. Fang, S. ZHENG, H. Chen, H. Cheng, L. Wang, et P. Zhang, « Electronic structure and thermoelectric properties of p-type half-Heusler compound NbFeSb: A first-principles study », *RSC Adv*, vol. 6, janv. 2016, doi: 10.1039/C5RA23091H.
- [30] M. Matougui *et al.*, « Rattling Heusler semiconductors’ thermoelectric properties: First-principles prediction », *Chin. J. Phys.*, vol. 57, p. 195-210, févr. 2019, doi: 10.1016/j.cjph.2018.11.015.
- [31] Z. A. A. R. Almaghbash *et al.*, « Thermoelectric and Piezoelectric Properties in Half-Heusler Compounds TaXSn (X = Co, Rh and Ir) Based on Ab Initio Calculations », *Int. J. Thermophys.*, vol. 42, janv. 2021, doi: 10.1007/s10765-020-02755-z.
- [32] M. J. Winiarski et K. Bilińska, « High thermoelectric power factors of p-type half-Heusler alloys YNiSb, LuNiSb, YPdSb, and LuPdSb », *Intermetallics*, vol. 108, p. 55-60, mai 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.02.009.
- [33] Vikram, J. Kangsabanik, Enamullah, et A. Alam, « Bismuth based half-Heusler alloys with giant thermoelectric figures of merit », *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n° 13, p. 6131-6139, mars 2017, doi: 10.1039/C7TA00920H.
- [34] K. Kaur et R. Kumar, « Ti based half Heusler compounds: A new on the screen with robustic thermoelectric performance », *J. Alloys Compd.*, vol. 727, p. 1171-1177, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.216.
- [35] O. Rabina, Y.-M. Lin, et M. Dresselhaus, « Anomalously high thermoelectric figure of merit in Bi_{1-x}Sb_x nanowires by carrier pocket alignment », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 81-83, juill. 2001, doi: 10.1063/1.1379365.
- [36] W. O. Wang, J. K. Ding, Y. Schattner, E. W. Huang, B. Moritz, et T. P. Devereaux, « The Wiedemann-Franz law in doped Mott insulators without quasiparticles », *Science*, vol. 382, n° 6674, p. 1070-1073, déc. 2023, doi: 10.1126/science.ad

