



République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés



N° D'ORDRE : D.....GP/2026

THESE

Présentée Par

M^{lle}. Mechehoud Khedidja

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

***Etude des propriétés physico-chimiques des composés à base
d'éléments de transition***

Date de soutenance 01 /10 /2026

Devant le jury :

Président	BOUADJEMI Bouabdellah	Pr	Université de Mostaganem
Examineurs	BENTATA Rachida	Pr	Université de Mascara
	DRIOUCH Aouatef	Pr	Université de Mostaganem
	LABDELLI Abbes	MCA	Université de Mostaganem
Directeur de thèse	Mana Mohamed	Pr	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse	Ghezzar Mouffok Redouane	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Résumé

Dans le cadre de la recherche de solutions innovantes pour la conversion d'énergie et le développement de dispositifs optoélectroniques performants, ce travail de thèse explore les potentialités de nouveaux matériaux avancés.

En s'appuyant sur des calculs de premiers principes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) via le code WIEN2k, nous avons étudié les propriétés fondamentales d'alliages Heusler et de doubles pérovskites. Une attention particulière a d'abord été portée aux alliages half-Heusler BaZnZ ($Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) et aux composés Heusler cubiques Ba_2YO ($\text{Y} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). En utilisant les approximations du gradient généralisé (GGA) et le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ), l'analyse montre que ces matériaux sont des semi-conducteurs non magnétiques dont les bandes interdites comprises entre 0,62 et 2,02 eV, sont idéalement adaptées à l'exploitation du spectre solaire. L'étude de leurs propriétés de transport via le code BoltzTraP révèle des performances thermoélectriques remarquables, marquées par une conductivité thermique ultra-basse et un facteur de mérite ZT s'approchant de l'unité pour le type n.

Par la suite, nous avons étendu notre étude aux doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$. Les résultats obtenus par les approximations GGA+U, GGA+U+SOC et TB-mBJ mettent en évidence un caractère demi-métallique ferromagnétique, avec un moment magnétique de 4 μB . Outre leurs propriétés magnétiques, ces composés présentent une forte absorption optique, ce qui les positionne comme des candidats de choix pour des applications photoniques et photovoltaïques au-delà des technologies conventionnelles.

Ces travaux ouvrent la voie à l'utilisation de ces matériaux pour élaborer des systèmes innovants au profit des énergies renouvelables.

Mots clés: DFT, WIEN2k, Alliages Heusler, Double pérovskites, Énergie renouvelable, demi-métallique, ferromagnétique, semi-conducteurs.

Abstract

In the search for innovative solutions for energy conversion and the development of high-performance optoelectronic devices, this doctoral thesis explores the potential of new advanced materials.

Based on first-principles calculations within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the WIEN2k code, we characterized the fundamental properties of Heusler alloys and double perovskites. Particular attention was first given to BaZnZ ($Z = \text{O, S, Se}$) half-Heusler alloys and cubic Ba_2YO ($Y = \text{Ni, Pd, Pt}$) Heusler compounds. Using Generalized Gradient Approximations (GGA) and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential, the analysis shows that these materials are non-magnetic semiconductors with band gaps ranging from 0.62 to 2.02 eV ideally tuned for the solar spectrum. The study of their transport properties via the BoltzTraP code reveals remarkable thermoelectric performance, characterized by ultra-low thermal conductivity and a figure of merit (ZT) approaching unity for n-type carriers.

Subsequently, we extended our study to the $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ and $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ double perovskites. The results obtained through GGA+U, GGA+U+SOC and TB-mBJ approximations highlight a ferromagnetic half-metallic character, with a magnetic moment of 4 μB . Beyond their magnetic properties, these compounds exhibit strong optical absorption, positioning them as prime candidates for photonic and photovoltaic applications beyond conventional technologies.

This work paves the way for the use of these materials in the development of innovative systems for renewable energy.

Key words: DFT, WIEN2k, Heusler alloys, Double perovskites, Renewable energy, Half-metallic, Ferromagnetic, Semiconductors.

ملخص

في إطار البحث عن حلول مبتكرة لتحويل الطاقة وتطوير أجهزة بصرية-إلكترونية عالية الأداء، تستكشف أطروحة الدكتوراه هذه الإمكانيات التي توفرها مواد متقدمة جديدة. وباعتماد على حسابات المبادئ الأولية المستندة إلى نظرية الوظائف الكثافة DFT عبر كود WIEN2k، قمنا بتوصيف الخصائص الأساسية لسبائك Heusler والبيروفسكيت المزدوجة.

لقد تم إيلاء اهتمام خاص في البداية لسبائك نصف $Ba_2YO(Y: N, \text{ Full Heusler})$ ومركبات $BaZnZ(Z: O, S, Se)$ و Pd, Pt باستخدام تقريبات GGA و TB-mBJ، أظهر التحليل أن هذه المواد عبارة عن أشباه موصلات غير مغناطيسية، ذات فجوات طاقة تتراوح بين 0.62 و 2.02 إلكترون فولت تتناسب بشكل مثالي مع الطيف الشمسي. كما كشفت دراسة خصائص النقل عبر كود BoltzTraP عن أداء كهروحراري متميز، يتميز بناقلية حرارية منخفضة جداً و ZT يقترب من الواحد بالنسبة للنوع (n).

بعد ذلك، قمنا بتوسيع دراستنا لتشمل البيروفسكيت المزدوجة Ba_2NiPdO_6 و Ba_2NiPtO_6 . وأبرزت النتائج التي تم الحصول عليها بواسطة تقريبات GGA+U, GGA+U+SOC و TB-mBJ طابعاً نصف معدني فرومغناطيسي، مع عزم مغناطيسي قدره 4 μB . وإلى جانب خصائصها المغناطيسية، تُظهر هذه المركبات امتصاصاً ضوئياً قوياً، مما يجعلها مرشحة بامتياز للتطبيقات الفوتونية والكهروضوئية التي تتجاوز التقنيات التقليدية.

الكلمات المفتاحية: DFT, WIEN2k, Heusler, البيروفسكيت المزدوجة، الطاقة المتجددة، نصف معدنية، فرومغناطيسية، أشباه الموصلات.

Remerciements

Je remercie avant tout Allah le Tout-Puissant pour le courage et la patience dont il m'a dotée tout au long de ce projet.

*Mes sincères remerciements vont au Pr. **BOUADJEMI Bouabdellah** à l'université de Mostaganem de l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury de thèse. Tous mes sincères et chaleureux remerciements s'adressent également au Pr. **BENTATA Rachida**, Pr. **DRIOUCH Aouatef** et Dr. **LABDELLI Abbes** qui ont accepté de participer à ce jury pour l'examen de cette thèse. C'est un honneur de soumettre mon travail de recherche à votre expertise et à votre regard critique. Je vous remercie sincèrement pour l'attention que vous portez à ce manuscrit et pour votre contribution essentielle à l'aboutissement de mon doctorat. Je tiens à remercier chaleureusement Pr. **BENTATA Samir**, son soutien moral constant a été d'une valeur incalculable pour la réussite de ce projet.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, le Professeur **MANA Mohamed**, pour son accompagnement bienveillant, sa rigueur scientifique et la confiance qu'il n'a cessé de m'accorder durant ces années. Je souhaite aussi témoigner ma reconnaissance au Professeur **GHEZZAR Mouffok Redouane**, qui a co-encadré ce travail, pour son soutien indéfectible et ses conseils fructueux.*

*J'adresse également toute ma gratitude aux personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce projet, en particulier Dr. **KHELIFI Mohammed Nadir**, ainsi qu'à mes collègues et aux membres du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) pour leur précieuse aide, notamment **MECHEHOUD Nouredine**, **MESSAOUDI Abdelkarim**, Dr. **AISSANI Ali** et Dr. **BENAHMEDI Lakhdar**.*

Enfin, je ne saurais clore ces remerciements sans exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents et à ma famille. Merci pour votre soutien indéfectible, vos conseils et vos encouragements qui m'ont portée tout au long de ces années d'études.

Khedidja MECHEHOUD

DÉDICACES

À ma très chère mère, quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

À mon très cher père, tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail soit le reflet de ma profonde gratitude et de mon affection.

À mes très chers frères, Adel et Abd El-Djalil, ainsi qu'à mes petites sœurs, Hala et Insaf.

*À mon professeur de lycée, Monsieur Zin Eddine BENTATA, en hommage à votre dévouement.
Merci d'avoir été l'étincelle de ma vocation.*

À mes très chères amies

À tous ceux que j'aime et tous ceux qui m'aiment, puisse Dieu vous accorder santé, bonheur, courage et surtout réussite.

Khedidja MECHEHOUD

Abréviation

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité

APW : Ondes Planes Augmentées

LAPW : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

FP-LAPW : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total

LDA : Approximation de la Densité Locale

LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

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

GGA+U : *approximation GGA avec correction de Hubbard*

GGA+U+SOC : *approximation GGA avec correction de Hubbard et couplage spin-orbite*

TB-mBJ : Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha

SCF : Champ Auto-Cohérente

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS : Kohn-Sham

MRAM : Mémoire magnétique à accès aléatoire.

RMT : Rayon de sphère Muffin-Tin

NM : Non Magnétique

FM : Ferro Magnétique

DOS : Densité d'état

TDOS : Densité d'état total

PDOS : Densité des états partielles

EF : Niveau de Fermi

VBM : Maximum de la bande de valence.

CBM : Minimum de la bande de conduction .

DM : Demi-métallique.

P : Polarisation en spin.

TE : Thermoélectriques

Listes des figures

Figure I.1 : Structure cristalline de l'alliage Full Heusler X_2YZ (a) et de Half Heusler (b).....	7
Figure I.2: Cellules unitaires conventionnelles des alliages de demi-Heusler dans la structure C1b pour les trois arrangements atomiques distincts.....	9
Figure I.3: Cellules unitaires conventionnelles des alliages Heusler quaternaires dans la structure LiMgPdSn pour les trois arrangements atomiques distincts.	10
Figure I.4: Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets (a) structure de type L21 et (b) structure de type XA.....	11
Figure I.5: Structure désordonnée de type B2 (CsCl) dans les alliages Heusler complets.	12
Figure I.6 : Structure désordonnée B32a (NaTi) des alliages Heusler complets.	13
Figure I.7 : Structure des alliages Heusler complets: le désordre de type DO3.	13
Figure I.8 : Structure de l'alliage Heusler inverse ($CuHg_2Ti$).	14
Figure I.9 : Structure des alliages Heusler complets présentant un désordre de type A2 (tungstène).	14
Figure I.10 : Pérovskite Titanate de Calcium ($CaTiO_3$).	17
Figure I.11 : Structure cristalline d'une pérovskite cubique idéale de formule ABO_3 , illustrée selon deux perspectives distinctes : (a) site A en position d'origine (0,0,0) ; (b) site B en position d'origine (0,0,0) ; (c) coordination à 12 du site A.....	19
Figure I.12 : Structure d'un composé de type double pérovskite.	19
Figure I.13 : Déformations liées au déplacement du cation B dans l'octaèdre.....	20
Figure I.14 : Deux vues de la pérovskite double $A_2BB'O_6$: (a) le réseau d'octaèdres alternés $BO_6/B'O_6$ et les cations A^{2+} interstitiels, et (b) la structure cubique (A,O) avec les cations B et B' occupant les sites centraux octaédriques	24

Figure II.1 : Cycle auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	45
Figure II.2 : Distribution de la maille élémentaire dans la sphère.	50
Figure II.3 : Fenêtres avec un état semi-cœur.....	54
Figure II.4 : Organigramme du code WIEN2k.	59
Figure III.1 Structures cristallines C1b demi-Heusler des composés BaZnZ (Z = O, Se, S) dans les phases α , β et γ	64
Figure III.2 : Optimisation du volume pour les composés demi-Heusler (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe dans les trois phases α , β et γ	65
Figure III.3 : Structure de bandes calculée pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe en utilisant l'approximation GGA-PBE.....	708
Figure III.4 : Structure de bandes calculée pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe en utilisant l'approximation TB-mBJ.....	70
Figure III.5 : Densité d'état partielle pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et, (c) BaZnSe en approximation mBJ.	71
Figure III.6 : (a) Parties réelle, (b) imaginaire de la fonction diélectrique pour BaZnZ (Z = O, S, Se).	74
Figure III.7 : Coefficient d'absorption des composés BaZnZ (Z = O, S, Se).	76
Figure III.8 : Réflectivité des composés BaZnZ (Z = O, S, Se).....	77
Figure III.9 : Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z = O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.	78
Figure III.10 : Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z=O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.	80
Figure III.11 : Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z=O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.	80

Figure III.12 : Figure de mérite en fonction du potentiel chimique pour $BaZnZ$ ($Z=O, S, Se$) à 300, 600 et 900 K.	84
---	----

Figure IV.1: (a) structures cristallines et optimisation du volume pour les composés full Heusler (b) Ba_2NiO , (c) Ba_2PdO , (d) Ba_2PtO	93
---	----

Figure IV.2 : Structures de bande de l'alliage Ba_2NiO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.....	96
--	----

Figure IV.3 : Structures de bande de l'alliage Ba_2PdO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.....	96
--	----

Figure IV.4 : Structures de bande de l'alliage Ba_2PtO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.....	97
--	----

Figure IV.5 : Densité d'états calculée pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO avec GGA-mBJ.	99
---	----

Figure IV.6 : (a) Parties réelle, et (b) imaginaire de la fonction diélectrique, (c) coefficient d'absorption et (d) réflectivité pour Ba_2NiO , Ba_2PdO et Ba_2PtO	101
---	-----

Figure IV.7 : Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900 K.	105
---	-----

Figure IV.8 : Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900 K.	106
--	-----

Figure IV.9 : Conductivités thermiques des composés Ba_2YO ($Y=Ni, Pd, Pt$) en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 900 K.	108
--	-----

Figure IV.10 : Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900K.	110
--	-----

Figure V.1 : (a) Structures cristallines et optimisation du volume pour les composés doubles pérovskites (a) Ba_2NiPdO_6 et (b) Ba_2NiPtO_6	114
---	-----

Figure V.2 : Optimisation du volume pour les composés doubles pérovskites (a) $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et (b) $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$.	115
Figure V.3 : Structures de bandes calculées pour le $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ (a-d) en utilisant les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.	117
Figure V.4 : Structures de bandes calculées pour $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ (e-h) en utilisant les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.	118
Figure V.5 : Densités d'états totales et partielles pour le spin up ($\uparrow$) et le spin down ($\downarrow$) de $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ (a-d) avec les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ. Error! Bookmark not defined.	
Figure V.6 : Densités d'états totales et partielles pour le spin up ($\uparrow$) et le spin down ($\downarrow$) de $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ (e-h) avec les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.	121
Figure V.7 : (a) Parties réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique pour $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$.	125
Figure V.8 : Coefficient d'absorption pour $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$	126
Figure V.9 : Réflectivité Pour $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$	127
Figure V.10 : Indice de réfraction pour $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$	128

Listes des tableaux

Tableau I.1: Différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure C1b de demi-Heusler.	9
Tableau I.2 : Différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure LiMgPdSn.....	10
Tableau I.3 : Différentes structures des alliages full-Heuslers.	11
Tableau III.1 : Paramètres de maille (a), module de compressibilité (B_0), volume (V_0), dérivée par rapport à la pression (B'), énergie d'état fondamental $E_{\min}$ et énergie de formation E_f (en Ryd) pour les composés demi-Heusler BaZnZ ($Z = O, S, Se$).	66
Tableau III.2 : Gaps d'énergie de bande calculés (eV) pour les composés BaZnZ ($Z = O, S, S$) en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE et TB-mBJ.....	68
Tableau IV.1: Paramètres de maille a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B' , l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) et l'énergie totale E_{tot} (en Ry) des composés Ba_2YO ($Y : Ni, Pd$ et Pt) dans les structures de type $L2_1$ et XA	94
Tableau IV.2 : Valeurs des énergies de bande interdite des alliages Ba_2YO ($Y = Ni, Pd$ et Pt) en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.	98
Tableau V.1: Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B), dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B'), volume (V_0), énergies de l'état fondamental (E_0) et énergie de cohésion (E_{coh}) calculés pour les doubles pérovskites Ba_2NiYO_6	116
Tableau V.2 : Moments magnétiques (μ_B) et largeurs de bandes interdites ($E_g \sim eV$) pour les alliages Ba_2NiYO_6	123

Table de matière

Résumé.....	i
Abstract.....	ii
ملخص.....	iii
Remerciements	iv
Dédicaces	v
Abréviation.....	vi
Listes des figures	vii
Listes des tableaux.....	x

Introduction générale.....1

Chapitre I : Aperçu bibliographique

I.I Alliages Heusler.....	6
I.1.1 Introduction.....	6
I.1.2 Historique.....	6
I.1.3 Structure cristallographique	7
I.1.4 Alliages demi-Heusler.....	8
I.1.5 Alliages Heusler quaternaires.....	9
I.1.6 Alliages Heusler complet.....	10
I.1.7 Comportement de Slater-Pauling.....	15
I.1.8 Applications	16

I.2 Doubles perovskites	17
I.2.1 Introduction	17
I.2.2 Présentation des pérovskites.....	17
I.2.3 Structure cristalline des Pérovskites	18
I.2.4 Conditions de stabilité de la structure des pérovskites.....	21
I.2.5 Doubles pérovskites $A_2BB'X_6$	23
I.2.6 Ordre et désordre dans les composés à structure double pérovskite $A_2BB'O_6$	25
I.2.7 Propriétés fonctionnelles et applications technologiques des doubles perovskites.....	25
I.3 Conclusion	26

Chapitre II : Méthodes de calcul

II.1 Introduction	30
II.2 Équation de Schrödinger d'un solide cristallin	30
II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer	32
II.2.2 Approximation de Hartree (électrons libres).....	33
II.2.3 Approximation de Hartree-Fock.....	33
II.3 Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)	34
II.3.1 Introduction.....	34
II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	35
II.3.3 Approche de Kohn-Sham.....	36
II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation	38
II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	38
II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	40
II.4.3 Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ)	41

II.4.4 Correction de Hubbard (DFT+U).....	42
II.4.5 Couplage spin-orbite (SOC).....	44
II.4.6 Self-consistance dans le calcul de la DFT.....	44
II.5 Methode des Ondes Planes Augmentees et Linearisees	46
II.5.1 Introduction.....	46
II.5.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	47
II.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	50
II.5.4 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	50
II.6 Code WIEN2K	52
II.7 Conclusion.....	56

Chapitre III : Propriétés des composés Half Heusler BaZnZ (Z=O, S, Se) et effet de l'élément Z

III.1 Introduction.....	62
III.2 Méthodes et paramètres de calcul.....	62
III.3 Propriétés structurales	63
III.4 Propriétés électroniques	67
III.5 Propriétés optiques	72
III.5.1 Parties réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique	72
III.5.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	74
III.5.3 Réflectivité $R(\omega)$	75
III.6 Propriétés thermoélectriques	76
III.6.1 Coefficient de Seebeck	76
III.6.2 Conductivité électrique.....	78

III.6.3 Conductivité thermique	79
III.6.4 Figure de mérite	81
III.7 Conclusion	83

Chapitre IV : Effet de substitution de Y sur les propriétés de Full Heusler Ba_2YO (Y=Ni, Pd, Pt)

IV.1 Introduction	90
IV.2 Paramètres et méthodes de calcul	90
IV.3 Propriétés structurales	91
IV.4 Propriétés électroniques	94
IV.5 Propriétés optiques	99
IV.5.1 Partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire, $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique.....	99
IV.5.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	101
IV.5.3 Reflectivité $R(\omega)$	101
IV.6 Propriétés thermoelectriques	101
IV.6.1 Coefficient de Seebeck.....	103
IV.6.2 Conductivité électrique	104
IV.6.3 Conductivité thermique	105
IV.6.4 Figure de mérite ZT	107
IV.7 Conclusion.....	108

Chapitre V : Impact des substitutions Pd/Pt sur les propriétés des double perovskite Ba_2NiYO_6

V.1 Introduction.....	112
------------------------------	------------

V.2 Méthodes et paramètres de calcul.....	112
V.3 Propriétés structurales.....	113
V.4 propriétés électroniques	116
V.5 Propriétés magnétiques	122
V.6 Propriétés optiques.....	124
V.6.1 Parties réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique	124
V.6.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$	126
V.6.3 Réflectivité $R(\omega)$	127
V.6.4 Indice de réfraction $n(\omega)$	128
V.7 Conclusion	129
Conclusion générale	134
Production scientifique.....	137

Introduction générale

L'évolution technologique contemporaine se situe à la croisée des chemins entre l'innovation industrielle et la préservation de l'environnement. Dans un contexte mondial marqué par l'urgence d'une transition énergétique durable, la chimie des matériaux s'oriente désormais vers la conception de dispositifs plus propres, plus efficaces et moins énergivores [1]. Cette quête de durabilité impose de repenser la découverte de matériaux. C'est ici que la chimie computationnelle, et plus particulièrement la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), joue un rôle prédominant.

En permettant d'explorer à l'échelle atomique les propriétés physico-chimiques de nouveaux composés avant même leur synthèse, la modélisation numérique offre une alternative écologique. Elle réduit l'utilisation de précurseurs chimiques coûteux et minimise l'empreinte environnementale des laboratoires de recherche, tout en accélérant l'identification de solutions innovantes pour la conversion de chaleur fatale en électricité ou le développement de composants électroniques à basse consommation [2,3].

Face à ces défis, les composés à base d'éléments de transition s'imposent comme des candidats de premier plan. Caractérisés par le remplissage partiel de leurs sous-couches électroniques d [4-6]. La compréhension fine de ces propriétés est essentielle pour développer des technologies respectueuses de l'environnement, telles que des matériaux thermoélectriques performants ou des dispositifs de spintronique avancés [7,8].

Plus récemment, la littérature a mis en avant une nouvelle classe de matériaux, les Heusler semi-conducteurs non magnétiques [9,10]. Ces derniers présentent des structures de bandes directes et des propriétés thermoélectriques prometteuses, confirmant que la classification Heusler ne se limite plus aux seuls matériaux magnétiques et demi-métalliques [11]. Cette branche de semi-conducteurs non magnétiques, dont les propriétés peuvent être finement ajustées par substitution chimique, dopage ou nano structuration. Parallèlement, parmi les structures dérivées des oxydes, les doubles pérovskites présentant un caractère demi-métallique (half-metallic) suscitent un intérêt croissant. Ces matériaux se comportent comme des conducteurs métalliques pour une direction de spin tout en manifestant un

comportement semi-conducteur pour l'autre, entraînant ainsi une polarisation de spin totale au niveau de Fermi [12,13].

C'est dans cette optique de recherche fondamentale appliquée aux enjeux de la chimie moderne que s'inscrit la présente thèse. En exploitant la précision de la DFT, nous cherchons à fournir une base de données théorique fiable capable d'orienter les futures synthèses expérimentales vers des matériaux durables. Ces motivations théoriques nous ont conduits à explorer trois familles de matériaux aux potentiels complémentaires : les alliages Half Heusler BaZnZ ($Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), Full Heusler Ba_2YO ($\text{Y} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), ainsi que la famille des doubles pérovskites Ba_2NiYO_6 ($\text{Y} = \text{Pd}, \text{Pt}$).

Pour atteindre cet objectif, ce manuscrit est désormais organisé en cinq chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique des alliages de Heusler ainsi que des composés pérovskites. Nous y présentons leurs différentes familles, leurs caractéristiques structurales et leurs propriétés physiques remarquables, en soulignant leur importance croissante dans les technologies modernes au vu de leur caractère multifonctionnel.
- Le deuxième chapitre expose les méthodes de calcul utilisées dans cette étude, notamment la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les approximations adoptées ainsi que le code de calcul WIEN2k.
- Le troisième chapitre présente des résultats originaux consacrés aux alliages Half-Heusler BaZnZ ($Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$). Nous y analysons leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques, en mettant en évidence l'effet de la substitution de l'atome chalcogène sur les performances du matériau.
- Le quatrième chapitre traite des alliages Full Heusler Ba_2YO ($\text{Y} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Nous y présentons et discutons leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques, en insistant sur leur potentiel pour des applications énergétiques et optoélectroniques.
- Enfin, le cinquième et dernier chapitre est consacré aux oxydes doubles pérovskites Ba_2NiYO_6 ($\text{Y} = \text{Pd}, \text{Pt}$). Nous y examinons leurs propriétés structurales, magnétiques, électroniques et optiques, en mettant en évidence l'effet de la substitution des métaux de transition 4d par les

5d, et en soulignant leur intérêt pour des applications en magnéto-électronique et en conversion d'énergie.

Ce manuscrit s'achève par une synthèse des points précédemment développés, élargissant la réflexion vers de nouvelles perspectives de recherche.

Références bibliothèques

- [1] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials*, 7 (2008) 105-114. <https://doi.org/10.1038/nmat.2090>
- [2] A. Jain et al., Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Materials*, 1 (2013) 011002. <https://doi.org/10.1063/1.4812323>
- [3] L. E. Bell, Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science*, 321 (2008) 1457-1461. <https://doi.org/10.1126/science.1158899>
- [4] M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, Metal-insulator transitions, *Reviews of Modern Physics*, 70 (1998) 1039. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>
- [5] D. I. Khomskii, *Transition Metal Compounds*, Cambridge University Press 325 (2014). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139096782>
- [6] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press 622 (2010). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000>
- [7] T. M. Tritt, *Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties, and Applications*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (2002). <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01822-2>
- [8] S. A. Wolf et al., Spintronics: A spin-based electronics vision for the future, *Science*, 294 (2001) 1488-1495. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>
- [9] K. Özdoğan et al., Non-magnetic Heusler semiconductors: A first-principles study, *Journal of Applied Physics*, 113 (2013) 193903. <https://doi.org/10.1063/1.4804959>
- [10] R. Gautier et al., Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds, *Nature Chemistry*, 7 (2015) 308-316. <https://doi.org/10.1038/nchem.2207>
- [11] S. Sharma, S. K. Pandey, Investigation of the electronic and thermoelectric properties of Fe₂ScX (X = P, As and Sb) full Heusler alloys by using first principles calculations, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 47 (2014) 445303. <http://iopscience.iop.org/0022-3727/47/44/445303>

- [12] K. I. Kobayashi et al., Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure, *Nature*, 395 (1998) 677-680. <https://doi.org/10.1038/27167>
- [13] I. Žutić, J. Fabian, S. Das Sarma, Spintronics: Fundamentals and applications, *Reviews of Modern Physics*, 76 (2004) 323. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.76.323>

Chapitre I

Aperçu Bibliographique

I.I Alliages Heusler

I.1.1 Introduction

Depuis plusieurs décennies, la recherche en science des matériaux s'oriente vers la découverte et la conception de nouveaux composés présentant des propriétés électroniques, magnétiques et structurales originales. Parmi ces familles de matériaux, les alliages Heusler occupent une place importante en raison de la richesse de leurs comportements physiques et de la diversité de leurs applications potentielles. Ces composés, caractérisés par une structure cristallographique bien définie et une grande flexibilité chimique, offrent en effet la possibilité de moduler leurs propriétés en fonction de la composition et de l'organisation atomique.

Au fil des années, les Heuslers ont attiré l'attention de nombreux chercheurs, aussi bien pour leurs particularités fondamentales que pour leurs perspectives technologiques. Ils se distinguent par la coexistence possible de différents régimes électroniques (métalliques, semi-conducteurs ou semi-métalliques) et par la variété des phénomènes magnétiques qu'ils peuvent exhiber.

Ce chapitre sera consacré à la présentation générale des composés de type Heusler. Nous commencerons par retracer brièvement leur découverte, avant de décrire leurs structures cristallographiques et leurs propriétés essentielles. Enfin, nous aborderons leurs applications potentielles dans le contexte actuel de la recherche en matériaux fonctionnels.

I.1.2 Historique

La découverte des alliages de Heusler remonte à 1903, lorsque l'ingénieur allemand Friedrich Heusler a mis en évidence un phénomène étonnant : l'alliage Cu_2MnAl présentait un comportement ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs (Cu, Mn, Al) ne soit intrinsèquement magnétique [1,2]. Cette observation surprenante attira rapidement l'attention de la communauté scientifique, ouvrant la voie à l'exploration d'une nouvelle classe de matériaux métalliques.

Quelques décennies plus tard, en 1934, une étude de Bradley et Rogers utilisant la diffraction des rayons X révéla que la phase ferromagnétique stable à température ambiante adoptait une structure cubique ordonnée de type L_{21} [3]. Dans cette configuration, les atomes de cuivre occupent les sommets du cube, tandis que le manganèse et l'aluminium se répartissent de manière régulière à l'intérieur de la maille, conférant au système ses propriétés magnétiques. En 1963, il fut établi que le

moment magnétique provenait essentiellement des atomes de manganèse, soulignant l'importance cruciale de l'arrangement atomique dans les propriétés physiques de ces alliages [4].

À partir des années 1980, les travaux théoriques de de Groot et ses collaborateurs [5] prédisent l'existence de la demi-métallicité dans certains composés de type Heusler (notamment NiMnSb), caractérisée par une polarisation en spin de 100 % au niveau de Fermi. Bien que ces propriétés aient suscité un grand intérêt pour la spintronique, la famille des Heuslers ne se limite pas aux composés magnétiques. En effet, au fil des recherches, il est apparu que ces alliages présentent une extraordinaire diversité de comportements électroniques : métaux, ferromagnétiques, antiferromagnétiques, isolants, et même semi-conducteurs.

Cette grande variété découle de la flexibilité chimique et structurale de la phase Heusler, qui peut accueillir une large gamme d'éléments chimiques. Certains alliages de Heusler se sont révélés particulièrement prometteurs comme semi-conducteurs pour l'optoélectronique, les capteurs, la conversion d'énergie et d'autres domaines technologiques.

I.1.3 Structure cristallographique

Les alliages de Heusler se divisent généralement en deux grandes familles : les demi-Heusler et les Heusler complets. Les premiers adoptent la formule générale XYZ et présentent une structure dérivée de trois réseaux cubiques à faces centrées (cfc), tandis que les seconds obéissent à la formule X_2YZ , correspondant à quatre sous-réseaux cfc interpénétrés [6-7] (Figure I.1). Dans ces composés, X et Y sont en règle générale des métaux de transition, et Z appartient aux éléments des groupes III à V du tableau périodique. Toutefois, certaines variantes structurales existent : l'atome Y peut, dans certains cas, être remplacé par un élément des terres rares ou par un métal alcalino-terreux [8].

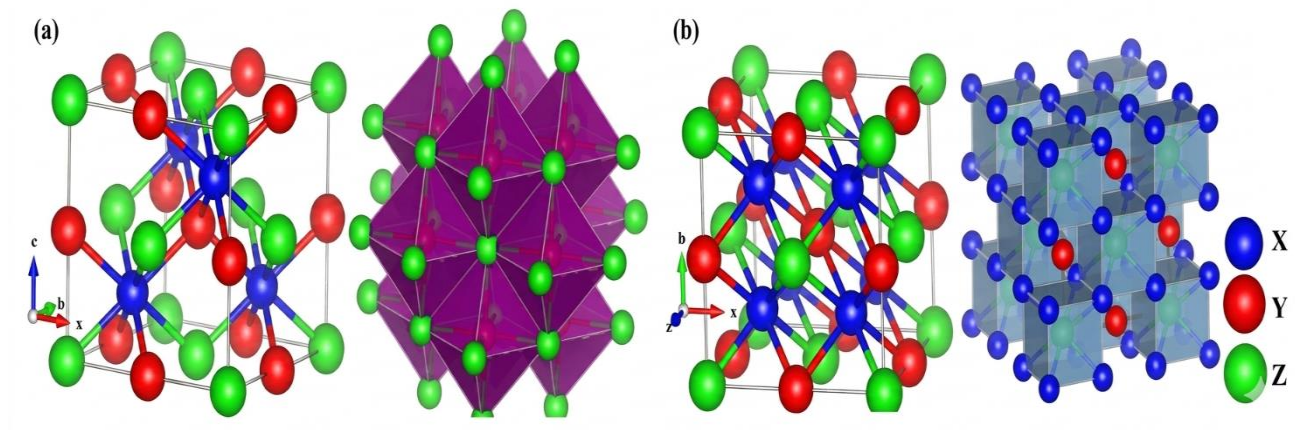


Figure I. 1: Structure cristalline de l'alliage Full Heusler X_2YZ (a) et de Half Heusler XYZ (b)

De manière typique, les composés de formule X_2YZ cristallisent dans la structure cubique ordonnée $L2_1$. Par ailleurs, lorsqu'un des atomes X est substitué par un autre métal de transition, on obtient une extension quaternaire de la famille, notée $XX'YZ$, qui se cristallise dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216). Cette flexibilité chimique et structurale illustre la richesse de la famille des Heuslers et explique la diversité remarquable de leurs propriétés électroniques et magnétiques.

I.1.4 Alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler (ou Half-Heusler) se distinguent par leur formule chimique générale XYZ avec une stœchiométrie 1:1:1. L'électronégativité constitue un critère de classement pertinent : l'élément le plus électropositif occupe la première position de la formule, et l'élément le plus électronégatif se place en dernier. Ainsi, on rencontre des exemples variés tels que $LiAlSi$, $ZrNiSn$ ou $LuAuSn$ [9-10].

Sur le plan cristallographique, les alliages demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique de type $C1b$ appartenant au groupe spatial $F-43m$ (n°216). Cette structure peut être décrite comme l'interpénétration de trois réseaux cubiques à faces centrées (cfc), chacun est occupé par les atomes X, Y et Z. Les sites atomiques correspondent aux positions de Wyckoff 4a $(0,0,0)$, 4b $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et 4c $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$. Ils peuvent avoir 3 arrangements atomiques non équivalents comme indiqué dans la figure (I.2).

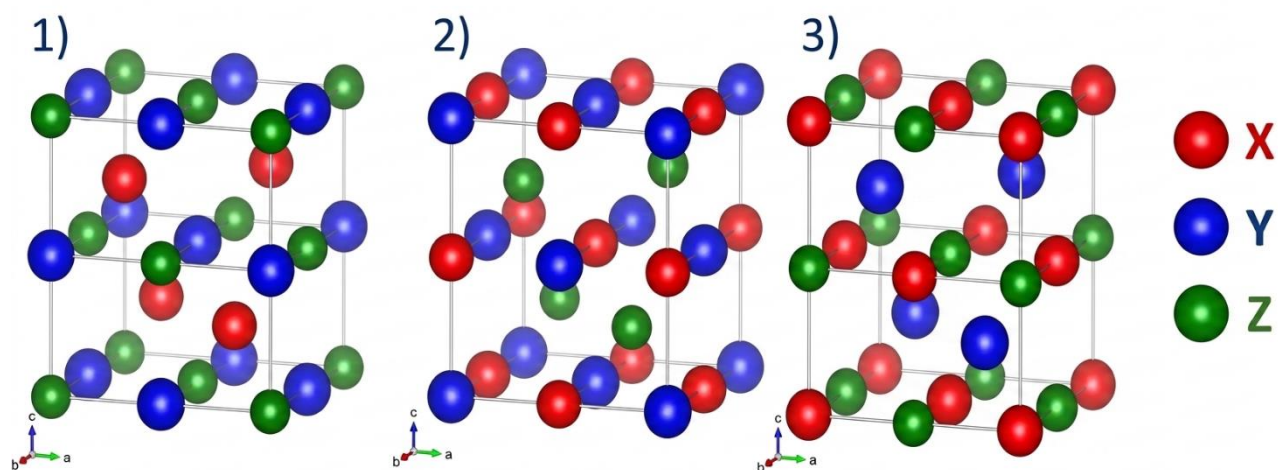


Figure I.2: Cellules unitaires conventionnelles des alliages de demi-Heusler dans la structure $C1b$ pour les trois arrangements atomiques distincts.

Les caractéristiques structurales et les spécificités de chaque configuration sont détaillées de manière exhaustive dans le Tableau I.1.

Tableau I.1: Différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure $C1b$ de demi-Heusler.

TYPES	4a (0,0,0)	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)
1	Y	Z	X
2	X	Y	Z
3	Z	X	Y

I.1.5 Alliages Heusler quaternaires

Les alliages Heusler quaternaires se distinguent par leur formule chimique générale $(XX')YZ$ avec une stœchiométrie 1:1:1:1, où la valence de X' est inférieure à celle de X , tandis que l'élément Y possède une valence plus faible que celles de X et X' . L'élément Z , quant à lui, appartient généralement aux éléments du groupe principal. Ces composés se cristallisent dans une structure de type LiMgPdSn [11]. (également appelé LiMgPdSb), correspondant au groupe spatial $F-43m$ (n° 216).

La maille est de type cubique à faces centrées (CFC) primitive, avec une base de quatre atomes occupant les positions de Wyckoff 4a, 4b, 4c et 4d : les deux éléments X et X' se répartissent respectivement sur 4a et 4d, Y occupe la position 4b, et Z la position 4c. Cette organisation atomique donne lieu à une maille cubique élargie, pouvant présenter jusqu'à trois arrangements atomiques non équivalents [12], comme illustré dans la Figure I.3 et récapitulé dans le Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques portant sur les alliages quaternaires de Heusler a été prouvée par des études théoriques et expérimentales [13]

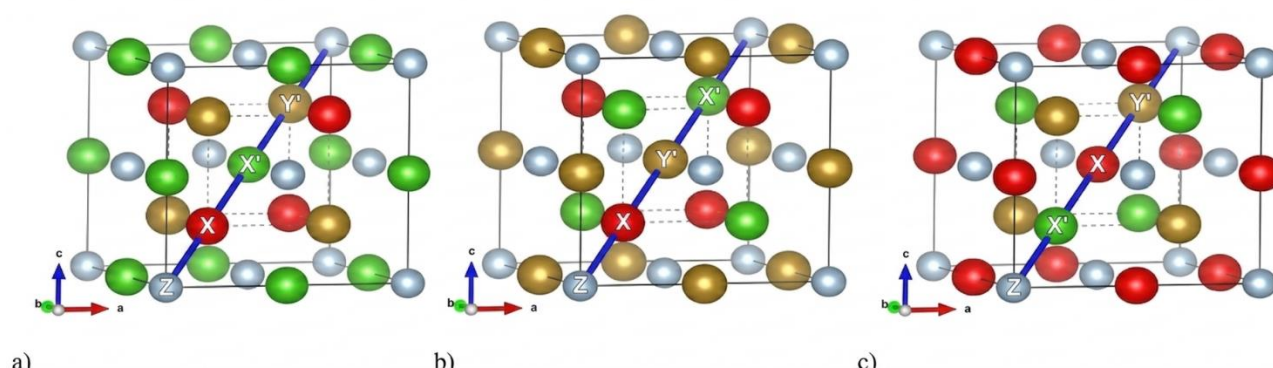


Figure I.3 : Cellules unitaires conventionnelles des alliages Heusler quaternaires dans la structure LiMgPdSn pour les trois arrangements atomiques distincts.

Tableau I.2 : Différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure LiMgPdSn .

Types	4a (0,0,0)	4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$)	4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)	4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$)
1	Y	X	X'	Z
2	Y	X'	X	Z
3	Z	Z	X'	Z

I.1.6 Alliages Full Heusler

Les alliages Heusler complets constituent une famille de composés intermétalliques ternaires caractérisés par la formule stœchiométrique X_2YZ , où X et Y sont généralement des métaux de transition, tandis que Z appartient aux éléments des groupes III, IV ou V du tableau périodique. Le

premier membre de cette famille, Cu_2MnAl , fut mis en évidence par Friedrich Heusler [14]. Depuis cette découverte, un grand nombre de composés Heusler ont été identifiés, présentant une grande diversité de propriétés physiques et ouvrant ainsi la voie à de multiples applications scientifiques et technologiques.

Les alliages Heusler complets peuvent être classés en deux catégories distinctes, en fonction de leur structure cristalline ainsi que de la manière dont les atomes sont ordonnés à l'intérieur de la maille.

- Structure cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) avec groupe spatial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (N225), [15]. Si le nombre atomique de X est supérieur à Y ($Z(\text{X}) > Z(\text{Y})$), 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. 4 (a)).
- La structure cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) avec le groupe spatial $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ (n° 216) [16]. Si $Z(\text{Y}) > Z(\text{X})$, 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. 4 (b)).

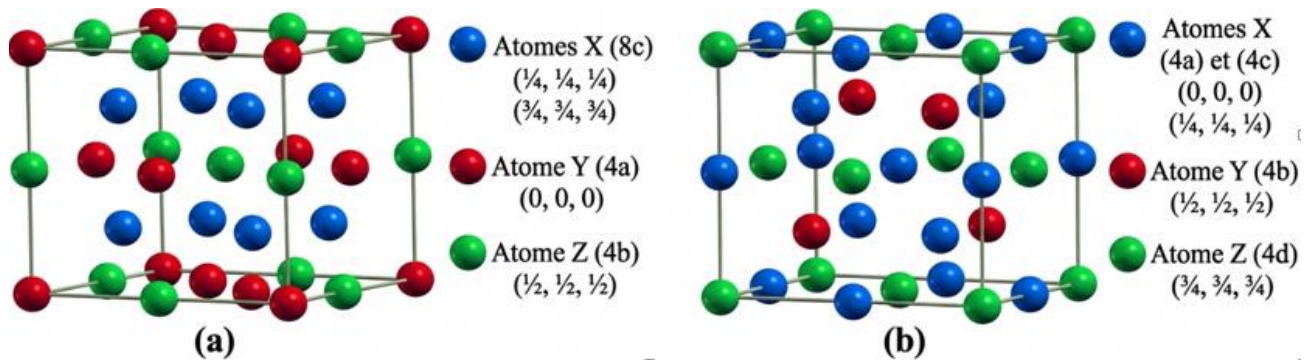


Figure I.4 : Représentation de diverses structures d'alliages Heusler Complètes (a) structure de type L2_1 et (b) structure de type XA.

Différents types de structures désordonnées ont été identifiés pour les alliages Heusler complets, parmi lesquels les phases L2_1 , Y, A2, DO3 et B2, comme présentés dans le tableau I.3 [17,18].

Tableau I.3 : Différentes structures des alliages Heusler Complet.

Occupation du site	Formule générale	Structure type ICSD	SB	Pearson	Groupe spatial
$X, X'=Y, Z$	XX'_2Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	$F43m(n^{\circ} 216)$
$X=X'=Y, Z$	X_3Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	$Fm\bar{3}m(n^{\circ} 225)$
$X=X', Y, Z$	X_2YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	$Fm\bar{3}m(n^{\circ} 225)$
$X=X', Y=Z$	X_2Y_2	CsCl	B2	cP2	$Pm\bar{3}m(n^{\circ} 221)$
$X=Y, X'=Z$	$X_2X'_2$	NaTl	B32a	cF16	$Fd\bar{3}m(n^{\circ} 227)$
$X=X'=Y=Z$	X_4	W	A2	cI2	$Im\bar{3}m(n^{\circ} 229)$

✚ Structure B2 de type (CsCl)

Le type B2 constitue une autre structure fréquemment rencontrée chez les alliages full-Heusler. Il correspond à une organisation de type CsCl, décrite par le groupe d'espace $Pm\bar{3}m$ (n° 221). Comme l'illustre la Figure I.5 [19], cette structure se caractérise par une occupation aléatoire des sites attribués aux atomes Y et Z, ce qui entraîne la transformation de la phase parfaitement ordonnée L2₁ en une phase partiellement désordonnée, dite phase B2.

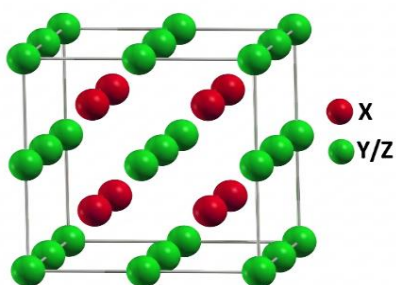


Figure I.5 : Structure désordonnée de type B2 (CsCl) dans les alliages Heusler complets.

✚ Structure B32a (NaTi)

Ce type de désordre, également désigné sous le nom de désordre NaTl (figure 1.6) [20], appartient au groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (n° 227). Dans cette configuration, les atomes X occupent les positions 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z se répartissent de manière aléatoire sur les sites 8b (1/2, 1/2, 1/2).

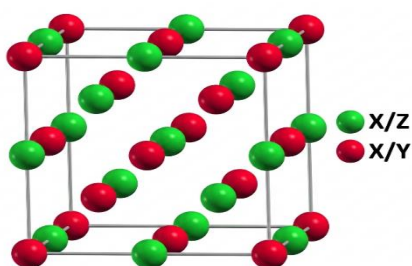


Figure I.6 : Structure désordonnée B32a (NaTi) des alliages Heusler complets.

✚ Structure type DO3 (BiF3)

Dans ce type de structure, la répartition aléatoire des atomes qu'il s'agisse de X et Y ou de X et Z engendre un désordre de type DO3 [8]. Cette phase, illustrée dans la figure (I.7) [20], cristallise dans le groupe d'espace Fm-3m (n°225).

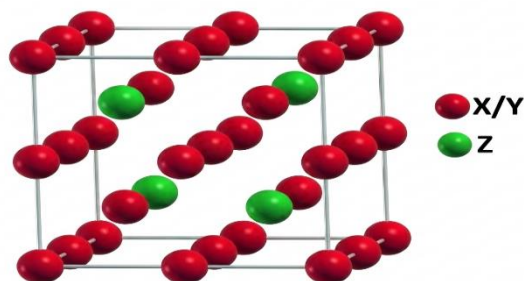


Figure I.7 : Structure des alliages Heusler complets : le désordre de type DO3.

✚ Structure X (CuHg₂Ti)

Outre les structures déjà mentionnées, il existe également une configuration particulière appelée structure Heusler inverse, qui appartient au groupe d'espace F-43m (n° 216). Les composés adoptant cette structure conservent la formule générale X_2YZ , mais se distinguent par un arrangement atomique spécifique. En règle générale, l'atome Y possède un numéro atomique plus élevé que celui de l'atome X situé dans la même période du tableau périodique, bien que des combinaisons entre métaux de transition issus de périodes différentes soient également possibles [21]. Dans cette configuration, l'élément X, généralement plus électropositif que Y, s'associe à l'élément Z pour former une coordination octaédrique de type rock salt, tandis que les atomes X et Y occupent des sites tétraédriques caractérisés par une symétrie d'ordre 4.

Cette disposition cristalline est connue sous le nom de structure XA (ou X^3), dont le prototype est Hg_2TiCu [22]. Dans la littérature, de nombreuses études théoriques basées sur les calculs de premiers principes ont été consacrées à l'analyse des propriétés électroniques et structurales des alliages Heusler inversés [22–23], mettant en évidence leur richesse et leur potentiel dans divers domaines d'applications fonctionnelles

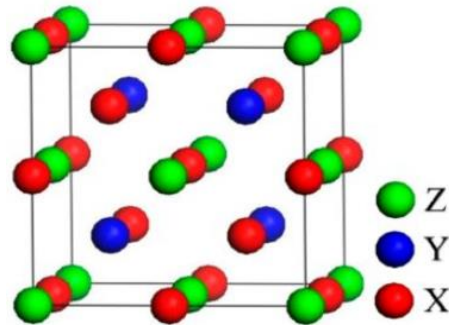


Figure I.8 : Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg_2Ti).

✚ Structure de type A2 (W)

La phase A2 correspond à une structure de type tungstène (W), appartenant au groupe d'espace $\text{Im-}3\text{m}$ (n° 229). Elle se caractérise par une répartition totalement aléatoire des atomes X, Y et Z sur l'ensemble des sites cristallographiques. Lorsque ces trois éléments se distribuent de manière désordonnée dans la maille, la structure adopte ainsi l'état A2, représentant une phase entièrement désordonnée. Cette configuration est illustrée dans la Figure I.9 [20].

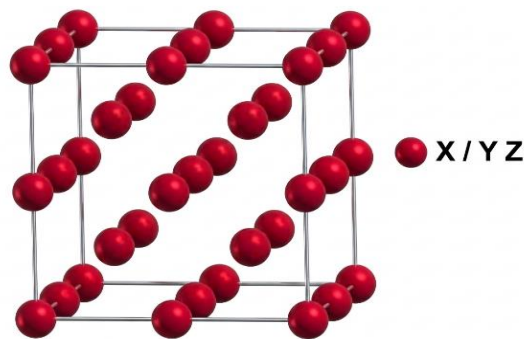


Figure I.9 : Structure des alliages Heusler complets présentant un désordre de type A2 (tungstène).

I.1.7 Comportement de Slater-Pauling

L'origine du magnétisme dans les alliages Heusler a longtemps été étudiée à travers le modèle proposé par Slater et Pauling [24,25], qui relie le moment magnétique au nombre d'électrons de valence (N_v) [26]. Selon cette approche, le moment magnétique moyen d'un atome peut être estimé à partir de la relation :

$$m \approx N_v - 6 \quad (\text{I. 1})$$

ce qui signifie que le moment magnétique par atome correspond simplement au nombre moyen d'électrons de valence diminué de six. Cette règle traduit le fait que, dans les semi-métaux ferromagnétiques, la présence d'un gap dans la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi impose que le nombre d'électrons minoritaires occupés soit un entier. Ainsi, la règle de Slater-Pauling est exactement vérifiée pour $m = N_v - 6$ [27–28]. Toutefois, lorsque la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas entière, cette loi peut conduire à des valeurs non entières, ce qui rend souvent plus pertinent l'usage du nombre d'électrons de valence par formule unitaire.

L'évolution du moment magnétique en fonction de N_v , représentée par la courbe dite Slater-Pauling, met en évidence deux régimes : une première zone, pour $N_v \leq 8$, correspondant à des systèmes à faible concentration d'électrons de valence et caractérisés par un magnétisme localisé, et une seconde zone, pour $N_v \geq 8$, associée à des concentrations élevées et à un magnétisme itinérant (structures de type CFC ou HCP).

Dans le cas des alliages Heusler, cette règle se décline en fonction de la composition cristallographique. Pour les composés semi-Heusler (XYZ), qui possèdent trois atomes par maille, la relation devient :

$$M_{XYZ} = N_v - 18 \quad (\text{I. 2})$$

alors que pour les full-Heusler (X_2YZ), qui comportent quatre atomes par maille, la règle s'écrit :

$$M_{X_2YZ} = N_v - 24 \quad (\text{I. 3})$$

I.1.8 Applications

Dans le domaine de la spintronique, les alliages Heusler complets (X_2YZ) occupent une place de choix en raison de leurs performances remarquables. Parmi eux, les composés Co_2MnSi et Co_2FeSi [29] attirent particulièrement l'attention, car ils associent une polarisation de spin très élevée, proche de 100 %, à un faible facteur d'amortissement magnétique. Ces propriétés uniques ouvrent la voie à leur intégration dans divers dispositifs de nouvelle génération, tels que les mémoires MRAM, les vannes de spin et les jonctions tunnel magnétiques [30]. Ce potentiel technologique explique l'intérêt croissant porté à cette famille de matériaux, dont les applications dépassent largement le cadre des recherches fondamentales [31].

Par ailleurs, certains Heusler complets semi-conducteurs, notamment Fe_2VAl et Fe_2TiSn [32], ont montré un grand potentiel dans le domaine thermoélectrique. Ces composés présentent une conductivité thermique relativement faible et une bonne mobilité électronique, ce qui les rend adaptés à la récupération de chaleur résiduelle et à la conversion d'énergie [33].

Les propriétés magnétiques exceptionnelles de ces alliages leur confèrent également une place importante dans l'électronique haute fréquence. Leur faible amortissement magnétique permet en effet leur intégration dans des dispositifs tels que les oscillateurs spintroniques (STO), utilisés dans les technologies micro-ondes et les télécommunications [34].

Parmi les alliages full-Heusler, Fe_2TiSi et Co_2TiSi [35,33] attirent une attention particulière pour leurs propriétés électroniques et optiques. Leurs bandes interdites, bien adaptées aux dispositifs optoélectroniques, ouvrent la voie à des applications dans la conversion d'énergie lumineuse, les photodétecteurs ainsi que les cellules photovoltaïques [36].

Enfin, des avancées récentes ont révélé de nouvelles applications des full-Heusler. Certains présentent une activité catalytique notable, notamment dans la réduction de l'oxygène, ouvrant ainsi des perspectives pour les piles à combustible et le stockage d'énergie [37]. D'autres encore, comme certains composés prédits par calculs *ab initio*, se comportent comme des isolants topologiques, ce qui en fait des candidats prometteurs pour l'électronique quantique et les dispositifs exploitant des états topologiques protégés [38].

I.2 Doubles pérovskites

I.2.1 Introduction

Ces dernières années, les composés à structure pérovskite, qu'ils soient simples ou complexes, suscitent un intérêt grandissant en tant que matériaux prometteurs pour la spintronique. Cet engouement s'explique par leurs propriétés remarquables, en particulier par la demi-métallicité qu'ils peuvent présenter, qu'elle soit de nature ferromagnétique ou ferrimagnétique [39].

Ce chapitre est consacré à la présentation générale des composés de type pérovskite. Il débute par la description de leurs principales caractéristiques structurales ainsi que des conditions de stabilité associées. Par la suite, l'attention est portée sur la structure spécifique des doubles pérovskites et sur les phénomènes d'ordre et de désordre qui peuvent s'y manifester. Enfin, les principales propriétés fonctionnelles de ces matériaux sont mises en évidence.

I.2.2 Présentation des pérovskites

La famille des composés de structure pérovskite occupe une place centrale en chimie du solide en raison de la diversité de leurs propriétés et de leurs nombreuses applications. Le terme « pérovskite » provient du minéral naturel CaTiO_3 , découvert en 1839 par le géologue allemand Gustav Rose dans les montagnes de l'Oural, et nommé en hommage au minéralogiste russe Lev Aleksevich Von Perovski (1792-1856) [40].



Figure I.10 : Pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3).

Par extension, cette appellation est devenue générique et désigne aujourd'hui l'ensemble des cristaux de type ABX_3 adoptant la même structure cristallographique que ce titanate de calcium.

Dans cette structure, le site A est généralement occupé par un alcalin, un alcalino-terreux ou un élément des terres rares, le site B par un métal de transition (3d, 4d ou 5d), et le site X par un anion tel que O^{2-} , S^{2-} ou encore un halogène (F^- , Cl^- , I^-) [41]. L'une des particularités majeures des pérovskites réside dans la flexibilité de leur composition : la substitution des cations A et B permet de générer une grande variété de composés et, par conséquent, une très large gamme de propriétés physico-chimiques [42].

Ainsi, selon la nature chimique et électronique des atomes constitutifs, les pérovskites peuvent présenter une semi-conductivité, une métallicité, une demi-métallicité, une supraconductivité, ou encore des propriétés magnétiques, optiques, diélectriques, catalytiques et ioniques [43]. Cette polyvalence explique l'intérêt croissant qu'elles suscitent depuis plus de quatre décennies, aussi bien pour des recherches fondamentales que pour des applications technologiques dans des domaines aussi variés que la conversion et le stockage d'énergie, l'électronique, l'optoélectronique et la catalyse [44].

I.2.3 Structure cristalline des pérovskites

La pérovskite idéale adopte une structure cubique à faces centrées, de symétrie élevée, caractérisée par un paramètre de maille voisin de 4 Å et relevant du groupe d'espace Pm-3m (n° 221). Elle peut être vue comme une succession de plans compacts de type AX_3 empilés le long de la direction $\langle 111 \rangle$, suivant la séquence typique des réseaux cubiques à faces centrées (ABCABC...). Dans cette configuration, les cations B occupent de façon ordonnée un quart des sites octaédriques disponibles. Un exemple représentatif de ce type structural est fourni par le titanate de baryum ($BaTiO_3$) [45]. Dans cette structure (Figure I.2.a), les cations Ba^{2+} occupent les sommets du cube (site A), les anions O^{2-} sont placés au centre des faces, tandis que le cation Ti^{4+} se situe au cœur de la maille dans une position octaédrique (site B).

Une autre manière de décrire cette organisation (Figure I.11.b) consiste à considérer la maille comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_3 connectés par leurs sommets le long des directions $\langle 100 \rangle$. Le site A, placé dans un environnement cuboctaédrique, possède une coordinence de 12 et se trouve lié aux douze anions d'oxygène les plus proches (Figure I.11.c). Le site B occupe, quant à lui, un environnement octaédrique de coordinence 6, entouré de six anions O^{2-} . Enfin, chaque oxygène présente une coordinence de 6, puisqu'il est voisin de quatre cations A et de deux cations B.

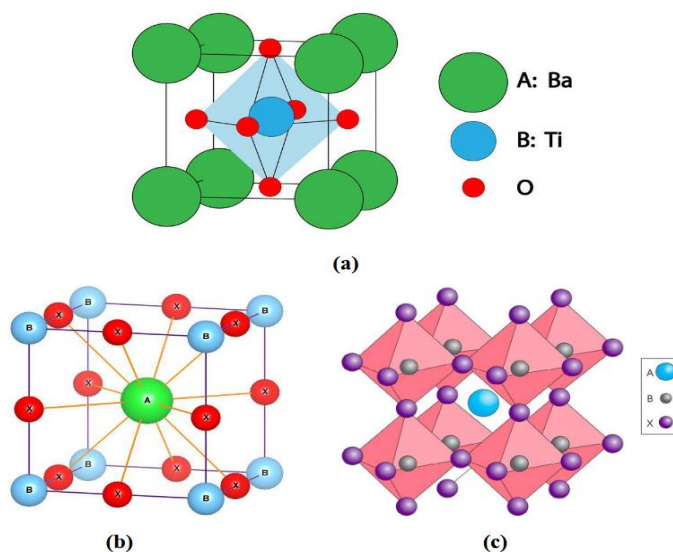


Figure I.11 : Structure cristalline d'une pérovskite cubique idéale de formule ABO_3 , illustrée selon deux perspectives distinctes : (a) site A en position d'origine (0,0,0) ; (b) site B en position d'origine (0,0,0) ; (c) coordination à 12 du site A

On distingue généralement deux grandes catégories de structures pérovskites en fonction de l'occupation des sites cristallographiques A et B.

- Dans le cas des pérovskites simples, chacun de ces sites est occupé par un seul type d'atome, comme c'est le cas pour $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$ ou encore $PbTiO_3$.
- À l'inverse, les pérovskites complexes présentent une distribution atomique mixte sur l'un des deux sites (A ou B), par exemple dans $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, $PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$ ou $Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$ [8].

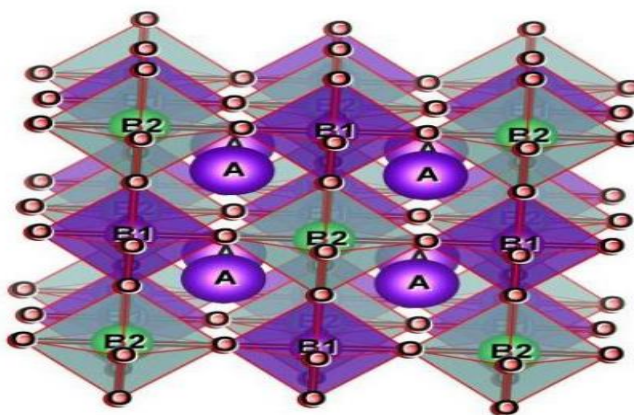


Figure I.12 : Structure d'un composé de type double pérovskite.

Dans leur forme de haute symétrie (cuboctaédrique), les pérovskites sont généralement non polaires. Toutefois, lorsqu'une distorsion de la maille survient, une transition vers des phases de symétrie plus basse peut s'opérer, conférant un caractère polaire au cristal. Ces déformations, souvent minimes, peuvent être de type quadratique, orthorhombique ou rhomboédrique, et résultent principalement d'un léger décalage de l'ion B au sein des octaèdres BO_6 . Ce déplacement se produit suivant certaines directions privilégiées, imposées par les éléments de symétrie propres à chaque système cristallin :

- les trois axes d'ordre 4 (A4) dans la phase tétragonale,
- les six axes d'ordre 2 (A2) dans la phase orthorhombique,
- les quatre axes d'ordre 3 (A3) dans la phase rhomboédrique (Figure I.13).

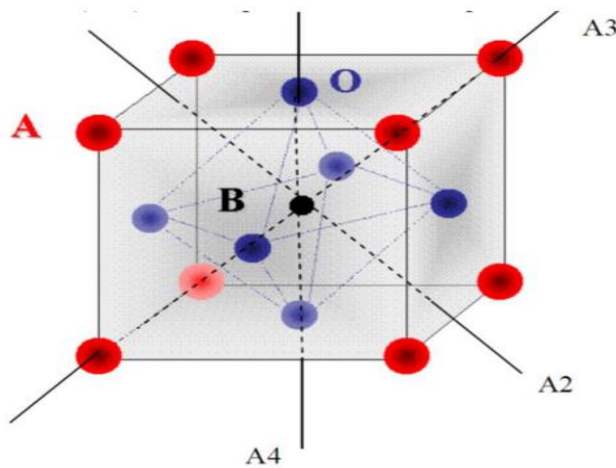


Figure I.13 : Déformations liées au déplacement du cation B dans l'octaèdre.

Ces déplacements des ions B sont dus essentiellement à un problème de liaisons B-O dans l'octaèdre d'oxygène [9].

I.2.4 Conditions de stabilité de la structure des pérovskites

La structure cubique idéale des pérovskites ABX_3 , bien que de haute symétrie, subit souvent des distorsions cristallographiques qui influencent directement leurs propriétés physiques. Ces déformations peuvent se manifester sous plusieurs formes : la modification des octaèdres BO_6 , le déplacement des cations B au sein de ces octaèdres, ou encore l'inclinaison (tilting) des octaèdres

connectés par leurs sommets [46]. Les deux premiers mécanismes sont généralement liés à des instabilités électroniques, telles que la distorsion de Jahn-Teller, où la compression des octaèdres BO_6 induit une perte de symétrie. Quant à l'inclinaison des octaèdres, elle apparaît fréquemment lorsque la taille du cation A est trop faible pour assurer la stabilité de la maille [47]. Ainsi, la stabilité globale de la structure pérovskite dépend de paramètres clés tels que les rayons ioniques relatifs des cations et de l'anion, l'ionicté des liaisons et la différence d'électronégativité entre les éléments impliqués, mais également du facteur de tolérance « t » et de l'ionicté des liaisons cation-anion, qui jouent un rôle décisif dans le maintien ou la rupture de la symétrie cubique idéale.

I.2.4.1 Facteur de tolérance « t »

La stabilité de la structure pérovskite peut être évaluée à l'aide du facteur de tolérance introduit par Goldschmidt [48]. Ce paramètre repose sur une approche géométrique où les ions sont assimilés à des sphères rigides. Dans le cas idéal d'une pérovskite cubique, la distance entre le cation B et l'anion X correspond à la moitié du paramètre de maille ($a/2$), tandis que la distance entre le cation A et l'anion X est égale à $a/\sqrt{2}$. De cette configuration géométrique découle la relation reliant les rayons ioniques des constituants :

$$1 = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} * (r_B + r_X)} \quad (\text{I. 1})$$

Or, cette égalité n'est pas strictement vérifiée pour tous les composés de type ABX_3 . Afin de quantifier l'écart par rapport à la situation idéale, Goldschmidt a défini le facteur de tolérance « t » :

$$t = \frac{(r_A + r_X)}{\sqrt{2} * (r_B + r_X)} \quad (\text{I. 2})$$

Où r_A , r_B et r_X désignent respectivement les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X. Ce facteur permet ainsi d'anticiper la stabilité structurale des pérovskites en fonction des combinaisons chimiques possibles. En pratique, si $t \approx 1$, la structure conserve une symétrie cubique idéale, tandis que des écarts significatifs entraînent des distorsions structurales et, dans certains cas, l'impossibilité de former une phase pérovskite stable. Cela s'applique à la température ambiante et aux rayons ioniques empiriques [49]. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de « t », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de Shanon et Prewitt [50]. La structure pérovskite

est stable pour les matériaux dont le facteur de tolérance, "t", se situe dans l'intervalle $0,75 < t < 1,06$ [51].

La relation (I.2) a un caractère général, étant applicable aux pérovskites simples ou doubles, pour ce dernier cas la relation I.2 devient comme suit :

$$t = \frac{2(r_A + r_X)}{\sqrt{2}(r_B + r_{B'} + 2r_X)} \quad (\text{I.3})$$

Où $r_{B'}$ désigne le rayon ionique de cation B'.

I.2.4.2 Ionicté des liaisons

La stabilité des structures pérovskites de type ABX_3 ne dépend pas uniquement des facteurs géométriques comme le facteur de tolérance, mais également du caractère ionique des liaisons cation-anion, qui joue un rôle essentiel dans leur stabilité thermique. Ce caractère ionique peut être estimé à partir de la différence d'électronégativité entre les cations et l'anion, selon l'échelle de Pauling [52]. Pour les pérovskites simples, l'ionicté moyenne est généralement définie par :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2} \quad (\text{I.4})$$

Où χ_{A-X} et χ_{B-X} représentent les différences d'électronégativité entre l'anion X (souvent O^{2-}) et les cations A et B respectivement. Une valeur plus élevée de $\bar{\chi}$ traduit une liaison à caractère plus ionique, et donc une meilleure stabilité thermique de la structure. Ainsi, les pérovskites à caractère covalent marqué, comme celles à base de plomb ($PbTiO_3$), présentent une stabilité plus faible comparées à des pérovskites davantage ioniques telles que $BaTiO_3$ ou $SrTiO_3$ [53]. Dans le cas des doubles pérovskites $A_2BB'O_6$, cette relation est généralisée en prenant en compte la contribution des deux cations B et B', la relation I.4 peut être reformulée comme suit [54] :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B/B'-O}}{2} \quad (\text{I.5})$$

I.2.4.3 Rapport V_A/V_B

Le rapport V_A/V_B constitue un paramètre essentiel pour évaluer le degré de distorsion d'une structure pérovskite. En pratique, plus cette valeur est faible, plus la distorsion est marquée. Dans une pérovskite idéale, ce rapport est voisin de 5 [55]. À titre d'exemple, le composé SrTiO_3 illustre bien ce cas : sa structure est presque parfaite avec un paramètre de maille $a = 3,905 \text{ \AA}$, un facteur de tolérance $t = 1,009$ et un rapport $V_A/V_B = 4,9998$ [56].

I.2.5 Doubles pérovskites $A_2BB'X_6$

Les oxydes à structure double pérovskite ordonnée ont été introduits pour la première fois par Ward et Longo en 1960 [57]. Ces composés, de formule générale $A_2BB'X_6$, peuvent être considérés comme le résultat de la combinaison de deux structures pérovskites simples, ABX_3 et $AB'X_3$, disposées de manière alternée le long des trois directions cristallographiques principales. Cette organisation périodique conduit à un doublement de la maille unitaire par rapport à la pérovskite classique.

Dans ces matériaux, les cations A et A' (souvent des métaux alcalino-terreux ou des lanthanides) occupent des sites cuboctaédriques de coordinence 12, tandis que les cations B et B', appartenant généralement aux métaux de transition, se placent de façon ordonnée dans les sites octaédriques, chacun étant entouré de six anions X. Les octaèdres BO_6 et $B'O_6$ s'enchaînent en partageant leurs sommets, formant ainsi un réseau tridimensionnel continu (Figure I.14).

Cette structure peut également être décrite comme un réseau cubique de cations A, à faces centrées, au sein duquel les anions O^{2-} occupent les centres des faces et les cations B et B' se répartissent alternativement dans les cavités octaédriques. Cette représentation, mise en avant par Miller et Love [58], illustre clairement l'ordre chimique et structural caractéristique des doubles pérovskites.

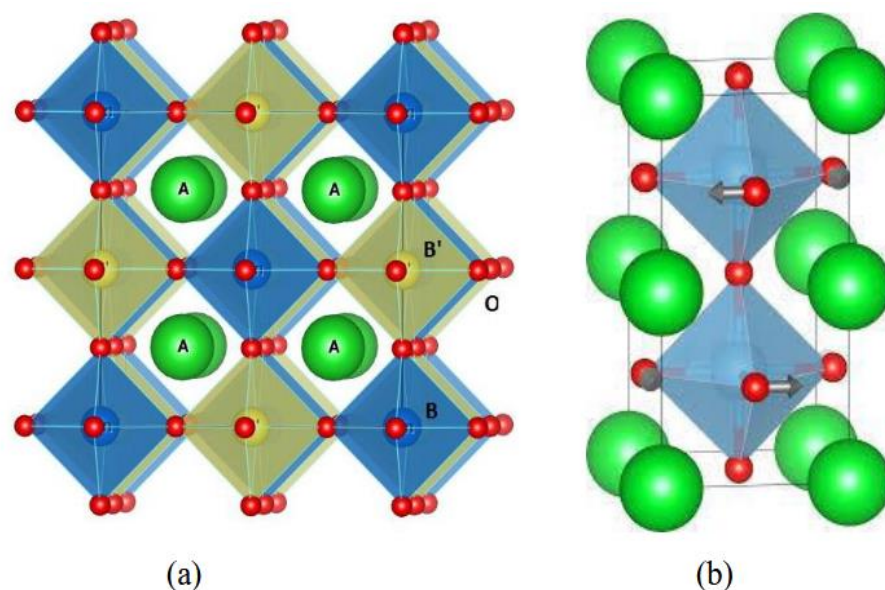


Figure 1.14 : Deux vues de la pérovskite double $A_2BB'O_6$: (a) le réseau d'octaèdres alternés $BO_6/B'O_6$ et les cations A^{2+} interstitiels, et (b) la structure cubique (A,O) avec les cations B et B' occupant les sites centraux octaédriques..

I.2.6 Ordre et désordre dans les composés à structure double pérovskite $A_2BB'O_6$

Les pérovskites doubles de formule $A_2BB'O_6$ se distinguent des pérovskites simples ABO_3 par la possibilité d'un ordre chimique entre les deux cations occupant les sites octaédriques B et B'. Cet ordre résulte principalement des différences de valence et de rayons ioniques entre les cations concernés, qui influencent fortement la formation de structures ordonnées ou désordonnées [59].

L'organisation ou le désordre des cations B et B' revêt une importance particulière, car il modifie profondément les propriétés physiques du matériau. Par exemple, dans le composé Sr_2FeMoO_6 , les propriétés de demi-métallicité et de magnétorésistance dépendent directement du degré d'ordre entre les cations de site B [60].

Ce degré d'ordre peut être quantifié à l'aide d'un paramètre S, défini de manière à mesurer la proportion d'occupation correcte des sites octaédriques par les cations correspondants. Sa valeur varie entre 0 et 1, où $S = 1$ représente un ordre parfait (structure totalement ordonnée) et $S = 0$ un désordre

complet. En pratique, cette valeur dépend fortement des conditions de synthèse, permettant ainsi de contrôler l'arrangement cationique dans certains composés de type $A_2BB'O_6$.

Selon Woodward [61], les pérovskites doubles peuvent être classées en cinq catégories en fonction du niveau d'ordre des cations :

1. Structures désordonnées (avec ou sans ordre à courte portée),
2. Structures faiblement ordonnées,
3. Structures partiellement ordonnées,
4. Structures hautement ordonnées présentant des frontières d'antiphase (APB),
5. Structures hautement ordonnées dépourvues de défauts d'antiphase.

I.2.7 Propriétés fonctionnelles et applications technologiques des doubles pérovskites

Les composés à structure double pérovskite ($A_2BB'O_6$) attirent un intérêt croissant en raison de leur grande diversité de propriétés physiques et chimiques. Leur structure flexible permet de nombreuses substitutions cationiques, ce qui offre la possibilité de concevoir des matériaux multifonctionnels adaptés à différents domaines d'application. Ces composés se distinguent notamment par leurs propriétés magnétiques, électroniques, optiques et catalytiques [62,63].

Plusieurs doubles pérovskites, telles que Sr_2FeMoO_6 et Sr_2CrReO_6 , présentent une demi-métallicité et une polarisation de spin élevée, des caractéristiques essentielles pour les dispositifs de spintronique tels que les filtres de spin, les jonctions tunnel magnétiques et les mémoires MRAM [64]. D'autres, comme Ba_2FeReO_6 et La_2NiMnO_6 , possèdent des propriétés multiferroïques, combinant polarisation électrique et ordre magnétique, ouvrant la voie à des applications dans les capteurs, actionneurs et mémoires multifonctionnelles [65].

Les doubles pérovskites se distinguent aussi par leurs bonnes performances électrocatalytiques et leur stabilité chimique, ce qui les rend adaptées aux piles à combustible à oxyde solide (SOFC) et aux réactions de réduction/oxydation de l'oxygène. De plus, leurs propriétés diélectriques et thermoélectriques permettent leur utilisation dans les convertisseurs d'énergie, capteurs de température, guides d'ondes optiques et condensateurs à haute performance [66].

En résumé, les doubles pérovskites constituent une plateforme prometteuse pour le développement de nouveaux matériaux fonctionnels, combinant stabilité structurale, flexibilité chimique et propriétés électroniques ajustables, ce qui justifie l'intérêt grandissant qu'elles suscitent dans la recherche scientifique et les applications industrielles modernes.

I.3 Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons exploré la famille des alliages de Heusler en mettant en lumière la diversité de leurs formes cristallographiques, de leur découverte à nos jours. Cette étude nous a permis de distinguer précisément les structures half-Heusler, Heusler complets et quaternaires, tout en démontrant comment la disposition spatiale des atomes module leurs propriétés fondamentales. Cette synthèse des fondements structuraux et électroniques confirme le potentiel exceptionnel de ces alliages pour des applications technologiques avancées, préparant ainsi le terrain pour l'analyse numérique rigoureuse que nous développerons dans les chapitres suivants.

Ce chapitre a permis de poser les bases fondamentales nécessaires à la compréhension des matériaux pérovskites, en soulignant le lien étroit entre leur organisation cristalline et leur stabilité thermodynamique. L'étude approfondie des doubles pérovskites et des composés demi-métalliques met en lumière la polyvalence de ces systèmes, capables d'offrir des propriétés électroniques et magnétiques sur mesure. En explorant ainsi l'éventail de leurs applications potentielles, nous avons établi le cadre nécessaire pour justifier le choix de nos matériaux d'étude, dont les performances théoriques seront analysées et discutées dans les chapitres suivants.

Références bibliothèques

- [1] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 5 (1903) 220.
- [2] F. Heusler, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 5 (1903) 219.
- [3] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G.H. Fecher, C. Felser, S.C. Zhang, Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds, Nat. Mater., 9 (2010) 541. <https://doi.org/10.1038/nmat2770>
- [4] K. Endo, T. Ohoyama, R. Kimura, On the Magnetic Moment of Mn in Aluminum Heusler Alloy, Journal of the Physical Society of Japan, 19 (1964) 1494. <https://doi.org/10.1143/jpsj.19.1494>
- [5] R. A. de Groot, F. M. Mueller, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, Phys. Rev. Lett., 50 (1983) 2024-2027. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [6] M. Parsons, J. Grandle, B. Dennis, K. Neumann, K. Ziebeck, J. Magn. Mater., 185 (1995) 140.
- [7] S. Skaftouros, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Search for spin gapless semiconductors: The case of inverse Heusler compounds, Applied Physics Letters, 87 (2013) 024420. <https://doi.org/10.1063/1.4775599>
- [8] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de Abou Bakr Belkaid, Tlemcen (2013).
- [9] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Neutronenbeugungsuntersuchungen an den Phasen LiAlSi und LiAlGe, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1540.
- [10] C. P. Sebastian, S. Rayaprol, R. Pöttgen, spectroscopy and specific heat studies of the stannides $RETSn$ ($RE=Gd-Er$ and $T=Cu, Ag$), Solid State Sci., 140 (2006) 276-280. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.08.039>
- [11] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, New quaternary half metallic material $CoFeMnSi$, J. Appl. Phys., 105 (2009) 07E901. <https://doi.org/10.1063/1.3062812>
- [12] Y. Leo, M.R. Abidian, J. Ahn, et al., Technology Roadmap for Flexible Sensors, Materials, 17 (2023) 1367. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c12606>

- [13] Y.C. Gao, X. Gao, The half-metallicity of LiMgPdSn-type quaternary Heusler alloys FeMnScZ (Z=Al, Ga, In): A first-principle study, *AIP Advances*, 5 (2015) 057157. <https://doi.org/10.1063/1.4921900>
- [14] F. Heusler, Heusler Compounds: Applications in Spintronics, *Verh. d. DPG*, 5 (1903) 219.
- [15] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, K. H. J. Buschow, New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets, *Phys. Rev. Lett.*, 50 (1983) 2024. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>
- [16] M. Puselj, Z. Ban, The Crystal Structure of TiCuHg₂, *Croat. Chem. Acta*, 41 (1969) 79.
- [17] A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, Heusler Alloys/Semiconductor hybrid structures, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, 10 (2006) 93-107. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2006.11.006>
- [18] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, Crystal Structure of New Heusler Compounds, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 635 (2009) 976. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900036>
- [19] S. Benayed, Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2017).
- [20] D. Bentaifour, Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGe_xSn_{1-x}, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2017).
- [21] M. Puselj, Z. Ban, The Crystal Structure of TiCuHg₂, *Croat. Chem. Acta*, 41 (1969) 79.
- [22] K. Özdoğan, I. Galanakis, First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet Cr₂MnSb, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) L34. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.01.006>
- [23] F. Tournus, E. Bonet, Magnetic susceptibility curves of a nanoparticle assembly, I: Theoretical model and analytical expressions for a single magnetic anisotropy energy, *J. Magn. Magn. Mater.*, 323 (2011) 2945. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.11.056>
- [24] I. Galanakis, P. Dederichs, N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, *Phys. Rev. B*, 66 (2002) 174429. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.174429>
- [25] J. Slater, The Ferromagnetism of Nickel, *Phys. Rev.*, 49 (1936) 537-545. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.537>

- [26] L. Pauling, The Nature of the Interatomic Forces in Metals, *Phys. Rev.*, 54 (1938) 899-904.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.54.899>
- [27] J. Kübler, *Theory of itinerant electron magnetism*, Oxford: Clarendon Press (2000).
- [28] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Geometric, electronic, and magnetic structure of Co₂FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 184434.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.184434>
- [29] H. Chandra Kandpal, G. H. Fecher, C. Felser, Correlation in the transition-metal-based Heusler compounds Co₂MnSi and Co₂FeSi, *Phys. Rev. B*, 73 (2006) 094422.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.094422>
- [30] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.*, 39 (2011) 1. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- [31] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani et al., Review on spintronics: Principles and device applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, 509 (2020) 166711.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
- [32] S. Shivprasad, K. Pandey, Effect of density functionals on the vibrational and thermodynamic properties of Fe₂VAl and Fe₂TiSn compounds, *Computational Materials Science*, 155 (2018) 282-288. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.08.051>
- [33] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, J. Kübler, Realization of Spin Gapless Semiconductors: The Heusler Compound Mn₂CoAl, *Phys. Rev. Lett.*, 110 (2013) 100401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.100401>
- [34] S. Tsunegi, T. Taniguchi, K. Nakajima, et al., Physical reservoir computing based on spin torque oscillator with forced synchronization, *J. Appl. Phys.*, 114 (2019) 164101.
<https://doi.org/10.1063/1.5081797>
- [35] G.Y. Gao, L. Hu, K.L. Yao, B. Luo, N. Liu, Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z = Al, Si, Ga, Ge): A first-principles study, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013) 043710.
<https://doi.org/10.1063/1.4789340>
- [36] C. Felser, H. Hirohata, *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, Springer, Cham (2015).

- [37] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, S. C. Zhang, Tunable Multifunctional Topological Insulators in Ternary Heusler Compounds, *Nat. Mater.*, 9 (2010) 541-545. <https://doi.org/10.1038/nmat2770>
- [38] S. Haid et al., *Solid State Commun.*, 322 (2020) 114052.
- [39] E.C.C. Souza, R. Muccillo, Properties and applications of perovskite proton conductors, *Materials Research*, 13 (2010) 385. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300018>
- [40] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1981. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- [41] M. E. Lines, A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford (1977).
- [42] J. H. Lee, K. M. Rabe, Coupled Magnetic-Ferroelectric Metal-Insulator Transition in Epitaxially Strained SrCoO₃ from First Principles, *Phys. Rev. Lett.*, 107 (2011) 067601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.067601>
- [43] A. Fujimori, Electronic structure of metallic oxides: Band-gap closure and valence control, *J. Phys. Chem. Solids*, 53 (1992) 1595. doi:10.1016/0022-3697(92)90149-8
- [44] M. Glazer, Perovskites modern and ancient, *Acta Crystallographica Section B*. 58 (2002) 1075 <https://doi.org/10.1107/S0108768102020220>
- [45] A. Aydi, Elaboration et caractérisation diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule MSnO₃-NaNbO₃ (M=Ba, Ca), Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2005).
- [46] M. Shimazu, M. Tsukioka, A. Nuki, Flux growth of bulky hexagonal BaTiO₃ single crystal, *Mineralogical Journal*, 10 (1980) 143.
- [47] M. Rezaigui, Etude des propriétés structurales électroniques et magnétiques de pérovskites PrXO₃ (X=Cr, Mn, Fe, V), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2012).
- [48] B. Bouadjemi, Modélisation des propriétés structurales et optoélectroniques des super réseaux à profil aléatoire et des perovskites type AMnO₃ (A : Pr, Nd, Ce), Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (2013).

- [49] D. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24 (2000) 89-110.
- [50] S.A. Khan, F. Akram, R.A. Malik, J.C. Kim, R.A. Pasha, S. Lee, M.H. Kim, Piezoelectric performance of Zr-modified lead-free BiFeO₃-BaTiO₃ ceramics, 541 (2019) 54-60.
- [51] R. Song, Y. Zhao, W. Li, Y. Yu, J. Sheng, Z. Li, High temperature stability and mechanical quality factor of donor-acceptor co-doped BaTiO₃ piezoelectrics, *Acta Materialia*, 181 (2019) 200-206. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.09.045>
- [52] M. Habib, M. J. Iqbal, M. H. Lee, D. J. Kim, F. Akram, M. Gul, A. Zeb, I. U. Rehman, M.-H. Kim, T. K. Song, Effects of CuO doping on structure, microstructure and dielectric properties of BaTiO₃-PbTiO₃ solid solution, *Integrated Ferroelectrics, Materials Research Bulletin*, 146 (2022) 111571. <https://doi.org/10.1080/10584587.2019.1591961>
- [53] L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, 51 (1929) 1010-1026. doi:10.1021/ja01379a006
- [54] J. Hutton, R.J. Nelmes, Extinction Corrections for a Highly Perfect Crystal (SrTiO₃), *Acta Cryst. A*, 37 (1981) 916-920. <https://doi.org/10.1107/S0567739481001964>
- [55] L.F. Blaha, Etude Ab-Initio Des Propriétés Structurales, Electroniques, Elastiques Et Thermoélectriques Des Matériaux Magnétiques : Cas Du Composé Sr₂TiCoO₆, Thèse de doctorat, Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès (2021).
- [56] N. W. Thomas, Crystal structure-physical property relationships in perovskites, *Acta Cryst. B*, 54 (1989) 337-344. <https://doi.org/10.1107/S0108768189003721>
- [57] R. Ward, J. Longo, Magnetic Compounds of Hexavalent Rhenium with the Perovskite-type Structure, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2816-2818. doi:10.1021/ja01474a007
- [58] S. C. Miller, W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups and co-representations of Magnetic Space Groups*, Pruett: Boulder Col. (1967).
- [59] N. Benedek, C. Fennie, Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 13339. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1307.8103>
- [60] D. Serrate, J. D. Teresa, M. Ibarra, Double Perovskites with Ferromagnetism Above Room Temperature, *J. Phys. Condens. Matter*, 19 (2006) 023201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/2/023201>

- [61] P. M. Woodward, Structural Distortions, Phase Transitions, and Cation Ordering in the Perovskite and Tungsten Trioxide Structures, Thèse de doctorat, Oregon State University (1996).
- [62] S. Vasala, M. Karppinen, $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review, Prog. Solid State Chem., 43 (2015) 1-36. <https://doi.org/10.1016/J.PROGSOLIDSTCHEM.2014.08.001>
- [63] G. King, P. M. Woodward, Cation ordering in perovskites, J. Mater. Chem., 20 (2010) 5785-5796.
- [64] K. Kobayashi, Room-temperature ferromagnetism in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, Nature, 395 (1998) 677-680. <https://doi.org/10.1038/27126>
- [65] N. S. Rogado et al., Magnetocapacitance and Magnetoresistance Near Room Temperature in a Ferromagnetic Semiconductor: La_2NiMnO_6 , Adv. Mater., 17 (2005) 2225-2228. [doi:10.1002/adma.200500737](https://doi.org/10.1002/adma.200500737)
- [66] Y. Tokura, Critical features of colossal magnetoresistive manganites, Rep. Prog. Phys., 69 (2006) 797-851. [doi:10.1088/0034-4885/69/3/R06](https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/3/R06)

Chapitre II

Méthodes de Calcul

II.1 Introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux ont pour objectif fondamental de comprendre et d'exploiter les propriétés des systèmes composés d'électrons et de noyaux atomiques en interaction. Comme l'a souligné Dirac en 1929, la principale difficulté réside dans le fait que l'application exacte des lois conduit à des équations beaucoup trop compliquées à résoudre. En conséquence, le progrès dans ce domaine repose sur le développement des méthodes d'approximation et d'outils de calcul numériques qui sont à la fois rigoureux et suffisamment précis pour aborder ce problème fondamental de la physique. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est largement reconnue comme la méthode de choix pour de nombreuses applications en raison de son compromis idéal entre la précision et l'efficacité computationnelle.

Ce sont Hartree et Fock qui ont réussi à initier les éléments de base pour introduire la solution de la fonction d'onde de Schrödinger multiparticulaire à partir des fonctions d'onde d'une seule particule [1,2]. Bien que cette théorie soit appliquée avec succès en physique atomique et nucléaire, son coût computationnel élevé en limite l'applicabilité aux grands systèmes. En 1964, Hohenberg et Kohn ont proposé une approche démontrant que la densité électronique peut fournir toutes les connaissances sur les propriétés de l'état fondamental d'un système, ce qui a donné naissance à la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [3]. En 1965, Kohn et Sham ont proposé un formalisme basé sur un ensemble d'équations auto-cohérentes intégrant les effets d'échange et de corrélation [4].

L'avènement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et l'augmentation exponentielle de la puissance de calcul ont rendu ces simulations quantiques largement plus accessibles. Ces méthodes ont démontré une double utilité : d'une part, elles permettent de prédire les propriétés des matériaux existants, fournissant un complément théorique essentiel aux données expérimentales ; d'autre part, elles ouvrent la voie à l'exploration de matériaux hypothétiques et encore non synthétisés, offrant la possibilité de prédire des propriétés novatrices et d'orienter ainsi la recherche expérimentale. Aujourd'hui, grâce au développement de la technologie informatique, des systèmes vastes et complexes sont désormais accessibles. Par exemple, le plus grand système simulé avec la DFT contient plus de 2 millions d'atomes [5].

II.2 Équation de Schrödinger d'un solide cristallin

La détermination des propriétés à l'équilibre d'un corps cristallin, considéré comme un système polyatomique constitué d'électrons et de noyaux atomiques, nécessite une approche quantique. Ce problème de physique fondamentale trouve son fondement dans la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [6] :

$$\hat{H}\psi(r_i, R_\alpha) = E\psi(r_i, R_\alpha) \quad (\text{II. 1})$$

$\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et énergie potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et $\psi(r_i, R_\alpha)$ est la fonction d'onde du système. Elle est donnée par :

$$\psi(r_i, R_\alpha) = \psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II. 2})$$

R_α ($\alpha = 1 \dots N_\alpha$), N_α le nombre d'atomes dans le système et des coordonnées d'électrons.

r_i ($i = 1 \dots N_e$), N_e est le nombre d'électrons.

L'hamiltonien exact du cristal non relativiste issu de la présence de forces électrostatiques d'interaction soit par répulsion ou par attraction selon la charge des particules (noyaux, électrons) est exprimé comme suit [7] :

$$\hat{H} = \hat{V}_{NN} + \hat{T}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{II. 3})$$

Où $\hat{H}$ est l'opérateur hamiltonien du système à plusieurs corps, $\hat{T}_N$ et $\hat{T}_e$ représentent les opérateurs d'énergie cinétique du noyau et des électrons, respectivement. Les opérateurs $\hat{V}_{NN}$ et $\hat{V}_{ee}$ représentent les interactions internucléaires et électron-électron, respectivement. $\hat{V}_{eN}$ représente les interactions coulombiennes électron-noyau. En écrivant explicitement chaque terme de l'hamiltonien d'un système à plusieurs corps, qui est constitué d'un nombre M de noyaux et d'un nombre N d'électrons [8], on obtient :

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{M_i} \frac{\nabla_{R_i}^2}{2} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i}{|R_i - r_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|r_i - r_j|} + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j}{R_i R_j} \quad (\text{II. 4})$$

où :

$e = 1.69 \times 10^{-19} \text{ C}$: charge de l'électron.

$m_e = 9.31 \times 10^{-31}$: masse de l'électron.

M_i : Masse de noyau.

$r_{i,j}$: correspondent aux distances inter-électroniques (entre électrons i et j)

$R_{i,j}$: correspondent aux distances inter-nucléaires (entre noyaux i et j)

Z_i, Z_j : Numéros atomiques des noyaux i et j .

∇ : Opérateur gradient associé à la particule considérée.

Cette équation comporte $3(Z+1)N\alpha$ variables. Or, dans un centimètre cube d'un solide cristallin, on compte de l'ordre de 10^{22} atomes. Il apparaît donc clairement qu'une résolution exacte est irréalisable, car il s'agit d'un problème à N corps [9]. Ce type de problème ne peut être traité qu'en introduisant un certain nombre d'approximations. L'approximation de Born–Oppenheimer [10] également appelée approximation adiabatique, constitue l'approximation de premier ordre la plus couramment utilisée.

II.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Max Born et Robert Oppenheimer ont proposé en 1927 [10] une approximation qui est devenue une pierre angulaire de la physique du solide. Cette approximation postule que les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être découplés.

Étant donné que la masse des noyaux est des milliers de fois supérieure à celle des électrons. Par exemple, le plus léger de tous les noyaux, le proton (^1H), pèse environ 1800 fois plus que l'électron, et pour un noyau typique comme le carbone, le rapport de masse devient plus important et dépasse 20000 [11]. Ces derniers se déplacent si rapidement qu'ils s'ajustent de manière quasi instantanée à

toute configuration nucléaire. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, l'énergie cinétique des noyaux est considérée comme nulle. L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux, dépendant uniquement de leur position fixe, est traitée comme une constante qui peut être intégrée dans la définition de l'origine des énergies.

Cette simplification majeure a pour conséquence de réduire l'hamiltonien total à un hamiltonien électronique. Celui-ci ne décrit plus que le mouvement des électrons pour une configuration nucléaire donnée. Son expression se présente alors comme suit [12] :

$$\hat{H} = \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad (\text{II. 5})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II. 6})$$

Tels que ; E_{tot} = l'énergie totale du système est donnée par :

$$E_{\text{tot}} = E_e + E_{\text{noy}} \quad (\text{II. 7})$$

Malgré cette simplification de l'équation (II.1), sa résolution exacte reste toujours très difficile, voire impossible. Donc il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

II.2.2 Approximation de Hartree (électrons libres)

Hartree suggère en 1928, une approximation où il considère les électrons comme des particules non interactives. Il présume que chaque électron dans un système à plusieurs corps est en interaction avec un champ statique créé par tous les autres électrons [13]. L'approximation de Hartree consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée :

$$\psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) + \psi_2(r_2) + \dots \psi_n(r_n) \quad (\text{II. 8})$$

Il convient de souligner que cette représentation de la fonction d'onde électronique serait précise pour un système d'électrons indépendants (du point de vue statistique).

La limite de la méthode de Hartree est que les fonctions d'onde ne conservent pas l'antisymétrie lors de la permutation des particules, en conséquence, elles ne respectent pas le principe d'exclusion de Pauli. Cela provoque une superposition excessive des électrons. Les méthodes de Hartree–Fock se sont imposées comme une approche permettant de surmonter cette limitation et d'améliorer la description de la fonction d'onde dans les systèmes multiélectroniques.

II.2.3 Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde totale, Ψ , déterminée dans le cadre de l'approximation des électrons indépendants ou de l'approximation de Hartree, n'était pas antisymétrique, ou en d'autres termes, n'obéissait pas au principe d'exclusion de Pauli [14] : L'équation (II.9) devient un déterminant de différents ψ , appelé "déterminant de Slater" [15], à savoir :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \psi_2(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Bien que les méthodes de Hartree-Fock aient démontré leur utilité dans la détermination des propriétés électroniques de divers matériaux, tels que les semi-conducteurs [16,17], les métaux [18] et des composés plus complexes [19], elles sont aujourd'hui relativement marginales dans la physique computationnelle moderne.

Cette situation s'explique par deux inconvénients majeurs : d'une part, leur coût de calcul est souvent prohibitif pour l'étude de systèmes de grande taille. D'autre part, elles ne parviennent pas à décrire de manière exhaustive les effets de corrélation électronique [20], un aspect crucial pour la précision de résultats. C'est pourquoi la méthode de la fonctionnelle de la densité est souvent utilisée car elle permet de mieux prendre en compte les effets de corrélation électronique.

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

II.3.1 Introduction

Vers la fin des années 1927, Thomas et Fermi [21, 22] ont été les pionniers dans l'approche de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [23], qui est désormais un instrument indispensable pour les calculs liés à la structure électronique. Elle est utilisée pour traiter les systèmes de grande envergure constitués d'un grand nombre d'électrons et de noyaux en interaction, dont on connaît uniquement la densité électronique. Les auteurs ont suggéré un modèle qui repose sur l'utilisation de la densité électronique $\rho(r)$ en tant que paramètre clé pour décrire les propriétés du système au lieu de la fonction d'onde à N_{corps} $\psi_1(r_1, r_2, \dots, r_N)$ comme c'est le cas pour la méthode de Hartree.

Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie totale d'un système comme une fonctionnelle de sa densité électronique, $\rho(r)$, définie dans l'espace usuel (R^3). La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire en r . On a :

$$\rho(r) \geq 0 \text{ avec } \rho(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II. 10})$$

et :

$$\int R^3 \rho(r) dr = N_e \quad (\text{II. 11})$$

Cette caractéristique, qui est à la base des méthodes de calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [10].

Depuis l'émergence de cette méthode, les techniques et les approximations de calcul continuent d'évoluer dans le but de faciliter la résolution de l'équation caractéristique des systèmes à plusieurs particules. Vers le milieu des années 1960, les travaux de P. Hohenberg et W.Kohn [24] d'un côté, et de W. Kohn et L.J. Sham [25], de l'autre, ont permis de formuler la base théorique sur laquelle repose la méthode actuelle. Ci-dessous, nous présenterons d'abord les théorèmes de Hohenberg-Kohn, fondements de la DFT, avant de discuter brièvement des équations de Kohn-Sham et de détailler la méthodologie des calculs.

II.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn [24] ont présenté une reformulation innovante de la théorie de la densité fonctionnelle suggérée par Thomas et Fermi, en mettant au point une méthode applicable à tout système plusieurs corps en interaction.

Pour un système d'électrons soumis à un potentiel externe statique (V_{ext}), la densité électronique de l'état fondamental, $\rho(\mathbf{r})$, détermine de manière unique l'ensemble des propriétés du système

L'énergie totale de l'état fondamental atteint son minimum si la fonctionnelle d'énergie est évaluée avec la densité électronique exacte de l'état fondamental.

II.3.2.1 Premier théorème de Hohenberg et Kohn

La fonctionnelle unique de la densité des particules détermine l'énergie totale de l'état fondamental E [25]. Par un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné. Ce théorème indique qu'il est suffisant de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. C'est le résultat primordial de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Par conséquent, l'énergie absolue de l'état fondamental E peut être exprimée par la fonction de la densité électronique :

$$E = [\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 12})$$

$$[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 13})$$

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn, qui tient compte de l'énergie cinétique résultant des interactions électron-électron (V_{ee}), dite de Hohenberg et Kohn (F_{HK}) se traduit par la densité électronique comme suit :

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 14})$$

L'interaction entre électrons comporte deux parties : la partie classique également reconnue comme correction d'auto-interaction, et la partie non classique appelée échange et corrélation coulombienne.

$$V_{eN}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 15})$$

Par conséquent :

$$E[(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 16})$$

II.3.2.2 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg-Kohn établit que l'énergie exacte de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle d'énergie, et que la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental. Ce principe variationnel est d'autant plus puissant qu'il permet, selon le premier théorème, de déterminer toutes les propriétés du système à partir de cette seule densité électronique. Nous avons donc :

La valeur minimale de la fonctionnelle F_{HK} correspond à l'énergie exacte de l'état fondamental et est associée à la densité électronique exacte $\rho(\mathbf{r})$ de cet état.

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II. 17})$$

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn établissent l'existence, pour tout système, d'une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$. Toutefois, la principale difficulté subsiste : il n'existe pas d'expression analytique de cette fonctionnelle pour un système de N_e électrons interagissant.

II.3.3 Approche de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn nous ont fourni un cadre formel pour déterminer l'énergie de l'état fondamental. Cependant, en pratique, la résolution d'un système réel de N corps en interaction demeure un défi majeur. Pour pallier cette difficulté, W. Kohn et L. Sham ont proposé en 1965 [4] un paradigme de calcul qui est devenu central en DFT.

Au lieu de considérer directement le système réel de N électrons en interaction soumis à un potentiel externe V_{ext} , ils ont choisi de se référer à un système auxiliaire fictif. Ce système est composé de N électrons non-interagissants qui se déplacent dans un potentiel effectif V_{eff} . Cette approche permet

de reformuler le problème initial en un ensemble d'équations auto-cohérentes, dont la résolution conduit à l'énergie de l'état fondamental du système, soit :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II. 18})$$

Où :

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \text{ est le potentiel d'échange - corrélation.}$$

$$V_{Ha}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \text{ est le potentiel de Hartree des électrons.}$$

Le potentiel effectif est appliqué dans un ensemble de N équations de type Schrödinger à un électron, dont la résolution permet de déterminer les orbitales de Kohn-Sham, $\psi_i(\mathbf{r})$:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II. 19})$$

ϵ_i et $\psi_i(\mathbf{r})$ représentent l'énergie d'une orbitale de Kohn-Sham et la fonction d'onde spécifique à la particule, respectivement. Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-consistante, un processus qui permet de calculer l'énergie totale de l'état fondamental et la densité électronique du système. En vertu des théorèmes de Hohenberg-Kohn, ces deux grandeurs fondamentales sont suffisantes pour déterminer l'ensemble des propriétés physiques du système. Elles sont reliées par la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II. 20})$$

II.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

L'objectif principal de la DFT consiste à déterminer la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}). Cette fonctionnelle universelle regroupe tous les effets complexes de l'interaction multiélectronique qui ne sont pas pris en compte de manière classique dans le formalisme de Kohn-Sham. L'énergie d'échange-corrélation doit, par conséquent, corriger la partie restante de l'énergie

cinétique non-classique, l'interaction non-classique électron-électron et l'erreur d'auto-interaction [26]. La précision d'un calcul DFT repose donc entièrement sur l'exactitude de l'approximation choisie

Pour cette fonctionnelle, l'énergie d'échange-corrélation est une combinaison de deux effets physiques distincts. L'effet d'échange, également appelé corrélation de Fermi, est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli. Il résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale, ce qui signifie que deux électrons de spin identique ne peuvent pas se trouver au même endroit. Cet effet est pris en compte de manière naturelle par l'approximation de Hartree-Fock. L'effet de corrélation, quant à lui, résulte de la répulsion de Coulomb due à la charge des électrons. Il est indépendant du spin et correspond à la différence entre l'énergie non-relativiste exacte et l'énergie obtenue dans la limite de Hartree-Fock [27]. Cet effet est négligé par la théorie de Hartree-Fock.

Le calcul du potentiel d'échange-corrélation (V_{xc}) nécessite l'introduction d'approximations basées sur la densité électronique. Les deux principales approximations sont : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) [28].

II.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La principale difficulté du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. Pour y remédier, Kohn et Sham ont initialement eu recours à l'Approximation de la Densité Locale (LDA) [15, 29]. Elle indique que, dans une première approche, on peut considérer que la densité est localement constante. On peut alors définir l'énergie de la correction d'échange de la manière suivante :

$$[E_{xc}] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II. 21})$$

où la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron, $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$, est une fonction de la densité locale, $\rho(\mathbf{r})$. Ce caractère local de l'approximation contraste avec l'opérateur d'échange non-local de la théorie de Hartree-Fock ; c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en $\mathbf{r}$:

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

L'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) est une généralisation directe de la LDA pour les systèmes présentant une polarisation de spin. Au lieu de la seule densité électronique totale $\rho(\mathbf{r})$, la LSDA considère les densités de spin majoritaire et minoritaire, $\rho^\uparrow(\mathbf{r})$ et $\rho^\downarrow(\mathbf{r})$. Cette dépendance explicite conduit à des potentiels d'échange-corrélation dépendants du spin ($v_{xc}^\uparrow$ et $v_{xc}^\downarrow$), et l'énergie d'échange-corrélation s'exprime comme une fonctionnelle de ces deux densités. En conséquence, l'énergie d'échange-corrélation (ϵ_{xc}) devient une fonctionnelle de ces deux densités de spin, $\epsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$, elle est définie comme suit :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{II. 23})$$

L'énergie d'échange-corrélation par électron, $\epsilon_{xc}(\rho)$, est dérivée du modèle du gaz d'électrons homogène. Pour généraliser cette approche aux systèmes polarisés en spin, l'équation d'onde est réécrite pour considérer les deux canaux de spin, $\uparrow$ et $\downarrow$, de manière distincte :

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\downarrow = 0 \quad (\text{II. 24})$$

$$\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) - \epsilon_i^\uparrow = 0 \quad (\text{II. 25})$$

Dans les deux équations (II.26) et (II.27) le potentiel effectif ne montre pas de dépendance en spin pour ses composants de potentiel externe et d'interaction électrostatique, mais seulement pour la contribution d'échange - corrélation :

$$v_{eff}^\uparrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\downarrow(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 26})$$

$$v_{eff}^\downarrow(\mathbf{r}) = v_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow, \downarrow)}{d\rho^\uparrow(\mathbf{r})} \quad (\text{II. 27})$$

Bien que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) soit formellement exacte, son principal défi pratique réside dans la construction de la fonctionnelle d'échange-corrélation (E_{xc}), dont la forme précise est inconnue. Ce fonctionnel est la seule composante du potentiel effectif de Kohn-Sham à ne pas être déterminée de manière analytique.

L'énergie d'échange, bien qu'issue du principe de Pauli, n'est pas traitée de manière exacte en DFT. Quant à l'énergie de corrélation, elle ne peut être obtenue qu'en paramétrant les résultats de calculs

très précis tels que ceux de type Monte-Carlo [30]. C'est grâce à ce type de paramétrisation que l'Approximation de la Densité de Spin Locale (LSDA) a pu être développée.

Des expressions pour l'énergie d'échange-corrélation, $\epsilon_{xc}[\rho\uparrow, \rho\downarrow]$, ont ainsi été proposées par des chercheurs tels que Dirac [31], Wigner [32], Von Barth et Hedin [33], et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [34]. Ces différentes paramétrisations, bien que variant dans leur formulation, conduisent à des résultats similaires et d'une précision suffisante pour rendre le calcul du terme E_{xc} fiable.

En pratique, l'approximation LDA se révèle souvent plus performante que les calculs de type Hartree–Fock. Malgré son efficacité dans les systèmes où la densité d'électrons est assez uniforme, comme les métaux, la LDA est limitée à certains systèmes [35], dans lesquels :

- a) Les valeurs obtenues sont généralement sous-estimées en raison de la mauvaise description des bandes interdites susceptibles d'être excitées dans le cas des semi-conducteurs et des isolants.
- b) Les systèmes avec la liaison excédentaire, dans lesquels les énergies cohésives seraient sévèrement surestimées et les paramètres du réseau sous-estimés.
- c) Les matériaux magnétiques ainsi que ceux à fortes corrélations électroniques.
- d) Dans l'approximation LDA, les interactions de Van der Waals ne sont pas correctement décrites.

Afin de pallier ces limitations, l'approximation du gradient généralisé (GGA) a été introduite par Perdew et al [36, 37], et sera présentée dans la section suivante.

II.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [38] étend le modèle de la LDA en exprimant la fonctionnelle d'échange-corrélation comme une fonction à la fois de la densité électronique locale, $\rho(r)$, et de son gradient, $\nabla\rho(r)$. L'inclusion de ce second terme permet de mieux décrire les systèmes à densité fortement variable. L'énergie s'écrit donc :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)|\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II. 28})$$

Où $[\rho(\mathbf{r})|\nabla\rho(\mathbf{r})|]$ est une fonction sans dimension, représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'approximation GGA a été développée pour élever le niveau de la précision des calculs par rapport à l'approximation LDA à l'aide de certaines versions telles que Langreth et Perdew [39]; Becke (B88) [40]; Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) [38]; Wu et Cohen (WC-2006) [41] qui sont largement utilisées en physique du solide.

II.4.3 Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ)

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [42], a été récemment publiée par Tran et Blaha [43]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (ou le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [44] ont évalué le potentiel d'échange proposé initialement par Becke et Johnson (BJ) [42], conçu pour reproduire la forme du potentiel d'échange exact, également connu sous le nom de potentiel effectif optimisé (PEO, optimized effective potential). Leurs résultats ont montré que l'utilisation du potentiel BJ, combiné au potentiel de corrélation issu de la LDA, conduit encore à une sous-estimation systématique des énergies de gap.

Afin de remédier à cette limitation, Tran et Blaha [43] ont introduit une modification simple du potentiel BJ original. Cette amélioration a permis d'obtenir un accord satisfaisant avec d'autres approches plus coûteuses et exigeant une auto-cohérence importante, telles que les fonctionnelles hybrides (Heyd [45] ; Paier [46]) ou encore la méthode GW (Aulbur [47] ; Faleev [48] ; Shishkin [49]). Le potentiel BJ modifié (mBJ) est de la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II. 29})$$

Où $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$ est la densité des électrons,

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{ne} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$ est la densité de l'énergie cinétique,

$V_{x,c}^{BR}$ est le potentiel de Becke-Roussel (BR) [50] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$V_{x,c}^{BR}(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{b_{\sigma}(\mathbf{r})} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})} \right) \right) \quad (\text{II. 30})$$

Tels que le terme x_{σ} est établi à l'aide d'une équation non linéaire contient $\rho_{\sigma}(r), \nabla \rho_{\sigma}(r), \nabla_{\rho_{\sigma}}^2(r)$ et $x_{\sigma}(\mathbf{r})$ et le terme $b_{\sigma}(\mathbf{r})$ est déterminé par la relation suivante :

$$b_{\sigma}(\mathbf{r}) = \left[\frac{x_{\sigma}^3(\mathbf{r}) e^{-x_{\sigma}(\mathbf{r})}}{8\pi \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \right] \quad (\text{II. 31})$$

L'indice σ est la notation de spin.

Dans l'équation (I.31), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')}$

$$c = \alpha + \beta \left[\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II. 32})$$

Les paramètres ajustables α et β sont fixés respectivement à $-0,012$ (sans dimension) et $1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$. Dans cette équation, V_{cell} représente le volume de la maille unitaire.

L'équation (II.30) a été définie de façon à restituer le potentiel d'échange de la LDA, indépendamment de la valeur de c , dans le cas d'une densité électronique homogène.

$$V_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = - \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} (2\rho_{\sigma}(\mathbf{r}))^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II. 33})$$

En plus, le potentiel Becke-Roussel $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$ est pris égal au potentiel de Slater $U_{x,\sigma}^{slater}(\mathbf{r})$ qui représente la moyenne du potentiel de Hartree-Fock [24] $V_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) \approx U_{x,\sigma}^{slater}(\mathbf{r})$. Il en résulte que le

potentiel Becke-Roussel se réduit à 3/2 du potentiel V_x^{LDA} , et le second terme de l'équation (II.30) (sans (3c-2)) se réduit en $-\frac{1}{2} V_x^{LDA}$ puisque $t_\sigma = \left(\frac{3}{20}\right) ((3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \times (2\rho_\sigma)^{\frac{5}{3}})$ pour une densité constante.

II.4.4 Correction de Hubbard (DFT+U)

Les approches conventionnelles de la DFT, telles que la LSDA et la GGA, présentent de sérieuses limites dans la description des systèmes fortement corrélés, en particulier ceux contenant des métaux de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplies.

Dans de tels cas, la DFT tend à prédire des comportements métalliques ou des gaps trop faibles. Cette insuffisance résulte principalement de la délocalisation excessive et de l'hybridation trop marquée des électrons 3d, ce qui entraîne une sous-estimation des distances interatomiques ainsi que du moment magnétique. Pour pallier cette limite, Hubbard a proposé l'introduction d'un terme correctif décrivant explicitement les électrons fortement corrélés, caractérisé par deux paramètres : U, qui traduit l'interaction coulombienne, et J, qui représente l'interaction d'échange. Ces paramètres peuvent être obtenus par des calculs ab initio, des mesures expérimentales ou traités de manière semi-empirique [51]. L'approche DFT+U ainsi développée permet une meilleure reproduction des propriétés des matériaux fortement corrélés, notamment en ce qui concerne l'énergie de cohésion, la largeur de la bande interdite et le moment magnétique.

Dans l'approche DFT+U, une correction énergétique est introduite au sein du fonctionnel standard de la DFT, exprimée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (\text{II. 34})$$

Le premier terme, E^{DFT} représente la contribution énergétique issue de la DFT standard (LDA ou GGA). Le second, E_{Hub} , introduit une correction liée à l'interaction électron-électron, tandis que E_{dc} correspond au terme de double comptage destiné à éliminer les contributions déjà prises en compte à la fois dans E^{DFT} et E_{Hub} . Le calcul de l'énergie totale selon l'équation (II.36) nécessite donc la définition explicite de E_{Hub} et E_{dc} . Dans la littérature, plusieurs expressions ont été proposées pour

ces termes. L'une des principales difficultés de la méthode LDA+U réside précisément dans l'identification correcte de E_{dc} , ce qui explique l'existence de différentes variantes de cette approche.

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{I,l} - J_{I,l})}{2} (n_{I lm} - n_{I lm \sigma}^2) \quad (\text{II. 35})$$

$n_{I lm \sigma}$ désigne les nombres d'occupation des orbitales de Kohn–Sham. Le nombre total d'électrons, pour un moment angulaire et un spin donné, localisés sur le site I, s'exprime alors par :

$$N_{I l \sigma} = \sum_m n_{I lm \sigma} \quad (\text{II. 36})$$

Le paramètre U_{II} correspond au coût énergétique additionnel requis pour ajouter un électron sur le site I, tandis que J_{II} représente l'énergie d'échange. Selon Herring [53], le paramètre effectif U_{eff} peut être interprété, dans le cas de deux atomes possédants chacun n électrons 3d, comme l'énergie nécessaire au transfert d'un électron 3d d'un atome vers l'autre.

$$U = (d^{n+1}) + (d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II. 37})$$

II.4.5 Couplage spin-orbite (SOC)

Depuis le début des années 2000, les courants polarisés en spin sont utilisés pour manipuler l'état d'aimantation dans les nanostructures magnétiques via le transfert de moment angulaire depuis le courant de spin porté par les états s vers les électrons d localisés du matériau ferromagnétique [54]. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'interaction spin orbite (Spin Orbit Coupling, SOC) est traitée comme un terme relativiste de couplage entre le degré de liberté de spin et le mouvement orbital des électrons. En pratique, la SOC est implémentée dans les codes DFT via des pseudo-potentiels relativistes ou des méthodes projecteurs augmentés, ce qui permet de décrire correctement les effets de spin sur les structures de bande, la densité d'états polarisée et les propriétés de transport spin-dépendantes, notamment dans les systèmes contenant des éléments lourds ou des interfaces à faible symétrie. L'inclusion de la SOC dans les calculs DFT permet donc de mieux

capturer la structure électronique fine du composé, en particulier les corrélations entre spin, structure de bande et propriétés magnéto-électroniques.

II.4.6 Self-consistance dans le calcul de la DFT

Le calcul d'un potentiel ou d'une densité électronique autocohérente repose sur la résolution itérative des équations de Kohn–Sham selon la méthode du champ autocohérent (Self-Consistent Field, SCF), dont le principe est illustré dans le schéma de la Figure II.1. Le point de départ du processus est une structure cristalline, ou plus généralement un ensemble de positions atomiques dans une cellule donnée, ce qui permet également de traiter des structures désordonnées si les positions atomiques sont connues. Pour chaque type d'atome du système, une densité de charge initiale est obtenue à partir d'un calcul atomique basé sur la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger. Ces densités atomiques sont ensuite superposées en tenant compte de la géométrie du système, conduisant à une densité cristalline initiale, notée ρ_{in} , qui sert de point de départ au cycle d'autocohérence.

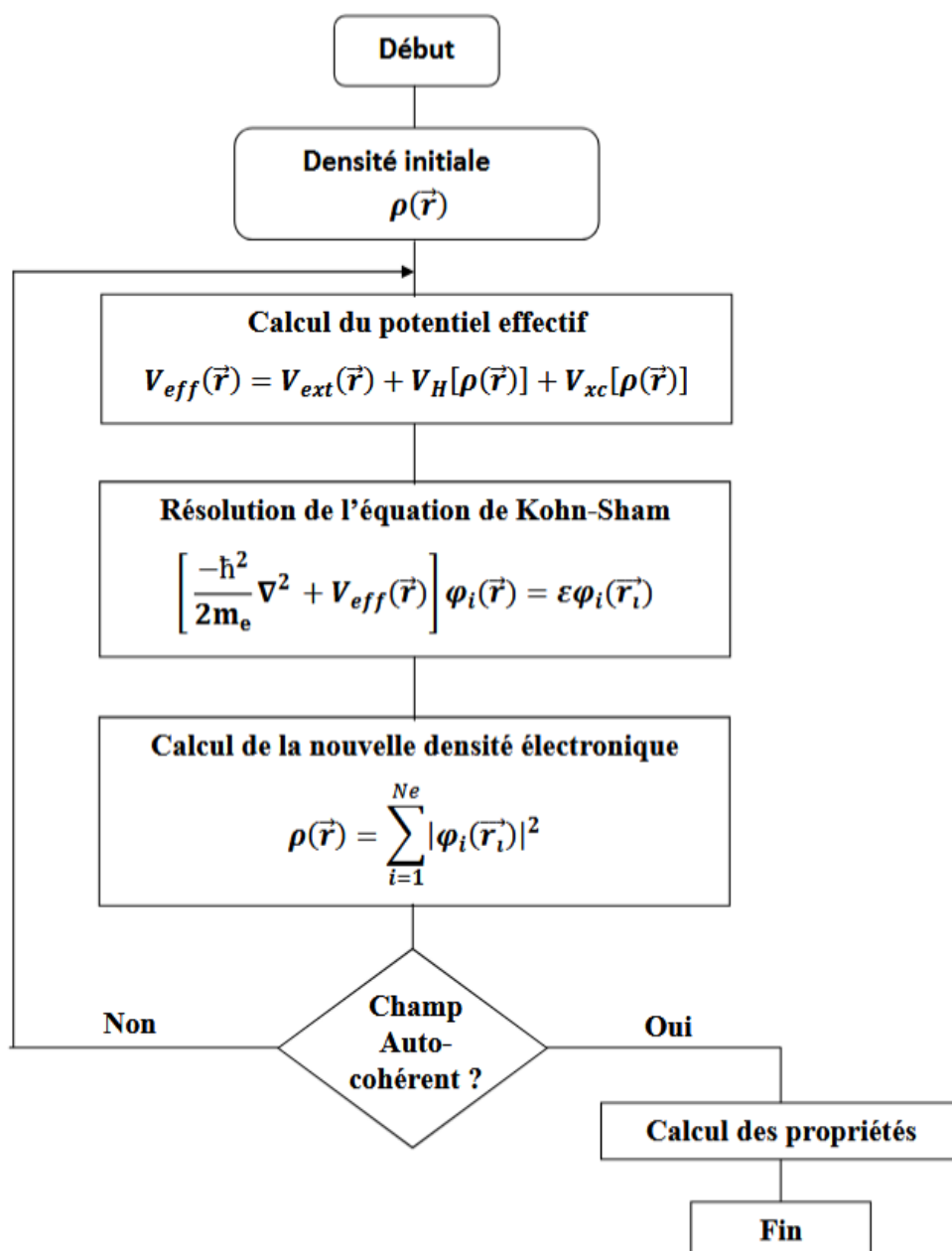


Figure II.1 : Cycle auto cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

À partir de ρ_{in} , on calcule le potentiel effectif en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est introduit dans les équations de Kohn–Sham, permettant d'obtenir une nouvelle densité électronique ρ_{out} . Celle-ci est ensuite comparée à ρ_{in} . En cas de différence (ce qui est généralement le

cas après la première itération) une nouvelle densité ρ_{in} est générée par un mélange approprié entre l'ancienne densité ρ_{in} et la densité calculée ρ_{out} . Le cycle d'autocohérence est alors répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

$$\rho_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^n + \alpha\rho_{out}^n \quad (\text{II. 38})$$

L'exposant indique le numéro de l'itération, tandis que α représente un paramètre de mélange dont la valeur doit être choisie suffisamment faible afin de garantir la convergence. Le processus est considéré comme convergé lorsque ρ_{out} devient égal à ρ_{in} . La densité de charge obtenue à l'issue de cette procédure correspond alors au minimum de l'énergie totale du système.

II.5 Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisées

II.5.1 Introduction

Différentes approches théoriques ont été développées pour l'étude des propriétés physiques des matériaux, et elles peuvent être classées en trois grandes catégories selon la nature des données nécessaires aux calculs. Les méthodes empiriques s'appuient directement sur des résultats expérimentaux, tandis que les méthodes semi-empiriques combinent à la fois des données expérimentales et des paramètres fondamentaux. Enfin, les méthodes *ab initio* reposent exclusivement sur des données fondamentales, sans recours préalable à l'expérience.

Au cours des dernières décennies, l'attention des chercheurs est particulièrement portée sur les méthodes dites de premier principe, capables de résoudre l'équation de Schrödinger de manière approchée. Parmi elles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) occupe une place centrale, car elle fournit un cadre théorique robuste pour la modélisation des matériaux à l'échelle atomique et électronique.

Ces dernières décennies, le développement des méthodes de premier principe a marqué un tournant majeur dans l'étude théorique des matériaux. Ces approches, fondées sur la résolution approchée de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), regroupent plusieurs familles méthodologiques.

Les méthodes fondées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [54,55] sont particulièrement adaptées à la description des bandes « d » des métaux de transition. Les méthodes issues des ondes planes orthogonales (OPW) [55,56] conviennent mieux à l'étude des bandes de conduction de type « s-p » des métaux simples. D'autres approches, comme les méthodes cellulaires à ondes planes augmentées (APW) [57] ou encore la méthode de la fonction de Green de Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) [58,59], offrent une large applicabilité à divers matériaux. Enfin, les méthodes linéarisées introduites par Andersen [60], telles que les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et les orbitales « Muffin-Tin » linéarisées (LMTO), ont permis de réduire considérablement le temps de calcul tout en améliorant la précision. La méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW), initialement développée par Slater [57,60,61]. Avant de détailler cette extension, il convient de rappeler brièvement les principes fondamentaux de la méthode APW.

II.5.2 Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été introduite par Slater en 1937 [59], lorsqu'il proposa l'utilisation des ondes planes augmentées comme fonctions de base pour résoudre les équations à un électron, équivalentes aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham. Dans ce formalisme, la cellule primitive est scindée en deux régions distinctes :

- Des sphères de type Muffin-Tin (MT), centrées sur chaque site atomique et de rayon R_α ,
- La région interstitielle restante.

À proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde adoptent une forme Muffin-Tin, caractérisée par une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères MT. En revanche, dans la zone interstitielle, le potentiel et les fonctions d'onde varient de manière régulière. Ainsi, les fonctions d'onde cristallines sont développées sur des bases distinctes selon la région : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur des sphères MT, et des ondes planes dans l'espace interstitiel.

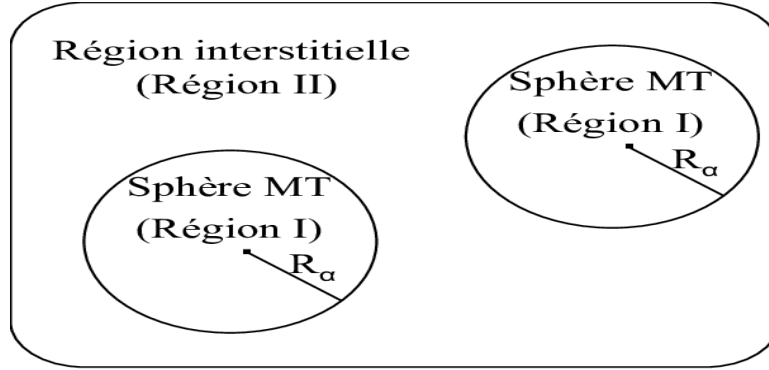


Figure II.2 : Distribution de la maille élémentaire dans la sphère.

Ainsi la fonction d'onde est de la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 39})$$

Où : A_{lm} désigne les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

C_G correspond aux coefficients du développement en ondes planes.

Ω représente le volume de la sphère Muffin-Tin.

Y_{lm} décrit la dépendance angulaire en coordonnées polaires à l'intérieur de cette sphère.

K est le vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin irréductible, et G un vecteur du réseau réciproque.

Enfin, la fonction $U_l(r)$ correspond à la solution radiale de l'équation de Schrödinger associée à l'énergie E_l , qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II. 40})$$

$V(r)$ désigne le potentiel Muffin-Tin (MT), tandis que E_l correspond à l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (II.41) sont orthogonales à tout état propre du noyau ; cependant, cette orthogonalité n'est plus vérifiée à la limite de la sphère [62], comme l'illustre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.41})$$

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est établi à partir de l'équation (II.42), puis obtenu par intégration par parties. Dans cette approche, Slater a proposé l'approximation Muffin-Tin (MT) pour modéliser le potentiel cristallin. Le choix de ces fonctions est justifié [63,64] par le fait que les ondes planes constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant, tandis que les fonctions radiales décrivent les solutions dans un potentiel sphérique. Cette approximation s'avère particulièrement adaptée aux matériaux cristallisant dans une structure cubique à faces centrées, mais perd en précision lorsque la symétrie du matériau diminue.

Afin d'assurer la continuité à la surface des sphères MT dans le cadre de la méthode APW, les coefficients Alm doivent être reliés aux coefficients C_G des ondes planes présentes dans les régions interstitielles. Après quelques développements algébriques, on obtient ainsi les relations nécessaires à la construction cohérente des fonctions de base. Ces coefficients peuvent être formulés selon la relation suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.42})$$

R désigne le rayon de la sphère MT, l'origine étant choisie en son centre, et j_l correspond à la fonction de Bessel.

Dans la méthode APW, les coefficients variationnels sont constitués des ondes planes C_G et des paramètres d'énergie E_l , tandis que les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ces derniers. Chaque fonction, repérée par l'indice G , est décrite sous forme d'ondes planes dans la région interstitielle et de fonctions radiales dans les sphères MT, ce qui conduit à la construction des ondes planes augmentées (APW).

Bien que la méthode APW soit particulièrement efficace pour les systèmes simples comportant un nombre limité de valeurs propres, elle présente certaines limites, notamment le problème des asymptotes et le manque de flexibilité variationnelle dû à la contrainte imposée par la fixation de E_l , ce qui empêche l'obtention des bandes d'énergie via une unique diagonalisation. Pour pallier ces difficultés, plusieurs améliorations ont été proposées, parmi lesquelles celles introduites par Andersen [57] et Koelling [61].

II.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Parmi les approches les plus précises pour la résolution des équations de Kohn–Sham figure la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW, Linearized Augmented Plane Wave), introduite par Andersen en 1975 [65, 66]. Cette méthode constitue une évolution majeure de la technique originale des ondes planes augmentées (APW). Dans la LAPW, les fonctions de base situées à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) sont construites comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Ces fonctions doivent répondre à la condition suivante :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(\mathbf{r}) + B_{lm} \dot{U}_l(\mathbf{r})] Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Où : les fonctions $U_l(r)$ sont définies de la même manière que dans la méthode APW (équation I.43). Les coefficients B_{lm} , de nature similaire aux coefficients A_{lm} , sont associés à la fonction $\dot{U}_l(r)$ désignent la dérivée de $U_l(r)$ par rapport à l'énergie, et $Y_{lm}(r)$ correspondant aux harmoniques sphériques, doivent répondre à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.44})$$

Dans la méthode LAPW, les fonctions conservent la forme d'onde plane dans les régions interstitielles, comme c'est le cas pour la méthode APW. En revanche, à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, les fonctions LAPW offrent une meilleure adaptation que celles de l'APW, grâce à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale, ce qui améliore considérablement la flexibilité de la base.

II.5.4 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full-Potential Linearized Augmented Plane Waves, FP-LAPW) [65], aucune approximation n'est imposée ni sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Ceux-ci sont développés en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, ce qui justifie l'appellation « Full Potential ». Cette approche garantit ainsi la continuité du potentiel à la surface des sphères Muffin-Tin, lequel peut être exprimé sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

De la même façon que pour le potentiel, la densité de charge peut être développée comme suit :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.46})$$

Avec cette approche, les calculs présentent une perte de précision par rapport à la méthode APW, qui décrit de manière très fiable les fonctions d'onde, alors que la méthode FP-LAPW peut introduire une certaine erreur sur celles-ci. L'une des limites majeures du FP-LAPW concerne le traitement des états intermédiaires situés entre les niveaux de valence et les états de cœur, appelés états de semi-cœur. Les deux façons de résoudre ce problème sont présentées ci-dessous.

II.5.4.1 Fenêtres d'énergie multiples

La méthode la plus couramment employée pour traiter le problème des états de semi-cœur consiste à diviser le spectre d'énergie en plusieurs fenêtres, chacune étant associée à une énergie E_l spécifique [67]. Cette approche permet de distinguer clairement les états de valence des états de semi-cœur. Ainsi, un ensemble E_l est choisi pour chaque fenêtre, ce qui conduit à effectuer deux calculs LAPW indépendants mais basés sur le même potentiel, comme illustré dans la Figure II.3.

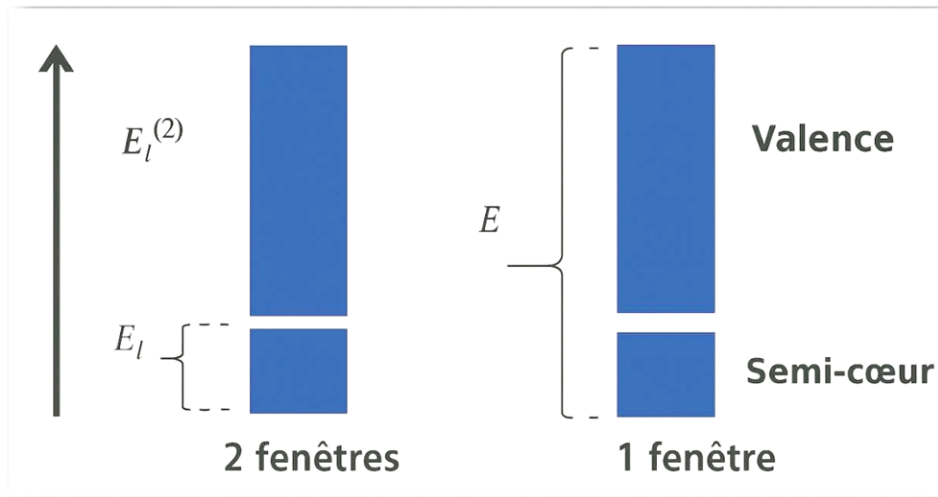


Figure II.3 : Fenêtres avec un état semi-cœur.

II.5.4.2 Développement en orbitales locales (méthode LAPW+LO)

Une alternative a été proposée par Singh en 1991 [68], avec l'introduction des orbitales locales (Local Orbitals, LO) dans la méthode LAPW. Cette modification consiste à enrichir la base par des orbitales LO, sans nécessiter l'augmentation de l'énergie de coupure des ondes planes. Les orbitales locales sont définies par l'équation (II.49) :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_L(r, E_l) + C_{lm}(r, E_{LO})]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

où les coefficients C_{lm} sont de même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} . Cette amélioration a montré son efficacité en réduisant significativement les erreurs dans le calcul des bandes de valence et de conduction.

II.6 Code Wien2k

Le code de simulation WIEN a été initialement développé par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz [69] au sein de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Sa première distribution remonte à 1990, suivie de plusieurs versions successives telles que WIEN93, WIEN95, WIEN97 et, plus récemment, WIEN2k.

Basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode FP-LAPW, le code WIEN2k a démontré son efficacité dans divers domaines : le calcul du gradient du champ électrique [70,71], l'étude des minéraux, des surfaces de métaux de transition [72], des oxydes non ferromagnétiques [73], ainsi que des molécules [74]. Écrit en langage Fortran 90, ce package est conçu pour fonctionner sous un système d'exploitation UNIX. Il regroupe plusieurs programmes autonomes interconnectés par le C-SHEL SCRIPT.

Ce code repose sur la méthode des ondes planes augmentées (APW : Augmented Plane Waves), reconnue pour sa grande précision dans le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la DFT. Dans cette approche, les orbitales de Kohn-Sham associées aux électrons de valence sont décrites par des ondes de Bloch et développées à partir de deux bases distinctes. L'espace est ainsi scindé en sphères Muffin-Tin (MT), de rayon RMT, centrées sur chaque site atomique et ne se chevauchant pas, séparées par une région interstitielle (I). À l'intérieur des sphères MT, les fonctions d'onde de Kohn-Sham sont développées sur la base des solutions de l'équation de Schrödinger radiale, multipliées par des harmoniques sphériques. Ce choix de base se substitue avantageusement à un développement en ondes planes, qui serait trop coûteux pour représenter fidèlement les électrons de valence à proximité du noyau. Dans la région interstitielle, en revanche, les fonctions d'onde électroniques sont représentées par des ondes planes. La procédure de calcul s'effectue en quatre étapes :

Préparation du fichier de structure (case.struct): La première étape du calcul consiste à préparer le fichier de structure case.struct, qui contient les paramètres essentiels décrivant le système étudié. Ce fichier, généré à partir des données ab initio, inclut notamment le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille (a , b , c en unités de Bohr ou en Ångströms), les angles cristallographiques (α , β , γ), les positions atomiques dans la cellule (x , y , z), ainsi que les rayons de Muffin-Tin (RMT) exprimés en unités atomiques. Le fichier renseigne également le nombre d'atomes non équivalents. Une fois cette étape complétée, on procède à l'initialisation, qui consiste à exécuter une série de programmes permettant de préparer la suite des calculs.

Initialisation : L'initialisation, effectuée à l'aide de la commande `init_lapw`, consiste à préparer la configuration spatiale du système (géométrie), à définir les opérations de symétrie, à générer les densités de charge initiales ainsi qu'à déterminer le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin irréductible. Cette phase repose sur l'exécution d'une série de programmes auxiliaires, qui produisent les données d'entrée indispensables au fonctionnement des programmes principaux [75].

NN : ce module calcule les distances entre les plus proches voisins (jusqu'à une limite fixée par un facteur de distance F , généralement égal à 2), ce qui permet de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin et de vérifier l'éventuel chevauchement des sphères. Son fichier de sortie est case.outputnn.

SGROUP : il identifie le groupe d'espace de la structure définie dans case.struct ainsi que les groupes ponctuels des sites non équivalents. Il génère un fichier structurel corrigé (case.struct_sgroup) correspondant au type de réseau approprié.

SYMMETRY : ce programme génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine les groupes ponctuels des différents sites atomiques. Il produit également l'expansion en harmoniques sphériques (fichier case.in2_st) ainsi que les matrices de rotation locales (fichier case.struct_st).

LSTART : il calcule les densités électroniques des atomes libres et définit la manière dont les orbitales atomiques seront traitées dans les calculs de bandes (états de valence, semi-cœur ou de cœur,

avec ou sans orbitales locales). Ce programme impose aussi le choix du potentiel d'échange-corrélation (LDA ou GGA) et de l'énergie de coupure séparant les états de valence des états de cœur (souvent fixée à -6 Ry). Les densités obtenues sont utilisées par DSTART.

KGEN : génère un maillage de points kkk dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Le nombre total de points dans la BZ complète est précisé dans le fichier case.klist.

DSTART : construit une densité initiale pour le cycle auto-cohérent (SCF) en superposant les densités atomiques obtenues avec LSTART. Le résultat est enregistré dans case.clmsum (ou dans case.clmup/dn pour les systèmes spin-polarisés).

Exécution du calcul auto-cohérent (SCF) : Une fois l'initialisation achevée et l'ensemble des fichiers d'entrée générés, on lance le calcul auto-cohérent (SCF, Self-Consistent Field) à l'aide de la commande run_lapw, ou runsp_lapw dans le cas des systèmes polarisés en spin. Cette étape vise à atteindre la convergence de l'énergie totale, de la densité électronique et du potentiel, conformément à des critères définis (énergie, densité de charge, forces). Le cycle SCF repose sur l'exécution successive de plusieurs sous-programmes spécialisés, qui assurent le calcul des énergies et de la densité électronique de l'état fondamental.

LAPW0 : génère le potentiel total à partir de la densité électronique, en combinant le potentiel coulombien VC et le potentiel d'échange-corrélation Vxc. Les résultats sont enregistrés dans case.scf0.

ORB : utilisé uniquement dans les calculs de type DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il détermine le potentiel dépendant des orbitales.

LAPW1 : calcule les bandes de valence par diagonalisation de la matrice hamiltonienne, fournissant ainsi les valeurs propres d'énergie et les vecteurs propres associés. Les résultats sont sauvegardés dans case.vector et case.scf1. Cette étape est généralement la plus coûteuse en temps de calcul.

LAPW2 : exploite les vecteurs propres pour déterminer le niveau de Fermi et calculer les densités de valence. Celles-ci sont exprimées en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les résultats sont stockés dans case.scf2.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités correspondantes dans les sphères MT, avec sortie dans case.scfc.

MIXER (ou MIX) : génère une nouvelle densité électronique en combinant la densité d'entrée et celle obtenue en sortie, ce qui permet de préparer l'itération suivante du cycle SCF. Les données correspondantes sont sauvegardées dans case.scfm.

Après la première itération, un fichier global case.scf est créé ; il contient les informations essentielles du calcul auto-cohérent, telles que l'énergie totale, le volume, la densité électronique et les paramètres de convergence.

Détermination des propriétés : Une fois le calcul auto-cohérent achevé, il devient possible de déterminer diverses propriétés de l'état fondamental, telles que la densité de charge, la structure de bandes ou encore les propriétés optiques. L'organigramme général du processus de calcul à l'aide du code WIEN2k est illustré à la Figure II.4.

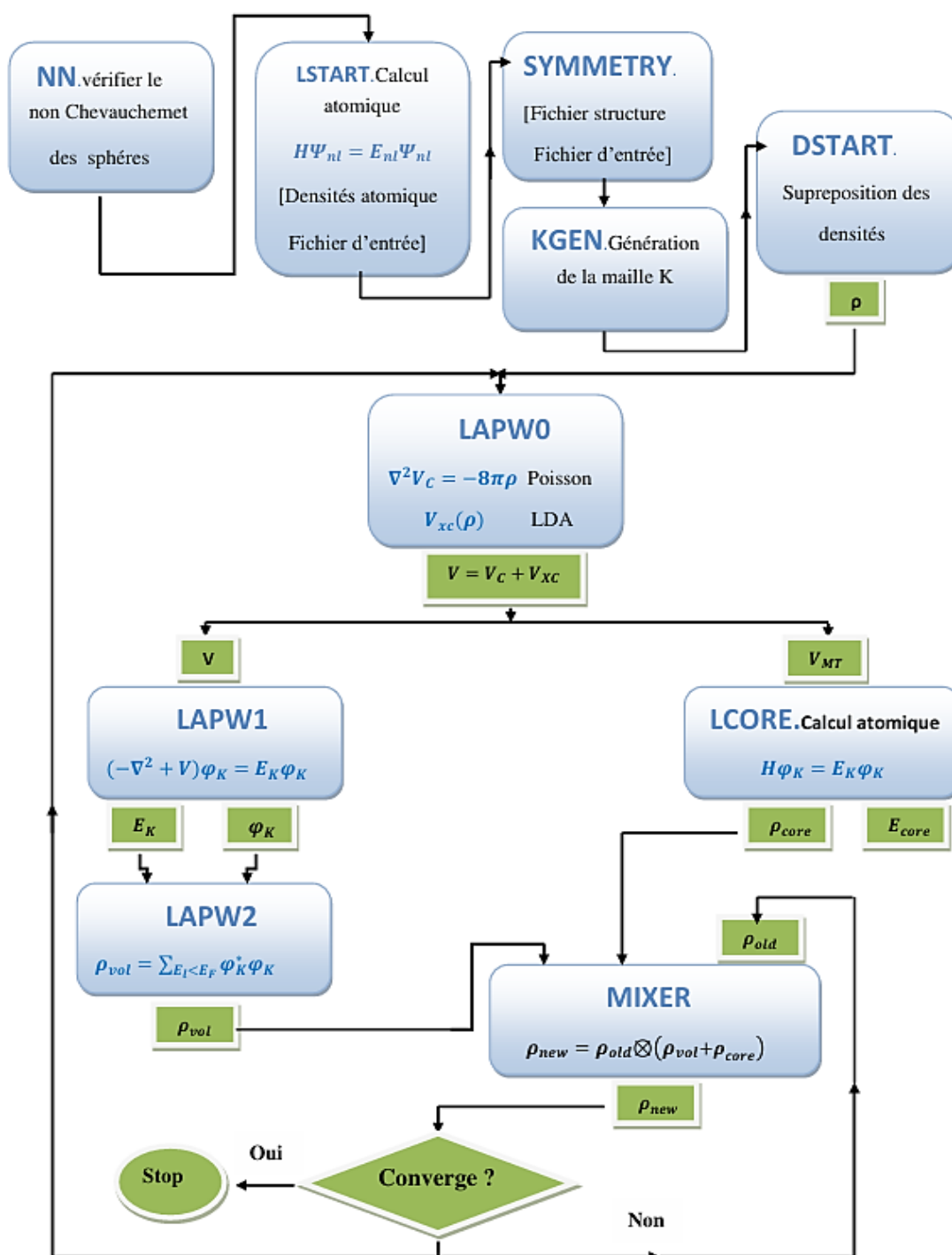


Figure II.4 : Organigramme du code WIEN2k.

II.7 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a permis de définir le cadre méthodologique rigoureux nécessaire à l'exploration des propriétés physico-chimiques de nos matériaux. En s'appuyant sur les principes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) et la résolution des équations de Kohn-Sham, nous avons établi une approche capable de traiter efficacement les interactions électroniques complexes au sein des alliages Heusler et des doubles pérovskites. Le choix de la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k, associé à des approximations adaptées du potentiel d'échange-corrélation (GGA, mBJ, GGA+U ou GGA+U+SOC), nous permet d'obtenir un outil prédictif de haute précision. Cette base théorique solide constitue le socle indispensable sur lequel reposent les simulations et l'interprétation des résultats numériques qui seront développés dans la suite de ce manuscrit.

Références bibliothèques

- [1] D.J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics, Cambridge University Press, UK (2018) 5-15 <https://doi.org/10.1017/9781316995433>
- [2] Parr RG. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. In: Fukui K, Pullman B, editors. Horizons of Quantum Chemistry, Dordrecht: Springer Netherlands (1980) https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas”, Phys. Rev. 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>
- [4] W. Kohn and L.J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [5] D. Bowler and T. Miyazaki, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 074207.
- [6] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem,” Ann. Phys. 385 (1926) 437–490, <https://doi.org/10.1002/andp.19263851302>.
- [7] A. Chatterjee, Density Functional Theory, in Structure Property Correlations for Nanoporous Materials, CRC Press, Boca Raton (2010) <https://doi.org/10.1201/9781420082753>
- [8] R.M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods, Cambridge University Press (2004). <https://doi.org/10.1017/CBO9780511805769>
- [9] W. Kohn, “Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [10] M. Born and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457. https://doi.org/10.1007/978-3642-61659-4_16
- [11] W. Koch and M.C. Holthausen, A Chemist’s Guide to Density Functional Theory, 2nd ed., Wiley-VCH, Germany (2001). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/3527600043>
- [12] P. Kiréev, La physique des semi-conducteurs, Livre 2, Mir, Moscou (1975).
- [13] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, vol. 24, Cambridge university press; (1928) p. 89–110.

- [14] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Z. Phys.* 61 (1930) 126–148, <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [15] J. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method. *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, Elsevier; (1964) p. 35–58. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60374-3](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60374-3)
- [16] F. Bassani and M. Yoshimine, Temperature Dependence of Spin-Lattice Relaxation in Alkali Halides, *Phys. Rev.* 130 (1963) 20. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.130.1>
- [17] L. Dagens, A selfconsistent calculation of the rigid neutral atom density according to the auxiliary neutral atom model, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 641. <https://doi.org/10.1088/0022-3719%2F5%2F17%2F011>
- [18] S.L. Dudarev , G.A. Botton ,S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B* 1998;57:1505–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [19] D. Dovesi et al., The electronic structure of α -quartz: A periodic Hartree–Fock calculation, *J. Chem. Phys.* 86 (1987) 6967. <https://doi.org/10.1063/1.452344>
- [20] M. Orio, D.A. Pantazis, F. Neese. Density functional theory. *Photosynth Res* 2009;102:443 53. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>.
- [21] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (1928) 542. <https://doi.org/10.1017/S0305004100011683>
- [22] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Phys.* 48 (1928) 73. <https://doi.org/10.1007/BF01351576>
- [23] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin (1990).
- [24] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [25] D.L. Mitchell and R.F. Wallis, Theoretical Energy-Band Parameters for the Lead Salts, *Phys. Rev.* 151 (1966) 581. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.151.581>
- [26] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

- [27] A.D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [28] P. Ziesche, S. Kurth and J.P. Perdew, Density functionals from LDA to GGA, *Comput. Mater. Sci.* 11 (1998) 122. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00206-1)
- [29] R.M. Dreizler and J. da Providencia, *Density Functional Methods in Physics*, Plenum, New York (1985).
- [30] D. Ceperley and B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 4264. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [31] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1927) 376. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>
- [32] E. Wigner, On the Interaction of Electrons in Metals, *Phys. Rev.* 46 (1934) 1002. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.1002>
- [33] U.V. Barth and L. Hedin, A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. I, *J. Phys. C* 5 (1972) 1629 <https://10.1088/0022-3719/5/13/012>
- [34] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Can. J. Phys.* 58 (1980) 1200. <https://ui.adsabs.harvard.edu//doi:10.1139/p80-159>
- [35] Y. Bouldiab, Étude des propriétés thermodynamiques, thermoélectriques, électroniques, magnétiques et structurales des alliages demi-Heusler XYZ, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem (2023).
- [36] Y. Wang and J.P. Perdew, Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 13298. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.13298>
- [37] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [38] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>

- [39] D.C. Langreth and J.P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.5469>
- [40] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, Phys. Rev. A 38 (1989) 3098. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
- [41] Wu Z, Cohen RE. More accurate generalized gradient approximation for solids. Phys Rev B 2006;73:235116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [42] A.D. Becke and E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>
- [43] F. Tran and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>
- [44] F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 196208. [10.1088/0953-8984/19/19/196208](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/19/196208)
- [45] J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria and R.L. Martin, Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional, J. Chem. Phys. 123 (2005) 174101. <https://doi.org/10.1063/1.2085170>
- [46] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I.C. Gerber and J.G. Ángyán, Screened hybrid density functionals applied to solids, J. Chem. Phys. 124 (2006) 154709. <https://doi.org/10.1063/1.2187006>
- [47] W.G. Aulbur, M. Städele and A. Görling, Exact-exchange-based quasiparticle calculations, Phys. Rev. B 62 (2000) 7121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.7121>
- [48] S.V. Faleev, M.V. Schilfgaarde and T. Kotani, All-Electron Self-Consistent $G_{f0}^{\text{m}}W$ Approximation: Application to Si, MnO, and NiO, Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.126406>
- [49] M. Shishkin and G. Kresse, Self-consistent GW calculations for semiconductors and insulators, Phys. Rev. B 75 (2007) 235102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235102>
- [50] A.D. Becke and M.R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model, Phys. Rev. A 39 (1989) 3761. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>

- [51] V.I. Anisimov, F. Aryasetiawan and A.I. Lichtenstein, “First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method,” *J. Phys.: Condens. Matter* 9 (1997) 767–808, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/4/002>.
- [52] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys and A.P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study,” *Phys. Rev. B* 57 (1998) 1505–1509, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [53] C. Herring, R.M. Bozorth, A.E. Clark and T.R. McGuire, “High-Field Susceptibilities of Iron and Nickel,” *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1340–1341, <https://doi.org/10.1063/1.1708462>.
- [54] J. Grollier, P. Boulenc, V. Cros, A. Hamzić, A. Vaures, A. Fert and G. Faini, “Switching a spin valve back and forth by current-induced domain wall motion,” *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 509–511. <https://doi.org/10.1063/1.1594841>
- [55] J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 2, Ch. 8 (1965).
- [56] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.1169>
- [57] J.C. Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, *Phys. Rev.* 51 (1937) 846. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>
- [58] J. Korringa, On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal, *Physica* 13 (1947) 392. [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(47\)90013-X](https://doi.org/10.1016/0031-8914(47)90013-X)
- [59] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [60] J.V. Ortiz, *Adv. Quantum Chem.* 1 (1999) 35. [https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60454-2](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60454-2)
- [61] D.D. Koelling and G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F* 5 (1975) 2041. [10.1088/0305-4608/5/11/016](https://doi.org/10.1088/0305-4608/5/11/016)
- [62] J.W.S. Rayleigh, *The Theory of Sound*, Vol. I, Cambridge University Press, UK (2011). <https://doi.org/10.1017/CBO9781139058087>
- [63] V. Heine and M.J.G. Lee, Resolution of Ambiguity in Derivation of Pseudopotentials from Phase Shifts, *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971) 811. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.811>
- [64] T. Starkloff and J.D. Joannopoulos, Local pseudopotential theory for transition metals, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 5212. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.5212>

- [65] D.R. Hamann, “Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662–665, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.662>.
- [66] T. Takeda and J. Kübler, Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations, *J. Phys. F* 5 (1979) 661. <https://ui.adsabs.harvard.edu/doi/10.1088/0305-4608/9/4/013>
- [67] D. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Springer, US (2006).
- [68] D. Singh, Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states, *Phys. B* 43 (1991) 6388. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>
- [69] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria (2001).
- [70] P. Blaha and K. Schwarz, Electric field gradient in Cu₂O from band structure calculations, *Hyperf. Interact.* 52 (1989) 153. <https://doi.org/10.1007/BF02609555>
- [71] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Determination of the Nuclear Quadrupole Moment of ⁵⁷Fe, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3545. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.75.3545>
- [72] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl and P. Blaha, Charge distribution and electric-field gradients in YBa₂Cu₃O_{7-x}, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 2051. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2051>
- [73] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite, *Am. Mineral.* 81 (1996) 545. <https://doi.org/10.2138/am-1996-5-602>
- [74] B. Köhler, P. Ruggerone, S. Wilke and M. Scheffler, Frustrated H-Induced Instability of Mo(110), *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995) 1387. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1387>
- [75] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k Userguide* (2013).

Chapitre III

Propriétés des composés Half Heusler BaZnZ ($\text{Z}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$) et effet de l'élément Z

III.1 Introduction

L'exploitation de l'effet thermoélectrique dans des matériaux appropriés offre une voie prometteuse pour atténuer la crise énergétique mondiale actuelle [1]. Parallèlement, la demande croissante de technologies écoénergétiques et de dispositifs électroniques durables a fortement accéléré la recherche de matériaux quantiques multifonctionnels possédant des caractéristiques électriques [2], magnétiques, thermoélectriques et optiques ajustables. Dans ce contexte, les alliages de Heusler, découverts il y a plus d'un siècle, ont récemment réémergé comme une classe très adaptable de matériaux offrant un potentiel remarquable pour les dispositifs de spintronique et de thermoélectricité [3–7].

Les alliages de demi-Heusler (HH, décrits par la formule XYZ) sont particulièrement attrayants en raison de leur faible toxicité, de leur grande robustesse thermique et de leurs performances optoélectroniques remarquables, ce qui les rend adaptés à diverses applications technologiques telles que le photovoltaïque, le stockage d'énergie et les dispositifs de détection [8–12]. S'appuyant sur les travaux de Mehnane et al. [13], qui ont évalué l'aptitude des composés demi-Heusler à des usages optoélectroniques à partir de l'analyse de la bande interdite, des propriétés diélectriques et des paramètres structuraux, de nombreuses études subséquentes sur les alliages de Heusler de nature semi-conductrice ont été rapportées [14–17]. En particulier, des calculs approfondis de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés pour plusieurs composés demi-Heusler, notamment LiYN (Y = Ca, Mg, Zn) [18], des systèmes à base de Zr [19], NaZn(N/P) [20] et MnNiZ (Z = Sb, Bi) [21].

Dans cette optique, ce chapitre se concentre sur une étude approfondie des caractéristiques structurales, électroniques, thermoélectriques et optiques des composés Half Heusler BaZnZ (Z:O, S, Se)

III.2 Méthodes et paramètres de calcul

Les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés demi-Heusler BaZnZ (Z = O, S, Se) ont été étudiées au moyen de la théorie de la fonctionnelle de densité

(DFT) [22], implémentée dans le code WIEN2K [23] via la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [24]. Les interactions d'échange-corrélation ont été modélisées par l'approximation du gradient généralisé (GGA) selon la paramétrisation Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE). Pour une description plus précise de la structure de bandes électroniques, en particulier de la bande interdite, le potentiel d'échange modifié Tran–Blaha de type Becke–Johnson (TB-mBJ) a été utilisé [25, 26]. La qualité de l'ensemble de base a été établie en fixant le paramètre $\text{RMT} \times K_{\text{max}}$ à 8. Un seuil d'énergie de linéarisation de -6 Ry a été appliqué, conjointement à un vecteur réciproque maximal G_{max} de 14 a.u.^{-1} . De surcroît, l'expansion des fonctions radiales à l'intérieur des sphères muffin-tin a été menée jusqu'au moment angulaire quantique maximal $l_{\text{max}} = 10$. Pour les atomes Ba, Zn, O, S et Se, les rayons muffin-tin (RMT) ont été choisis de façon à prévenir tout chevauchement entre sphères atomiques adjacentes et à assurer une base FP-LAPW bien convergée. Les configurations électroniques de valence retenues pour les calculs étaient Ba : [Xe] $6s^2$, Zn : [Ar] $3d^{10} 4s^2$, O : [He] $2s^2 2p^4$, S : [Ne] $3s^2 3p^4$, et Se : [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$, intégrant ainsi l'ensemble des états de valence pertinents pour les liaisons et le transport de charge. La zone de Brillouin irréductible a été échantillonnée avec un maillage de 1000 points k dans le cadre du schéma d'itérations auto-consistantes (SCF). La convergence du cycle itératif a été atteinte lorsque la différence d'énergie totale entre itérations successives est inférieure à 10^{-5} Ry.

La réponse optique a été évaluée à l'aide du module OPTIC intégré au logiciel WIEN2k, permettant de calculer des grandeurs essentielles telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité. Les caractéristiques thermoélectriques des matériaux examinés ont été déterminées avec le code BoltzTraP [27], qui repose sur la théorie du transport de Boltzmann en approximation semi-classique. Dans cette approche, les propriétés thermoélectriques, incluant le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite sans dimension (ZT) ont été évaluées en fonction du potentiel chimique, à des températures représentatives de 300, 600 et 900 K.

III.3 Propriétés structurales

Les composés BaZnZ (Z = O, S, Se) adoptent une structure demi-Heusler cubique non centrosymétrique de type C1b (groupe d'espace F-43m), comme représenté sur la Figure III.1. Dans

cette configuration, les atomes s'organisent sur trois sous-réseaux cubiques à faces centrées : Ba et Z constituent un motif de type chlorure de sodium, tandis que Zn occupe l'un des sites tétraédriques situés sur la diagonale principale du cube, le site symétrique équivalent restant vide. En principe, le système demi-Heusler BaZnZ peut présenter trois ordres atomiques distincts, dénommés configurations α , β et γ . La phase α correspond aux positions de Wyckoff 4a (0,0,0), 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) ; la phase β aux sites 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$), 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) et 4a (0,0,0) ; quant à la phase γ , elle associe les positions 4c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$), 4a (0,0,0) et 4b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Dans cette étude, les trois configurations atomiques possibles sont analysées de manière systématique afin d'identifier l'arrangement le plus stable pour Ba, Zn et Z (Z = O, S, Se) au sein du réseau C1b. Lorsque le site 4b est vacant, les atomes aux positions 4a et 4c forment un sous-réseau de type blende de zinc, alors que l'occupation des sites 4a et 4b (avec 4c vide) génère un sous-réseau de type chlorure de sodium. Par conséquent, la structure demi-Heusler peut être vue comme une superposition de sous-réseaux blende de zinc et chlorure de sodium.

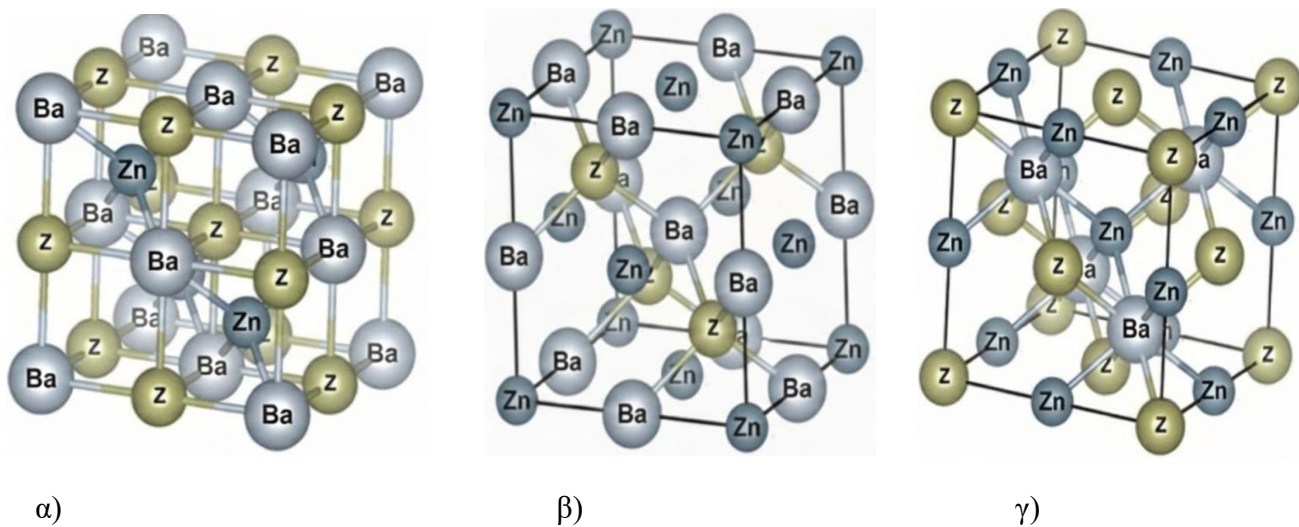


Figure III.1 : Structures cristallines C1b demi-Heusler des composés BaZnZ (Z = O, S, Se) dans les phases α , β et γ .

Les trois dispositions possibles de type C1b (α , β et γ) pour chaque composé BaZnZ (Z = O, S, Se) ont d'abord été examinées dans un état non magnétique (NM) par le calcul de l'énergie totale en

fonction du volume pour chaque variante. Le paramètre de maille d'équilibre (a), le volume de la maille élémentaire (V_0), l'énergie d'état fondamental (E_0), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivée par rapport à la pression (B') ont été obtenus pour chaque phase en ajustant les données énergie-volume calculées (Figure III.2) à l'équation d'état de Birch–Murnaghan [28].

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

Cette analyse préliminaire révèle que BaZnO et BaZnS présentent une stabilité maximale dans la phase α .

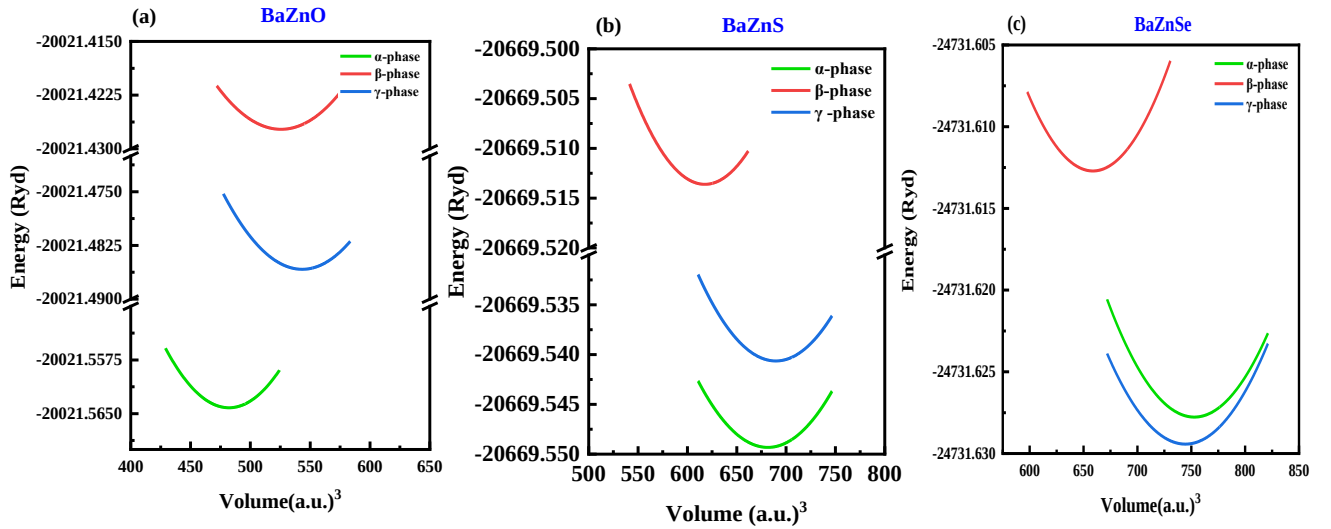


Figure III.2 : Optimisation du volume pour les composés demi-Heusler (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe dans les trois phases α , β et γ .

Alors que BaZnSe se stabilise dans la phase γ . Cette évolution de la stabilité des phases, passant de la configuration α (pour BaZnO et BaZnS) à la γ (pour BaZnSe), s'explique par l'augmentation graduelle du rayon ionique et la modification du caractère des liaisons de l'atome chalcogène. En raison de leur petite taille et de leur forte électronégativité, l'oxygène et le soufre favorisent des interactions ioniques intenses, qui privilégient la disposition α capable d'optimiser la stabilisation

électrostatique. À l'opposé, le sélénium, avec son rayon ionique plus important et sa faible électronégativité, accentue les composantes covalentes et accroît la sensibilité aux effets d'hybridation orbitale. Les contraintes structurales et les répulsions électrostatiques s'intensifient, rendant la phase α moins avantageuse énergétiquement. La phase γ offre en revanche un environnement de coordination mieux adapté, qui tolère l'ion Se^{2-} plus volumineux et facilite une redistribution électronique optimisée, minimisant ainsi l'énergie totale.

Tableau III.1 : Paramètres de maille (a), module de compressibilité (B_0), volume (V_0), dérivée par rapport à la pression (B'), énergie d'état fondamental $E_{\min}$ et énergie de formation E_f (en Ryd) pour les composés demi-Heusler BaZnZ (Z = O, S, Se).

Alliages	Phase	a_0	B_0	B'	V_0	$E_{\min}$		E_f
		NM	NM	NM	NM	NM	FM	NM
BaZnO	α	6,5716	39,5448	4,1178	478,7882	-20021,564082	-20021,564080	-0,7367
	β	6,7637	32,2479	3,8386	522,0284	-20021,427265	-20021,427312	-
	γ	6,8404	33,9378	4,5298	539,9837	-20021,425608	-20021,485702	-
BaZnS	α	7,3750	26,3557	3,9780	676,7368	20669,549376	20669,549342	-0,6296
	β	7,1399	27,0484	4,6546	614,0663	20669,513380	20669,513451	-
	γ	7,4041	26,1609	4,4092	684,7904	20669,540506	20669,540519	-
BaZnSe	α	7,6237	23,4009	4,0779	747,5315	24731,627720	24731,627686	-
	β	7,2924	26,3666	3,8374	654,2560	24731,612787	24731,612747	-
	γ	7,5939	23,5197	4,4465	738,8127	24731,629461	24731,629429	-0,5722

À partir de ces résultats, les composés BaZnZ dans leurs trois phases ont ensuite été analysés dans un état ferromagnétique (FM) afin de vérifier si une solution à spin polarisé pouvait réduire davantage l'énergie totale et ainsi représenter l'état fondamental véritable. Les calculs d'énergie totale démontrent que, pour BaZnO, BaZnS et BaZnSe, la configuration non magnétique demeure plus stable que l'état ferromagnétique.

L'énergie de formation par atome a été aussi calculée à l'aide de l'expression présentée dans l'équation suivante [30] :

$$E_f = E_{tot}^{BaZnZ} - (E_{bulk}^{Ba} + E_{bulk}^{Zn} + E_{bulk}^Z) (Z = O, S, Se) \quad (III. 2)$$

E_{tot}^{BaZnZ} représente l'énergie totale du composé dans son état fondamental tandis que E_{bulk}^{Ba} , E_{bulk}^{Zn} et E_{bulk}^Z (Z : O, S, Se) désignent respectivement les énergies de Ba, Zn et Z (Z = O, S, Se) dans une même substance. Comme indiqué dans le tableau III.1, les énergies de formation des trois HA sont négatives, ce qui signifie que leur synthèse à partir des éléments purs est exothermique, ce qui atteste de leur stabilité thermodynamique. Cela traduit une forte cohésion structurale et des liaisons stables dans le réseau cristallin, rendant ces matériaux viables et susceptibles d'être synthétisés expérimentalement.

III.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des composés BaZnZ (Z = O, S, Se) ont été analysées via leurs structures de bandes et densités d'états totales (TDOS), déterminées aux paramètres de maille optimisés en utilisant à la fois l'approximation GGA et le potentiel TB-mBJ. Les dispersions de bandes correspondantes et les TDOS sont illustrées aux Figures III.3 et III.4. Comme indiqué sur ces figures, chaque composé se comporte comme un semi-conducteur. L'allure des bandes étant similaire pour les deux méthodes, seule la valeur du gap est plus grande avec TB-mBJ qu'avec GGA. BaZnO et BaZnS présentent des structures de bandes analogues, le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) se situant entre les points Γ et X de la zone de Brillouin, ce qui traduit un gap indirect. En revanche, BaZnSe positionne son VBM au point L et son CBM au point X de haute symétrie, signe d'une altération de la structure électronique due à la transition de la phase structurale. Les valeurs de gap calculées sont présentées dans le Tableau III.2. Une évolution

comparable a été observée chez divers demi-Heusler comme FeTiSi et CoTiSb, où le gap dépend fortement de la nature chimique des éléments constitutifs [31–33].

Tableau III.2 : Gaps d'énergie de bande calculés (eV) pour les composés BaZnZ (Z= O, S, Se) en utilisant les fonctionnelles GGA-PBE et TB-mBJ.

Matériaux	Approximation	E _g (eV)	Type
BaZnO	GGA-PPE	0,94	Indirect
	TB-mBJ	1,44	Indirect
BaZnS	GGA-PPE	0,77	Indirect
	TB-mBJ	1,23	Indirect
BaZnSe	GGA-PPE	1,70	Indirect
	TB-mBJ	2,02	Indirect

De manière remarquable, BaZnSe s'écarte de cette tendance en présentant un gap bien plus important que les deux autres composés. Cette augmentation s'explique par des réarrangements structuraux modifiant les liaisons Zn–Se et le champ cristallin, ce qui atténue les interactions p–d et abaisse le maximum de la bande de valence. Des effets analogues de transitions de phase structurale sur l'élargissement du gap ont été constatés dans d'autres systèmes demi-Heusler [34]. Au total, les gaps obtenus positionnent les composés BaZnZ comme candidats attractifs pour les applications optoélectroniques : BaZnO et BaZnS conviennent particulièrement aux dispositifs à lumière visible.

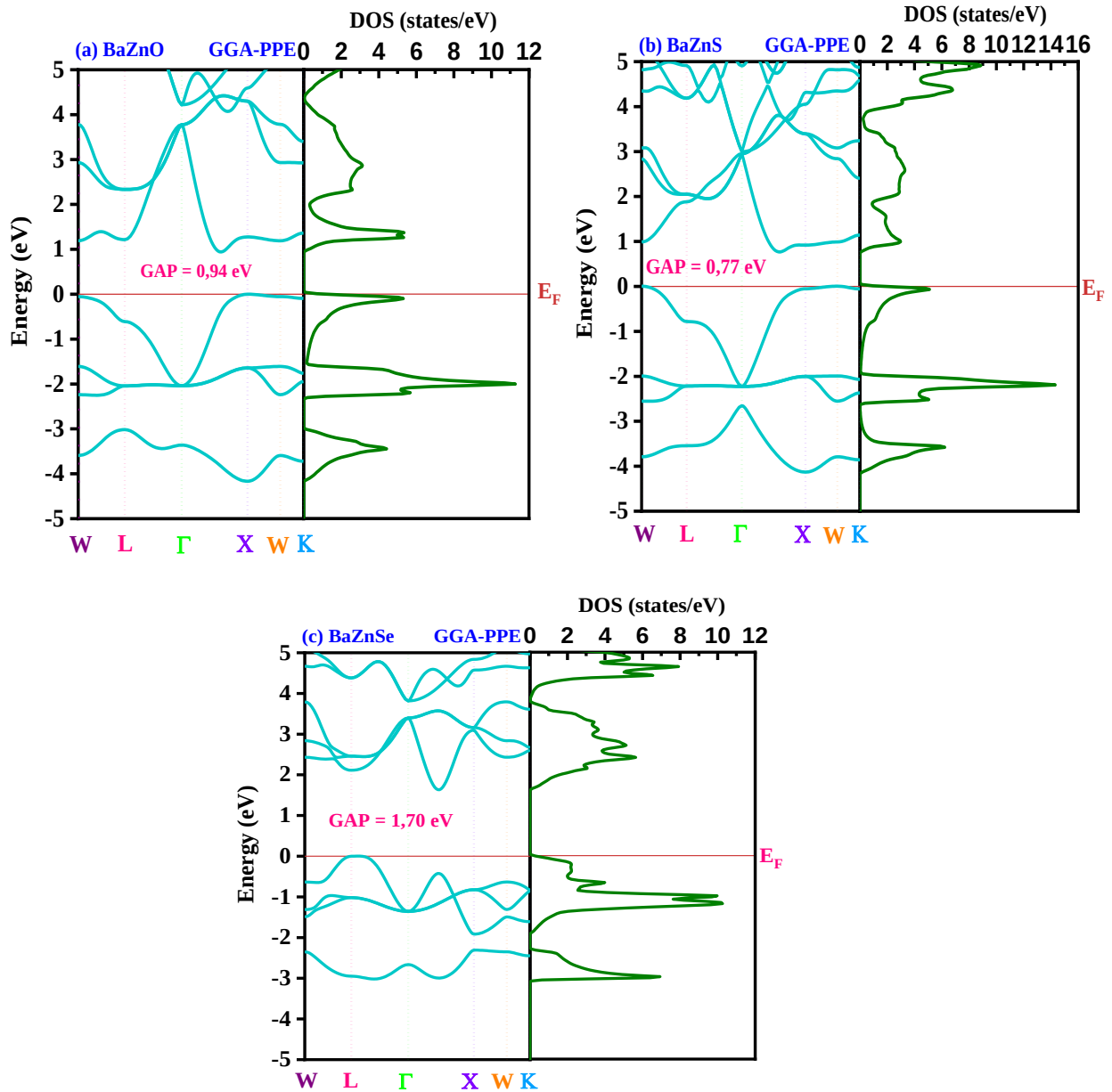


Figure III.3 : Structure de bandes calculée pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe en utilisant l'approximation GGA-PPE

Le gap plus large de BaZnSe le rend particulièrement adapté aux applications comme couches transparentes ou tampons, en accord avec les tendances observées chez les semi-conducteurs demi-Heusler à large bande interdite.

L'analyse des densités partielles d'états (PDOS) met en évidence les contributions orbitales et atomiques individuelles à l'énergie du gap dans les structures BaZnZ.

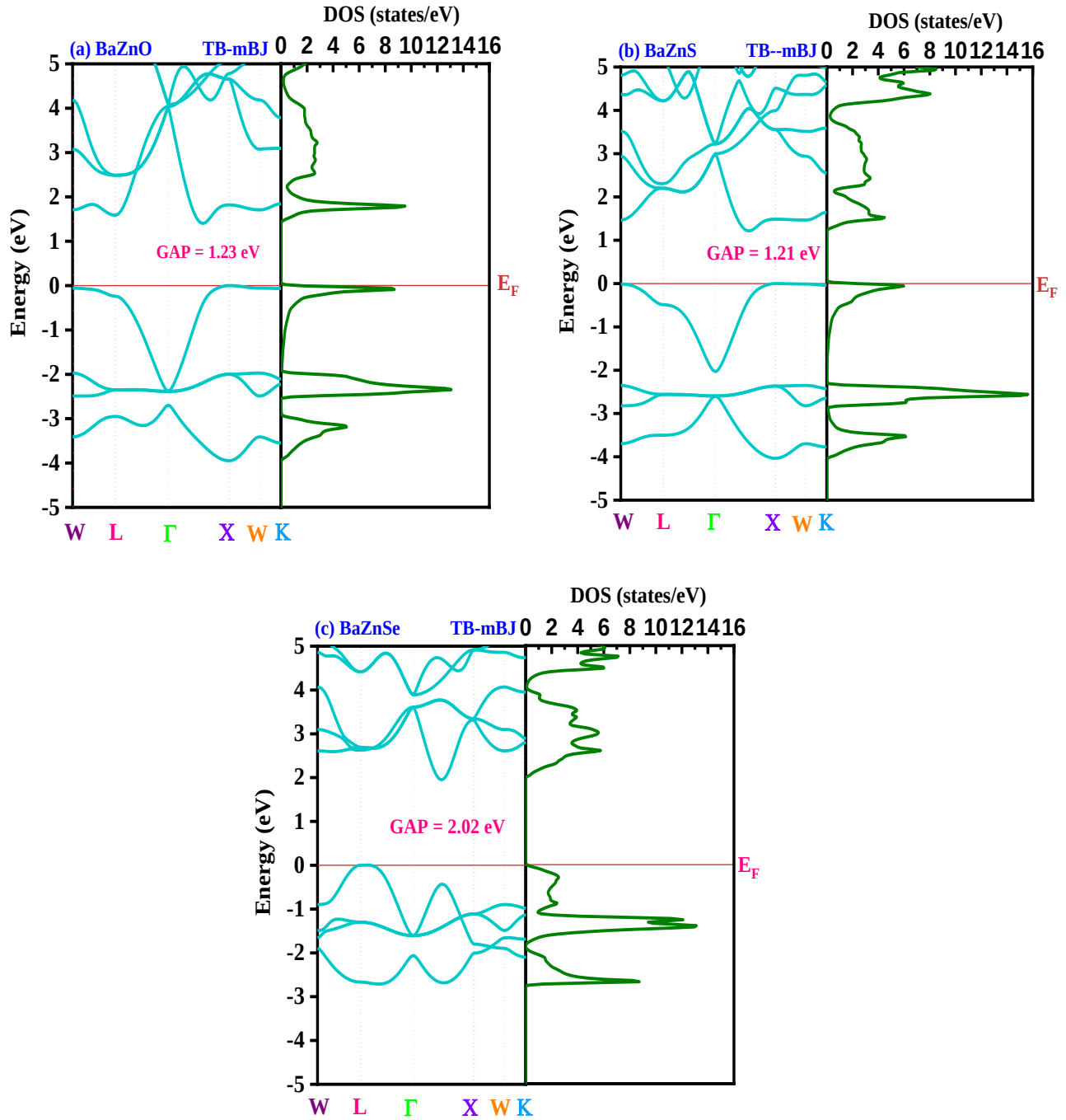


Figure III.4 : Structure de bandes calculée pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et (c) BaZnSe en utilisant l'approximation TB-mBJ.

Les profils PDOS sur la plage d'énergie étudiée, représentés à la Figure III.5, confirment l'absence totale d'états électroniques au niveau de Fermi, validant le caractère semi-conducteur de l'ensemble des composés analysés.

L'examen révèle que le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement composé des orbitales p des anions (O-p, S-p, Se-p), soulignant leur rôle dominant dans les transitions électroniques. BaZnO et BaZnS présentent un comportement électronique quasi identique dans les bandes de valence et de conduction. Dans BaZnO, BaZnS, les orbitales Zn-d se positionnent profondément dans la bande de valence (-6,6 eV), fonctionnant comme des états semi-cœur localisés sans contribution aux propriétés proches du gap. Dans la phase γ -BaZnSe cependant, les états Zn-s subissent un léger déplacement vers des énergies de liaison plus élevées (-2,6 eV), effet du contexte cristallin modifié, tout en conservant leur caractère localisé.

Ces différences s'expliquent par les variations structurales entre phases, qui altèrent le chevauchement orbital et l'hybridation entre états Se-p, Zn-d et Ba-d. Dans la région de la bande de conduction, les contributions électroniques distinguent nettement les phases α et γ . Pour BaZnO, BaZnS la bande de conduction est principalement contrôlée par les états Ba-d, avec des contributions mineures des orbitales Zn-s et p de l'anion, ce qui indique que le minimum de la bande de conduction (CBM) est dominé par les états issus du baryum. À l'inverse, BaZnSe présente un caractère électronique distinct, les états Zn-p devenant prédominants près du CBM.

Cette évolution s'explique par les effets du champ cristallin et le réordonnement orbital provoqués par la transformation structurale des phases α vers γ .

La symétrie locale modifiée et l'environnement de la liaison dans la phase γ altèrent le couplage de champ cristallin et amplifient le chevauchement entre orbitales Zn et Se, favorisant le déplacement ascendant des états Zn-p vers le minimum de la bande conduction. Il s'ensuit un réordonnement orbital dans la bande de conduction, caractérisé par un CBM dominé par Zn-p dans BaZnSe. Cette altération du caractère des bords de bande pourrait avoir des implications significatives pour les propriétés électroniques, optiques et de transport de cette phase.

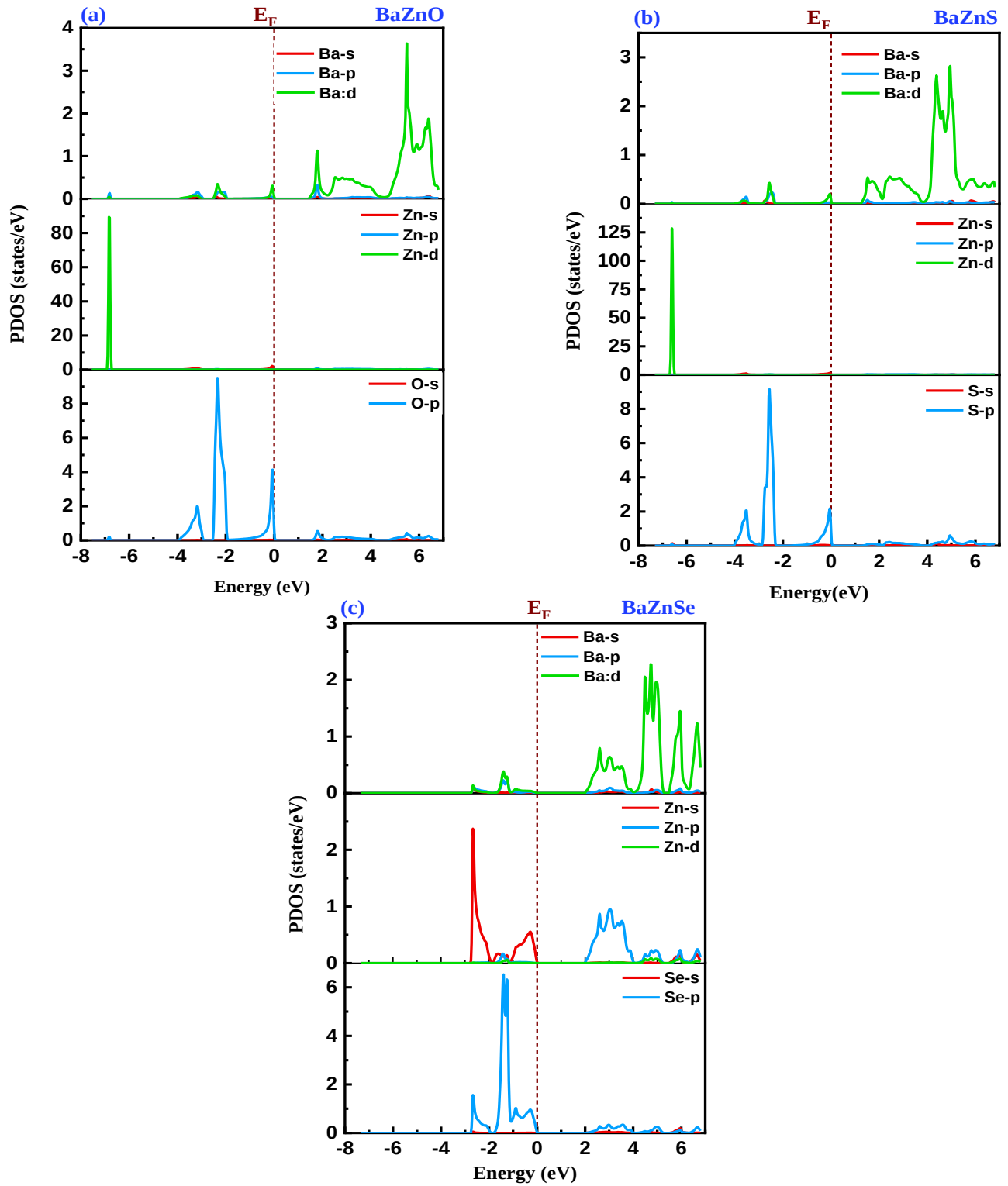


Figure III.5 : Densité d'état partielle pour (a) BaZnO, (b) BaZnS et, (c) BaZnSe en approximation mBJ.

III.5 Propriétés Optiques

Bien que ces composés semi-conducteurs soient reconnus comme excellents candidats pour les applications optiques, une étude approfondie de leurs propriétés optiques s'avère indispensable. La réponse optique des alliages demi-Heusler BaZnZ (Z = O, S, Se) se caractérise par les composantes de la fonction diélectrique complexe. Constituant la base des paramètres optiques précédemment mentionnés, la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ s'exprime selon la relation de Kramers-Kronig [35,36]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 3})$$

Ainsi que les paramètres associés tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la fonction de perte d'énergie $L(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$ et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$. Ces caractéristiques, obtenues à partir des équations (4) - (7), ont été examinées dans l'intervalle énergétique de 0 à 12 eV, couvrant l'ensemble du spectre électromagnétique depuis la limite statique jusqu'à la région ultraviolette (UV).

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 4})$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III. 5})$$

$$n(\omega) = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right) \right]^{1/2} \quad (\text{III. 6})$$

$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III. 7})$$

III.5.1 Partie réelle, $\varepsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire, $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique

La partie réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(\omega)$, décrit la réponse de dispersion des photons incidents au sein du matériau et dépend étroitement de sa structure électronique. L'imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, quant à lui, révèle directement les mécanismes d'absorption optique liés aux transitions interbandes. Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique calculées pour BaZnO, BaZnS, BaZnSe sont respectivement présentées aux Figures III.6.a et III.6.b. La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ présente des pics de dispersion marqués dans la région de basses énergies (1–3 eV), directement

liés aux transitions électroniques interbandes. La position du pic principal se décale progressivement vers des énergies plus élevées de BaZnO vers BaZnS puis BaZnSe, traduisant une forte dépendance vis-à-vis de la nature de l'anion.

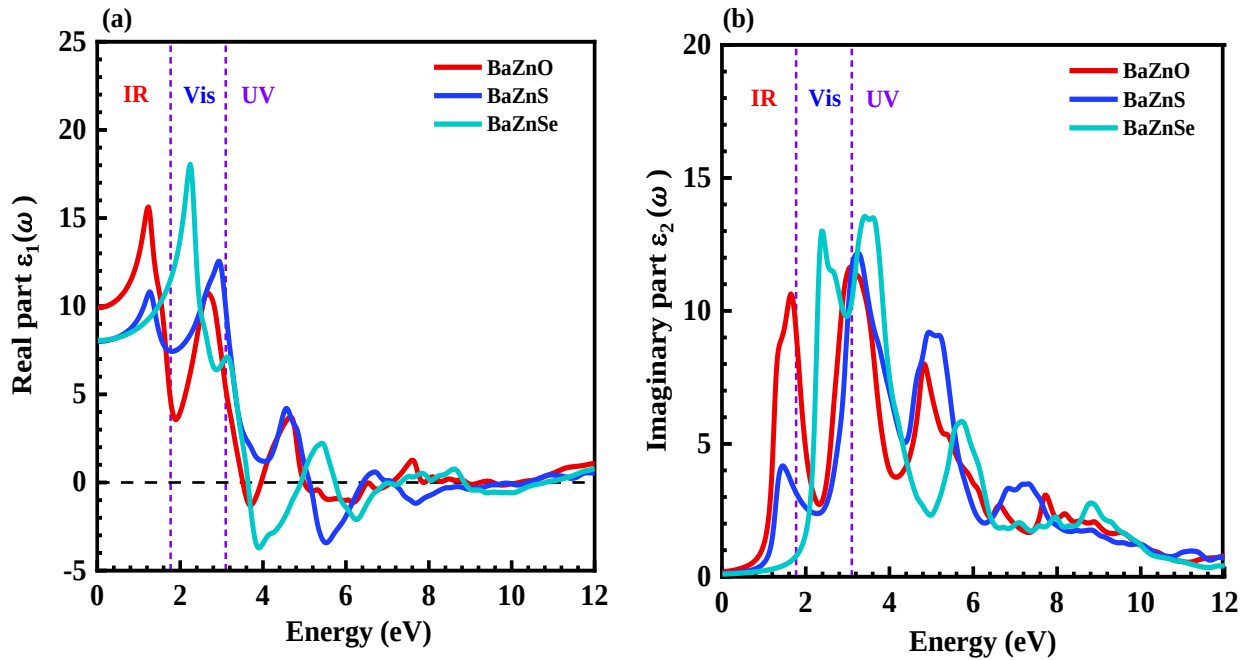


Figure III.6 : (a) Parties réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique pour BaZnZ (Z = O, S, Se).

Dans ces composés étudiés, $\epsilon_2(\omega)$ montre un comportement oscillatoire typique des réponses diélectriques issues des transitions interbandes [37]. Elle devient négative dans une plage de fréquences spécifique en raison d'une absorption optique intense, avant de repasser à des valeurs positives à des fréquences plus élevées. Au-delà de 10,5 eV d'énergie photonique, tous les composés affichent un comportement stable attribuable aux effets de dissipation énergétique. Dans cette plage où elle reste positive, les photons traversent le matériau et provoquent des transitions interbandes d'électrons covalents [38]. Les constantes diélectriques statiques $\epsilon_2(0)$ s'élèvent à 9,91 pour BaZnO et oscillent entre 8,00 et 8,14 pour BaZnS et BaZnSe. Ces valeurs modérées, typiques des semi-conducteurs, traduisent une polarisation relativement faible par rapport aux matériaux à haute

constante diélectrique (high- κ) [39]. Elles positionnent ces composés comme mieux adaptés aux applications optoélectroniques qu'au stockage d'énergie à haute capacité.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique traduit le comportement d'absorption optique des composés BaZnZ (Z = O, S, Se). Cette absorption provient principalement des transitions interbandes. Comme le montre la Figure III.6.b, BaZnO présente une caractéristique remarquable avec un pic d'absorption important à 1,6 eV atteignant 10,57. Ce maximum est associé à des transitions électroniques entre les états O-2p de la bande de valence et les états Zn-3d de la bande de conduction. En revanche, pour BaZnS et BaZnSe, les transitions électroniques dominantes apparaissent à des énergies plus élevées (environ 3 à 4 eV), correspondant à des passages des états S-3p et Se-4p vers les états de conduction de type Zn-d. La présence de plusieurs pics à haute énergie traduit également la contribution de bandes de valence plus profondes et de niveaux de conduction plus élevés, ce qui rend les processus de transitions interbandes plus complexes. Un comportement similaire a été observé dans divers semi-conducteurs de type Heusler et chalcogénures [40,41].

Par ailleurs, une valeur élevée de la composante imaginaire indique une forte capacité d'absorption du rayonnement électromagnétique. Ainsi, ces composés apparaissent comme de bons candidats pour des applications de stockage d'énergie, notamment dans des dispositifs tels que les condensateurs ou les systèmes électriques hybrides [42].

III.5.2 Coefficient d'absorption α (ω)

Le coefficient d'absorption α (ω), issu de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, constitue une propriété optique fondamentale qui permet d'évaluer l'atténuation du rayonnement incident au sein d'un matériau. La Figure III.7 présente l'évolution de ce coefficient pour les composés demi-Heusler BaZnZ (Z = O, S, Se). L'analyse du spectre d'absorption montre que ces matériaux sont principalement actifs dans la région ultraviolette, avec une augmentation marquée du coefficient d'absorption au-delà de 3 eV.

Le composé BaZnO se distingue par un seuil de transition apparaissant à plus basse énergie, tandis que BaZnS et BaZnSe présentent des pics d'absorption plus intenses et décalés vers des énergies plus élevées.

Ce comportement reflète des transitions électroniques interbandes propres à chaque structure, avec la présence de plusieurs pics dans l'intervalle compris entre 4 et 10 eV. De plus, tous les composés étudiés présentent des coefficients d'absorption élevés, en particulier dans la plage d'énergie de 4 à 7 eV, ce qui traduit une interaction forte entre les photons et la matière. Ce type de réponse est caractéristique des semi-conducteurs présentant des transitions interbandes importantes, ce qui suggère leur potentiel pour des applications en optoélectronique et en photovoltaïque [43].

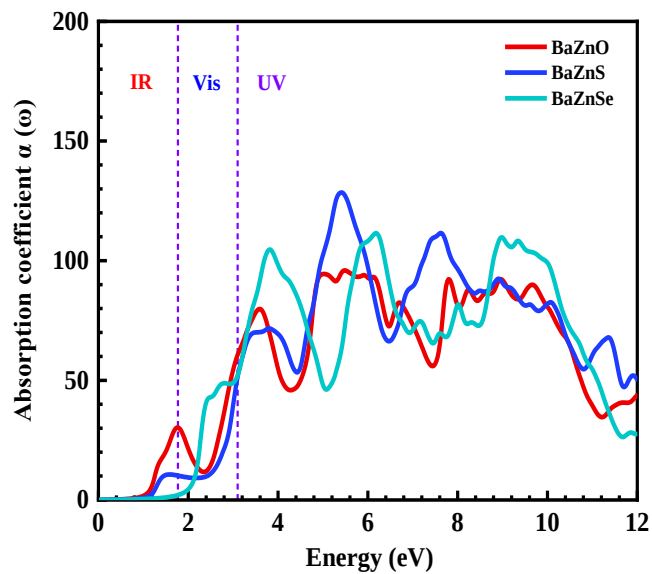


Figure III.7 : Coefficient d'absorption des composés BaZnZ (Z = O, S, Se).

III.5.3 Réflectivité $R(\omega)$

La réflectivité $R(\omega)$, représentée en fonction de l'énergie des photons à la Figure III.8, traduit la capacité du matériau à renvoyer la lumière incidente. À fréquence nulle, la réflectivité statique des composés BaZnZ est d'environ 0,27, tandis qu'elle est proche de 0,23 pour BaZnO, BaZnS et BaZnSe.

Les spectres de réflectivité présentent des valeurs modérées dans les domaines infrarouge et visible, comprises entre 0,2 et 0,5, ce qui est typique des matériaux semi-conducteurs. Les valeurs maximales sont observées dans la région ultraviolette (3–6 eV), avec des pics atteignant environ 0,42

pour BaZnO, 0,50 pour BaZnS et 0,51 pour BaZnSe. Ces maxima sont en bon accord avec les caractéristiques observées pour $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$, ce qui confirme leur origine commune liée aux transitions électroniques interbandes. À des énergies plus élevées, la réflectivité diminue progressivement, traduisant une réponse optique plus faible due aux pertes d'énergie et aux effets d'amortissement. La réflectivité relativement élevée de ces composés souligne leur potentiel d'utilisation comme matériaux réfléchissants dans des dispositifs optiques [43].

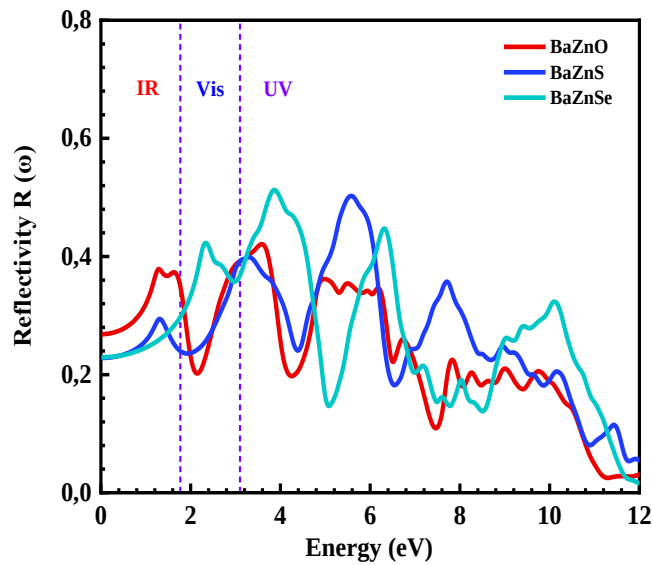


Figure III. 8 : Réflectivité des composés BaZnZ (Z = O, S, Se).

III.6 Propriétés thermoélectriques

Le comportement thermoélectrique de BaZnO, BaZnS et BaZnSe a été examiné en appliquant la théorie du transport semi-classique de Boltzmann, sous l'hypothèse d'un temps de relaxation constant.

Les principaux paramètres de transport, notamment le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique par unité de temps de relaxation (σ/τ), la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et le facteur de mérite (ZT), ont été calculés en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_F$) à des températures sélectionnées (300, 600 et 900 K).

III.6.1 Coefficient de Seebeck

La Figure III.9 montre que le coefficient de Seebeck (S) présente des caractéristiques bipolaires, avec des valeurs positives à proximité du maximum de la bande de valence et des valeurs négatives près de la bande de conduction, reflétant une transition d'une conduction de type p vers un type n. Pour l'ensemble des composés, une augmentation de la température de 300 K à 900 K entraîne une diminution progressive de l'amplitude du coefficient de Seebeck.

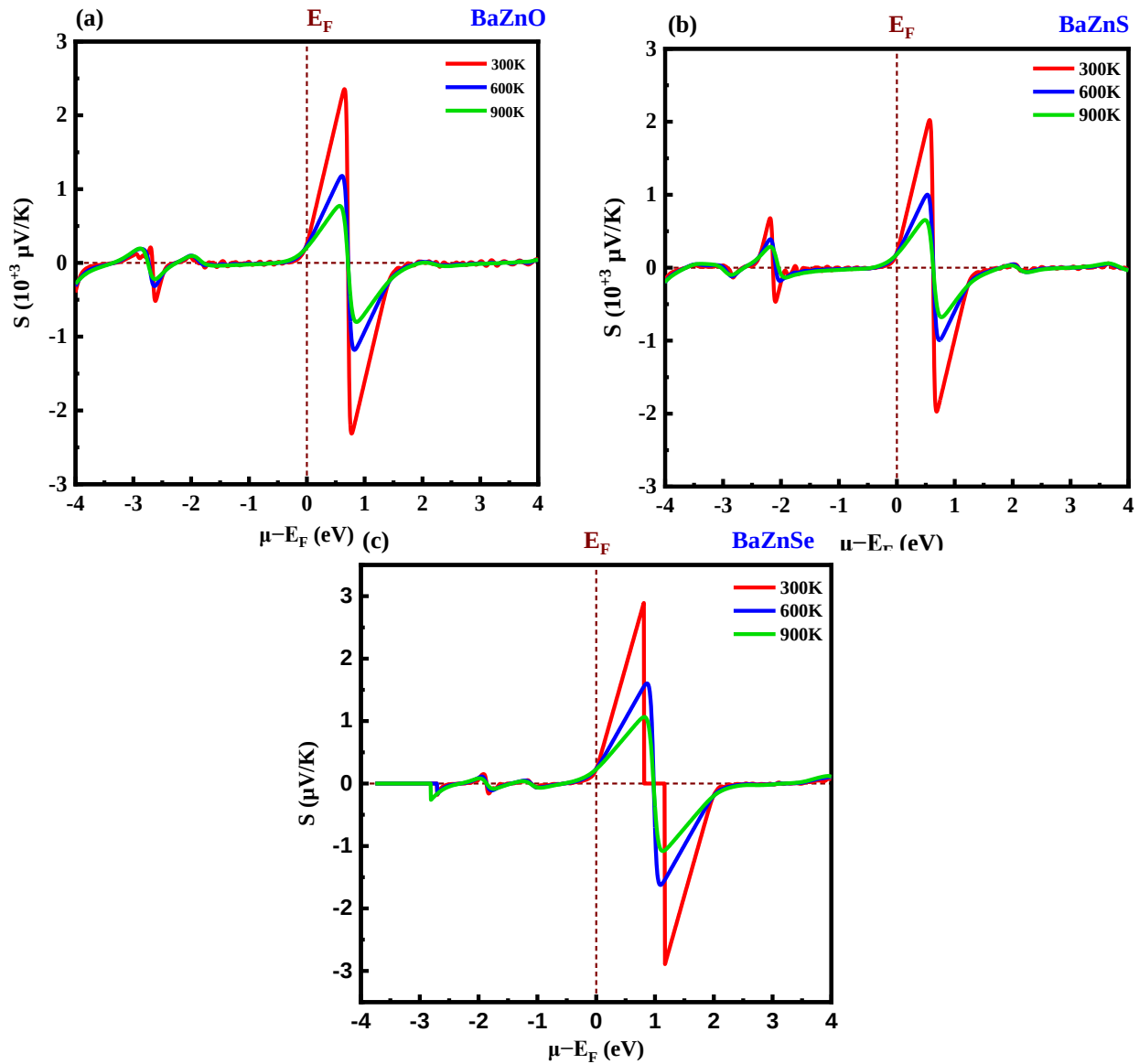


Figure III.9 : Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z = O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.

À la température ambiante de 300 K, le BaZnSe présente le coefficient de Seebeck le plus élevé de la série, atteignant une valeur de crête de $\pm 2,89 \times 10^3 \mu\text{V/K}$ à proximité du niveau de Fermi, ce qui souligne l'influence significative de la structure cristalline sur le transport des porteurs.

Ce comportement peut être attribué au caractère plus délocalisé des orbitales Se-4p, ce qui entraîne une variation plus fluide de la densité d'états. Il convient de noter que ces valeurs sont considérablement plus élevées que celles observées dans les composés thermoélectriques classiques de type half-Heusler, tels que TiNiSn et ZrNiSn, dont les valeurs typiques se situent entre 100 et 300 $\mu\text{V/K}$ pour des niveaux de dopage optimaux [45]. Cela met clairement en évidence le fort potentiel des composés BaZnZ en tant que candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques.

III.6.2 Conductivité Électrique

La dépendance de la conductivité électrique normalisée par le temps de relaxation (σ/τ) par rapport au potentiel chimique a été analysée à des températures de 300, 600 et 900 K, comme illustré à la Figure III.10. Pour BaZnZ (O, S, Se), les profils de σ/τ montrent une chute marquée autour du niveau de Fermi, qui peut être attribuée à l'absence d'états électroniques disponibles dans la bande interdite. Cela conduit à une région non conductrice caractérisée par une conductivité presque nulle à $\mu - E_F = 0$, confirmant la nature semi-conductrice de ces composés.

Du côté du type p ($\mu < 0 \text{ eV}$), tous les composés présentent une augmentation graduelle des coefficients de transport due à l'activation des trous dans la bande de valence. En revanche, dans la région positive (type n), une augmentation beaucoup plus forte de σ/τ est observée pour BaZnO, BaZnS et BaZnSe, avec des pics prononcés situés à $\sim 3 \text{ eV}$, suggérant des propriétés de transport dominées par les électrons supérieurs pour ces composés.

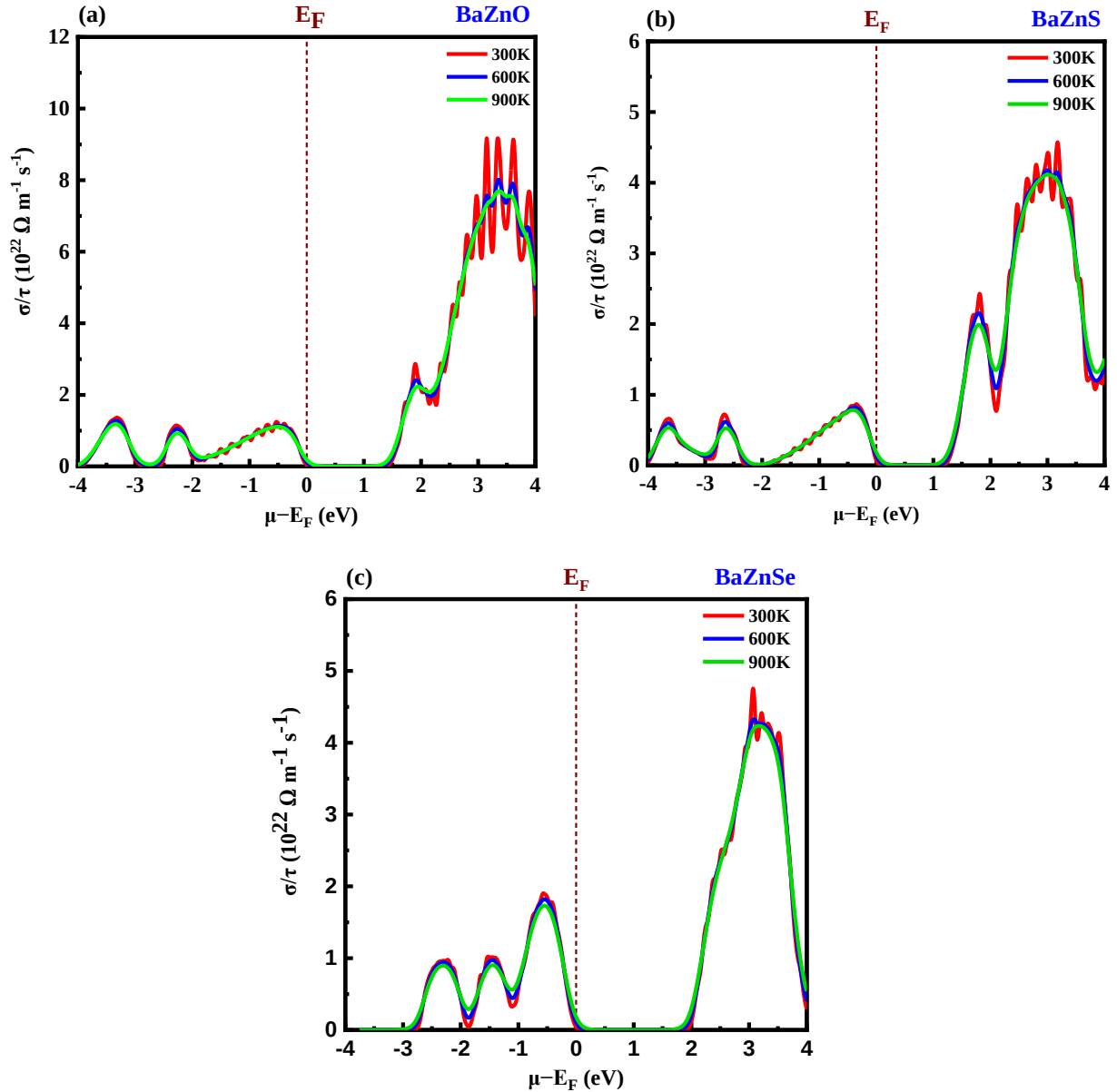


Figure III.10 : Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z=O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.

III.6.3 Conductivité Thermique

La conductivité thermique est un autre paramètre pour évaluer la capacité d'un matériau à transporter la chaleur et son potentiel pour les applications thermoélectriques. La conductivité thermique globale (κ) d'un composé provient de deux contributions principales : la partie électronique (κ_e) et la partie phononique (réseau) (κ_l). Elle s'exprime comme suit :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (\text{III. 8})$$

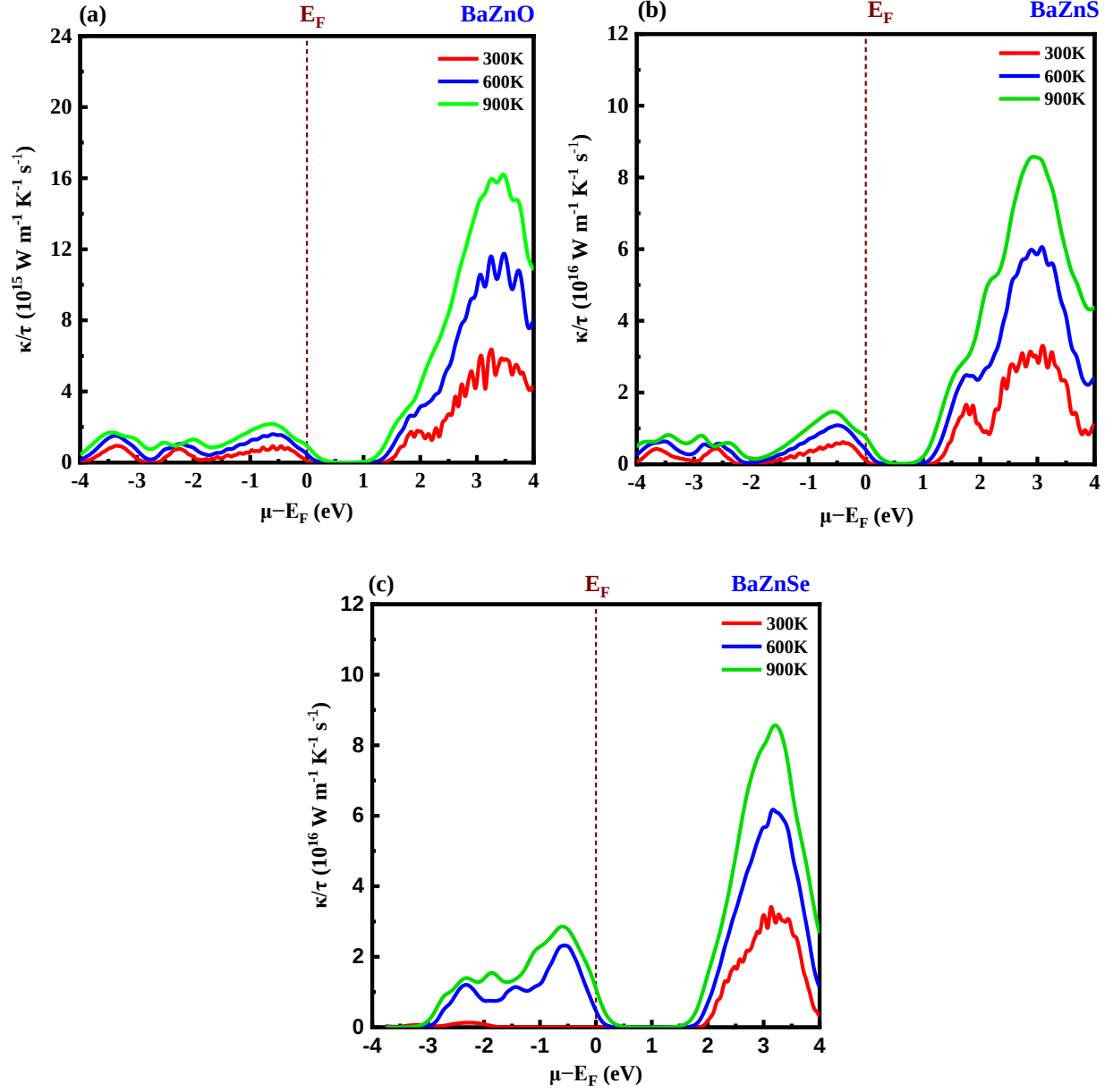


Figure III.11 : Conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z=O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.

La variation de la conductivité thermique électronique (κ_e) en fonction du potentiel chimique des composés étudiés est présentée à la Figure III.11. Elle révèle un profil de transport qui reflète étroitement le comportement de la conductivité électrique.

Cette forte corrélation met en évidence le couplage fondamental entre le transport de charge et le transport de chaleur, ces deux propriétés étant principalement gouvernées par la concentration des porteurs et modulées par le potentiel chimique. Bien qu'elle augmente plus rapidement avec la température que la conductivité électrique, il est important de souligner que la contribution du réseau est négligée, car le code BoltzTraP ne prend en compte que la partie électronique. Par conséquent, les valeurs rapportées sont probablement sous-estimées, en particulier à basse température où le transport médié par les phonons domine typiquement dans les matériaux semi-conducteurs. Néanmoins, à des régimes thermiques élevés, la contribution électronique devient le facteur prédominant dans la gouvernance des propriétés de transport thermique globales de ces systèmes

La dépendance de la conductivité thermique par rapport au potentiel chimique montre clairement un comportement semi-conducteur typique. Une réponse presque nulle est observée dans la région de la bande interdite, confirmant l'absence de porteurs libres. Au-delà de ces plages, la conductivité thermique électronique pour les composés augmente avec la température, reflétant des concentrations plus élevées de porteurs de charge et une diffusion phononique accrue. Lorsque le potentiel chimique se déplace vers des valeurs négatives, une augmentation graduelle est observée, correspondant au transport par trous dans la bande de valence. En revanche, une augmentation plus prononcée se produit du côté positif au-delà du minimum de la bande de conduction, indiquant une contribution plus forte des électrons.

À température ambiante (300 K), la conductivité thermique de tous les composés est extrêmement faible dans les régions de type p et n, mais elle augmente avec la température, reflétant des concentrations plus élevées de porteurs de charge et une diffusion phononique accrue.

III.6.4 Figure de mérite (ZT)

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est généralement évaluée par la figure de mérite sans dimension (ZT). Généralement, des valeurs de ZT proches de l'unité ou supérieures indiquent des

performances prometteuses pour les applications thermoélectriques [46]. Dans ce travail, les propriétés thermoélectriques des composés BaZnZ (Z = O, S, Se) ont été étudiées en calculant ZT à partir du coefficient de Seebeck (S), de la conductivité électrique (σ) et de la conductivité thermique totale (κ) [47]. Dans le formalisme de transport de Boltzmann tel qu'implémenté dans BoltzTraP, la conductivité thermique du réseau (κ_l) n'est pas incluse et est effectivement fixée à zéro. Par conséquent, les valeurs de ZT rapportées représentent une limite supérieure des performances thermoélectriques. La Figure III.12 montre la variation de ZT en fonction du potentiel chimique à différentes températures pour tous les composés étudiés. Autour du niveau de Fermi, ZT reste presque nul dans tous les matériaux, en accord avec l'existence d'une bande interdite et l'absence de porteurs de charge libres dans le régime intrinsèque.

Cela indique clairement que le dopage est essentiel pour augmenter la concentration des porteurs et obtenir des performances thermoélectriques significatives. Lorsque le potentiel chimique s'éloigne du niveau de Fermi, ZT augmente de manière significative des deux côtés, correspondant aux conditions de dopage de type p ($\mu < 0$) et de type n ($\mu > 0$). Notamment, la région de type n présente un plateau plus large et plus stable de hautes valeurs de ZT par rapport au côté de type p, indiquant que le transport par électrons est plus favorable dans ces composés. En particulier, les valeurs de ZT approchent l'unité sur une plage d'énergie relativement large dans la région de la bande de conduction. Il convient de souligner que la température exerce une influence négligeable sur ZT dans la plage de potentiel chimique considérée pour les trois matériaux.

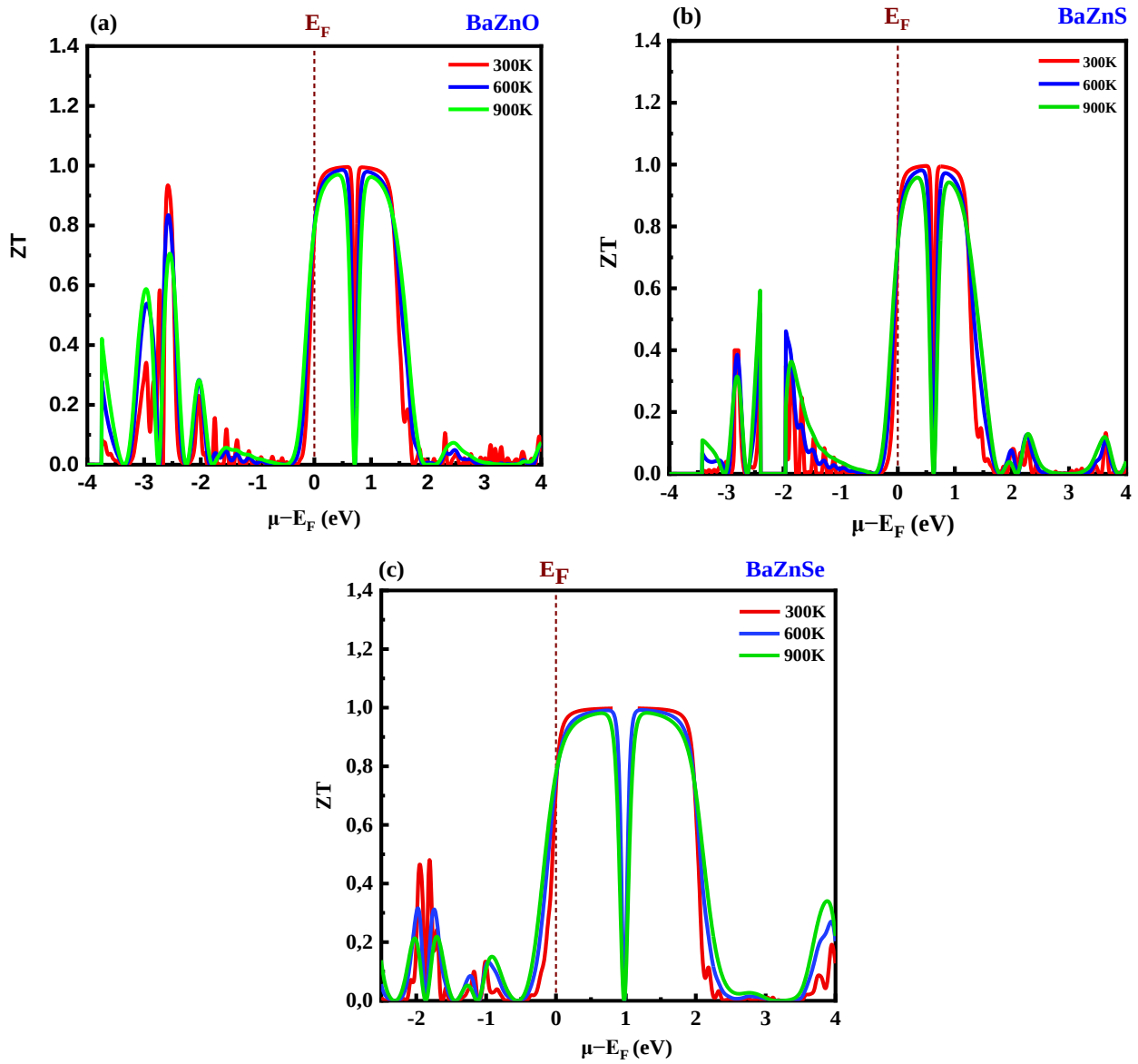


Figure III.12 : Figure de mérite en fonction du potentiel chimique pour BaZnZ (Z=O, S, Se) à 300, 600 et 900 K.

Ces résultats sont comparables à ceux observés dans les matériaux thermoélectriques Half-Heusler largement étudiés tels que MNiSn et MCoSb (M = Ti, Zr, Hf), qui atteignent typiquement des valeurs de ZT proches de l'unité après optimisation [48,49]. La haute figure de mérite (ZT) obtenue à température ambiante démontre que les composés BaZnZ (Z=O, S, Se) présentés ici exhibent des performances thermoélectriques prometteuses avec des structures électroniques relativement simples [50].

III.7 Conclusion

Ce travail présente une étude détaillée, *ab initio*, des composés demi-Heusler BaZnZ (Z = O, S, Se), visant à élucider leurs propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques. Les résultats confirment que BaZnO et BaZnS sont stables dans la phase α , tandis que BaZnSe préfère la configuration de phase γ , tous les composés présentant des énergies de formation négatives et des états fondamentaux non magnétiques, ce qui indique leur stabilité thermodynamique et leur faisabilité expérimentale. Le calcul des propriétés électroniques réalisé avec l'approche TB-mBJ révèle que ces composés cubiques se comportent comme des semi-conducteurs indirects, avec une plage de bande interdite comprise entre 1,23 et 2,02 eV, ce qui renforce encore le fort potentiel des composés BaZnZ pour les applications optoélectroniques. L'analyse optique met en évidence une absorption intense dans la région de l'ultraviolet, avec des coefficients de l'ordre de 10^5 cm^{-1} , ainsi qu'une réflectivité notable, suggérant leur adéquation pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques. Du point de vue thermoélectrique, tous les composés présentent un comportement similaire, avec des valeurs de ZT modérées ($\sim 0,72\text{--}0,76$) dans la gamme d'énergie 0,5–1 eV. On observe une performance plus élevée dans la région de type-n, pour d'autres valeurs du potentiel chimique, où ZT approche l'unité sur une plage d'énergie relativement large, soulignant l'importance du réglage des porteurs pour optimiser l'efficacité. Dans l'ensemble, la présente étude montre que les composés BaZnZ constituent des matériaux multifonctionnels prometteurs, combinant un comportement semi-conducteur, une forte réponse optique et des performances thermoélectriques, ce qui en fait des candidats intéressants pour de futures applications liées à l'énergie.

Références bibliothèques

- [1] V. Vargiamidis, S. Foster and N. Neophytou, "Thermoelectric power factor in nanostructured materials with randomized nanoinclusions," *Phys. Status Solidi (a)* 215, no. 17 (2018): 1700997. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700997>.
- [2] B. Gurunani and D.C. Gupta, "Half-metallicity and thermoelectric performance: A multifaceted investigation of Zr-based half-Heusler alloys," *Mater. Sci. Eng.: B* 311 (2025): 117783, <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.117783>.
- [3] R. Singh, S. Dogra, S. Dixit, et al., "Advancements in thermoelectric materials for efficient waste heat recovery and renewable energy generation," *Hybrid. Adv.* 5 (2024): 100176, <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100176>.
- [4] L. S. Hewawasam, A.S. Jayasena, M.M.M. Afnan, R.A.C.P. Ranasinghe, and M.A. Wijewardane, "Waste heat recovery from thermo-electric generators (TEGs)," *Energy Rep.* 6 (2020): 474–479, <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.11.105>.
- [5] H. Alam and S. Ramakrishna, "A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials," *Nano Energy* 2, no. 2 (2013): 190–212, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.005>.
- [6] M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, et al., "Theoretical investigation of ternary semiconductors half-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge and Sn) for thermoelectric applications," *Mod. Phys. Lett. B* 35, no. 23 (2021): 2150400, <https://doi.org/10.1142/S0217984921504005>.
- [7] R. Anand, R. Gurunathan, T. Soldi, L. Borgsmiller, R. Orenstein, and G. J. Snyder, "Thermoelectric transport of semiconductor full-Heusler VFe₂Al," *J. Mater. Chem. C* 8, no. 30 (2020): 10174–10184, <https://doi.org/10.1039/D0TC02659J>.
- [8] A. Musari, "Electronic, mechanical, vibrational and thermodynamic properties of FeXSb (X = Hf and Nb) Half-Heusler alloys from first-principles approach," *Solid State Sci* 122 (2021): 106755, <https://doi.org/10.1016/j.solidstate.2021.106755>.
- [9] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, "Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications," *Semicond. Sci. Technol.* 27, no. 6 (2012): 063001, <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>.
- [10] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, M. Djermouni, and A. Zaoui, "First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications," *Superlattice Microst.* 51, no. 6 (2012): 772–784, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.020>.

- [11] S. Kacimi, H. Mehnane, and A. Zaoui, "I–II–V and I–III–IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study," *J. Alloys Compd.* 587 (2014): 451-458, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.046>
- [12] K. Bencherif, "Optical and thermal properties of the half-Heusler VFeSb and NbFeSb alloys," *Rev. Mex.Fis.* 68 (2022): 021601, <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.68.021601>.
- [13] H. Mehnane, B. Bekkouche, S. Kacimi, A. Hallouche, and M. Djermouni, "First-principles study of new half Heusler for optoelectronic applications," *Superlattice. Microst.* 51, no. 6 (2012): 772–784, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.03.020>.
- [14] B. Achir, F. Bendahma, N. Mehtougui, et al., "Unveiling the structural, vibrational, elastic, optoelectronic and thermoelectric characteristics of alkali-yttrium based half-Heusler alloys XYZ (X = K, Rb, Cs)," *Indian J. Phys.* (2026), <https://doi.org/10.1007/s12648-026-03934-8>.
- [15] I. Galanakis, K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu and B Aktaş, "Ferrimagnetism and antiferro-magnetism in half-metallic Heusler alloys, " *phys. status solidi (a)* 205, no.5 (2008): 1036-1039, <https://doi.org/10.1002/pssa.200776454>.
- [16] B. Rani, S. A. Khandy, J. Singh, et al., "Electronic structure, elastic and transport properties of new Palladium-based Half-Heusler materials for thermoelectric applications," *Mater. Today Commun.* 36 (2023):106461, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106461>.
- [17] G. Gaire, N. Regmi, K.R. Panday, P Khatri and N.P. Adhikari, "First-principles study of half Heusler XIrPb(X= V, Nb, Ta) for energy applications," *Chemical Physics* 603 (2025):113040, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2025.113040>.
- [18] M. Miri, Y. Ziat, H. Belkhanchi and Y. Ait El Kadi, "Structural, elastic, and opto-electronic conduct of half Heusler Li (Ca, Mg, Zn) N alloys: Ab initio computation," *Solid State Commun.* 396 (2024):155765, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115765>.
- [19] R. R. Palanichamy, A. Amudhavalli, R. Meenakshi, et al., "Computational investigation of high Curie temperature, magnetic anisotropy and optical properties of new Zr based half-Heusler compounds," *J. Mol. Graph. Model.* (2025) 143:109248, <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2025.109248>.
- [20] A. Nazir, E. Ahmad Khera, M. Manzoor, R. Sharma, F. Benabdallah and R. Ghodhbani, "A DFT Insight on the physical, optoelectronic and thermoelectric characteristics of half-Heusler NaZn(N/P) compounds for power generation applications," *Solid State Communications* 400 (2025):115896, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2025.115896>.

- [21] M. Kessas, S. Cherid, S. Benatmane, S. Bentata, L. Benahmedi and A. Aissani, “Fe-induced strengthening of ferromagnetism and its influence on thermal properties of MnNiZ (Z=Sb, Bi) half-Heusler compounds,” *Physica Scripta* 101, no. 5 (2026):055911, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ae3c6b>.
- [22] W. Kohn, A.D. Becke, and R.G. Parr, “Density functional theory of electronic structure,” *J. Phys. Chem.* 100, no. 31 (1996): 12974–12980, <https://doi.org/10.1021/jp960669l>.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen, and L. D. Marks, “WIEN2k: an APW+lo program for calculating the properties of solids,” *J. Chem. Phys.* 152, no. 7 (2020): 074101, <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [24] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, “WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties” (Technische Universität Wien, 2012).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.* 77, no. 18 (1996): 3865–3868, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [26] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” *Phys. Rev. Lett.* 102, no. 22 (2009): 226401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [27] G. K. H. Madsen and D.J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.* 175, no. 1 (2006): 67–71, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [28] F. D. Murnaghan, “The compressibility of media under extreme pressures,” *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, no. 9 (1944): 244–247, <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [29] A. Saim, F. Belkharroubi, F. Z. Boufadi, et al., “Investigation of the Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Half-Heusler CaMgZ (Z = C, Si, Ge, Sn, Pb) Compounds,” *J. Electron. Mater.* 51 (2022):4014–4028, <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09659-8>.
- [30] S. B. Zhang and J. E. Northrup, “Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: Application to Ga self-diffusion.” *Phys. Rev. Lett.* 67, n° 17 (1991): 2339, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2339>.
- [31] Z. Zhiyong, Y. Cheng and U. Schwingenschlögl. “Vacancy-induced half-metallicity in half-Heusler semiconductors.” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 84, no.11 (2011): 113201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.113201>.
- [32] İ. K. Durukan, Y. O. Ciftci, H. Tekin “A new candidate for optoelectronic device applications: CoTiX

- (X: P, As, Sb) half-Heusler compounds.” *Phys. Rev. B Condens. Matter* 678 (2024): 415752, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415752>.
- [33] T. Fang, X. Zhao and T. Zhu “Band structures and transport properties of high-performance half-Heusler thermoelectric materials by first principles.” *Materials* 11, no.5 (2018): 847, <https://doi.org/10.3390/ma11050847>.
- [34] M. Safavi and S. Davatolhagh “Band topology and phase stability of half-Heusler semiconductors with d0 alkaline earth atoms.” *J. Phys. Chem. Solids* 181 (2023): 111530, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111530>.
- [35] H. A. Kramers, “La diffusion de la lumière par les atomes.” *Atti. Cong. Intern. Fisica. Como.* 2 (1927) 545.
- [36] R. D. L. Kronig, “On the Theory of Dispersion of X-Rays.” *J. Opt. Soc. Am.*, 12 (1926) 547.
- [37] L. A. Falkovsky “Features of interband absorption in the dielectric function of narrow-gap semiconductors.” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 77, no.2 19 (2008): 193201, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.193201>.
- [38] K. Mechehoud, M. Mana, F. Bendahma, and M. R. Ghezzer, “First-principles investigation of electronic, magnetic and optical properties of double perovskite oxides Ba₂NiYO₆ (Y = Pd, Pt),” *New J. Chem.* 49 (2025): 20548, <https://doi.org/10.1039/D5NJ00220F>.
- [39] P. Y. Yu and M. Cardona 2010, “Chapter 7 – Optical Properties I,” in *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- [40] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser and S. C. Zhang, “Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds.” *Nat. Mater.* 9 no.7 (2010): 541-545, <https://doi.org/10.1038/nmat2770>.
- [41] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, et al., “Half-Heusler ternary compounds as new multifunctional experimental platforms for topological quantum phenomena.” *Nat. Mater.* 9 no.7 (2010): 546-549, <https://doi.org/10.1038/nmat2771>.
- [42] R. Rajeswara Palanichamy, A. Amudhavalli, R. Meenakshi, et al., “Computational investigation of high Curie temperature, magnetic anisotropy and optical properties of new Zr based half-Heusler compounds,” *Mol. Graph. Model.* 143 (2026):109248, <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2025.109248>.

- [43] F. Casper, R. Seshadri and C. Felser, "Semiconducting half-Heusler and LiGaGe structure type compounds," *phys. status solidi (a)* 206, no.5 (2009): 1090-1095, <https://doi.org/10.1002/pssa.200881223>.
- [44] A. Righi, F. Bendahma, S. Terkhi, et al., "Optical and thermoelectric performances of LiSrZ (Z = Sb, Bi) for energy conversion applications: DFT and Boltzmann transport theory." *Indian J. Phys.* (2025), <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03826-3>.
- [45] G. J. Poon, "Electronic and thermoelectric properties of half-Heusler alloys." *Semiconduct Semimet.* 70 (2001): 37-75, [https://doi.org/10.1016/S0080-8784\(01\)80136-8](https://doi.org/10.1016/S0080-8784(01)80136-8).
- [46] K. Kaur, R. Kumar, and D. P. Rai, "A promising thermoelectric response of HfRhSb half-Heusler compound at high temperature: A first-principles study," *J. Alloys Compd.* 763 (2018): 1018, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.034>.
- [47] G. A. Mersal, H. Alkhaldi, G. M. Mustafa, et al., "Study of half-metallic ferromagnetism and thermoelectric properties of spinel chalcogenides BaCr₂X₄ (X=S, Se, Te) for spintronic and energy harvesting," *J. Mater. Res. Technol.* 18 (2022): 2831–2841, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.175>
- [48] R. A. Downie, S. A. Barczak, R. I. Smith and J. W. G. Bos "Compositions and thermoelectric properties of XNiSn (X= Ti, Zr, Hf) half-Heusler alloys." *J. Mater. Chem. C* 3.40 (2015): 10534-10542, 10.1039/C5TC02025E
- [49] R. He, H. Zhu, J. Sun, et al., "Improved thermoelectric performance of n-type half-Heusler MCo_{1-x}Ni_xSb (M= Hf, Zr)." *Mater. Today Phys.* 1 (2017): 24-30, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.05.002>.
- [50] H. A. Althobaiti, B. A. El-Badry, F. Iqbal, et al., "Study of room temperature ferromagnetism, mechanical, thermodynamic, and thermoelectric aspects of BePr₂X₄ energy devices," *J. Phys. Chem. Solids* 210 (2025):113351, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2025.113351>.

Chapitre IV

Effet de substitution de Y sur les propriétés de Full Heusler Ba_2YO (Y=Ni, Pd, Pt)

IV.1 Introduction

Les ressources fossiles de plus en plus limitées et les défis environnementaux ont suscité un intérêt scientifique croissant pour les solutions d'énergie propre au cours de la dernière décennie. Ainsi, les matériaux thermoélectriques pourraient remplacer les sources d'énergie fossile grâce à leur efficacité dans la conversion de la chaleur résiduelle en électricité utilisable, ainsi qu'à leur caractère écologique [1–3]. Les alliages de Heusler ont attiré l'attention mondiale en tant que candidats potentiels pour les matériaux thermoélectriques, car ils possèdent des coefficients de Seebeck élevés, sont faciles à synthétiser, non toxiques et moins coûteux que d'autres matériaux thermoélectriques tels que les alliages à base de Bi₂Te₃, PbTe, les clathrates et les skutterudites [4,5]. Il a été constaté que ces matériaux présentent des propriétés très intéressantes, telles qu'une structure cristalline similaire à celle des semi-conducteurs, une structure électronique ajustable et une demi-métallicité, ce qui en fait des candidats potentiels dans diverses technologies, comme la spintronique [6–9], les dispositifs à magnétorésistance géante, les alliages à mémoire de forme et les dispositifs thermoélectriques [10,13]. D'autre part, il a été observé que des alliages de Heusler tels que Co₂MnSb [14] et Mn₂ZrGe [15] exhibent une large gamme de propriétés optiques émergentes avec un coefficient d'absorption très élevé ($\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Ainsi, ces alliages pourraient constituer des couches absorbantes potentielles dans des dispositifs hétérojonctions avec d'autres semi-conducteurs [16,17]. Parmi les nombreuses variantes d'alliages de Heusler, de nouvelles familles de matériaux font récemment l'objet d'études approfondies. Ces alliages de Heusler sont composés de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées inter-pénétrants, avec la formule chimique X₂YZ, où X et Y sont des atomes de métaux de transition ou de terres rares, et Z un élément du groupe principal.

Ce chapitre vise à étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de trois nouveaux alliages de Heusler Ba₂YO (Y = Ni, Pd, Pt), non encore rapportés dans la littérature.

IV.2 Paramètres et méthodes de calcul

La DFT fournit une illustration théorique de base aux matériaux tels que les semi-conducteurs [18], les semi-métaux, les demi-métaux, les métaux, ce qui en fait un outil essentiel pour examiner la structure électronique. Ce travail a été réalisé en utilisant la méthode FP-LAPW et l'approximation GGA-PBE [19]. Comme la GGA-PBE sous-estime la largeur de la bande interdite, nous avons

également utilisé le potentiel TB-mBJ [20]. Le rayon de Muffin-tin (RMT) est cependant pris avec considération qu'il n'y ait pas de chevauchement. Par ailleurs, le paramètre de coupure des ondes planes $RMT \times K_{max}$ a été sélectionné pour être égale à 8, le RMT représente le plus petit rayon des sphères de muffin-tin (MT) et K_{max} étant la magnitude du plus grand vecteur d'onde utilisé pour l'expansion des ondes planes dans la première zone de Brillouin. G_{max} a été fixé à 14, G_{max} étant le vecteur le plus grand dans l'expansion de Fourier de densité de charge. Le seuil d'énergie choisi entre les états de cœur et de valence est de -6 Ry. L'expansion des fonctions d'onde a été fixée à $l_{max} = 10$ dans les sphères MT. Les calculs ont été effectués en utilisant un maillage de $15 \times 15 \times 15$ K-points. Le critère de convergence pour l'énergie a été fixé à 10^{-5} Ry. Le code BoltzTraP [21] également implémenté dans le pack WIEN2k, basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann, a été utilisé pour déterminer les propriétés thermoélectriques.

IV.3 Propriétés structurales

Les structures cristallines déterminent l'arrangement des atomes dans un matériau donné. Elles donnent également des indications sur les longueurs de liaison et les paramètres du réseau d'un matériau. L'arrangement atomique est responsable de la résistance et de la ductilité du matériau. Cette étape est primordiale dans un calcul ab initio où la détermination de la structure la plus stable est la première phase dans le calcul de diverses propriétés physico-chimiques. Les alliages de type Heusler complets (full-Heusler) X_2YZ sont décrits comme des systèmes hybrides constitués de sous-réseaux à caractères covalent et ionique [22]. La détermination rigoureuse des sites atomiques occupés par les éléments X, Y et Z est cruciale et ne saurait reposer uniquement sur la nomenclature chimique. En effet, l'attribution incorrecte des positions atomiques dans les modèles de calcul conduit inévitablement à des prédictions théoriques erronées sur les propriétés du matériau.

Comme illustré dans la Figure V.1, il est bien connu qu'il existe deux structures pour les alliages de full Heusler, chacune d'elles présente quatre sites atomiques. La première est AlCu₂Mn, appartenant au groupe d'espace Fm3m, type L2₁. Dans cette structure, les atomes X sont situés aux points (0, 0, 0) et (0,5, 0,5, 0,5), et les atomes Y et Z sont situés aux points (0,25, 0,25, 0,25) et (0,75, 0,75, 0,75), respectivement. La deuxième structure, CuHg₂Ti, a le groupe d'espace F43m; type XA,

où les atomes X sont situés aux points (0, 0, 0) et (0,25, 0,25, 0,25), et les atomes Y et Z sont respectivement aux points (0,5, 0,5, 0,5) et (0,75, 0,75, 0,75).

Afin d'obtenir, à l'état fondamental, des structures plus stables des alliages full-Heusler étudiés Ba₂YO (Y= Ni, Pd et Pt), nous avons optimisé l'énergie en fonction du paramètre de réseau de la cellule unitaire pour les deux arrangements atomiques non équivalents et dans les configurations non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM).

Ainsi, les paramètres structuraux à l'équilibre tels que la constante de réseau à l'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée première par rapport à la pression (B') et le minimum de l'énergie totale (E_0) sont évalués. L'ensemble de ces constantes a été déterminé à partir de l'ajustement de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ selon l'équation empirique de Birch–Murnaghan [23], exprimée sous la forme suivante :

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

où V_0 est le volume de la cellule unitaire à l'état fondamental. Le module de compressibilité B est déterminé par l'équation (IV.10) et sa première dérivée B' est déterminée à partir de l'équation (IV.2) :

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B'P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{IV.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV.3})$$

À partir des courbes d'énergie totale-volume présentées dans les Figures IV.b-d, on observe que tous les composés d'une structure de type AlCu₂Mn ont des énergies totales plus basses dans leur état non magnétique (NM). Ce qui indique que l'état fondamental le plus stable des alliages full-Heusler Ba₂YO correspond à la configuration non magnétique avec un arrangement atomique de type AlCu₂Mn (L2₁). Les prochains calculs seront effectués dans cette configuration.

Afin d'évaluer la faisabilité expérimentale et la robustesse de ces matériaux, nous avons calculé à température et pression nulles, l'énergie de cohésion, donnée par cette équation [24]:

$$E_{coh} = (2E_{atom}^{Ba} + E_{atom}^Y + E_{atom}^O) - E_{tot}^{Ba_2YO} (Y = Ni, Pd, Pt) \quad (IV.4)$$

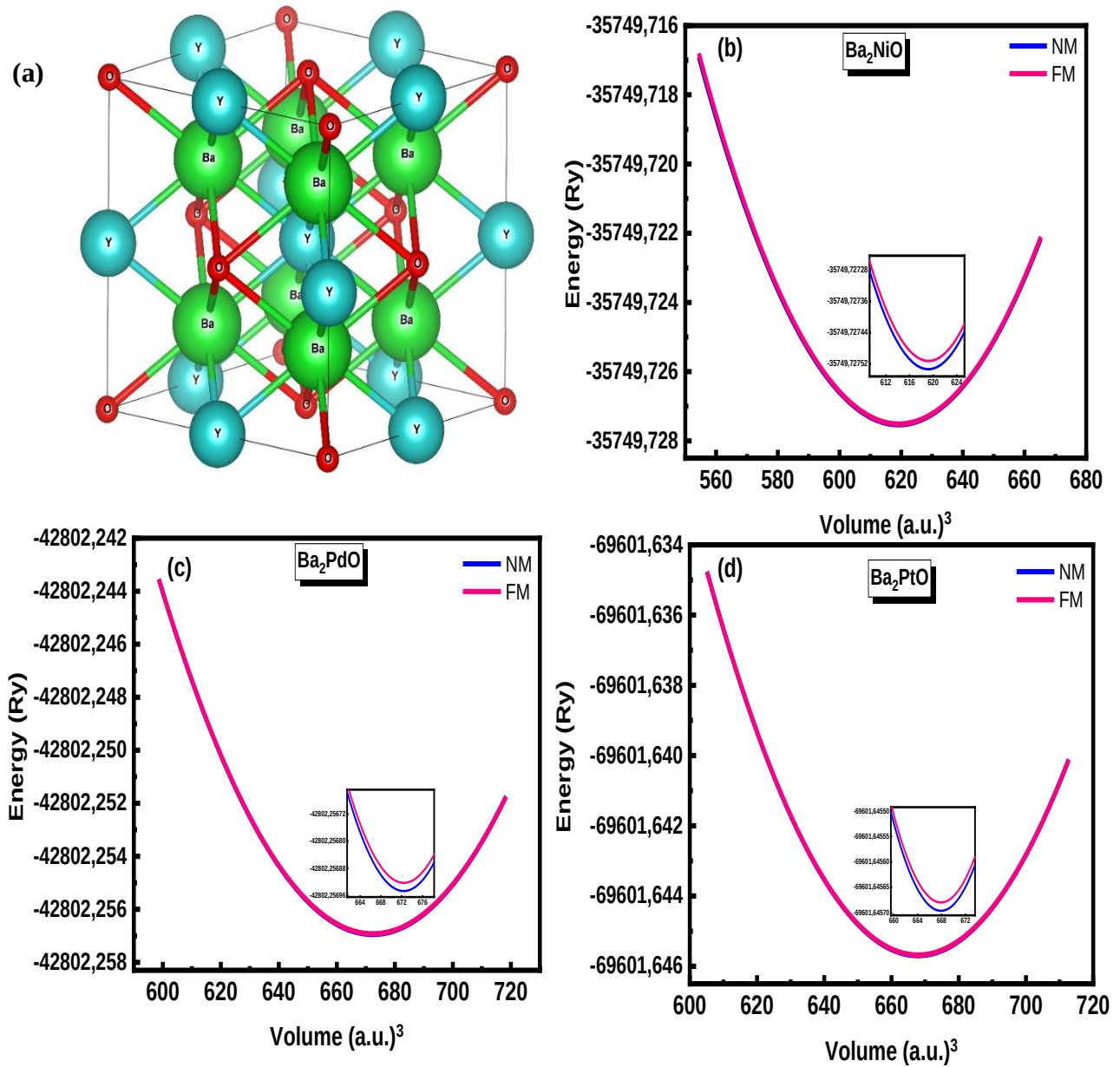


Figure IV.1 : (a) Structures cristallines et optimisation du volume pour les composés full-Heusler (b) Ba₂NiO, (c) Ba₂PdO et (d) Ba₂PtO.

Le tableau IV.1 regroupe les principaux paramètres calculés à (0 K et 0 GPa) tels que la constante de réseau a_0 , le module de compressibilité B, sa dérivée première B', le volume minimal V_0 , et l'énergie minimale E_0 des alliages full-Heusler Ba₂YO (Y= Ni, Pd et Pt).

Tableau IV.1 : Paramètres de maille a_0 (Å), le module de compressibilité B (GPa), sa dérivée B', l'énergie de cohésion E_{coh} (eV) et l'énergie totale E_{tot} (en Ry) des composés Ba₂YO (Y :Ni, Pd et Pt) dans les structures de type L2₁ et XA.

Alliages	Type	a_0	B ₀	B'	V ₀	E _{tot}		E _{coh}
Phase		NM	NM	NM	NM	NM	FM	NM
Ba ₂ NiO	L2 ₁	7,1491	42,6798	4,0402	616,4468	-35749,720924	-35749,720914	0,09
	XA	7,1835	47,3961	4,3954	625,3817	-35749,515978	-35749,515969	-
Ba ₂ PdO	L2 ₁	7,3494	43,4453	4,2669	669,7108	-42802,246563	-42802,246533	0,12
	XA	7,2767	47,9016	4,5927	650,0308	-42802,031018	-42802,030274	-
Ba ₂ PtO	L2 ₁	7,5329	50,6003	4,5257	665,2174	-69601,630632	-69601,630623	0,10
	XA	7,3556	53,8786	4,5483	644,4001	-69601,398511	-69601,397963	-

L'analyse thermodynamique révèle que tous les composés Ba₂YO présentent des énergies de formation négatives, confirmant ainsi leur stabilité et la possibilité de leur synthèse par voie expérimentale. Parallèlement, les énergies de cohésion obtenues, s'élevant respectivement à 0,09 eV

(Ba_2NiO), 0,12 eV (Ba_2PdO) et 0,10 eV (Ba_2PtO), constituent un indice probant de la stabilité structurale de ces nouveaux alliages de Heusler.

IV.4 Propriétés électroniques

Pour caractériser les propriétés électroniques d'un matériau, il est impératif de calculer sa structure de bande, sa densité totale d'états (TDOS) et sa densité partielle d'états (PDOS). Ces calculs fournissent des informations cruciales sur la nature du matériau (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et les liaisons atomiques, car ces propriétés sont directement liées aux propriétés électroniques.

Dans cette partie, les propriétés électroniques des composés de full-Heuslers Ba_2YO (Y = Ni, Pd et Pt) sont étudiées à l'état d'équilibre avec les paramètres de réseau optimisés de la structure la plus stable (type L_{21}). L'étude des propriétés électroniques est réalisée en utilisant les approximations GGA-PBE, TB-mBJ.

En physique du solide, en supposant un cristal parfait et infini, les niveaux d'énergie peuvent être décrits par des états de Bloch assemblés en bandes [25,26]; il s'agit de la théorie des bandes. Les orbitales de liaison forment la bande de valence et les orbitales anti-liant forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont en fait séparées par une bande d'énergie interdite de largeur E_g appelée "gap". Le gap d'énergie correspond à la différence d'énergie entre le niveau d'énergie le plus élevé des électrons liés (bande de valence) et le niveau d'énergie le plus bas des électrons libres (bande de conduction). Selon la largeur des bandes interdites et la position du niveau de Fermi, on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant [27].

Les Figures IV.2-4 illustrent les structures de bandes électroniques et les densités totales d'états (TDOS) pour les composés Heusler Ba_2YO en utilisant les deux approximations.

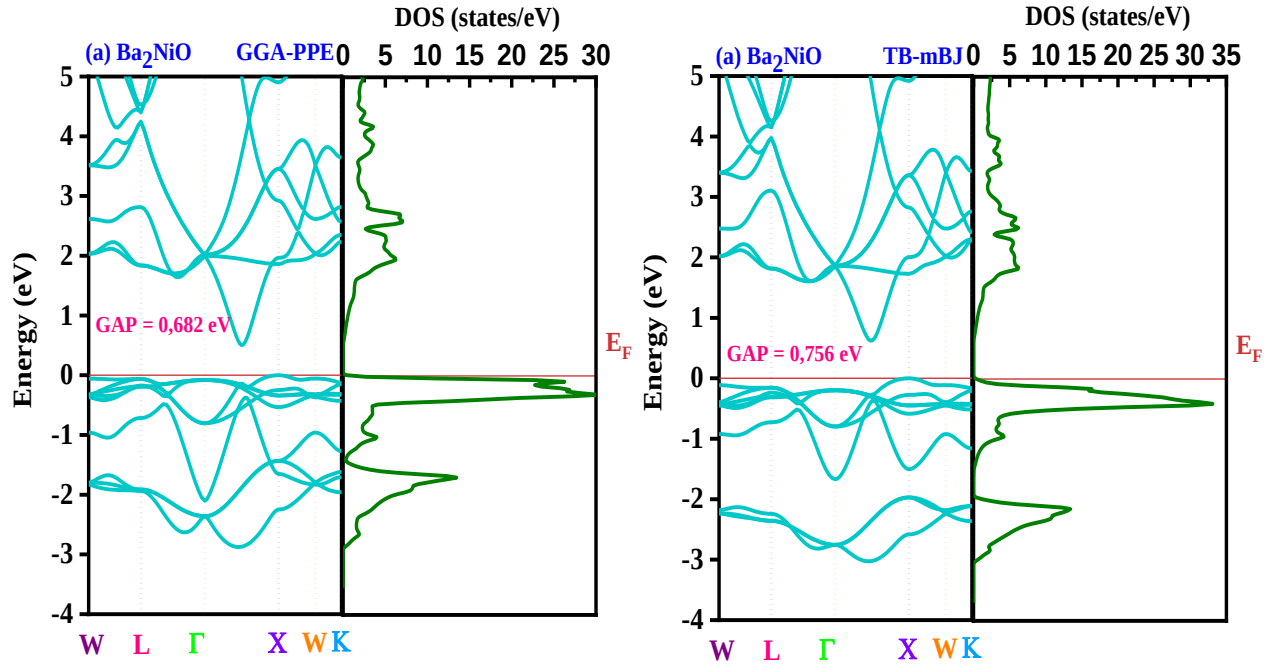


Figure IV.2 : Structures de bande de l'alliage Ba_2NiO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

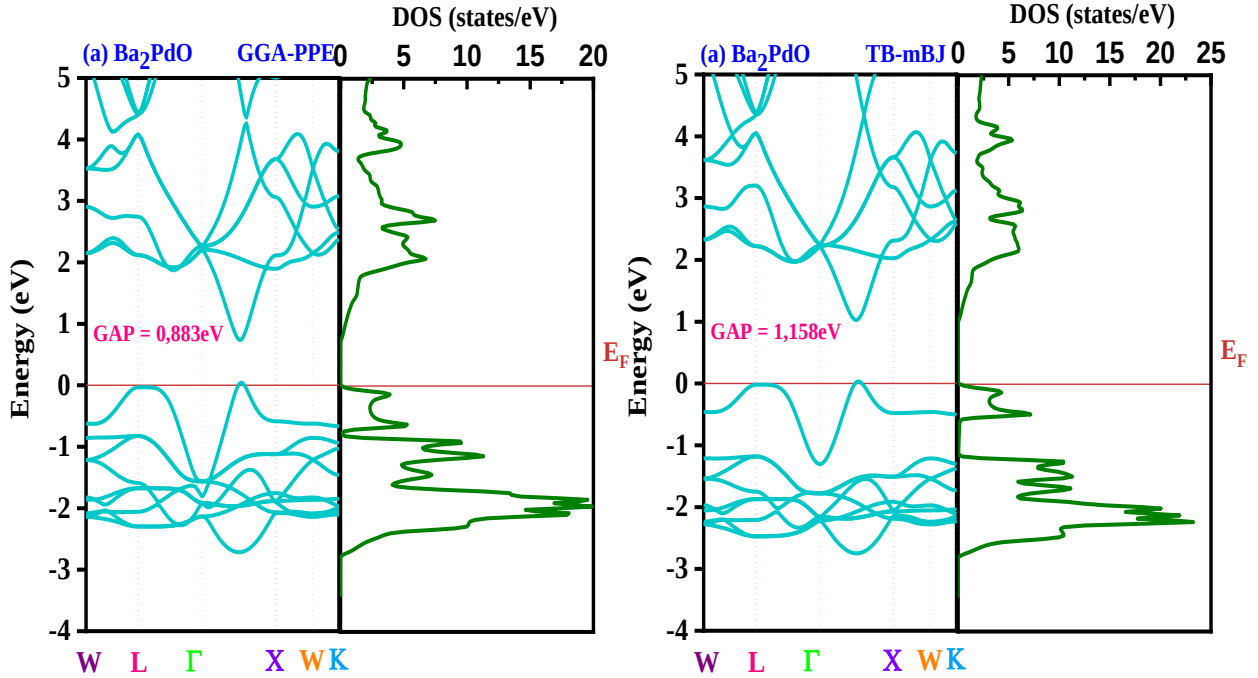


Figure IV.3 : Structures de bande de l'alliage Ba_2PdO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

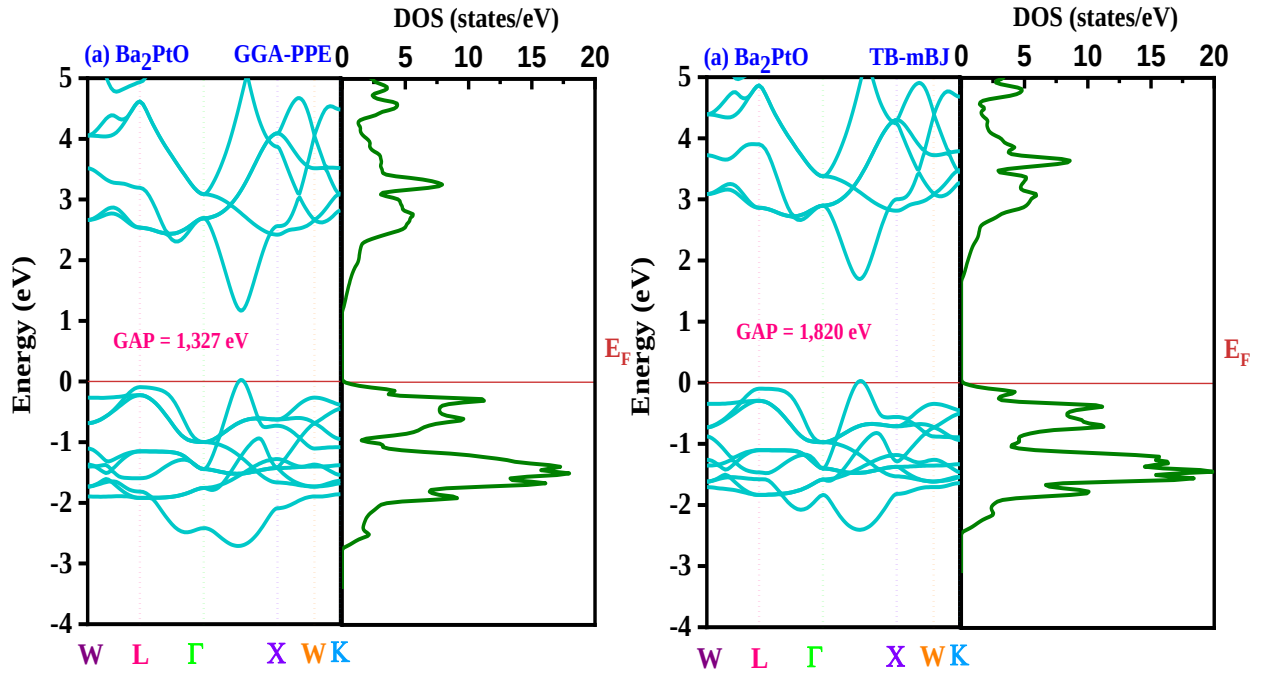


Figure IV.4 : Structures de bande de l'alliage Ba_2PtO en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

On constate que pour les trois composés, les maxima des bandes de valence ne coïncident pas avec les minima des bandes de conduction, créant ainsi des bandes interdites autour du niveau de Fermi. Ce qui indique un comportement semi-conducteur. L'analyse des propriétés électroniques a d'abord été menée à l'aide de l'approximation GGA-PBE, puis approfondie via le potentiel TB-mBJ, ce dernier étant reconnu pour fournir des valeurs de bandes interdites nettement plus proches des données expérimentales. Il convient de noter que les deux méthodes donnent des allures de bandes identiques; la correction apportée par l'approximation TB-mBJ se traduit essentiellement par un élargissement de la valeur du gap. Les résultats obtenus montrent que les trois composés présentent leur maximum de la bande de valence (VBM) et leur minimum de la bande de conduction (CBM) situés entre les axes L et X dans la zone de Brillouin. Ainsi, Ba_2PdO et Ba_2PtO sont caractérisés comme des semi-conducteurs à gaps directs, estimés respectivement à 1,10 eV et 1,75 eV. En revanche, Ba_2NiO se distingue par une bande interdite indirecte d'environ 0,62 eV. De plus, dans ce type de matériau, la substitution du nickel par des éléments chimiques plus lourds tels que Pd et Pt élargit la bande interdite de 0,62 eV à 1,75 eV. Cet effet est particulièrement marqué pour le platine.

Nous présentons dans le Tableau IV.2 une étude comparative des caractéristiques électroniques des composés Ba₂YO, incluant les gaps d'énergie et l'identification de leur état physique, obtenue par les approches GGA-PBE, Tb-mBJ et GGA+U

Tableau IV.2 : Valeurs des énergies de bande interdite des alliages Ba₂YO (Y = Ni, Pd et Pt) en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ.

Matériaux	Approximation	Type	Eg(eV)
Ba ₂ NiO	GGA	Indirect	0,682
	mBJ	Indirect	0,756
Ba ₂ PdO	GGA	Direct	0,883
	mBJ	Direct	1,158
Ba ₂ PtO	GGA	Direct	1,327
	mBJ	Direct	1,820

Le calcul de la densité d'états partielle (PDOS) s'effectue en projetant les états électroniques constitutifs de la densité d'états totale (TDOS) sur une orbitale spécifique d'un atome. La comparaison de ces deux spectres est essentielle pour comprendre la structure de bandes, car elle permet d'identifier les états électroniques responsables du type d'hybridation. Les résultats de la structure de bandes indiquent que les trois composés présentent un caractère semi-conducteur. Pour en illustrer l'origine, nous avons calculé leurs densités d'états totales et partielles via l'approximation GGA-mBJ.

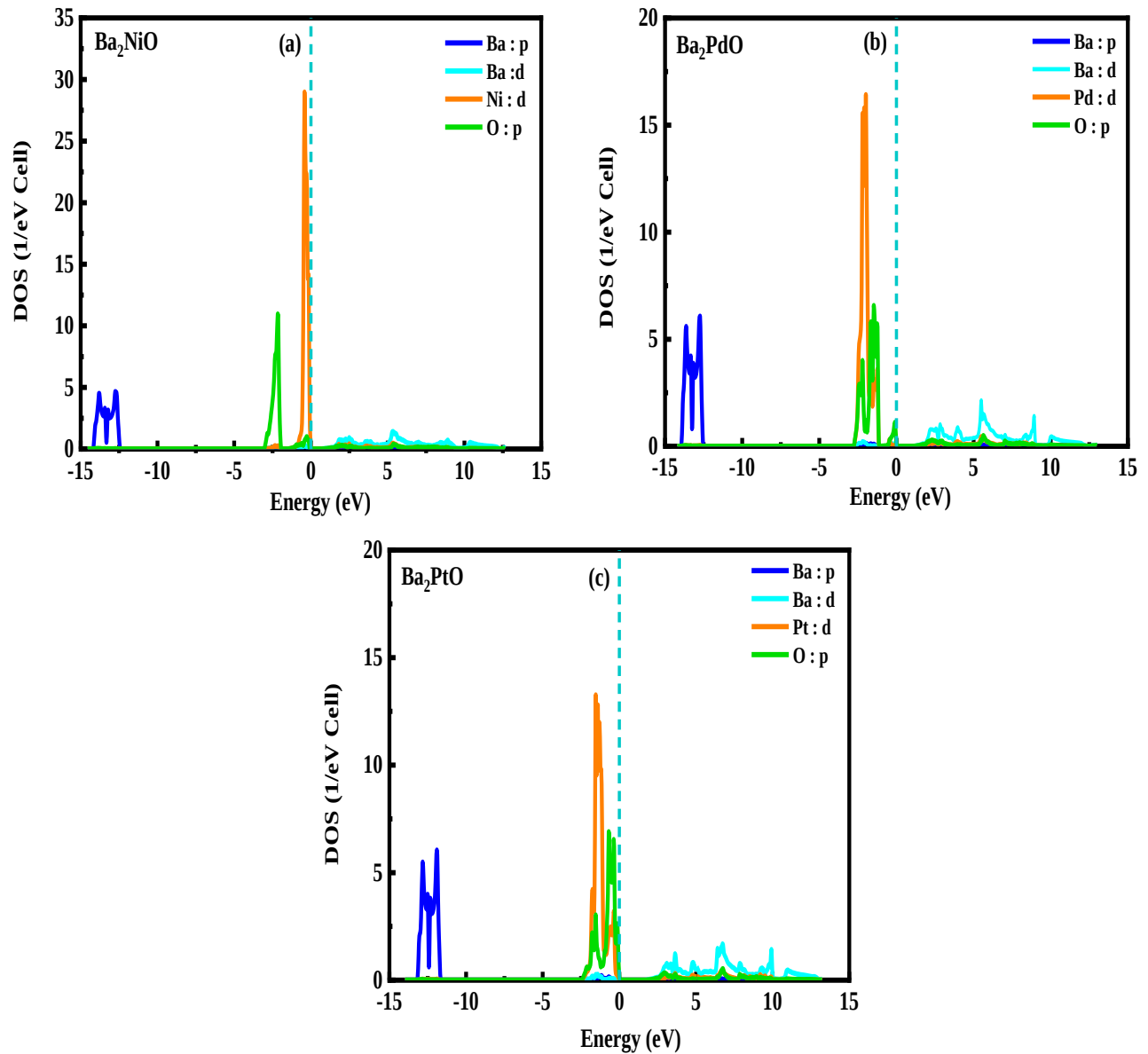


Figure IV.5 : Densité d'états partielle calculée pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO avec-TB-mBJ.

La Figure IV.5 expose les densités d'états partielles (PDOS) des composés Heusler Ba_2YO ($Y = Ni, Pd, Pt$). Ces résultats mettent en évidence une topologie électronique quasi identique pour l'ensemble de la série, caractérisée par un comportement semi-conducteur à l'énergie de Fermi. La structure de la bande de valence, au voisinage du niveau de Fermi, est régie par les états d de l'élément Y, la contribution du nickel étant la plus intense. Les orbitales Ba-5p et O-2p présentent un apport

négligeable dans cette région spectrale, tandis que les états Ba-5d participent discrètement à la formation de la bande de conduction.

IV.5 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux se manifestent sous forme d'interaction du rayonnement avec les électrons. L'interaction entre la lumière et la matière est au cœur de nombreuses applications pratiques. L'étude des propriétés optiques des solides, telles que l'absorption, la réflexion et la transmission, s'avère essentielle pour décrypter leur structure électronique et atomique. L'absorption optique, en particulier, est une méthode expérimentale couramment utilisée pour déterminer le gap d'énergie des semi-conducteurs et des isolants, grâce à l'analyse du spectre d'absorption. De plus, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) permet de calculer des propriétés optiques clés, en se concentrant sur des paramètres tels que le coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction et la fonction diélectrique, en utilisant l'approche mBJ-GGA.

Les paramètres optiques sont également essentiels pour évaluer le potentiel d'un matériau pour une application appropriée, comme dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques. Les transitions et réponses optiques des alliages Ba₂YO (Y = Ni, Pd, Pt) sont évaluées en calculant les différents paramètres optiques.

IV.5.1 Partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire, $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique

La réponse du système au rayonnement électromagnétique est mieux décrite par la fonction diélectrique. Elle se compose de deux parties : la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ [28,29]. Les caractéristiques de stockage d'énergie des matériaux sont liées à $\epsilon_1(\omega)$, tandis que la bande interdite optique et l'absorption sont mieux décrites par $\epsilon_2(\omega)$ [30].

Le graphique de $\epsilon_1(\omega)$ pour les trois alliages en fonction de l'énergie (0–12 eV) est représenté à la Figure IV.6-a. La fonction diélectrique statique est observée à la limite de la fréquence zéro $\epsilon_1(0)$. La limite en fréquence nulle, appelée constante diélectrique statique, est inversement liée à la bande interdite du semi-conducteur (E_g) ; ainsi, une valeur élevée de la constante diélectrique statique signifie un faible gap [31,32].

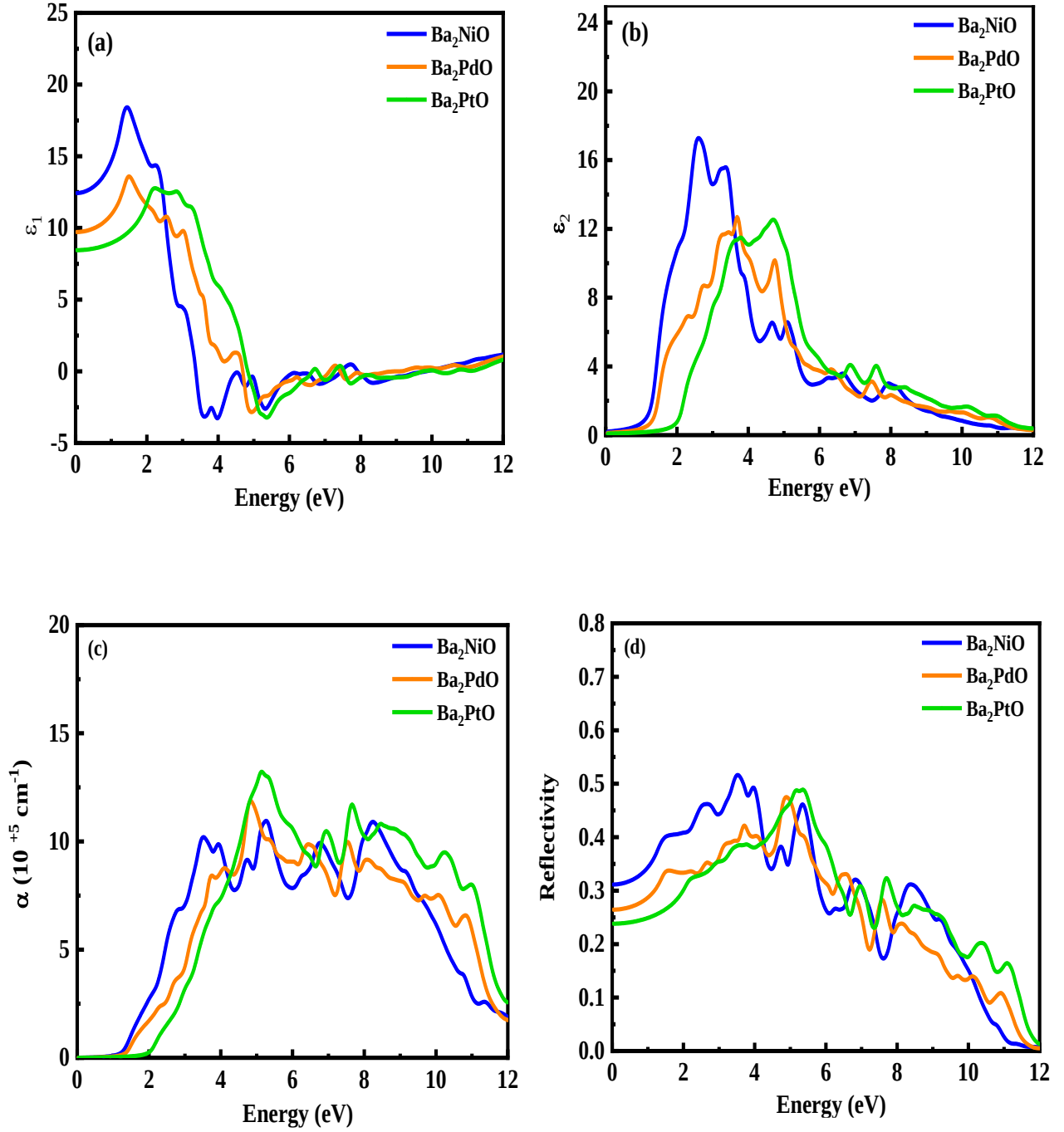


Figure IV.6 : (a) Parties réelles, (b) parties imaginaires de la fonction diélectrique, (c) coefficient d'absorption et (d) réflectivité pour Ba_2NiO , Ba_2PdO et Ba_2PtO .

Les valeurs de $\varepsilon_1(0)$ sont respectivement de 12,34 et 9,75 et 8,44 pour Ba₂NiO, Ba₂PdO et Ba₂PtO. Les trois composés ont des comportements similaires, les deux alliages Ba₂NiO et Ba₂PdO ont des pics maximaux dans la gamme du visible respectivement à 1,45 eV et 1,49 eV, tandis que le pic majeur de Ba₂PtO est observé dans la région ultraviolette à 2,21 eV.

La présence des valeurs négatives entre 2,5 eV et 12 eV indique une absorption significative de la lumière dans la région ultraviolette, par conséquent, ces composés ont la capacité de réfléchir le rayonnement photonique incident dans cette zone.

IV.5.2 Coefficient d'absorption

La capacité d'absorption des composés étudiés est mesurée par le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons absorbés, elle est présentée dans la Figure IV.6.c. Le spectre montre une augmentation de la largeur, ce qui peut être dû à des transitions entre des niveaux d'énergie étroitement espacés. Le spectre $\alpha(\omega)$ de Ba₂YO (Y = Ni, Pd, Pt) dans la gamme 0–12 eV est très large, ce qui peut s'expliquer par des transitions entre niveaux énergétiques proches. La majeure partie de la lumière absorbée pour les trois alliages de Heusler se situe dans les régions visible et ultraviolette du spectre; Ba₂NiO, avec sa plus petite bande interdite, absorbe plus fortement que Ba₂PdO et Ba₂PtO. D'autre part, les coefficients d'absorption maximaux pour Ba₂YO (Y = Ni, Pd, Pt) sont respectivement $10,9 \times 10^5$, $11,8 \times 10^5$ et $13,2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Il est donc clair que tous les composés présentent un grand coefficient d'absorption ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) en raison de leurs faibles gaps. Ils pourraient donc être de bons candidats pour des applications en cellules solaires [33].

IV.5.3 Reflectivité

L'analyse du spectre de réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie incidente (Figure IV.6.d) révèle que les composés Ba₂YO (Y=Ni, Pd, Pt) atteignent des pics de coefficients de réflexion optimaux de 0,52, 0,48 et 0,49 au sein du domaine ultraviolet (3,5–5,4 eV). Cette forte réflectivité intrinsèque suggère que ces matériaux constituent d'excellents candidats pour des applications de blindage UV dans les systèmes optiques. Par ailleurs, les valeurs de réflectivité statique $R(0)$ calculées sont respectivement de 0,31, 0,27 et 0,24. On observe une tendance claire : la réflectivité statique subit une diminution proportionnelle à l'élargissement de la bande interdite des composés étudiés.

IV.6 Propriétés thermoélectriques

Dans le domaine de la conversion d'énergie, les matériaux thermoélectriques suscitent un intérêt croissant en raison de leur capacité à transformer directement un gradient de température en électricité, via l'effet Seebeck. L'évaluation de leurs performances repose sur quatre paramètres clés : le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique totale (κ) et le facteur de mérite (ZT) qui permet de quantifier l'efficacité d'un matériau à convertir la chaleur en énergie électrique. Un matériau thermoélectrique performant doit combiner un fort coefficient Seebeck, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. L'optimisation simultanée de ces propriétés demeure un défi majeur dans la conception de nouveaux composés thermoélectriques à haut rendement. Les équations suivantes représentent chaque paramètre discuté auparavant [34, 35].

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{IV. 5})$$

$$\kappa_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta} \epsilon (\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad (\text{IV. 6})$$

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

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{IV. 8})$$

Dans ce contexte, α et β sont des indices tensoriels, tandis que μ , Ω , ϵ , e et f représentent respectivement le potentiel chimique, le volume de la maille unitaire, l'énergie de bande, le niveau de Fermi des porteurs, la charge de l'électron et la fonction de distribution de Fermi-Dirac des porteurs. L'efficacité thermoélectrique est classiquement mesurée par la figure de mérite sans dimension ZT, qui est donnée par la formule (IV.15), où S est le coefficient de Seebeck (thermo-puissance), σ est la conductivité électrique, T est la température absolue et κ est la conductivité thermique.

Les travaux récents se concentrent sur la conception de nouveaux alliages de Heusler à haute performance thermoélectrique, en explorant diverses combinaisons d'éléments X, Y et Z, ainsi que l'influence des méthodes de synthèse et de traitement. Les matériaux thermoélectriques, capables de convertir un gradient de température en électricité via l'effet Seebeck, présentent un fort potentiel pour des applications énergétiques durables, en particulier dans des environnements extrêmes. Les coefficients calculés ont été représentés graphiquement en fonction du potentiel chimique (μ) relatif au voisinage du niveau de Fermi (E_F) à 300, 600 et 900 K.

IV.6.1 Coefficient de Seebeck

Comme illustré sur la Figure IV.7, le coefficient de Seebeck présente des valeurs négatives et positives, correspondant respectivement aux types n et p.

Les valeurs élevées de S pour Ba_2YO (Y=Ni, Pd, Pt) à 300 K au voisinage du niveau de Fermi, estimées respectivement à 941,3, 503.1 et 337,5 $\mu\text{V/K}$, diminuent pour atteindre 268,4, 137,2 et 90,5 $\mu\text{V/K}$ à 900K. Le composé Ba_2NiO affiche la valeur de S la plus élevée à 300, 600 et 900 K en raison de son gap plus étroit.

Par conséquent, l'effet de la substitution du Pt par le Ni conduit à des coefficients de Seebeck plus importants ; de plus, ces pics sont décalés vers les basses énergies. Les valeurs élevées obtenues pour le coefficient de Seebeck confirment le potentiel de ces matériaux en tant que bons matériaux thermoélectriques.

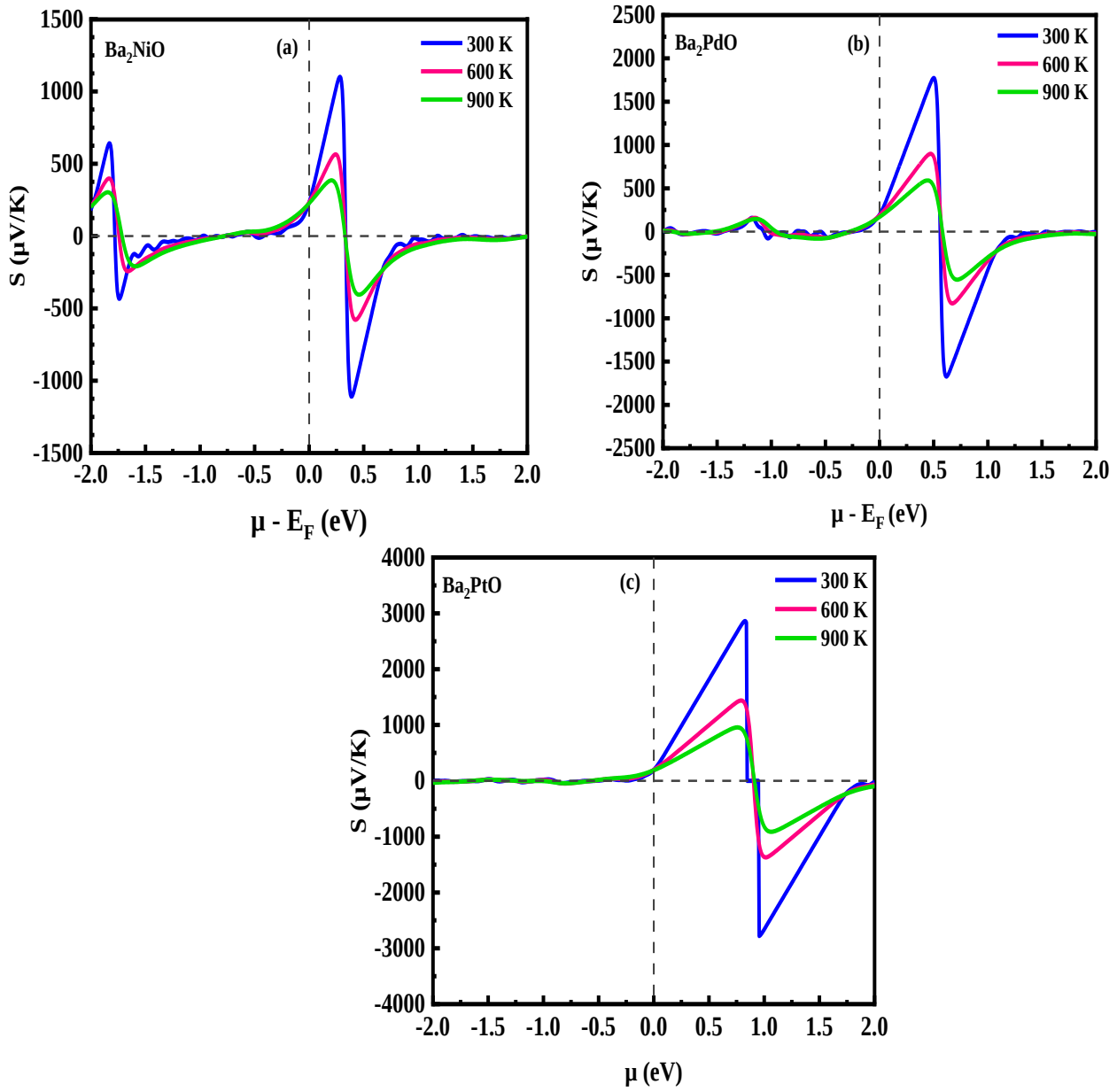


Figure IV.7 : Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900 K.

IV.6.2 Conductivité électrique

Un autre critère important pour les matériaux est la conductivité électrique ; de bons matériaux thermoélectriques présentent une conductivité électrique élevée

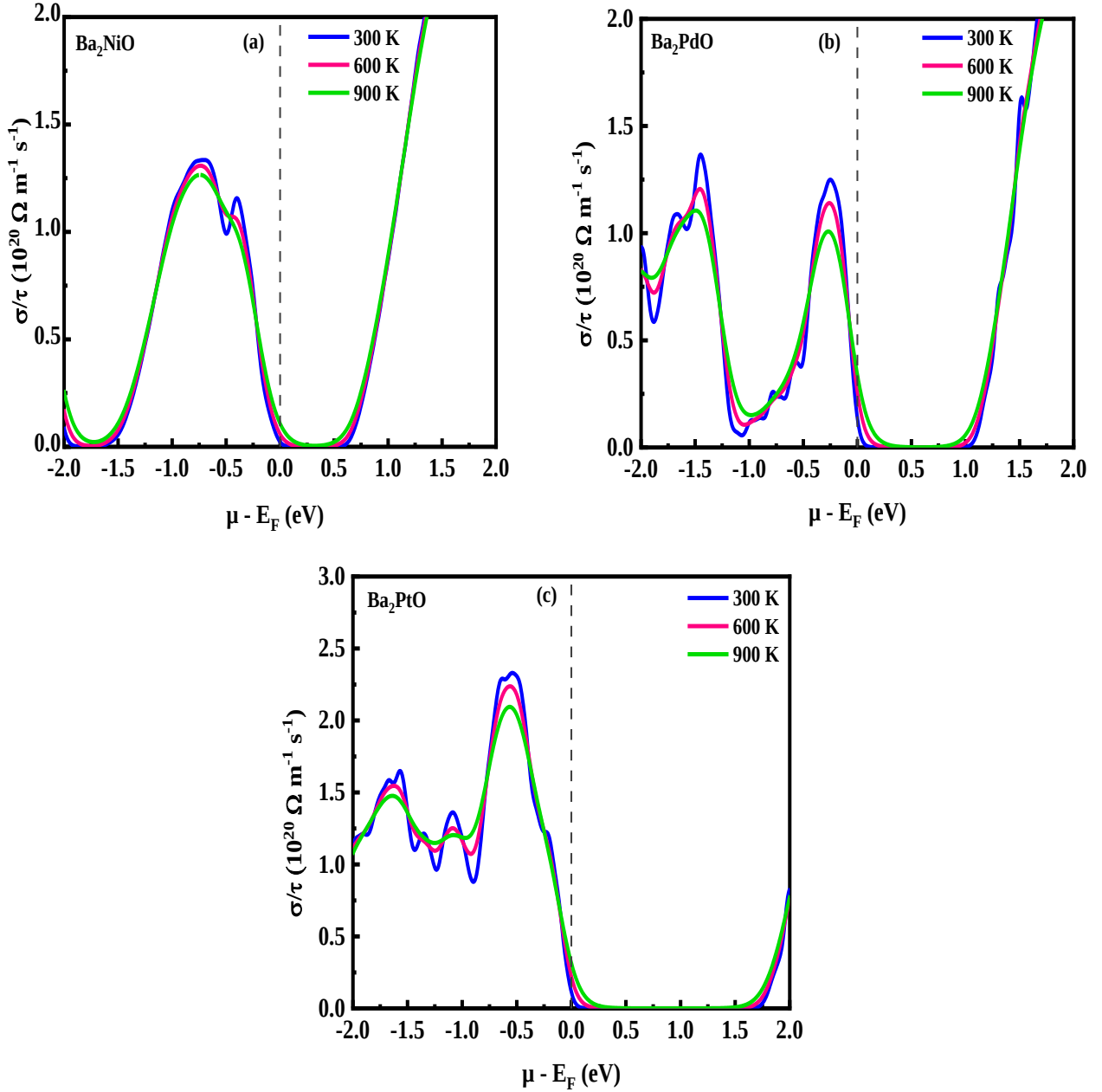


Figure IV.8 : Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900 K.

La variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 900 K est affichée dans la Figure IV.8. Il est clair que la conductivité électrique est nulle dans la largeur de la bande interdite aux températures choisies pour Ba₂NiO, Ba₂PdO et Ba₂PtO.

Autour de l'énergie de Fermi, les composés étudiés présentent un comportement approximativement identique aux températures données ; en revanche, la conductivité électrique diminue lorsque la température augmente de 300 à 900 K.

La conductivité électrique atteint ses valeurs maximales $1,35 \times 10^{20}$, $1,32 \times 10^{20}$ et $1,70 \times 10^{20} \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ aux valeurs du potentiel chimique -0,66, -1,51 et -1,57 eV pour Ba₂YO (Y = Ni, Pd et Pt) à 300 K, respectivement.

Comme on le voit dans la Figure IV.8, il est évident que le remplacement de Ni par Pt augmente la conductivité électrique. Cela suggère que Ba₂PtO est un meilleur conducteur de porteurs de charge dans cette plage d'énergie. Pour tous les matériaux étudiés, on observe une augmentation nette de σ (E) à des énergies plus élevées, au-dessus de 0,5 eV.

IV.6.3 Conductivité thermique

Notez que la conductivité thermique totale (κ) de tout matériau résulte de la contribution électronique (κ_e) et des vibrations du réseau (κ_l).

Pour obtenir une bonne efficacité, un faible rapport κ_l (phonons)/ κ_e (électrons) est souhaité. Bien entendu, l'effet de κ_l se manifeste aux basses températures et sa contribution devient inférieure à celle de κ_e à haute température. Dans cette étude, puisque le code BoltzTraP ne peut calculer que la partie électronique κ_e de la conductivité thermique, la partie liée aux vibrations du réseau κ_l est négligée. Par conséquent, des valeurs relativement plus faibles sont attendues, étant donné que les composés Ba₂YO (Y=Ni, Pd, Pt) sont considérés comme des semi-conducteurs où les phonons ou les vibrations du réseau contribuent de manière significative à la conductivité thermique, particulièrement à basse température [36].

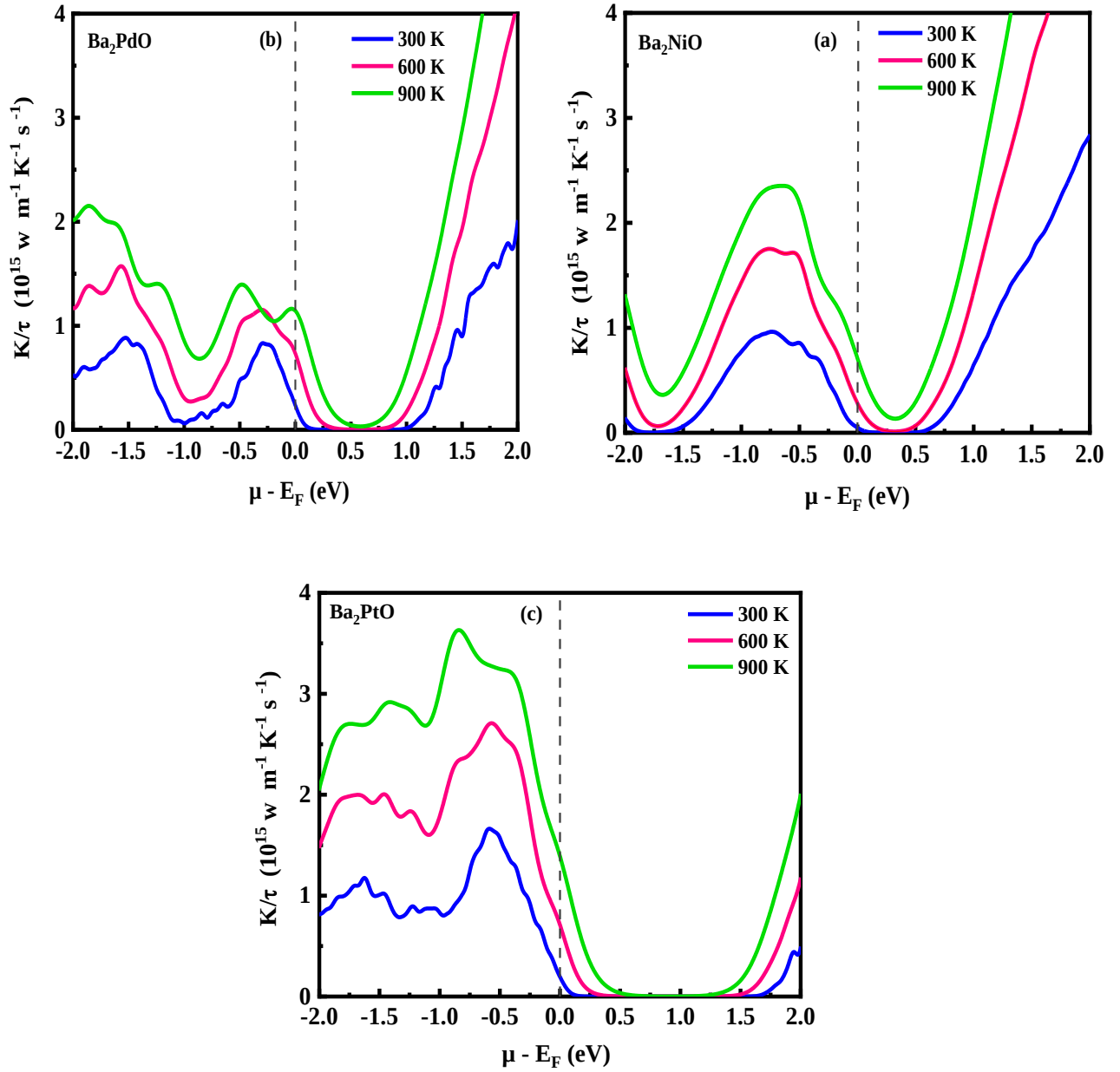


Figure IV.9 : Conductivités thermiques des composés Ba_2YO ($Y=Ni, Pd, Pt$) en fonction du potentiel chimique à 300, 600 et 900 K.

La conductivité thermique à température ambiante (300 K) reste extrêmement faible entre les plages de (0 – 0,6), (0,5 – 0,62), et (0,14 – 1,62) eV pour les composés Ba₂YO (Y=Ni, Pd, Pt), respectivement.

En dehors de ces plages de potentiel chimique, la conductivité thermique électronique (κ/τ) pour tous les composés étudiés augmente avec la température ; cela signifie que le nombre de porteurs de charge disponibles à haute température est plus élevé, parallèlement à une augmentation de la diffusion des phonons. Les valeurs obtenues pour la conductivité thermique électronique sont d'environ $2,36 \times 10^{+15}$, $1,39 \times 10^{+15}$ and $3,63 \times 10^{+15}$ W.m⁻¹.K⁻¹.s⁻¹ pour Ba₂YO (Y = Ni, Pd, Pt) at 900 K, respectivement. Par conséquent, le composé Ba₂PdO présente la conductivité thermique la plus faible (voir Figure IV.9). Ces valeurs sont bien inférieures aux valeurs expérimentales [37,38] et théoriques [39] reportées pour d'autres matériaux Heusler complets (full Heusler).

IV.6.4 Figure de mérite ZT

L'efficacité de tout matériau thermoélectrique peut être estimée par le calcul du facteur de mérite (ZT). Pour un bon matériau thermoélectrique, la valeur de ZT est élevée (généralement supérieure à l'unité) [40].

Le facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour Ba₂YO (Y=Ni, Pt, Pd) à différentes températures est présenté sur la Figure IV.10. Le ZT présente approximativement le même comportement pour les matériaux étudiés. Il augmente brutalement avec le potentiel chimique et, à température ambiante, il atteint sa valeur maximale très proche de l'unité dans les plages de potentiel chimique de (0,21, 0,42 eV), (0,42, 0,68 eV) et (0,72, 1,02 eV) pour Ba₂YO (Y=Ni, Pt, Pd), respectivement. On peut observer sur la Figure V.10 que le ZT diminue légèrement lorsque la température augmente ; cet effet est particulièrement notable pour Ba₂NiO (voir Figure IV.10), où le ZT passe de 0,97 à 0,71 pour un potentiel chimique de 0,19 eV.

Il est clair que, grâce à leur facteur de mérite élevé même à température ambiante, les composés étudiés sont considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs, à l'instar d'autres Heusler complets [41-44].

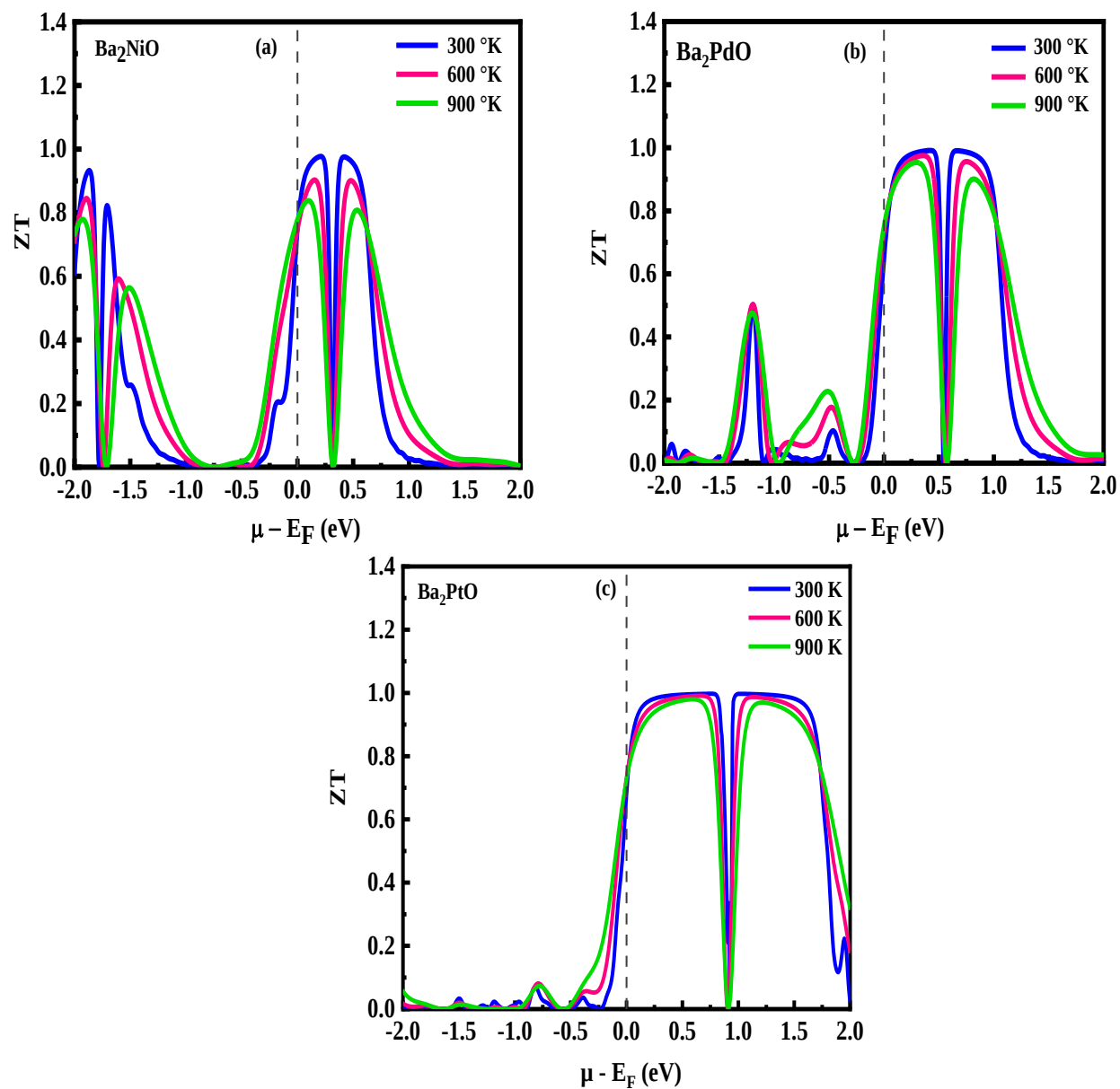


Figure IV.10 : Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour (a) Ba_2NiO , (b) Ba_2PdO et (c) Ba_2PtO à 300, 600 et 900K.

IV.7 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude des propriétés physiques de nouveaux alliages de Heusler de type Ba_2YO (Y = Ni, Pt, Pd) est réalisée à l'aide des approximations mBJ, basées sur la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2K. Les composés cubiques étudiés présentent des structures électroniques similaires en raison de leurs structures cristallines proches. Toutefois, Ba_2YO (Y = Ni, Pt, Pd) se sont révélés être des semi-conducteurs, avec des bandes interdites respectives de 0,62, 1,1 et 1,75 eV. Ba_2YO (Y = Ni, Pt, Pd), qui présentent un coefficient d'absorption élevé supérieur à 10^5 cm^{-1} , pourraient constituer d'excellents candidats pour des dispositifs optoélectroniques dans les régions visible et ultraviolette. Leur forte conductivité électrique combinée à une faible conductivité thermique les rend très intéressants pour des applications thermoélectriques à grande échelle, avec une légère préférence pour le composé Ba_2NiO , qui possède un facteur de mérite plus élevé. Les résultats obtenus pour les propriétés optiques et thermoélectriques n'ont pas pu être comparés à des valeurs théoriques ou expérimentales antérieures.

Références bibliothèques

- [1] S. Yousuf, and D.C. Gupta, Investigation of electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr_2NiZ ($Z = Al, Ga$) ferromagnets, *Mate. Chem. Phys.* 192 (2017) 33, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.056>.
- [2] X. Zhang, and L.D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, *Mater.* 1 (2015) 92, <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>.
- [3] N.A. Bendek, J.M. Rondivelli, H. Djani, P. Ghosez, and P. Lightfoot, Understanding ferroelectricity in layered perovskites: new ideas and insights from theory and experiments, *Dalton Trans.* 44 (2015) 10543, <https://doi.org/10.1039/C5DT00010F>.
- [4] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M.A. Saeed, Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for $CoSb_3$ and ACo_4Sb_{12} ($A = La, Tl$ and Y) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 509, <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.08.013>.
- [5] N.P. Blake, S. Lattner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, and H. Metiu, Band structures and thermoelectric properties of the clathrates $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$, $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$, and $Ba_8In_{16}Sn_{30}$, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 8060, <https://doi.org/10.1063/1.1397324>.
- [6] T.M. Bhat, and D.C. Gupta, Effect of on-site Coulomb interaction on electronic and transport properties of 100% spin polarized $CoMnVAs$, *Magn. Magn. Mater.* 435 (2017) 173, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.04.012>.
- [7] S. Yousuf, and D.C. Gupta, Temperature and pressure dependent structural and thermo-physical properties of quaternary $CoVTiAl$ alloy, *Phys. Chem. Solids* 108 (2017) 109, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.023>.
- [8] S. Yousuf, and D.C. Gupta, Insight into half-metallicity, spin-polarization and mechanical properties of $L2_1$ structured MnY_2Z ($Z = Al, Si, Ga, Ge, Sn, Sb$) Heusler alloys, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 1245, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.239>.
- [9] S.A. Khandy, and D.C. Gupta, Investigations on mechanical stability, electronic structure and magnetism in Co_2TaZ ($Z = Al, Ga, In$) Heusler alloys, *Semicond. Sci. Technol.* 32 (2017) 125019, <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa9785>.

- [10] Y. Sutou, Y. Imano, N. Koeda, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, and K. Oikawa, Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X = In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4358, <https://doi.org/10.1063/1.1808879>.
- [11] Z. Wen, T. Kubota, T. Yamamoto, and K. Takanashi, Fully epitaxial C1b-type NiMnSb half-Heusler alloy films for current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance devices with a Ag spacer, *Sci. Rep.* 5 (2015) 18387, <https://doi.org/10.1038/srep18387>.
- [12] S. Yousuf, and D.C. Gupta, Unravelling the magnetism, high spin polarization and thermoelectric efficiency of ZrFeSi half-Heusler, *Phys. B* 534 (2018) 5, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.01.011>.
- [13] S. Yousuf, and D.C. Gupta, Thermoelectric and mechanical properties of gapless Zr₂MnAl compound, *Indian J. Phys.* 91 (2017) 33, <https://doi.org/10.1007/s12648-016-0900-3>.
- [14] A. Anjami, A. Boochani, S.M. Elahi, and H. Akbari, Ab-initio study of mechanical, half-metallic and optical properties of Mn₂ZrX (X = Ge, Si) compounds, *Results Phys.* 7 (2017) 3522, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.09.008>.
- [15] B.R. Sethi, M. Dashtiani, O.P. Sharma, and P.C. Mathur, X-ray diffraction and conductivity studies in polycrystalline thin films of CuInTe₂ with excess copper content, *Phys. Status Solidi (a)* 134 (1992) 151, <https://doi.org/10.1002/pssa.2211340113>.
- [16] R.S. Mane, S.P. Kajve, C.D. Lokhande, and S.H. Han, Studies on p-type copper (I) selenide crystalline thin films for hetero-junction solar cells, *Vacuum* 80 (6) (2006) 631, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2005.08.021>.
- [17] K.P. Jayadevan, T.Y. Tseng, and J. Nanosci., One-dimensional semiconductor nanostructures as absorber layers in solar cells, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5 (2005) 1768, <https://doi.org/10.1166/jnn.2005.445>.
- [18] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Austria (2001).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- [20] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [21] G.K.H. Madsen, and D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (1) (2006) 67, <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [22] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, and C. Felser, Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 1507, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/6/S01>.
- [23] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys. Rev.* 71 (11) (1947) 809, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [24] J. Wang, and Y. Zhou, Dependence of elastic stiffness on electronic band structure of nanolaminate M_2AlC ($M = Ti, V, Nb$, and Cr) ceramics, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 214111, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.214111>.
- [25] J.E. Jaffe, J.A. Snyder, Z. Lin, and A.C. Hess, LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO , *Phys. Rev. B* 62 (2000) 1660, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1660>.
- [26] J.R. Chelikowsky, An oxygen pseudopotential: Application to the electronic structure of ZnO , *Solid State Commun.* 22 (1977) 351, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)91064-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91064-X).
- [27] U. Rössler, Energy bands of hexagonal II-VI semiconductors, *Phys. Rev.* 184 (1969) 733, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.733>.
- [28] H.A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, *Atti Cong. Intern. Fisica, Como* 2 (1927) 545.
- [29] R.D.L. Kronig, On the Theory of Dispersion of X-Rays, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 547, <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>.
- [30] C.M.I. Okoye, Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of $KNbO_3$ in the paraelectric cubic phase, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) 5945, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/35/304>.

- [31] I. Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, S. Muhammad, G. Murtaza, S. Ali, and A. Noor, Optoelectronic response of GeZn_2O_4 through the modified Becke–Johnson potential, *Chin. Phys. Lett.* 29 (9) (2012) 097102, <https://doi.org/10.1088/0256-307X/29/9/097102>.
- [32] M.M. Noskov, *Optical and Magneto-optical Properties of Metals*. Sverdlovsk: UNTS 217 (1983).
- [33] M. Kumar, N. Umezawa, and M. Imai, (Sr, Ba) (Si, Ge)₂ for thin-film solar-cell applications: first-principles study, *Appl. Phys.* 115 (2014) 203718, <https://doi.org/10.1063/1.4880662>.
- [34] J.C. Zheng, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China* 3 (2011) 269, <https://doi.org/10.1007/s11467-008-0028-9>.
- [35] M.G. Calkin, and P.J. Nicholson, Electrodynamics of a semiclassical free-electron gas, *Rev. Mod. Phys.* 39 (1962) 361, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.39.361>.
- [36] T.J. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X.B. Zhao, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500588, <https://doi.org/10.1002/aenm.201500588>.
- [37] S. Chen, and Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Mater. Today* 16 (2013) 387, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.09.015>.
- [38] Y. Nishino, S. Deguchi, and U. Mizutani, Thermal and transport properties of the Heusler-type $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 0.20$) alloys: Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 115115, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.115115>.
- [39] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang, and S. Curtarolo, Finding unprecedentedly low-thermal-conductivity half-Heusler semiconductors via high-throughput materials modeling, *Phys. Rev. X* 4 (2014) 011019, <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.011019>.
- [40] S.K. Yee, S. LeBlanc, and K.E. Goodson, “Per W” metrics for thermoelectric power generation: Beyond ZT, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2561, <https://doi.org/10.1039/C3EE41504J>.
- [41] P.D. Patel, S. Shinde, S.D. Gupta, S.D. Dabhi, and P.K. Jha, The first-principles calculation of structural, electronic, magnetic, elastic, thermal and lattice dynamical properties of fully

compensated ferrimagnetic spin-gapless Heusler alloy Zr_2MnGa , *Comput. Condens. Matter* 15 (2018) 61, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2018.02.003>.

- [42] S. Yousuf, S.A. Khandy, T.M. Bhat, and D.C. Gupta, Evaluation of mechanical and transport properties of Zr_2CoSi Heusler alloy, *AIP Conf. Proc.* 1832 (2017) 110005, <https://doi.org/10.1063/1.4980629>.
- [43] C. Christopher, A.J. Caruana, M.D. Cropper, M. David, D.M. Tatnell, C.J. Kinane, T.R. Charlton, and K. Morrison, Co_2MnSi : Pt multilayers for giant-spin Seebeck devices, *Proc. SPIE* 10357 (2017) 1035731, <https://doi.org/10.1117/12.2271303>.
- [44] K. Kaur, A half-Heusler compound with high thermoelectric performance, *Europhys. Lett.* 117 (2017) 47002, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/117/47002>.

Chapitre V

**Impact des substitutions Pd/Pt sur les
propriétés des double pérovskites**

Ba₂NiYO₆

V.1 Introduction

Dans les domaines de l'électronique, du magnétisme, des semi-conducteurs et des technologies de conversion de la lumière, la fabrication de dispositifs multifonctionnels nécessite la conception de matériaux avancés présentant une grande variété de propriétés. Parmi eux, les oxydes double pérovskite de formule générale A₂BB'O₆ ont également suscité un grand intérêt. Ces matériaux présentent plusieurs caractéristiques fonctionnelles remarquables, notamment le magnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité, la piézoélectricité et la thermoélectricité [1–5]. Ils offrent aussi des avantages technologiques significatifs, tels que l'absence de toxicité, une flexibilité structurale et une stabilité thermochimique. Ces matériaux sont intéressants pour l'électronique en raison de certaines propriétés particulières, comme une bande interdite ajustable, de longues longueurs de diffusion pour les porteurs photogénérés, des masses effectives faibles des électrons et des caractéristiques optiques remarquables [6–8]. De plus, leurs propriétés optiques peuvent être améliorées, notamment en remplaçant les éléments B et B' dans leur formule chimique par d'autres éléments. La recherche de nouveaux matériaux non toxiques, peu coûteux et écologiquement acceptables pour des applications en cellules solaires constitue un enjeu scientifique majeur [9–13]. Dans ce contexte, de nombreuses doubles pérovskites ont été étudiées à la fois de manière théorique et expérimentale. Plus précisément, les doubles pérovskites dont les sites B et B' sont occupés respectivement par des éléments de transition 3d et 4d (ou 5d) constituent des matériaux magnéto-optiques prometteurs [14–16]. Ces matériaux offrent des opportunités pour le développement de technologies innovantes, ce qui en fait un domaine de recherche particulièrement attractif [17–19].

Notre contribution dans ce chapitre se consacre à une étude exhaustive des différentes caractéristiques structurales, électroniques, magnétiques et optiques des alliages Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆.

V.2 Méthodes et paramètres de calcul

Les calculs ont été effectués avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel complet (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le code Wien2k [20–22]. L'énergie d'échange-corrélation électronique a été évaluée dans l'approximation de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [23,24]. Les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états) et magnétiques des

alliages ont été étudiées en utilisant quatre approches numériques : l'approximation de gradient généralisé (GGA), GGA+U (incluant un terme de Hubbard U pour traiter les électrons d et f localisés), GGA+U+couplage spin-orbite (SOC), et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) [25–27]. Les valeurs de Hubbard U pour Ni (3d), Pd (4d) et Pt (5d) ont été adoptées d'après des études antérieures et fixées à 6, 3 et 2 eV, respectivement [28,29]. Ces valeurs reflètent la tendance habituelle selon laquelle U est plus faible pour les ions 4d et 5d que pour les cations 3d. La coupure maximale en vecteur d'onde (Kmax) dans l'interstitiel est fixée à 8/RMT à l'intérieur de la sphère muffin-tin. Les équations d'ondes de valence sont développées jusqu'à $l_{\max} = 10$. Pour les composés Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆, les rayons muffin-tin (RMT) des atomes Ba, Ni, Pd, Pt et O sont respectivement de 2,50, 2,05, 1,83, 2,02 et 1,62 a.u. Dans la première zone de Brillouin, une grille 10×10×10 correspondants à 1240 points k a été utilisée pour obtenir une densité d'états et un moment magnétique précis. Les calculs SCF ont été réalisés avec un critère de convergence de 10⁻⁶ eV par atome. Les propriétés optiques ont été calculées à l'aide du module OPTIC de WIEN2k, dans le cadre DFT-FP-LAPW. La fonction diélectrique a été évaluée en utilisant l'approximation des phases aléatoires (RPA), et les relations de Kramers-Kronig ont été appliquées pour en déduire la partie réelle [30,31]. Les composantes obtenues du tenseur diélectrique fournissent des informations précieuses sur les réponses optiques du matériau.

V.3 Propriétés structurales

La détermination des propriétés fondamentales d'un matériau nécessite impérativement une optimisation préalable de son énergie totale, étape clé pour identifier sa phase cristalline de plus basse énergie. Une fois l'équilibre hydrostatique établi, les diverses caractéristiques physiques peuvent être extraites. Cette procédure standard repose sur la résolution auto-cohérente de l'énergie totale en fonction de différentes variations volumiques de la maille unitaire. Les doubles pérovskites étudiées ici, de formule générale A₂BB'O₆, se structurent dans une symétrie cubique appartenant au groupe d'espace Fm-3m (SG 225) [32].

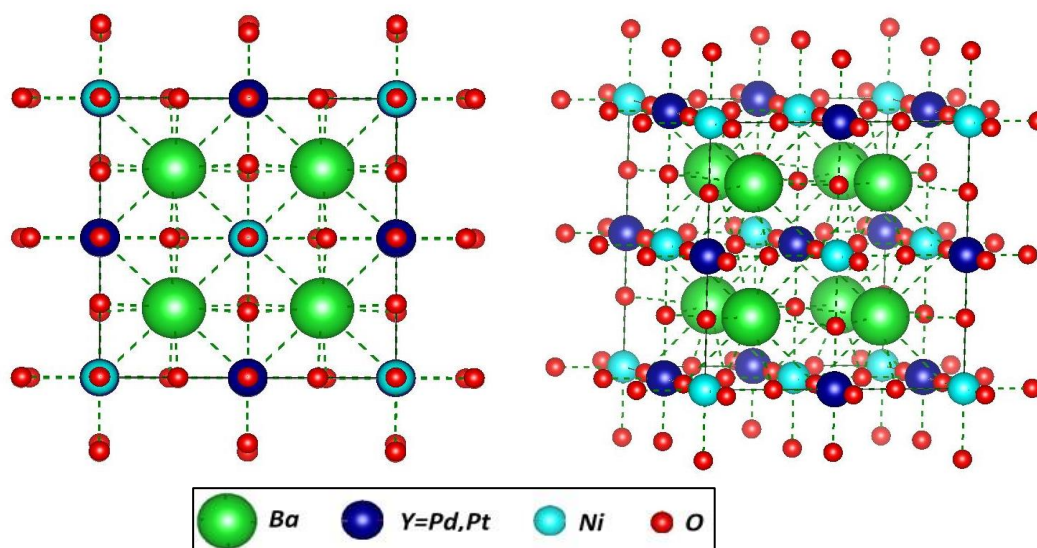


Figure V.1 : Structure cristalline des composés doubles pérovskites Ba_2NiYO_6 ($Y = \text{Pd}, \text{Pt}$).

Pour évaluer la stabilité structurale des états fondamentaux de nos deux composés, nous avons calculé l'évolution de leur énergie totale en fonction du volume de la maille. Cette analyse a été réalisée selon une approche comparative afin d'identifier la configuration la plus favorable sur le plan énergétique. Dans un premier temps, nous avons exploré la stabilité magnétique en comparant les énergies totales des phases ferromagnétique (FM) et non-magnétique (NM). Les résultats confirment des investigations *ab initio* antérieures portant sur d'autres alliages similaires, tels que $\text{Ba}_2\text{NiOsO}_6$ et Ba_2MnWO_6 [33,34]. En utilisant l'approche GGA, le module de compression (module d'incompressibilité) du composé $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ à $P = 0$ GPa et $T = 0$ K est inférieur à celui de $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$, en raison d'une diminution de la covalence de $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$, liée à l'augmentation des distances entre atomes voisins par rapport à $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$.

Les courbes d'énergie en fonction du volume, illustrées dans les Figures V.2a et V.2b, montrent clairement que pour les deux doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$, l'état ferromagnétique (FM) présente l'énergie minimale la plus basse.

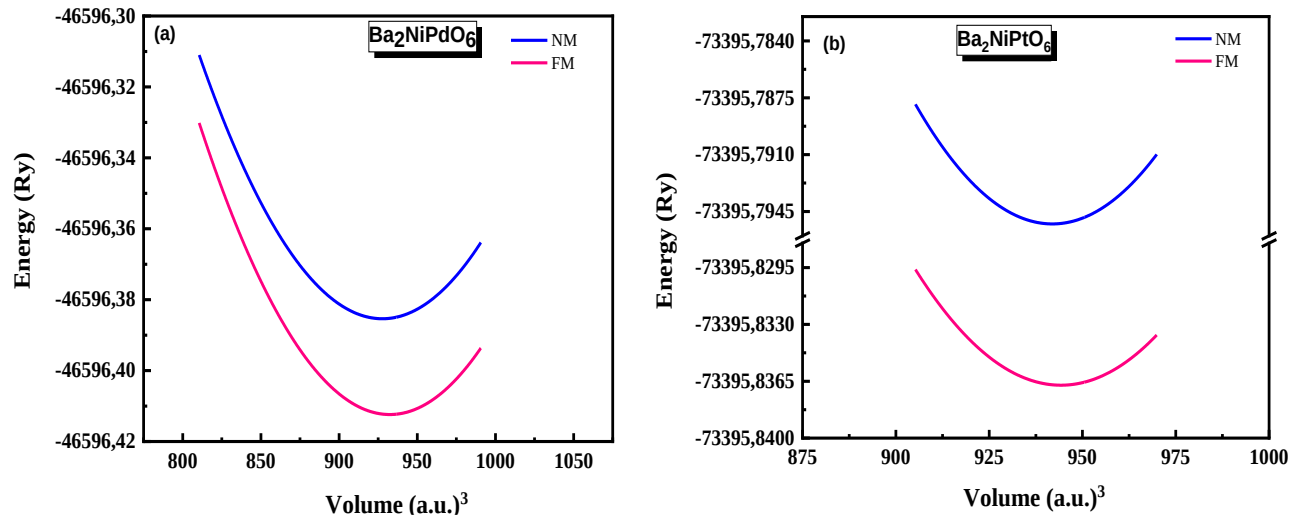


Figure V.2 : Optimisation du volume pour les composés doubles pérovskites (a) Ba₂NiPdO₆ et (b) Ba₂NiPtO₆.

Afin d'évaluer la faisabilité expérimentale de la synthèse de ces matériaux, nous avons calculé l'énergie de cohésion (E_{coh}) pour les deux structures doubles pérovskites. Cette grandeur, qui reflète l'intensité des liaisons chimiques au sein du cristal, constitue un indicateur essentiel de la stabilité thermodynamique des composés. L'énergie de cohésion par unité de formule est déterminée selon la relation suivante :

$$E_{coh} = \left(2E_{atom}^{Ba} + E_{atom}^{Ni} + E_{atom}^Y + 6E_{atom}^O \right) - E_{tot}^{Ba_2NiYO_6} (Y = Pd, Pt) \quad (V.1)$$

$E_{tot}^{Ba_2NiYO_6}$ représente l'énergie totale de la maille élémentaire à l'équilibre. Les termes E_{atom}^{Ba} , E_{atom}^{Ni} , E_{atom}^Y , E_{atom}^O , correspondent, quant à eux, aux énergies des atomes isolés de chaque constituant (Baryum, Nickel, Y et Oxygène) [35].

Les valeurs des énergies de cohésion obtenues pour les deux doubles pérovskites Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ sont regroupées dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Paramètre de maille (a), module de compressibilité (B), dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression (B'), volume (V_0), énergies de l'état fondamental (E_0) et énergie de cohésion (E_{coh}) calculés pour les doubles pérovskites Ba₂NiYO₆.

Composé	a (Å)	B (GPa)	B'	V_0 (Å ³)	E_0 (Ry)	E_{coh} (eV)
Ba ₂ NiPdO ₆	8,19	122,32	4,78	929,88	-46596,41	0,024
Ba ₂ NiPtO ₆	8,23	133,79	3,52	942,07	-73395.82	0,026

La valeur positive de ces énergies confirme la stabilité structurale de ces composés, soulignant ainsi la faisabilité de leur synthèse expérimentale.

V.4 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques d'un matériau sont étroitement liées à la distribution et à la mobilité de ses électrons au sein de sa structure cristalline. Afin de prédire ses caractéristiques structurales, la structure de bandes électroniques a été largement explorée par des simulations *ab initio* [36-38]. En utilisant les approximations GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ, nous avons étudié la structure électronique en bandes et la densité d'états accessibles pour Ba₂NiYO₆ (Y = Pd, Pt) à pression constante (zéro pression). Les Figures. V.3 et V.4 montrent la structure de bandes calculée avec polarisation de spin des états proches du niveau de Fermi des alliages étudiés à l'état d'équilibre.

Le calcul GGA indique que, pour le canal spin-down (bandes minoritaires), les bandes de valence de Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ se recoupent au niveau de Fermi, ce qui dénote un comportement métallique. Dans le cas du canal spin-up, on observe que la bande interdite contient le niveau de Fermi, reflétant un caractère semi-conducteur. Cette demi-métallicité peut donc être liée à l'hybridation des orbitales 3d-4d et 3d-5d des éléments de transition Ni, Pd et Pt dans ces structures [39]. Des études théoriques et expérimentales ont déjà mis en évidence la nature demi-métallique de tels alliages dans diverses oxydes double pérovskites [40,41]. Il convient de noter que les calculs GGA sous-estiment les gaps pour ces deux matériaux (1,23 et 1,64 eV, respectivement) [42].

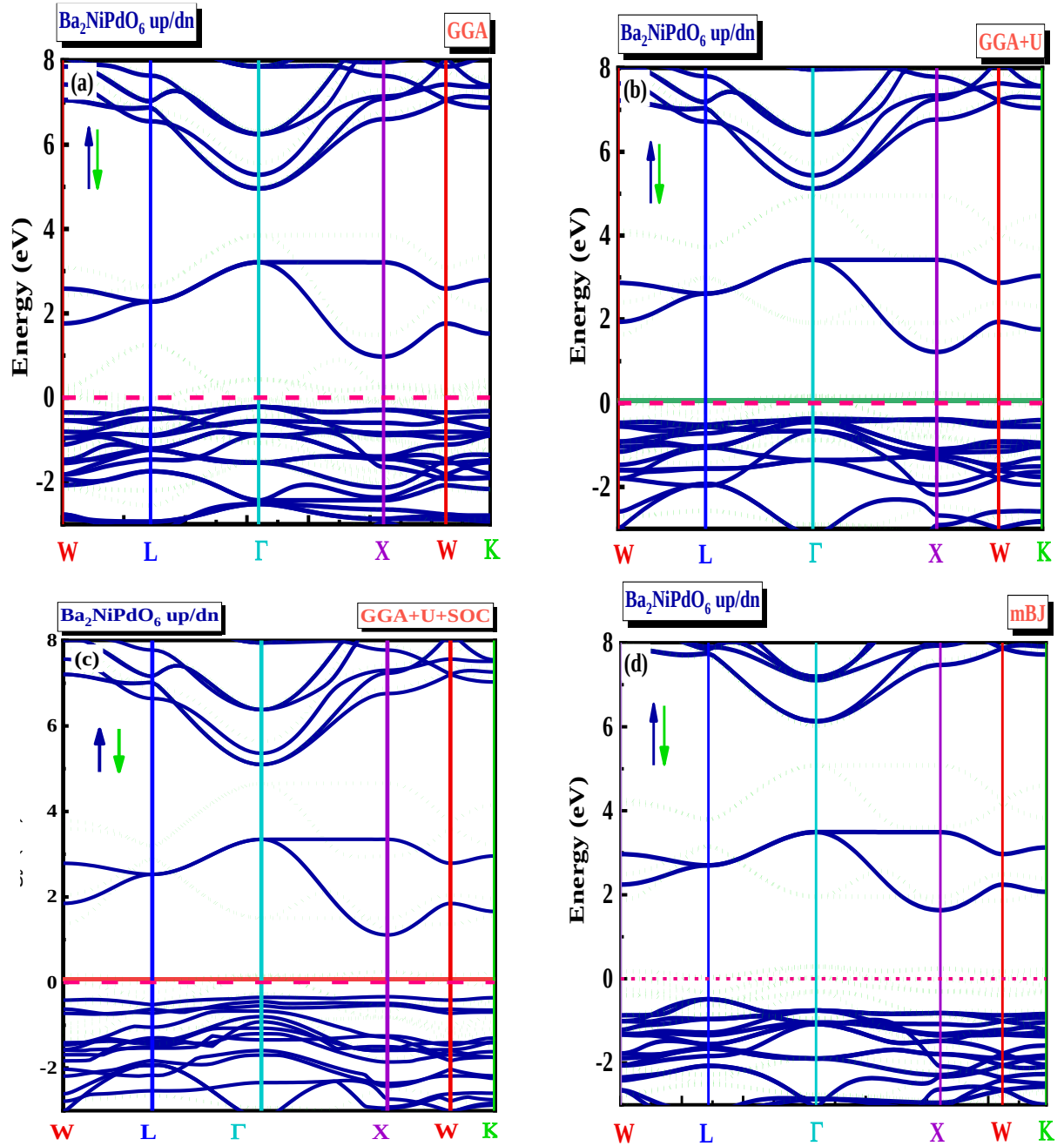


Figure V.3 : Structures de bandes calculées pour le $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ (a-d) en utilisant les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.

Lorsque le terme de Hubbard U est appliqué via GGA+U, les caractéristiques semi-conductrices et métalliques respectives des canaux spin-up et spin-down pour les deux alliages sont conservées. Leurs gaps augmentent alors à 1,59 et 1,69 eV, respectivement. Les calculs GGA+U montrent que le

potentiel de Hubbard U affecte davantage les orbitales Ni-3d que les orbitales Pd-4d ou Pt-5d, en raison de corrélations électroniques significatives dans les états 3d.

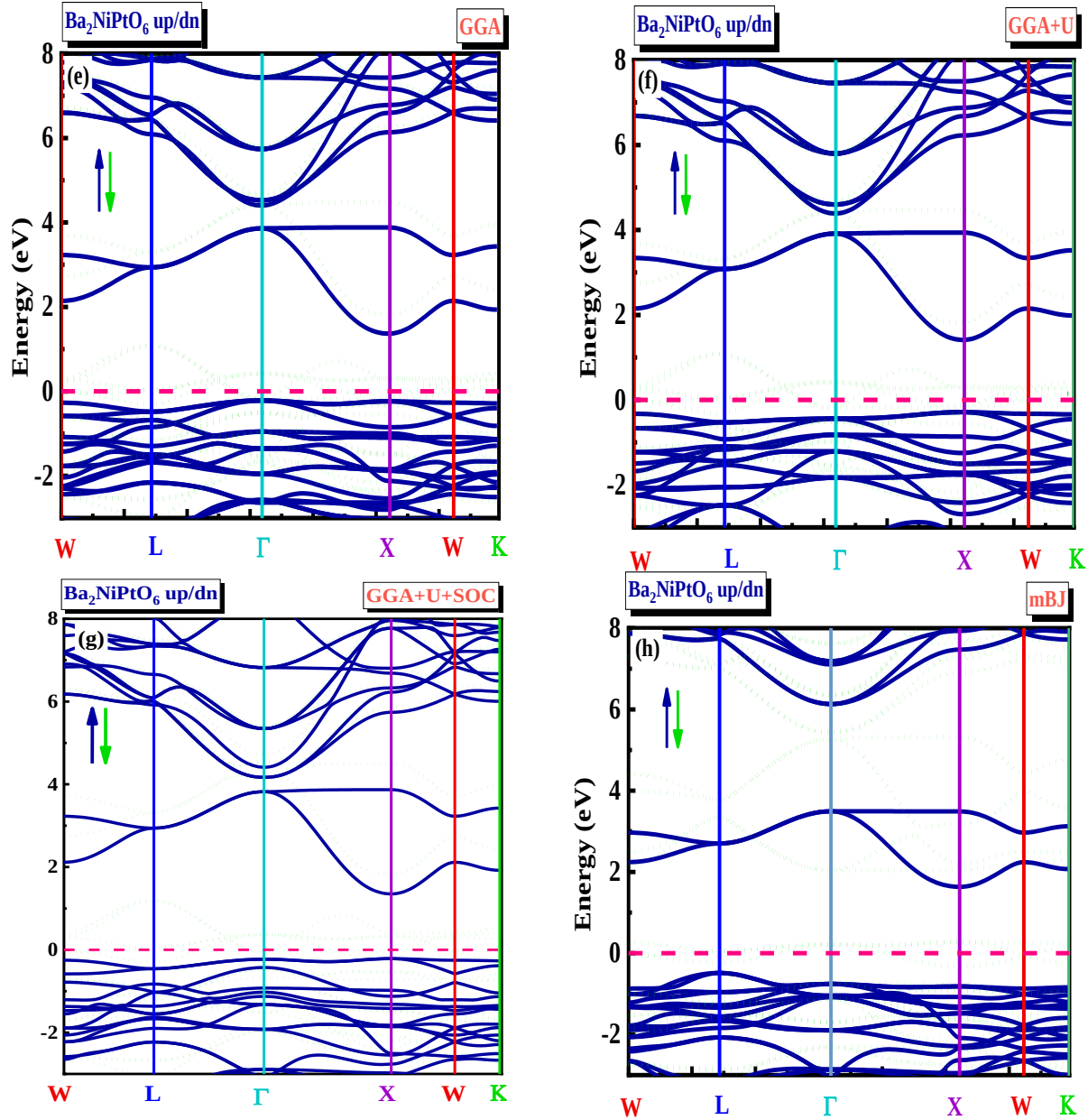


Figure V.4 : Structures de bandes calculées pour le $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ (e-h) en utilisant les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.

D'autre part, l'augmentation du gap est légère de 1,64 à 1,69 eV puisque les états 5d du Pt sont moins sensibles à U que les états 4d du Pd [43]. De plus, le couplage spin-orbite (SOC) a été inclus

dans les calculs en orientant la magnétisation selon la direction, qui correspond à la plus basse énergie [44]. Comme montré dans les Figures V.3.c et V.4.g, l'inclusion du SOC réduit les gaps de Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ à 1,45 et 1,56 eV, respectivement. Étant donné que le platine est plus lourd (5d) que le palladium (4d), le SOC a un impact plus marqué sur la bande de valence autour du niveau de Fermi pour Ba₂NiPtO₆ que pour Ba₂NiPdO₆. En revanche, la dégénérescence est préservée dans la bande de conduction mais perdue dans la bande de valence.

Nous avons également utilisé l'approche mBJ pour explorer les propriétés électroniques des matériaux étudiés. Comme montré dans les Figures V.3.c et V.4.f, un déplacement notable des structures de bandes dans le canal de spin minoritaire est observé en différents points de symétrie de la zone de Brillouin. Avec le potentiel mBJ, Ba₂NiYO₆ présente des valeurs de gap accrues d'environ 2,17 et 2,89 eV dans le canal spin-up, tandis que dans le canal spin-down, le niveau de Fermi reste déplacé vers la bande de valence. Cette augmentation du gap provient de la capacité de la méthode mBJ à traiter à la fois les états localisés et délocalisés. De plus, comparé à GGA+U, le potentiel mBJ reproduit plus fidèlement la forme du potentiel d'échange précis de la théorie Hartree–Fock. En conséquence, les valeurs expérimentales du gap déterminées par Ray et al [45], concordent bien avec les résultats mBJ. Enfin, par rapport aux calculs (DFT+U), cette approximation est plus pratique, gérable et économiquement calculable pour nos besoins.

Il n'existe pas de données expérimentales pour comparer ce système. En outre, le gap dans ce type de matériaux s'élargit lorsque le palladium est substitué par un élément chimique plus lourd, comme le Pt. Ainsi, les quatre méthodes montrent que les deux canaux de spin pour Ba₂NiYO₆ présentent un comportement demi-métallique, ce qui peut être exploité dans des dispositifs à base de spin.

Ainsi, la correction du potentiel de Hubbard U prend en compte la répulsion électron–électron dans les états 3d localisés : en appliquant U, le gap s'ouvre parce que les états vacants Pd-4d (Pt-5d) sont repoussés vers des énergies plus élevées tandis que les états occupés Ni-3d sont déplacés vers des énergies plus basses.

Le calcul de la densité d'états d'un matériau permet d'analyser l'occupation des états autour du niveau de Fermi. Les Figures V.5 et V.6 représentent les densités partielles d'états (PDOS) calculées

pour les deux oxydes double pérovskites avec GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ dans une plage d'énergie

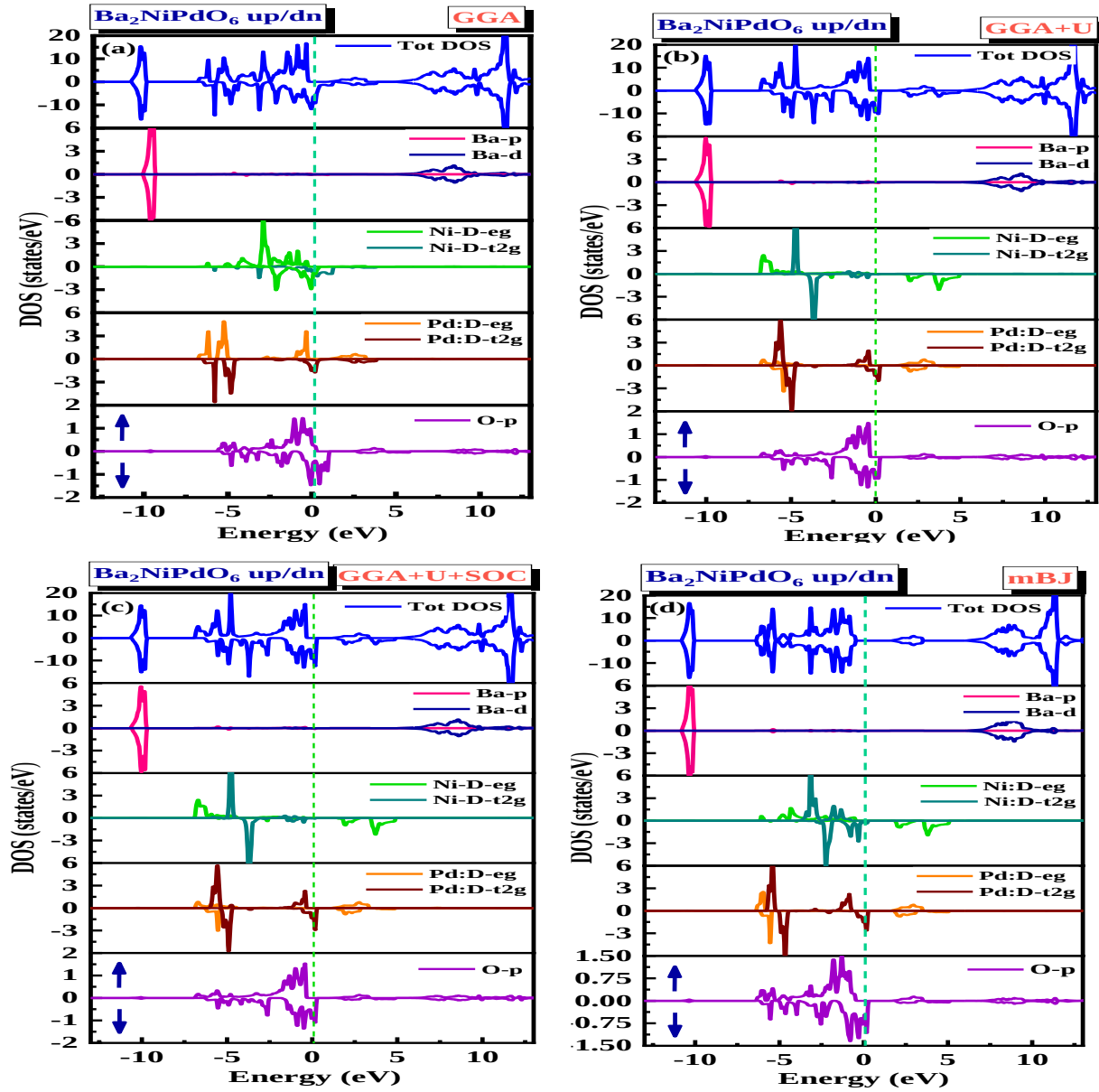


Figure V.5 : Densité d'états totale et partielle pour le spin up ($\uparrow$) et le spin down ($\downarrow$) de $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ (a–d) avec les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.

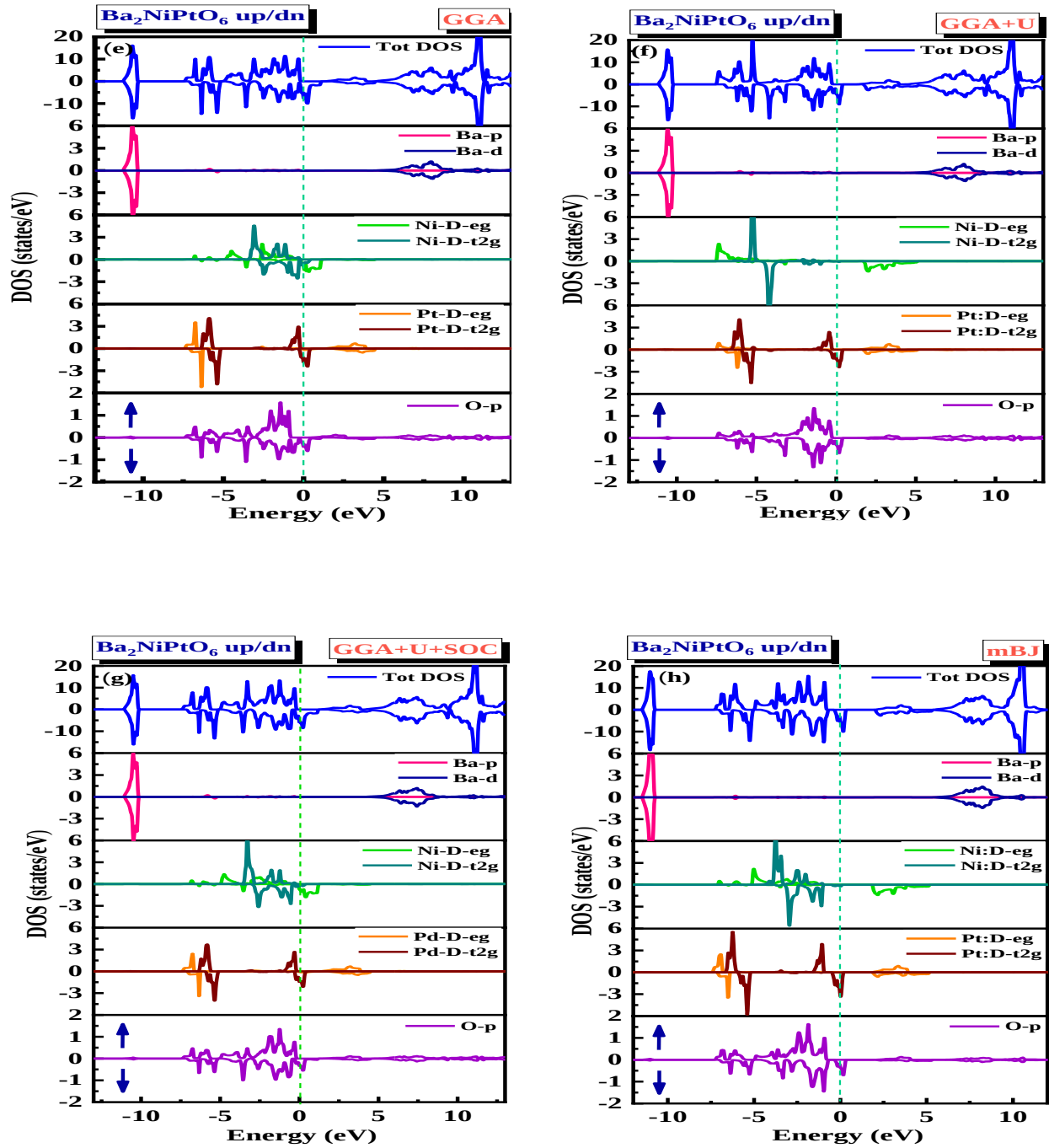


Figure V.6 : Densité d'états totale et partielle pour le spin up (↑) et le spin down (↓) de $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ (e-h) avec les méthodes GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ.

de -13 à $+13$ eV. L'asymétrie observée entre les états électroniques spin-up et spin-down sous les quatre approches confirme la demi-métalllicité des matériaux étudiés. Selon les quatre méthodes d'approximation, Ba contribue significativement à la bande de valence, en particulier autour de -10 eV pour Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆, que ce soit en spin-up ou spin-down.

Pour le canal spin-down, les orbitales Ba-3d et Ni-3d participent faiblement à la bande de conduction, tandis que les contributions de Pd-4d, Pt-5d et O-2p y sont négligeables. Sous GGA et mBJ (voir Figures V.5 (a,d) et V.6 (e,h), les régions de la bande de valence, en particulier entre $-3,2$ et $-0,3$ eV, sont dominées par les états Ni-3d et O-2p. Dans cette région, Pd et Pt contribuent respectivement via leurs orbitales 4d-2g et 4d-t2g dans le spin-up, comme on le voit sur les Figures V.5.a et V.6.e. Cette contribution se manifeste par une hybridation entre O-2p, Ni-3d-eg et Pd-4d-eg (Pt-5d) dans Ba₂NiPdO₆ (Ba₂NiPtO₆). En approchant les régions de plus haute énergie de la bande de valence, les contributions principales proviennent des états d-2g et d-t2g.

D'autre part, GGA+U montre sur les Figures V.5 (b) et V.6 (f) une plus grande contribution des états d-eg par rapport à d-t2g, que ce soit pour Ni, Pd ou Pt, dans une plage d'énergie décalée de -7 à -3 eV. Le nickel est l'élément de transition le plus affecté par le terme U, puisque ses électrons 3d deviennent plus localisés ; les états d-eg et d-t2g de Ni sont davantage séparés. Les états 3d occupés de Ni sont ainsi repoussés vers des énergies inférieures au niveau de Fermi, tandis que les états vacants sont relevés, augmentant le gap. Cependant, le palladium et le platine possèdent des orbitales plus délocalisées, ce qui induit un effet de U réduit mais non négligeable.

L'influence significative du couplage spin-orbite sur le platine ($Z = 78$), attribuable à sa masse atomique importante et à sa configuration 5d, se traduit par un regain de participation de l'état 5d-eg, qui avait été atténuée sous GGA+U.

V.5 Propriétés magnétiques

Grâce à leurs propriétés magnétiques remarquables, les doubles pérovskites sont d'excellents candidats pour la spintronique, la magnéto-électricité et la magnéto-optique [46–48], ce qui nous a incités à déterminer le moment magnétique des alliages Ba₂NiYO₆ en utilisant les approximations GGA, GGA+U, GGA+U+SOC et mBJ, et à examiner les contributions de leurs atomes constitutifs.

Le Tableau V.2 présente les valeurs calculées du moment magnétique et des gaps pour les alliages Ba₂NiYO₆. Le moment magnétique total d'un matériau correspond à la différence entre les moments magnétiques des états de spin majoritaire et minoritaire. Avec l'approximation mBJ, le magnétisme de Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ est de 4 μ B, ce qui est caractéristique des alliages demi-métalliques [49].

Ces résultats sont cohérents avec des études ab initio antérieures sur des alliages apparentés publiées dans la littérature [41,50].

Tableau V.2 : Moments magnétiques (μ B) et largeurs de bandes interdites ($E_g \sim$ eV) pour les alliages Ba₂NiYO₆.

Alliages	Méthodes	μ_{Ba}	μ_{Ni}	$\mu_{Pd/Pt}$	μ_O	μ_{int}	μ_{tot}	Gap
Ba ₂ NiPdO ₆	GGA	0,02	1,62	0,52	0,26	0,28	3,99	1,23
	GGA+U	0,01	1,80	0,47	0,24	0,26	4,00	1,59
	GGA+U+SOC	0,01	1,76	0,48	0,23	0,23	3,99	1,45
	mBJ	0,01	1,85	0,61	0,27	-0,07	4,00	2,17
Ba ₂ NiPtO ₆	GGA	0,02	1,61	0,68	0,22	0,33	4,00	1,64
	GGA+U	0,02	1,82	0,69	0,19	0,32	3,51	1,69
	GGA+U+SOC	0,01	1,67	0,67	0,22	0,32	4,00	1,56
	mBJ	0,03	1,85	0,80	0,22	0,01	4,00	2,89

Il convient également de rappeler que les différents états d'oxydation des éléments de la série 3d, selon leur environnement chimique, permettent aux doubles pérovskites d'accueillir deux éléments 3d et 4d ou 5d sur les sites B et B'.

La distance entre atomes magnétiques voisins se réduit si les sites B et B' sont occupés par des éléments ayant des configurations d-orbitales d¹⁻⁹, favorisant ainsi des interactions magnétiques importantes, notamment en présence d'un élément médiateur comme l'oxygène. Par conséquent, le magnétisme dans la structure est mis en évidence par toutes les approximations, principalement grâce à la contribution de Ni, tandis que Pd et Pt interviennent moins.

De même, le mécanisme d'échange Ni–O–Ni, Pd–O–Pd et Pt–O–Pt fourni par les orbitales O-2p, Ni-3d, Pd-4d et Pt-5d explique le caractère ferromagnétique [51]. Les niveaux non occupés au-dessus et les niveaux doublement occupés au-dessous du niveau de Fermi participent activement au processus de super-échange, surtout lorsque ces états appartiennent aux ions reliant les deux sites magnétiques. Dans Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆, le super-échange s'effectue entre les niveaux O²⁻ 2p occupés et les états inoccupés Pd⁴⁺-4d-eg et Pt⁴⁺-5d-eg, situés à environ 3 eV au-dessus du niveau de Fermi.

Lorsque la correction de Hubbard U (GGA+U) est appliquée à Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆, la localisation des orbitales d du Ni est renforcée, faisant augmenter le moment magnétique à 1,80 et 1,82 μ_B , respectivement. Toutefois, le moment diminue légèrement à 1,76 et 1,67 μ_B lorsqu'on inclut le couplage spin-orbite (GGA+U+SOC). Comme le montre la PDOS, la contribution plus faible du baryum est due au fractionnement d'échange des électrons dans l'alliage. Ces alliages constituent un choix approprié pour des applications de dispositifs (capteurs, spintronique, mémoires et MEMS), car ils présentent simultanément des propriétés électroniques et magnétiques.

V.6 Propriétés Optique

Une étude approfondie des propriétés optiques des doubles pérovskites Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ a été menée afin d'élucider la nature de leur réponse face au rayonnement électromagnétique. Cette caractérisation s'avère fondamentale pour déterminer l'adéquation de ces matériaux avec les exigences des dispositifs photoniques et optoélectroniques de pointe. Nos résultats soulignent notamment leur potentiel d'intégration dans la conception d'absorbeurs photovoltaïques performants, de filtres optiques sélectifs, ainsi que de composants dédiés à l'optoélectronique spintronique.

V.6.1 Partie réelle, $\epsilon_1(\omega)$ et partie imaginaire, $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique

En effet, la réponse optique des doubles pérovskites demi-métalliques Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ est décrite par la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$. Cette fonction constitue le pilier fondamental permettant de dériver l'ensemble des paramètres optiques et s'exprime selon la relation suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (V.2)$$

dans laquelle $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ désignent respectivement les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique [52,53]. À partir de la fonction diélectrique, nous avons déterminé les paramètres

optiques fondamentaux, notamment l'indice de réfraction (η), la fonction de perte d'énergie (L), la réflectivité (R) et le coefficient d'absorption (α). Ces grandeurs ont été analysées dans une plage d'énergie allant de 0 à 12 eV en utilisant l'approximation mBJ. Ce domaine spectral couvre une large partie du spectre électromagnétique, s'étendant de la limite statique jusqu'à la région de l'ultraviolet (UV).

La polarisation de la lumière est traduite par la partie réelle de cette grandeur complexe [54,55], tandis que sa partie imaginaire apporte des informations détaillées sur les mécanismes d'absorption. Plus précisément, la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ décrit la manière dont le matériau disperse les photons incidents, alors que la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ rend compte de la fraction de l'énergie électromagnétique absorbée

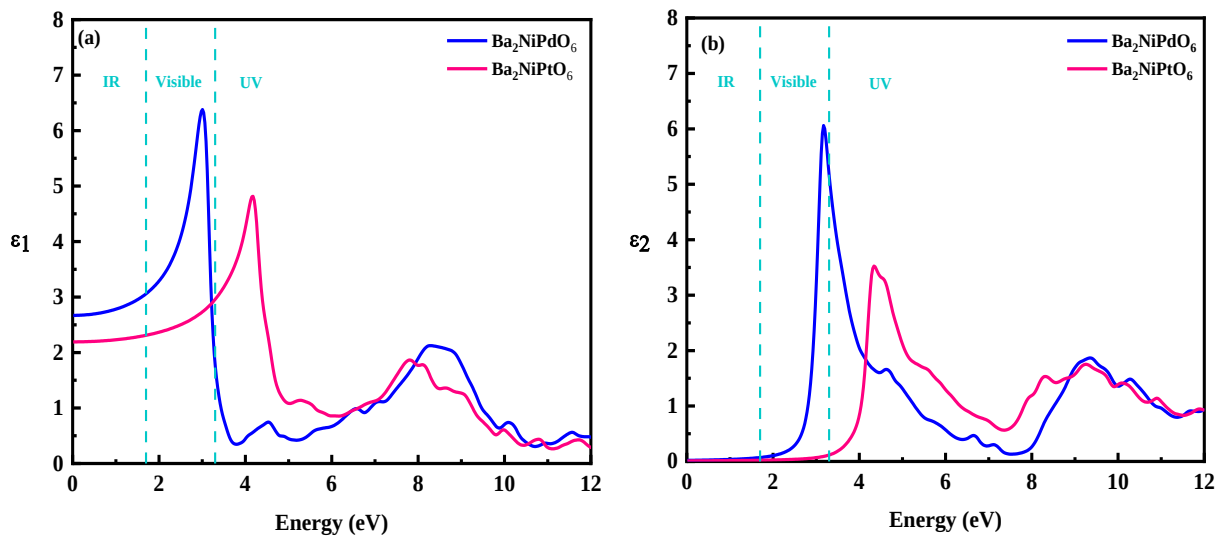


Figure V.7 : (a) Parties réelle et (b) imaginaire de la fonction diélectrique pour Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆.

par le milieu. Les évolutions calculées des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique pour les composés Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ sont illustrées respectivement sur les Figures V.7 (a) et V.7 (b).

À l'origine (0 eV), le composé Ba₂NiPdO₆ présente la constante diélectrique statique la plus élevée avec $\varepsilon_1(0) = 2,67$, tandis que Ba₂NiPtO₆ affiche une valeur de 2,19. Ces valeurs relativement faibles

suggèrent que ces matériaux sont adaptés à la conception de systèmes optiques à faible polarisation. Dans le domaine des basses énergies, un pic de résonance prédominant est observé pour les deux composés aux alentours de 1,2 eV. L'intensité maximale est atteinte pour le composé au Palladium, ce qui suggère un moment dipolaire de transition important dans le proche infrarouge. Pour les deux alliages étudiés, $\epsilon_1(\omega)$ manifeste un comportement oscillatoire, caractéristique d'une réponse diélectrique issue des transitions électroniques interbandes. $\epsilon_1(\omega)$ diminue en passant du Pd au Pt. Cela montre que la largeur de la bande interdite (gap) et $\epsilon_1(\omega)$ sont inversement liées; un gap énergétique plus faible entraîne une valeur $\epsilon_1(0)$ plus élevée.

L'analyse des spectres, illustrée par la Figure V.7 (b), révèle un comportement distinct pour les deux structures; la réponse optique du Ba₂NiPdO₆ se manifeste principalement dans le domaine visible, celle du Ba₂NiPtO₆ subit un décalage vers les plus hautes énergies, se situant ainsi dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Comme l'indiquent la structure de bandes et la densité d'états, les transitions entre les états Ba-5p situés au sommet de la bande de valence (VBM) et les états mixtes Ba-5d, Pd-4d et Pt-5d au bas de la bande de conduction (CBM) sont responsables de la valeur élevée de $\epsilon_2(\omega)$ aux basses énergies. Au regard des résultats obtenus pour les propriétés diélectriques, les doubles pérovskites Ba₂NiYO₆ (Y=Pd, Pt) s'avèrent être des candidats prometteurs pour des applications dans les panneaux solaires, ainsi que pour la conception de filtres optiques ou de dispositifs de blindage.

V.6.2 Coefficient d'absorption

La Figure V.8 illustre l'évolution du coefficient d'absorption des doubles pérovskites Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆. Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, dérivé de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, caractérise l'aptitude de ces matériaux à absorber le rayonnement électromagnétique incident. Les spectres d'absorption montrent que la réponse de ces composés se situe essentiellement dans la plage spectrale de l'ultraviolet (UV) pour les deux composés. Les absorptions les plus intenses, associées aux transitions entre les bandes de valence et de conduction, se produisent au-dessus de 3,23 eV pour Ba₂NiPdO₆ et 4,65 eV pour Ba₂NiPtO₆.

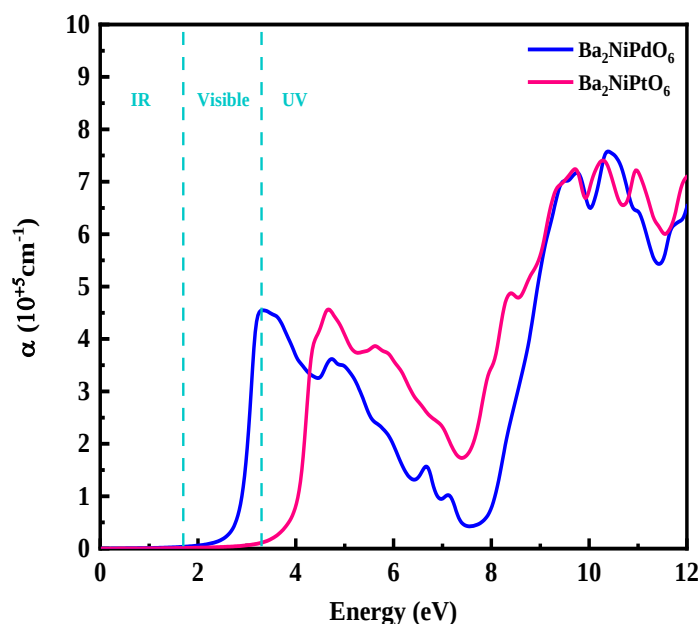


Figure V.8 : Coefficient d'absorption pour Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆.

Avec l'augmentation de l'énergie, le coefficient d'absorption croît jusqu'à atteindre maximum de $7,58 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ et $7,41 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ aux alentours de 10,3 eV. Ainsi, il est évident que, comparés à d'autres matériaux, Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆ présentent un coefficient d'absorption significatif ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) [56,57]. De plus, ils pourraient constituer d'excellents candidats pour des applications en cellules solaires [58].

V.6.3 Réflectivité

La réflectivité $R(\omega)$, représentée en fonction de l'énergie des photons sur la Figure V.9, caractérise la capacité du matériau à réfléchir la lumière. L'analyse de ces spectres montre que les propriétés optiques de ces doubles pérovskites contribuent à la conception de surfaces plus réfléchissantes et durables, adaptées à des applications spécifiques.

La réflectivité statique (à fréquence nulle) a été déterminée à 0,058 pour le Ba₂NiPdO₆ et 0,037 pour le Ba₂NiPtO₆. Les valeurs de réflectivité les plus élevées sont enregistrées dans la région de l'UV, où les matériaux présentent des pics de 27,1 % et 18,4 % respectivement pour Ba₂NiPdO₆ et

$\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$. Ces valeurs de réflectivité suggèrent que ces matériaux pourraient être utilisés comme réflecteurs dans des dispositifs optiques.

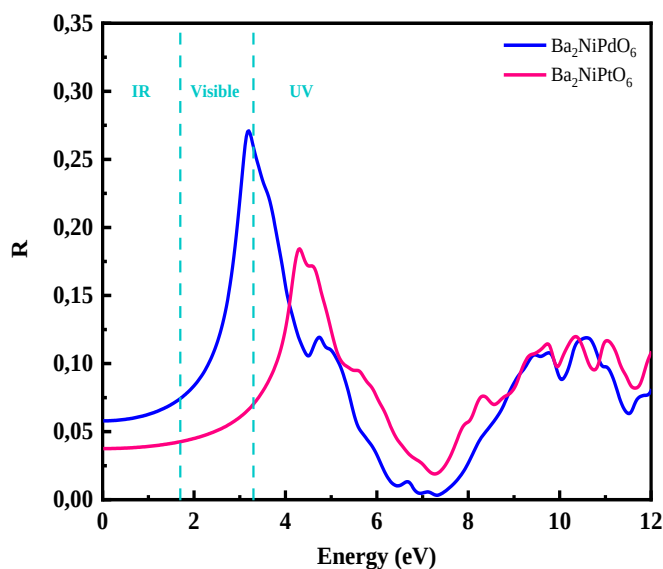


Figure V.9 : Réflectivité pour $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$.

Bien que ces valeurs demeurent modestes, on observe qu'une substitution du Pd par le Pt entraîne une atténuation de l'intensité des pics de réflectivité, accompagnée d'un léger décalage vers les hautes énergies. Par ailleurs, une réflectivité stable, comprise entre 8 et 12 %, subsiste dans la plage énergétique allant de 9 à 12 eV pour les deux systèmes.

V.6.4 Indice de réfraction

Paramètre clé de la dispersion optique, l'indice de réfraction mesure la capacité d'une substance à ralentir et dévier la lumière. Un indice élevé caractérise un milieu optiquement dense où l'absorption est réduite. Pour les milieux absorbants, cet indice est défini comme une grandeur complexe dérivée de la permittivité diélectrique du matériau.

L'indice de réfraction statique $n(0)$ détermine la réflectivité de base ; alors qu'une valeur proche de l'unité caractérise les milieux hautement transparents, les valeurs positives observées pour les alliages Ba_2NiYO_6 reflètent la polarisabilité intrinsèque et la réponse optique. On observe une

augmentation de l'indice de réfraction dans le visible (jusqu'à 3 eV), atteignant un maximum de 2,6 pour le Ba₂NiPdO₆.

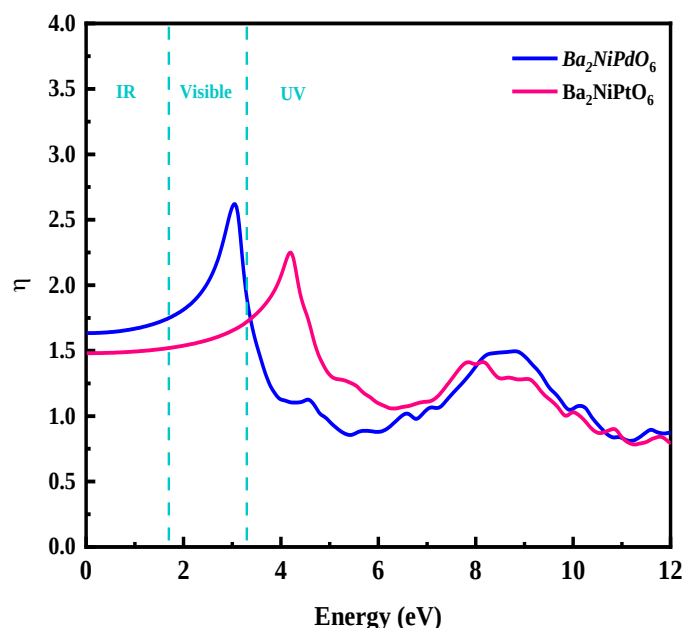


Figure V.10 : Indice de réfraction pour Ba₂NiPdO₆ et Ba₂NiPtO₆.

À plus haute énergie (4,2 eV), le Ba₂NiPtO₆ prend l'ascendant avec un indice de 2,3, contre 1,1 pour le composé au palladium. La diminution progressive de $n(\omega)$ vers des valeurs inférieures à 1,5 témoigne d'une transparence accrue aux photons de haute énergie. Ces caractéristiques optiques rendent ces matériaux particulièrement prometteurs pour l'optoélectronique, notamment dans la conception de dispositifs OLED et de cellules photovoltaïques [59,60].

V.7 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude théorique des différentes propriétés de matériaux prometteurs doubles pérovskites Ba₂NiYO₆ a permis d'évaluer l'impact de la substitution des états 4d (Pd) par les états 5d (Pt). Nos résultats montrent que ces alliages cristallisent dans une phase ferromagnétique stable et conservent un caractère demi-métallique (half-metallic). Cette transition des états 4d vers 5d induit un élargissement significatif du gap d'énergie, passant de 2,17 eV à 2,89 eV. Grâce à leur caractère demi-métallique et à un moment magnétique élevé de 4 μ_B , ces matériaux s'avèrent particulièrement adaptés aux dispositifs de mémoire magnétique MRAM, tout en offrant des

perspectives intéressantes pour le photovoltaïque grâce à leurs excellentes performances optiques dans l'ultraviolet.

En conclusion, bien que ces prédictions théoriques ouvrent des voies prometteuses pour le développement de futurs dispositifs de stockage de données, de conversion d'énergie et d'optoélectronique, l'absence de données expérimentales dans la littérature pour ces nouveaux systèmes souligne la nécessité de travaux de synthèse en laboratoire.

Références bibliothèques

- [1] C. M. Thompson, C. A. Marjerrison, A. Z. Sharma, C. R. Wiebe, D. D. Maharaj, G. Sala, R. Flacau, A. M. Hallas, Y. Cai, B. D. Gaulin, G. M. Luke and J. E. Greedan, *Phys. Rev. B*, 2016, 93, 014431. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.93.014431>
- [2] M. H. K. Rubel, T. Takei, N. Kumada, M. M. Ali, A. Miura, K. Tadanaga, K. Oka, M. Azuma, M. Yashima, K. Fujii, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. R. Hester and M. Avdeev, *Chem. Mater.*, 2016, 28, 459. <https://doi.org/10.1002/anie.201400607>
- [3] H.Y.Ye, W.Q.Liao, C.L.Hu, Y.Zhang, Y.M.You, J. G.Mao, P. F. Li and R. G. Xiong, *Adv. Mater.*, 2016, 28, 2579. <https://doi.org/10.1002/adma.201505224>
- [4] G. Gou, N. Charles, J. Shi and J. M. Rondinelli, *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 11854. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01854>
- [5] M. Sajjad, Q. Mahmood, N. Singh and J. A. Larsson, *Appl. Energy Mater.*, 2020, 3, 11293. <https://dx.doi.org/10.1021/acsaem.0c02236?ref=pdf>
- [6] K. Frohna, T. Deshpande, J. Harter, W. Peng, B. A. Barker, J. B. Neaton, S. G. Louie, O. M. Bakr, D. Hsieh and M. Bernardi, *Nat. Commun.*, 2018, 9, 1829. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04212>
- [7] G. Giorgi, J. I. Fujisawa, H. Segawa and K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, 4, 4213. <https://doi.org/10.1021/jz4023865>
- [8] S. D. Stranks, G. E. Eperon, G. Grancini, C. Menelaou, M. J. P. Alcocer, T. Leijtens, L. M. Herz, A. Petrozza and H. J. Snaith, *Science*, 2013, 342, 341. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2013Sci...342..341S/doi:10.1126/science.1243982
- [9] X.G.Zhao, J. H. Yang, Y. Fu, D. Yang, Q. Xu, L. Yu, S. H. Wei and L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 2630. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09645>
- [10] I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, G. Gou, D. M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, R. Akbashev, P. K. Davies, J. E. Spanier and A. M. Rappe, *Nature*, 2013, 503, 509. https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/2013Natur.503..509G/doi:10.1038/nature12622
- [11] J. H. Yang, Y. Zhai, H. Liu, H. Xiang, X. Gong and S. H. Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, 12653. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00805>
- [12] T. Omata, H. Nagatani, I. Suzuki, M. Kita, H. Yanagi and N. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 3378. <https://doi.org/10.1021/ic502659e>

- [13] S. Das, R. N. Bhattacharya and K. C. Mandal, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2016, 144, 347.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.012>
- [14] K. Paul, A. Sarapulova, P. Adler, M. Reehuis, S. Kanungo, D. Mikhailova, W. Schnelle, Z. Hu, C. Kuo, V. Siruguri, S. Rayaprol, Y. Soo, B. Yan, C. Felser, L. H. Tjeng and M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2015, 641, 197. <https://doi.org/10.1002/zaac.201400590>
- [15] N. Zu, M. Zhang, J. Hao, R. Li and G. Yang, *J. Phys. and Chem. Sol.*, 2024, 184, 111731.
- [16] S. Z. A. Shah and A. D. Fauzi, *Sol. Energy*, 2025, 289, 113305.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2025.113305>
- [17] R. Sa, B. Luo, J. Huang and D. Liu, *Arab. J. Chem.*, 2022, 15, 103785.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.103785>
- [18] D. Schwartz, R. Murshed, H. Larson, B. Usprung, S. Soltanmohamad, R. Pandey, E. S. Barnard, A. Rockett, T. Hartmann, I. E. Castelli and S. Bansal, *Phys. Status Solidi RRL*, 2020, 14, 2000182. <https://doi.org/10.1002/pssr.202000182>
- [19] M. Hamdan and A. K. Chandiran, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, 59, 16033.
<https://doi.org/10.1002/anie.202000175>
- [20] M. A. Blonco, E. Francisco and V. Luana, *Comput. Phys. Commun.*, 2004, 158, 57.
- [21] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blonco and A. M. Pendás, *Phys. Rev.*, 2002, 66, 144112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Vienna University of Technology, Austria, 2001.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
- [24] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 136406.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>
- [25] L. Benahmedi, A. Besbes and R. Djelti, *Mater. Chem. Phys.*, 2025, 334, 130520.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130520>
- [26] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102, 226401.
<https://doi.org/10.1103/PHYSREVLETT.102.226401>

- [27] X. Ou, Z. Li, F. Fan, H. Wang and H. Wu, *Sci. Rep.*, 2014, 4, 7542.
<http://arxiv.org/abs/1409.1688v1>
- [28] Y. P. Liu, H. R. Fuh and Y. K. Wang, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2014, 586, 25.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.043>
- [29] O. Köksal and R. Pentcheva, *Sci. Rep.*, 2019, 9, 17306. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53125-1>
- [30] H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes*, *Atti. Cong. Intern. Fisica. Como.*, 1927, 2, 545.
- [31] R. D. L. Kronig, *On the Theory of Dispersion of X-Rays*, *J. Opt. Soc. Am.*, 1926, 12, 547.
<https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>
- [32] F. Birch, *Phys. Rev.*, 1947, 71, 809.
- [33] H.L. Feng, S. Calder, M. P. Ghimire, Y. H. Yuan, Y. Shirako, Y. Tsujimoto, Y. Matsushita, Z. Hu, C. Y. Kuo, L. H. Tjeng, T. W. Pi, Y. L. Soo, J. He, M. Tanaka, Y. Katsuya, M. Richter and K. Yamaura, *Phys. Rev. B*, 2016, 94, 235158. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235158>
- [34] J. Oró-Solé, C. Frontera, J. R. Guarín and J. Gàzquez, *Chem. Mater.*, 2024, 36, 10267.
- [35] *Modern Aspects of Solid State Chemistry Hardcover*, ed. C. N. R. Rao, Plenum Press, 1970.
- [36] J. E. Jaffe, J. A. Snyder, Z. Lin and A. C. Hess, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, 62, 1660. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.1660>
- [37] J. R. Chelikowsky, *State. Commun.*, 1977, 22, 351. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(77\)91064-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)91064-X)
- [38] U. Rössler, *Phys. Rev.*, 1969, 184, 733. doi:10.1103/PhysRev.184.733
- [39] W. Jin, S. H. Chun, J. Kim, D. Casa, J. P. C. Ruff, C. J. Won, K. D. Lee, N. Hur and Y. J. Kim, *Phys. Rev. B*, 2022, 105, 054419.
- [40] B. Vargas, G. Rodriguez-Lopez and D. Solis-Ibarra, *ACS Energy Lett.*, 2020, 5, 3591.
doi:10.1021/acsenerylett.0c01867
- [41] N. A. Shahed, M. Nishat, S. Khanom, M. K. Hossain, M. A. Hossaina and F. Ahmed, *Comput. Condens. Matter*, 2020, 23, e00464.
- [42] V. L. Campo and M. Cococcioni, *J. Phys.: Condens. Mater.*, 2010, 22,5.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/5/055602>

- [43] M. M. S. Sirajuddeen, M. Sundareswari, I. R. Mohamed, S. B. Elavarasi, I. N. Lone, N. A. Teli, S. S. Rahmathulla and M. S. Hussain, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, 241, 122263. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122263>
- [44] S. A. Khandy and D. C. Gupta, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2018, 458, 176.
- [45] R. Ray, A. K. Himanshu, K. Brajesh, B. K. Choudhary, S. K. Bandyopadhyay, P. Sen, U. Kumar and T. P. Sinha, *AIP Conf. Proc.*, 2013, 1155. <https://doi.org/10.1063/1.4872887>
- [46] K. I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura and Y. Tokura, *Nature*, 1998, 395, 677. doi:10.1038/27167
- [47] N. S. Rogado, J. Li, A. W. Sleight and M. A. Subramanian, *Adv. Mater.*, 2005, 17, 2225. <https://doi.org/10.1002/adma.200500737>
- [48] H. Das, M. De-Raychaudhury and T. Saha-Dasgupta, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 201912. <https://doi.org/10.1063/1.2936304>
- [49] S. Singh and D. C. Gupta, *J. Supercond. Novel Magn.*, 2019, 32, 2009.
- [50] H. L. Feng, Z. Deng, C. U. Segre, M. Croft, S. H. Lapidus, C. E. Frank, Y. Shi, C. Jin, D. Walker and M. Greenblatt, *Inorg. Chem.*, 2020, 60, 1241. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03402>
- [51] J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, 1955, 100, 564. doi:10.1103/PhysRev.100.564
- [52] H. A. Kramers, *Atti. Congr. Int. Fis. Como.*, 1927, 2, 545.
- [53] R. D. L. Kronig, *J. Opt. Soc. Am.*, 1926, 12, 547. <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>
- [54] M. M. Noskov, *Optical and Magneto-optical Properties of Metals*, Sverdlovsk, UNTS 217, 1983.
- [55] D. Penn, *Phys. Rev.*, 1962, 128, 2093.
- [56] M. Bina Aktar, F. Parvin, A. K. M. Azharul Islam and S. H. Naqib, *Results Phys.*, 2023, 52, 106921. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2305.12690>
- [57] F. Parvin and S. H. Naqib, *Results Phys.*, 2021, 21, 103848. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2021.103848>
- [58] M. Kumar, N. Umezawa and M. Imai, *App. Phys.*, 2014, 115, 203718. <https://doi.org/10.1063/1.4880662>
- [59] D. H. Chung and W. R. Buessem, *J. Appl. Phys.*, 1967, 38, 2010. doi:10.1063/1.1709819
- [60] S. K. Mitro, R. Mazumder, K. M. Hossain, M. Z. Hasan, M. E. Hossain and M. A. Hadi, *Chin. Phys. B*, 2021, 30, 016203. https://doi.org/10.1088/1674-1056/abaf9d?urlappend=%3Futm_source%3Dresearchgate.net%26utm_medium%3Darticle

Conclusion générale

Ce travail de thèse, réalisé au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Matériaux Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, s'inscrit dans une démarche d'étude approfondie des propriétés physiques de nouvelles séries de matériaux avancés. Nos investigations ont porté sur les alliages half-Heusler BaZnZ ($Z = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$), les composés Heusler Ba_2YO ($\text{Y} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ainsi que les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$.

Afin de modéliser ces caractéristiques avec une grande fiabilité, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour pallier les limites classiques de la GGA et garantir une description précise des structures électroniques, nous avons eu recours au potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ) ainsi qu'aux méthodes GGA+U et GGA+U+SOC pour les doubles pérovskites. Ces approches se révèlent indispensables pour traiter correctement les corrélations électroniques. Par la richesse de leurs propriétés et leur potentiel d'intégration dans le secteur de l'énergie, ces matériaux constituent aujourd'hui un axe stratégique et prioritaire de la recherche scientifique mondiale.

Dans cette perspective, nos travaux se sont articulés autour de l'investigation systématique des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques de deux types d'alliages Heusler : les alliages half-Heusler BaZnO , BaZnS , BaZnSe et les alliages Full-Heusler Ba_2NiO , Ba_2PdO , Ba_2PtO . Cette étude a été étendue à une seconde famille de matériaux, les doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$, pour lesquelles nous avons analysé, outre les propriétés structurales, électroniques et optiques, leurs caractéristiques magnétiques spécifiques.

Suite à la présentation de l'état de l'art et des outils numériques détaillés dans les chapitre III, IV et V, une démarche méthodologique rigoureuse a été adoptée. La première étape a consisté en une optimisation structurale systématique, visant à identifier la phase la plus stable pour l'ensemble des systèmes étudiés. Les principaux résultats issus de cette caractérisation structurale sont synthétisés comme suit :

- Les alliages demi Heusler BaZnO et BaZnS se cristallisent dans une structure cubique non magnétique de type α , et le composé BaZnSe se stabilisent dans la structure non magnétique de type γ .

- Les alliages full Heusler Ba_2YO se cristallisent dans une structure cubique non magnétique de type Cu_2MnAl .
- Les deux doubles pérovskites $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ se stabilisent dans la structure cubique ferromagnétique.
- Les valeurs obtenues pour les énergies de cohésion et l'énergie de formation valident la stabilité thermodynamique de nos matériaux étudiés et suggèrent qu'ils peuvent être synthétisés avec succès.

Dans une seconde étape, nous avons examiné les propriétés électroniques de l'ensemble des structures. Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité par les approximations GGA-PBE et TB-mBJ pour tous les composés. De plus, les approximations GGA+U et GGA+U+SOC ont été spécifiquement appliquées aux doubles pérovskites afin de prendre en compte de manière rigoureuse les effets de corrélations fortes et le couplage spin-orbite

Les structures de bandes obtenues révèlent que les alliages de Heusler étudiés présentent un caractère semi-conducteur. En revanche, les deux doubles pérovskites manifestent un comportement demi-métallique. L'analyse des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) vient corroborer ces résultats, permettant de préciser la contribution de chaque orbitale atomique à la formation des bandes d'énergie.

L'étude des spectres optiques révèle que l'ensemble des matériaux étudiés présente une absorption maximale couplée à une réflectivité minimale dans le domaine de l'ultraviolet. En particulier, les composés Ba_2YO ($\text{Y}=\text{Ni}, \text{Pt}, \text{Pd}$) affichent une forte activité optique caractérisée par un coefficient d'absorption élevé, dépassant le seuil de 10^5 cm^{-1} . Ces caractéristiques, associées à une réflectivité notable, suggèrent que ces structures sont d'excellents candidats pour la conception de dispositifs optoélectroniques performants opérant dans les régions du visible et de l'ultraviolet, ainsi que pour des applications photovoltaïques innovantes.

D'un point de vue thermoélectrique, l'ensemble des composés Heusler étudiés affiche un comportement similaire, avec des valeurs du facteur de mérite (ZT) modérées. Leurs conductivités électriques élevées, conjuguées à de faibles conductivités thermiques, les rendent particulièrement attractifs pour des applications thermoélectriques à grande échelle. Il est important de noter que des performances optimales sont atteintes dans la région de type n pour des potentiels chimiques

spécifiques, où le ZT approche l'unité sur une plage énergétique relativement large. Ce résultat souligne l'importance de l'ajustement de la concentration des porteurs pour maximiser l'efficacité.

Le caractère demi-métallique associé à un moment magnétique élevé ($4\mu_B$) confère aux alliages $\text{Ba}_2\text{NiPdO}_6$ et $\text{Ba}_2\text{NiPtO}_6$ un fort potentiel pour les applications en spintronique, en particulier pour la conception de mémoires de type MRAM.

La validité de nos calculs repose sur une vérification systématique de la cohérence des résultats obtenus à chaque phase de l'étude. Bien que ce travail demeure prédictif en raison du manque de données expérimentales.

En guise de perspectives, ce travail ouvre la voie à plusieurs études futures que nous envisageons de mener :

- Synthèse expérimentale et validation des composés les plus prometteurs.
- Tests de photodégradation des polluants organiques à l'aide des matériaux semi-conducteurs étudiés dopés et non dopés.
- L'évaluation de l'impact d'un dopage judicieux afin de maximiser le facteur de mérite (ZT) et le rendement thermoélectrique de ces alliages.

Productions scientifiques

PUBLICATIONS INTERNATIONALES

- **Kh. Mechehoud**, M. Mana, F. Bendahma and Mouffok R. Ghezzer “First-principles investigation of electronic, magnetic and optical properties of double perovskite oxides Ba_2NiYO_6 (Y = Pd, Pt)” New J. Chem., 49, 20548-20557(2025) DOI: <https://doi.org/10.1039/D5NJ01718>
- **Kh Mechehoud**, M Mana, M R Ghezzer, F Bendahma, R Baghdad and N Benderdouche “New Rattling Heuslers Ba_2YO (Y=Ni, Pd, Pt) for solar-cell applications, ab-initio investigation of optoelectronic and thermoelectric properties”. Article accepté dans Indian Journal of Physics.
- Righi, F. Bendahma, S. Terkhi, M. Mana, A. Labdelli, F. Bessaha, R. Khenata, **Kh. Mechehoud**, B. Achir, “Optical and thermoelectric performances of LiSrZ (Z = Sb, Bi) for energy conversion applications: DFT and Boltzmann transport theory” Indian J. Phys. (2025) DOI: <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03826-3>.

MANIFESTATIONS SCIENTIFIQUES

Communications Internationales

- **Khedidja Mechehoud**. Investigation of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of a new Heusler compound. 4th International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences(ICEANS 2023), Konya /Turkey, November,20-21, 2023.
- Aya Righi, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana. Comprehensive ab-initio calculations of half heusler material for green energy and sustainable environmental applications. The 3rd International Conference on Energy, Materials and Environment (ICEME2024), Khemis Miliana, Algeria, May ,06-07,2024.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Aya Righi, Mouffok Redouane Ghezzer, Fatima Bendahma, Bilel Achir. DFT investigations on the structural, electronic and thermoelectric properties of half Heusler material:Insights into its potential application in photovoltaics. 3rd International Conference on Engineering, Natural and Social Sciences (ICENSOS 2024), Konya/Turkey, May,16-17, 2024.

- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Aya Righi, Mouffok Redouane Ghezzar, Fatima Bendahma, Bilel Achir. Contribution to the Study of the Structural, Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties of Heusler Alloys: A Material with Great Promise for the Future of Clean Energy. International Conference on Engineering, Natural Sciences, and Technological Developments (ICENSTED 2024), Erdek/Turkey, July, 19-21, 2024.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Aya Righi, Mouffok Redouane Ghezzar, Fatima Bendahma. Comprehensive ab-initio calculations of full-Heusler compounds: promising materials for renewable energy applications. International Seminar on Materials and Engineering Structures (ISMES'2024), Relizane/Algeria, October, 26-27, 2024.
- Bilel Achir, Fatima Bendahma, Aya Righi, **Khedidja Mechehoud**, Mehtougui Nabila. Theoretical Study of half Heusler LiSrZ ($\text{Z} = \text{Sb, Bi}$) for energy conversion application. Second Edition of International Seminar on Materials and Engineering Structures (ISMES'25), Relizane/Algeria, February, 07-08, 2025.

Communications Nationales:

- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Fatima Bendahma, Aya Righi, Bilel Achir. Etude des propriétés physico-chimiques des composés à base d'éléments de transition. Premier Séminaire National sur la Chimie et la Vie, Bechar, 23-24 Avril 2024.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Fatima Bendahma, Ghezzar Mouffok Redouane. Ab-initio investigation of physical properties in Te_2AcLi and Te_2AcNa . Workshop on Durability and Advanced Technologies, Mostaganem, May, 21-22, 2024.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Aya Righi, Ghezzar Mouffok Redouane, Fatima Bendahma, Bilel Achir. Heusler Alloys: The Next Generation of Thermoelectric Materials for Efficient Energy Conversion. 3rd Edition of the National Seminar on Environment and Sustainable Management, Mostaganem, December, 23-24, 2024.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Aya Righi, Ghezzar Mouffok Redouane, Fatima Bendahma, Bilel Achir. Etude théorique des propriétés physiques des alliages Full Heusler. National Seminar on Innovation Materials For Spintronics, Optoelectronics and Sustainable Thermoelectricity (SN-MISOTD), Mostaganem, May, 27-28, 2025.

- Aya Righi, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Bilel Achir. Theoretical Exploration of Multifunctional Semiconductors for Sustainable Energy Conversion. La Conférence Nationale « Innovations Durables et Défis Modernes : Perspectives en Environnement, Santé et Génie Chimique » IDDM'2025, Mascara, Juin, 25-26, 2025.
- **Khedidja Mechehoud**, Mohamed Mana, Ghezzar Mouffok Redouane. Investigation of Magneto-Optoelectronic Properties in new Double Perovskite Oxides. Scientific and Pedagogic Days (JSP'27) Faculty of Physic, Alger, April, 21-22, 2026.