



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



N° D'ORDRE : D.....GP/2023

THÈSE

Présenté pour obtenir le

DIPLÔME DE DOCTORAT 3^{ème} cycle

En Génie des Procédés

Spécialité : **Génie des Procédés des Matériaux**

Par

Mr. BOUDJELTIA Mohammed Amine

**Etude du premier principe des propriétés mécaniques et physico-
chimiques des matériaux Heusler**

Soutenue le : / / 2023

Devant le jury composé de :

M^r. CHOUIAH Abdelkader	Président	Professeur	Université de Mostaganem
M^r. DJELTI Radouan	Examineur	Professeur	Université de Mostaganem
M^r. KHENATA Rabah	Examineur	Professeur	Université Mustapha Stambouli
Mr. MADOURI Djamel	Examineur	Professeur	Université Oran 1
M^r. AZIZ Zoubir	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
M^{me}. TERKHI Sabria	Co-directrice de thèse	MCA	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022/2023

RESUME

Dans cette thèse, nous avons effectué un calcul théorique en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est implémentée dans le code WIEN2k, pour déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés de demi-Heusler RhTaZ ($Z=Si, Ge$ et Sn). Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par différentes approximations : GGA-PBE et TB-mBJ et en ajoutant la correction de Hubbard U (GGA-PBE+U et TB-mBJ+U). Nous avons constaté que les composés étudiés sont structurellement stables dans le type α et peuvent être synthétisés expérimentalement du fait que les énergies de formation et de cohésion sont négatives. Les propriétés électroniques révèlent que les alliages RhTaZ ($Z = Si, Ge$ et Sn) présentent un comportement semi-conducteur avec un gap indirect suivant la règle de Slater-Pauling. Les propriétés élastiques calculées et les courbes de dispersion des phonons confirment que nos composés sont mécaniquement et dynamiquement stables. Les propriétés thermodynamiques de ces alliages de demi-Heusler ont été étudiées à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye. Les résultats montrent que ces composés sont adaptés à des applications à des hautes pressions et températures. Pour l'étude des propriétés thermoélectriques, la théorie semi-classique de Boltzmann, telle qu'implémentée dans le code BoltzTraP, a été utilisée. Les valeurs élevées obtenues de facteur de mérite pour les composés RhTaZ ($Z = Si, Ge$ et Sn) suggèrent qu'ils sont des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques à haute températures.

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

ABSTRACT

In this thesis, we performed a theoretical calculation using the Full Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on the Density Functional Theory (DFT) which is implemented in the WIEN2k code, to determine the structural, elastic, electronic, thermodynamic and thermoelectric properties of new Half-Heusler RhTaZ compounds ($Z=Si, Ge$ and Sn). The exchange and correlation potential is treated by different approximations: GGA-PBE and TB-mBJ and by adding the Hubbard U correction (GGA-PBE+U and TB-

mBJ+U). We have found that the studied compounds are structurally stable in type α in the NM phase and can be experimentally synthesized due to the negative values of the formation and cohesive energies. The electronic properties reveal that the RhTaZ alloys ($Z = \text{Si, Ge and Sn}$) exhibit a semiconductor behavior with an indirect gap following the Slater-Pauling rule. The calculated elastic properties and phonon dispersion curves confirm that our compounds are mechanically and dynamically stable. The thermodynamic properties of these half-Heusler alloys have been studied using the quasi-harmonic Debye model. The results show that these compounds are suitable for applications at high pressures and temperatures. For the study of thermoelectric properties, the semi-classical Boltzmann theory, as implemented in the BoltzTraP code, was used. The high figure of merit values obtained for the RhTaZ compounds ($Z = \text{Si, Ge and Sn}$) compounds suggest that they are promising candidates for high temperature thermoelectric applications.

Keywords: Half-Heusler, DFT, Semiconductor, Thermodynamic properties, Thermoelectric properties.

الملخص

في هذه الأطروحة ، أجرينا حسابًا نظريًا باستخدام طريقة الموجة المستوية الخطية الكاملة المحتملة (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي يتم تنفيذها في برنامج WIEN2k ، لتحديد الخصائص الهيكلية والمرونية والإلكترونية والديناميكية الحرارية والخصائص الكهروحرارية لمركبات سبائك نصف هوسلر RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge و Sn}$) تم التعامل مع إمكانات التبادل والارتباط بتقديرات مختلفة GGA-PBE و TB-mBJ و عن طريق إضافة تصحيح GGA-PBE+U: Hubbard U و TB-mBJ+U ولقد وجدنا أن السبائك المدروسة مستقرة من الناحية الهيكلية في النوع α في الحالة الغير مغناطيسية ويمكن تصنيعها تجريبياً لأن طاقات التكوين والتماسك لها قيم سلبية. الخصائص الإلكترونية تكشف أن سبائك RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge و Sn}$) لها سلوك شبه ناقل مع فجوة غير مباشرة تبعاً لقاعدة سلاترو باولينج. تؤكد الخصائص المرنة المحسوبة ومنحنيات تشتت الفونون أن مركباتنا مستقرة ميكانيكياً وديناميكياً. تمت دراسة الخصائص الديناميكية الحرارية لهذه السبائك نصف هوسلر باستخدام نموذج ديبيي شبه التوافقي. أظهرت النتائج أن هذه المركبات مناسبة للتطبيقات في درجات حرارة وضغوطات عالية. لدراسة الخصائص الكهروحرارية ، تم استخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية ، التي تم تطبيقها في برنامج BoltzTraP . يشير الرقم المرتفع لقيم الجدارة التي تم الحصول عليها لمركبات RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge و Sn}$) إلى أنها مرشحة واعدة لتطبيقات الكهروحرارية عالية الحرارة.

الكلمات المفتاحية: سبائك نصف هوسلر, نظرية الكثافة الوظيفية , شبه ناقل, الخواص الديناميكية الحرارية, الخواص الكهروحرارية.

Dédicace

À mes parents et ma famille, pour leur amour inconditionnel et leur soutien constant tout au long de mon parcours académique. Vous avez été là pour moi dans les moments de joie comme dans les moments difficiles, et je vous suis éternellement reconnaissant.

À mes collègues et amis, pour les moments de rigolade et les discussions passionnantes qui ont rendu cette expérience de thèse plus agréable. Vous m'avez apporté une aide précieuse et je n'oublierai jamais votre soutien.

Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciement

*En premier lieu, je remercie ALLAH le Tout-Puissant qui m'a guidé sur le bon chemin et qui m'a apporté le pouvoir, la volonté et la santé pour réaliser ce travail. Cette thèse de doctorat LMD a été réalisée au Laboratoire de Technologie et des Propriétés du Solide de l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous la direction du Professeur **AZIZ Zoubir** à qui je tiens à exprimer mes remerciements et à lui énoncer toute ma gratitude, pour son aide utile, ses indications réalistes, ses critiques précieuses et sa vision précise qui m'ont beaucoup aidé à réaliser cette étude.*

*Mes plus sincères remerciements vont également à Madame **TERKHI Sabria** MCA à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, qui en agissant à titre de Co-directrice pour ses conseils et ses commentaires.*

*Je tiens également à remercier Mr. **CHOUIAH Abdelkader** Professeur à l'Université Université de Mostaganem qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie beaucoup Mr **DJELTI Radouan** professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, Mr **KHENATA Rabah** professeur à l'université de Université Mustapha Stambouli et Mr **MADOURI Djamel** professeur à l'université d'Oran 1 pour avoir m'honoré et faire partie de mon jury.*

*Je tiens également à remercier M. **Bennani Abderrahim** et Mme **Youb Oum elkhir**, pour leur aide.*

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	I
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I: GÉNÉRALITES SUR LES ALLIAGES HEUSLER	6
I.1. INTRODUCTION	7
I.2. CLASSIFICATION ET STRUCTURE CRISTALLINE DES ALLIAGES HEUSLER	8
I.2.1. Alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)	8
I.2.2. Alliages Heusler Complet (Full-Heusler)	10
I.2.3. Alliages Heusler inverses (Inverse Heusler)	11
I.2.4. Alliages Heusler quaternaires (Quaternary Heusler)	12
I.2.5. Phénomènes de désordre dans les alliages Heusler.....	13
I.3. PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES HEUSLER	14
I.3.1. RÉGLE DE SLATER-PAULING.....	15
I.3.2. FERROMAGNETISME DEMI-MÉTALLIQUE.....	17
I.4. SPINTRONIQUE	18
I.5. THERMOÉLECTRICITÉ	19
I.6. PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES ALLIAGE HEUSLER	22
I.7. CONCLUSION.....	23
Références bibliographiques	25
CHAPITRE II : METHODOLOGIE DE CALCULS.....	29
II.1. INTRODUCTION	30
II.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER A PLUSIEURS CORPS.....	31
II.2.1. Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger	32
II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer	32
II.2.1.2. Approximation de Hartree	33
II.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock.....	33
II.3. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ (DFT).....	34
II.3.1. Densité électronique	35
II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	36
II.3.3. Équations de Kohn-Sham	37
II.3.4. Cycle auto-cohérent	39
II.3.5. Énergie d'échange-corrélation.....	40

II.3.5.1. Approximation de la densité locale (LDA).....	41
II.3.5.2. Approximation de gradient généralisée (GGA).....	42
II.3.5.3. Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ).....	42
II.3.5.4. Correction de Hubbard (DFT+U).....	44
II.4. MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINEARISÉES	45
II.4.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	45
II.4.2. Méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)	48
II.4.3. Développement en orbitales locales.....	50
II.4.3.1. Méthode LAPW+LO	50
II.4.3.2. Méthode APW+lo.....	51
II.4.4. Méthode FP-LAPW	52
II.5. CODE DE CALCUL WIEN2K.....	52
II.5.1. Paramètre de coupure.....	53
II.5.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin	53
II.5.3. Déroulement du calcul	54
II.6. CONCLUSION	57
Références bibliographiques	58
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISSCUSSIONS.....	62
III.1. INTRODUCTION.....	63
III.2. DETAILS DE CALCULS.....	63
III.3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLASTIQUES	64
III.3.1. Propriétés structurales	65
III.3.2. Énergies de formation et de cohésion.....	72
III.3.2.1. Énergie de formation	72
III.3.2.2. Énergie de cohésion.....	72
III.3.3. Propriétés élastiques	73
III.3.4. Stabilité dynamique	76
III.4. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES.....	78
III.4.1. Structure de bandes.....	78
III.4.2. Densité d'états électronique	82
III.5. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES	86
III.5.1. Propriétés thermodynamiques	86
III.5.1.1. Volume	88
III.5.1.2. Module de compressibilité	89
III.5.1.3. Capacité thermique à volume constant.....	91
III.5.1.4. Température de Debye	92
III.5.1.5. Coefficient de dilatation thermique	94

III.5.1.6. Paramètre Grüneisen	95
III.5.2. Propriétés thermoélectriques	96
III.5.2.1. Conductivité électrique.....	96
III.5.2.2. Coefficient de Seebeck.....	97
III.5.2.3. Conductivité thermique totale	98
III.5.2.4. Facteur de mérite ZT	101
III.6. CONCLUSION	103
Références bibliographiques	105
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	110
PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Les différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure $C1_b$ de demi-Heusler.	10
Tableau I. 2 : Les différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure $LiMgPdSn$	12
Tableau III. 1 : Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type $C1_b$ pour les alliages demi-Heusler $RhTaZ$ ($Z = Si ; Ge$ et Sn) dans les trois arrangements atomiques.....	66
Tableau III. 2 : Paramètre du maille a_0 , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie de système E_0 de $RhTaZ$ avec ($Z= Si, Ge$ et Sn).....	71
Tableau III. 3 : Les énergies de formations et de cohésions des composées $RhTaZ$ ($Z= Si, Ge$ et Sn).	72
Tableau III. 4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module de compressibilité B (en GPa), le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν des alliages cubiques $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge$ et Sn).	75
Tableau III. 5 : Valeurs calculées de la densité de masse ρ , de la vitesse du son longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne et de la température de Debye θ_D pour les alliages $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge$ et Sn).	76
Tableau III. 6 : Calcul de la bande interdite E_g (eV), de la transition de bande interdite et de l'état physique des alliages $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge$ et Sn) en utilisant les approximations GGA-PBE ; GGA-PBE +U ; Tb-mBJ et TB-mBJ+U.....	80

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments formant des composés Heusler.....	8
Figure I. 2 : Représentation schématique de la structure $C1_b$ du demi Heusler type XYZ.....	9
Figure I. 3 : Cellules unitaires conventionnelles des alliages de demi-Heusler dans la structure $C1_b$ pour les trois arrangements atomiques distincts.	10
Figure I. 4 : Structure cristalline des alliages Heusler complet.	11
Figure I. 5 : Structure cristalline des alliages Heusler inverses.	12
Figure I. 6 : Cellules unitaires conventionnelles des alliages Heusler quaternaires dans la structure $LiMgPdSn$ pour les trois arrangements atomiques distincts.	13
Figure I. 7 : Types de désordre des alliages Heusler.	14
Figure I. 8 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages demi-Heusler.....	16
Figure I. 9 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages Heusler complet.	16
Figure I. 10 : Les différents types de métaux.....	17
Figure I. 11 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.....	19
Figure I. 12 : Schéma illustrant l'effet Peltier.....	20
Figure I. 13 : Facteur de mérite des matériaux TE en fonction de la température.....	22
Figure I. 14 : Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.....	23
Figure II. 1 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif.....	37
Figure II. 2 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.	40
Figure II. 3 : La distribution de la maille élémentaire dans la sphère.....	46
Figure II. 4 : Organigramme du code WIEN2k.	56
Figure III. 1 : Structure cristalline pour $RhTaZ$ ($Z=Si ; Ge$ et Sn): type α , type β et type γ	65
Figure III. 2 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $RhTaSi$ dans les arrangements: α , β et γ et pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.	67
Figure III. 3 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage $RhTaGe$ dans les arrangements: α ,	68

Figure III. 4 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage RhTaSn dans les arrangements : α , β et γ et pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.	69
Figure III. 5: Énergie totale en fonction du volume dans les trois arrangements atomiques type α , type β et type γ des composés (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.....	70
Figure III. 6 : Courbes des bandes de dispersion des phonons pour les matériaux (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	77
Figure III. 7 : Bande de valence, bande de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.	79
Figure III. 8 : Structures de bande de l'alliage RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ;	80
Figure III. 9 : Structures de bande de l'alliage RhTaGe en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE+U et TB-mBJ+U.	81
Figure III. 10 : Structures de bande de l'alliage RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE+U ; et TB-mBJ+U.	81
Figure III. 11 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.....	83
Figure III. 12 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaGe en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.	84
Figure III. 13 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaSn en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.	85
Figure III. 14 : Variation de volume (V) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	89
Figure III. 15 Variation de module de compressibilité (B) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	90
Figure III. 16 : Variation de la capacité thermique à volume constant (C_v) en fonction de la temperature et de la pression température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.....	92
Figure III. 17 : Variation de la temperature de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	93
Figure III. 18 : Variation de coefficient de dilatation (α) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	94
Figure III. 19 : Variation de coefficient de dilatation paramètre Grüneisen (γ) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.	96

Figure III. 20 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	97
Figure III. 21 : Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	98
Figure III. 22 : Evolution de la conductivité thermique du réseau (κ_l) en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	100
Figure III. 23 Variation de la conductivité thermique totale (k) en fonction de la température pour les alliages demi-Heusler RhTaZ (Z=Si ; Ge ; et Sn).	101
Figure III. 24 : Variation de facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	102

LISTE D'ABREVIATIONS

- TE** : Thermoélectrique « *En anglais : Thermoelectric* ».
- FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».
- DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».
- HMF** : Ferromagnétisme demi-métallique « *En anglais : Half metallic ferromagnetisme* ».
- DOS** : Densité d'états « *En anglais : Density of State* ».
- GMR** : Magnétoresistance Géante « *En anglais : Giant Magnétoresistance* ».
- HDD** : Disque Dure « *En anglais : Hard Disk Drive* ».
- PF** : Facteur de Puissance « *En anglais : Power Factor* ».
- LDA**: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».
- LSDA**: Approximation de la Densité de Spin Locale « *En anglais: Local Spin Density Approximation* ».
- GGA** : Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* ».
- GGA-PBE** : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.
- TB-mBJ**: Potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha « *En anglais : Tran-Blaha modified Becke Johnson Potentiel* ».
- Exc** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».
- LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane wave* ».
- FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».
- LAPW+LO** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals* ».
- EOS**: Equation d'état « *En anglais: Equation of state* ».
- DOS** : Densités des Etats «*En anglais : Density Of States DOS* ».
- TDOS/PDOS**: Densité d'états totale / partielle « *En anglais: Total / Partial density of states* »
- IBZ** : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : Irreducible Brillouin Zone* ».
- PHS**: Point de Haute Symétrie «*En anglais : High Point Symetry* ».
- RMT** : Rayon Muffin-Tin
- SCF** : Champs auto-coherent « *En anglais : Self Consistent Field* ».
- HH** : Demi-Heusler « *En anglais : Half Heusler* ».

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'énorme croissance industrielle, économique et démographique du siècle dernier a entraîné une hausse sans précédente de la demande énergétique mondiale. L'épuisement continue des combustibles fossiles non renouvelables et les divers problèmes environnementaux tels que le réchauffement de la planète, l'appauvrissement de la couche d'ozone, le changement climatique, etc., causés par leur utilisation excessive, ont encore aggravé la situation, qui est devenue un grave défi mondial. Ce qui est particulièrement étonnant, c'est qu'environ 63 % de l'énergie produite n'est même pas utilisée, mais plutôt perdue lors des processus de combustion et de transfert de chaleur [1]. Une menace potentielle qui pourrait rendre la Terre inapte à maintenir la vie pour les générations à venir.

Ainsi, le développement de ressources énergétiques peu coûteuses, propres, écologiques et durables est devenu une nécessité. La communauté scientifique à travers le globe fait sans relâche des efforts pour trouver et développer des sources d'énergie alternatives durables et des technologies de conversion énergétique effective [2–4]. La thermoélectricité est l'une des technologies de conversion d'énergie qui a attiré beaucoup d'attention car elle implique une inter-conversion de l'énergie thermique et de l'énergie électrique via des matériaux thermoélectriques (TE). La thermoélectricité a une large gamme d'applications, dans les mesures de température, la réfrigération, la récupération de la chaleur résiduelle et la production d'énergie, etc. Les matériaux thermoélectriques offrent une solution prometteuse pour récupérer la chaleur résiduelle provenant de diverses sources telles que les automobiles, les centrales électriques, les usines, les appareils électroménagers, etc., en transformant cette chaleur en électricité utilisable. Bien qu'il existe plusieurs autres méthodes ou techniques conventionnelles telles que le moteur Stirling, le cycle de Rankine, les préchauffeurs d'air, les régénérateurs rotatifs, etc. qui sont utilisés pour exploiter cette chaleur perdue. Les matériaux thermoélectriques sont très intéressants car ils ne comportent aucune partie mobile, ce qui permet un fonctionnement sans bruit, fiable et sans maintenance. En outre, les matériaux TE sont hautement modulables [5–8]. Les dispositifs thermoélectriques sont actuellement utilisés pour le refroidissement des lasers à semi-conducteurs, pour chauffer/refroidir les sièges de voiture, dans la réfrigération portable, dans les dispositifs de faible puissance tels que les appareils auditifs et les montres intelligentes, etc. Cependant, les applications commerciales à grande échelle de la thermoélectricité n'ont toujours pas été réalisées en raison de leur très faible efficacité de conversion énergétique.

Actuellement, la thermoélectricité a des applications très spécialisées dans les missions spatiales, la microélectronique et les équipements médicaux, où le coût de l'énergie n'a pas d'importance, mais où la disponibilité, la stabilité et la fiabilité des opérations sont des préoccupations majeures. Les nouvelles applications de ces matériaux comprennent la réfrigération TE des spécimens biologiques, les batteries bio-thermiques pour alimenter les stimulateurs cardiaques, le refroidissement localisé des composants optoélectronique des ordinateurs, et les détecteurs infrarouges pour améliorer leurs performances. Et récemment, l'utilisation de générateurs TE dans les échappements des automobiles pour extraire la chaleur perdue afin d'alimenter les systèmes électriques automobiles et d'augmenter l'efficacité des carburants a également attiré une grande attention [9–11]. Avec l'avènement de nouvelles technologies, les matériaux thermoélectriques finissent par trouver des applications de plus en plus nombreuses dans la récolte d'énergie, le contrôle de la température sur l'électronique, la réfrigération, etc. Il est donc nécessaire d'augmenter l'efficacité des matériaux TE existants et aussi de développer de nouveaux matériaux à faible coût avec des performances thermoélectriques améliorées sur de larges plages de température pour en faire une technologie commercialement viable.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le contexte global de chercher des bons rendements de conversion thermoélectriques. Plus particulièrement, nous cherchons à comprendre et prédire théoriquement les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés Heusler. La modélisation théorique de ces matériaux permet aussi une étude systématique, parfois inaccessible expérimentalement car leur élaboration fait appel à des techniques de synthèse de pointe très délicates et coûteuses.

Une compréhension des propriétés des matériaux d'un point de vue microscopique peut être obtenue à partir de calculs *ab-initio* de leurs structures électroniques. Cela signifie que l'on doit obtenir la solution de l'équation de Schrödinger pour les électrons dans les solides, où leur comportement mécanique quantique est déterminé par la présence d'autres électrons et de noyaux atomiques. Pour un tel système à plusieurs corps en interaction, la solution exacte de l'équation de Schrödinger n'est pas possible. Toutefois, cette situation peut être surmontée par des approximations appropriées. Les progrès récents en termes de puissance de calcul et l'amélioration de la précision et de l'efficacité des stratégies de calcul ont considérablement

élargi nos capacités. Parallèlement à l'amélioration des connaissances informatiques, des percées théoriques ont été réalisées dans le domaine des méthodes non empiriques de « premiers principes » qui projettent le système d'interaction de plusieurs corps sur un système de particules uniques sans interaction, où un seul terme, appelé terme d'échange-corrélation, contient toutes les informations sur les interactions de plusieurs corps [12–14]. L'intégration de méthodes basées sur les premiers principes avec des logiciels avancés permet de traiter des problèmes très variés avec précision et succès dans des durées raisonnables.

Les alliages demi-Heusler montrent de grandes performances thermoélectriques en raison de leurs atoxicités et leurs stabilités même à des températures élevées [10]. Ils permettent une récupération de la chaleur résiduelle qui par la suite sera utilisée pour améliorer l'efficacité énergétique de tout processus générateur de chaleur [11]. Il a été montré que les composés demi-Heusler à dix-huit électrons de valence dans la cellule primitive caractérisée par un gap étroit au niveau de l'énergie de Fermi sont des semi-conducteurs non-magnétiques prometteurs pour des applications thermoélectriques.

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude prédictive des propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de alliages de type demi-Heusler RhTaZ ($Z=Si, Ge$ et Sn).

Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres, tout d'abord, le premier chapitre est consacré à la description des alliages Heusler et leurs propriétés et applications. Dans le deuxième chapitre, les détails de la méthode de calcul basée sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approximations utilisées et le code de calcul WIEN2k [15]. Puis nous abordons le troisième chapitre qui résume les différents résultats obtenus lors de l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés demi-Heusler RhTaZ ($Z=Si, Ge$ et Sn) et leurs interprétations adéquates. Ce travail s'achève par une conclusion générale et perspectives qui résume les différents points abordés dans notre travail et le travaux éventuels.

Références bibliographiques

- [1] C. Forman, I. K. Muritala, R. Pardemann, and B. Meyer, “Estimating the global waste heat potential,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 57, pp. 1568–1579, May 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.192.
- [2] M. O. Abdeen, “The Energy Crisis, the Role of Renewable and Global Warming,” *Greener J. Environ. Manag. Public Saf.*, vol. 1, no. 1, pp. 038–070, Nov. 2012, doi: 10.15580/GJEMPS.2012.1.103012167.
- [3] S. F. Tie and C. W. Tan, “A review of energy sources and energy management system in electric vehicles,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 20, pp. 82–102, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2012.11.077.
- [4] H. Jouhara, N. Khordehghah, S. Almahmoud, B. Delpech, A. Chauhan, and S. A. Tassou, “Waste heat recovery technologies and applications,” *Therm. Sci. Eng. Prog.*, vol. 6, pp. 268–289, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.tsep.2018.04.017.
- [5] A. Shakouri, “Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 399–431, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100445.
- [6] T. M. Tritt, “Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 433–448, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100453.
- [7] R. Saidur, M. Rezaei, W. K. Muzammil, M. H. Hassan, S. Paria, and M. Hasanuzzaman, “Technologies to recover exhaust heat from internal combustion engines,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 8, pp. 5649–5659, 2012, doi:10.1016/j.rser.2012.05.018
- [8] B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, and R. Singh, “A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 101, pp. 490–495, May 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2015.10.081.
- [9] S. B. Riffat and X. Ma, “Thermoelectrics: a review of present and potential applications,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 23, no. 8, pp. 913–935, Jun. 2003, doi: 10.1016/S1359-4311(03)00012-7.
- [10] J. Yang and T. Caillat, “Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation,” *MRS Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 224–229, Mar. 2006, doi: 10.1557/mrs2006.49.
- [11] L. E. Bell, “Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems,” *Science*, vol. 321, no. 5895, pp. 1457–1461, Sep. 2008, doi: 10.1126/science.1158899.
- [12] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [13] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. OUP Oxford, 2001.

- [14] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [15] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.

**CHAPITRE I:
GÉNÉRALITES SUR LES
ALLIAGES HEUSLER**

I.1. INTRODUCTION

Friedrich Heusler, un ingénieur allemand, dans sa tentative pour trouver un nouveau matériau qui pourrait être utilisé dans l'industrie des alliages, a découvert pour la première fois un amalgame de cuivre, de manganèse et d'aluminium dont la stœchiométrie et la formule chimique sont Cu_2MnAl [1, 2]. Cette découverte a été le point de départ pour une nouvelle famille des matériaux nommés d'après leur découvreur, les alliages Heusler. Ils sont surtout remarquables par le fait que, dans certaines proportions, leur caractère devient ferromagnétique (FM), bien que les éléments constitutifs ne soient pas ferromagnétiques et aussi dans certaines proportions, leur caractère devient non-magnétique (NM), alors que les éléments constitutifs sont ferromagnétiques. En 1903, F. Heusler a rapporté le magnétisme dans certains alliages de manganèse. Cette découverte a conduit à une compréhension générale des propriétés captivantes de ces matériaux fonctionnels, comme leur magnétisme et la polarisation de spin dans les alliages de manganèse [2]. La dépendance comparable du magnétisme a également été observée expérimentalement par les scientifiques de l'époque, F. Heusler, W. Stark et E. Haupt, qui ont testé différentes concentrations d'alliages de cuivre-manganèse avec un petit mélange de zinc, d'arsenic, d'antimoine, de bismuth ou de bore. L'ajout d'aluminium a donné des alliages plus ferromagnétiques [3].

La structure cristalline de ces composés Heusler est restée inconnue pendant environ trois décennies après sa découverte, puis il est apparu que les composés Heusler sont ordonnés avec un réseau cubique à faces centrées (CFC) [3]. Seuls quelques articles ont été publiés dans les années 1970 sur la synthèse de nouveaux composés Heusler [4, 5]. Les composés Heusler ont retrouvé leur importance après la prédiction du ferromagnétisme demi-métallique par de Groot et al. (1983) dans MnNiSb [6] et dans Co_2MnSn par Kübler et al. (1983) [7]. La découverte de ces alliages et leurs résultats expérimentaux se sont avérés très utiles pour les futures applications de spintronique et de magnétisme en général. La particularité de leur magnétisme, de leur structure électronique et de tous les autres comportements thermo-physiques dépend totalement de leur processus de regroupement moléculaire et n'a rien à voir avec leurs caractéristiques atomiques ou les éléments constitutifs de l'alliage [8]. De même, la capacité exceptionnelle de différents alliages Heusler à déterminer les propriétés générales sur la base du nombre total d'électrons de valence a ouvert de nouvelles voies et stratégies pour les propriétés physiques fonctionnelles. Grâce au large spectre de ses constituants possibles, ces

composés peuvent manifester le comportement d'un métal, d'un semi-métal, d'un semi-conducteur, d'un supraconducteur ou d'un isolant.

Les matériaux Heusler ont un large spectre d'applications. Parmi celles-ci, on peut citer la supraconductivité [9, 10], les isolants topologiques [11, 12], les propriétés magnétiques [13] telles que la magnéto-optique, la magnétocalorique, la magnéto-électricité et la thermoélectricité [14].

Le tableau périodique des éléments dans la figure (I.1) montre les différentes compositions possibles des alliages Heusler.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I. 1 : Tableau périodique des éléments formant des composés Heusler.

I.2. CLASSIFICATION ET STRUCTURE CRISTALLINE DES ALLIAGES HEUSLER

Dans cette partie, nous allons explorer les différents types de composés Heusler et leur structure cristalline.

I.2.1. Alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)

La composition chimique de ce type d'alliages Heusler est définie par une stœchiométrie de 1:1:1, avec XYZ étant leur formule chimique générale, X et Y représentant des atomes des

métaux de transition, tandis que l'atome Z représente un élément du groupe (sp). Dans ces composées, l'atome X est le composant le plus électronégatif, qui forme des sous-réseaux de sel gemme (XZ) avec les atomes du groupe principal Z, ce qui indique le caractère ionique de leur liaison. En revanche, les atomes Y et Z forment une sorte de sous-réseau de type Zinc-Blende, qui s'apparente à une situation de liaison covalente. En général, ils possèdent un groupe spatial (F-43m) non-centrosymétrique avec une capacité de symétrie $C1_b$ dans le réseau cristallin.

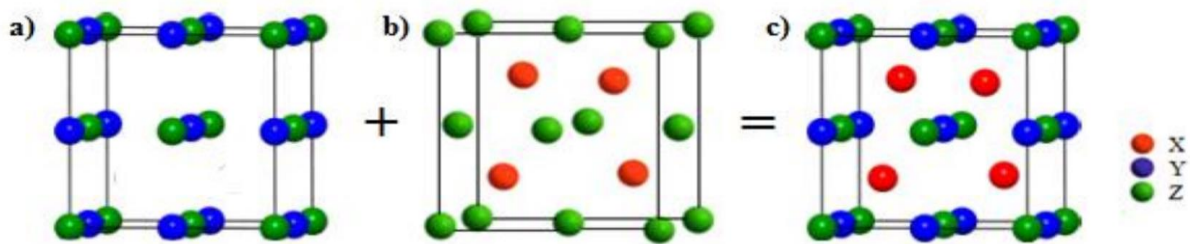


Figure I. 2 : Représentation schématique de la structure $C1_b$ du demi Heusler type XYZ.

Ils peuvent avoir 3 arrangements atomiques non équivalents comme indiqué dans la figure (I.3) et le tableau (I.1). Les alliages demi-Heusler possèdent quatre sous-réseaux (CFC) interpénétrés occupés par les atomes constitutifs. Ici, les positions du réseau sont représentées par les positions de Wyckoff 4a et 4c, qui occupent les sites tétraédriques tandis que les positions 4b, sont coordonnées de manière octaédrique. La présence de ces éléments de symétrie 4c, 4d permet la nature covalente de la liaison entre les atomes constituants, ce qui leur permet d'avoir des propriétés multifonctionnelles en ce qui concerne les mécanismes électroniques, magnétiques et de transport. De-Groot a réussi à démontrer la présence de la demi-métallité par la méthode des premiers principes en 1983. Les alliages étudiés contiennent du nickel, du manganèse et de l'antimoine dans les proportions constantes de NiMnSb. La présence d'une bande interdite semi-conductrice le long du niveau de Fermi dans la structure de bande minoritaire, tandis que le caractère métallique dans l'état majoritaire établit sa polarisation de spin à 100% au niveau de Fermi. Le gap dans ce type de composés est généralement un gap indirect, avec le maximum de la bande de valence au point Γ et également le minimum de la bande de conduction au point X.

Tableau I. 1 : Les différentes possibilités d'occupation de sites non équivalents dans la structure $C1_b$ de demi-Heusler.

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

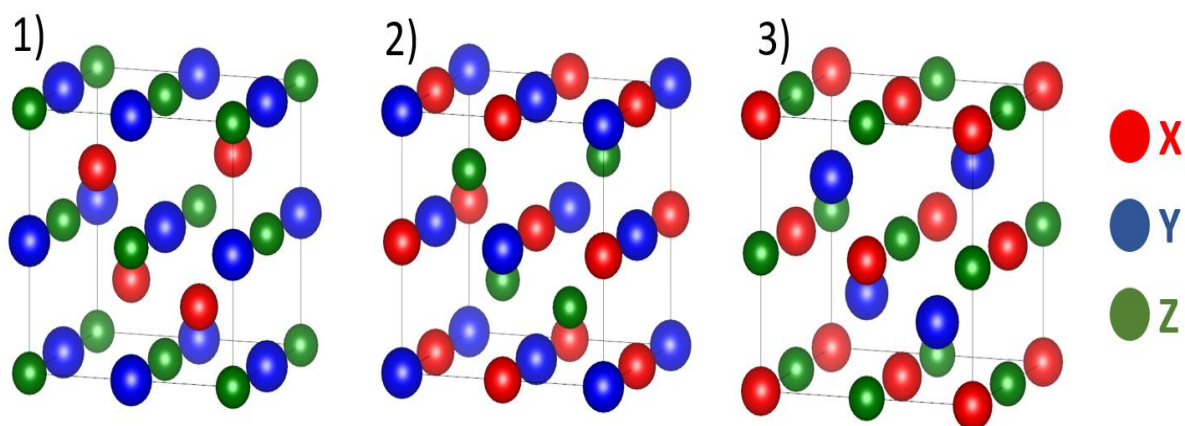


Figure I. 3 : Cellules unitaires conventionnelles des alliages de demi-Heusler dans la structure $C1_b$ pour les trois arrangements atomiques distincts.

I.2.2. Alliages Heusler Complet (Full-Heusler)

Ces composés d'alliage Heusler sont appelés « full Heusler » afin de souligner le remplissage de tous les vides du réseau CFC (octaédrique et tétraédrique). Les alliages Heusler complet sont caractérisés par la structure $L2_1$ avec la composition chimique de X_2YZ dans les proportions stœchiométriques 2:1:1. Ils sont généralement envisagés avec leur capacité à atteindre des températures de Curie élevées et un fort caractère ferromagnétique avec des températures de transition supérieures à 600 K. Considérant la symétrie structurale de ces alliages à structure $L2_1$, comme le cas de Cu_2MnAl Cette structure consiste en quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Deux des sous-réseaux sont occupés par des atomes de l'élément X, un est occupé par les atomes Y et Z chacun. La cellule primitive de la structure $L2_1$ contient quatre atomes qui forment la base de la cellule primitive CFC. Les atomes X occupent les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y et Z sont situés à 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Le nombre de coordination de Mn et Al est de huit, c'est-à-dire qu'ils

sont entourés ayant une symétrie octaédrique. Les atomes de Cu ont un nombre de coordinations de quatre, avec Mn et Al comme plus proches voisins, ce qui réduit la symétrie à un tétraèdre. Les deux atomes de Cu sont chimiquement équivalents, car le réseau reste le même avec une rotation de 90° . La structure cristalline des alliages Heusler complet est illustré dans la figure (I.4). Les deux catégories de Heusler, à savoir les complets et les demi-Heusler, diffèrent par l'occupation des atomes X, les derniers ayant un site inoccupé dans le réseau CFC.

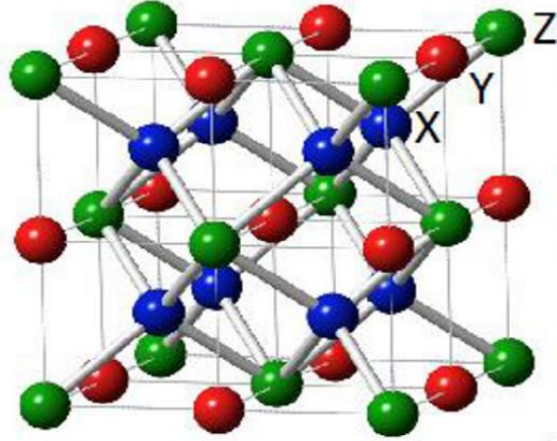


Figure I. 4 : Structure cristalline des alliages Heusler complet.

L'occupation des positions du réseau de ces deux familles conduit à des propriétés physiques particulières qui les différencient les uns des autres. L'interaction des différents constituants magnétiques dans les alliages Heusler conduit à des propriétés magnétiques intéressantes et peut être expliquée à l'aide de calculs d'occupation orbitale et de densité d'états.

I.2.3. Alliages Heusler inverses (Inverse Heusler)

Le nom de Heusler inverse est utilisé quand il y a une différence de valence entre les atomes X et Y, c'est-à-dire que la valence de l'atome de métal de transition X est relativement faible par rapport à celle de l'atome Y pour une composition chimique similaire, dans le cas d'une structure de Heusler complet X_2YZ avec une stœchiométrie de 2:1:1. L'effet de la valence est visible dans leur structure cristalline, qui cristallise généralement dans la structure XA. La structure diffère dans la séquence des positions du réseau cristallin définies comme X-X-Y-Z où leur prototype structurel est Hg_2TiCu [15].

Contrairement à la structure Heusler complet où tous les atomes X remplissent des trous tétraédriques. Les positions de Wyckoff sont 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($3/4, 3/4, 3/4$) pour les

atomes X, tandis que les atomes Y et Z sont situés respectivement à 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4a ($0, 0, 0$) (voir figure (I.5)). Ils constituent une grande partie des séries Heusler, comme cela a été constaté théoriquement et expérimentalement [16]. Les principales propriétés de ce type d'alliages Heusler sont leur capacité de croissance cohérente par rapport aux semi-conducteurs conventionnels et leurs températures de Curie élevées qui dépassent les 1000 K. Le premier alliage Heusler étudié expérimentalement dans cette catégorie est le Cr_2CoGa [16].

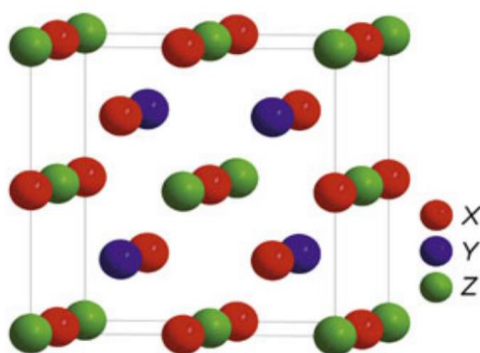


Figure I. 5 : Structure cristalline des alliages Heusler inverses.

I.2.4. Alliages Heusler quaternaires (Quaternary Heusler)

Les alliages Heusler quaternaires qui ont la formule chimique $(\text{XX}')\text{YZ}$ avec la stoechiométrie 1:1:1:1 où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition où la valence de X' est inférieure à la valence des atomes de X et la valence des éléments Y est inférieure à la valence de X et X', et Z est un élément de groupe principale ils cristallisent dans le type LiMgPdSn . Cette structure présente une maille CFC primitive avec une base contenant quatre atomes sur les positions de Wyckoff 4a à 4d, qui forment une maille cubique plus large ou on peut associer 3 arrangements atomique non équivalent comme indiquer dans la figure (I.6) et le tableau (I.2).

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

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

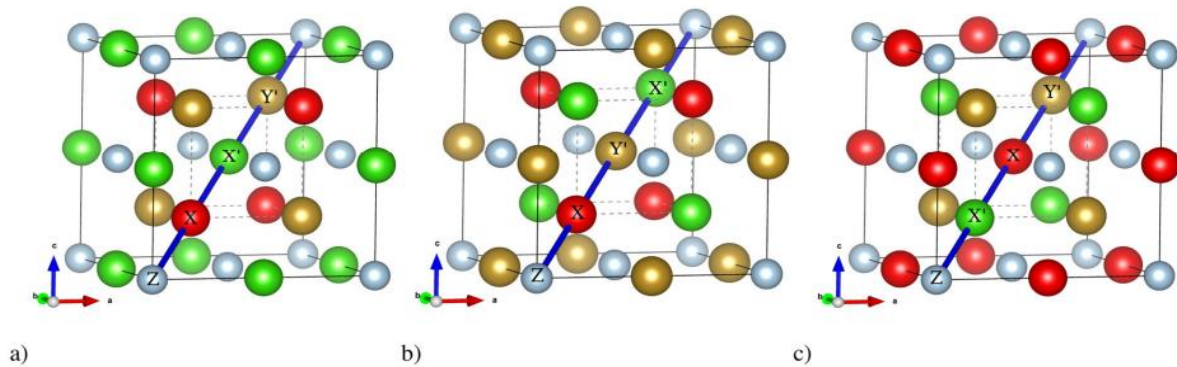


Figure I. 6 : Cellules unitaires conventionnelles des alliages Heusler quaternaires dans la structure LiMgPdSn pour les trois arrangements atomiques distincts.

I.2.5. Phénomènes de désordre dans les alliages Heusler

Les propriétés électriques et magnétiques des alliages Heusler sont fortement influencées par la disposition des atomes. Les calculs de structure de bande montrent qu'une légère variation de la distribution des atomes sur les sites du réseau entraîne des changements notables dans leur structure électronique [17,18]. De ce fait, une bonne analyse du cristal est essentielle pour comprendre la relation entre la structure et les propriétés des composés de Heusler. Les structures désordonnées les plus courantes de la structure Heusler [5], [19–21] sont illustrées dans la figure (I.7) La structure de type CsCl, appelée structure de type B2, elle est le type de désordre le plus courant pour la structure $L2_1$. Dans cette structure, les atomes Y et Z sont répartis de manière égale et les positions 4a et 4b sont donc équivalentes. Dans ce cas, la symétrie est réduite et le groupe spatial résultant est $\text{Pm}\bar{3}m$. D'autre part, la distribution aléatoire de X et Y ou X et Z entraîne un désordre de type BiF_3 (Groupe d'espace Fm-3m). Le type de structure NaTl est très rare. Dans ce type de structure, les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux CFC, sont mélangés avec les atomes Y, tandis que les atomes X du second sous-réseau sont mélangés avec les atomes Z. Ce type de désordre est connu sous le nom de désordre B32a (groupe spatial Fm-3m). Ici, les atomes X sont placés à la position de Wyckoff 8a (0,0,0), tandis que Y et Z sont distribués aléatoirement à la position 8b (1/2,1/2,1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène conduisant à un réseau structure cubique centrée (CC) à symétrie réduite ($\text{Im}\bar{3}m$). Ce désordre est connu sous le nom de désordre de type

A2.

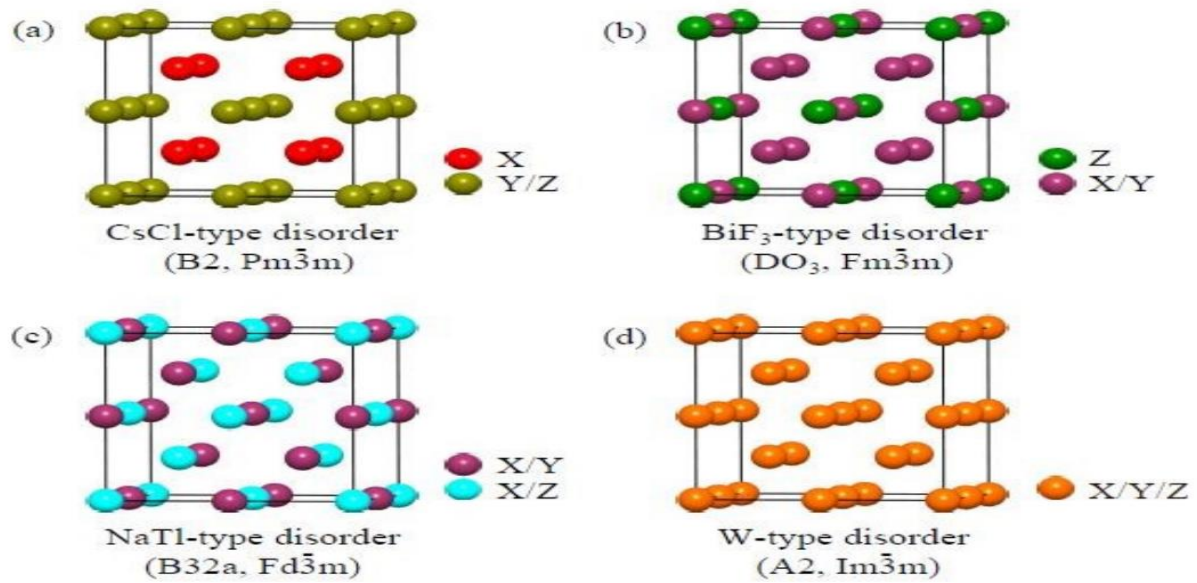


Figure I. 7 : Types de désordre des alliages Heusler.

I.3. PROPRIETES MAGNETIQUES DES ALLIAGES HEUSLER

Les alliages Heusler possèdent des propriétés magnétiques très intéressantes. On étudiera au sein d'une même catégorie d'alliages une série des phénomènes magnétiques fascinantes et variées tels que le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme, le magnétisme itinérant et localisé, l'antiferromagnétisme, l'helimagnétisme, le paramagnétisme de Pauli ou le comportement fermionique lourd.

La plupart des composés Heusler ont un ordre ferromagnétique et seaturent dans des champs magnétiques appliqués faibles en raison de la cristallisation des composés Heusler dans des structures cubiques avec une faible anisotropie magnéto-cristalline. Les alliages Heusler magnétiques contiennent des métaux de transition 3d (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb) en tant que site Y et des éléments 3d, 4d et 5d en tant que site X.

La majorité des alliages Heusler sont ferromagnétiques. Ainsi qu'un grand nombre d'alliages Heusler ont été déterminés comme étant des semi-conducteurs lorsque leurs électrons de valence sont de 18 pour les demi-Heusler et de 24 pour le cas des Heusler complet et un certain nombre d'entre eux sont dans l'ordre antiferromagnétique. L'ordre antiferromagnétique est déterminé dans chaque alliage demi-Heusler (en structure $C1_b$) et dans les alliages Heusler complets (en structure $L2_1$ et $B2$) à partir des méthodes expérimentales et théoriques.

I.3.1. RÉGLE DE SLATER-PAULING

Slater [22] et Pauling [23] ont constaté que le moment magnétique des éléments 3d et leurs alliages binaires peut être décrit par le nombre d'électrons de valence (N_v). En fonction de (N_v), les matériaux sont classés en deux catégories : La première classe de la courbe de Slater-Pauling est la zone de faible concentration en électrons de valence ($N_v \leq 8$) et de magnétisme localisé. Les structures cubiques centrées CC se retrouvent dans cette partie. La deuxième classe est une zone de forte concentration d'électrons de valence ($N_v \geq 8$), et de magnétisme itinérant. On trouve dans cette zone des systèmes à structures fermées (CFC et HCP). Le fer se situe à l'interface entre le magnétisme localisé et le magnétisme itinérant. Les figures (I.8) et (I.9) montrent les courbes de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les alliages Heusler sont situés dans la partie localisée de cette courbe. Donc nous allons nous focaliser sur cette zone de la courbe. Le moment magnétique en magnéton de Bohr μ_B est donné par :

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

$2n_{\downarrow}$ représente le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité des états minoritaires fait que le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire soit autour de trois. Sans prendre en compte les électrons des couches s et p, le moment magnétique dans la zone localisée de la courbe de Slater-Pauling peut être calculé comme suit :

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

Cela signifie que le moment magnétique par atome est simplement le nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les demi-métaux ferromagnétiques ont par définition une bande interdite dans la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi. Cette règle peut aboutir à des valeurs non entières, si la valeur moyenne de la concentration des électrons de valence n'est pas entière. Il est donc plus pratique d'utiliser le nombre des électrons de valence par la formule N_v . Pour les composés demi-Heusler, la règle de Slater-Pauling peut être exprimée comme suit [24] :

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

Dans le cas des composés Heusler complet X_2YZ , la règle de Slater-Pauling est donnée par [25] :

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

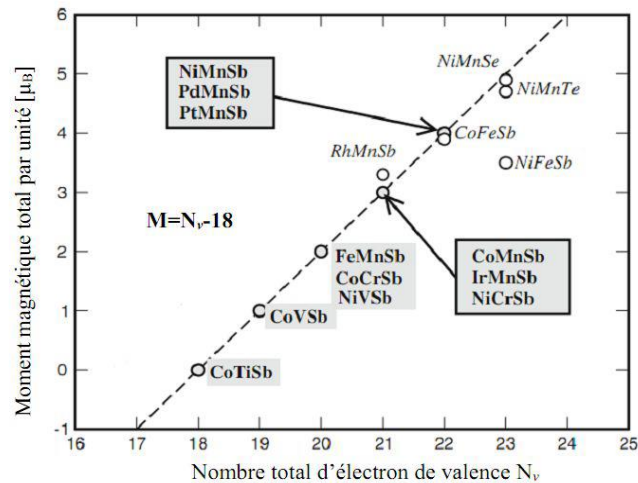


Figure I. 8 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages demi-Heusler.

Les composés demi-Heusler et Heusler complet avec un nombre d'électrons de valence N_v de 18 ou 24 ont un moment magnétique de 0, comme le montre l'équation de Slater-Pauling, et sont d'un intérêt particulier pour nous, car ils sont non-magnétiques et présentent des propriétés semi-conductrices, ce qui est favorable aux applications thermoélectriques.

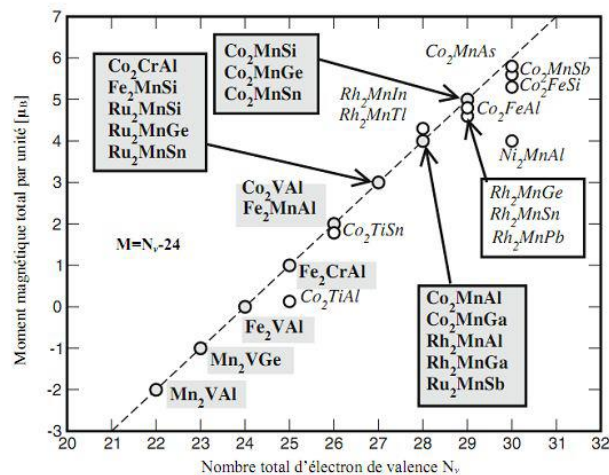


Figure I. 9 : Moments de spin total calculés pour tous les alliages Heusler complet.

Ces types d'alliages de Heusler ont une structure de bande électronique avec des bandes interdites étroites et sont bénéfiques pour les propriétés thermoélectriques [26]. En particulier, les composés ayant un N_v de 18 présentent un comportement à cellules fermées et sont considérés comme des semi-métaux ou des semi-conducteurs. Des études ont montré que le système N_v de 18 composés d'éléments de transition légers présente d'excellentes propriétés thermoélectriques [27]. Pour ces systèmes, les orbitales électroniques responsables de

l'apparition de la bande interdite, joue un rôle essentiel dans la détermination du comportement des propriétés de transport.

I.3.2. FERROMAGNETISME DEMI-MÉTALLIQUE

Depuis quelques décennies, le ferromagnétisme demi-métallique (Half metallic ferromagnetism HMF) dans les alliages de Heusler attire la communauté scientifique en raison de la diversité de leurs applications en spintronique et magnéto-électronique [28,29]. Le demi-Heusler NiMnSb a été le premier à montrer un tel comportement, étudié par De Groot en 1983, qui l'a prédit théoriquement en utilisant la méthode des premiers principes [6]. La particularité de ces composés est la présence d'une bande interdite dans une direction de spin, tandis que l'autre direction de spin présente un caractère métallique ce qui donne une polarisation de 100 % au niveau de Fermi.

La définition de la polarisation de spin (P), est la mesure de l'asymétrie de spin, elle est donnée par la relation suivante [30]:

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

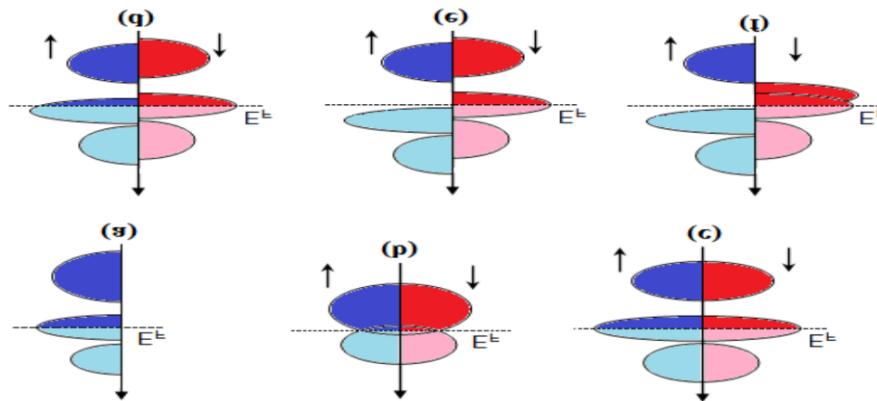


Figure I. 10 : *La densité d'états types de métaux.*

La figure (I.10) représente la densité d'états (DOS) dans les cas suivants: (a) un métal avec une densité d'états localisée au niveau de Fermi, (b) un semi-métal avec un petit chevauchement des densités d'états autour du niveau de Fermi, (c) une représentation d'un métal tenant compte de la polarisation en spin de deux états sont identiques suivants les deux

directions de spin, (d) montre la densité d'états d'un matériau ferromagnétique dans lequel les états majoritaires et les états minoritaires sont décalés les uns par rapport aux autres, cela est expliqué par la naissance d'une aimantation mesurable, (e) le cas d'un demi-métal ferromagnétique (HMF) et (f) est le cas d'un demi-métal ferrimagnétique.

I.4. SPINTRONIQUE

La spintronique est un domaine émergent basé sur les charges et les spins des électrons [28], [31,32]. La technologie d'aujourd'hui nécessite une plus grande capacité de stockage des informations et un traitement plus rapide des données. Comme on sait, il est possible d'atteindre les limites physiques à la fois dans les mémoires à base de ferromagnétiques et dans les processeurs électroniques conventionnels à base de semi-conducteurs, un domaine interdisciplinaire entre le magnétisme et l'électronique est nécessaire. La spintronique, basée sur le transport d'électrons polarisés en spin, est censée répondre aux exigences des nouvelles technologies. Les études sur la spintronique ont débuté en 1988 après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) par les équipes d'Albert Fert en France et de Peter Grunberg en Allemagne, et pour laquelle le prix Nobel de physique 2007 a été attribué [33].

Cette découverte a été mise en œuvre dans les disques durs (HDD), ce qui a permis d'augmenter considérablement la densité surfacique grâce à la sensibilité élevée des têtes de lecture GMR.

Aujourd'hui, la spintronique est largement utilisée dans notre vie quotidienne, elle vise à développer de nouveaux matériaux qui permettent de répondre aux exigences de la technologie et d'amener à la réalisation de nouveaux dispositifs avec de nouvelles caractéristiques. Parmi ces matériaux qui ont des propriétés magnétiques tel que le transport électronique, les alliages Heusler qui font la base de la spintronique [32] dont la grande partie de ces alliages peuvent être magnétiques et présente une structure électronique très différente selon le spin ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante.

Les composés Heusler ont le plus grand potentiel pour avoir la demi-métallité à température ambiante en raison de leurs températures de Curie élevées (au-dessus de la température ambiante), de leurs paramètres de réseau similaires à celles de principaux autres groupes de matériaux (tels que les semi-conducteurs III-V et le MgO), et de leur gap (bande interdite δ) généralement élevé au niveau de Fermi [26,34].

Parmi ces alliages Heusler demi-métalliques, nous notons Co_2MnGe qui est un bon candidat pour les applications spintroniques en raison de sa température de Curie et de son moment magnétique très élevés [35].

Ishikawa et al [36] et Hakamata et al [37] ont réalisé des jonctions tunnel épitaxiales à base de Co_2MnGe et ont trouvé des taux de magnétorésistance tunnel relativement élevés de 185% à 4,2 K et 83% à température ambiante. Expérimentalement, Wang et al ont observé moins de 10% de polarisation de spin sur Co_2MnSi [38]. Wüstenberg et al ont doublé cette valeur en changeant la stœchiométrie du composé [39].

I.5. THERMOÉLECTRICITÉ

Les effets et phénomènes thermoélectriques sont décrits comme suit, lorsque deux extrémités d'un matériau sont maintenues à des températures différentes, il se produit un mouvement de porteurs de charge de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide, ce qui génère une différence de potentiel à travers ce matériau. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet thermoélectrique, et il se poursuit tant qu'il existe une différence de température à travers le matériau.

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck observe des déflexions dans un aimant de boussole placé près d'un circuit composé de deux métaux différents, avec deux jonctions maintenues à des températures différentes (voir figure (I.11)) [40]. Ce phénomène est appelé l'effet Seebeck. Il est obtenu avec la formule suivante :

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

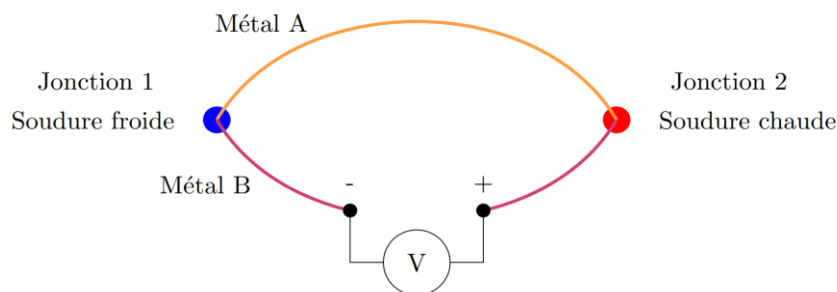


Figure I. 11 : Schéma illustrant l'effet Seebeck.

Quelques années plus tard, en 1834, le physicien français Jean Peltier a découvert que la chaleur est absorbée ou libérée à la jonction de deux métaux dissemblables lorsqu'un courant électrique la traverse. Le sens du courant dans le circuit détermine le sens de la chaleur absorbée ou libérée. Le taux de chaleur absorbée et libérée à l'une ou l'autre des deux jonctions varie proportionnellement au courant électrique. Cet effet est connu sous le nom d'effet Peltier (voir figure (I.12)) et il est exprimé comme :

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

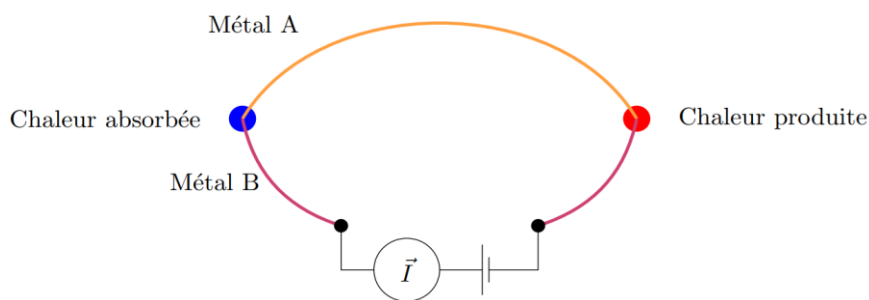


Figure I. 12 : Schéma illustrant l'effet Peltier.

Dans un matériau, les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck dépendent généralement de la température. En 1851, le physicien anglais William Thomson a prédit un troisième effet thermoélectrique, auquel on a accordé la dénomination d'effet Thomson.

L'effet « Thomson » est le résultat de la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température. Quand on soumet un conducteur à un gradient de température ∇T et qu'il est traversé par une densité de courant J_q , de la chaleur est créée ou absorbée comme dans l'effet Peltier. Il s'agit d'une manifestation continue de l'effet Peltier et la chaleur produite est différente de celle produite par l'effet Joule. En effet, la quantité de chaleur par unité de temps et par unité de volume Q_T émise ou absorbée est proportionnelle au produit scalaire de la densité de courant et du gradient de température.

Dans cet effet, la chaleur est absorbée ou libérée à travers le matériau avec un gradient de température. La vitesse d'absorption ou de libération de la chaleur est déterminée à la fois par le gradient de température et le courant à travers le matériau et qui est formulé de la façon suivante :

$$Q_T = -\tau \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla} T \quad (I.8)$$

En 1909, Edmund Altkirch a dérivé une expression caractérisant la performance des matériaux thermoélectriques pour la production d'énergie. C'est cette relation qui est devenue par la suite le paramètre moderne de détermination des performances thermoélectriques nommée le facteur de mérite (ZT). Plus tard, en 1949, Abram Fiodorovitch Ioffe a formulé la théorie moderne de la thermoélectricité et a exprimé l'efficacité d'un générateur d'énergie thermoélectrique en termes de facteur de mérite comme suit :

$$\eta = \frac{T_C - T_F}{T_C} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_F}{T_C}} \right) \quad (I.9)$$

Où T_C et T_F sont respectivement les températures de la jonction chaude et de la jonction froide, respectivement. ZT est le facteur de mérite d'un matériau TE. C'est un paramètre sans dimension qui caractérise la performance TE d'un matériau et s'exprime par la relation suivante :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (I.10)$$

Où S est le coefficient de Seebeck, σ est la conductivité électrique, κ représente la conductivité thermique totale d'un matériau, et T est la température absolue. κ est égal à la somme totale des contributions électronique et de réseau à la conductivité thermique d'un matériau, c'est-à-dire $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$.

$S^2 \sigma$ correspond au facteur de puissance PF d'un matériau TE. Plus la valeur de ZT est élevée, plus il est efficace pour les applications de chauffage, de refroidissement ou de production d'énergie est grande. Les matériaux TE existants ont un $ZT \sim 1$ alors que les applications commerciales répandues exigent un $ZT > 1$.

Déjà, un grand nombre de classes de matériaux, telles que Bi_2Te_3 [41], les clathrates [42], et les skutterudites [43] ont été explorées comme matériaux thermoélectriques. Les matériaux Heusler ont été envisagés pour la première fois pour des applications thermoélectriques par Hohl et al. En 1999, [44] et ont depuis été élaborés avec des valeurs ZT supérieures à 1 [45].

Les propriétés structurales et électroniques des composés Heusler dépendent principalement de leur nombre d'électrons de valence (N_v). Il a été constaté que les composés Heusler avec $N_v = 8, 18$ et 24 sont généralement des semi-conducteurs avec un grand potentiel pour les applications TE. Les composés Heusler sont une classe de matériaux qui se compose

généralement d'éléments constitutifs abondants dans la terre, peu coûteux et respectueux de l'environnement. Ces composés présentent des propriétés thermoélectriques excellentes, telles que des grandes valeurs de coefficient de Seebeck allant jusqu'à $300 \mu\text{V K}^{-1}$ et des valeurs de conductivité électrique élevées ($\sim 1000\text{-}10000 \text{ Scm}^{-1}$) à température ambiante et présentent également une stabilité à haute température, d'où leur intérêt pour les applications thermoélectriques à haute température. En plus de ces caractéristiques ces composés présentent également une grande stabilité mécanique et sont également modulables. Le seul inconvénient des alliages Heusler qui limite leurs valeurs ZT est leur valeur de conductivité thermique relativement élevée, qui est généralement de l'ordre de $\sim 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [46,47]. La figure (I.13) illustre le rendement thermoélectrique de différentes classes de matériaux en fonction de la température.

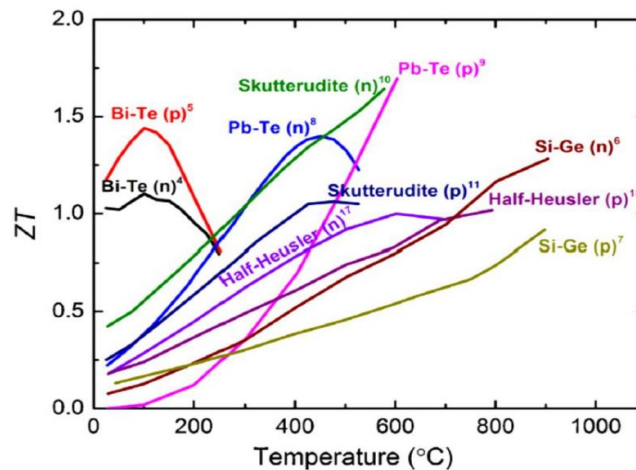


Figure I. 13 : Facteur de mérite des matériaux TE en fonction de la température.

I.6. PROCÉDES DE SYNTHÈSE DES ALLIAGE HEUSLER

Les procédés de synthèse des composés de Heusler sont divers et variés. La méthode la plus utilisée reste la SPS « Spark Plasma Sintering » [48] ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Dans cette méthode, on fait passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre qui contient les éléments en question afin d'utiliser la dissipation de chaleur due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. En pratique, les poudres ou bien encore les nano-poudres sont contenues dans un récipient cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (voir figure (I.14)). Ce procédé permet de fritter les matériaux très rapidement sans augmentation significative de la taille des grains. Ainsi, la microstructure ou la nanostructure souhaitée peut être maintenue après le

frittage. Le terme plasma dans le nom de la méthode provient de la supposition que le plasma se forme à la surface des grains pendant le frittage [49].

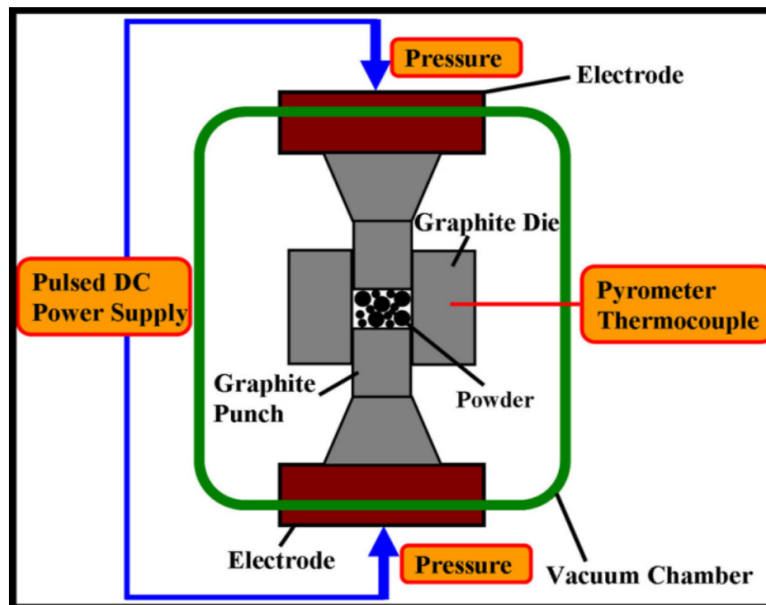


Figure I. 14 : Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.

I.7. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons fait l'état de l'art des composés Heusler. Nous avons évoqué l'histoire de leur découverte et leurs différentes classes. Nous avons également exposé leurs différentes propriétés qui les rendent très efficaces dans divers secteurs, notamment la thermoélectricité et la spintronique où ils sont très importants dans plusieurs domaines en : médecine, militaire, espace, industrie, etc. Les alliages Heusler présentent un grand intérêt pour les applications de la thermoélectricité grâce à ses importantes valeurs de coefficient de Seebeck et les grandes valeurs de facteur de mérite. En fonction du nombre d'électrons de valence, les alliages Heusler peuvent présenter diverses caractéristiques : ils peuvent être métalliques, semi-conducteurs, ferromagnétiques et antiferromagnétiques. Ils peuvent également présenter un caractère demi-métallique, ce qui les rend très prometteurs pour les applications de spintronique. Enfin, nous avons également abordé les procédés de synthèse des alliages Heusler. Compte tenu de ces propriétés fascinantes évoquées dans ce chapitre, nous allons explorer dans le chapitre suivant les différentes approches de modélisation numérique fondées sur les premiers principes de la simulation quantique, en nous concentrant plus particulièrement sur le formalisme de la

théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées.

Références bibliographiques

- [1] F. Heusler, *Verh. DPG, Vol. 5 (Springer, Berlin, 1903) p. 219.*
- [2] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. P. Parkin, “Basics and Prospectives of Magnetic Heusler Compounds,” in *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, C. Felser and A. Hirohata, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 37–48. doi: 10.1007/978-3-319-21449-8_2.
- [3] A. J. Bradley, J. W. Rodgers, and W. L. Bragg, “The crystal structure of the heusler alloys,” *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character*, vol. 144, no. 852, pp. 340–359, Mar. 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0053.
- [4] J. S. Brooks and J. M. Williams, “Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co_2TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ^{119}Sn ,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 32, no. 2, pp. 413–417, 1975, doi: 10.1002/pssa.2210320208.
- [5] P. J. Webster, “Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 32, no. 6, pp. 1221–1231, Jan. 1971, doi: 10.1016/S0022-3697(71)80180-4.
- [6] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow, “New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, no. 25, pp. 2024–2027, Jun. 1983, doi: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.
- [7] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, “Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 4, pp. 1745–1755, Aug. 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.1745.
- [8] G. A. Prinz, “Magneto-electronics,” *Science*, vol. 282, no. 5394, pp. 1660–1663, Nov. 1998, doi: 10.1126/science.282.5394.1660.
- [9] Y. Nakajima *et al.*, “Topological RPdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors,” *Sci. Adv.*, vol. 1, no. 5, p. e1500242, Jun. 2015, doi: 10.1126/sciadv.1500242.
- [10] F. F. Tafti *et al.*, “Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 18, p. 184504, May 2013, doi: 10.1103/PhysRevB.87.184504.
- [11] S.Y. Lin, *et al.* “Theoretical search for half-heusler topological insulators,” *Physical Review B*, 91(9), 2015, doi:10.1103/physrevb.91.094107.
- [12] B. Yan and A. de Visser, “Half-Heusler topological insulators,” *MRS Bull.*, vol. 39, no. 10, pp. 859–866, Oct. 2014, doi: 10.1557/mrs.2014.198.
- [13] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman, “Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 9, p. 094423, Mar. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.094423.

- [14] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, “High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 19, p. 1500588, 2015, doi: 10.1002/aenm.201500588.
- [15] S. J. Poon, “Recent Advances in Thermoelectric Performance of Half-Heusler Compounds,” *Metals*, vol. 8, no. 12, Art. no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/met8120989.
- [16] H. P. J. Wijn, Ed., “Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements”, *Part 2*, vol. 19c. Berlin/Heidelberg: *Springer-Verlag*, 1988. doi: 10.1007/b33550.
- [17] Y. Miura, K. Nagao, and M. Shirai, “Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys $\text{Co}_2(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Al}$: A first-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 14, p. 144413, Apr. 2004, doi: 10.1103/PhysRevB.69.144413.
- [18] H. C. Kandpal, V. Ksenofontov, M. Wojcik, R. Seshadri, and C. Felser, “Electronic structure, magnetism and disorder in the Heusler compound Co_2TiSn ,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6, pp. 1587–1592, Mar. 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/6/S13.
- [19] G. E. Bacon and J. S. Plant, “Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC ,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 1, no. 4, pp. 524–532, Jul. 1971, doi: 10.1088/0305-4608/1/4/325.
- [20] P. J. Webster, “Heusler alloys,” *Contemp. Phys.*, vol. 10, no. 6, pp. 559–577, Nov. 1969, doi: 10.1080/00107516908204800.
- [21] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G. H. Fecher, and C. Felser, “Crystal Structure of New Heusler Compounds,” *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, vol. 635, no. 6–7, pp. 976–981, 2009, doi: 10.1002/zaac.200900036.
- [22] J. C. Slater, “The Ferromagnetism of Nickel,” *Phys. Rev.*, vol. 49, no. 7, pp. 537–545, Apr. 1936, doi: 10.1103/PhysRev.49.537.
- [23] L. Pauling, “The Nature of the Interatomic Forces in Metals,” *Phys. Rev.*, vol. 54, no. 11, pp. 899–904, Dec. 1938, doi: 10.1103/PhysRev.54.899.
- [24] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Feb. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/5/S01.
- [25] P. H. Dederichs, P. Mavropoulos, and I. Galanakis, “Half-metallic Alloys: Electronic Structure, Magnetism and Spin Polarisation,” Oxford Univ. Press, PreJuSER-49518, 2005. doi: 10.1093/jmicro/54.suppl_1.i53.
- [26] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, “Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, no. 19, pp. 2880–2888, 2008, doi: 10.1002/adfm.200701369.

- [27] J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, “New and Old Concepts in Thermoelectric Materials,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639, 2009, doi: 10.1002/anie.200900598.
- [28] I. Žutić, J. Fabian, and S. Das Sarma, “Spintronics: Fundamentals and applications,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 76, no. 2, pp. 323–410, Apr. 2004, doi: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [29] A. Hirohata and K. Takahashi, “Future perspectives for spintronic devices,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 19, p. 193001, Apr. 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/19/193001.
- [30] HEHN, M., MONTAIGNE, F. and SCHUHL, A. (2002) “Magnétorésistance Géante et électronique de Spin,” *Électronique*, doi :10.51257/a-v1-e2135.
- [31] S. A. Wolf *et al.*, “Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future,” *Science*, vol. 294, no. 5546, pp. 1488–1495, Nov. 2001, doi: 10.1126/science.1065389.
- [32] C. J. Palmstrøm, “Heusler compounds and spintronics,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 62, no. 2, pp. 371–397, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.020.
- [33] P. A. Grünberg, “Nobel Lecture: From spin waves to giant magnetoresistance and beyond,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 4, pp. 1531–1540, Dec. 2008, doi: 10.1103/RevModPhys.80.1531.
- [34] H. Osterhage, J. Gooth, B. Hamdou, P. Gwozdz, R. Zierold, and K. Nielsch, “Thermoelectric properties of topological insulator Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, and Bi₂Se₃ thin film quantum wells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 12, p. 123117, Sep. 2014, doi: 10.1063/1.4896680.
- [35] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and M. R. Ellialtıođlu, “Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-Heusler compounds: A first principle study of Co₂MnX (X=Si, Ge, Al, Ga),” *J. Alloys Compd.*, vol. 560, pp. 215–222, May 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.01.102.
- [36] T. Ishikawa, T. Marukame, and H. Kijima, “K. i. Matsuda, T. Uemura, M. Arita, and M. Yamamoto,” *Appl Phys Lett*, vol. 89, no. 192505, pp. 6–5, 2006, doi:10.1063/1.2378397.
- [37] S. Hakamata *et al.*, “Improved tunnel magnetoresistance characteristics of magnetic tunnel junctions with a Heusler alloy thin film of Co₂MnGe and a MgO tunnel barrier,” *J. Appl. Phys.*, vol. 101, no. 9, p. 09J513, May 2007, doi: 10.1063/1.2713209.
- [38] W. H. Wang *et al.*, “Magnetic properties and spin polarization of Co₂MnSi Heusler alloy thin films epitaxially grown on GaAs(001),” *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 14, p. 144416, Apr. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.71.144416.
- [39] J.-P. Wüstenberg *et al.*, “Surface spin polarization of the nonstoichiometric Heusler alloy Co₂MnSi,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 6, p. 064407, Feb. 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.064407.

- [40] T. J. Seebeck, “Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz,” *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 1, pp. 1–20, 1826, doi: 10.1002/andp.18260820102.
- [41] X. Yan *et al.*, “Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3},” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 9, pp. 3373–3378, Sep. 2010, doi: 10.1021/nl101156v.
- [42] H. Kleinke, “New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 604–611, Feb. 2010, doi: 10.1021/cm901591d.
- [43] X. Shi *et al.*, “Multiple-Filled Skutterudites: High Thermoelectric Figure of Merit through Separately Optimizing Electrical and Thermal Transports,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7837–7846, May 2011, doi: 10.1021/ja111199y.
- [44] H. Hohl *et al.*, “A New Class of Materials with Promising Thermoelectric Properties: MNiSn (M = Ti, Zr, Hf),” *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 478, p. 109, ed 1997, doi: 10.1557/PROC-478-109.
- [45] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, and J. He, “High-performance half-Heusler thermoelectric materials Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y prepared by levitation melting and spark plasma sintering,” *Acta Mater.*, vol. 57, pp. 2757–2764, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.02.026.
- [46] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, “Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 6, p. 063001, Apr. 2012, doi: 10.1088/0268-1242/27/6/063001.
- [47] Zhu, T. et al. “High efficiency half-heusler thermoelectric materials for energy harvesting,” *Advanced Energy Materials*, 5(19), p. 1500588, 2005, doi:10.1002/aenm.201500588.
- [48] O. Guillon *et al.*, “Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 7, pp. 830–849, 2014, doi: 10.1002/adem.201300409.
- [49] L. Andrea, “Modélisation du transport thermique dans des matériaux”, thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016.

CHAPITRE II : METHODOLOGIE DE CALCULS

II.1. INTRODUCTION

La mécanique quantique a été développée indépendamment par Werner Heisenberg et Erwin Schrödinger en 1926. L'approche d'Heisenberg est appelée mécanique matricielle et celle de Schrödinger est appelée mécanique ondulatoire [1, 2]. En principe, les propriétés électroniques des matériaux peuvent être déterminées en résolvant la problématique de la mécanique quantique de l'équation de Schrödinger. La diversité de la plupart des propriétés physiques et chimiques des matériaux trouve son origine dans l'interaction entre la position des noyaux atomiques et la structure électronique. La structure électronique est un moyen de relier les phénomènes physiques et les théories de la physique des solides.

Une fois que la structure électronique d'un système est connue, toutes les propriétés mécaniques, électroniques, magnétiques et optiques du système peuvent être obtenues par la suite. Il existe actuellement de nombreuses méthodes pour calculer les structures électroniques. Les méthodes les plus utilisées sont les méthodes dites premiers principes ou *ab-initio*, qui, comme leur nom l'indique, fournissent un moyen efficace d'obtenir des structures électroniques uniquement à partir de la géométrie et de la composition chimique du système, aucun paramètre supplémentaire n'étant nécessaire. Les méthodes *ab-initio* sont principalement basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), dont l'importance est démontrée par le prix Nobel de chimie 1998 décerné à Walter Kohn pour son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité et à John Pople pour son développement des méthodes de calcul en chimie quantique [3,4].

À partir du milieu du XX^{ème} siècle, on a constaté un intérêt accru pour la théorie des premiers principes, qui s'appuyait uniquement sur la mécanique quantique fondamentale pour calculer les propriétés constatées dans les matériaux. Avec l'émergence de la DFT et de ses approximations de plus en plus précises ainsi que d'ordinateurs plus puissants, les calculs sur les dispositifs quantiques sont devenus plus accessibles. Ces calculs permettent non seulement de prédire les propriétés des matériaux existants qui peuvent être confirmées par des expériences, mais ils peuvent également fournir des études sur des matériaux qui n'existent pas encore dans la nature, afin de prédire des propriétés nouvelles et exotiques.

Dans ce chapitre, nous abordons la méthodologie de tous les calculs effectués pour mener à bien la présente étude. La discussion commence par une introduction au problème à N-corps. Ensuite, nous discuterons l'évolution de la DFT et les fonctions d'échange-corrélation qui permettent de calculer les différentes propriétés de tous les systèmes étudiés. Nous passons

ensuite à la méthode utilisée pour résoudre les équations de Khon-Sham [5], à savoir la méthode des ondes planes augmentées à potentiel total (FP-LAPW). Nous décrivons ensuite le code de calcul WIEN2k [6] et on terminera par une conclusion.

II.2. ÉQUATION DE SCHRÖDINGER A PLUSIEURS CORPS

Les solides sont constitués d'une combinaison de particules fondamentales : les noyaux et les électrons. Le problème de base de la physique du solide est de comprendre la structure interne de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Cependant, dans ce cas, la mécanique conventionnelle se révèle être insuffisante et il est donc nécessaire de recourir à la mécanique quantique dont la description quantique non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin est basée sur l'équation de Schrödinger [2]. Nous savons de la mécanique quantique que la solution de l'équation de Schrödinger est une fonction d'onde, qui possède toutes les informations sur un système telles que sa position, son énergie, sa quantité de mouvement, etc. Les différentes observables d'un système sont obtenues en prenant la valeur d'espérance de différents opérateurs en utilisant cette fonction d'onde. L'équation de Schrödinger pour un système à corps unique est donnée par :

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

où \hat{H} désigne l'opérateur hamiltonien du système, $\Psi(r)$ est la fonction d'onde qui est fonction de la position de la particule et E représente l'énergie associée à l'opérateur. D'autre part, les solides peuvent être considérés comme un système à plusieurs corps avec des électrons et des noyaux en interaction. Pour un système à plusieurs corps, différentes interactions entre les particules peuvent être exprimées par l'hamiltonien :

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

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}_{N-N} et \hat{V}_{e-e} représentent les interactions internucléaires et électron-électron, respectivement. \hat{V}_{e-N} 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, on obtient :

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

où i, j et I, J représentent l'électron et les noyaux, respectivement. Les indices de sommation i et j vont de 1 à N , et les indices I et J vont de 1 à M . Z_I et Z_J représentent les numéros atomiques. m_i et M_I représentent les masses atomiques des électrons et des noyaux, respectivement. r_i et r_j indiquent les positions des électrons, et R_I et R_J représentent les positions des noyaux. Ensuite, pour un système à plusieurs corps constitués de N électrons et M noyaux interagissant entre eux, l'équation de Schrödinger prend la forme :

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

La résolution de cette équation de Schrödinger à plusieurs corps, même pour les systèmes les plus simples comme les molécules de H_2 , est une tâche très délicate et difficile. Prenons l'exemple d'un solide dont le nombre d'électrons de valence est de l'ordre de 10^{25} , qui interagissent les uns avec les autres et se déplacent dans le champ électromagnétique de 10^{24} noyaux d'ions qui réagissent réciproquement. Ce problème serait trop complexe pour être résolu sans recourir à des simplifications supplémentaires.

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

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui décrit le comportement des systèmes quantiques. Cependant, il est souvent difficile de résoudre analytiquement cette équation pour des systèmes complexes. Par conséquent, de nombreuses approximations ont été proposées pour résoudre cette équation. Dans cette section, nous allons explorer ces différentes approximations.

II.2.1.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps est l'approximation de Born-Oppenheimer. En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approximation qui permettait de séparer la partie électronique et la partie des noyaux dans un hamiltonien à plusieurs corps [7]. Les noyaux étant beaucoup plus lourds que les électrons, on peut considérer qu'ils sont stationnaires ou fixes dans leurs positions. Dans cette approche, la solution de l'équation de Schrödinger consiste à calculer les énergies électroniques pour des positions nucléaires fixes : les noyaux sont "privés de leur statut dynamique" et sont réduits à une charge positive "externe" au nuage électronique. Le problème des $(N+M)$ corps a été simplifié en ce sens que les seules particules à considérer sont maintenant les M électrons chargés négativement se déplaçant dans le potentiel externe des noyaux.

Ainsi, selon cette approximation, l'énergie cinétique des noyaux dans l'équation (II.2) peut être ignorée, et la répulsion de Coulomb entre les noyaux peut être prise comme une constante. Maintenant, l'hamiltonien modifié de ce système est donné comme :

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

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer ait un peu réduit la complexité de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. Néanmoins, elle reste très complexe en raison de la présence d'interactions électron-électron. Du fait de cette difficulté, des approximations supplémentaires doivent être envisagées pour permettre la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

II.2.1.2. Approximation de Hartree

Le problème quantique de plusieurs-corps obtenu après l'approximation de premier niveau (Born-Oppenheimer) est beaucoup plus simple que le problème original, mais reste beaucoup trop difficile à résoudre. En 1928, Hartree propose une approximation dans laquelle il considère les électrons comme des particules sans interaction. Il suppose que chaque électron dans un système à plusieurs corps interagit avec un champ statique de tous les autres électrons [8]. Par conséquent, la fonction d'onde multi-électron de ce système peut être écrite comme le produit de toutes les fonctions d'onde mono-électron :

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

Il est important de noter que cette forme de la fonction d'onde électronique serait exacte pour un système d'électrons indépendants (d'un point de vue statistique).

L'approximation de Hartree est également connue sous le nom d'approximation des électrons indépendants, car on considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres.

II.2.1.3. Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde totale, Ψ définie dans l'approximation des électrons indépendants ou l'approximation de Hartree n'était pas antisymétrique, ou en d'autres termes, n'obéissait pas au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, afin d'intégrer la nature antisymétrique de la fonction d'onde, Fock a exprimé la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater comme indiqué ci-dessous [9] :

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

La nature antisymétrique de la fonction d'onde est ainsi prise en compte de sorte que lorsque les variables (à la fois la position et le spin des électrons) de deux particules sont échangées, un signe négatif sera introduit. L'incorporation de la nature antisymétrique dans la fonction d'onde totale des particules en interaction ajoute un terme supplémentaire dans les calculs de l'énergie totale, qui est connu sous le nom d'énergie d'échange.

Même si le terme d'énergie d'échange permet de surmonter le premier inconvénient de l'approximation de Hartree, l'équation de Hartree-Fock reste dans l'approximation du champ moyen, dans laquelle les électrons sont supposés de se déplacer dans un potentiel moyen produit par les autres électrons. Autrement dit, la corrélation des électrons est ignorée. Un certain nombre d'approches, connues collectivement sous le nom de méthodes post-Hartree-Fock, ont été développées pour inclure les corrélations électroniques dans la fonction d'onde multi-corps. L'une des approches alternatives à la méthode Hartree-Fock est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui inclut approximativement les énergies d'échange et de corrélation et qui sera discuter dans les sections suivantes.

II.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des approches de la mécanique quantique les plus populaires et les plus efficaces pour l'étude de la matière. Elle offre un moyen puissant qui permet de calculer les propriétés de l'état fondamental des électrons en interaction. Elle est aujourd'hui régulièrement appliquée pour calculer la structure de bande des solides en physique et l'énergie de liaison des molécules en chimie. La complexité des systèmes peut varier d'un atome unique à un système complexe tel que les protéines et les nanotubes de carbone. La DFT a été largement appliquée à de nombreux domaines de la physique de la matière condensée. En particulier, elle est parvenue à expliquer avec un succès remarquable les propriétés magnétiques des métaux de transition et de leurs alliages.

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique, comme la théorie de Hartree-Fock, sont basées sur les fonctions d'onde complexes à plusieurs électrons. Le cadre de la DFT est principalement construit sur le théorème de Hohenberg-Kohn et les équations de

Kohn-Sham [3,5]. L'idée principale de la DFT est de remplacer la fonction d'onde électronique à plusieurs corps par la densité électronique $\rho(r)$ comme grandeur fondamentale. Alors que la fonction d'onde électronique à plusieurs corps dépend de $3N$ (ou $4N$ si le spin est inclus) variables, la densité $\rho(r)$ n'est fonction que de trois variables et constitue une quantité plus simple à traiter, à la fois sur le plan conceptuel et pratique. La DFT réduit les calculs des propriétés de l'état fondamental de systèmes de particules en interaction exactement à la solution d'équations de type Hartree à une seule particule. C'est pourquoi elle s'est avérée être l'approche la plus utile pour de nombreux systèmes électroniques.

II.3.1. Densité électronique

La densité électronique $\rho(r)$ est la probabilité de trouver un électron dans un certain volume dr . Elle est définie par l'intégration au carré de la fonction d'onde sur toutes les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace sauf la première. Comme les électrons sont impossibles à distinguer, la probabilité de trouver n'importe quel électron dans dr est juste N fois la probabilité d'y trouver un seul électron. Théoriquement, il s'agit d'une densité de probabilité, mais on l'appelle plus conventionnellement la densité électronique. Les conditions limites pour $\rho(r)$ doivent donc être qu'il soit positif pour tout r , qu'il disparaisse à l'infini et qu'il s'intègre au nombre total d'électrons N :

$$\begin{aligned} \rho(r) &\geq 0 \\ \rho(r \rightarrow \infty) &= 0 \\ \int \rho(r) dr &= N \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

L'utilisation de la densité électronique comme variable de base présente plusieurs avantages par rapport à l'utilisation de la fonction d'onde. Tout d'abord, il s'agit d'une fonction composée uniquement de 3 variables spatiales au lieu des $3N$ variables de la fonction d'onde, ce qui présente un avantage considérable en termes de capacité de calcul. De plus, il s'agit d'une observable, c'est-à-dire que contrairement à la fonction d'onde, elle peut être mesurée expérimentalement, par exemple par diffraction des rayons X. Sur tous les sites atomiques, elle a une valeur maximale finie en raison de l'attraction positive qui s'y trouve.

L'idée d'utiliser la densité électronique au lieu de la fonction d'onde comme méthode pour obtenir des informations sur la structure électronique est presque aussi ancienne que la théorie de la mécanique quantique elle-même. Thomas et Fermi ont été parmi les premiers à développer indépendamment une théorie basée sur la densité. La théorie de Thomas-Fermi (TF) a été la première théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) officielle. Elle présentait

toutefois des inconvénients majeurs, car l'énergie d'échange et la corrélation des électrons étaient totalement négligées, ce qui entraînait une erreur importante dans le terme d'énergie cinétique. Il a également été prouvé que la théorie TF ne pouvait pas décrire la liaison moléculaire. À l'époque, on ne savait pas non plus si cette DFT était fondamentalement solide.

Hohenberg et Kohn sont partis de la théorie de la Thomas-Fermi et ont fait la connexion entre la densité électronique $\rho(r)$ et l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons. Par conséquent, les travaux de Hohenberg et Kohn sont considérés comme étant au cœur de la DFT.

II.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur deux théorèmes mathématiques rigoureux :

Théorème I : Toute propriété d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel externe statique (V) peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$. En d'autres termes, il y a une relation directe entre le potentiel ressenti par les électrons (le potentiel généré par les noyaux), et la densité électronique de l'état fondamental ρ_e^{fond} . Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées (nous pouvons construire l'hamiltonien) sur la base de la connaissance de cette densité électronique fondamentale.

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.9})$$

Ce théorème constitue la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique le nom donné à cette théorie qui diffère de la méthode Hartree-Fock dans laquelle l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde. La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ est formulée comme étant la somme des contributions de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et des énergies d'interaction entre les électrons $V_{e-e}[\rho(r)]$ d'une part, et les électrons avec le potentiel externe nucléaire $V_{\text{ext}}[\rho(r)]$ d'autre part, ce qui fait que l'énergie du système s'écrit comme suit:

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{e-e} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{\text{ext}} | \psi \rangle == F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad (\text{II.10})$$

Où :

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

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

T_e : L'énergie cinétique.

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

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

$$F_{HK}[\rho(0)] = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(\dot{r})}{|r - \dot{r}|} dr d\dot{r} \quad (\text{II.11})$$

Théorème II : L'énergie arrive à sa valeur minimale pour la densité réelle, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnelle.

Le second théorème démontre qu'il est possible d'écrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique et que cette énergie obéit au principe variationnelle. Nous avons donc :

La valeur minimale de la fonctionnelle F_{HK} représente l'énergie exacte et correspondante à la densité exacte de l'état fondamentale (r).

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.12})$$

II.3.3. Équations de Kohn-Sham

Actuellement, la théorie de la fonctionnelle de la densité est la méthode la plus utilisée dans les calculs de structure électronique, son succès est dû à l'approche proposée par Walter Kohn et Lu Sham en 1965. Cette approche vise à déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes de particules indépendantes. Sur le plan pratique, cette révolution a permis d'effectuer certaines approximations qui se sont révélées très satisfaisantes.

Il a été démontré par Kohn et Sham qu'il est possible de remplacer un système réel en interaction par un système fictif sans interaction de N électrons indépendants, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_{\text{eff}}(r)$ de sorte que la densité électronique correspondante soit la même que celle du système réel d'électrons en interaction et que les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent au système sans interaction de la même manière qu'au système réel.

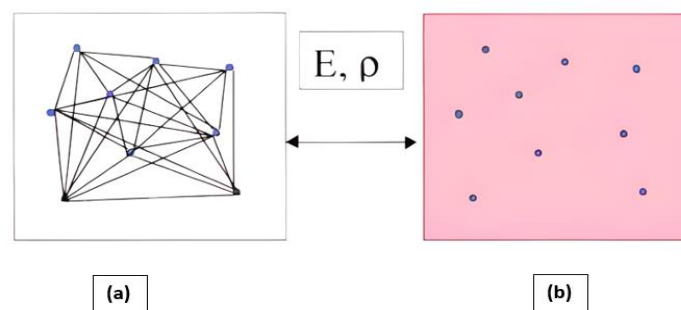


Figure II. 1 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif.

Kohn et Sham proposaient d'écrire la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ comme :

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

Où: $T_0[\rho(r)]$ désigne l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction qui est définie par :

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

Le terme de Hartree ou l'énergie d'interaction coulombienne associée à l'auto-interaction de la densité électronique est défini par :

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

Dans l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}(r)$, on tient compte de la différence entre l'énergie cinétique du système en interaction et celle des électrons du système fictif sans interaction ainsi que de la différence entre l'énergie d'interaction du système réel et celle de Hartree.

Le choix d'un système de N électrons sans interaction induit la résolution dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham (KS) de l'équation de Schrödinger monoélectronique, avec le potentiel externe remplacé par le potentiel effectif, elle est de la forme :

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

Le potentiel effectif est de la forme :

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

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

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

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

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

Les équations de Kohn-Sham sont résolues de manière auto-consistante pour calculer l'énergie totale de l'état fondamental et la densité électronique du système. L'énergie totale de l'état fondamental et la densité électronique du système. Toutes les propriétés physiques peuvent être déterminées à partir de ces valeurs d'énergie de l'état fondamental.

La procédure commence généralement par une estimation initiale de la densité $\rho(r)$, puis le potentiel effectif correspondant $V_{\text{eff}}(r)$ est calculé et les équations de Kohn-Sham pour i sont résolues. Une nouvelle densité est calculée à partir de ces équations et la procédure est répétée. Cette procédure est ensuite répétée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Une fois que cela est fait, l'énergie de l'état fondamental peut être exprimée par la formule de Kohn-Sham.

II.3.4. Cycle auto-cohérent

1. On initialise le calcul par une densité d'essai. Précisément une superposition des densités atomiques.
2. Echantillonner la zone de Brillouin pour calculer point par point la densité et le potentiel d'échange-corrélation.
3. Calculer la matrice KS.
4. Résoudre les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales KS.
5. Calculer la nouvelle densité.
6. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critères de convergence), retourner à l'étape 1.
7. Si les critères de convergence sont respectés, aller à l'étape suivante.
8. Calculer les propriétés ; fin du calcul.

On peut présenter cet algorithme par le schéma ci-après :

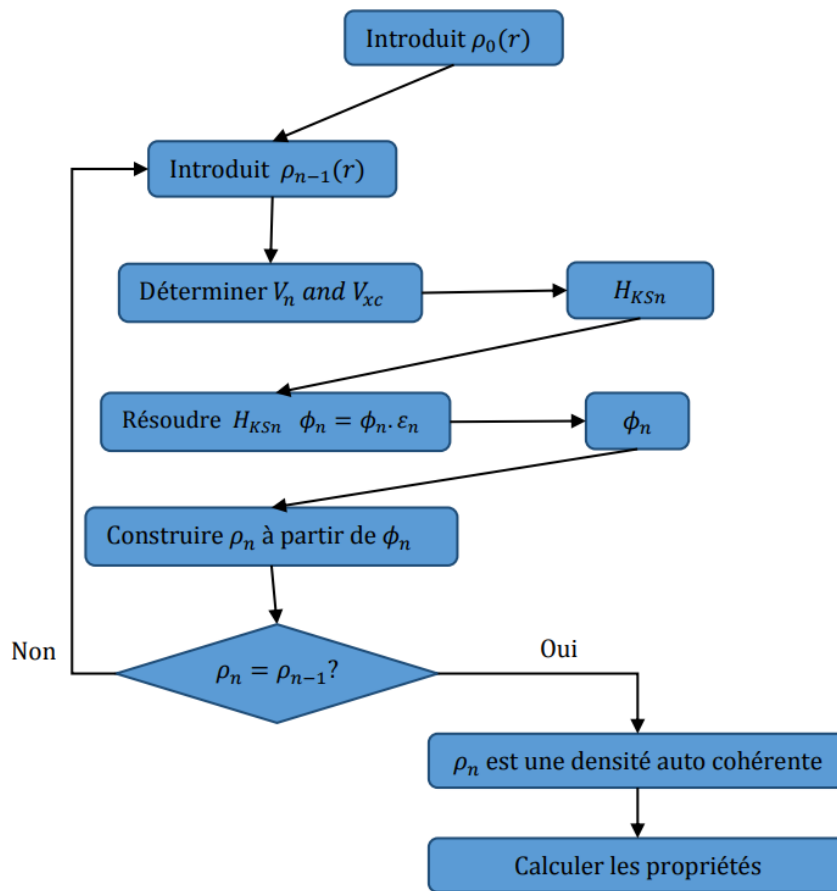


Figure II. 2 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.

II.3.5. Énergie d'échange-corrélation

Le formalisme de Kohn-Sham est capable de traiter exactement la contribution électronique d'un système atomique ou moléculaire, y compris la fraction majeure de l'énergie cinétique. Toute la partie restante de l'énergie cinétique, la partie non classique de l'énergie d'interaction électron-électron et la correction de l'énergie d'auto-interaction ont été placées dans la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho(r)]$. Ainsi, la précision de l'approche de Kohn-Sham dépend maintenant de la précision de l'approximation de la fonction d'énergie d'échange-corrélation. La recherche d'une meilleure fonction d'énergie de corrélation d'échange est en fait au cœur même de la DFT. La fonction d'échange-corrélation est en principe une combinaison des deux termes échange et corrélation. L'énergie d'échange est due à la nature antisymétrique des particules qui est due au principe d'exclusion de Pauli. L'énergie de corrélation, quant à elle, intervient du fait que les électrons du système sont corrélés entre eux. En théorie, il s'agit de la différence d'énergie entre l'énergie non relativiste exacte et

l'énergie dans la limite de Hartree-Fock. Cependant, il n'existe pas d'expression analytique pour l'énergie de corrélation. Pour des applications pratiques, basées sur l'intérêt spécifique des propriétés du système étudié, des approximations ont été faites à la fonction d'énergie d'échange-corrélation comme l'approximation de la densité locale, l'approximation du gradient généralisé et d'autres qui seront décrites ci-dessous :

II.3.5.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La première et la plus simple forme explicite de l'énergie d'échange-corrélation a été donnée par Kohn et Sham en 1965. Ils ont considéré un gaz d'électrons uniforme hypothétique qui se déplace dans un champ de distribution de charges positives de sorte que le système entier soit neutre. Le nombre d'électrons N et le volume V sont considérés comme pouvant atteindre l'infini, tandis que la densité de charge $\rho(r) = N/V$ reste finie et constante partout. L'énergie d'échange-corrélation dans la LDA est définie localement pour un point r comme suit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int (\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (\text{II.20})$$

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

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.21})$$

Où $[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et $\varepsilon_c[\rho(r)]$ est fonctionnelle de corrélation du terme d'échange.

Le résultat de cette approximation est devenu évident au cours des années 1970 avec les travaux de Zunger et Freeman [10], ainsi que ceux de Moruzzi et al [11]. La méthode LDA est décrite pour les systèmes dans lesquels la densité varie lentement, comme dans un gaz d'électrons faiblement perturbé. La méthode LDA fonctionne parfaitement pour prédire les propriétés telles que les paramètres du réseau et les forces de liaison dans de nombreux systèmes, mais elle surestime ou sous-estime d'autres propriétés comme les énergies cohésives, le module de compressibilité et la largeur de la bande interdite etc.

Kohn et Sham ont également développé la méthode LSDA pour les systèmes magnétiques où le spin de l'électron introduit un degré de liberté supplémentaire, nécessairement le LDA doit être étendu au LSDA pour prendre en compte l'énergie d'échange et de corrélation. Néanmoins, une distinction doit être faite entre les deux électrons de même

énergie, où l'énergie d'échange et de corrélation est simultanément fonctionnelle des deux densités de spin (le cas des spins haut (spin-up) et bas (spin-down)), à savoir ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent les densités électroniques associées aux états de spin haut (\uparrow) et bas (\downarrow) respectivement. L'équation (II.21) prend la forme suivante [12] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II.22})$$

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

II.3.5.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)

Un système réel n'est évidemment pas homogène en densité électronique. Par conséquent, la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ ont été introduits dans les calculs conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA. Au fil des années, diverses approximations de gradient généralisées ont été développées, qui améliorent les défauts de la LDA dans de nombreux cas. Selon cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité électronique locale ainsi que de son gradient en chaque point [13]. Dans la GGA, la densité d'énergie d'échange-corrélation est donc exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \cdot |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (\text{II.23})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(r) \cdot |\nabla\rho(r)|]$ est une fonction sans dimension, dont les formes différentes conduisent à des fonctions GGA différentes telles que celles développées par Becke (B88), Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE), Perdew, Wang (PW91) et d'autres [14–16].

En comparaison avec le LSDA, GGA donne de meilleurs résultats pour les éclatements de bandes dans les oxydes ou les fluorures de métaux de transition et donc pour les énergies totales d'équilibre [15]. Les volumes d'équilibre et les modules de compressibilité des matériaux de transition sont en accord avec l'expérience dans GGA plus que dans LSDA [17]. GGA améliore l'accord avec les expériences pour les calculs d'énergie de liaison, de diffusion par rapport à LDA [18–20]. La plupart des fonctionnelles GGA sont largement utilisées pour les calculs quantitatifs en chimie.

II.3.5.3. Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBJ)

Dans un effort pour surmonter le problème de la sous-estimation des énergies de gap calculées par les approximations de DFT standard telles que LDA et GGA. Becke et Johnson (BJ) [21] ont proposé une autre approche en introduisant un nouveau potentiel d'échange. Ce

potentiel d'échange a été conçu pour reproduire la forme du potentiel d'échange exact, c'est-à-dire le potentiel effectif optimisé (PEO).

Le potentiel multiplicatif BJ original s'écrit sous la forme suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.24})$$

Avec :

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

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

$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{-x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)}\right)$ est le potentiel Becke Roussel.

Le potentiel d'échange BJ est mis en œuvre [22] dans le code WIEN2K. Tran et Blaha ont testé le potentiel BJ, ils ont constaté que l'utilisation de ce potentiel combiné au potentiel de corrélation LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer les résultats, Tran et Blaha [23] ont introduit des modifications sur le potentiel BJ, les résultats obtenus indiquent de bons accords avec d'autres méthodes, très coûteuses en temps de calcul, telles que les fonctionnelles hybrides [24,25], la LDA incluant la théorie dynamique des champs moyens (LDA+DMFT) et la méthode GW [26,27].

Une autre amélioration a été atteinte avec une version modifiée (TB-mBJ) du potentiel d'échange BJ qui introduit un paramètre pour changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ :

$$v_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(r) = c v_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.25})$$

Cette combinaison linéaire est écrite de telle manière que pour toute valeur de c , le potentiel d'échange LDA est récupéré pour une densité électronique constante. Pour $c=1$, le potentiel original BJ est récupéré. La valeur réelle de c dans le TB-mBJ est calculée pour chaque système étudié par :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{1/2} \quad (\text{II.25})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ et $\beta=1.023$ Bohr $^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

II.3.5.4. Correction de Hubbard (DFT+U)

Les méthodes conventionnelles de DFT donnent des résultats incorrects pour les systèmes fortement corrélés qui contiennent un métal de transition ou des ions de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplies. En effet, les approches LSDA et GGA ne peuvent pas décrire correctement ces systèmes. Par conséquent, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou des gaps faibles [28].

Comme les électrons 3d sont en valence, ils se délocalisent et s'hybrident trop fortement, ce qui conduit à une sous-estimation de la distance entre voisins proches et du moment magnétique. De ce fait, Hubbard a introduit un terme qui décrit les électrons fortement corrélés. Ce terme englobe deux paramètres U et J, dont U exprime l'interaction coulombienne et J l'interaction d'échange. Ces deux paramètres sont obtenus à partir de calculs d'ab-initio ou d'expériences ou traités empiriquement [29], [30]. La méthode DFT+U donne de bons résultats concernant l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite et le moment magnétique.

DFT+U introduit une correction d'énergie au fonctionnel standard DFT donnée par :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{Hub} - E_{dc} \quad (II.26)$$

Le premier terme E^{DFT} correspond à la contribution énergétique de la DFT standard (LDA ou GGA), le second terme E_{Hub} constitue une correction pour l'énergie d'interaction électron-électron, et E_{dc} est un terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses dans E^{DFT} et E_{Hub} . L'évaluation de l'énergie avec l'équation (II.26) nécessite des expressions pour E_{Hub} et E_{dc} . De nombreuses formules ont été proposées dans la littérature : Un des obstacles de la méthode LDA+U réside dans l'identification du terme E_{dc} . Plusieurs versions de la méthode LDA+U existent en raison des différentes expressions qui ont été proposées pour E_{dc} .

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{II} - J_{II})}{2} (n_{Ilm\sigma} - n_{Ilm\sigma}^2) \quad (II.27)$$

$n_{Ilm\sigma}$ sont les nombres d'occupation des orbitales de Kohn-Sham tel que le nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin donnés qui sont localisés sur I est donné par :

$$N_{I\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma} \quad (II.28)$$

Le paramètre U_{II} représente le surcroît d'énergie nécessaire pour placer un électron supplémentaire sur le site I. Alors que le paramètre J_{II} correspond à une énergie d'échange. Selon Herring [31] U_{eff} peut être décrit, avec l'exemple de deux atomes avec n électrons 3d, comme le coût énergétique pour transférer un électron 3d d'un de ces atomes à l'autre.

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (\text{II.29})$$

II.4. MÉTHODE DES ONDES PLANES AUGMENTÉES ET LINEARISÉES

Les méthodes de calcul *ab-initio* de la structure électronique sont généralement réalisées numériquement en utilisant un ensemble d'orbitales de base. Un ensemble de base est un ensemble de fonctions (appelées fonctions de base) utilisées pour exprimer les fonctions d'onde électroniques. Les combinaisons linéaires de ces fonctions de base forment les orbitales moléculaires. Un ensemble de base peut être constitué d'orbitales atomiques ou d'ondes planes. Dans la chimie computationnelle moderne, les calculs de physique quantique sont effectués en utilisant un ensemble de base fini d'orbitales atomiques. Dans la communauté de la physique du solide, les ensembles de base à ondes planes sont couramment utilisés pour représenter les fonctions d'onde électroniques. La taille de l'ensemble de base des ondes planes dépend du paramètre de coupure de l'énergie cinétique, de sorte que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à cette coupure sont incluses dans le calcul.

Il existe deux catégories principales des méthodes DFT : les méthodes tout électron et les méthodes dites pseudo-potentielles. Notre travail repose sur une méthode de la première catégorie : la méthode FP-LAPW (Full Potential-Linearized Augmented Plane Wave), développée par Andersen [32], qui est essentiellement une amélioration de la méthode dite APW (Augmented Plane Wave) développée par Slater [33,34]. Cette méthode offre une base plus précise pour résoudre les équations de Kohn et Sham, pour calculer la structure de bande des réseaux cristallins et pour calculer les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux.

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

En 1937, les ondes planes augmentées (APW) ont été utilisées par Slater comme fonctions de base pour résoudre les équations monoélectroniques qui correspondent maintenant aux équations de Kohn-Sham dans la théorie DFT.

L'idée initiale derrière le développement de la méthode APW par Slater était d'explorer le comportement des électrons dans l'espace. Lorsque les électrons sont éloignés des noyaux, ils se comportent comme des électrons libres et il est pratique de les décrire par des ondes planes ; mais quand ils sont liés aux noyaux, ils se comportent comme dans un atome libre et ils peuvent être décrits efficacement par des fonctions sphériques (produits de fonctions radiales et harmoniques sphériques). Par conséquent, l'espace entier peut être techniquement divisé en deux régions : les sphères (appelées : sphères muffin-tin (MT)) et une région interstitielle. Le potentiel et les fonctions d'onde sont traités dans l'approximation MT. De cette manière, on considère qu'ils possèdent une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère de rayon R_α et qu'ils sont lisses à l'extérieur des sphères. Ainsi, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans différentes bases selon la région considérée : solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle.

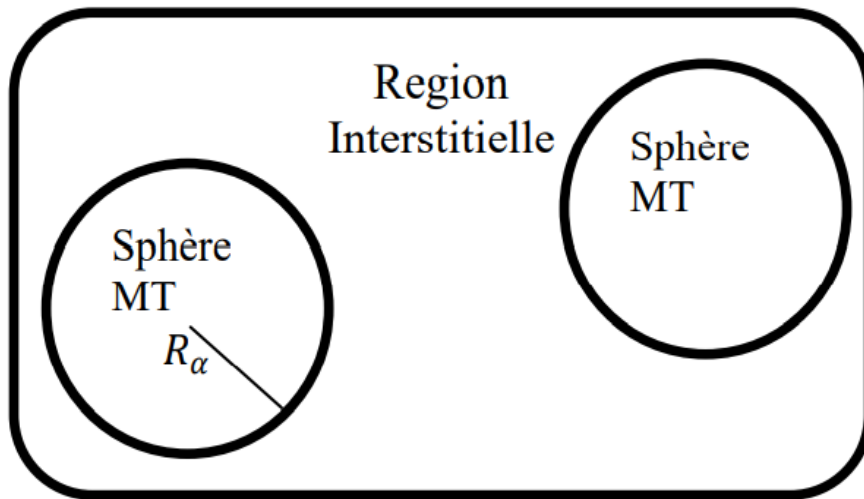


Figure II. 3 : La distribution de la maille élémentaire dans la sphère.

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

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

Avec : $k_n = k + K_n$

Où :

Ω est le volume de la cellule,

A_{lm} sont les coefficients du développement,

r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère,

k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

K_n sont les vecteurs de l'espace réciproque,

U_l est la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l .

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

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin (MT), et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Bien que les fonctions radiales définies par (II.31) soient orthogonales à tout état propre du noyau, cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

Où :

U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Le recouvrement est établi en utilisant l'équation (II.32) et en intégrant celle-ci par parties. Selon Slater, le choix particulier de ces fonctions est justifié par le fait que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant. En ce qui concerne les fonctions radiales, elles sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très précise pour les matériaux à structure cubique à faces centrées et devient de moins en moins satisfaisante avec la diminution de la symétrie dans le matériau.

Afin de garantir la continuité de la fonction $\Psi(r)$ à la surface de la sphère de muffin-tin, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes qui existent dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont donc donnés par l'expression suivante :

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

On prend l'origine au centre de la sphère, tandis que les coefficients d' A_{lm} sont obtenus à partir des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres énergétiques E_l sont nommés les coefficients variationnels de la méthode APW. Les fonctions individuelles, marquées par G , seront donc compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient les ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions APW sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . Ainsi, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Cela veut dire que les bandes d'énergie (pour un point k) ne sont pas obtenues par une simple diagonalisation, et que l'on doit considérer le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Cette construction de la méthode APW présente quelques complications liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II.31). Ainsi, en fonction de la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_\alpha(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère muffin-tin, ce qui conduit à une séparation des fonctions radiales des fonctions des ondes planes.

Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW pour surmonter ce problème, y compris celles proposées par Koelling et par Andersen [35]. Ce qui a abouti à la méthode LAPW.

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

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) permet de résoudre les problèmes de la méthode APW, à savoir les fonctions de base et leurs dérivées premières étaient placées à la frontière Muffin-Tin entre le noyau et la région interstitielle. Pour résoudre ce problème, Anderson, Keolling et al ont développé la méthode LAPW. Selon la méthode LAPW, les fonctions de base dans les sphères muffin-tin sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées U_l', Y_{lm}'

par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies dans la méthode APW par l'équation (II.32) et la fonction $\dot{U}Y_{lm}(r)$ doivent suivre la condition suivante :

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

Pour les cas non relativistes, ces fonctions radiales $\dot{U}_l(r)$ et $U_l(r)$ permettent d'assurer, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes extérieures. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

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

Où : Les coefficients B_{lm} représentent la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont similaires en nature aux coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW.

Les fonctions LAPW sont plus appropriées que les fonctions APW à l'intérieur des sphères. En effet, si E_l est légèrement différente de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développer en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l :

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

Où :

$O[(E - E_l)^2]$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure donc la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Néanmoins, les calculs manquent de précision avec cette procédure par rapport à la méthode APW, qui reproduit les fonctions d'onde très correctement, alors que la méthode LAPW conduit à une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bande de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW constituent une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie avec un seul E_l . Quand cela n'est pas possible, la fenêtre d'énergie peut généralement être divisée en deux parties, ce qui constitue une grande simplification par rapport à la méthode APW. Généralement, lorsque U_l est égal à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera

différente de zéro. Le problème de continuité à la surface de la sphère MT ne posera donc pas dans la méthode LAPW.

Une généralisation de la méthode LAPW a été proposée par Takeda et Kubler [36] dans laquelle N fonctions radiales et leurs (N - 1) dérivées sont employées. Chaque fonction radiale possède son propre paramètre E_{li} , ce qui permet d'éviter l'erreur liée à la linéarisation. La méthode standard LAPW est trouvée pour $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} , alors que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être minimisées. Malheureusement, le recours à des dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que dans la méthode LAPW standard. Singh [37] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes.

II.4.3. Développement en orbitales locales

L'objectif de la méthode LAPW est de pouvoir atteindre des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [32]. Pour de nombreux matériaux, il est possible de remplir cette condition en choisissant les valeurs de l'énergie E_l au centre des bandes, cependant cela n'est pas toujours possible puisqu'il existe des matériaux pour lesquels il ne suffit pas de choisir une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie, cela est notamment le cas des matériaux avec des orbitales 4f ainsi que des métaux de transition [37,38]. Pour faire face à cette situation, le choix est soit d'utiliser des fenêtres d'énergie multiples, ou d'utiliser le développement orbital local.

II.4.3.1. Méthode LAPW+LO

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales correspond à la modification des orbitales de sa base afin d'éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, tout en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. L'idée principale est de traiter toutes les bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh a donné ces orbitales, notées "LO", comme une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée d'une de ces fonctions par rapport à l'énergie :

$$\Phi_{lm} = [A_{lm}U_1(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_1(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad r < R_\alpha \quad (\text{II.37})$$

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

Une orbitale locale est définie pour un " l " et un " m " donnés ainsi que pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes équivalents et non équivalents étant considérés). Ces orbitales locales peuvent aussi être utilisées au-delà d'un traitement des états semi-core pour obtenir une meilleure base par rapport aux bandes de conduction. Cette amélioration est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation qui est basée sur la méthode LAPW en tant qu'elle permet l'extension de cette nouvelle méthode originale à une classe (série) de composés beaucoup plus grands.

II.4.3.2. Méthode APW+lo

La dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base est un problème majeur constaté dans la méthode APW. La méthode LAPW+LO permet d'éliminer cette dépendance, mais elle nécessite une taille de base plus importante, ce qui limite considérablement les méthodes APW et LAPW+LO.

Une autre amélioration a été apportée par Sjösted, Nordström et Singh [39] qui ont conçu une base qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée "APW+lo", elle correspond à une base indépendante de l'énergie (comme c'était le cas dans la méthode LAPW+LO), et elle ne nécessite qu'une seule énergie de coupure des ondes planes, cette énergie de coupure étant très légèrement supérieure à celle nécessaire dans la méthode APW

Elle utilise une base APW standard mais prend en considération $U_l(r)$ pour une énergie E_l fixe afin de maintenir l'avantage apporté par la linéarisation du problème des valeurs propres. Étant donné qu'une base à énergie fixe est utilisée, cette méthode ne donne pas une description satisfaisante des fonctions propres, des orbitales locales sont également ajoutées pour assurer une flexibilité variationnelle dans les fonctions de base radiales.

Une base "APW+lo" se caractérise par l'association de deux types de fonctions d'onde suivantes :

➤ Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

➤ Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO, sont définies par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.39})$$

Une base mixte LAPW et APW+lo peuvent être employée dans un calcul pour différents atomes et même pour différentes valeurs du nombre l . On désigne en général les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre d'onde plan (comme les états 3d des éléments de transition), ou les atomes avec une petite taille de sphère par la base APW+lo et le reste par la base LAPW [40].

II.4.4. Méthode FP-LAPW

Dans la méthode des Ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) [41], ni la forme du potentiel ni la densité de charge ne sont approximées. Au lieu de cela, ils sont développés en harmoniques de réseau dans chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles. D'où le nom de « Full potentiel ». Cette méthode permet donc d'assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe sous la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.40})$$

De façon similaire, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & r > R_\alpha \\ \sum_{1m} \rho_{1m}(r) Y_{1m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

II.5. CODE DE CALCUL WIEN2K

À l'Institut de chimie des matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche), Peter Balha et Karlheinz Schwartz ont développé le WIEN2k. Le code, qui fonctionne sur une plate-forme UNIX (ou LINUX), a été lancé pour la première fois en 1990. Dans les années qui

ont suivi, le code a fait l'objet de plusieurs modifications et révisions et chaque version du code a reçu un nom en fonction de l'année de publication (WIEN93, WIEN95 et WIEN97). La version qui a été publiée en 2000 a été nommée "WIEN2k".

Le logiciel WIEN2K est constitué de deux parties :

- Des programmes indépendants écrits en FORTRAN90.
- Des scripts c-shell qui fournissent le lien entre les programmes fortran.

Ce code est basé sur la méthode APW (Augmented Plane Waves), une méthode très précise pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la DFT. Selon cette approche, les orbitales de Kohn et de Sham des électrons de valence sont décrites en termes d'ondes de Bloch et développées sur deux bases distinctes. L'espace est divisé en sphères appelées Muffin-Tin, de rayon R_{MT} centrées sur chaque site atomique, non superposées, et séparées par une région interstitielle (I). À l'intérieur des sphères de Muffin-Tin, les fonctions d'onde de Kohn et de Sham sont développées sur la base des fonctions solutions de l'équation de Schrödinger radiale multipliées par des harmoniques sphériques. Cette base remplace un développement en ondes planes qui serait prohibitif pour décrire précisément les fonctions d'onde des électrons de valence proches du noyau. Au niveau de l'espace interstitiel, les fonctions d'onde électroniques sont décrites par des ondes planes.

II.5.1. Paramètre de coupure

Ce paramètre détermine la taille des matrices (le nombre de fonctions de base) à laquelle correspond le produit $R_{MT} \times K_{max}$: le plus petit rayon des sphères atomiques R_{MT} dans la maille unitaire est et la taille du plus grand vecteur d'onde K noté K_{max} . Par conséquent, plus l'énergie de coupure est élevée, plus le nombre d'ondes planes est important. Le calcul est alors plus précis lorsque l'énergie de coupure est élevée mais il devient également plus coûteux en temps de calcul.

II.5.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'échantillonnage de la zone de Brillouin est une approximation raisonnable. Elle nécessite une densité de k points d'autant plus importante que la structure de bande varie très rapidement (cas des métaux par rapport aux isolants ou semi-conducteurs) et que le volume de la maille élémentaire diminue. Un des échantillonnages les plus utilisés est celui de Monkhorst et Pack (1976). L'augmentation du nombre de K -points correspond à une opération linéaire du temps de calcul [42,43].

Un solide doit être réduit à une super cellule, généralement, pour une super cellule d'une centaine d'atomes, quelques points k sont suffisants pour le calcul de la densité de charge.

II.5.3. Déroulement du calcul

Avant de procéder au calcul des différentes propriétés des matériaux, il faut procéder au calcul des grandeurs fondamentales telles que la densité électronique, le potentiel, les fonctions propres et les énergies propres. Ce premier calcul se déroule en trois étapes :

➤ **1^{ère} étape : Préparation de fichier structure case.struct :**

Le fichier structure case.struct est préparé à partir des données *ab-initio* :

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

➤ **2^{ème} étape : Initialisation :**

Il s'agit d'exécuter une série de programmes auxiliaires qui produiront des données d'entrée pour les programmes principaux.

NN : est un sous-programme qui calcule les distances entre les plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance F, généralement pris égal à 2) et permet ainsi de déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. De plus, il contrôle le chevauchement des sphères atomiques. Le fichier de sortie de cette sous-routine s'appelle : case.outputnn.

SGROUP : identifie le groupe d'espace et le groupe de points du groupe donné de la structure donnée. Le fichier de sortie est dénommé : case.struct.sgroup.

SYMMETRY : génère les opérations de symétrie du groupe d'espace à partir du fichier case.struct, ainsi que le groupe de points des différents sites atomiques. Il génère également l'expansion LM pour les harmoniques sphériques (dans le fichier case.in2.st), ainsi que les matrices de rotation locales (dans le fichier case.struct.st).

LSTART : calcule les densités électroniques des atomes libres et définit la façon dont les différentes orbitales sont traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire : en tant qu'états de bande (états de valence + états de semi-cœur) ou états de cœur, avec ou sans orbitales locales, ...). De plus, ce sous-programme exige de spécifier le potentiel d'échange-corrélation

(LDSA ou GGA) et l'énergie de coupure qui sépare les états de cœur des états de valence (habituellement, elle est prise égale à -6 Ry).

KGEN : crée un maillage de k points dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ). Il faut spécifier le nombre de k points dans toute zone de Brillouin (BZ).

DSTART : génère une densité initiale pour le cycle Self Consistent Field (SCF) par la superposition des densités atomiques générées par le sous-programme LSTART.

➤ **3^{ème} étape : Exécution du cycle SCF :**

Une fois que tous les fichiers d'entrée nécessaires ont été créés, on procède au calcul SCF, ce dernier consistant à réaliser la convergence de l'énergie, de la densité et du potentiel. Le cycle SCF est utilisé par l'exécution des sous-programmes suivants :

LAPW0 (POTENTIAL) : génère le potentiel à partir de la densité. Il génère le fichier SCF case.scf0.

LAPW1 (BANDES) : calcule les bandes de valence. Ce dernier se fait par le calcul des valeurs propres des énergies et des vecteurs propres par la méthode de diagonalisation de la matrice. Les résultats sont enregistrés dans le fichier case.vector. Il génère également le fichier SCF case.scf1. Ce processus est celui qui consomme la majeure partie du temps de calcul.

LAPW2 (RHO) : permet de calculer les densités de valence à partir des vecteurs propres, ainsi que l'énergie de Fermi. Il génère les fichiers SCF case.scf2.

LCORE : détermine les énergies et les états du noyau. Il génère le fichier SCF case.scfc.

MIX : additionne la densité initiale et la densité finale pour utiliser la densité totale comme densité initiale pour l'itération suivante. Il génère le fichier SCF case.scfm.

Une fois la première itération terminée et la deuxième itération du cycle SCF commencée, un fichier case.scf est généré qui contient les informations fondamentales telles que : énergie totale, volume, densité, etc.

La séquence des différents programmes est illustrée dans le schéma de la figure (II.4).

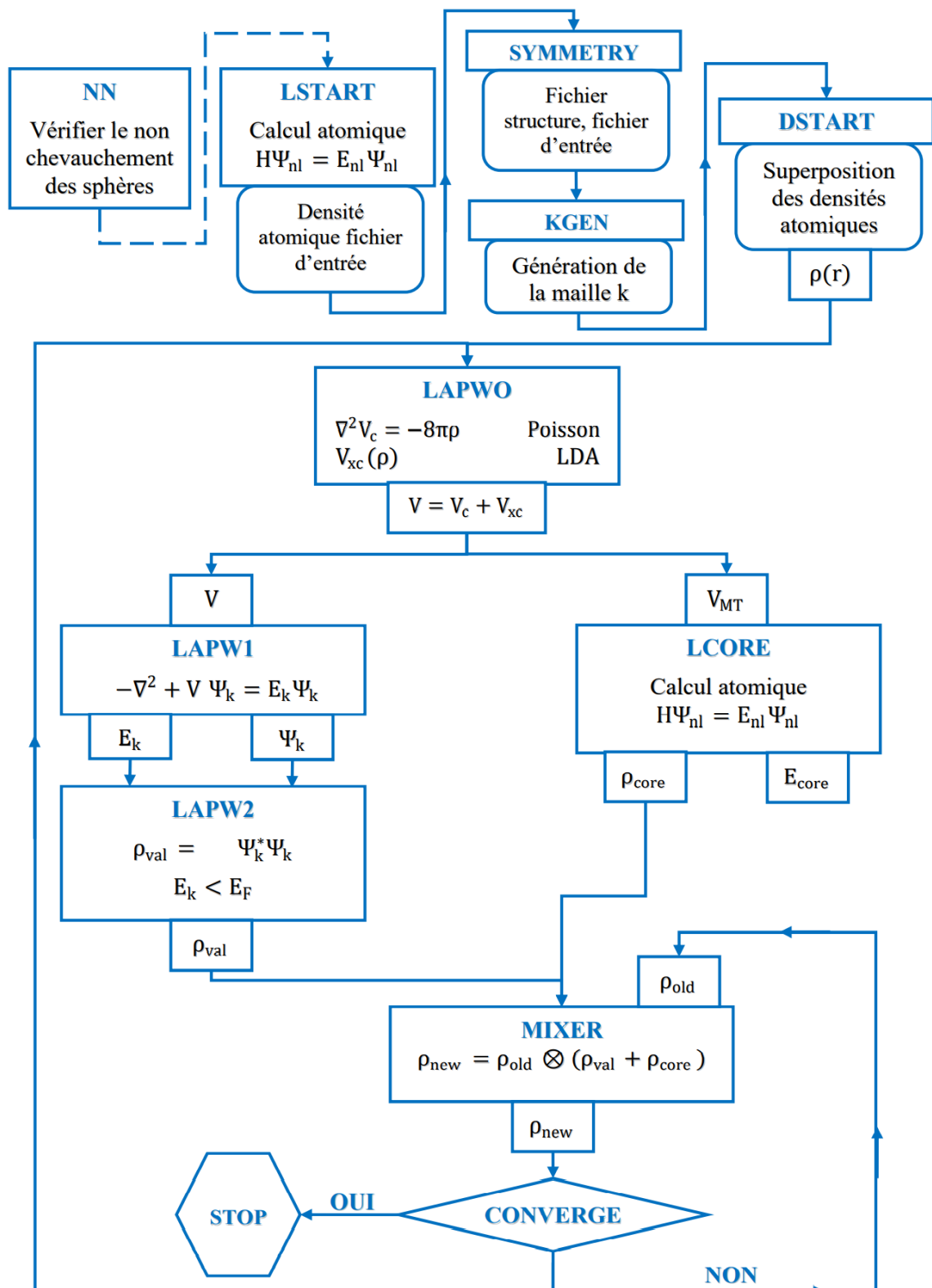


Figure II. 4 : Organigramme du code WIEN2k.

II.6. CONCLUSION

La physique computationnelle représente une grande partie des travaux réalisés dans le domaine de la matière condensée. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode de calcul quantique permettant l'étude de la structure électronique avec un bon taux de précision. Les méthodes DFT permettent de résoudre l'équation de Schrödinger en se basant uniquement sur la densité électronique, réduisant ainsi le degré de la complexité. Elle est fondée sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn et les équations de Kohn et Sham. La plus grande complexité des équations de Kohn et Sham est contenue dans le terme de corrélation d'échange qui reste inconnu. Il existe plusieurs possibilités pour traiter ce potentiel que nous avons mentionnées dans ce chapitre, telles que LDA, LSDA, GGA, TB-mBJ ...etc. Nous avons également abordé les méthodes utilisées pour résoudre les équations de Kohn et Sham, telles que la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), tout en décrivant ses définitions et ses principes. Enfin, nous avons brièvement décrit le code de calcul WIEN2k avec le fonctionnement de ses sous-programmes. Le chapitre suivant présentera les résultats obtenus à l'aide du code de calcul WIEN2k. Actuellement, les méthodes de calcul sont un moyen très efficace pour l'étude des matériaux, que ce soit en ajoutant ou en justifiant les données obtenues par des expériences, ou en prédisant des propriétés nouvelles et inexplorées.

Références bibliographiques

- [1] P. Heelan, “The Discovery of Quantum Mechanics,” *Res. Resour.*, Jan. 1965.
- [2] E. Schrödinger, “Quantisierung als Eigenwertproblem,” *Ann. Phys.*, vol. 385, no. 13, pp. 437–490, 1926, doi: 10.1002/andp.19263851302.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [4] J. A. Pople, “Nobel Lecture: Quantum chemical models,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, no. 5, pp. 1267–1274, Oct. 1999, doi: 10.1103/RevModPhys.71.1267.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.140.A1133.
- [6] P. Blaha *et al.*, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [7] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927, doi: 10.1002/andp.19273892002.
- [8] D. R. Hartree, “The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods,” *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, Jan. 1928, doi: 10.1017/S0305004100011919.
- [9] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” *Z. Phys.*, vol. 61, pp. 126–148, Jan. 1930, doi: 10.1007/BF01340294.
- [10] A. Zunger and A. J. Freeman, “Ground-state electronic properties of diamond in the local-density formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 10, pp. 5049–5065, May 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.15.5049.
- [11] Moruzzi, V.L. and Marcus, P.M, “Magnetism in BCC 3dtransition metals: Onset and approach to the Hund’s-rule limit,” *Physical Review B*, 38(3), pp. 1613–1620, 1988 doi:10.1103/physrevb.38.1613.
- [12] 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*, vol. 21, no. 12, pp. 5469–5493, Jun. 1980, doi: 10.1103/PhysRevB.21.5469.
- [13] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger, “Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, no. 16, pp. 807–811, Apr. 1969, doi: 10.1103/PhysRevLett.22.807.
- [14] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick, “Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide,” *Phys. Rev.*, vol. 133, no. 4A, pp. A1143–A1152, Feb. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.133.A1143.

- [15] J. P. Perdew *et al.*, “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 7, pp. 4978–4978, Aug. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.4978.2.
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 7, pp. 1396–1396, Feb. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396.
- [17] P. Bagno, O. Jepsen, and O. Gunnarsson, “Ground-state properties of third-row elements with nonlocal density functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 3, pp. 1997–2000, Jul. 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.40.1997.
- [18] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Comput. Phys. Rep.*, vol. 9, no. 3, pp. 115–197, Apr. 1989, doi: 10.1016/0167-7977(89)90002-6.
- [19] F. W. Kutzler and G. S. Painter, “Energies of atoms with nonspherical charge densities calculated with nonlocal density-functional theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, no. 12, pp. 1285–1288, Sep. 1987, doi: 10.1103/PhysRevLett.59.1285.
- [20] M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke, and M. Scheffler, “Pseudopotential study of binding properties of solids within generalized gradient approximations: The role of core-valence exchange correlation,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 4, pp. 2134–2145, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.2134.
- [21] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A simple effective potential for exchange,” *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 22, p. 221101, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [22] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, “Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 19, p. 196208, Apr. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/19/196208.
- [23] F. Tran and P. Blaha, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [24] 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.*, vol. 123, no. 17, p. 174101, Nov. 2005, doi: 10.1063/1.2085170.
- [25] 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.*, vol. 124, no. 15, p. 154709, Apr. 2006, doi: 10.1063/1.2187006.
- [26] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, “Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, no. 19, p. 195134, May 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.195134.
- [27] F. Bechstedt, F. Fuchs, and G. Kresse, “*Ab-initio* theory of semiconductor band structures: New developments and progress: *Ab-initio* theory of semiconductor band structures,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 246, no. 8, pp. 1877–1892, Aug. 2009, doi: 10.1002/pssb.200945074.

- [28] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, “Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 8, pp. 4734–4747, Oct. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.4734.
- [29] 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*, vol. 9, no. 4, pp. 767–808, Jan. 1997, doi: 10.1088/0953-8984/9/4/002.
- [30] 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*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [31] C. Herring, R. M. Bozorth, A. E. Clark, and T. R. McGuire, “High-Field Susceptibilities of Iron and Nickel,” *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 1340–1341, Mar. 1966, doi: 10.1063/1.1708462.
- [32] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, Oct. 1975, doi: 10.1103/PhysRevB.12.3060.
- [33] J. C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential,” *Phys. Rev.*, vol. 51, no. 10, pp. 846–851, May 1937, doi: 10.1103/PhysRev.51.846.
- [34] J. C. Slater, “Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method”, *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 1, P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1964, pp. 35–58. doi: 10.1016/S0065-3276(08)60374-3.
- [35] 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 Met. Phys.*, vol. 5, no. 11, pp. 2041–2054, Nov. 1975, doi: 10.1088/0305-4608/5/11/016.
- [36] T. Takeda and J. Kubler, “Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations,” *J. Phys. F Met. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 661–672, Apr. 1979, doi: 10.1088/0305-4608/9/4/013.
- [37] D. Singh, “Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states,” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 8, pp. 6388–6392, Mar. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.6388.
- [38] S. Goedecker, and K. Maschke, “Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials,” *Physical Review B*, 42(14), pp. 8858–8863, 1990, doi:10.1103/physrevb.42.8858.
- [39] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” *Solid State Communications*, 114(1), pp. 15–20, 2000, doi:10.1016/s0038-1098(99)00577-3.
- [40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz: *Wien2k: an Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Vienna University of Technology, Austria (2001)

- [41] D. R. Hamann, “Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 42, no. 10, pp. 662–665, Mar. 1979, doi: 10.1103/PhysRevLett.42.662.
- [42] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 12, pp. 5188–5192, Jun. 1976, doi: 10.1103/PhysRevB.13.5188.
- [43] S. Mamoun, “Étude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stoechiométrique,” p. 154, thèse doctorat, Lorriane, France, 2013.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISSCUSSIONS

III.1. INTRODUCTION

Le développement de matériaux thermoélectriques présente un grand intérêt pour l'industrie, car ils permettent de convertir directement la chaleur en électricité et vice versa [1-3]. Parmi ces matériaux on trouve les alliages demi-Heusler dont la formule est XYZ, où X et Y sont généralement des métaux de transition et Z un élément du groupe principal. Ces alliages sont importants pour l'industrie parce qu'ils possèdent un large éventail de propriétés qui permettent une large gamme d'applications dans différents domaines, notamment les isolants topologiques, la supraconductivité, la spintronique et la thermoélectricité [4-11]. Les propriétés thermoélectriques sont basées sur les phénomènes de l'effet Seebeck et de l'effet Peltier, tandis que l'efficacité thermoélectrique est mesurée par le facteur de mérite ZT qui est fonction du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique (σ), de la température (T) et de la conductivité thermique (k). Un matériau thermoélectrique efficace se caractérise par des valeurs élevées du coefficient Seebeck S et de la conductivité électrique σ , mais doit néanmoins présenter une faible valeur de la conductivité thermique k [12,13]. En outre, les alliages demi-Heusler sont thermiquement et mécaniquement stables et peuvent être préparés à partir d'éléments relativement abondants. Leur potentiel pour les applications thermoélectriques a été mis en évidence pour la première fois en 1999 [14] et, depuis lors, ils ont suscité un grand intérêt dans le domaine de la recherche sur les matériaux thermoélectriques.

Les méthodes de premiers principes jouent un rôle important dans la détermination de ces propriétés. Elles permettent de réduire les frais d'expériences coûteuses, de modéliser des phénomènes difficiles ou impossibles à réaliser expérimentalement et de minimiser les risques liés aux expériences dangereuses ou même inaccessibles aux laboratoires. Dans ce but, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k [15,16] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, pour étudier les propriétés structurales, élastiques, dynamiques, électroniques, thermodynamiques, et thermoélectriques pour les alliages demi-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn).

III.2. DETAILS DE CALCULS

L'approche computationnelle de la science des matériaux a trouvé d'énormes applications telles que la validation des résultats expérimentaux et l'ouverture d'une nouvelle voie pour étudier de nouvelles propriétés des résultats expérimentaux. La DFT s'est avérée être une théorie remarquable en raison de sa description notable des propriétés fondamentales des matériaux en

vrac et de fait, plusieurs matériaux ont été mis en exergue grâce à cette théorie. La DFT fournit une illustration théorique de base des matériaux tels que les semi-conducteurs, les semi-métaux, les demi-métaux, les métaux, les semi-conducteurs, 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 [17]. Comme la GGA-PBE sous-estime la largeur de la bande interdite, nous avons également utilisé le potentiel TB-mBJ [18]. En plus, pour examiner la corrélation sur site, notamment pour l'élément 4d et 5d, les méthodes GGA-PBE+U et TB-mBJ+U ont été employées [19]. Les valeurs des paramètres d'interaction coulombienne sur site ($U_{eff} = U - J$), où U est le paramètre de Hubbard et J est le paramètre d'échange, utilisées sont $U_{eff} = 0.252$ Ry pour Rh et $U_{eff} = 0.137$ Ry pour Ta [20,21]. 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. Les paramètres élastiques ont été déterminés à l'aide de la méthode de Thomas Charpin implémenté dans le code WIEN2k [22]. La dispersion des phonons a été établie en utilisant le code Quantum ESPRESSO [23]. Les caractéristiques thermodynamiques ont été calculées à l'aide du programme Gibbs2 basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye [24]. Le code BoltzTraP également implémenté dans le pack WIEN2k, basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann, a été utilisé pour déterminer les propriétés thermoélectriques [25].

III.3. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET ÉLASTIQUES

Les structures cristallines déterminent l'arrangement des atomes dans un matériau particulier. Elles donnent également des indications sur les longueurs de liaison et les paramètres du réseau d'un matériau particulier. L'arrangement atomique est responsable de la résistance et de la ductilité du matériau. Cette étape est primordiale dans un calcul de premiers principes où la détermination de la structure la plus stable est la première phase dans le calcul de diverses propriétés physico-chimiques. La force ou la résistance d'un cristal à une contrainte extérieure est évaluée par les modules élastiques. Les modules élastiques sont des quantités macroscopiques

reliées dans les solides homogènes, qui offrent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie des matériaux.

III.3.1. Propriétés structurales

Les alliages demi-Heusler XYZ sont considérés comme des composés formés de deux parties, une partie covalente et une partie ionique [26]. Le choix des positions atomiques des éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature car, souvent, les positions erronées utilisées dans les modèles théoriques conduisent à des résultats erronés.

Les alliages demi-Heusler RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) se cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs selon le groupe spatial n° 216 (F-43m) (voir figure III.1) avec une composition de stœchiométrie de 1:1:1. Ce type de structure demi-Heusler peut être décrit comme l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC), chacun étant occupé par les atomes Rh, Ta et Z ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$).

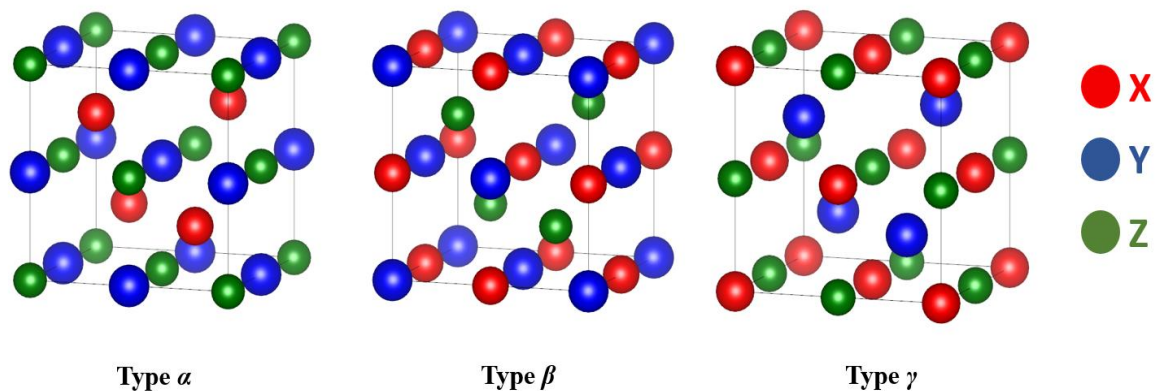


Figure III. 1 : Structure cristalline pour RhTaZ ($Z=\text{Si ; Ge et Sn}$): type α , type β et type γ .

Afin d'obtenir les structures les plus stables pour l'état fondamental des alliages demi-Heusler RhTaZ ($Z= \text{Si, Ge et Sn}$) étudiés, nous avons optimisé l'énergie en fonction du paramètre de réseau de la cellule unitaire pour les trois arrangements atomiques non équivalents (voir tableau III.1) et dans les configurations non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM).

Tableau III. 1 : Occupations de sites non équivalentes dans la structure de type $C1_b$ pour les alliages demi-Heusler $RhTaZ$ ($Z = Si ; Ge$ et Sn) dans les trois arrangements atomiques.

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

Ensuite, 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') ainsi que le minimum de l'énergie totale (E_0) sont évalués en extrapolant l'énergie totale obtenue (E_{tot}) en fonction du volume, utilisant pour cela l'équation empirique de Birch-Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante :

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

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

Le module de compressibilité est défini par l'équation :

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

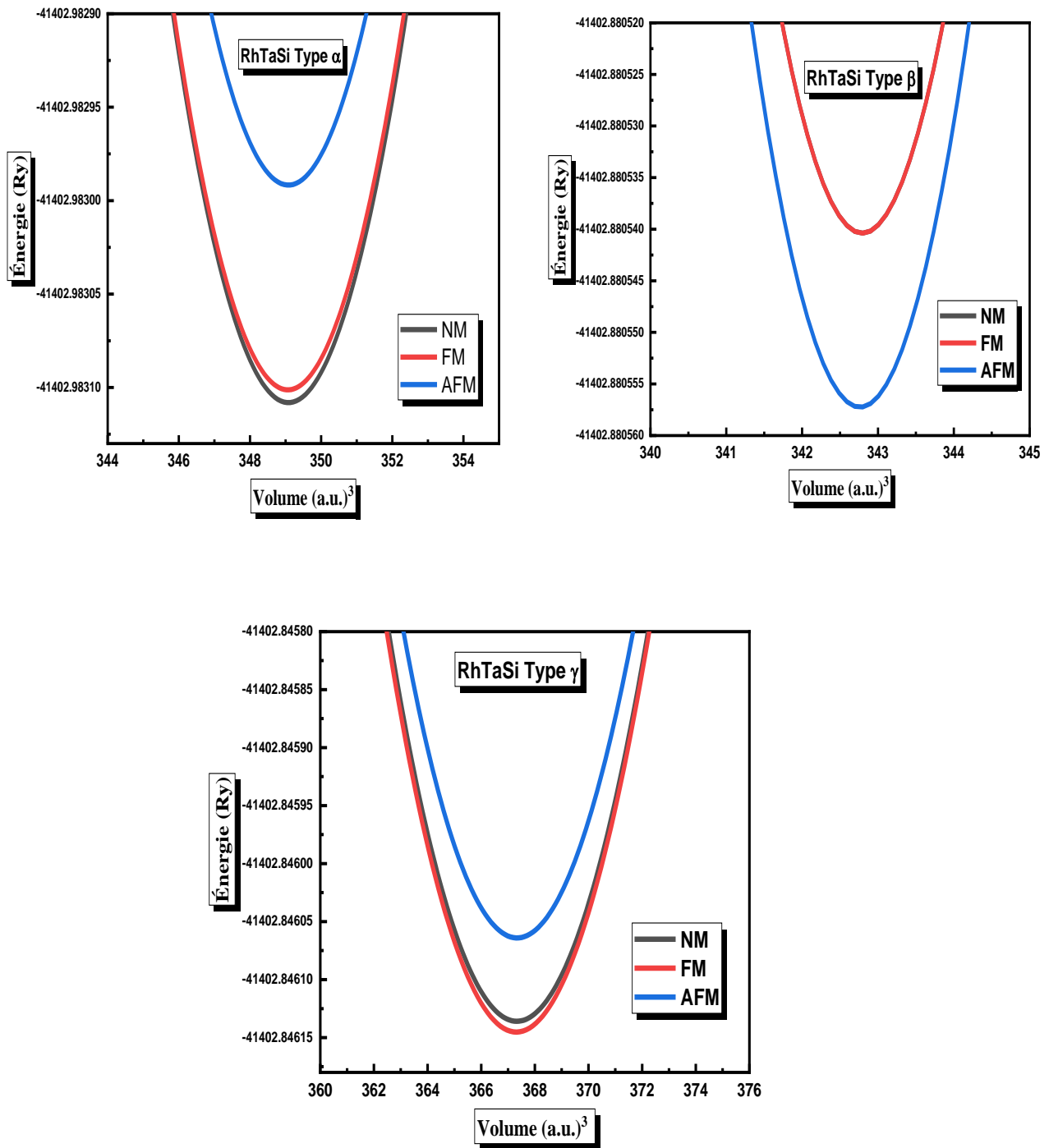


Figure III. 2 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage RhTaSi dans les arrangements: α , β et γ et pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.

Les courbes d'optimisation présentées dans les figures (III.2-5), indiquent que la phase α est la plus stable par rapport aux autres phases (β et γ). Nous pouvons également voir que la configuration non magnétique correspond à l'énergie la plus faible, ce qui indique que les alliages demi-Heusler RhTaZ sont dans leur états fondamentaux les plus stables dans la configuration non magnétique et dans l'arrangement atomique de type α . Les prochains calculs seront effectués dans cette configuration.

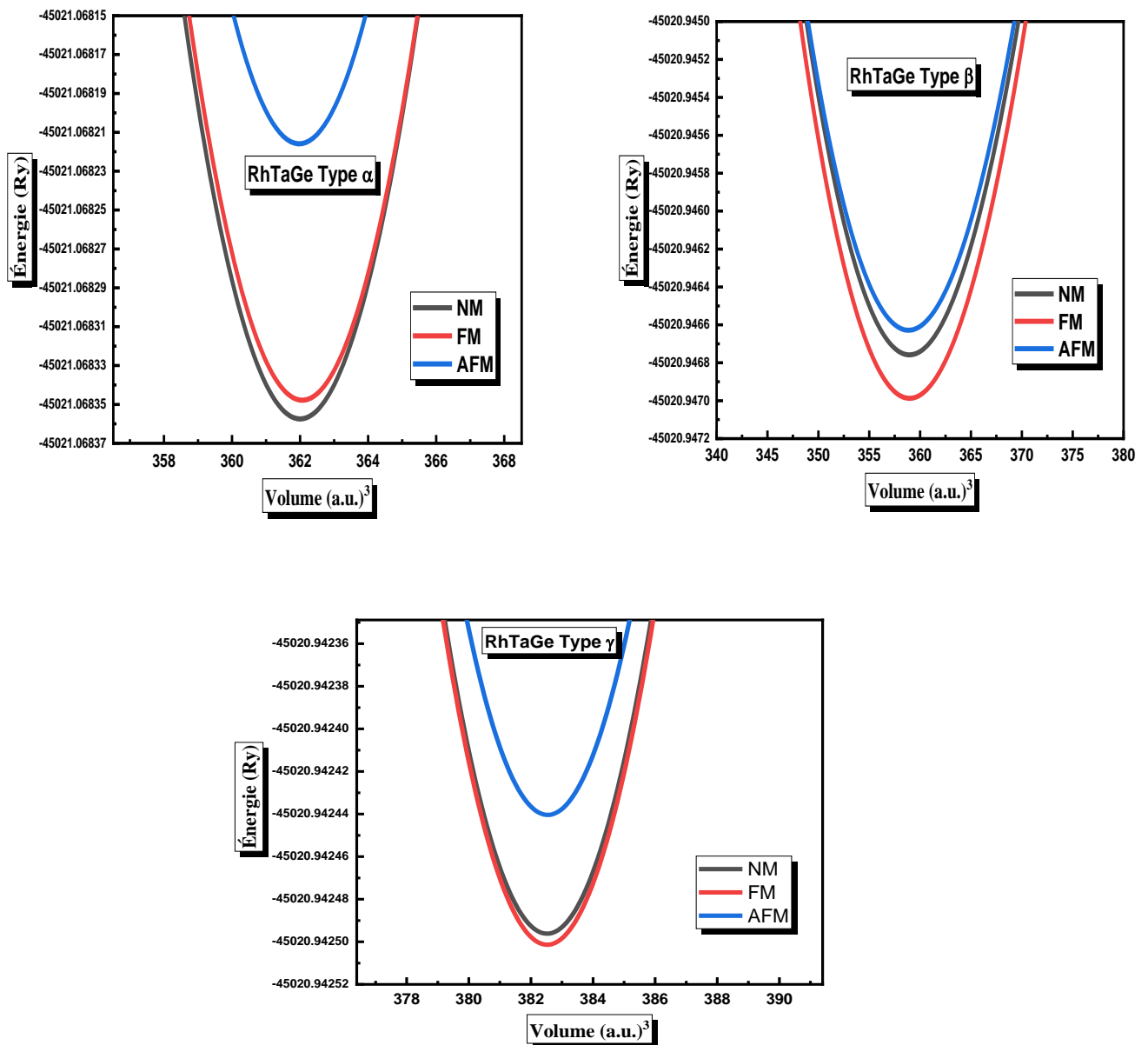


Figure III. 3 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage RhTaGe dans les arrangements: α , β et γ et pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.

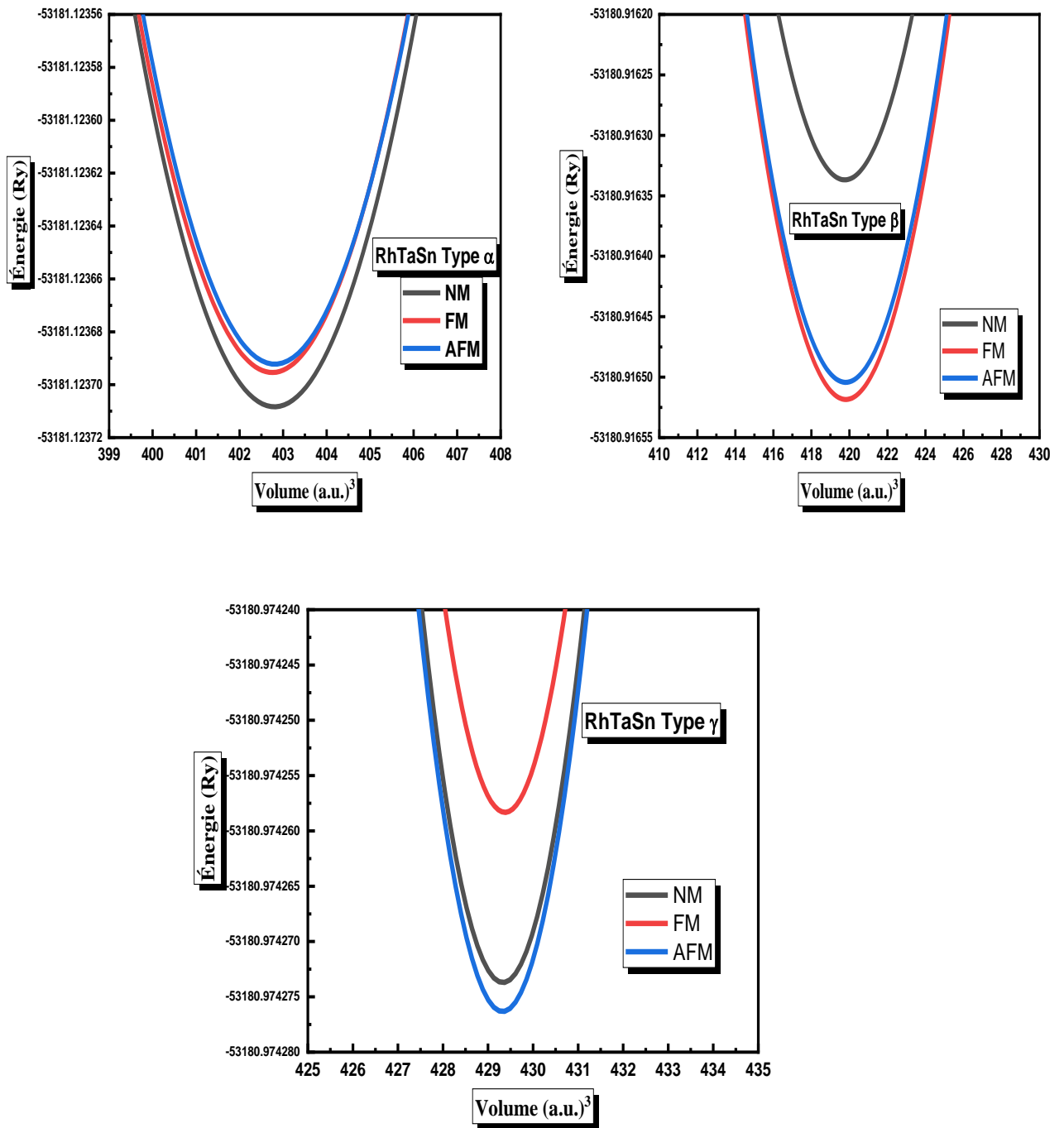


Figure III. 4 : Énergie totale en fonction du volume pour l'alliage RhTaSn dans les arrangements : α , β et γ et pour les états ferromagnétiques, non magnétiques et antiferromagnétiques.

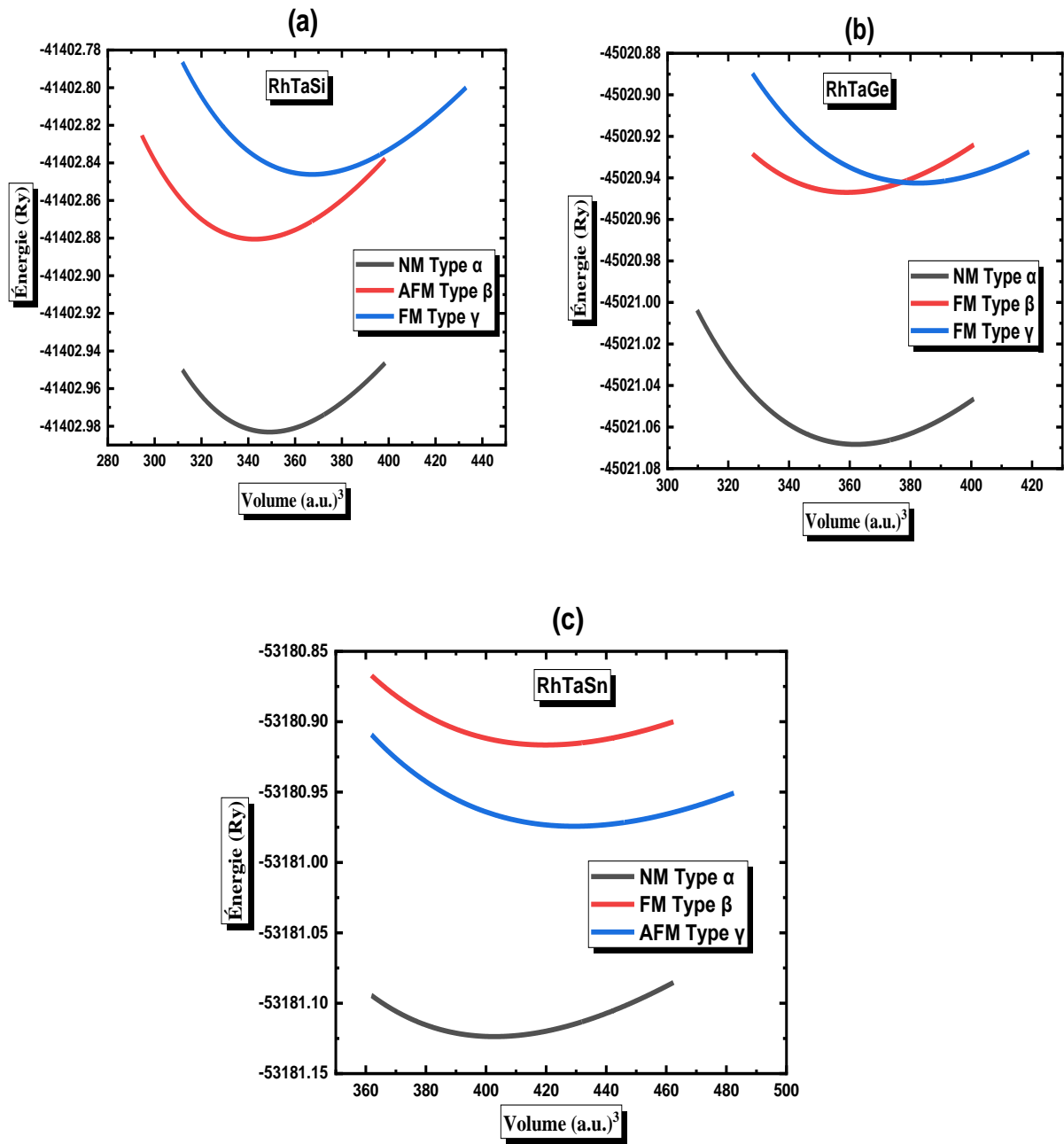


Figure III. 5: Énergie totale en fonction du volume dans les trois arrangements atomiques type α , type β et type γ des composés (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

Le tableau (III.2) 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 demi-Heusler RhTaZ (Z= Si, Ge et Sn).

Tableau III. 2 : Paramètre du maille a_0 , le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie de système E_0 de RhTaZ avec ($Z= Si, Ge$ et Sn).

Matériau	Type	Méthode	Configuration	$a_0(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'	$V_0(\text{a.u.})^3$	$E_0(\text{Ry})$
RhTaSi	Type α	GGA-PBE	FM	5.9146	198.0287	4.6979	349.0659	-41402.983101
			NM	5.9147	198.3105	4.6466	349.0828	-41402.983108
			AFM	5.9147	198.2588	4.6382	349.0797	-41402.982991
	Type β		FM	5.8794	182.3970	4.3794	342.8686	-41402.880875
			NM	5.8789	182.2311	4.3567	342.7936	-41402.880540
			AFM	5.8787	182.2915	4.3669	342.7620	-41402.880557
	Type γ		FM	6.0159	155.7215	4.4528	367.3114	-41402.846145
			NM	6.0160	155.5649	4.4293	367.3275	-41402.846136
			AFM	6.0160	155.7321	4.4373	367.3375	-41402.846064
	Autre Cal. [27, 28]				5.9040	-	-	-
RhTaGe	Type α	GGA-PBE	FM	5.9871	187.3372	4.5519	362.0660	-45021.068352
			NM	5.9868	187.5411	4.6885	362.0017	-45021.068362
			AFM	5.9866	186.8751	4.7675	361.9754	-45021.068220
	Type β		FM	5.9699	171.2117	4.8536	358.9618	-45020.946987
			NM	5.9699	171.2111	4.8076	358.9502	-45020.946758
			AFM	5.9693	167.3778	4.4826	358.8580	-45020.946628
	Type γ		FM	6.0978	150.0960	4.5616	382.5240	-45020.942499
			NM	6.0978	149.9761	4.5756	382.5196	-45020.942493
			AFM	6.0979	149.9982	4.5575	382.5413	-45020.942437
	Autre Cal. [27, 28]				5.9800	-	-	-
RhTaSn	Type α	GGA-PBE	FM	6.2034	167.5915	4.9566	402.7510	-53181.123692
			NM	6.2037	167.8394	4.8540	402.8003	-53181.123705
			AFM	6.2037	168.3174	4.8721	402.8078	-53181.123689
	Type β		FM	6.2899	135.8671	4.8418	419.8160	-53180.916518
			NM	6.2896	135.9771	4.8356	419.7571	-53180.916337
			AFM	6.2898	136.3141	4.8336	419.8051	-53180.916504
	Type γ		FM	6.3372	130.4342	4.6014	429.3768	-53180.974258
			NM	6.3370	130.7916	4.6250	429.3303	-53180.974274
			AFM	6.3369	131.0485	4.6294	429.3230	-53180.974276
	Autre Cal. [27, 28]				6.1910	-	-	-

D'après le tableau ci-dessus, nous constatons que les constantes de réseau de nos composés augmentent dans l'ordre suivant : $a_0(\text{RhTaSi}) < a_0(\text{RhTaGe}) < a_0(\text{RhTaSn})$ avec l'augmentation du rayon atomique (R) du troisième élément de ces alliages : $R(\text{Si}) < R(\text{Ge}) < R(\text{Sn})$. Il convient de souligner que les constantes de réseau à l'équilibre calculées : 5.90 Å pour RhTaSi, 5.98 Å pour RhTaGe et 6.19 Å pour RhTaSn sont en excellent accord avec les valeurs obtenues en littérature [27, 28]. Le module de compressibilité B des alliages demi-Heusler RhTaZ augmente dans l'ordre

: B (RhTaSn) < B (RhTaGe) < B (RhTaSi), ce qui montre que la résistance à la contraction augmente également dans cet ordre.

III.3.2. Énergies de formation et de cohésion

Nous avons également calculé les énergies de formation et de cohésion par atome à température et pression nulles pour nos composés afin de déterminer la stabilité thermodynamique et structurale :

III.3.2.1. Énergie de formation

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

L'énergie de formation représente la différence entre l'énergie d'un cristal E_{total}^{XYZ} et la somme des énergies des éléments qui le constituent (E_{bulk}^X , E_{bulk}^Y , et E_{bulk}^Z). Les valeurs négatives de l'énergie de formation sont un signe évident de la stabilité thermodynamique. Le tableau (III.3) révèle que tous les composés RhTaZ ont des valeurs négatives de l'énergie de formation, ce qui signifie qu'ils sont thermodynamiquement stables et peuvent être synthétisés expérimentalement.

III.3.2.2. Énergie de cohésion

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

L'énergie de cohésion d'un solide désigne l'énergie nécessaire pour séparer les atomes constitutifs les uns des autres et les transformer à un assemblage d'atomes libres neutres. Les énergies de cohésion négatives -1,53, -1,40 et -1,30 Ry pour RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn respectivement représentent un indice de la stabilité structurale de ces composés.

Tableau III. 3 : Les énergies de formations et de cohésions des composées RhTaZ (Z= Si, Ge et Sn).

Matériau	ΔH_{for} (Ry)	E_{coh} (Ry)
RhTaSi	-0.204834	-1.532232
RhTaGe	-0.154032	-1.409307
RhTaSn	-0.112791	-1.30157

III.3.3. Propriétés élastiques

La stabilité mécanique est un autre critère important d'une structure cristalline prédite et elle fait l'objet d'études théoriques et computationnelles. La condition nécessaire pour la stabilité d'un cristal selon Born est assujettie à la stabilité mécanique de ce dernier à l'encontre de petites déformations homogènes arbitraires. Le comportement d'un matériau soumis à une déformation est déterminé par les constantes élastiques (C_{ij}). Celles-ci peuvent également indiquer des propriétés physiques importantes sur ce matériau telles que la chaleur spécifique, les liaisons chimiques, la propagation des ondes élastiques, la dureté, le point de fusion et la température de Debye. De plus, la connaissance des constantes élastiques est essentielle dans la problématique de l'industrie et de la recherche sur les matériaux.

Pour déterminer les constantes élastiques, il faudrait connaître la variation de l'énergie en fonction de la contrainte pour des déformations choisies dans la cellule unitaire ; parmi ces déformations, certaines modifient le volume de la cellule unitaire mais maintiennent la symétrie dans un système quadratique, à contrario d'autres déformations brisent cette symétrie. Nous avons envisagé des déformations qui préservent le volume de la cellule. Bien qu'il y ait en tout 21 constantes élastiques indépendantes, la symétrie des cristaux cubiques les réduit seulement à trois constantes indépendantes, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} . Nous avons donc besoin de trois équations indépendantes qui peuvent être obtenues à partir de l'équation de l'énergie totale en fonction de la déformation [29]. Trois types de déformation ont été appliqués : pression hydrostatique ($e = \{\delta, \delta, \delta\}$), et déformation de cisaillement tétragonale à volume constant ($e = \{\delta, \delta, -\delta(2+\delta)/(1+\delta)^2\}$) et déformation de cisaillement orthorhombique ($e = \{\delta, -\delta, \delta^2/(1-\delta^2)\}$) [30]. Les trois constantes élastiques mentionnées ci-dessus sont alors les éléments de la matrice de rigidité élastique d'ordre 6×6 et 6 valeurs propres. Cependant, il n'existe que trois (03) valeurs différentes, à savoir : $C_{11} + 2C_{12}$ non dégénérée, $C_{11} - C_{12}$ doublement dégénérée et C_{44} triplement dégénérée. Ces dernières correspondent au module de cisaillement massif, au module de cisaillement tétragonale et au module de cisaillement du cristal et doivent satisfaire au critère de stabilité bien connu de Born qui est :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0 ; C_{11} - C_{12} > 0 \text{ et } C_{44} > 0$$

Les constantes élastiques des alliages demi-Heusler RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) ont été déterminées à l'aide de la méthode de Thomas Charpin mise en œuvre dans le logiciel WIEN2k avec l'approximation GGA-PBE comme approximation d'échange-corrélation. À partir des

constantes élastiques, divers paramètres physiques ont également été calculés. La dureté du matériau est définie par le module de compressibilité (B) qui caractérise la résistance du matériau à la rupture, tandis que la résistance à la déformation plastique des matériaux est donnée par le module de cisaillement (G). L'approximation de Voigt-Reuss et Hill est utilisée pour déterminer B et G [31] :

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

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

Où :

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

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

Nous avons également déterminé le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A , par les équations (III. 9-12) ci-dessous :

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

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

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

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

Les valeurs du module de compressibilité (B) calculées à partir des constantes élastiques obtenues pour nos composés sont en bon accord avec celles calculées à partir de l'équation d'état (EOS) de Birch-Murnaghan, ce qui nous donne un aperçu sur la précision et de la fiabilité de nos calculs actuels. Nous avons également déterminé le module de cisaillement (G), le module

d'Young (E), le coefficient de Poisson (ν), le facteur d'anisotropie (A) et le rapport (B/G). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III. 4 : Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module de compressibilité B (en GPa), le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G (en GPa), le module d'Young E (en GPa) et le coefficient de Poisson ν des alliages cubiques RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$).

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	E	B/G	ν
RhTaSi	223.104	185.968	135.572	198.347	7.3	63.639	172.473	3.116	0.355
RhTaGe	199.458	180.067	131.682	186.530	13.6	52.357	143.634	3.562	0.47
RhTaSn	177.351	163.505	114.513	168.120	16.5	43.672	120.577	3.849	0.48

Le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (B/G) fournit une indication primordiale sur la plasticité des matériaux. Un matériau est ductile si $B/G > 1.75$, sinon il est considéré comme fragile et dur [32]. Les résultats présentés dans le tableau (III.4) montrent que tous nos composés sont ductiles, cela est également confirmé par la valeur du coefficient de Poisson (ν) qui sont supérieures à 0,26 selon la règle de Frantsevich. Le module d'Young (E) est défini comme la résistance d'un matériau à la déformation. Les valeurs élevées de E indiquent que nos composés sont rigides. Le facteur d'anisotropie (A) est un paramètre qui sert à différencier les matériaux isotropes des matériaux anisotropes. Pour les matériaux isotropes : $A = 1$ et pour les matériaux anisotropes : $A \neq 1$. Pour les composés RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$), le paramètre d'anisotropie est supérieur à 1 pour chacun d'entre eux, indiquant ainsi le caractère anisotrope de ces trois composés.

Un autre paramètre élastique important lié à de nombreuses propriétés thermodynamiques est la température de Debye et, à basse température, elle peut être estimée

à partir des constantes élastiques en utilisant la vitesse moyenne du son [34]:

$$\bar{v} = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{III.13})$$

Où, v_l et v_t sont respectivement les composantes longitudinale et transversale de la vitesse du son.

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{III.14})$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \times \left[\frac{3nN_A\rho}{4\pi M}\right]^{1/3} \times \bar{v} \quad (\text{III.16})$$

Où θ_D représente la température de Debye, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, N_A le nombre d'Avogadro, et M la masse moléculaire.

Les valeurs calculées de la température de Debye (θ_D) de ces composés sont représentés dans le tableau (III.5). On remarque que les valeurs de θ_D diminuent dans l'ordre suivant :

$$\theta_D (\text{RhTaSn}) > \theta_D (\text{RhTaGe}) > \theta_D (\text{RhTaSi}).$$

Tableau III. 5 : Valeurs calculées de la densité de masse ρ , de la vitesse du son longitudinale (v_l), transversale (v_t) et moyenne et de la température de Debye θ_D pour les alliages RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn).

Matériau	ρ (kg m ⁻³) x10 ⁻³	v_l (m s ⁻¹)	v_t (m s ⁻¹)	\bar{v} (m s ⁻¹)	θ_D (K)	T_f (K)
RhTaSi	10.013	5318.09	2521.00	2836.33	326	1871
RhTaGe	11.035	4819.70	2178.22	2456.22	280	1731
RhTaSn	11.199	4495.67	1974.73	2229.45	245	1601

Fine et al. ont trouvé une dépendance linéaire entre la température de fusion T_f et C_{11} , qui n'est applicable que pour les métaux cubiques et les composés intermétalliques [35] donnée par la relation suivante :

$$T_f = 553K + 5,91 \times C_{11} \quad (\text{III.17})$$

Les résultats de ces valeurs de température pour nos alliages sont listés dans le tableau (III.5). Les valeurs calculées pour nos composés sont (1871 ± 300) K, (1731 ± 300) K, et (1601 ± 300) K pour RhTaSi, RhTaGe, et RhTaSn respectivement.

III.3.4. Stabilité dynamique

Pour étudier la stabilité dynamique de nos matériaux, nous avons déterminé les courbes de dispersion des phonons de RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn) en utilisant le code Quantum ESPRESSO [23] en utilisant un ensemble de base d'ondes planes et pseudopotentiels ultrasoft. L'énergie

d'échange et de corrélation est paramétrée par l'approximation du gradient généralisé (GGA) proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof, qui sont représentées sur la figure (III.6)

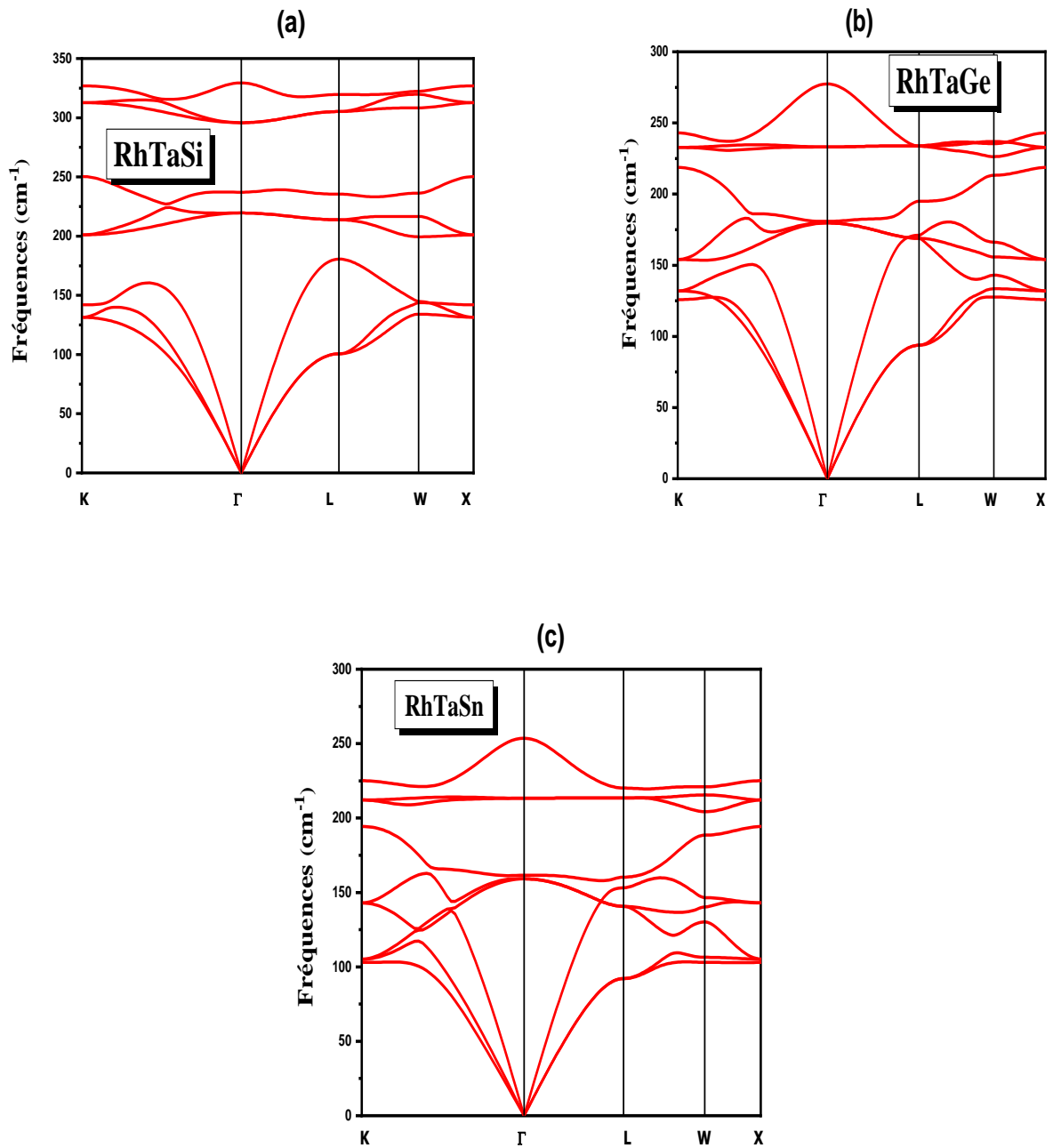


Figure III. 6 : Courbes des bandes de dispersion des phonons pour les matériaux (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

D'après cette figure, on remarque qu'il y a neuf modes vibrationnels dans les courbes de dispersion des phonons, du fait que les cellules unitaires primitives des matériaux étudiés contiennent trois atomes. Les spectres de phonons des composés RhTaZ présentent une fréquence de phonons positive dans toutes les directions de la zone de Brillouin, ce qui indique que ces composés sont dynamiquement stables dans leurs structures cubiques de type α . On constate également que pour le composé RhTaSi, les branches acoustiques (région des basses fréquences) et optiques (région des hautes fréquences) ne se chevauchent pas et forment une bande interdite. Cependant, il existe un chevauchement des branches acoustiques et optiques pour RhTaGe et RhTaSn. Cette combinaison permet une diffusion importante de phonon-phonon, qui a une relation possible avec une faible conductivité thermique pour ces dernières [36,37].

III.4. PROPRIETES ÉLECTRONIQUES

De nombreuses propriétés des matériaux sont directement dépendantes des propriétés électroniques. L'étude de ces dernières reste importante, elle permet de comprendre la nature du matériau et de déterminer son caractère (isolant, conducteur ou semi-conducteur) et la nature des liaisons entre les atomes qui constituent le solide. Afin d'étudier la structure électronique d'un matériau, il est nécessaire de calculer la structure de bande électronique, la densité totale d'états TDOS et la densité partielle d'états PDOS ; ces dernières donnent des informations importantes pour la caractérisation des propriétés électroniques de ce matériau.

Dans cette partie, les propriétés électroniques des composés de demi-Heuslers RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) sont étudiées à l'état d'équilibre avec les paramètres de réseau optimisés de la structure la plus stable (type α). L'étude des propriétés électroniques est réalisée en utilisant les approximations GGA-PBE, TB-mBJ, GGA-PBE + U et TB-mBJ + U avec U représente le paramètre d'Hubbard U qui est nécessaire pour traiter la répulsion intrasite coulombienne entre les électrons localisés des orbitales d et f.

III.4.1. Structure de bandes

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 [38] : 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" (figure III.7). Le gap correspond à la différence d'énergie absolue comprise entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

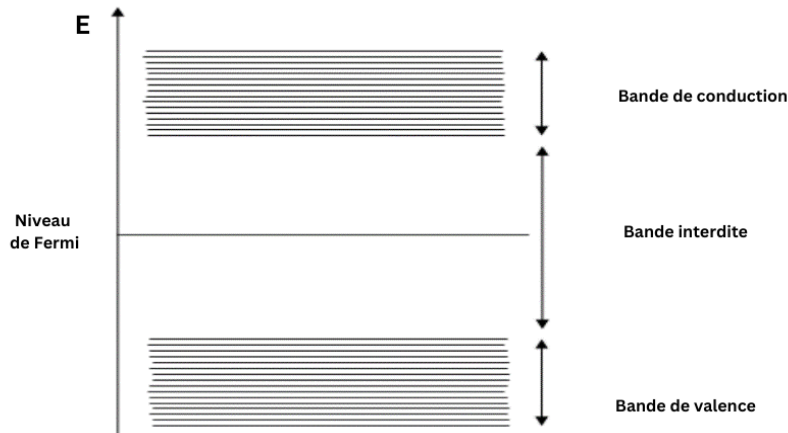


Figure III. 7 : *Bande de valence, bande de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.*

Le niveau de Fermi est un repère au-dessus duquel les niveaux d'énergie ont tendance à être vides et au-dessous duquel les niveaux d'énergie ont tendance à être pleins. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. 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 [39].

Les structures de bandes pour les matériaux étudiés sont illustrées dans les figures (III.8-10), on constate que pour les trois composés, les maximums des bandes de valence ne coïncident pas avec les minimums des bandes de conduction, créant ainsi des bandes interdites autour du niveau de Fermi. Ce qui indique un comportement semi-conducteur qui est cohérent avec la règle de Slater-Pauling puisque nos composés ont 18 électrons de valence (Z_{tot}) [40]. De plus, le niveau de Fermi est proche des bandes de valence, et cela permet de classer ces matériaux comme des semi-conducteurs de type P. Il existe deux types de gap dans les semi-conducteurs : le gap direct si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur le même vecteur d'onde k et le gap indirect si le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence sont situés sur des vecteurs d'onde k différents.

Les énergies et les types de bande interdite sont indiqués dans le tableau (III.6).

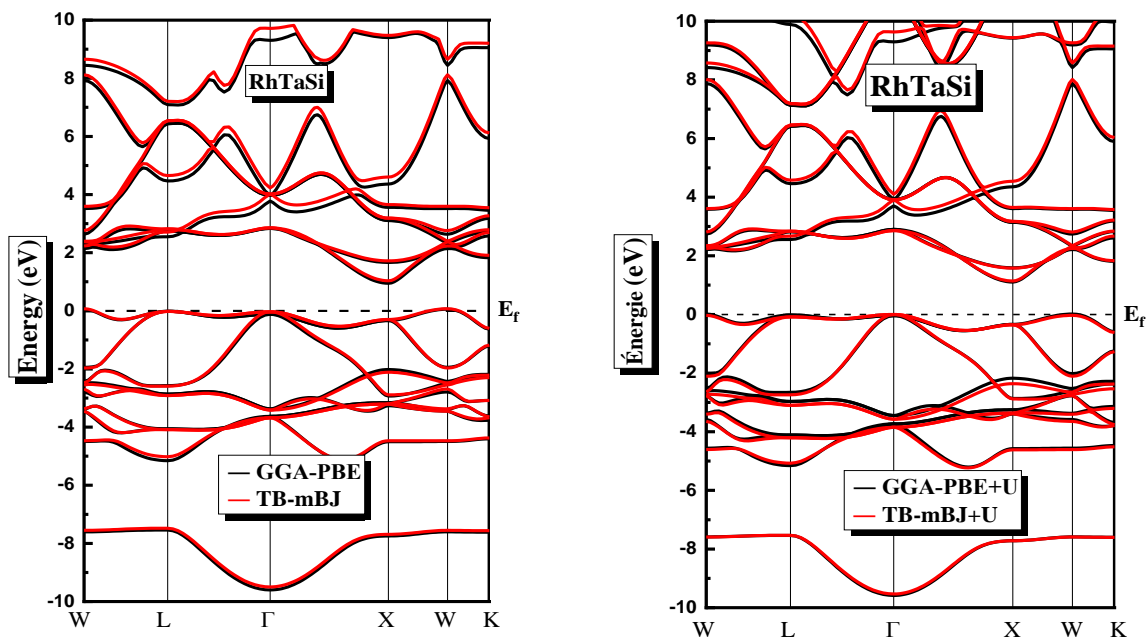


Figure III. 8 : Structures de bande de l'alliage RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE+U ; et TB-mBJ+U.

Tableau III. 6 : Calcul de la bande interdite E_g (eV), de la transition de bande interdite et de l'état physique des alliages RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn) en utilisant les approximations GGA-PBE ; GGA-PBE +U ; Tb-mBJ et TB-mBJ+U.

Matériau	Méthode	E_g (eV)	Transition de bande	État physique
RhTaSi	GGA-PBE	0.890	W→X	SC
	GGA-PBE +U	1,092	W→X	SC
	TB-mBJ	0.960	W→X	SC
	TB-mBJ+U	1.141	Γ→X	SC
RhTaGe	GGA-PBE	1.080	W→X	SC
	GGA-PBE +U	1.211	Γ →X	SC
	TB-mBJ	1.200	Γ→X	SC
	TB-mBJ+U	1.237	Γ →X	SC
RhTaSn	GGA-PBE	1.043	Γ →X	SC
	GGA-PBE +U	1.127	Γ →X	SC
	TB-mBJ	1.086	Γ →X	SC
	TB-mBJ+U	1.157	Γ →X	SC

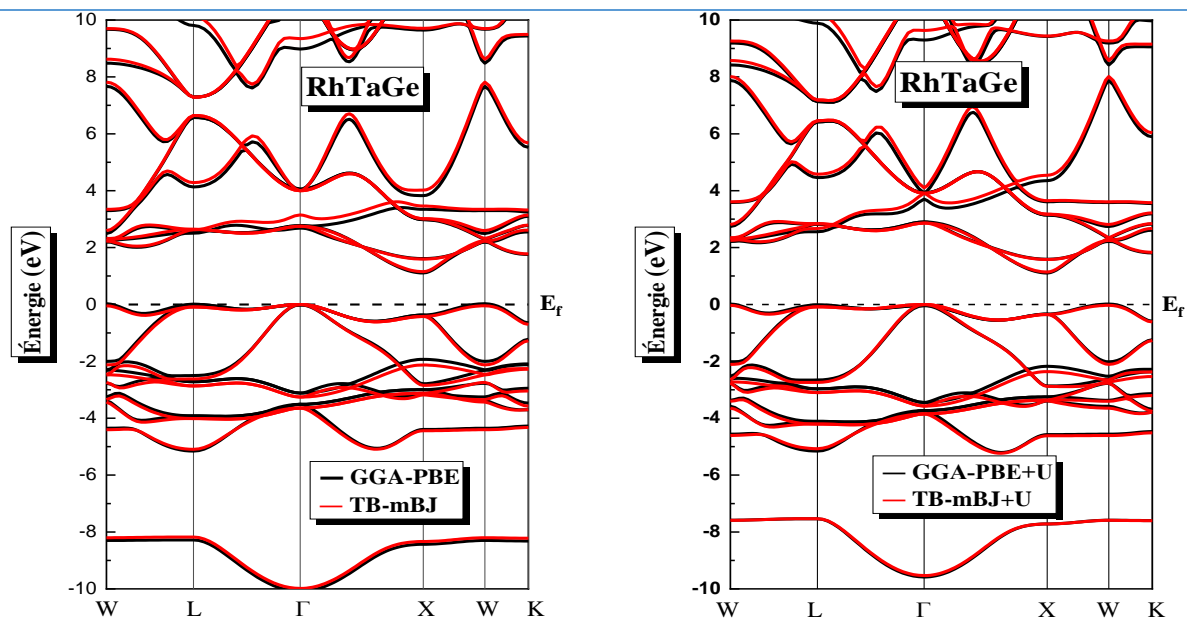


Figure III. 9 : Structures de bande de l'alliage RhTaGe en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE+U et TB-mBJ+U.

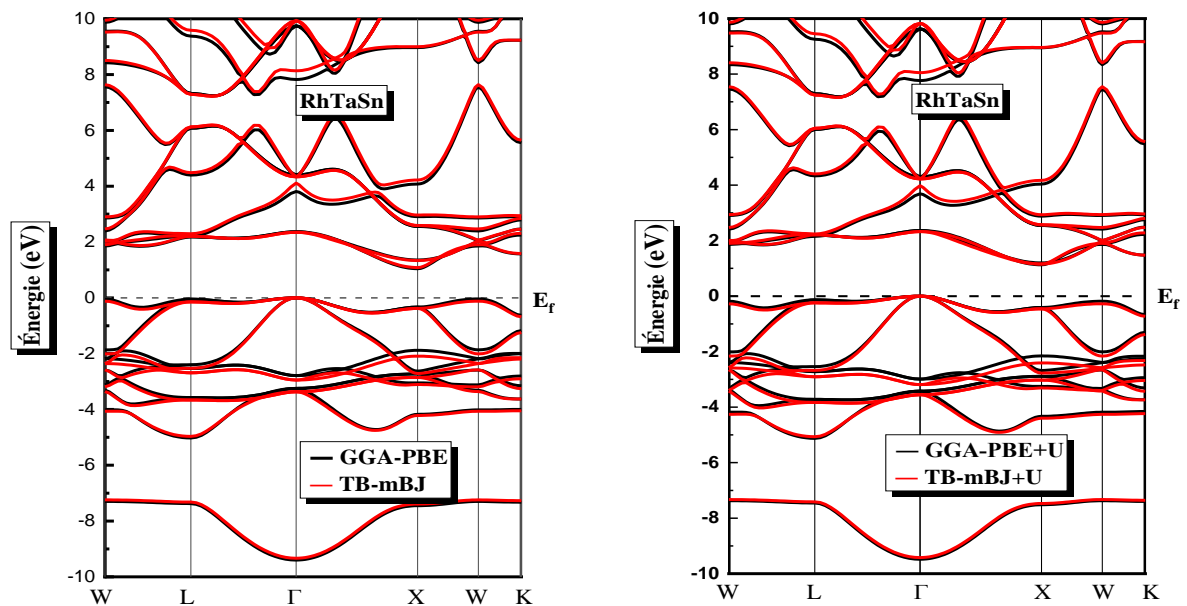


Figure III. 10 : Structures de bande de l'alliage RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE+U ; et TB-mBJ+U.

La structure de bande pour l'alliage RhTaSi montre une bande interdite indirecte dans la direction (W-X) avec des valeurs d'énergie de gap E_g égales à : 0,890 et 0,960 eV en utilisant les

approximations GGA-PBE et TB-mBJ, respectivement. Les approximations GGA-PBE +U et TB-mBJ+U indiquent une bande interdite indirecte le long de la direction (Γ -X) avec les valeurs de E_g égales à : 1.092 et 1,141 eV respectivement. Pour l'alliage RhTaGe, la structure de bande révèle une bande interdite indirecte le long de (W-X) avec E_g égale à : 1,080 et 1,211 eV selon GGA-PBE et GGA-PBE+U respectivement, et une bande interdite indirecte le long de (Γ -X) à partir des approximations TB-mBJ et TB-mBJ+U avec E_g égale à : 1,200 et 1,237 eV, respectivement. La structure de bande du composé RhTaSn montre une bande interdite indirecte le long de la direction (Γ -X) selon les approximations GGA-PBE TB-mBJ, GGA-PBE+U et TB-mBJ+U avec des énergies de gaps E_g égale à : 1,043, 1,086, 1.127 et 1,157 eV respectivement.

III.4.2. Densité d'états électronique

La densité d'états électronique ou DOS, dans la physique de l'état solide, permet de quantifier le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée dans un matériau quelconque. Elle permet de mieux comprendre les propriétés physiques et de transport d'un matériau. La définition de la densité d'états (DOS) est donnée par la fonction $N(E)$, telle que $(N(E) \cdot dE)$ est le nombre d'états énergétiques entre les énergies E et $(E + E dE)$ par unité de volume du solide ou, plus précisément, par maille élémentaire du cristal étudié. La densité d'états est donc égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin :

$$n(E) = \sum_n \int \frac{d^2}{4\pi^2} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (\text{III.17})$$

La densité d'états est très utile en physique expérimentale car elle est directement mesurable, contrairement à la fonction d'onde qui n'est pas mesurable ou calculable pour les grandes structures. Afin d'obtenir les densités d'états totale et partielle, nous projetons l'équation de la densité d'états totale sur un certain orbitale d'un atome donné. Pour mieux comprendre la structure de bande, il est intéressant de déterminer les spectres de densité d'états totale et partielle afin d'analyser et de connaître le type d'hybridation et les états responsables de la liaison. Afin d'étudier plus précisément la nature semi-conductrice de nos composés demi-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge, et Sn), ainsi que les orbitales qui contribuent à ce phénomène, nous avons déterminé la densité totale d'états (TDOS) et la densité partielle d'états (PDOS) aux constantes de réseau d'équilibre de ces composés en utilisant les approximations GGA-PBE, TB-mBJ, GGA-PBE + U et TB-mBJ+U. Les figures (III.11-13) montrent que toutes les courbes de densité d'états (DOS) avec les différentes approximations utilisées sont presque identiques pour les trois composés, le

niveau de Fermi est considéré comme l'origine des énergies, et il est représenté par des lignes discontinues verticales.

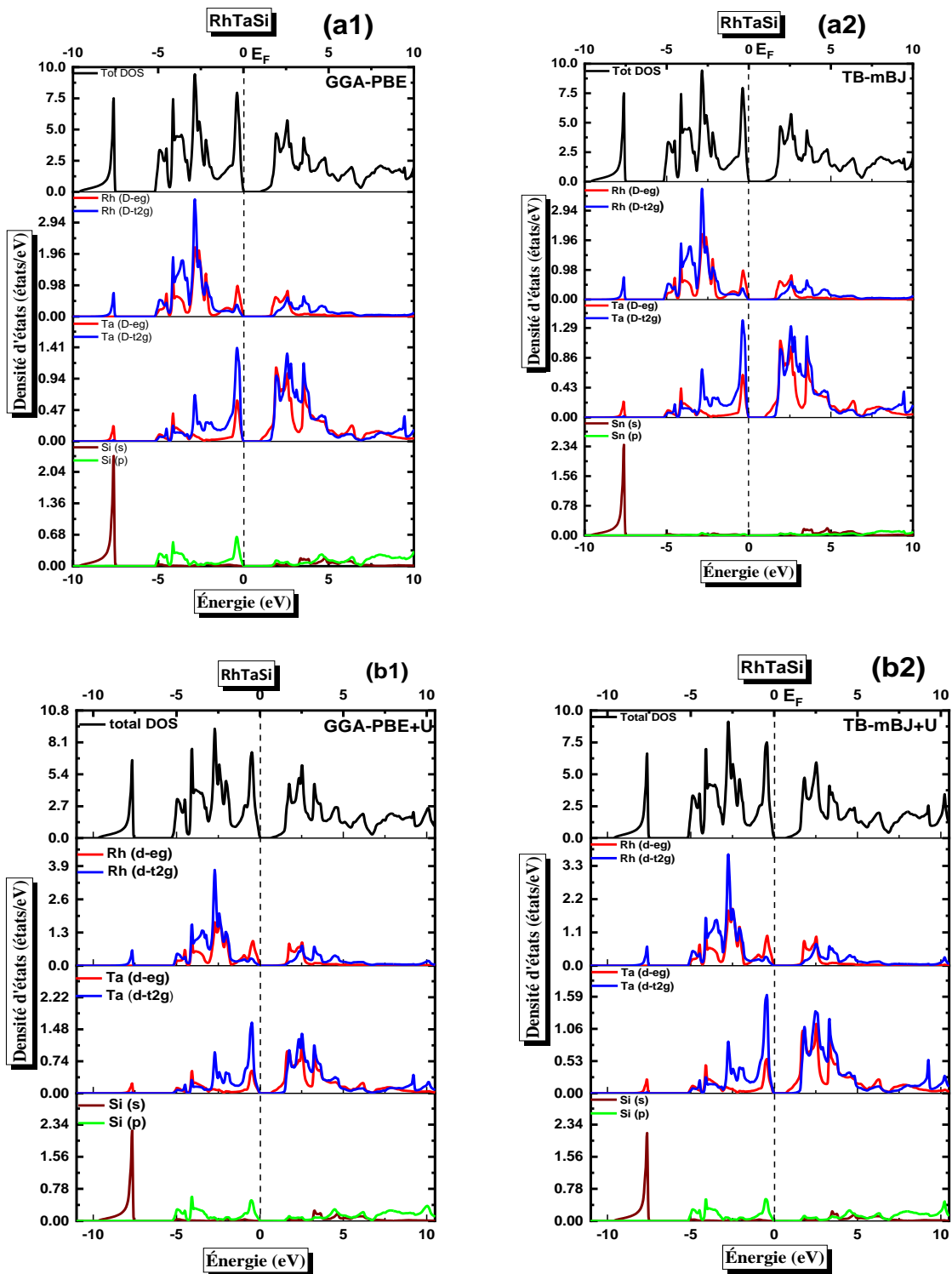


Figure III. 11 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaSi en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.

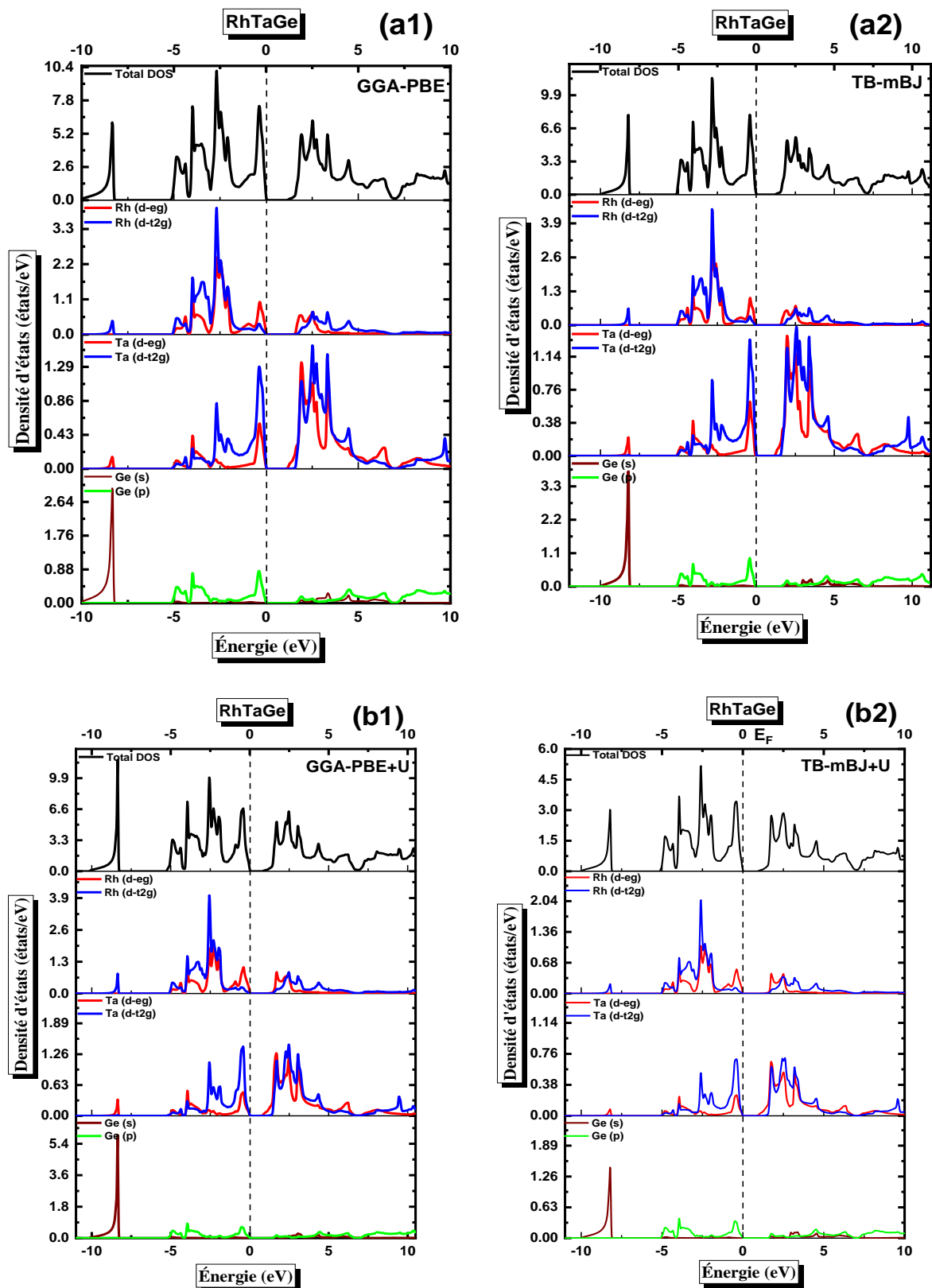


Figure III. 12 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaGe en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.

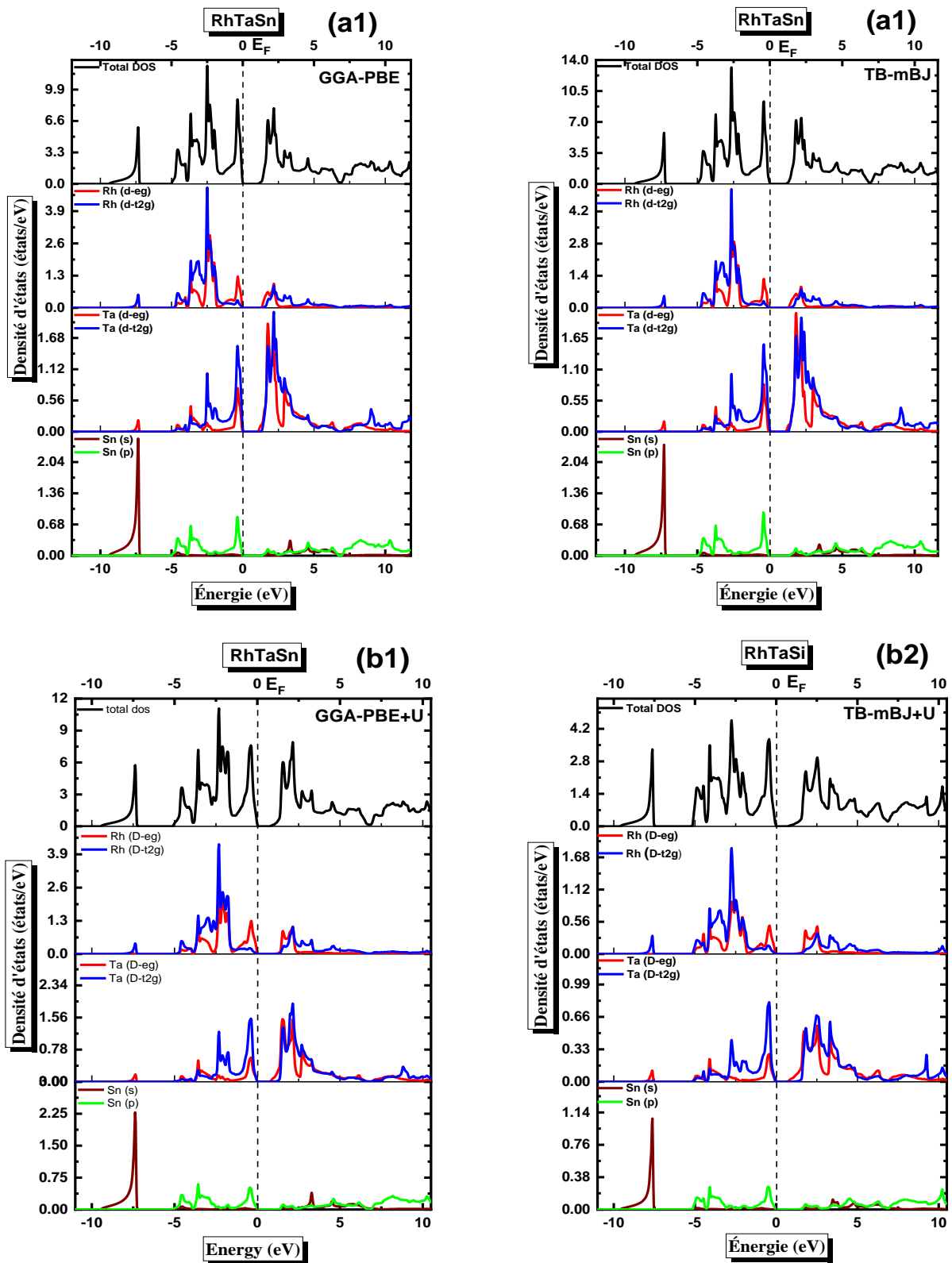


Figure III. 13 : Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage cubique RhTaSn en utilisant les approximations GGA-PBE ; TB-mBJ ; GGA-PBE +U et TB-mBJ+U.

Pour l'ensemble des composés nous avons identifié trois régions, deux régions sous le niveau de Fermi dans la bande de valence, la première région est située entre -10 et -7,4 eV pour le RhTaSi, -10 et -8,2 eV pour le RhTaGe et -10 et -7 eV pour le RhTaSn, elle est principalement due aux orbitales 3s de Si, 4s de Ge et 5s de Sn et aux contributions des états d-t2g de Rh et d-eg de Ta. La deuxième région est située entre -5 et 0 eV pour les trois matériaux RhTaZ. Elle est essentiellement constituée des états Rh (d-eg, d-t2g), Ta (d-eg, d-t2g), ainsi que de la contribution des états 3p de Si, 4p de Ge et 5p de Sn. La dernière région est située au-dessus du niveau de Fermi, dans la bande de conduction, cette région est principalement constituée des états (d-eg, d-t2g) de Ta, (d-eg, d-t2g) de Rh et la contribution des orbitales (3s, 3p) de Si, (4s, 4p) de Ge et (5s, 5p) de Sn. On remarque que les bandes de valence et de conduction forment une bande interdite autour du niveau de Fermi pour les trois composés en raison de l'hybridation entre les états 4d de Rhodium et 5d de Tantale, confirmant la nature semi-conductrice de nos alliages.

III.5. PROPRIÉTÉS THERMODYNAMIQUES ET THERMOÉLECTRIQUES

Le développement de nouveaux matériaux et le changement d'approche dans la conception de divers dispositifs nécessite des connaissances fiables sur le comportement de divers matériaux par rapport aux changements de température et de pression. Les données sur les propriétés thermodynamiques des matériaux peuvent être tirées de normes, d'ouvrages de référence, de documents réglementaires. Mais malheureusement, tous les matériaux ne disposent pas de ces informations. C'est pourquoi le calcul des propriétés thermodynamiques est très important et contribue à la compréhension du comportement des matériaux à une pression et une température différentes de l'état normal, ce qui nous permet de mieux comprendre et de prévoir les stabilités thermique, mécanique et chimique dans différentes conditions de températures et de pression. De plus, la détermination de ces propriétés constitue un premier pas vers l'étude des propriétés thermoélectriques des composés RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$). Nous pouvons notamment déterminer un paramètre de transport très important, est qui est : la conductivité thermique due aux vibrations du réseau (phonons) k_l , qui est un facteur essentiel dans le calcul du facteur de mérite thermoélectrique ZT afin d'évaluer les performances de l'inter-conversion de la chaleur en électricité.

III.5.1. Propriétés thermodynamiques

Nous avons évalué les différents paramètres thermodynamiques tels que le module de compressibilité, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique, la capacité thermique spécifique à volume constant et le paramètre de Grüneisen en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique qui est implémenté dans le code Gibbs2 pour nos matériaux demi-Heusler à haute température et haute pression [24].

Dans le modèle quasi-harmonique de Debye, la fonction de Gibbs déséquilibrée $G^*(V; P; T)$ s'écrit comme suit :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V); T] \quad (\text{III.18})$$

Dans cette expression, $E(V)$ représente l'énergie totale par cellule unitaire, P et V correspondent à la condition de pression hydrostatique constante, $\theta_D(V)$ est la température de Debye, et A_{vib} est l'énergie libre vibratoire de Helmholtz. Conformément au modèle de Debye quasi-harmonique, la densité d'états des phonons A_{vib} est donnée par [41,42]:

$$A_{vib}(\theta_D; T) = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \right] \quad (\text{III.19})$$

Avec n étant le nombre d'atomes par unité de formulaire, K_B étant la constante de Boltzmann, et $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ représentant l'intégrale de Debye.

Dans le cas d'un solide isotrope, la température de Debye θ_D est exprimée par la formule suivante [42]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B} (6\pi^2 V^{1/2} n)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.20})$$

Où M est la masse moléculaire par motif élémentaire, B_S est le module de compressibilité adiabatique qui est approché par la compressibilité statique :

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.21})$$

(σ) et B_S sont évoqués dans les références [42, 43]. Ainsi, la fonction de Gibbs déséquilibrée $G^*(V; P; T)$ en fonction de ($V; P; T$) peut être minimisée par rapport au volume V .

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P; T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III.22})$$

On obtient l'équation thermique après avoir résolu l'équation (III.22), la capacité thermique à volume constant C_V et les coefficients de dilatation thermique α sont donnés par [43–45] :

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.23})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.24})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen qui est défini comme suit :

$$\gamma = \frac{-d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.25})$$

Une étude thermodynamique est effectuée pour prédire le comportement des propriétés des alliages de demi-Heusler RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) en fonction de la température et de la pression. Les propriétés thermodynamiques sont déterminées dans la gamme de température de 0-1000 K, et dans les pressions : 0, 4, 8 et 12 GPa sous l'approximation GGA-PBE.

III.5.1.1. Volume

La figure (III.14) illustre le comportement du volume en fonction de la température à différentes pressions pour nos composés RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$). On observe qu'à pression constante le volume reste presque constant dans la gamme de température 0-100 K, ensuite il augmente quasi-linéairement avec l'augmentation de la température, mais le taux d'augmentation est très modéré. On peut également observer qu'à température constante, le volume diminue presque linéairement avec l'augmentation de la pression pour les différentes températures considérées, ce qui implique une décroissance significative du taux de croissance du paramètre de réseau cristallin avec l'augmentation de la pression.

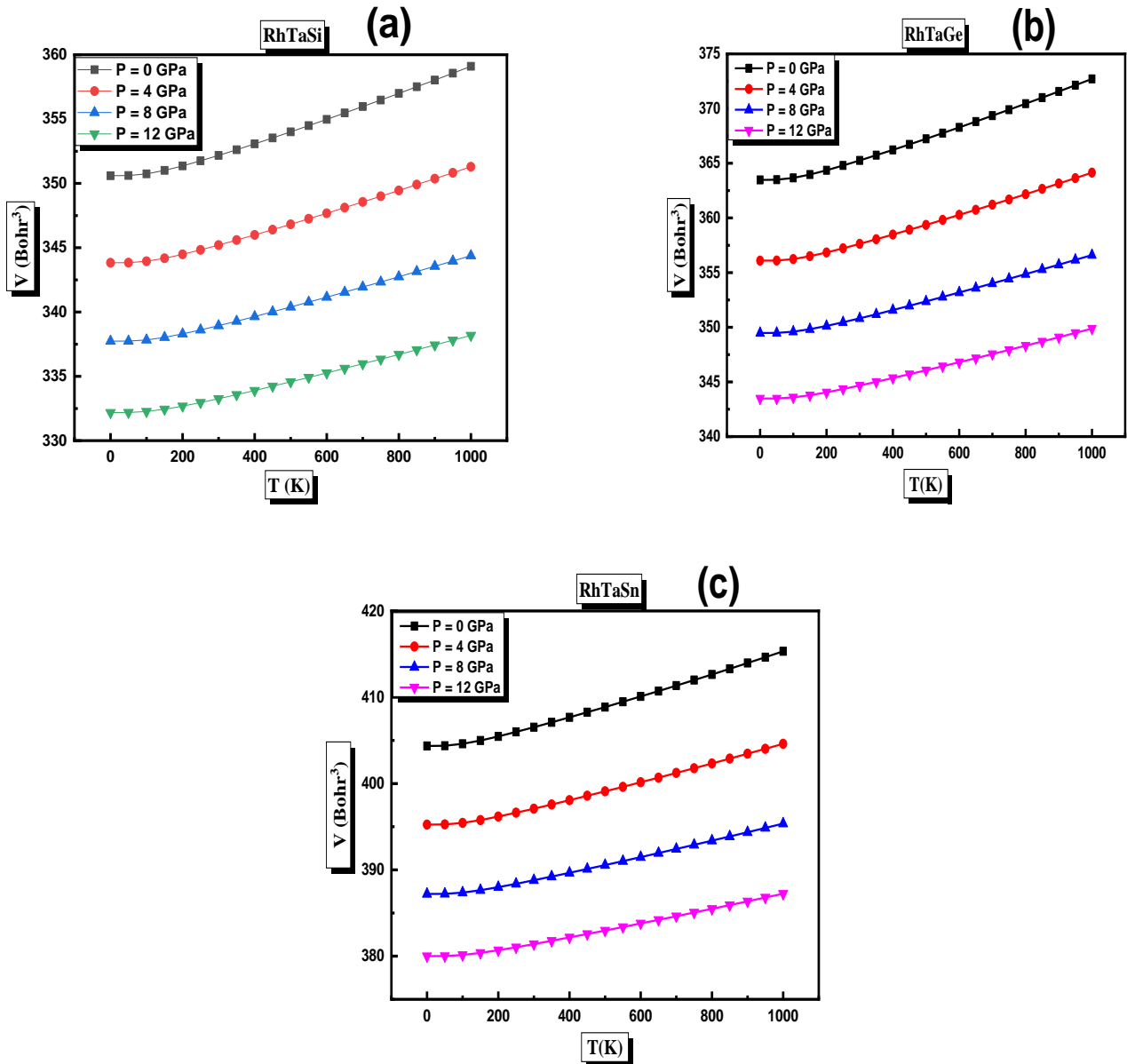


Figure III. 14 : Variation de volume (V) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) $RhTaSi$; (b) $RhTaGe$ et (c) $RhTaSn$.

III.5.1.2. Module de compressibilité

Les résultats de la variation du module compressibilité (B) en fonction de la température sont presque similaires pour les alliages étudiés d'après la figure (III.15). On peut voir que B diminue de façon linéaire avec l'augmentation de la température pour toutes les pressions considérées. L'augmentation de la température cause une augmentation de volume, ce qui explique la diminution des modules de compressibilité observée. De même, on peut voir que les valeurs de B à une température donnée augmentent proportionnellement avec la pression.

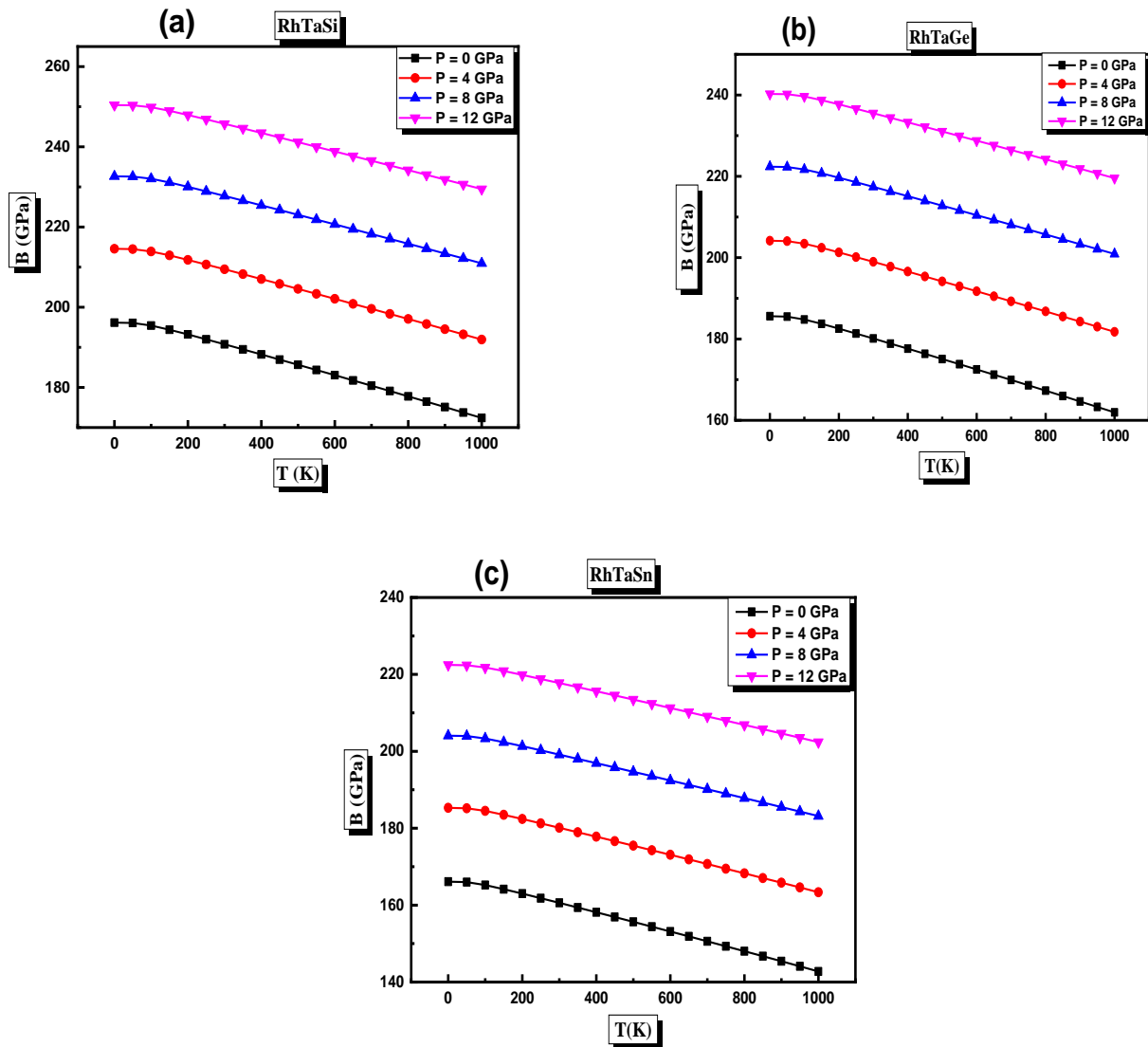


Figure III. 15 Variation du module de compressibilité (B) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

Les valeurs de B à 0 K et 0 GPa sont en bon accord avec celles trouvées lors de l'optimisation selon l'EOS de Birch-Murnaghan, ainsi qu'avec celles trouvées en étudiant les propriétés élastiques.

III.5.1.3. Capacité thermique à volume constant

On a déterminé l'évolution de la capacité thermique à volume constant (C_v) en fonction de la température et de la pression pour les alliages demi-Heusler RhTaZ (Z=Si, Ge, et Sn), les résultats sont représentés dans la figure (III.16). la chaleur spécifique à volume constant C_v d'un matériau est définie comme la quantité de chaleur (énergie) qui peut être absorbée sans changement de volume. Elle peut fournir des informations sur les propriétés vibrationnelles d'un matériau, une condition préalable importante pour de nombreuses applications.

On remarque que C_v garde le même profil en fonction de la variation de la température pour les composés étudiés. Pour des valeurs de température inférieures à 300 K, la chaleur spécifique C_v dépend de la température et de la pression, son évolution est proportionnelle à T^3 , suivant la règle de Debye T^3 [45]. Pour les valeurs de température supérieures à 300 K, la C_v augmente progressivement en se rapprochant de la limite de Dulong-Petit [47]. On peut également observer qu'à une température fixe, la capacité thermique C_v est inversement proportionnelle à la pression. Cela signifie que la température et la pression ont des effets opposés.

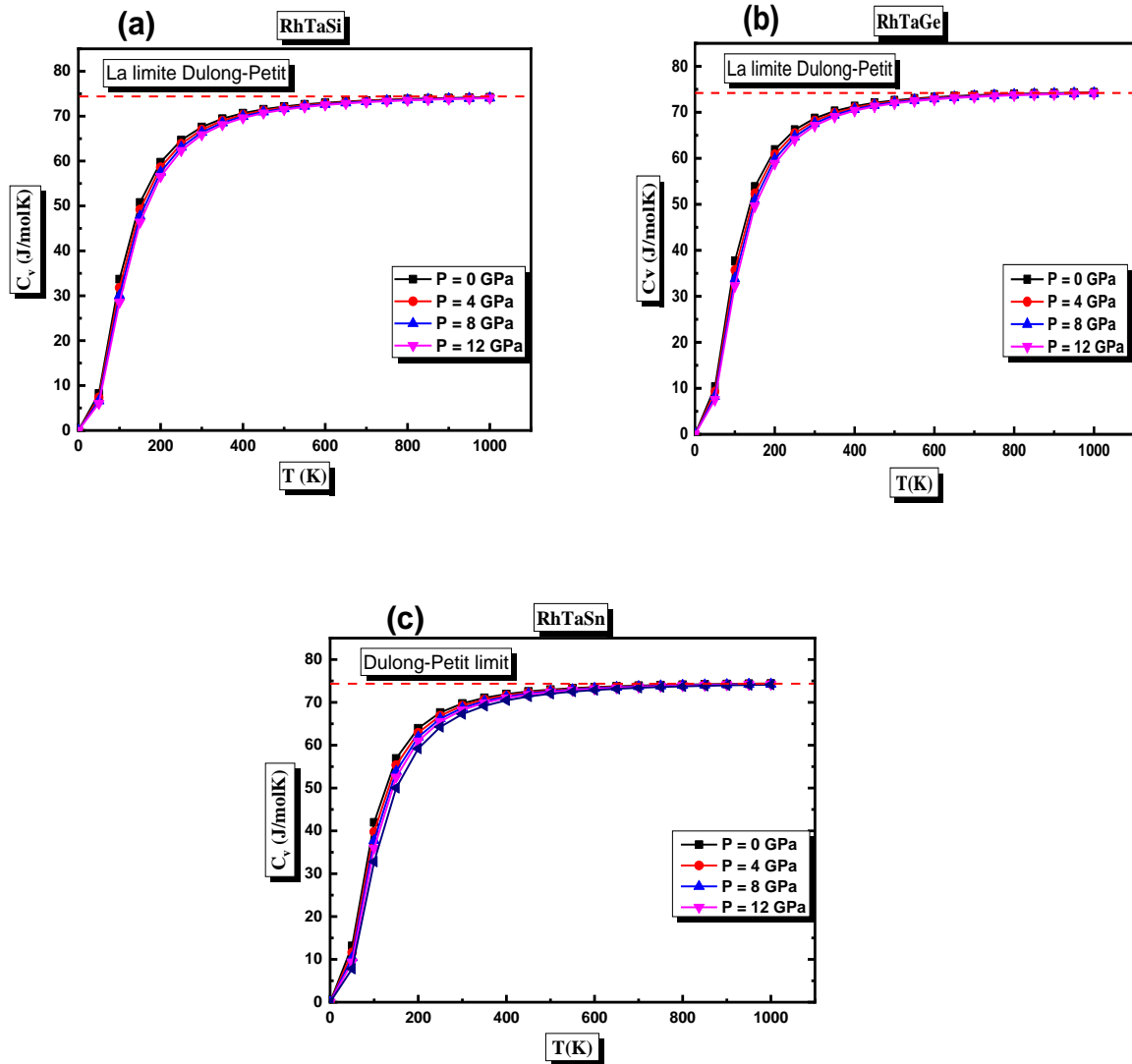


Figure III. 16 : Variation de la capacité thermique à volume constant (C_v) en fonction de la température et de la pression température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

III.5.1.4. Température de Debye

D'après la théorie de Debye, la température de Debye (θ_D) est la température la plus élevée du mode de vibration normale d'un cristal, c'est-à-dire, c'est la température la plus élevée qui peut être atteinte par une seule vibration normale.

La température de Debye est donnée par : $\theta_D = hv_m/K_B$, où h est la constante de Planck, K_B est la constante de Boltzmann et v_m est la fréquence de Debye [48]. L'évolution de la température de Debye en fonction de la température pour nos trois composés est représentée dans la figure (III.17).

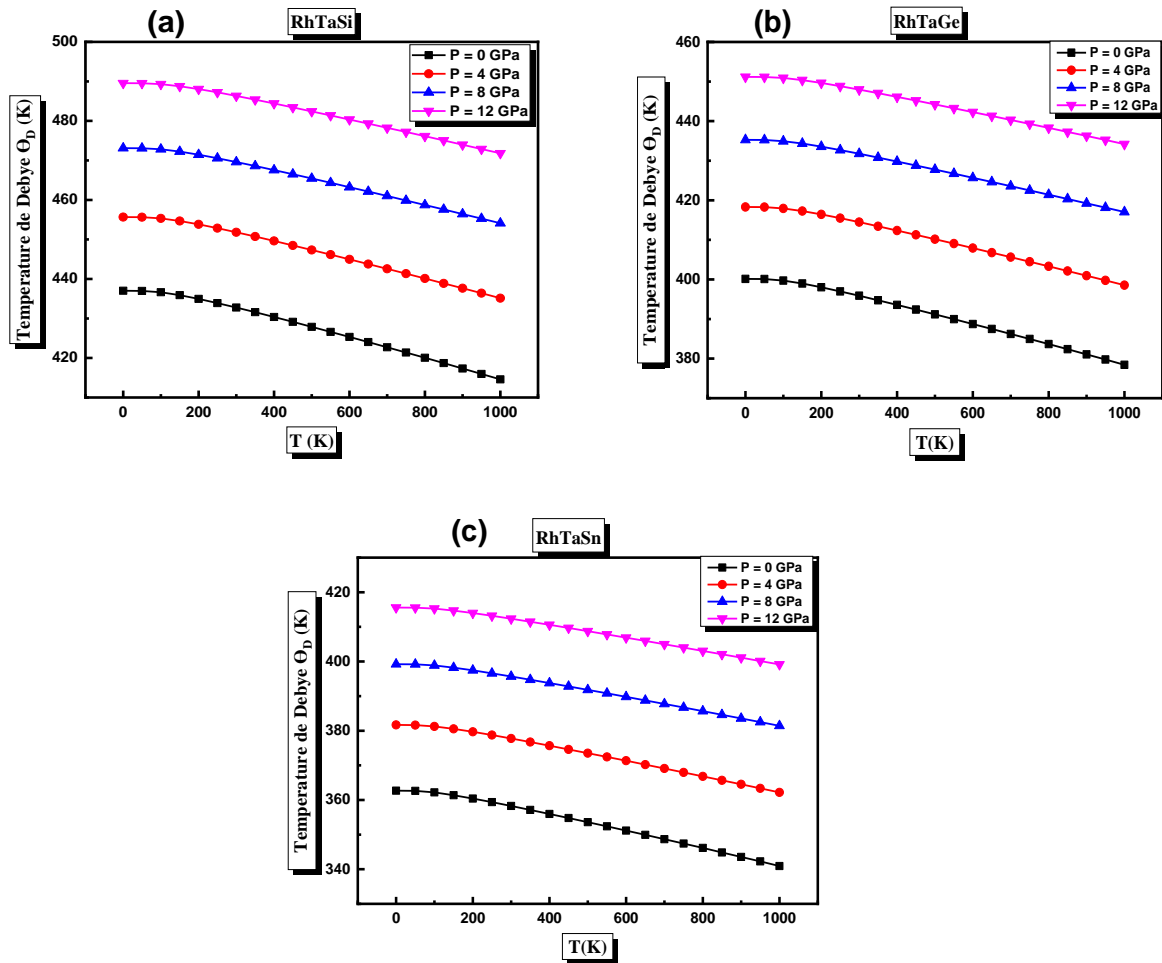


Figure III. 17 : Variation de la température de Debye (θ_D) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

Le comportement de la température de Debye θ_D en fonction de la température à différentes pressions pour les trois composés est presque similaire où l'on peut voir que θ_D diminue presque linéairement avec l'augmentation de la température. De plus, on remarque que θ_D , à température constante augmente proportionnellement aux pressions considérées, ce qui signifie que le comportement de θ_D à la température et à la pression est très similaire à celle du module de compressibilité B . Ce résultat signifie qu'un matériau dur présente une température de Debye élevée.

La différence entre les températures de Debye calculées à partir des propriétés thermodynamiques à l'aide du programme Gibbs2 et celles calculées à partir des constants élastiques est due au fait que le code WIEN2k ne tient pas compte les vibrations des phonons à 0 K et 0 GPa, contrairement au programme Gibbs2. Cela signifie que les vibrations des phonons à 0 K et 0 GPa sont très importantes et doivent être prises en compte.

III.5.1.5. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique (α) décrit la façon dont les dimensions d'un matériau changent en fonction de la température. La courbe d'évolution du coefficient de dilatation thermique α en fonction de la température et à différentes pressions est décrite par la figure (III.18) pour une plage de températures allant de 0-1000 K et pour les valeurs de pression suivantes : 0, 4, 8 et 12 GPa pour les alliages demi-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn). Initialement, on remarque que l'évolution de α augmente rapidement avec l'augmentation de la température pour des températures inférieures à 300 K. Cependant, à des températures supérieures à 300 K, α augmente modérément. À température constante, le coefficient de dilatation thermique α diminue linéairement avec l'augmentation de la pression.

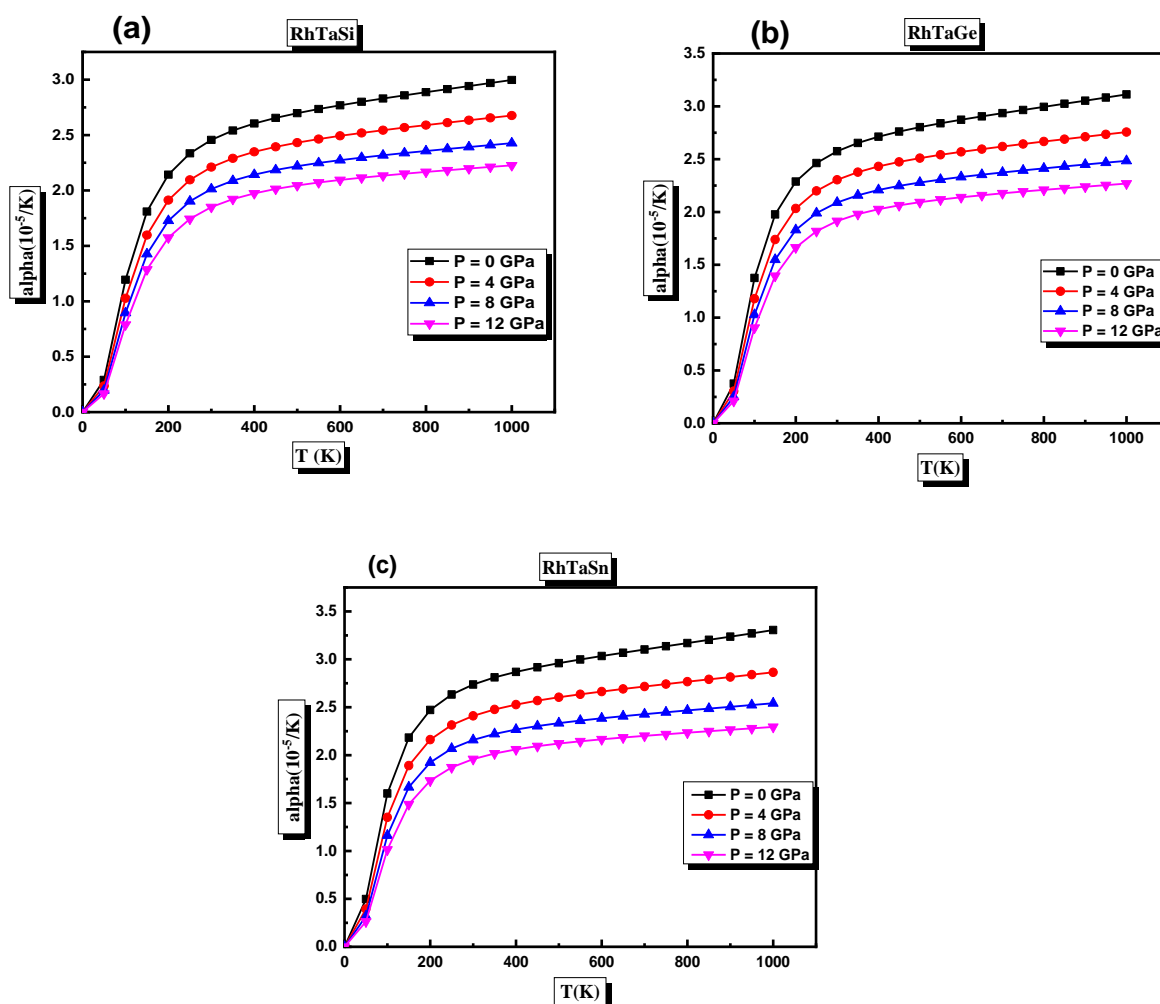
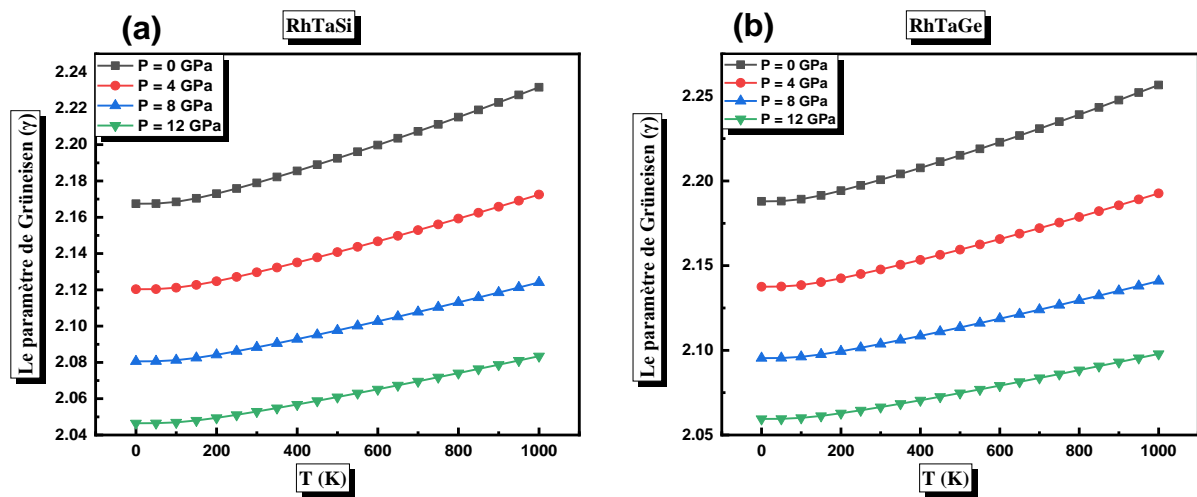


Figure III. 18 : Variation de coefficient de dilatation (α) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) RhTaSi ; (b) RhTaGe et (c) RhTaSn.

III.5.1.6. Paramètre Grüneisen

Le paramètre de Grüneisen (γ) est un coefficient qui mesure la sensibilité du changement de volume d'un matériau à un changement de pression à température constante. La figure (III.19) illustre les effets des variations de température sur γ à différentes pressions. On constate que le paramètre Grüneisen γ augmente avec l'augmentation de la température à pression constante et, à température constante, il décroît quand la pression augmente. L'effet de changements de pression sur γ est nettement plus important que celui des changements de température. Le paramètre Grüneisen γ augmentant énormément lorsque la pression diminue et seulement marginalement lorsque la température augmente.



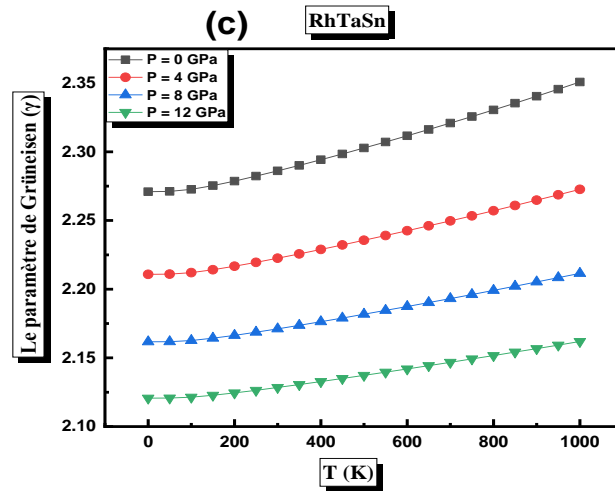


Figure III. 19 : Variation de coefficient de dilatation paramètre Grüneisen (γ) en fonction de la température à différentes pressions pour (a) $RhTaSi$; (b) $RhTaGe$ et (c) $RhTaSn$.

III.5.2. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques permettent de convertir les flux de chaleur en énergie électrique ou vice versa. L'objectif étant de contribuer au développement de la production d'électricité à partir de la chaleur résiduelle (énergie perdue) sans émission de gaz à effet de serre, ainsi qu'au développement de systèmes de réfrigération sans fluide cryogénique [49], il est nécessaire pour cela de faire des études pour trouver des matériaux thermoélectriques adéquats. Le principal défi pour les spécialistes des matériaux est d'améliorer les performances des matériaux thermoélectriques, qui sont représentées par le facteur de mérite sans dimension $ZT = (S^2(\sigma/\tau)T/k)$ en fonction du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique (σ/τ), de la température (T) et de la conductivité thermique totale ($k = k_e + k_l$).

Pour étudier ces propriétés de transport de nos alliages demi-Heusler $RhTaZ$, nous avons utilisé le code BoltzTraP implémenté dans le code WIEN2k, sous un temps de relaxation $\sim 0,8 \times 10^{-14}$ s [50–52] dans la plage de température de 50 à 1000 K en utilisant un maillage plus dense de 50,000 K-points.

III.5.2.1. Conductivité électrique

La conductivité électrique est un indicateur de la mobilité des électrons (ou ions) présents dans un champ électrique externe imposé, cette mobilité est fortement intrinsèque au matériau étudié et dépend de la nature des atomes constitutifs de ce matériau. L'évolution de la conductivité électrique par temps de relaxation τ en fonction de la température pour nos matériaux est présentée sur la figure (III.20).

À basse température, de 50 K à 150 K, la conductivité électrique est pratiquement constante, mais à partir de 200 K, elle augmente exponentiellement avec la température. Cette augmentation de la conductivité est attribuée au comportement semi-conducteur de ces alliages.

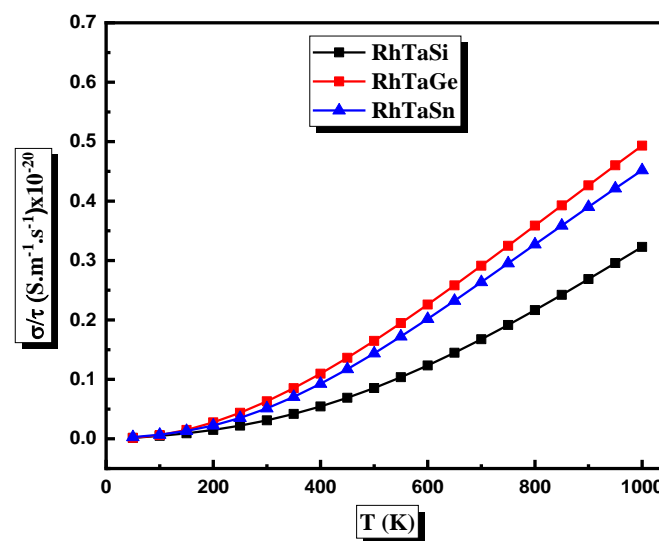


Figure III. 20 : Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

Cette augmentation continue jusqu'à atteindre des valeurs maximales à (1000) K qui sont de 0.33×10^{20} , 0.45×10^{20} et 0.49×10^{20} $S(ms)^{-1}$ pour RhTaSi, RhTaSn, et RhTaGe respectivement. Les valeurs élevées de conductivité électrique indiquent que ces composés sont des excellents conducteurs à haute température et présentent donc une résistivité très faible, ce qui signifie un transport de charges électriques avec de très faibles pertes par effet Joule. Les valeurs de conductivité électrique à température ambiante sont de 0.03×10^{20} , 0.06×10^{20} et 0.05×10^{20} $S(ms)^{-1}$ pour alliages RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn respectivement.

III.5.2.2. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck est décrit comme le rapport entre la force électromotrice V_{emf} et la différence de température ΔT et il est donné par la formule suivante $S = V_{emf}/\Delta T$. L'évolution du coefficient Seebeck en fonction de la température est illustrée dans la figure (III.23).

Pour le matériau RhTaSi, le coefficient Seebeck diminue linéairement à des températures allant de 50 K à 100 K, ensuite il augmente rapidement jusqu'à atteindre son maximum : $285 \mu\text{VK}^{-1}$ à (500 K) avant de commencer à diminuer rapidement. Alors que pour les deux autres composés RhTaGe et RhTaSn, on observe une rapide augmentation du coefficient Seebeck avec la température, où il atteint des valeurs maximales : $294 \mu\text{VK}^{-1}$ (150 K) et $289 \mu\text{VK}^{-1}$ (300 K) pour RhTaGe et RhTaSn, respectivement.

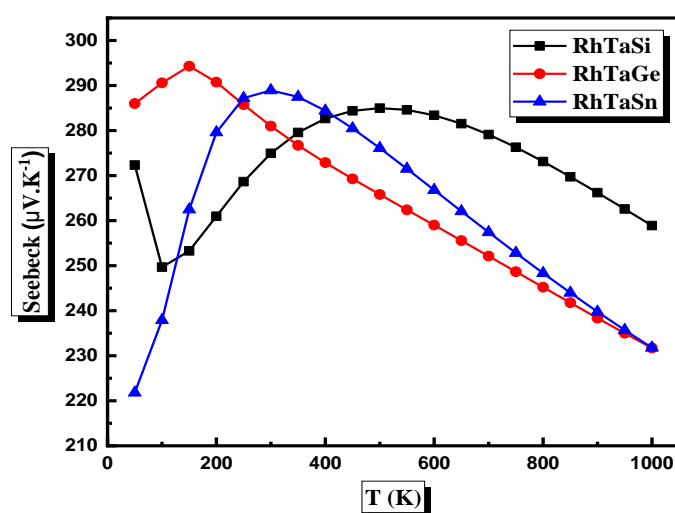


Figure III. 21 : Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

Les valeurs positives du coefficient Seebeck signifient que les trous sont les porteurs de charge dominants. Par conséquent, nos composés demi-Heusler RhTaZ (Z= Si, Ge, et Sn) sont des matériaux semi-conducteurs de type P. Les valeurs de coefficient Seebeck trouvées pour nos alliages RhTaZ sont supérieures à celles trouvées pour d'autres semi-conducteurs demi-Heusler tels que YPbSb ($210 \mu\text{VK}^{-1}$), LuPbSb ($190 \mu\text{VK}^{-1}$) et ZrIrBi ($255 \mu\text{VK}^{-1}$), [53,54] et inférieures à celles de ZrRhBi ($310 \mu\text{VK}^{-1}$) et TiIrAs ($406 \mu\text{VK}^{-1}$). [55, 56]. Les valeurs du coefficient Seebeck de RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn sont de 275 , 243 et $238 \mu\text{VK}^{-1}$ respectivement à température ambiante.

III.5.2.3. Conductivité thermique totale

La conductivité thermique (k) d'un matériau correspond à son aptitude à transférer de l'énergie sous forme de chaleur. Elle est donnée par la formule suivante : $k = k_e + k_l$, où k_e et k_l sont, respectivement la conductivité thermique électronique et la conductivité thermique due aux vibrations du réseau.

La conductivité thermique du réseau (k_l) est l'un des paramètres thermoélectriques les plus importants pour déterminer le rendement de conversion énergétique des matériaux thermoélectriques. Or, le code BoltzTraP implémenté dans le logiciel WIEN2k ne la prend pas en considération et ne retient que la conductivité thermique électronique (k_e) dans le calcul du facteur de mérite thermoélectrique ZT . Dans cette partie, nous allons calculer la conductivité thermique de réseau de nos composés demi-Heusler RhTaZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{et Sn}$) en utilisant les paramètres thermodynamiques calculés précédemment, à travers le modèle de Slack, donné par l'équation suivante [57] :

$$k_l = A \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (\text{III.26})$$

Où \bar{M} , θ_D , δ , n et γ sont la masse atomique moyenne, la température de Debye, le volume par atome, le nombre d'atomes dans la cellule unitaire et le paramètre de Grüneisen, respectivement. Le paramètre A est déterminé en utilisant l'équation donnée par Julian [48] :

$$A = \frac{2.43 \times 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (\text{III.27})$$

On remarque sur la figure (III.22) que la conductivité thermique du réseau k_l calculée pour nos composés chute fortement en fonction de la température à cause de l'augmentation des vibrations des phonons. On constate également que k_l augmente dans l'ordre : RhTaSn < RhTaGe < RhTaSi. Ceci est inversement proportionnel à la masse du troisième élément de nos composés (Sn > Ge > Si).

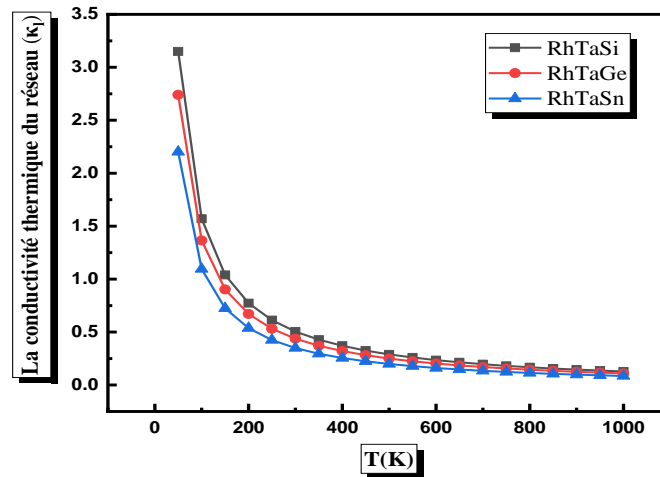
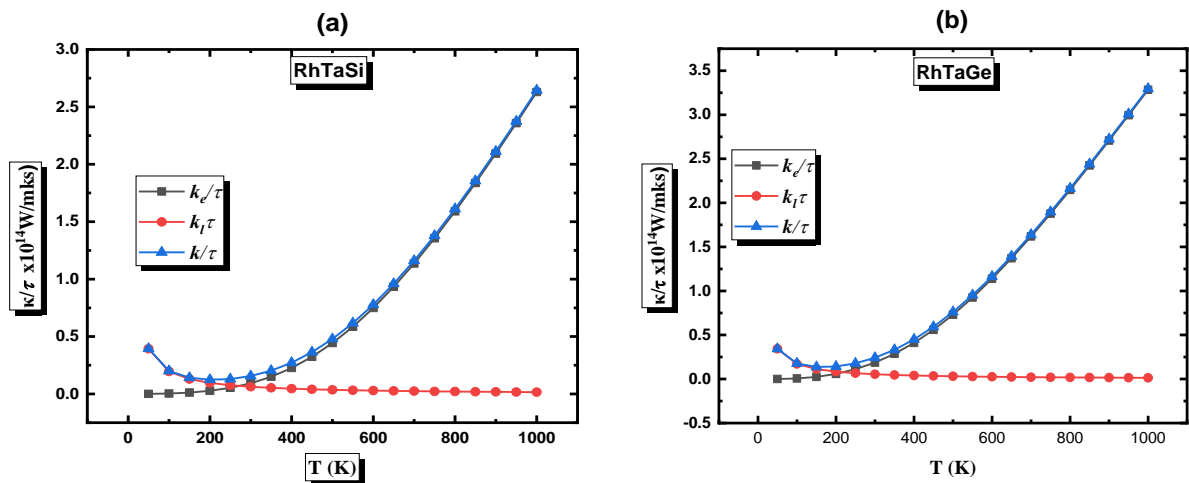


Figure III. 22 : Evolution de la conductivité thermique du réseau (κ_l) en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

Nos composés présentent de faibles valeurs de k_l à température ambiante avec pour valeurs : 0.50 , 0.44 et 0.35 W(mK)^{-1} pour RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn respectivement, ce qui signifie qu'ils constituent potentiellement de bons matériaux thermoélectriques.

Comme on a mentionné dans la partie de la stabilité dynamique, les composés RhTaGe et RhTaSn ont une conductivité thermique du réseau (k_l) inférieure à celle du composé RhTaSi, car ils présentent un chevauchement des branches acoustiques et optiques qui permet une diffusion précieuse des phonons. Ceci est visible à basse température, tandis qu'à haute température, la conductivité thermique du réseau (k_l) de tous les composés se réduit linéairement à des valeurs négligeables et qui seront donc sans effet sur la conductivité thermique totale.

La variation de la conductivité thermique totale k est illustrée sur la figure (III.23).



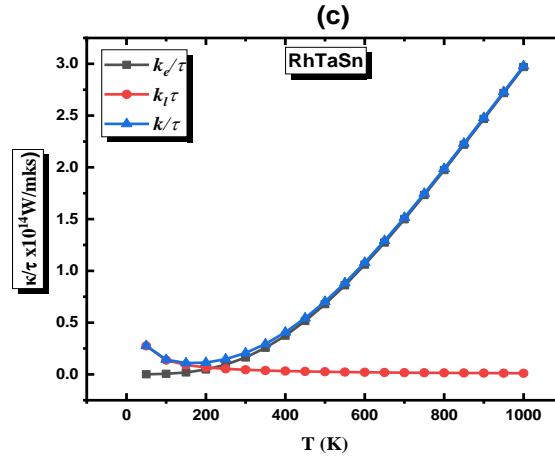


Figure III. 23 Variation de la conductivité thermique totale (k) en fonction de la température pour les alliages demi-Heusler RhTaZ ($Z=Si$; Ge ; et Sn).

On constate que la partie électronique de la conductivité thermique k_e augmente avec la température, tandis que la conductivité thermique due aux vibrations du réseau k_l diminue avec l'augmentation de la température. La conductivité thermique électronique k_e à basse température (50-200 K) reste presque constante avec de faibles valeurs. Ensuite, elle augmente de façon exponentielle à partir de $T=250$ K, (une augmentation rapide), elle atteint des valeurs maximales de : 37×10^{14} , 39×10^{14} et 44×10^{14} $W(Kms)^{-1}$ pour RhTaSi, RhTaSn et RhTaGe, respectivement. En ce qui concerne la conductivité thermique du réseau k_l , on observe une diminution de 3,15, 2,74 et 2,20 $W(Kms)^{-1}$ à (50 K), à 0,13, 0,11 et 0,09 $W(Kms)^{-1}$ à (1000 K) pour RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn, respectivement. La conductivité thermique totale k décroît pour les trois composés entre 50 et 200 K en raison de l'augmentation brusque des vibrations des phonons. Ensuite elle augmente fortement avec la température, ce qui indique que la conductivité thermique électronique k_e est plus importante que la conductivité thermique du réseau k_l dans cette gamme de température 250-1000 K.

III.5.2.4. Facteur de mérite ZT

Le facteur de mérite ZT est un facteur essentiel qui est utilisé pour évaluer la performance thermoélectrique d'un matériau. Il est donné comme suit : $ZT = (S^2(\sigma/\tau)T/k)$. Pour obtenir des performances élevées des dispositifs thermoélectriques, une valeur ZT proche ou supérieure à l'unité est souhaitable. Nous avons calculé le facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les alliages demi-Heusler RhTaSi, RhTaGe et RhTaSn. Les résultats sont représentés dans la figure (III.24).

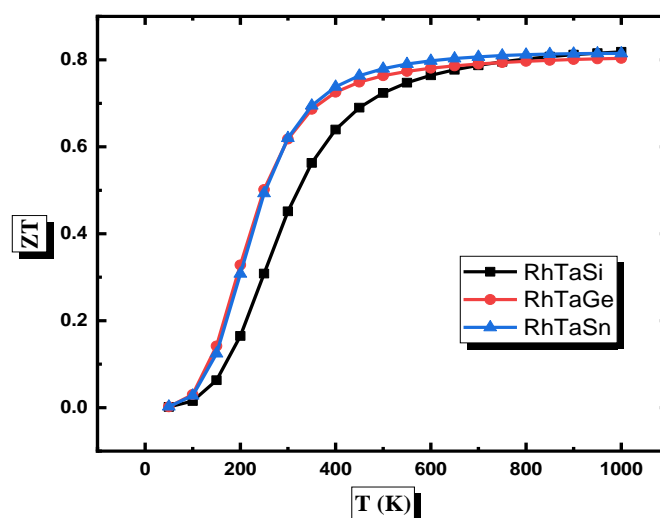


Figure III. 24 : Variation de facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

On constate qu'il n'y a pas de différence significative dans les performances de nos matériaux demi-Heusler $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge$ et Sn) en fonction de la température. On remarque qu'initialement les valeurs ZT augmentent exponentiellement avec la température (50-450 K) où les valeurs de ZT passent de presque zéro à 0.70, 0.75, et 0.76 pour $RhTaSi$, $RhTaGe$, et $RhTaSn$, respectivement. Ensuite, le taux d'augmentation baisse progressivement et tend à se stabiliser autour de 750-1000 K atteignant ainsi les valeurs les plus élevées de ZT pour nos composés (1000 K) : 0.82, 0.80 et 0.81 pour $RhTaSi$, $RhTaGe$, et $RhTaSn$, respectivement. Autour de la température ambiante, nous pouvons voir que les deux matériaux $RhTaSn$ et $RhTaGe$ présentent de meilleures valeurs de facteur de mérite ZT , soit environ : 0.62 par rapport à $RhTaSi$ qui a un ZT de 0.45, par conséquent les composés $RhTaSn$ et $RhTaGe$ sont mieux adaptés aux applications thermoélectriques dans cette région de température que le composé $RhTaSi$. À haute température (900-1000 K), les trois matériaux présentent un bon rendement thermoélectrique avec des valeurs de ZT proche 0.82, ce qui indique que nos composés sont des candidats prometteurs pour la fabrication des dispositifs thermoélectriques à haute température ($T > 400$ K). Ils peuvent être utilisés dans de nombreux domaines, notamment en tant que générateurs thermoélectriques, par le biais de la récupération de résiduelle la chaleur dans le secteur des transports, qui comprend les véhicules, les avions et les vaisseaux spatiaux, pour la transformation de la chaleur résiduelle des moteurs en électricité bénéfique afin de recharger les batteries ou d'alimenter les tableaux de bord. Ils peuvent également être utilisés dans la production d'électricité à partir de la chaleur non résiduelle, et où les matériaux thermoélectriques sont utilisés pour générer de l'électricité à partir

de la biomasse, de l'énergie géothermique et de l'énergie solaire pour former un système autonome de collecte d'énergie. Bien que les matériaux que nous avons étudiés présentent un rendement thermoélectrique moyen à température ambiante, ils peuvent être utilisés dans le domaine des dispositifs médicaux et portables où les matériaux thermoélectriques sont utilisés dans les systèmes de surveillance et de suivi, les dispositifs portables de sport et de fitness. Ces dispositifs peuvent contrôler la conformité et les conditions physiques, la santé et les problèmes urgents ainsi que l'analyse globale du patient à l'hôpital ou à la maison. La chaleur du corps peut servir de source de chaleur pour alimenter ces dispositifs intelligents. Ces appareils ne sont pas seulement destinés aux patients, mais aussi aux personnes en bonne santé pour un contrôle permanent tout autant pour pendant le sport ou la routine quotidienne pour le suivi des calories et des heures de sommeil.

III.6. CONCLUSION

Dans ce chapitre, les propriétés structurales, élastiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des composés demi-Heusler RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) à 18 électrons de valence ont été étudiées en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par les approximations du gradient généralisé (GGA-PBE), GGA-PBE+U, TB-mBJ et TB-mBJ+U où U représente le paramètre de Hubbard ont été utilisées pour obtenir de résultats adéquats des propriétés électroniques.

Les résultats des propriétés structurales indiquent que les composés RhTaZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) sont stables dans la configuration non magnétique avec la structure de type α . Les valeurs obtenues des énergies de formation et de cohésion suggèrent que ces composés sont stables et peuvent être synthétisés expérimentalement. Pour confirmer la stabilité de ces composés, nous avons calculé leurs constantes élastiques et leurs modules élastiques à partir desquels nous avons pu calculer leurs températures de Debye et leurs températures de fusion. Les résultats montrent que tous les composés étudiés sont de nature ductile comme l'indiquent les rapports de Pugh. Les dispersions des phonons des composés RhTaZ affichent des fréquences positives indiquant ainsi la stabilité dynamique de ces composés.

Les structures de bande observées pour les composés RhTaZ, ainsi que les DOS, indiquent qu'ils ont un comportement semi-conducteur avec des bandes interdites indirectes conformément à la règle de Slater-Pauling. De plus, les caractéristiques thermodynamiques ont été étudiées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye. Nous avons étudié l'évolution du volume, du module de compressibilité, de la chaleur spécifique, de la température de Debye, du coefficient

d'expansion et du paramètre de Grüneisen en fonction de la température dans la plage de 0-1000 K à différentes pressions (0, 4, 8, et 12 GPa). Les propriétés thermoélectriques ont également été étudiés par la variation du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique totale et du facteur de mérite en fonction de la température. Les alliages demi-Heusler RhTaZ sont des semi-conducteurs de type P puisque leurs coefficients de Seebeck sont positifs sur toute la gamme de températures étudié. Les trois alliages présentent des valeurs ZT élevées, proches de l'unité, pour des températures moyennes et élevées. Les propriétés thermoélectriques de ces composés peuvent être améliorées par un dopage approprié et permettre ainsi d'atteindre des valeurs ZT plus élevées.

Enfin, nous sommes convaincus que les stabilités mécanique et thermodynamique de ces composés, ainsi que leurs caractéristiques thermoélectriques, les rend très adaptés aux applications de thermoélectricité à haut températures.

Références bibliographiques

- [1] 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.*, vol. 6, pp. 474–479, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.egyr.2019.11.105.
- [2] T. Y. Kim, A. A. Negash, and G. Cho, “Waste heat recovery of a diesel engine using a thermoelectric generator equipped with customized thermoelectric modules,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 124, pp. 280–286, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.07.013.
- [3] D.Luo, Z. Sun, and R. Wang, “Performance investigation of a thermoelectric generator system applied in automobile exhaust waste heat recovery,” *Energy*, 238, p. 121816, 2022. doi: 10.1016/j.energy.2021.121816.
- [4] K. Elphick et al., “Heusler alloys for spintronic devices: review on recent development and future perspectives,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 22, no. 1, pp. 235–271, Dec. 2021, doi: 10.1080/14686996.2020.1812364.
- [5] J.-W.G. Bos, “Recent developments in half-Heusler Thermoelectric Materials,” *Thermoelectric Energy Conversion*, pp. 125–142, 2021. doi: 10.1016/b978-0-12-818535-3.00014-1.
- [6] R. Djelti, A. Besbes, and B. Bestani, “TB-mBJ calculations of optical and thermoelectric properties of half-Heusler FeCrAs alloy,” *Opt. Quantum Electron.*, vol. 52, no. 9, p. 414, Sep. 2020, doi: 10.1007/s11082-020-02527-x..
- [7] K. Xia, et al. “Half-Heusler Thermoelectric Materials,” *Applied Physics Letters*, 118(14), p. 140503, 2021 doi: 10.1063/5.0043552.
- [8] F. Bendahma, M. Mana, S. Terkhi, S. Cherid, B. Bestani, and S. Bentata, “Investigation of high figure of merit in semiconductor XHfGe (X = Ni and Pd) half-Heusler alloys: Ab-initio study,” *Comput. Condens. Matter*, vol. 21, p. e00407, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cocom.2019.e00407.
- [9] H. Xiao et al., “Superconductivity in the half-Heusler compound TbPdBi,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, no. 22, p. 224511, Jun. 2018, doi: 10.1103/PhysRevB.97.224511.
- [10] A.K. Singh, S.D. Ramarao, and S.C. Peter, “Rare-earth based half-heusler topological Quantum Materials: A perspective,” *APL Materials*, 8(6), p. 060903, 2020. doi: 10.1063/5.0006118.
- [11] R.J. Quinn, and J.-W.G. Bos, (2021) “Advances in half-Heusler Alloys for thermoelectric power generation,” *Materials Advances*, 2(19), pp. 6246–6266, 2021, doi: 10.1039/d1ma00707f.
- [12] T. M. Tritt, “Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 433–448, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100453.

- [13] C. A. Hogarth, “Applications of Thermo-Electricity,” *Phys. Bull.*, vol. 11, no. 5, pp. 148–148, May 1960, doi: 10.1088/0031-9112/11/5/010.
- [14] H. Hohl et al., “A New Class of Materials with Promising Thermoelectric Properties: MNiSn (M = Ti, Zr, Hf),” *MRS Online Proc. Libr. OPL*, vol. 478, p. 109, ed 1997, doi: 10.1557/PROC-478-109.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964, doi: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [16] P. Blaha et al., *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn. Universitat, 2019.
- [17] J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 172, no. 1, pp. 1–6, Jun. 1991, doi: 10.1016/0921-4526(91)90409-8.
- [18] F. Tran and P. Blaha, “Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: 10.1103/PhysRevLett.102.226401.
- [19] K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, “Band theory of insulating transition-metal monoxides: Band-structure calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 8, pp. 4734–4747, Oct. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.30.4734.
- [20] M. El Amine Monir, H. Ullah, H. Baltach, and Y. Mouchaal, “Half-metallic Ferromagnetism in Novel Rh₂-based Full-Heusler Alloys Rh₂FeZ (Z = Ga and In),” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 31, no. 7, pp. 2233–2239, Jul. 2018, doi: 10.1007/s10948-017-4499-1.
- [21] W. Wong-Ng et al., “Structural and optical properties of Ba₃(Nb_{6-x}Tax)Si₄O₂₆ (x = 0.6, 1.8, 3.0, 4.2, 5.4),” *Powder Diffr.*, vol. 34, no. 4, pp. 331–338, Dec. 2019, doi: 10.1017/S0885715619000745.
- [22] G. City-Tehran-Iran, “A Package for calculating elastic tensors of cubic,” p. 21, 2012.
- [23] P. Giannozzi, et al. (2009) “Quantum Espresso: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(39), p. 395502, doi:10.1088/0953-8984/21/39/395502.
- [24] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.cpc.2011.05.009.
- [25] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities,” *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, Jul. 2006, doi: 10.1016/j.cpc.2006.03.007.

- [26] T. Graf, S. S. P. Parkin, and C. Felser, “Heusler Compounds—A Material Class With Exceptional Properties,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 47, no. 2, pp. 367–373, Feb. 2011, doi: 10.1109/TMAG.2010.2096229.
- [27] J. E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B. Meredig, and C. Wolverton, “Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: The open quantum materials database (OQMD),” *J. Met.*, vol. 65, no. 11, pp. 1501–1509, Nov. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0755-4.
- [28] S. Kirklin *et al.*, “The Open Quantum Materials Database (OQMD): Assessing the accuracy of DFT formation energies,” *Npj Comput. Mater.*, vol. 1, no. 15010, Dec. 2015, doi: 10.1038/npjcompumats.2015.10.
- [29] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: New York: Clarendon Press, 1998.
- [30] S.-C. Wu, G. H. Fecher, S. Shahab Naghavi, and C. Felser, “Elastic properties and stability of Heusler compounds: Cubic Co₂YZ compounds with L21 structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 125, no. 8, p. 082523, Feb. 2019, doi: 10.1063/1.5054398.
- [31] M. Born, “Thermodynamics of Crystals and Melting,” *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 8, pp. 591–603, Aug. 1939, doi: 10.1063/1.1750497.
- [32] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford, New York: Oxford University Press, 1985.
- [33] I. N. Frantsevich, F. F. Voronov and S. A. Bakuta, *Handbook on Elastic Constants and Moduli of Elasticity for Metals and Nonmetals* (Naukova Dumka, Kiev, 1982).
- [34] H. Ledbetter and A. Migliori, “Elastic-constant systematics in f.c.c. metals, including lanthanides–actinides,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 245, no. 1, pp. 44–49, 2008, doi: 10.1002/pssb.200743075.
- [35] M. E. Fine, L. D. Brown, and H. L. Marcus, “Elastic constants versus melting temperature in metals,” *Scr. Metall.*, vol. 18, no. 9, pp. 951–956, Sep. 1984, doi: 10.1016/0036-9748(84)90267-9.
- [36] P. K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, and A. S. Verma, “Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 615, p. 412536, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.physb.2020.412536.
- [37] V. K. Gudelli *et al.*, “Electronic structure, transport, and phonons of SrAgChF (Ch =S, Se, Te): Bulk superlattice thermoelectrics,” *Phys. Rev. B*, vol. 92, no. 4, p. 045206, Jul. 2015, doi: 10.1103/PhysRevB.92.045206.
- [38] J.M. Martínez-Duart, R.J. Martín-Palma, and F. Agulló-Rueda, (2006) “Survey of solid state physics,” *Nanotechnology for Microelectronics and Optoelectronics*, pp. 21–53. Available at: <https://doi.org/10.1016/b978-008044553-3/50005-9>.

- [39] B. Cantor, “The Fermi level,” *The Equations of Materials*, pp. 267–300, 2020. doi: 10.1093/oso/9780198851875.003.0013.
- [40] I. Galanakis, P. Mavropoulos, and P. H. Dederichs, “Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 5, pp. 765–775, Feb. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/5/S01.
- [41] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio, and R. Franco, “Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 368, pp. 245–255, Sep. 1996, doi: 10.1016/S0166-1280(96)90571-0.
- [42] M. Flórez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, and A. M. Pendás, “First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 14, p. 144112, Oct. 2002, doi: 10.1103/PhysRevB.66.144112.
- [43] F. Peng, H. Fu, and X. Yang, “Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 17, pp. 2851–2855, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.physb.2008.02.022.
- [44] F. Peng, H.-Z. Fu, and X.-D. Yang, “Transition phase and thermodynamic properties of PtC from first-principles calculations,” *Solid State Commun.*, vol. 145, no. 3, pp. 91–94, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2007.10.030.
- [45] F. Peng, H.-Z. Fu, and X.-L. Cheng, “First-principles calculations of thermodynamic properties of TiB₂ at high pressure,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 400, no. 1, pp. 83–87, Nov. 2007, doi: 10.1016/j.physb.2007.06.020.
- [46] Y. Wen, D. Wu, R. Cao, L. Liu, and L. Song, “The Third-Order Elastic Moduli and Debye Temperature of SrFe₂As₂ and BaFe₂As₂: a First-Principles Study,” *J. Supercond. Nov. Magn.*, vol. 30, no. 7, pp. 1749–1756, Jul. 2017, doi: 10.1007/s10948-017-4006-8.
- [47] A. T. Petit and P. L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.
- [48] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Courier Corporation, 1986.
- [49] C. L. Julian, “Theory of Heat Conduction in Rare-Gas Crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 137, no. 1A, pp. A128–A137, Jan. 1965, doi: 10.1103/PhysRev.137.A128.
- [50] G. S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis, “Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials,” *MRS Bull.*, vol. 31, no. 3, pp. 199–205, Mar. 2006, doi: 10.1557/mrs2006.45.
- [51] T. Fang, S. Zheng, H. Chen, H. Cheng, L. Wang, and P. Zhang, “Electronic structure and thermoelectric properties of p-type half-Heusler compound NbFeSb: a first-principles study,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 13, pp. 10507–10512, Jan. 2016, doi: 10.1039/C5RA23091H.
- [52] M. Matougui *et al.*, “Rattling Heusler semiconductors’ thermoelectric properties: First-principles prediction,” *Chin. J. Phys.*, vol. 57, pp. 195–210, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.cjph.2018.11.015.

-
- [53] Z. A. A. R. Almaghbash *et al.*, “Thermoelectric and Piezoelectric Properties in Half-Heusler Compounds TaXSn (X = Co, Rh and Ir) Based on Ab Initio Calculations,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 42, no. 1, p. 5, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10765-020-02755-z.
- [54] M. J. Winiarski and K. Bilińska, “High thermoelectric power factors of p-type half-Heusler alloys YNiSb, LuNiSb, YPdSb, and LuPdSb,” *Intermetallics*, vol. 108, pp. 55–60, May 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2019.02.009.
- [55] Vikram, J. Kangsabanik, Enamullah, and A. Alam, “Bismuth based half-Heusler alloys with giant thermoelectric figures of merit,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 13, pp. 6131–6139, Mar. 2017, doi: 10.1039/C7TA00920H.
- [56] K. Kaur and R. Kumar, “Ti based half Heusler compounds: A new on the screen with robustic thermoelectric performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 727, pp. 1171–1177, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.08.216.
- [57] T. Morelli and G. A. Slack, “High Lattice Thermal Conductivity Solids,” in *High Thermal Conductivity Materials*, S. L. Shindé and J. S. Goela, Eds. New York, NY: Springer, 2006, pp. 37–68. doi: 10.1007/0-387-25100-6_2.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail rapporté dans cette thèse aborde une investigation systématique des nouveaux alliages demi-Heusler à base des métaux de transitions (Rhodium et Tantale) avec la formule générale $RhTaZ$, où Z est un élément de group principale sp (Silicone, Germanium et Étain) $RhTaZ$ ($Z= Si, Ge$ et Sn). L'étude théorique des propriétés structurales, élastiques, dynamiques, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques de trois demi-Heusler cubiques a été réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code WIEN2k.

D'abord, nous avons déterminé les propriétés structurales, élastiques et dynamiques des alliages demi-Heusler $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge, et Sn$). Nous avons commencé par l'identification de leurs états les plus stables, par le biais de l'optimisation de l'énergie en fonction de volume. Les résultats de volume en fonction de l'énergie totale dans les phases ferromagnétiques (FM), antiferromagnétiques (AFM) et non-magnétiques (NM) des alliages ci-dessus dans leurs arrangements atomiques possibles (α, β et γ) ont été ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour l'optimisation de la structure. Nous avons trouvé que les composés sont à leurs états les plus stables dans la structure de type α et dans la phase non magnétique. Les résultats du calcul des énergies de formation et de cohésion suggèrent que ces composés sont structurellement stables et peuvent être synthétisés expérimentalement. Nous avons ensuite étudié les propriétés élastiques de ces composés dans leurs états les plus stables. Les paramètres élastiques calculés indiquent que tous nos composés sont stables, anisotropes et ductiles par nature selon les critères de Pugh. De même nous avons calculé les températures de Debye et de fusion de nos composés en utilisant pour cela les constantes élastiques. De plus, nous avons évalué la stabilité dynamique de ces matériaux en mettant en évidence les courbes de dispersion des phonons qui montrent toutes une fréquence positive des phonons pour tous les composés, ce qui indique la stabilité dynamique de ces composés $RhTaZ$ ($Z = Si, Ge, et Sn$).

Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques des matériaux qui font l'objet de cette thèse, $RhTaZ$ ($Z= Si, Ge, et Sn$). Le terme d'échange-corrélation a été traité par les approches : GGA-PBE et TB-mBJ ainsi qu'avec l'introduction du paramètre de Hubbard U aux approches citées auparavant soit les approximations : GGA-PBE + U et TB-mBJ + U . Les résultats des structures de bande dévoilent que nos composés présentent un caractère semi-

conducteur avec des bandes interdites indirectes, obéissant à la règle de Slater-Pauling. Les TDOS et PDOS confirment le comportement semi-conducteur de ces composés et révèlent que l'hybridation des états Rh 4d et Ta 5d sont la cause de la formation des bandes interdites.

Enfin, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et thermoélectriques des matériaux demi-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge et Sn) en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs2 et la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltTraP. Dans un premier temps, nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques en fonction de la température et de la pression, à savoir le volume, le module de compressibilité, la chaleur spécifique, la température de Debye, le coefficient d'expansion et le paramètre de Grüneisen. Les résultats montrent que ces matériaux sont stables et adaptés aux applications industrielles à des températures et des pressions élevées. Nous avons ensuite étudié les propriétés de transport de ces composés en fonction de la température, telles que la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique totale et le facteur de mérite ZT. Les matériaux étudiés présentent des bonnes valeurs de Seebeck et de conductivité électrique ainsi que de faibles valeurs de conductivité thermique, ce qui les rend très adaptés dans la fabrication des dispositifs thermoélectriques où ils présentent des valeurs de facteur de mérite ZT proches de l'unité à haute température avec des valeurs maximales de : 0.82, 0.80 et 0.81 pour RhTaSi, RhTaGe, et RhTaSn, respectivement.

En perspectives, on envisage de développer cette recherche en :

- Etudiant l'effet de la pression sur les propriétés électriques et thermoélectriques sur ces composés ;
- Étudiant l'effet du dopage sur les propriétés thermoélectriques de ces composés ;
- Etudiant de nouveaux composés Heusler quaternaires à base de Rhodium et de Tantale.

PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES

1. PUBLICATIONS INTERNATIONALES:

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, M. A. Bennani, S. A. Khandy, B. Bouadjemi, M. Benidris and S. Bentata "Theoretical investigation of ternary semiconductors half-Heusler RhTaZ (Z = Si, Ge and Sn) for thermoelectric applications" *Mod. Phys. Lett. B*, vol. 35, no. 23, p. 2150400 (2021)

Y. Bouldiab, S. Terkhi, Z. Aziz, F. Bendahma, M. A. Bennani, R. Bentata and **M. A. Boudjeltia** "DFT study of structural, elastic, electronic, magnetic, thermal and transport properties of new multifunctional NiVSn half-Heusler for spintronic and thermoelectric applications" *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 35, no. 19, p. 2150202 (2021).

Y. Bouldiab, S. Terkhi, M.C. Terkhi, F. Bendahma, Z. Aziz, R. Bentata, O. E. Youb, **M. A. Boudjeltia** and A. Boucif "Strong half-metallic ferromagnetism and thermoelectric response in new half-Heusler RbCrX (X = Sb, As) alloys: first-principles calculations." *Indian. J. Phys* (2021).

2. COMMUNICATIONS NATIONALES ET INTERNATIONALES:

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, Y. Bouldiab, " First-principles study of the structural, electronic and thermoelectric properties of Rh-based Half-Heusler compound ", The first national Seminar on Green Chemistry and Natural Products (GCNP'22), 14-15 March 2022, El-Oued University, Algeria.

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, Y. Bouldiab, " Ab-initio study of the structural, electronic and thermoelectric properties of RhTaGe Half-Heusler alloy ", 1st International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences (ICEANS 2022), 10-13 May 2022, Konya, Turkey.

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, Y. Bouldiab, M. A. Bennani, M. Bendris, " Prediction of structural, electronic, magnetic and elastic properties of new full Heusler alloy Ru₂NbSb ", 2nd International Symposium on Materials Chemistry, 16-20 May 2021, Boumerdes – Algeria.

S. Terkhi, Y. Sefir, Y. Bouldiab, F. Bendahma, R. Bentata, M. A. Bennani, **M. A. Boudjeltia**, Z. Aziz, " First-principles calculations of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of Half-Heusler compounds ", 2nd International Symposium on Materials Chemistry 16-20 May 2021, Boumerdes – Algeria

Y. Bouldiab, S. Terkhi, Z. Aziz, O. E. Youb, **M. A. Boudjeltia**, F. Bendahma, Y. Sefir " Structural, electronic and magnetic investigations of half-Heusler compound: an ab-initio study ", 2nd International Symposium on Materials Chemistry 16-20 May 2021, Boumerdes – Algeria

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, S. Terkhi, Y. Bouldiab, M. A. Bennani, M. Bendris, " Prediction des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques d'un nouvel alliage Heusler Ru₂TaSb", Journée national d'étude de génie des procédés, Mostaganem 03 juin 2021.

S. Terkhi, Y. Sefir, Y. Bouldiab, **M. A. Boudjeltia**, F. Bendahma, M. Hammou, " Etude des propriétés thermoélectriques et thermodynamiques d'un alliage demi-Heusler", Journée national d'étude de génie des procédés, Mostaganem 03 juin 2021.

M. A. Boudjeltia, Z. Aziz, M. A. Bennani, " Ab-initio study of the structural, electronic and thermoelectric properties of RhTaSi Half-Heusler alloy ", Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie), Oran 17-18 Septembre 2021.

S. Terkhi, Y. Sefir, Y. Bouldiab, F. Bendahma, **M. A. Boudjeltia**, R. Bentata, " Strong half-metallic ferromagnetism in new half-Heusler alloy CoZrSn: first-principle calculations", Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie), Oran 17-18 Septembre 2021

S. Terkhi, Y. Sefir, Y. Bouldiab, F. Bendahma, R. Bentata, **M. A. Boudjeltia**, " Etude Ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques d'un nouveau composé demi-Heusler" 1^{ère} Conférence National sur la Physique des Matériaux et leurs Applications (CNPMA), Alger 4-5 Décembre 2021

S. Terkhi, M. A. Bennani, Y. Bouldiab, F. Bendahma, R. Bentata, **M. A. Boudjeltia**, " Search for a thermoelectric half-Heusler material for applications in green energy "1st National Virtual Conference on Chemical Process and Environmental Engineering (NVCCPEE 2021), Biskra 15-16 December 2021

Y. Bouldiab, S. Terkhi, Z. Aziz, **M. A. Boudjeltia**, F. Z. Boudjenane, Y, Sefir " Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et magnétiques d'un matériau demi-Heusler (XYZ) pour des applications spintroniques" 1^{ère} Conférence National sur la Physique des Matériaux et leurs Applications (CNPMA), Alger 4-5 Décembre 2021