REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE ELECTRIQUE

N° D'ORDRE :……...../2026

THESE

Présentée par

BENDEHIBA Sid Ahmed

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3eme CYCLE

Specialité: Electronique

Option: Microélectronique et microsystèmes embarqués

Etude comparative des propriétés structurelles, électroniques, optiques et thermoélectriques d'une série de composés demi-Heusler (Application aux systèmes embarqués)

Soutenue le 29 Octobre 2026

Devant le jury:

Président	HADRI Baghdad	Pr	Université de Mostaganem
Examinateurs	CHOUAIH Abdelkader	Pr	Université de Mostaganem
	CHERID Samira	Pr	Université de Mostaganem
	LANTRI Tayeb	M.C.A	Université de Relizane
Directeur de thèse	DJELTI Radouane	Pr	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse	BESBES Anissa	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

Au terme de cette thèse, j'adresse ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, **Pr DJELTI Radouane**, pour son encadrement scientifique de grande qualité, sa disponibilité, ses précieux conseils, sa rigueur et la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce parcours doctoral. J'exprime également ma profonde reconnaissance à ma co-encadrante, **Pr BESBES Anissa**, pour ses orientations, son accompagnement et ses encouragements.

Mes sincères remerciements vont également aux membres du jury, **Pr HADRI Baghdad**, **Pr CHOUAIH Abdelkader**, **Pr CHERID Samira** et **Dr LANTRI Tayeb**, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en évaluant cette thèse. Je leur suis reconnaissant pour le temps consacré à l'examen de ce travail ainsi que pour leurs remarques et suggestions constructives.

Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble des membres du Laboratoire LTPS et à leur tête mes collègues doctorants pour les échanges, l'entraide et les moments de convivialité partagés.

Mes remerciements vont également aux enseignants qui ont contribué à ma formation universitaire et à mon parcours scientifique. Grâce à leurs enseignements, leurs conseils et leur dévouement, j'ai pu acquérir les connaissances nécessaires à la réalisation de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à l'administration de la Faculté, notamment à Monsieur **le Doyen**, Monsieur **le Vice-Doyen** ainsi qu'à Monsieur **le Chef du Département** de Génie Électrique, pour les moyens mis à disposition et les efforts consentis en faveur du développement de la recherche scientifique.

Je remercie également les membres des différentes instances scientifiques, à savoir le **CFD**, le **CSD** et le **CSF** pour leur engagement au service de la recherche universitaire.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille, à mes proches et à tous ceux qui m'ont soutenu moralement durant cette aventure scientifique. Leur affection, leur patience et leurs encouragements ont constitué une source permanente de motivation et de persévérance.

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, les alliages half-Heusler (HH) ont suscité un intérêt croissant et soutenu au sein de la communauté scientifique, en raison de la remarquable diversité de leurs propriétés physiques ainsi que de l'étendue de leurs applications technologiques potentielles. Ces composés ternaires, généralement décrits par la formule chimique XYZ, cristallisent dans la structure cubique de type C1b, pouvant être interprétée comme un empilement ordonné de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés. Une telle organisation cristallographique confère une flexibilité chimique exceptionnelle, permettant l'exploration d'un large éventail de combinaisons élémentaires. Cette adaptabilité structurale rend possible l'ajustement fin de leurs propriétés intrinsèques, structurales, électroniques, optiques et thermiques ; offrant ainsi une plateforme unique pour la conception rationnelle de matériaux multifonctionnels.

L'un des aspects fondamentaux à l'origine de l'importance scientifique des alliages HH réside dans leur capacité à satisfaire la règle des 18 électrons de valence (VEC = 18), condition généralement associée à l'émergence d'un comportement semi-conducteur non magnétique. Ce critère de stabilité électronique, combiné à leur grande polyvalence chimique, place les composés half-Heusler dans une position stratégique pour le développement de matériaux avancés destinés à des applications variées. En effet, ces matériaux présentent un fort potentiel dans plusieurs domaines fonctionnels : en optoélectronique et en photonique, leurs capacités d'absorption élevées et leur large activité spectrale les rendent adaptés aux technologies de collecte et de détection de la lumière ; en thermoélectricité, leur combinaison favorable d'une conductivité électrique relativement élevée et de coefficients de Seebeck significatifs se traduit par des performances prometteuses de conversion d'énergie, généralement évaluées à travers des facteurs de mérite thermoélectriques améliorés.

Au-delà de ces domaines désormais bien établis, des avancées récentes ont mis en évidence l'intérêt de certaines phases half-Heusler pour des technologies émergentes telles que la spintronique et les matériaux topologiques. Dans ce contexte, leur caractère potentiellement demi-métallique, la présence d'états polarisés en spin et de topologies de bandes non triviales pourraient ouvrir la voie à des architectures de dispositifs innovantes. Les progrès théoriques ont joué un rôle déterminant dans la mise en évidence de ces propriétés : la théorie de la

fonctionnelle de la densité (DFT), complétée par la théorie semi-classique du transport de Boltzmann et les relations de Kramers–Kronig pour l'analyse optique, a considérablement amélioré la précision prédictive concernant la stabilité cristalline, la structure électronique, les coefficients de transport et la réponse optique des systèmes HH. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont également démontré que l'ingénierie du gap de bande, obtenue par substitution cationique ou anionique, constitue une stratégie particulièrement efficace pour optimiser le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) et renforcer leur applicabilité dans les dispositifs photovoltaïques et photoniques.

Néanmoins, la littérature scientifique consacrée aux alliages half-Heusler demeure largement dominée par les systèmes contenant des métaux de transition conventionnels tels que Co, Ni, Ti, Zr ou Hf. D'autres familles de composés potentiellement fonctionnels, malgré leurs caractéristiques prometteuses, n'ont été explorées que de manière marginale. C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente thèse. Les travaux menés poursuivent un double objectif. D'une part, approfondir l'étude des alliages XRhZ (avec X = V, Nb et Z = Si, Ge), susceptibles de présenter un compromis favorable entre stabilité structurale et efficacité énergétique. D'autre part, explorer une nouvelle classe de semi-conducteurs à base d'argent de la famille AgYTe (Y = Li, Na, K), qui, à notre connaissance, n'a pas encore été rapportée dans la littérature scientifique existante.

L'objectif global de ce travail est donc double : (i) fournir une compréhension fondamentale des mécanismes gouvernant les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques de ces matériaux, et (ii) évaluer leur potentiel d'intégration dans des applications liées aux technologies des énergies renouvelables, à la conversion thermoélectrique de l'énergie, aux dispositifs optoélectroniques et aux systèmes embarqués. En combinant des méthodes de modélisation ab initio de pointe avec des analyses approfondies de leurs propriétés fonctionnelles, cette recherche vise à contribuer à l'identification de nouveaux semi-conducteurs à la fois stables sur le plan structural, respectueux de l'environnement, non toxiques, et capables de répondre aux défis technologiques et énergétiques croissants de l'avenir.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le Chapitre I présente une revue approfondie de l'état de l'art des composés Heusler, incluant une analyse détaillée de leurs structures cristallographiques, de leurs propriétés physiques fondamentales, des méthodes de synthèse, ainsi que de leurs principales applications et des défis scientifiques et technologiques actuels. Le Chapitre II expose le cadre théorique et les approches computationnelles utilisées tout au long de ce travail, avec un accent particulier sur la théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT), les approximations d'échange-corrélation et la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), ainsi que leur implémentation pratique dans le logiciel WIEN2k. Le Chapitre III est consacré à une étude détaillée des propriétés structurales, élastiques, thermoélectriques et optiques de nouveaux semi-conducteurs half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge). Le Chapitre IV étend cette investigation aux semi-conducteurs half-Heusler à base d'argent AgYTe (Y = Li, Na, K), en analysant systématiquement leurs propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermoélectriques.

Enfin, le Chapitre V s'appuie sur l'ensemble des résultats obtenus pour discuter les perspectives d'intégration des matériaux étudiés dans des systèmes embarqués, établissant ainsi un lien entre la recherche fondamentale sur les matériaux et leurs applications technologiques potentielles.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART SUR LES ALLIAGES HEUSLER

I.1 Definition et origine des alliage Heusler 4
I.2 Typologie et propriétés structurelles des alliages Heusler 4
a) Heusler complet (Full-Heusler, X_2YZ) 5
b) Demi-Heusler (Half-Heusler, XYZ) 5
c) Heusler inversé (Inverse Heusler, XA, X_2YZ) 5
d) Heusler quaternaire (XX′YZ ou X_2YZ') 5
I.3 Diversité chimique et flexibilité structurale 6
a) Diversité chimique 6
b) Flexibilité structurale 7
I.4 Structure cristallographique des Heusler 7
I.5 Propriétés générales des Heusler 8
I.5.1 Propriétés magnétiques 8
I.5.2 Propriétés électroniques 9
I.5.3 Propriétés thermiques et thermo-magnétiques 10
I.5.4 Propriétés mécanique et couplages multi-physiques 10
I.6 Méthodes de Synthèse des Heusler 10
I.6.1 Elaboration par fusion et recuit 11
I.6.2 Techniques sous vide pour films minces 11
I.6.3 Voies mécaniques et chimiques 11
I.6.4 Approches combinatoires et haute cadence 12
I.7 Applications des Heusler dans les technologies modernes 12
a) Spintronique 12
b) Heusler magnétique pour capteur et actionneur 13
c) Réfrigération magnétique 13
d) Thermoélectricité des Heusler 13
e) Heusler en optoélectronique et photovoltaïque 14
f) Supraconductivité des Heusler 15
I.8 Challenges et opportunités 15
I.8.1 Stabilité et Dégradation 15
I.8.2 Toxicité et durabilité des alliages Heusler: un enjeu majeur 16
I.8.3 Intégration et compatibilité des alliages Heusler 17
I.8.4 Performance fonctionnelle des alliages Heusler 18
I.8.5 Choix des composés étudiés 18
I.9 Conclusion 19
References 21

I.1 Definition et origine des alliages Heusler

Les composés Heusler occupent une place particulière dans le domaine des matériaux **[1-2]**. Ce sont des alliages intermétalliques caractérisés par des propriétés parfois surprenantes, telles que le magnétisme, malgré l'absence d'éléments traditionnellement ferromagnétiques. Leur histoire commence au début du XX^{e} siècle, lorsque, en 1903, le chimiste allemand Friedrich Heusler découvre qu'un mélange de cuivre, de manganèse et d'aluminium peut devenir ferromagnétique **[3]**. Cette propriété inattendue à l'époque a rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique. Depuis lors, ces alliages ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur remarquable flexibilité chimique et structurale. Leur structure cristalline permet en effet d'incorporer un large éventail d'éléments issus du tableau périodique, principalement des métaux de transition (occupant les sites X et Y) et des éléments sp des colonnes III, IV et V (occupant le site Z) **[4]**. Cette capacité d'adaptation confère aux composés Heusler une polyvalence unique, permettant de moduler presque « sur mesure » leurs propriétés physiques, qu'elles soient magnétiques, électroniques, thermoélectriques ou optiques **[5]**. La **figure I.1** illustre cette flexibilité chimique à travers une représentation du tableau périodique, où les éléments les plus couramment impliqués dans la formation des Heusler sont mis en évidence.

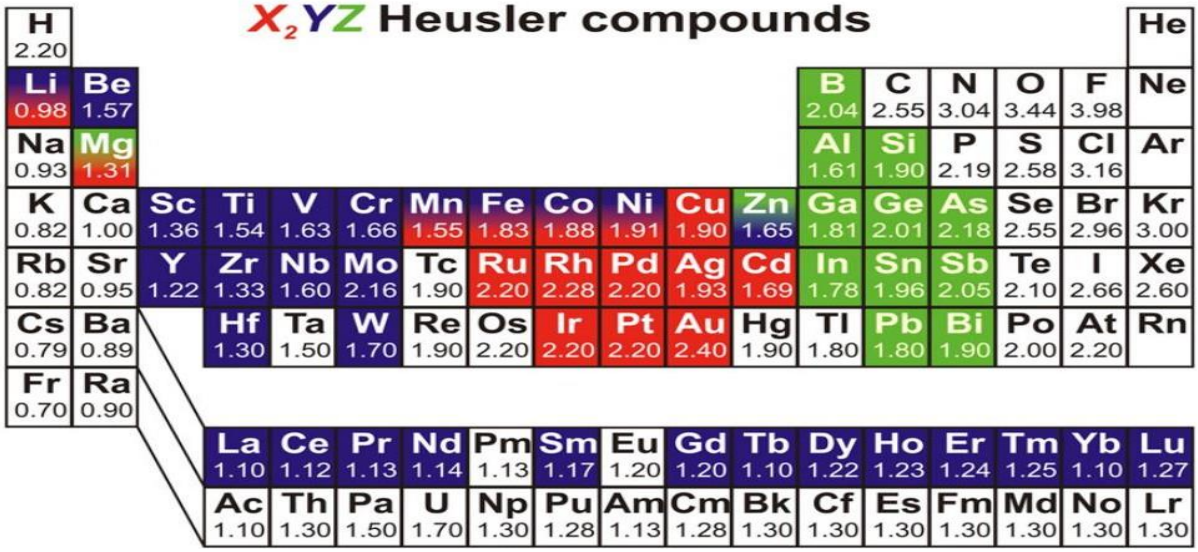


Figure 1.1 : *Tableau périodique des éléments formant des composés Heusler.*

I.2 Typologie et propriétés structurelles des alliages Heusler

Depuis plus d'un siècle, les alliages de type Heusler suscitent un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique. Leur attractivité ne réside pas seulement dans leurs propriétés physiques souvent inattendues, mais également dans la diversité de leurs architectures cristallographiques **[6]**. La classification de cette famille repose sur l'agencement précis des

atomes sur les sites de Wyckoff, déterminant directement les propriétés électroniques, magnétiques et fonctionnelles **[7]**.

a) Heusler complet (Full-Heusler, X_2YZ)

Les composés Heusler complets adoptent une structure cubique $L2_1$ (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$), où les atomes X occupent les positions (8c), Y la position (4a) et Z la position (4b) **[8]**. Cette organisation symétrique stabilise les états électroniques corrélés et confère des propriétés remarquables : fort ferromagnétisme, polarisation de spin élevée et polyvalence fonctionnelle **[9]**. Parmi les exemples notables, Co_2MnSi est un demi-métal quasi entièrement polarisé, tandis que Fe_2VAl est étudié pour ses performances thermoélectriques **[9]**.

b) Demi-Heusler (Half-Heusler, XYZ)

Les demi-Heusler dérivent des phases $L2_1$ et adoptent une structure C1b (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) avec une vacance systématique au site (4d). Cette particularité réduit la symétrie cristalline et confère une plasticité électronique favorisant des comportements métalliques, semi-conducteurs ou demi-métalliques selon le nombre d'électrons de valence **[10]**. Parmi les exemples notables, NiMnSb est un prototype demi-métallique **[10]**, tandis que TiNiSn est un semi-conducteur thermoélectrique prometteur **[11]**.

c) Heusler inversé (Inverse Heusler, XA, X_2YZ)

Les Heusler inversés, ou structures XA, ont la même formule X_2YZ que les Full-Heusler, mais avec une distribution atomique différente : les deux X occupent des sites non équivalents (4a) et (4c), tandis que Y et Z se trouvent en (4b) et (4d). Cette asymétrie rompt la symétrie $L2_1$ et modifie la structure de bandes, engendrant des comportements magnétiques complexes **[12]**.Ils apparaissent souvent lorsque, Y est plus électronégatif que X, favorisant un échange de sites. Mn_2CoAl illustre cette famille, étudié pour sa demi-métallicité et son pouvoir magnétique **[13]**.

d) Heusler quaternaire ($XX'YZ$ ou X_2YZ')

Les Heusler quaternaires constituent une extension moderne de cette famille, caractérisée par une occupation mixte des sites cristallographiques permettant un réglage chimique fin. Dans $XX'YZ$, deux métaux de transition distincts partagent les sites X, modifiant les interactions d'échange et la densité électronique, tandis que dans X_2YZ, l'élément Z est partiellement remplacé, induisant des distorsions structurales et électroniques. Cette flexibilité compositionnelle confère une adaptabilité fonctionnelle remarquable, utile en thermoélectricité, spintronique et matériaux à mémoire de forme **[14]**. Parmi les exemples notables, CoFeMnSi présente un comportement demi-métallique **[15]**, et CoRuVAl offre des propriétés de transport

électronique et magnétique modulables **[16]**. La **figure I.2** illustre schématiquement les différences structurales entre Heusler-complet, Demi-Heusler et Heusler inversé.

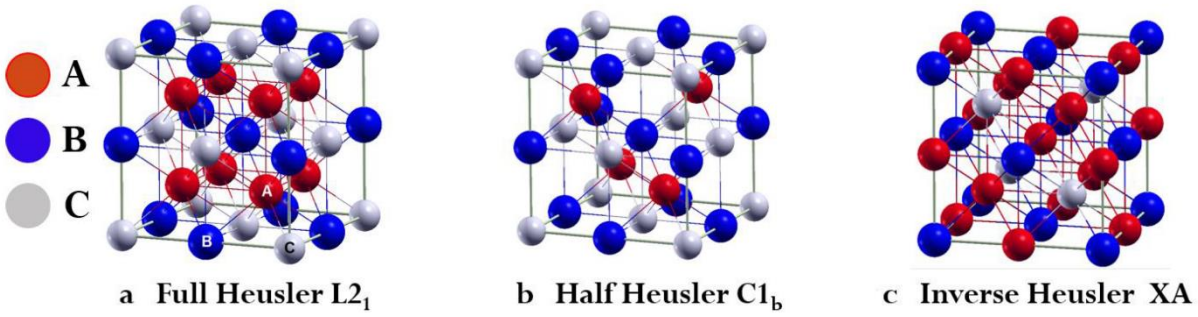


Figure I.2 Représentation schématique des structures cristallines Heusler-complet, Demi-Heusler et Heusler inversé.

Tableau I.1 Caractéristiques structurales des familles d'alliages Heusler

Type d'alliage Heusler	Formule générique	Structure	Groupe d'espace	Position de Wyckoff
Full-Heusler	X_2YZ	$L2_1$	$Fm\bar{3}m$	X : 8c (0.25, 0.25, 0.25) Y : 4a (0, 0, 0) Z : 4b (0.5, 0.5, 0.5)
Half-Heusler	XYZ	C1b	$F\bar{4}3m$	X : 4a (0, 0, 0) Y : 4c (0.25, 0.25, 0.25) Z : 4b (0.5, 0.5, 0.5)
Inverse Heusler	X_2YZ	XA	$F\bar{4}3m$	X : 4a (0, 0, 0) & 4c (0.25, 0.25, 0.25) Y : 4b (0.5, 0.5, 0.5) Z : 4d (0.75, 0.75, 0.75)
Quaternaire	$XX'YZ$ / X_2YZ'	$L2_1$ modifiée / mixte	Variable ($Fm\bar{3}m$, $F\bar{4}3m$)	Occupation mixte des sites X ou Z selon les cas

I.3 Diversité chimique et flexibilité structurale

a) Diversité chimique

Les composés Heusler se distinguent par une diversité chimique exceptionnelle, à l'origine de leurs nombreuses propriétés fonctionnelles. Leur formule générale est X_2YZ pour les Heusler complets et XYZ pour les semi-Heusler, offrant une substitution quasi illimitée sur chaque site atomique. Les sites X et Y sont occupés par des métaux de transition tels que Co, Ni, Fe, Mn, Ti ou V, dont les configurations électroniques influencent fortement les interactions magnétiques et la densité d'états près du niveau de Fermi. Dans le Co_2MnSi, le remplacement partiel de Mn par Fe modifie significativement la température de Curie, impactant directement

les applications en spintronique **[17]**. Le site Z accueille des éléments du groupe principal comme Al, Si, Sb, Ge ou Sn, qui régulent la largeur de bande et la position du Fermi, affectant ainsi les propriétés électroniques et thermoélectriques. Substituer Al par Sb dans Co_2MnAl transforme le matériau en semi-métal intéressant pour la thermoélectricité **[18]**. La chimie des Heusler s'étend également aux composés quaternaires et multi-principaux, introduisant un désordre contrôlé ou des interactions complexes, comme dans $Co_2FeAl_{1-x}Si_x$, où la polarisation de spin et la stabilité thermique peuvent être modulées, décisives pour la fiabilité des dispositifs spintroniques **[19].**

b) Flexibilité structurale

La flexibilité des Heusler est remarquable. Leur structure cubique $L2_1$ (complets) ou C1b (semi-complets) tolère substitutions, désordres et déformations locales. L'ordre atomique varie du parfait ($L2_1$) aux phases désordonnées B2, A2 ou inversées XA, affectant les propriétés magnétiques et électroniques, comme la polarisation de spin dans Co_2FeSi **[17]**. Des distorsions martensitiques, par exemple dans Ni_2MnGa, modifient les propriétés magnéto-élastiques **[20]**. Sous contraintes ou substitutions asymétriques, ces matériaux peuvent aussi présenter des effets multifonctionnels, tels que magnéto-caloriques ou topologiques **[21]**.

1.4 Structure cristallographique des Heusler

Les alliages Heusler présentent une architecture cristalline simple en apparence mais riche de conséquences physiques. Leur structure cubique, dite $L2_1$ pour les Heusler complets, peut être vue comme une superposition ordonnée d'atomes sur quatre sous-réseaux dans une maille cubique à faces centrées (cfc). Deux sous-réseaux sont occupés par des métaux de transition (sites X), tandis que les sites Y et Z accueillent respectivement un autre métal de transition et un élément électropositif, souvent d'un groupe III à V. Cette architecture fine optimise les interactions chimiques et électroniques, conduisant à un spin élevé, une aimantation intense et des propriétés de conduction spécifiques **[15][22]**. La structure n'est pas figée : les demi-Heusler (structure C1b) laissent un site vacant, modifiant la symétrie et pouvant induire des comportements semi-conducteurs ou thermoélectriques **[23]**. Les Heusler sont également sensibles à l'ordre atomique, pouvant adopter des configurations ordonnées ou partiellement désordonnées (phases B2 ou A2), ce qui influence directement la distribution électronique et la magnétisation, et nécessite un contrôle précis de la synthèse et du traitement thermique **[24]**. Enfin, la structure peut subir des distorsions de symétrie sous l'effet de la pression, la température ou des substitutions atomiques, générant des effets fonctionnels tels que mémoire de forme, magnétorésistance géante ou transitions magnéto-caloriques. Ainsi, la

cristallographie des Heusler constitue un véritable terrain de jeu pour la maîtrise des propriétés microscopiques **[20-21]**.

I.5 Propriétés générales des Heusler

Les alliages Heusler, incarnent une classe de matériaux d'une richesse et d'une complexité remarquables, où la composition chimique finement accordée et la structure cristalline ordonnée confèrent des propriétés physiques d'une rare diversité. Ces matériaux ne sauraient être réduits à de simples métaux ou alliages ordinaires; ils forment plutôt un véritable laboratoire naturel pour l'exploration des interactions électroniques, magnétiques, thermiques et mécaniques. Il en résulte une palette de propriétés générales qui non seulement témoignent de leur complexité intrinsèque, mais justifient également leur rôle prépondérant dans les développements technologiques contemporains.

I.5.1 Propriétés magnétiques

Les alliages Heusler se distinguent par un magnétisme remarquable. Contrairement à la plupart des matériaux, ils peuvent rester fortement ferromagnétiques à température ambiante, ce qui les rend prometteurs pour l'électronique de spin et les capteurs intelligents. Un exemple remarquable est l'alliage Co_2MnSi, dont sa polarisation de spin est quasi parfaite : presque tous les électrons proches du niveau de Fermi appartiennent au même canal de spin. Ce comportement découle de son caractère demi-métallique, où un canal agit comme un métal et l'autre comme un semi-conducteur **(Figure I. 3)**. Cette propriété en fait un candidat de choix pour la spintronique, où l'information est véhiculée par la charge et le spin des électrons **[8] [25]**.

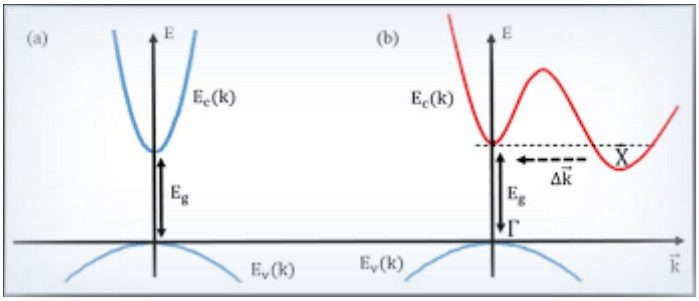


Figure I.3 Structure de bandes typique d'un demi-métal

Pour prédire ce type de comportement magnétique, les chercheurs utilisent souvent une règle simple mais très puissante : la règle de Slater-Pauling. Elle relie directement le moment magnétique d'un composé au nombre total d'électrons de valence, selon l'expression :

$$\boldsymbol{M_t = Z_t - 24\ (\mu B)}$$

où **Mt** est le moment magnétique total et **Zt** le nombre d'électrons de valence. Cette relation permet de prévoir avec une grande précision si un alliage Heusler aura un magnétisme fort ou non **[8].** Mais l'histoire ne s'arrête pas là, certains Heusler présentent en plus un couplage unique entre magnétisme et structure cristalline. C'est le cas du fameux Ni_2MnGa, connu pour sa mémoire de forme magnétique. Ici, un champ magnétique peut déclencher une transition martensitique et modifier la forme du matériau. Une fois le champ retiré, le matériau revient à son état initial (**figure I.4**).

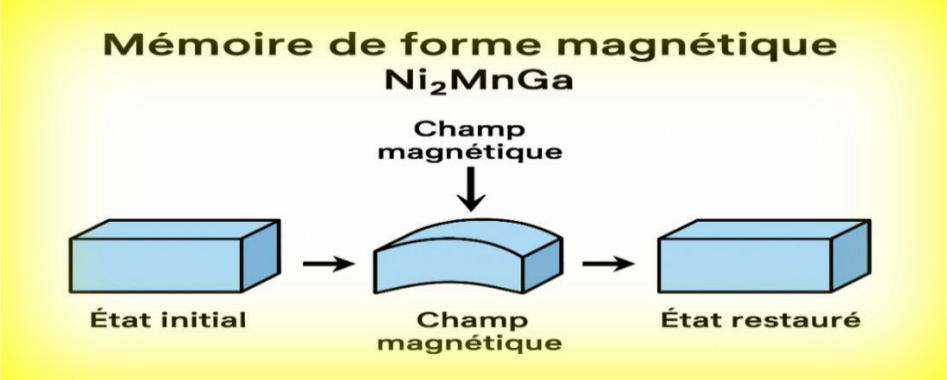


Figure I. 4 : Effet de mémoire de forme magnétique dans l'alliage Ni_2MnGa

Ce phénomène spectaculaire fait de Ni_2MnGa un candidat idéal pour des dispositifs capables de se déformer et de se réorganiser sous simple commande magnétique, ouvrant la voie à des actionneurs intelligents et des capteurs nouvelle génération **[23][26]**.

I.5.2 Propriétés électroniques

Les alliages Heusler présentent une remarquable diversité électronique, pouvant adopter des comportements métalliques, semi-conducteurs ou semi-métalliques topologiques, en fonction de leur composition et de leur degré d'ordre atomique. Le semi-Heusler FeVSb illustre cette polyvalence par son caractère semi-conducteur à bande interdite étroite, favorable aux applications thermoélectriques visant la conversion de chaleur en électricité **[27]**. La possibilité d'ajuster la largeur de bande par substitution chimique ou par contrôle de l'ordre cristallin offre un levier d'optimisation simultanée des performances thermiques et électroniques. Par ailleurs, la découverte récente de composés tels que PtLuSb, identifié comme semi-métal topologique, a ouvert de nouvelles perspectives dans l'exploitation des états de surface topologiquement protégés, stables face aux perturbations, pour la conception de dispositifs quantiques robustes **[28]**. Cette versatilité électronique dépasse les classifications conventionnelles et constitue un domaine de recherche particulièrement prometteur.

I.5.3 Propriétés thermiques et thermo-magnétiques

Sur le plan thermique, certains alliages de type Heusler présentent un effet magnéto-calorique marqué, phénomène consistant en un échange de chaleur sous l'influence d'un champ magnétique. L'alliage Ni-Mn-In en constitue un exemple emblématique, capable d'engendrer des variations de température significatives au cours d'un cycle magnétique, offrant ainsi une alternative prometteuse à la réfrigération traditionnelle, souvent énergivore et polluante **[29]**. Cette aptitude à convertir l'énergie magnétique en chaleur ou en froid, sans recourir aux fluides frigorigènes, s'inscrit dans une perspective de révolution écologique. Parallèlement, certains Heusler, tels que CoTiSb, associent une bonne conductivité électrique à une faible conductivité thermique, propriété clé pour des matériaux thermoélectriques performants. Cette combinaison favorise la conversion directe de gradients thermiques en courant électrique, ouvrant la voie à des solutions pour la récupération de chaleur résiduelle dans les systèmes industriels ou automobiles **[30]**.

I.5.4 Propriétés mécanique et couplages multi-physiques

La richesse des alliages Heusler s'étend également à leurs propriétés mécaniques, souvent intimement liées aux transitions de phase. L'alliage Ni_2MnGa en constitue un exemple emblématique : sa transformation martensitique confère un effet de mémoire de forme remarquable. Ce mécanisme autorise de larges déformations réversibles, l'alliage retrouvant sa forme initiale sous l'action d'un champ magnétique ou thermique, ouvrant ainsi des perspectives pour les actionneurs, capteurs et dispositifs adaptatifs **[26]**. Les interactions couplées, notamment magnéto-élastiques, offrent la possibilité de concevoir des systèmes intelligents capables de réponses précises à des stimuli externes, illustrant la sophistication intrinsèque de ces matériaux. En somme, les Heusler se distinguent par une polyvalence exceptionnelle, alliant magnétisme, électronique, thermique et mécanique dans un même matériau. Cette synergie leur confère un potentiel technologique considérable, consolidé par des avancées récentes. La poursuite des recherches, appuyée par une maîtrise accrue de la composition et de la structure, promet des applications toujours plus innovantes et performantes.

I.6 Méthodes de Synthèse des Heusler

La fabrication des alliages Heusler représente un défi technique et scientifique majeur. En effet, ces matériaux doivent présenter une structure parfaitement ordonnée et une composition chimique rigoureusement contrôlée pour que leurs propriétés remarquables puissent s'exprimer

pleinement. C'est pourquoi diverses méthodes, allant des techniques traditionnelles aux procédés modernes, sont utilisées, chacune adaptée aux objectifs spécifiques de la synthèse.

I.6.1 Elaboration par fusion et recuit

Depuis la découverte des alliages Heusler, la fusion des éléments purs à haute température reste la technique la plus répandue. Ce procédé implique de chauffer les métaux constitutifs jusqu'à leur fusion dans un creuset, souvent en atmosphère inerte afin d'éviter l'oxydation. Une fois les éléments mélangés en phase liquide, le refroidissement contrôlé permet la solidification du matériau. Cependant, la solidification rapide peut engendrer un désordre atomique. Pour remédier à cela, un traitement thermique, appelé recuit, est indispensable. Le matériau est chauffé à haute température pendant plusieurs heures, permettant aux atomes de migrer et de se réarranger selon la structure cristallographique idéale des Heusler. Ce recuit améliore considérablement la pureté et l'ordre cristallin, essentiels pour les propriétés magnétiques ou électriques du matériau **[31]**. Il faut néanmoins veiller à ne pas dépasser certaines températures pour éviter la dégradation ou la perte d'éléments volatils.

I.6.2 Techniques sous vide pour films minces

Pour des applications plus pointues, comme en spintronique, la synthèse de films minces d'Heusler sur des substrats spécifiques est nécessaire. Les méthodes sous vide, notamment la pulvérisation cathodique et l'épitaxie par jets moléculaires, sont particulièrement adaptées. La pulvérisation consiste à bombarder une cible métallique avec des ions, libérant des atomes qui se déposent sur un substrat. Le contrôle précis des paramètres, tels que la pression, la puissance et la température du substrat, permet de moduler la composition et la qualité du film déposé. Après dépôt, un recuit thermique est souvent appliqué pour favoriser l'ordre atomique et minimiser les défauts **[32]**. L'épitaxie moléculaire, technique plus coûteuse, est utilisée pour la croissance de films parfaitement ordonnés, où chaque couche atomique est déposée avec précision, garantissant une qualité cristalline supérieure.

I.6.3 Voies mécaniques et chimiques

En complément des techniques à haute température et sous vide, les méthodes mécaniques et chimiques connaissent un essor notable, notamment pour la production de poudres nanométriques ou de structures complexes. La mécanosynthèse, reposant sur un broyage intensif, déclenche des réactions chimiques à l'état solide et favorise la formation de phases Heusler à des températures relativement basses. Cette approche contribue également à la réduction de la taille des grains, ce qui peut améliorer certaines propriétés magnétiques ou thermiques **[33]**. Par ailleurs, les synthèses en solution, telles que la méthode sol-gel ou

l'hydrothermie, constituent des alternatives plus douces, offrant un contrôle précis de la morphologie et de la composition. Ces procédés permettent souvent d'obtenir des nanoparticules ou des structures poreuses, particulièrement intéressantes pour des applications catalytiques ou énergétiques **[34].**

I.6.4 Approches combinatoires et haute cadence

Les avancées technologiques ont conduit à l'émergence de méthodes combinatoires, permettant la synthèse simultanée de multiples compositions sur une même surface. Cette approche accélère considérablement l'exploration des compositions et des conditions expérimentales, favorisant la découverte rapide d'alliages optimisés. Des techniques à base de laser ou à haute cadence offrent également la possibilité de générer des phases inédites, parfois métastables, dotées de propriétés remarquables. Ces stratégies innovantes illustrent la convergence entre science des matériaux et technologies avancées, ouvrant de nouvelles perspectives pour les alliages de Heusler **[35]**. Chaque méthode de synthèse présente ses avantages et ses contraintes. De la fusion traditionnelle aux dépôts sous vide, en passant par les procédés mécaniques et chimiques, cette diversité traduit la richesse intrinsèque des Heusler et la multiplicité de leurs applications potentielles. La maîtrise de ces procédés demeure essentielle pour exploiter pleinement leurs propriétés exceptionnelles.

I.7 Applications des Heusler dans les technologies modernes

a) Spintronique

La spintronique, fusion des concepts de spin et d'électronique, exploite à la fois la charge et le spin des électrons, propriété quantique associée au moment magnétique. Dans ce domaine, les alliages de Heusler se distinguent par leurs caractéristiques électroniques et magnétiques remarquables. Les composés complets et semi-Heusler présentent souvent une propriété clé : la half-métalllicité, où un spin conduit comme un métal tandis que l'autre se comporte en isolant ou semi-conducteur, assurant ainsi une polarisation quasi totale au niveau de la surface de Fermi, indispensable à l'injection efficace d'électrons polarisés **[10]**. Cette aptitude à générer et détecter des courants spin-polarisés en fait des matériaux de choix pour des dispositifs tels que les MRAM, capteurs TMR ou transistors spintroniques. Des alliages comme Co_2MnSi ou Co_2FeAl combinent forte aimantation et stabilité thermique, deux atouts pour l'intégration industrielle **[36]**. De plus, leur flexibilité chimique permet d'ajuster leurs propriétés par substitution atomique, ouvrant la voie à des matériaux sur mesure pour des architectures spintroniques avancées.

b) Heusler magnétique pour capteur et actionneur

Les alliages Heusler se démarquent par leur diversité chimique et leurs propriétés magnétiques variées, les rendant idéaux pour les capteurs et actionneurs où précision et réactivité sont essentielles. Grâce à leur aimantation élevée, à la possibilité d'ajuster le seuil magnétique et à leur stabilité thermique, ces matériaux optimisent la sensibilité et la durabilité des dispositifs. Par exemple, Ni_2MnGa, connu pour son effet mémoire de forme magnétique, permet la conception d'actionneurs déformables sous champ magnétique, utiles pour la robotique ou le biomédical **[26]**. D'autres alliages comme Co_2FeAl ou Co_2MnSi, combinant magnétisme élevé et bonne conductivité, sont prisés dans les capteurs magnétorésistifs utilisés en automobile, navigation et industrie, offrant précision et durabilité **[37]**. Enfin, le contrôle des défauts et la nanostructuration ouvrent la voie à des Heusler multifonctionnels pour des dispositifs compacts, économes en énergie et hautement fiables **[4]**.

c) Réfrigération magnétique

La réfrigération magnétique apparaît comme une alternative prometteuse aux systèmes classiques, reposant sur l'effet magnétocalorique, où un matériau change de température sous un champ magnétique variable. Ce phénomène, exploité dans certains alliages de Heusler, permet de concevoir des dispositifs efficaces, silencieux et écologiques. Les alliages Ni-Mn-X (X = Sn, In, Sb) sont emblématiques, notamment $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$, qui présente un effet magnétocalorique inverse marqué, lié à une transition martensitique couplée à un changement d'ordre magnétique, assurant un refroidissement efficace à température ambiante **[38]**. Ni_2MnGa constitue un autre exemple clé, apprécié pour son effet notable et sa résistance aux cycles répétés, le rendant adapté à des systèmes compacts pour usages domestiques ou médicaux **[39]**. Des prototypes industriels basés sur Ni-Mn-Sn affichent déjà des performances comparables aux systèmes conventionnels, tout en réduisant la consommation énergétique et l'usage de gaz polluants. De plus, certains dispositifs expérimentaux exploitent leur capacité à fonctionner sur des plages thermiques modulables, ouvrant la voie à des applications variées, de la climatisation à la conservation alimentaire **[40]**. Ces avancées confirment le potentiel des Heusler en réfrigération magnétique, mais soulignent la nécessité d'améliorer leur durabilité face aux contraintes mécaniques et thermiques des cycles répétés.

d) Thermoélectricité des Heusler

La thermoélectricité occupe une place croissante dans la recherche énergétique, car elle permet de convertir directement un gradient thermique en électricité (et inversement) sans pièces mécaniques ni pollution sonore ou atmosphérique. Les alliages Heusler, grâce à leur flexibilité

chimique et leur structure cristalline ordonnée, constituent une base idéale pour développer des matériaux thermoélectriques performants. Leur architecture atomique autorise un contrôle précis de la densité électronique et de la dispersion phononique, deux paramètres clés pour atteindre un facteur de mérite (ZT) élevé. Parmi eux, les semi-Heusler (XYZ), tels que TiNiSn et ses dérivés, se distinguent par un bon compromis entre conductivité électrique et faible conductivité thermique. La substitution partielle de Ti par Zr ou Hf perturbe la propagation des phonons, réduisant la conductivité thermique sans nuire à la mobilité électronique. Cette ingénierie atomique a permis d'obtenir des ZT > 1 à des températures jusqu'à 700 K, ouvrant la voie à la récupération de chaleur dans les centrales thermiques ou moteurs automobiles **[41]**. En parallèle, les Heusler complets dopés et nanostructurés montrent un potentiel intéressant grâce à l'introduction de barrières phononiques limitant encore la conduction thermique tout en préservant la conductivité électrique, permettant de dépasser le compromis classique entre conductivités thermique et électrique **[42]**. Leur robustesse mécanique, stabilité chimique et résistance à haute température renforcent leur intérêt pour des dispositifs durables en environnements sévères (industrie lourde, aéronautique).

e) Heusler en optoélectronique et photovoltaïque

Dans le vaste panorama des matériaux fonctionnels, les alliages de Heusler occupent une place importante en optoélectronique et en photovoltaïque, où leurs propriétés électroniques, optiques et structurales sont déterminantes. Leur potentiel repose sur la combinaison d'une grande diversité chimique et de structures cristallines ordonnées, permettant un contrôle précis des bandes électroniques et des transitions optiques. En optoélectronique, certains Heusler présentent des bandes interdites adaptées à l'émission ou à la détection de lumière dans des gammes allant de l'infrarouge au visible, ouvrant la voie à leur utilisation dans les diodes électroluminescentes, photodétecteurs et lasers à semi-conducteurs. À titre d'exemple, les composés à base de Cu_2ZnSnS_4, apparentés aux Heusler, ont montré des performances prometteuses dans les dispositifs à couches minces grâce à leur faible toxicité et leur abondance **[43]**. En photovoltaïque, les Heusler constituent une alternative aux matériaux traditionnels comme le silicium ou les pérovskites. Leur forte capacité d'absorption solaire et leurs propriétés favorisant la séparation et le transport des porteurs de charge en font des candidats pour la prochaine génération de cellules solaires. Leur stabilité chimique et thermique garantit également une bonne durabilité **[44]**. Plus récemment, l'intégration de films minces de Heusler dans des architectures hybrides ou multi-junctions a été explorée pour maximiser la captation du spectre solaire et améliorer les rendements, notamment grâce à la modulation de la largeur

de bande par substitution chimique **[45]**. Malgré des défis de synthèse et d'industrialisation, les Heusler demeurent des candidats clés pour des innovations optoélectroniques et photovoltaïques.

f) Supraconductivité des Heusler

Dans le domaine des états quantiques de la matière, la supraconductivité reste l'un des phénomènes les plus fascinants, caractérisé par la disparition totale de la résistance électrique et l'expulsion des champs magnétiques (effet Meissner). Les alliages Heusler, grâce à leur structure ordonnée et leur diversité chimique, constituent un cadre privilégié pour l'apparition de cet état singulier. L'exemple classique du YPd_2Sn illustre ce comportement, avec une température critique (Tc) d'environ 4,9 K **[46]**. Ce composé, d'une grande stabilité, met en évidence la corrélation entre structure cristalline et propriétés quantiques. De même, $LuPd_2Sn$ présente un comportement analogue, confirmant le rôle structurant du motif Heusler **[47]**. Plus complexe encore, $NbNi_2Sn$ combine magnétisme et supraconductivité, révélant la compétition entre ces deux ordres fondamentaux **[48]**. A l'avant-garde, certains Heusler topologiques de la famille $LnPd_2Sn$ (Ln = lanthanides) suscitent un intérêt croissant, associant supraconductivité et états topologiques, ouvrant des perspectives pour l'informatique quantique via la manipulation des quasiparticules de Majorana [28]. Toutefois, leurs températures critiques restent faibles, limitant les applications pratiques. La recherche vise donc à élever Tc et stabiliser ces phases complexes. En définitive, les Heusler se positionnent comme des matériaux stratégiques, à la croisée de la supraconductivité, du magnétisme et de la topologie, promettant des avancées majeures dans la science des matériaux.

I.8 Challenges et opportunités

I.8.1 Stabilité et Dégradation

A l'origine de toute recherche scientifique se trouve le défi fondamental de la stabilité, condition indispensable pour garantir la pérennité d'un matériau face aux contraintes réelles. Les alliages Heusler, malgré leurs propriétés remarquables, n'échappent pas à cette exigence. Leur comportement dépend étroitement de la nature de leurs liaisons et de la précision de leur ordre atomique, ce qui les confronte aux problématiques de stabilité chimique, thermique et mécanique. Sous des conditions sévères, l'exposition prolongée à l'oxygène, à l'humidité ou à des températures élevées altère la perfection cristalline, entraînant oxydation, défauts ponctuels et désordres structuraux. Ce processus de dégradation réduit progressivement leurs performances et fiabilité. Certains composés à base de nickel ou de cobalt, bien que performants magnétiquement, présentent une forte sensibilité à la corrosion en atmosphère humide **[49]**. La

stabilité thermique constitue également un défi: des cycles répétés de chauffage/refroidissement peuvent induire transformations de phase, migrations atomiques ou fragmentation du réseau, provoquant une détérioration irréversible. Cette vulnérabilité est accentuée dans les systèmes ternaires ou quaternaires, où la diversité chimique accroît les risques de désordre **[44]**. Ces contraintes ne sont toutefois pas des obstacles insurmontables, mais des clés pour l'innovation. Optimisation des procédés de synthèse, maîtrise des traitements thermiques et ingénierie de surfaces protectrices sont autant de stratégies pour renforcer la robustesse des Heusler. L'introduction de couches de passivation ou l'ajustement des compositions améliore déjà la résistance à la corrosion et à la fatigue **[13]**. La capacité à contrôler la frontière entre stabilité et dégradation ouvre la voie à l'intégration des Heusler comme matériaux de choix pour les technologies avancées, reliant science fondamentale et innovation industrielle

I.8.2 Toxicité et durabilité des alliages Heusler: un enjeu majeur

Parmi les matériaux fonctionnels, les alliages de Heusler occupent une place importante grâce à leur grande adaptabilité chimique, qui leur permet de répondre à de nombreuses applications technologiques. Cependant, cette polyvalence s'accompagne parfois d'un problème majeur : la toxicité, une menace cachée au cœur même de la matière. En effet, nombre de composés Heusler recourent à des éléments dont l'usage, bien que scientifiquement justifié, soulève d'importants enjeux sanitaires et environnementaux. Ainsi, Ni_2MnGa, célèbre pour ses propriétés de mémoire de forme magnétique, contient du nickel, reconnu pour ses effets allergènes et suspecté de potentiel cancérogène **[50]**. De même, Co_2FeSi, apprécié en spintronique, mobilise le cobalt, dont l'inhalation chronique peut provoquer des troubles pulmonaires, cardiovasculaires et neurologiques **[51]**. Plus emblématique encore, Cd_2CrSb, étudié pour ses propriétés électroniques, incorpore du cadmium, métal lourd parmi les plus toxiques, capable de s'accumuler dans les reins et de persister durablement dans l'environnement **[52]**. Les risques ne concernent pas seulement l'homme : ces métaux, une fois relâchés dans les sols ou nappes phréatiques, deviennent des agents de contamination chronique, entrant dans les cycles biologiques et provoquant une écotoxicité systémique. Face à cela, la science n'est pas muette. Des Heusler exempts de métaux lourds émergent, tels que Fe_2TiSi, à base de fer et de silicium, affichant des performances thermoélectriques prometteuses **[53]**. D'autres, comme Mn_2FeAl ou Mn_2VGa, offrent des propriétés magnétiques intéressantes tout en respectant les normes environnementales. Ainsi, l'enjeu actuel réside dans la conception de nouvelles générations d'alliages Heusler combinant performance fonctionnelle et douceur environnementale, condition sine qua non pour une adoption industrielle durable.

I.8.3 Intégration et compatibilité des alliages Heusler

L'intégration des alliages de Heusler dans les technologies avancées représente un défi majeur, principalement en raison de leur compatibilité avec les substrats, les procédés et les dispositifs industriels. Ces alliages, connus pour leurs propriétés remarquables, polarisation de spin élevée, effets magnétoélectriques, capacités thermoélectriques, etc. posent des problématiques complexes lorsqu'ils sont utilisés dans des architectures miniaturisées ou des systèmes hybrides. L'un des obstacles principaux concerne leur intégration avec les semi-conducteurs classiques tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge). Par exemple, le composé Co_2MnSi, malgré son intérêt pour les applications spintroniques, présente une forte incompatibilité de maille lorsqu'il est déposé sur du Si, entraînant des défauts d'interface, des contraintes mécaniques et des réactions interfaciales indésirables **[54]**. Ce problème est amplifié par la nécessité d'atteindre une température de croissance élevée (supérieure à 400–500 °C) pour obtenir l'ordre cristallin optimal, ce qui entre en conflit avec les procédés standards de microélectronique imposant des contraintes thermiques strictes **[32]**. L'intégration des Heusler dans les structures multicouches, essentielles pour les dispositifs spintroniques ou thermoélectriques, soulève également des difficultés. Les interfaces entre un Heusler et une couche d'oxyde (comme MgO) peuvent engendrer des barrières de potentiel imprévues ou des phénomènes de diffusion interfaciale, altérant les performances des dispositifs. Ce problème est particulièrement critique dans les jonctions tunnel magnétiques (MTJ), où l'efficacité d'injection de spin dépend fortement de la pureté structurale et chimique de l'interface **[55]**. Pour surmonter ces contraintes, plusieurs approches sont envisagées, telles que l'utilisation de couches tampons (buffer layers), les croissances épitaxiales assistées, ou la conception de Heusler quaternaires optimisés pour réduire les tensions de réseau avec les substrats industriels. Par exemple, l'alliage CoFeMnSi, dont la maille est mieux adaptée au germanium, a permis une intégration plus stable dans des dispositifs logiques à haute efficacité **[13]**. Enfin, des recherches portent également sur la biocompatibilité des Heusler pour des applications biomédicales. L'objectif est de développer des composés exempts de métaux lourds, basés sur des éléments tels que le fer, le titane et le silicium, afin de permettre leur utilisation dans des implants intelligents ou des capteurs en contact direct avec les tissus biologiques. En résumé, la question de la compatibilité structurale, chimique et technologique constitue un enjeu déterminant pour le passage des Heusler des études fondamentales vers les applications industrielles.

I.8.4 Performance fonctionnelle des alliages Heusler

Les alliages Heusler présentent une efficacité élevée, ce qui explique l'intérêt croissant qu'ils suscitent dans le domaine des matériaux fonctionnels. Cette efficacité dépend du domaine d'application et des performances requises. Dans le cas des Heusler magnétiques, tels que Co_2MnSi ou Co_2FeAl, la forte polarisation de spin (proche de 100 % dans l'idéal) les rend adaptés aux dispositifs de type jonctions tunnel magnétiques (MTJ) utilisés dans les mémoires MRAM. Leur performance repose sur la stabilité thermique de la structure cristalline, la qualité des interfaces avec des oxydes comme MgO, ainsi que sur le maintien de l'ordre chimique à haute température **[21]**. Dans le domaine thermoélectrique, des composés tels que Fe_2VAl offrent un bon compromis entre faible conductivité thermique et propriétés électroniques modulables. Des variantes dopées, comme $FeNb_{0.8}Ti_{0.2}Sb$, atteignent des valeurs de facteur de mérite supérieures à ZT > 1,5, ce qui les rend compétitives pour la récupération de chaleur à haute température **[56-57]**. Ces résultats sont renforcés par l'utilisation d'éléments abondants et peu toxiques, favorisant la durabilité. De plus, les Heusler à bande interdite étroite ou semi-métalliques, tels que TiNiSn, associent de bonnes propriétés mécaniques à des performances thermoélectriques, adaptées aux environnements industriels exigeant une stabilité chimique élevée. Certaines structures récentes, comme Mn_2CoAl ou CoFeMnSi, présentent des comportements spin-gapless ou semi-métalliques inverses, ouvrant des perspectives pour des dispositifs à faible consommation énergétique, notamment en électronique avancée et en technologies quantiques **[56]**. Toutefois, ces performances dépendent fortement des conditions de préparation : qualité cristalline, degré d'ordre chimique (répartition entre sites octaédriques et tétraédriques) et pureté des interfaces. Des écarts de stœchiométrie, un désordre antisite ou une mauvaise orientation épitaxiale peuvent fortement dégrader les propriétés fonctionnelles. En conclusion, les Heusler peuvent atteindre des performances remarquables dans les domaines magnétique, thermoélectrique et électronique, mais celles-ci requièrent un contrôle rigoureux de la synthèse, du traitement thermique et de la structuration cristalline.

I.8.5 Choix des composés étudiés

Dans le domaine des matériaux Heusler, la sélection des composés à étudier repose sur une analyse rationnelle visant à concilier hautes performances physiques et contraintes environnementales croissantes. À cet égard, les demi-Heusler **AgYTe (Y = Li, Na, K)** et **XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge)** présentent un intérêt particulier en raison de leurs caractéristiques structurales et électroniques adaptées aux applications émergentes **[58-59]**. Les **AgYTe (Y = Li, Na, K)** se distinguent par leur faible masse atomique et leur innocuité chimique, répondant

ainsi aux exigences de durabilité. Leur structure cristalline simple favorise une conductivité thermique intrinsèquement basse, paramètre essentiel pour atteindre des performances thermoélectriques optimales dans des plages de température intermédiaires **[60-61]**. Leur grande tolérance aux substitutions atomiques, sans perte de stabilité, offre un large potentiel d'ingénierie des propriétés, combinant approche fondamentale et application technologique. Les **XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge)**, plus récents dans la littérature, associent des métaux de transition robustes à des semi-métaux légers, assurant une stabilité structurale et une modulabilité électronique qui en font des candidats prometteurs pour la thermoélectricité et l'optoélectronique **[59,62]**. Le contrôle de la largeur de bande interdite et de la conductivité thermique illustre la maîtrise croissante des corrélations structure-propriété, indispensable à la conception rationnelle de matériaux avancés **[63]**. Par ailleurs, leur composition à base d'éléments abondants et peu toxiques renforce leur intérêt pour des technologies durables **[64]**. L'étude approfondie de ces demi-Heusler s'inscrit ainsi dans une stratégie intégrant performances, optimisation structurale et responsabilité environnementale, traduisant une approche globale de la conception de matériaux **[65]**.

I.9 Conclusion

Le présent chapitre a proposé un panorama systématique des matériaux Heusler, en articulant les fondements fondamentaux et appliqués qui sous-tendent leur intérêt croissant dans la recherche contemporaine. La démarche a suivi une progression logique, depuis la définition historique et chimique des Heusler jusqu'à une analyse critique de leurs propriétés, méthodes de synthèse et applications. La diversité chimique et la flexibilité structurale des Heusler montrent qu'il ne s'agit pas d'une famille homogène, mais d'un ensemble modulable, capable d'adapter ses propriétés physico-chimiques aux exigences spécifiques des applications. L'étude des structures cristallographiques a mis en évidence le rôle déterminant de l'organisation atomique et de la symétrie dans les propriétés électroniques et magnétiques, confirmant que le contrôle précis de la structure est essentiel pour l'ingénierie des matériaux. Les méthodes de synthèse présentées illustrent la technicité requise pour obtenir des matériaux de haute qualité, soulignant l'interdépendance entre maîtrise expérimentale et avancées théoriques. L'analyse des propriétés et applications a révélé la multifonctionnalité des Heusler, qui dépasse le cadre d'un usage unique et pose la question de la compatibilité des propriétés dans des dispositifs intégrés. Cette polyvalence impose une sélection rigoureuse des composés ainsi qu'une évaluation minutieuse de leur stabilité, toxicité et intégrabilité. Le choix raisonné des demi-Heusler AgYTe (Y = Li, Na, K) et XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) illustre cette approche de

recherche appliquée, conciliant innovation technologique, viabilité environnementale et faisabilité expérimentale. Ce chapitre constitue ainsi un socle réflexif pour orienter les investigations ultérieures, démontrant que la maîtrise des matériaux Heusler repose sur un dialogue constant entre théorie, expérimentation et application, condition essentielle pour le développement de la science des matériaux dans un contexte technologique et sociétal exigeant.

References

[1] A. Wederni, J. Daza, W. Ben Mbarek, J. Saurina, L. Escoda, and J.-J. Suñol, Crystal structure and properties of Heusler alloys: a comprehensive review, Metals, 14 (2024) 688.

[2] N. Kaur, V. Srivastava, S. A. Dar, and X. Wang, An intended study of half-metallic characteristics of Co2ScN full-Heusler compound, in AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, (2023) 020011.

[3] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in solid state chemistry, 39 (2011) 1–50.

[4] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. Parkin, Basics and prospective of magnetic Heusler compound, APL materials, 3 (2015) 041518.

[5] P. M. Kozlowski et al. Use of computer vision for analysis of image datasets from high temperature plasma experiments, Review of Scientific Instruments, 92 (2021) 033532.

[6] X. J. Liu, C. Song, F. Zeng, X. B. Wang, and F. Pan, Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of co-sputtered Co-doped ZnO thin films, Journal of Physics D : Applied Physics, 40 (2007) 1608.

[7] R. Gautier et al., Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds,Nature chemistry, 7 (2015) 308–316.

[8] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Physical Review B, 66 (2002) 174429.

[9] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry, Angewandte Chemie International Edition, 46, (2007) 668-699.

[10] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. v van Engen, and K. H. J. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," Physical review letters, vol. 50, no. 25, p. 2024, 1983.

[11] S.-W. Kim, Y. Kimura, and Y. Mishima, High temperature thermoelectric properties of TiNiSn-based half-Heusler compounds, Intermetallics, 15 (2007) 349-356.

[12] T. Graf, C. Felser, and S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in Solid State Chemistry, (2011) 391-50.

[13] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler, Realization of Spin Gapless Semiconductors : The Heusler Compound Mn_2CoAl, Phys. Rev. Lett., 110 (2013) 100401.

[14] L. Bainsla and K. G. Suresh, Equiatomic quaternary Heusler alloys : A material perspective for spintronic applications, Applied Physics Reviews, 3, (2016) 031101.

[15] X. Dai, G. Liu, G. H. Fecher, C. Felser, Y. Li, and H. Liu, New quarternary half metallic material CoFeMnSi, Journal of Applied Physics, 105 (2009) 07E901.

[16] V. Aravindan, A. K. Rajarajan, V. Vijayanarayanan, and M. Mahendran, Investigation of the physical properties of CoRuVAl equiatomic quaternary Heusler alloy using first-principles calculations, Physica B : Condensed Matter, 647 (2022) 414370.

[17] V. I. Tcheremiskine, O. P. Uteza, M. L. Sentis, and L. D. Mikheev, Initiation techniques and the vacuum-ultraviolet-radiation efficiency of a stabilized multichannel surface discharge,Review of Scientific Instruments, 77 (2006) 014703.

[18] C. Tang and R. Ramprasad, Oxygen defect accumulation at Si:HfO_2 interfaces, Applied Physics Letters, 92 (2008) 182908.

[19] K. Inomata et al, Highly spin-polarized materials and devices for spintronics, Science and Technology of Advanced Materials, 9 (2008) 014101.

[20] A. Sozinov, A. A. Likhachev, N. Lanska, and K. Ullakko, Giant magnetic-field-induced strain in NiMnGa seven-layered martensitic phase, Applied Physics Letters, 80 (2002) 1746–1748.

[21] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. P. Parkin, Basics and prospective of magnetic Heusler compounds, APL Materials, 3 (2015) 041518.
[22] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou, Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys, Phys. Rev. B, 66, (2002) 174429.
[23] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, Semicond. Sci. Technol., 27 (2012) 063001.
[24] H. Liu et al., Influence of film composition in quaternary Heusler alloy Co_2 (Mn,Fe)Si thin films on tunnelling magnetoresistance of Co_2 (Mn,Fe)Si/MgO-based magnetic tunnel junctions, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 48, (2015) 164001.
[25] S. Wurmehl et al., Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi : Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, Phys. Rev. B 72 (2005) 184434.
[26] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin, Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals,Applied Physics Letters, vol. 69 (1996) 1966–1968.
[27] J. Toboła and J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X=Fe, Co, Ni; T=Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z=Sn, Sb) semi-Heusler compounds, Journal of Alloys and Compounds, 296 (2000) 243–252.
[28] W. Al-Sawai et al. Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators, Phys. Rev. B, 82 (2010)125208.
[29] T. Krenke, M. Acet, E. F. Wassermann, X. Moya, L. Mañosa, and A. Planes, Martensitic transitions and the nature of ferromagnetism in the austenitic and martensitic states of Ni − Mn − Sn alloys, Phys. Rev. B, 72 (2005) 014412.
[30] K. Mizushima, K. Kudo, and R. Sato, Phase and amplitude noise spectra in spin-transfer nano-oscillators, Journal of Applied Physics, 101 (2007) 113903.
[31] T. Hynninen, H. Raebiger, and J. Von Boehm, Structural and magnetic properties of (Ga,Mn)N from first principles, Phys. Rev. B, 75 (2007) 125208.
[32] M. Jourdan et al., Direct observation of half-metallicity in the Heusler compound Co_2MnSi, Nat Commun, 5 (2014) 3974.
[33] T. Prasad Yadav, R. Manohar Yadav, and D. Pratap Singh, Mechanical Milling : a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, 2 (2012) 22-48.
[34] W. Zhou et al. Fabrication of mullite-corundum foamed ceramics for thermal insulation and effect of micro-pore-foaming agent on their properties, Journal of Alloys and Compounds, 785 (2019)1030–1037.
[35] R. K. Nalla, J. H. Kinney, and R. O. Ritchie, Mechanistic fracture criteria for the failure of human cortical bone,Nature Mater, 2 (2003)164–168.
[36] [Y. Ohdaira, M. Oogane, H. Naganuma, and Y. Ando, Spin transistor using magnetic tunnel junctions with half-metallic Co_2MnSi Heusler alloy electrodes, Applied Physics Letters, 99, (2011) 132513.
[37] K. Elphick et al. Heusler alloys for spintronic devices : review on recent development and future perspectives, Science and Technology of Advanced Materials, 22 (2021) 235–271.
[38] T. Krenke et al., Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys, Nature Mater, 4 (2005) 450–454.
[39] J. Liu, T. Gottschall, K. P. Skokov, J. D. Moore, and O. Gutfleisch, Giant magnetocaloric effect driven by structural transitions, Nature Mater, 11 (2012) 620–626.

[40] K.-W. Park, Y.-W. Oh, D.-H. Kim, J.-Y. Kim, and B.-G. Park, Effect of sputtering pressure on stacking fault density and perpendicular magnetic anisotropy of CoPt alloys, J. Phys. D: Appl. Phys., 49 (2016) 345002.
[41] Z.-Z. Yuan, X.-D. Chen, B.-X. Wang, and Y.-J. Wang, Kinetics study on non-isothermal crystallization of the metallic $Co_{43}Fe_{20}Ta_{5.5}B_{31.5}$ glass, Journal of Alloys and Compounds, 407 (2006) 163–169.
[42] J.-L. Chen et al., Improved Thermoelectric Performance Achieved by Regulating Heterogeneous Phase in Half-Heusler TiNiSn-Based Materials, Journal of Elec Materi, 47 (2018) 3248–3253.
[43] A. Saoudi, Y. Bouznit, F. Chouikh, and G. Leroy, Novel multi-spray approach for preparing Cu_2ZnSnS_4 films for efficient solar photoelectrochemical water splitting, Chemical Physics, 600 (2026) 112894.
[44] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser, Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, Semicond. Sci. Technol., 27 (2012) 063001.
[45] A. B. Radzwan, computational study of antimony sulphide absorbance layer for solar cells, thesis, Universiti Teknologi Malaysia (2020).
[46] C. Höting, H. Eckert, T. Langer, I. Schellenberg, and R. Pöttgen, YPdSn and YPd_2Sn: Structure, 89Y solid state NMR and 119Sn Mössbauer spectroscopy, Journal of Solid State Chemistry, 190 (2012) 216–220.
[47] K. Yadav and K. Mukherjee, Evidence of multi-band superconductivity in non-centrosymmetric full Heusler alloy $LuPd_2$ Sn, J. Phys. : Condens. Matter, 35 (2023) 275601.
[48] Z. Pan, B. Hu, C. Bu, X. Zheng, L. Ji, and X. Lan, Experimental investigation, thermodynamic optimization and prediction of glass-forming ability of the Nb-Ni-Sn ternary system, Journal of Non-Crystalline Solids, 666 (2025) 123688.
[49] K. F. MacDonald et al., Optical control of gallium nanoparticle growth, Applied Physics Letters, 80 (2002) 1643–1645.
[50] P. Behrens, W. Jeske, N. Wernert, and A. Wellmann, Downregulation of clusterin expression in testicular germ cell tumours, Pathobiology, 69 (2001) 19–23.
[51] L. O. Simonsen, H. Harbak, and P. Bennekou, Cobalt metabolism and toxicology a brief update, Science of the Total Environment, 432 (2012) 210-215.
[52] J. Godt et al., The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health, Journal of occupational medicine and toxicology, 1 (2006) 22.
[53] T. Graf, C. Felser, and S. S. Parkin, "Simple rules for the understanding of Heusler compounds, Progress in solid state chemistry, 39 (2011) 1–50.
[54] J.-W. G. Bos and R. A. Downie, Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials," Journal of Physics: Condensed Matter, 26 (2014) 433201.
[55] S. Ikeda et al., A perpendicular-anisotropy CoFeB–MgO magnetic tunnel junction, Nature materials, 9 (2010) 721–724.
[56] C. Fu et al., Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, Nature communications, 6 (2015) 8144.
[57] T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J. P. Heremans, J. G. Snyder, and X. Zhao, "Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials, Advanced materials, 29 (2017) 1605884.
[58] D. Stanek, C. Raas, and G. S. Uhrig, From quantum-mechanical to classical dynamics in the central-spin model, Physical Review B, 90 (2014) 064301.
[59] B. S. Ahmed, B. Anissa, D. Radouan, N. Al Bouzieh, I. K. Durukan, and N. Amrane, DFT Studies on Electronic, Elastic, Thermoelectric and Optical Properties of New Half-

Heusler XRhZ (X = V, Nb and Z = Si, Ge) Semiconductors, East Eur. J. Phys., 1 (2024) 294–307.
[60] P. Pàmies, Coiled-coil balls, Nature Materials, 12, (2013) 472–472.
[61] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, Advanced Energy Materials, 5 (2015) 1500588.
[62] T. Fang, X. Zhao, and T. Zhu, Band Structures and Transport Properties of High-Performance Half-Heusler Thermoelectric Materials by First Principles, Materials, 11 (2018) 847.
[63] W. G. Zeier et al., Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry, Nat Rev Mater, 1 (2016) 16032.
[64] R. J. Quinn and J.-W. G. Bos, Advances in half-Heusler alloys for thermoelectric power generation, Mater. Adv., 2 (2021) 6246–6266.
[65] S. Paul, S. Ghosal, and S. K. Pati, Enhanced Thermoelectric Performance of Bi-Based Half-Heusler Compounds XYBi (X : Ti, Zr, Hf ; Y : Co, Rh, Ir), ACS Appl. Energy Mater., 7, (2024) 9595–9607.

CHAPITRE II

METHODES ET APPROCHES DE CALCUL

II.1 Introduction **26**
II.2 Equation de Schrödinger **26**
II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger **27**
II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer **27**
II.3.2 Approximation de Hartree..... **28**
II.3.3 Approximation de Hartree-Fock **29**
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **30**
II.4.1 La densité électronique **31**
II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn **31**
II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn **31**
II.4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn **32**
II.4.3 Equations de Kohn et Sham **33**
II.5 Traitement d'échange et de corrélation **37**
II.5.1 Approximation de la densité locale LDA **37**
II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA **37**
II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin **38**
II.5.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard **38**
II.6 Méthode des ondes planes augmentées linearisees (FP-LAPW) **39**
II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) **40**
II.6.2 Principe de la méthode LAPW **42**
II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW **43**
II.7 Code Wien2k **43**
Références bibliographiques **46**

II.1 Introduction

Ce chapitre présente les fondements de la théorie de l'état fondamental, qui constitue la base conceptuelle du formalisme des méthodes ab initio. Ces approches, largement adoptées, se distinguent par l'absence de paramètres empiriques et reposent exclusivement sur les principes de la mécanique quantique.

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger [1] constitue la base de la physique des solides. Elle permet de déterminer les énergies et fonctions d'onde des états stationnaires d'un système cristallin, considéré comme un ensemble d'électrons légers et de noyaux lourds.

$$\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\psi} = \mathbf{E}\boldsymbol{\psi} \qquad (\mathbf{II.1})$$

Ou, $\hat{H}$ est l'opérateur Hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ est sa fonction d'onde, dont la dépendance s'exprime à travers les coordonnées nucléaires et électroniques et qui englobe l'intégralité des caractéristiques du système $\boldsymbol{\psi} = \boldsymbol{\psi}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots \ldots \vec{\mathbf{R}}_1, \vec{\mathbf{R}}_2, \ldots\ldots)$.

$\boldsymbol{r_i},\ \boldsymbol{i = 1, \ldots\ldots N_e}$ Représentent les coordonnées des électrons, $\boldsymbol{Ne}$ est le nombre d'électron et $\boldsymbol{R_i},\ \boldsymbol{i = 1, \ldots\ldots N_\alpha}$ sont les coordonnées des noyaux, $\boldsymbol{N\alpha}$ est le nombre d'atomes dans le système.

L'Hamiltonien total associé à un système donné s'exprime sous la forme de l'opérateur [2] :

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} \qquad (\mathbf{II.2})$$

Avec $\hat{\mathbf{T}}$ l'opérateur cinétique et $\hat{\mathbf{V}}$ l'opérateur potentiel. Pour un système d'électrons et de noyaux, on a :

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e} + \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N} \qquad (\mathbf{II.3})$$

$$\hat{\mathbf{V}} = \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{ee} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{NN} \qquad (\mathbf{II.4})$$

Avec :

- $\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e}$: Energie cinétique totale des électrons.

$$\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e} = \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N_e}} \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{i} = \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N_e}} \left(\frac{-\hbar^2}{\mathbf{2m_e}} \boldsymbol{\nabla}_\mathbf{i}^2 \right)$$

- $\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{n}$: Energie cinétique totale des noyaux.

$$\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N} = \sum_{\boldsymbol{\alpha}=\mathbf{1}}^{\mathbf{N}_\boldsymbol{\alpha}} \hat{\mathbf{T}}_\boldsymbol{\alpha} = \sum_{\boldsymbol{\alpha}=\mathbf{1}}^{\mathbf{N}_\boldsymbol{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2}{\mathbf{2M}_\boldsymbol{\alpha}} \boldsymbol{\nabla}_\boldsymbol{\alpha}^2 \right)$$

- $\hat{\mathbf{V}}_\mathbf{ee}$: Energie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{\mathbf{V}}_\mathbf{ee} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4\pi\varepsilon_0}} \sum_{\mathbf{i=1}}^{\mathbf{N_e}} \sum_{\mathbf{j \neq i}}^{\mathbf{N_e}} \frac{\mathbf{e^2 Z_i}}{|\vec{\mathbf{r}}_\mathbf{i} - \vec{\mathbf{r}}_\mathbf{j}|}$$

- $\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}}$: Energie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4\pi\varepsilon_0}} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \sum_{\beta\neq\alpha}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{Z_\alpha Z_\beta e^2}}{|\vec{\mathbf{R}}_\alpha - \vec{\mathbf{R}}_\beta|}$$

- $\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{Ne}}$: Energie potentielle de l'interaction entre les électrons et noyaux.

$$\hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{Ne}} = -\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{4\pi\varepsilon_0}} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\mathbf{Z_\alpha e^2}}{|\vec{\mathbf{R}}_\alpha - \vec{\mathbf{r}}_i|}$$

Ou : m_e est la masse de l'électron et M_α la masse du noyau.

L'équation de Schrödinger s'écrit ainsi :

$$(\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e} + \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{ee} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{NN} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{Ne})\boldsymbol{\psi}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, .., \vec{\mathbf{R}}_1, \vec{\mathbf{R}}_2, .) = \mathbf{E}\boldsymbol{\psi}(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, .., \vec{\mathbf{R}}_1, \vec{\mathbf{R}}_2, .) \qquad \mathbf{(II.5)}$$

L'équation **(II.5)** renferme toutes les observables du système électrons–noyaux. Cependant, la résolution exacte de l'équation de Schrödinger avec l'hamiltonien $\hat{\mathrm{H}}$ pour un nombre de l'ordre de 10^{23} électrons est irréaliste. Il est nécessaire d'adopter des méthodes approximatives, dont la pertinence dépend de leur capacité à restituer fidèlement les propriétés physiques essentielles.

II.3 Approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger

II.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] constitue l'hypothèse centrale utilisée dans de nombreux calculs en physique de la matière condensée [4–5]. Elle s'appuie sur la différence d'inertie entre électrons et noyaux. Cette distinction permet de considérer uniquement le mouvement électronique en supposant les noyaux figés. Dans ce cas, les électrons sont étudiés dans le champ moyen créé par des noyaux considérés immobiles. La fonction d'onde totale s'exprimé alors comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire et d'une fonction d'onde électronique.

$$\boldsymbol{\psi}(\vec{\mathbf{R}}, \vec{\mathbf{r}}) = \boldsymbol{\psi}_N(\vec{\mathbf{R}})\boldsymbol{\psi}_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}) \qquad \mathbf{(II.6)}$$

Ou les vecteurs $\vec{\mathrm{R}}$ et $\vec{\mathrm{r}}$ désignent respectivement les coordonnées nucléaires $(\vec{\mathbf{R}}_\alpha, \vec{\mathbf{R}}_\beta, \ldots . \vec{\mathbf{R}}_\mathbf{Na})$ et électroniques $(\vec{\mathbf{r}}_1, \vec{\mathbf{r}}_2, \ldots . \vec{\mathbf{r}}_\mathbf{Ne})$. La fonction d'onde électronique $\boldsymbol{\psi}_e(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}})$ dépend directement des coordonnées électroniques $\vec{\mathbf{r}}$ et, de manière paramétrique, des coordonnées nucléaires $\vec{\mathbf{R}}$.

L'équation de Schrödinger devient :

$$(\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{e} + \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{ee} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{NN} + \hat{\mathbf{V}}_\mathbf{Ne})(\boldsymbol{\psi}_N\, \boldsymbol{\psi}_e) = \mathbf{E}(\boldsymbol{\psi}_N\, \boldsymbol{\psi}_e) \qquad \mathbf{(II.7)}$$

Nous considérons que $\hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N}(\boldsymbol{\psi}_N\, \boldsymbol{\psi}_e) = \boldsymbol{\psi}_e \hat{\mathbf{T}}_\mathbf{N} \boldsymbol{\psi}_N$

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique, est justifiée lorsque la fonction d'onde électronique $\boldsymbol{\psi_e}$ suit instantanément les variations des positions nucléaires. On écrit alors :

$$\hat{\mathbf{H}}(\boldsymbol{\psi_N}\,\boldsymbol{\psi_e}) = \boldsymbol{\psi_e}\left(\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{N}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}}\right)\boldsymbol{\psi_N} + \boldsymbol{\psi_N}\left(\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{Ne}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{ee}}\right)\boldsymbol{\psi_e} = \boldsymbol{E\psi_N\psi_e} \qquad (\mathbf{II.8})$$

La résolution de cette approximation s'effectue en deux phases. Dans un premier temps, l'équation électronique est résolue en maintenant les noyaux immobiles :

$$\left(\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{e}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{Ne}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{ee}}\right)\boldsymbol{\psi_e} = \mathbf{E}_{\boldsymbol{e}}\left(\vec{\mathbf{R}}_{\boldsymbol{\alpha}}\right)\boldsymbol{\psi_e} \qquad (\mathbf{II.9})$$

Avec $\mathbf{E_e}$ énergie électronique dans le champ des noyaux fixes.

Dans un second temps, on traite l'équation nucléaire en considérant le potentiel induit par la distribution électronique :

$$\left(\hat{\mathbf{T}}_{\mathbf{N}} + \hat{\mathbf{V}}_{\mathbf{NN}}\right)\boldsymbol{\psi_N} = \left(\boldsymbol{E} - \mathbf{E}_{\boldsymbol{e}}\left(\vec{\mathbf{R}}_{\boldsymbol{\alpha}}\right)\right)\boldsymbol{\psi_N} \qquad (\mathbf{II.10})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux. Dans ce cadre, les couplages entre transitions électroniques et dynamiques nucléaires sont négligés. L'équation **(II.9)** se réduit alors à la résolution de l'Hamiltonien électronique, les positions nucléaires $(\vec{\mathbf{R}}_{\boldsymbol{\alpha}})$ étant considérées comme des paramètres figés au cours du calcul. Toutefois, ce problème à **N** électrons demeure hors de portée d'une résolution exacte de l'équation de Schrödinger, ce qui impose l'usage d'approximations supplémentaires.

II.3.2 Approximation de Hartree

La résolution de l'équation **(II.9)** revient à ramener le problème à N corps à un problème à une seule particule, en assimilant la fonction d'onde électronique $\boldsymbol{\psi_e}$ à un produit direct des fonctions d'onde individuelles de chaque particule$\varphi_i(\vec{r}_i)$.

$$\boldsymbol{\psi}_{\mathbf{e}}(\vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{1}}, \vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{2}}, \ldots \ldots \vec{\mathbf{r}}_{\mathbf{Ne}}) = \boldsymbol{\varphi_1}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\mathbf{1}})\boldsymbol{\varphi_2}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\mathbf{2}}) \ldots \ldots \boldsymbol{\varphi_{Ne}}(\vec{\boldsymbol{r}}_{\boldsymbol{Ne}}) \qquad (\mathbf{II.11})$$

L'équation **(II.9)** est alors transformée en un système d'équations mono-électroniques :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2\mathbf{m_e}}\boldsymbol{\nabla}_{\mathbf{i}}^{\mathbf{2}} + \mathbf{V}_{\mathbf{ext}}\left(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}\right) + \mathbf{V}_{\mathbf{ee}}(\vec{\mathbf{r}})\right]\boldsymbol{\varphi_i}\left(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}\right) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{i}}\left(\vec{\mathbf{R}}\right)\boldsymbol{\varphi_i}\left(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}\right) \qquad (\mathbf{II.12})$$

Cette équation est appelée équation de Hartree. Le terme $\mathbf{V_{ext}}\left(\vec{\mathbf{r}}, \vec{\mathbf{R}}\right)$ désigne le potentiel résultant à la fois des interactions noyaux–noyaux et électrons–noyaux **[6–7]**. Quant au potentiel $\mathbf{V_{ee}}(\vec{\mathbf{r}}) = \mathbf{V_H}(\vec{\mathbf{r}})$, il correspond au potentiel de Hartree, défini par :

$$\mathbf{V_H}(\vec{\mathbf{r}}) = \int \frac{\boldsymbol{\rho}_{\mathbf{i}}(\vec{\mathbf{r}}')}{|\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}'|}\mathbf{d}^{\mathbf{3}}\boldsymbol{r}'$$

qui représente l'interaction entre un électron et la densité de charge des autres électrons.

$\boldsymbol{\rho_i(\vec{r}')}$ Correspond à la densité d'électrons, elle est donnée par :

$$\boldsymbol{\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_e} \left|\varphi_j(\vec{r})\right|^2} \qquad \textbf{(II. 13)}$$

L'expression de la relation **(II.12)** viole le principe d'exclusion de Pauli, car elle implique de façon erronée qu'un électron interagit avec lui-même.

II.3.3 Approximation de Hartree-Fock

L'équation de Hartree néglige le principe de Pauli, lacune corrigée par Hartree et Fock grâce à l'utilisation du déterminant de Slater **[8–10].**

$$\boldsymbol{\psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \ldots . \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1)\psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \ldots . \psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \psi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \quad . \quad \ldots . \psi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \quad . \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) \quad . \quad \ldots . \psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix}} \qquad \textbf{(II. 14)}$$

$\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\boldsymbol{\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)}$ représente la fonction d'onde d'un électron en fonction de sa position et de son spin. L'expression de $\boldsymbol{\psi_e}$ donnée par l'équation **(II.14)** mène directement aux équations de Hartree-Fock pour un système monoélectronique.

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_e} \int \frac{\left|\varphi_j(\vec{r}')\right|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'\right) \varphi_i(\vec{r})$$

$$- \sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{N_e} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i\ (\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \qquad \textbf{(II. 15)}$$

Contrairement à la méthode de Hartree, la méthode de Hartree-Fock prend en compte le principe de Pauli en introduisant l'effet d'échange. Chaque électron s'entoure d'un trou d'électrons, ce qui réduit l'énergie totale du système. La différence entre les énergies fondamentales issues des équations **(II.12)** et **(II.15)** correspond à l'énergie d'échange. Dans ce modèle, les interactions entre électrons sont représentées comme l'interaction de chaque électron avec un champ moyen créé par l'ensemble des autres électrons. Toutefois, cette approche néglige la forte corrélation existant entre deux électrons de spins opposés, qui tend à

les maintenir éloignés l'un de l'autre. L'écart entre l'énergie réelle de l'état fondamental et celle obtenue à partir de l'équation **(II.15)** correspond à l'énergie de corrélation.

L'approche proposée par Slater **[11]** permet de pallier l'absence de corrélation en introduisant une formulation du potentiel d'échange, qui s'exprime sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha\left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi}\right)^{1/3} \qquad (\mathbf{II.16})$$

où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge.

Slater considère le cas particulier α = 1, correspondant à un gaz électronique homogène sans interaction. Sa méthode présente deux atouts majeurs : une grande simplicité par rapport à l'approximation de Hartree-Fock et l'introduction d'une expression compacte du terme d'échange-corrélation. Cependant, ce choix empirique ne fournit pas toujours des résultats fiables. De plus, l'approximation de Hartree-Fock-Slater devient coûteuse en calculs lorsque le nombre d'électrons croît. Ces éléments fondamentaux (énergie cinétique des électrons non-interagissants, potentiel de Hartree, échange et corrélation) constituent la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), numériquement plus abordable et développée dans la section suivante.

II.4 Théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) **[12–13]** s'est imposée au cours des dernières décennies comme l'un des outils théoriques majeurs pour décrire et analyser les propriétés physiques et chimiques de systèmes complexes à grand nombre d'électrons **[14]**. Elle constitue une reformulation du problème quantique à N corps, reposant non pas sur la fonction d'onde comme dans les méthodes de Hartree et Hartree-Fock, mais uniquement sur la densité électronique comme grandeur fondamentale.

L'idée initiale trouve ses origines dans les travaux de Thomas **[15]** et Fermi **[16]** à la fin des années 1920. Bien que leurs approximations n'aient pas permis une description précise de la structure électronique, elles ont posé les bases conceptuelles de la DFT. Dans ce modèle, les électrons étaient assimilés à un gaz homogène dont l'énergie cinétique était exprimée comme une fonctionnelle locale de la densité, en négligeant les interactions électroniques. Ce manque a ensuite été partiellement corrigé par Dirac **[17]** en 1930, grâce à l'introduction de l'approximation locale d'échange. L'objectif central de la DFT est de déterminer, à partir de la seule densité électronique **ρ(r)**, les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons interagissant avec des noyaux ponctuels.

II.4.1 La densité électronique

Dans les paragraphes précédents, les électrons ont été décrits comme des particules indissociables et indiscernables. Ainsi, un électron ne peut être localisée individuellement, mais sa probabilité de présence dans un élément de volume peut être évaluée et correspond à la densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$.

Les électrons doivent être appréhendés de manière collective sous forme de nuage électronique. La densité électronique décrit les zones de l'espace où la présence des électrons est la plus probable. Elle correspond à une fonction positive, $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$, dépendant uniquement des trois coordonnées spatiales (x,*y*,*z*). Cette fonction tend vers zéro à l'infini et son intégrale sur tout l'espace donne le nombre total d'électrons Ne **[18]**

$$\begin{cases} \boldsymbol{\rho(\vec{r} \to \infty) = 0} \\ \boldsymbol{\int \rho(\vec{r}) dr = N_e} \end{cases} \qquad (\mathbf{II.17})$$

$\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire $\mathbf{d\tau}$ défini par $\boldsymbol{\vec{r}}$.

A la différence de la fonction d'onde, la densité électronique constitue une observable accessible expérimentalement, notamment par diffraction X. Elle apparaît suffisamment riche pour décrire un système, tandis que la fonction d'onde Ψ contient des informations excédentaires, dont certaines ne sont pas indispensables à la compréhension des liaisons chimiques **[19]**. Ces considérations laissent penser que la densité électronique peut, à elle seule, permettre la détermination complète des propriétés d'un système atomique. C'est précisément sur cette idée que reposent plusieurs tentatives de développement d'un formalisme quantique basé sur $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$, et c'est à Hohenberg et Kohn que revient la formulation d'un cadre exact, exprimé à travers deux postulats.

II.4.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

Par leurs deux postulats, Hohenberg et Kohn ont jeté les bases d'un formalisme théorique où la densité électronique devient la variable essentielle pour aborder la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.4.2.1 Premier postulat du théorème de Hohenberg-Kohn

Le premier postulat du théorème de Hohenberg et Kohn **[20]** établit que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ (généré par les noyaux ou par un champ appliqué, par exemple), peut être décrite comme une fonctionnelle de la densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$. Comme cette densité fixe le nombre total d'électrons, elle détermine de manière unique la fonction d'onde associée et, par conséquent, l'ensemble des

propriétés électroniques du système. Dans un système défini par un nombre d'électrons **N**, les positions nucléaires $\overrightarrow{\boldsymbol{R\alpha}}$ et leurs charges $\boldsymbol{Z\alpha}$, la densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ suffit à construire l'Hamiltonien, à déterminer la fonction d'onde fondamentale Ψ_{fond} et, par conséquent, l'énergie de l'état fondamental.

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r})} \Longrightarrow \{\boldsymbol{N_e, R_\alpha, Z_\alpha}\} \Longrightarrow \boldsymbol{H} \Longrightarrow \boldsymbol{\psi_{fond}} \implies \boldsymbol{E}$$

L'énergie totale peut ainsi s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$, $\boldsymbol{E = E[\Psi]}$, que l'on décompose en une partie universelle, indépendante du système, et une partie spécifique liée au nombre d'électrons et au potentiel extérieur **(N, $\boldsymbol{V_{ext}}$)**.

$$\boldsymbol{E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}\left(\rho(\vec{r})\right) dr}$$

$$\boldsymbol{E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] + V_{N-e}[\rho(\vec{r})]} \qquad \textbf{(II.18)}$$

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

Les contributions universelles, c'est-à-dire indépendantes du système, sont rassemblées dans la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn **F_{HK}**. Celle-ci regroupe à la fois l'énergie cinétique des électrons $\boldsymbol{T_e[\rho]}$ et l'énergie d'interaction électron-électron $\boldsymbol{V_{ee}[\rho]}$. Bien que l'expression exacte de ces deux termes ne soit pas connue, la composante classique de $\boldsymbol{V_{ee}}$ peut être identifiée à l'énergie de Hartree.

$$\boldsymbol{V_{ee}^{cla} = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(\vec{r})\rho\left(\overrightarrow{r'}\right)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'} \qquad \textbf{(II.19)}$$

II. 4.2.2 Deuxième postulat de Hohenberg-Kohn

La densité de l'état fondamental contient, en principe, toute l'information nécessaire sur un système électronique. Reste à savoir comment s'assurer qu'une densité donnée correspond bien à cet état fondamental. Cette problématique trouve sa solution dans le second postulat de Hohenberg et Kohn, que l'on peut formuler ainsi : l'énergie $\boldsymbol{E[\rho_{test}]}$, associée à toute densité d'essai, satisfaisant les conditions limites nécessaires $\boldsymbol{\rho_{test}(\vec{r}) \geq 0}$ $\boldsymbol{et}$ $\boldsymbol{\int \rho_{test}(\vec{r}) dr = N_e}$ et associée à un potentiel extérieur $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental $\boldsymbol{E\left|\rho_{fond}\right|}$. Ce théorème n'est en réalité qu'une application du principe variationnel, mais formulée pour des fonctionnelles de la densité $\boldsymbol{E(\rho)}$ plutôt que pour des fonctions d'onde $\boldsymbol{E(\psi)}$. Dès lors, il est possible de relier le principe variationnel formulé en termes de fonction d'onde et celui exprimé en fonction de la densité électronique, de la manière suivante :

$$\boldsymbol{< \psi_{test}|H|\psi_{test} > = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} =< \psi_{fond}|H|\psi_{fond} >} \qquad \textbf{(II.20)}$$

En résumé, toutes les propriétés d'un système soumis à un potentiel externe $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$ sont entièrement déterminées par la densité électronique de son état fondamental. La fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ prend sa valeur minimale uniquement pour la densité fondamentale $\boldsymbol{\rho_0(\vec{r})}$. Ce second théorème établit donc l'existence d'une densité électronique unique pour tout système à l'état fondamental, mais son application se limite à l'évaluation de l'énergie fondamentale. Le théorème de Hohenberg-Kohn constitue une avancée conceptuelle majeure dans la résolution du problème quantique visant à déterminer les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction. Il substitue à la description traditionnelle fondée sur la fonction d'onde, qui dépend de **3Ne** variables (Neétant le nombre total d'électrons), une représentation plus simple en termes de densité électronique, laquelle ne dépend que des trois coordonnées spatiales. Cependant, son application pratique est limitée par le fait que la forme exacte de la fonctionnelle $\boldsymbol{F_{HK}[\rho]}$ reste inconnue. Ce verrou peut néanmoins être levé grâce à des approximations, parmi lesquelles la plus utilisée est celle proposée par Kohn et Sham **[21]**.

II.4.3 Equations de Kohn et Sham

Kohn et Sham ont abordé le problème sous une perspective différente. Tout comme l'énergie potentielle classique peut être exprimée exactement par l'énergie de Hartree, ils ont estimé qu'il était essentiel de disposer d'une approximation aussi fidèle que possible pour l'énergie cinétique. À cette fin, ils ont introduit le concept d'un système fictif d'électrons non-interagissants, possédant la même densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ que celle du système réel d'électrons en interaction.

En s'appuyant sur ce système de référence, on peut exprimer de manière exacte l'énergie cinétique d'un système de N électrons non interagissants comme une fonctionnelle de la densité électronique $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$. Cette correspondance entre systèmes avec et sans interaction entraîne plusieurs conséquences majeures :

- elle permet de passer d'une description en termes de fonction d'onde à N électrons (Ψ) à une formulation fondée sur N fonctions d'onde monélectroniques (φ_i) ;
- elle rend possible la détermination de la densité électronique par la somme des $|\varphi_i|^2$ sur tous les états occupés, plutôt que par l'intégration de $|\Psi|^2$ sur l'ensemble des coordonnées sauf une, correspondant à $\boldsymbol{\vec{r}}$.

L'énergie cinétique (*Te*) et l'énergie potentielle d'interaction électron-électron (*Vee*) peuvent chacune être décomposées en deux contributions : une partie dite classique et une autre non classique. La composante cinétique classique, notée $\boldsymbol{T_e^{ind}}$, correspond au système de référence

constitué d'électrons indépendants, tandis que la partie classique de l'énergie coulombienne, V_{ee}^{cla}, coïncide avec l'énergie de Hartree. Les contributions restantes, d'origine non classique, issues à la fois de la cinétique et des interactions électroniques, sont regroupées dans une fonctionnelle unique appelée énergie d'échange-corrélation, $\boldsymbol{E_{xc}\rho(\vec{r})}$. Cette dernière dépend de la densité électronique et regroupe précisément tous les effets qui ne peuvent être décrits de manière exacte par les termes précédents [22–26].

$$\boldsymbol{E_{xc} = \left(T_e - T_e^{ind}\right) + \left(V_{ee} - V_{ee}^{cla}\right) = T_e^{dép} + V_e^{dép}} \qquad \textbf{(II.21)}$$

Le terme d'échange-corrélation apparaît dans l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (FHK), où universelle signifie qu'elle est indépendante du potentiel externe $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$, quel que soit le système considéré. Ainsi, on passe d'une formulation initiale dans laquelle la forme mathématique des fonctionnelles $\boldsymbol{V_{ext}[\rho]}$ et $\boldsymbol{V_{ee}[\rho]}$ n'est pas connue, à une nouvelle écriture où $\boldsymbol{T_e^{ind}[\rho]}$ et $\boldsymbol{V_{ee}^{cla}[\rho]}$ sont explicitement définies. Dans ce cadre, le terme *Exc* rassemble les contributions restant indéterminées, à savoir l'énergie d'échange et de corrélation.

Dans cette approche, Kohn et Sham ont regroupé toutes les contributions inconnues dans le terme $\boldsymbol{Exc}$, généralement beaucoup plus faible que les autres composantes de l'énergie. L'erreur introduite par son approximation affecte uniquement une petite partie de l'énergie totale du système. Dès lors, l'expression de l'énergie totale ne se décompose plus en termes indépendants (comme dans la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, ($\boldsymbol{F_{HK}}$) et dépendants du potentiel externe $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$, mais en la somme de l'énergie cinétique des électrons indépendants $\boldsymbol{T_e^{ind}}$ et d'un terme associé au potentiel effectif.

Le potentiel effectif **(V_{eff})** regroupe trois contributions : le potentiel externe $\boldsymbol{V_{ext}(\vec{r})}$, la partie classique de l'énergie potentielle due aux interactions électroniques, ainsi que le potentiel d'échange-corrélation, défini comme suit :

$$\boldsymbol{V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}} \qquad \textbf{(II.22)}$$

En introduisant un système fictif composé de N électrons non interagissants, Kohn et Sham ramènent le problème initial à la résolution de N équations de Schrödinger à une seule particule. Cette démarche permet de reformuler la description du système sous la forme d'un ensemble d'équations indépendantes, connues sous le nom d'équations de **Kohn–Sham :**

1- La première équation définit le potentiel effectif des électrons.

$$\boldsymbol{\rho(\vec{r}) \rightarrow V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r})}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|} dr + V_{xe}[\rho(\vec{r})]} \qquad \textbf{(II.23)}$$

2- La seconde équation fait intervenir ce potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques afin de calculer les(φ_i).

$$\boldsymbol{V_{eff}(\vec{r}) \rightarrow \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon\varphi_i(\vec{r_i})} \qquad \textbf{(II.24)}$$

3- La troisième indique comment accéder à la densité à partir des *Ne* fonctions d'onde mono-électroniques

$$\boldsymbol{\varphi_i(\vec{r_i}) \rightarrow \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{Ne} |\varphi_i(\vec{r_i})|^2} \qquad \textbf{(II.25)}$$

Ces trois équations étant interdépendantes, elles doivent être résolues de manière auto-cohérente. La résolution s'effectue de façon itérative : à partir d'une densité électronique initiale, on calcule le potentiel effectif $\boldsymbol{V_{eff}(\vec{r})}$ via l'équation **(II.23)**, puis on résout l'équation différentielle **(II.24)** pour obtenir les $\boldsymbol{\varphi_i}$. Cette solution permet de déterminer une nouvelle densité électronique grâce à l'équation **(II.25)**, à partir de laquelle on calcule un nouveau $\boldsymbol{V_{eff}(\vec{r})}$, et ainsi de suite. L'opération est répétée jusqu'à convergence. L'état fondamental est finalement obtenu à l'aide d'algorithmes numériques classiques de minimisation**.**

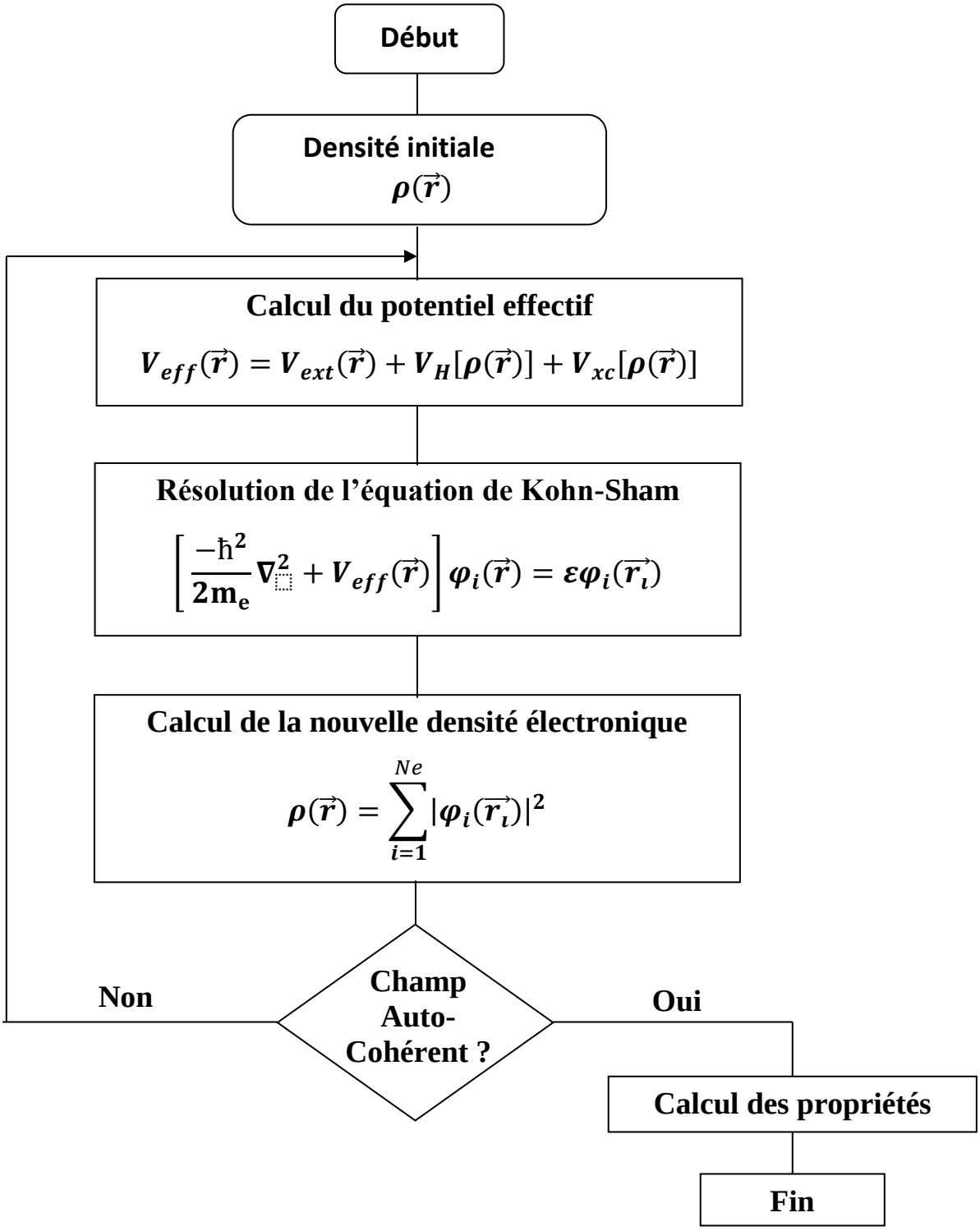


Figure II.1 Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham **[27]**

La résolution des équations de Kohn–Sham constitue le fondement des calculs DFT, mais la forme exacte de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ du système réel n'est pas connue. Néanmoins, plusieurs approximations ont été développées.

II. 5 Le traitement d'échange-corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité, telle qu'appliquée dans le cadre formel de Kohn et Sham, reste rigoureusement exacte. Au fil des développements, la partie indéterminée de la fonctionnelle **E[ρ]** a été progressivement réduite à une fonctionnelle universelle **F_{HK}[ρ]**, puis à l'énergie d'échange-corrélation $\boldsymbol{E_{xc}[\rho]}$. À ce stade, il devient indispensable de proposer une approximation pour cette fonctionnelle d'échange-corrélation afin de représenter le système avec la plus grande précision possible.

II. 5.1 Approximation de la densité locale LDA (Local Density Approximation)

L'approximation de densité locale (LDA) constitue l'approximation la plus fondamentale et la plus largement utilisée pour traiter la fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle repose sur l'idée que le gaz d'électrons à densité non uniforme peut être considéré localement comme un ensemble de régions de gaz électronique uniforme. Dans cette hypothèse, l'énergie d'échange-corrélation $\boldsymbol{E_{xc}[\rho(\vec{r})]}$ d'un électron en un point $\vec{r}$ d'un gaz inhomogène est approximativement égale à celle d'un gaz homogène ayant la même densité électronique en ce point. Cette approximation, fondée sur l'hypothèse que la densité électronique varie suffisamment lentement dans l'espace, a été proposée initialement par Kohn et Sham **[28]** et s'exprime sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r} \qquad \textbf{(II.26)}$$

où $\boldsymbol{\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]}$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$.

Les premières estimations précises ont été réalisées en 1980 par Ceperley et Alder **[29]**. D'autres études, comme celles de Perdew-Zunger **[30]** ou d'Ortiz-Ballone **[31]**, ont apporté des ajustements ou des corrections mineures à ces valeurs. Cependant, les résultats obtenus avec l'une ou l'autre de ces fonctionnelles restent globalement comparables. L'approximation LDA ne prend pas en compte les corrections d'échange-corrélation nécessaires lorsque la densité électronique devient localement inhomogène. Néanmoins, la LDA s'avère particulièrement performante, et son efficacité dans le traitement des atomes et des molécules est confirmée par le succès des applications numériques qui en découlent.

II.5.2 Approximation du Gradient Généralisé GGA

La manière la plus directe d'améliorer l'approximation LDA consiste à prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en incluant dans l'énergie d'échange-corrélation des contributions dépendant du gradient de la densité. L'approximation des gradients généralisés (GGA) **[32]** propose plusieurs formulations pour combiner les termes locaux avec ces termes

dépendant du gradient. Elle définit ainsi une fonction générale qui intègre simultanément les effets locaux et ceux liés aux variations spatiales de la densité électronique.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r})))d^3r \qquad (\mathbf{II.27})$$

Plusieurs expressions décrivent la fonctionnelle GGA selon le choix de $f(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}(\rho(\vec{r}))$ comme les formes de Becke **[33]**, de Perdew et Wang **[34]** et la plus populaire de Perdew, Burke et Enzerhoft **[35]**. En définitive, la fonctionnelle GGA fournit une énergie d'échange-corrélation généralement plus faible que celle de la LDA, ce qui se traduit par un meilleur accord avec les données expérimentales. Elle tend toutefois à surestimer le paramètre de maille et la bande interdite par rapport à la LDA. Cette amélioration n'est cependant pas systématique, et il demeure nécessaire de comparer les résultats obtenus avec différentes approximations ainsi qu'aux valeurs expérimentales disponibles.

II.5.3 Les approximations LDA et GGA avec polarisation du spin

Dans les systèmes magnétiques, la densité électronique dépend de la polarisation du spin, de sorte que $\rho\uparrow$ diffère de $\rho\downarrow$. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors différemment selon que l'on inclut ou non les corrections liées au gradient **[36–38]**.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] = \int [\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})]\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow]d^3r \qquad (\mathbf{II.28})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}), \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho\uparrow, \rho\downarrow, \vec{\nabla}\rho\uparrow(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho\downarrow(\vec{r})]\, d^3r \qquad (\mathbf{II.29})$$

$\rho\uparrow$ et $\rho\downarrow$ représentent respectivement les densités électroniques de spin majoritaire et minoritaire.

II.5.4 Les approximations LDA et GGA avec la correction d'Hubbard

Bien que la méthode LSDA/GGA ait rencontré de nombreux succès, elle reste incapable de décrire correctement les propriétés des états excités, notamment en raison de sa tendance à sous-estimer le gap des semi-conducteurs et des isolants. Dans les systèmes possédant des orbitales d ou f fortement localisées, la répulsion coulombienne effective entre électrons sur un même site, représentée par le terme de Hubbard U, est généralement beaucoup plus importante que la largeur de bande. Par conséquent, les corrélations intra-atomiques doivent être prises en compte. Pour traiter ces interactions coulombiennes intra-site intenses mais écrantées, la méthode DFT+U a été développée : elle combine la DFT (LSDA ou GGA avec polarisation de spin) avec un Hamiltonien de type Hubbard, $\hat{H}_{\text{Hubbard}}$**[39-40]**. Dudarev et al. **[41]**. Dudarev et

ses collaborateurs [41] ont donné une version simplifiée de la DFT+U, reposant sur un Hamiltonien de la forme suivante :

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma}\, \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma}\, \hat{n}_{m',\sigma} \qquad (\mathbf{II.30})$$

Où $\hat{n}_{m,\sigma}$ est l'opérateur comptant les électrons d'une orbitale de nombre quantique magnétique **m** et de spin **σ** sur un site donné. **U**, paramètre d'Hubbard moyenné sphériquement, mesure le coût énergétique d'ajout d'un électron $U = E(f^{n+1}) + E(f^{n-1}) - 2E(f^{n})$, tandis que **J** représente l'énergie d'échange écrantée, proche du paramètre de Stoner. **U** et **J** caractérisent ensemble la répulsion coulombienne intra-site.

L'Hamiltonien de Mott-Hubbard inclut certaines contributions énergétiques déjà prises en compte par la fonctionnelle DFT. Pour éviter ce double comptage, on soustrait les termes redondants de l'énergie obtenue par la DFT conventionnelle. Ainsi, dans la formulation en polarisation de spin proposée par Dudarev et al., l'énergie de la fonctionnelle DFT+U s'écrit :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m\,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}{}^{2}) \qquad (\mathbf{II.31})$$

Ici, **U** et **J** apparaissent uniquement à travers leur différence $\mathbf{U_{eff}} = \mathbf{U} - \mathbf{J}$. En pratique, **U** est généralement estimé par des calculs LSDA contraints [42] ou ajusté à partir de mesures expérimentales.

II.6 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La DFT constitue un outil puissant pour traiter le problème à plusieurs corps. Toutefois, le choix d'une base de fonctions d'onde adaptée à la résolution des équations de Kohn-Sham représente une étape cruciale. Différentes approches sont disponibles, parmi lesquelles :

- Les méthodes basées sur la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [43], où les orbitales atomiques sont décrites comme le produit de fonctions propres du moment angulaire et de fonctions radiales.
- La méthode des ondes planes orthogonalisées (OPW), introduite par Herring [44], qui sépare le potentiel du cœur ionique du potentiel cristallin au-delà de ce cœur. Cette approche repose sur le principe d'orthogonalisation issu du théorème d'annulation formulé par Phillips en 1958 [45].
- Les méthodes cellulaires de type ondes planes augmentées (APW) [46], dans lesquelles le potentiel est représenté par le modèle dit « Muffin-tin », possédant une symétrie sphérique. Des variantes linéarisées ont ensuite été développées par Andersen [47] : les

ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), les orbitales « Muffin-tin » linéarisées (LMTO) et la méthode à potentiel total FP-LAPW (Full Potential LAPW) **[48]**.

II.6.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a mis au point la méthode des ondes planes augmentées (APW) **[46]** pour représenter le potentiel cristallin. Cette approche repose sur **l'**approximation Muffin-tin**,** qui divise la cellule unité en deux domaines (**Figure II-2**) :

- La région Muffin-tin (MT)**,** centrée sur chaque noyau atomique et délimitée par des sphères de rayon Rα. Le potentiel y est supposé sphérique et les fonctions d'onde sont décrites par des solutions radiales de l'équation de Schrödinger.
- La région interstitielle (I) située entre les atomes où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes.

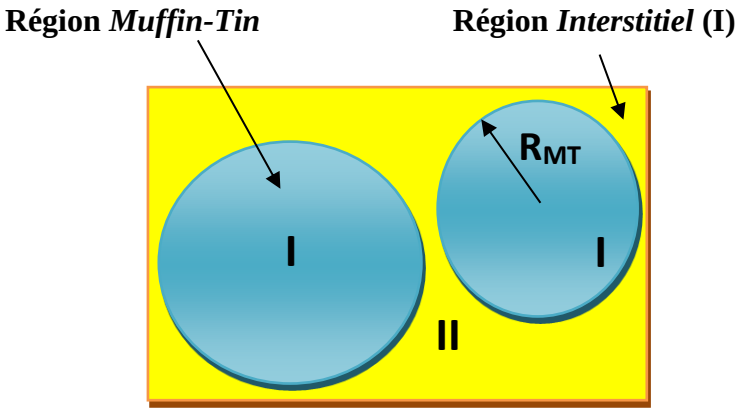


Figure II.2 Répartition de la maille unitaire en sphères MT (I) et en région interstitielle (II).

La fonction d'onde prend alors la forme :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_i(r) Y_{im}(r) & r \in I \\ \frac{1}{\Omega^2} \sum_{G} C_G e^{l(G+K)r} & r \in II \end{cases} \qquad (\mathbf{II.32})$$

Où A_{lm} et C_G sont les coefficients de développement, Ω est le volume de la maille unitaire. $U_l(r)$ est la solution radiale de l'équation de Schrödinger qui s'écrit ainsi :

$$\left(-\frac{d^2}{dr} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right) r U_l(r) = 0 \qquad (\mathbf{II.33})$$

où E_l est l'énergie de linéarisation et $V(r)$ la composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales données par l'équation **(II-33)** sont, par construction, orthogonales à tout état du même Hamiltonien s'annulant aux frontières de la sphère, comme l'illustre l'équation suivante :

$$\left(\boldsymbol{E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1\frac{d^2rU_2}{dr^2}}\right) \qquad (\mathbf{II.34})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2. Le recouvrement est établi à partir de l'équation **(II-34)**, après intégration par parties. Dans cette approche, Slater a eu recours à l'approximation muffin-tin pour représenter le potentiel cristallin.

Il a introduit les fonctions de base en fonction d'un choix spécifique associé au potentiel muffin-tin, en démontrant que les ondes planes constituent les solutions de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un potentiel constant. En revanche, les fonctions radiales correspondent aux solutions obtenues pour un potentiel sphérique. Cette approximation s'avère particulièrement adéquate pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais sa précision diminue à mesure que la symétrie cristalline se réduit.

Dans la méthode APW, la continuité aux limites des sphères est assurée en définissant les coefficients A_{lm} à partir des coefficients de Clebsch–Gordan (C_G) des ondes planes dans les régions interstitielles. Ces coefficients s'expriment alors selon la relation suivante :

$$\boldsymbol{A_{lm} = \frac{4\pi l'}{\Omega^{\frac{1}{2}}U_l(R)}\sum_G C_G J_l(|K+g|R)Y^*_{lm}(K+G)} \qquad (\mathbf{II.35})$$

R est le rayon de la sphère, et l'origine est prise au centre de la sphère.

Ainsi, les coefficients A_{lm} sont fixés à partir des coefficients d'ondes planes C_G ainsi que des paramètres d'énergie E_l, ces derniers étant traités comme des paramètres variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, notées par l'indice GGG, correspondent à des ondes planes dans la région interstitielle et à des fonctions radiales à l'intérieur des sphères. Elles sont désignées sous le nom d'ondes planes augmentées (APW).

La méthode APW présente certaines limitations liées à la dépendance radiale des fonctions de base. En effet, les coefficients A_{lm} comportent au dénominateur le terme $U_l(r)$. Or, pour certaines valeurs particulières de l'énergie E_l, la fonction radiale $U_l(R)$ s'annule à la surface de la sphère muffin-tin, entraînant alors un découplage entre les fonctions radiales et les ondes planes ; phénomène connu sous le nom de problème d'asymptote. De plus, la fixation de E_l

réduit la liberté variationnelle du système, de sorte que l'obtention du spectre de bandes ne peut pas être réalisée par une simple diagonalisation. Pour pallier ces difficultés, plusieurs améliorations de la méthode APW ont été proposées, notamment celles introduites par Koelling **[49]** et Andersen **[50]**.

II.6.2 Principe de la méthode LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées, les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) sont construites comme une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Elles sont définies de manière analogue à la méthode APW, mais l'énergie E_l est considérée comme fixe, et les fonctions doivent en outre satisfaire la condition suivante :

$$\boldsymbol{\varphi(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} \left[\boldsymbol{A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)}\right]\boldsymbol{Y_{lm}(r)} & \boldsymbol{r \in I} \\ \boldsymbol{\frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{G} C_G e^{i(G+K)r}} & \boldsymbol{r \in II} \end{cases} \qquad \textbf{(II.36)}$$

Les fonctions radiales satisfont l'équation :

$$\boldsymbol{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{dU_l}{dr}\right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r)\right]U_l(\varepsilon, r) = 0} \qquad \textbf{(II.37)}$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r)} \qquad \textbf{(II.38)}$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\boldsymbol{\dot{U}_l}$, ils sont de la même nature que A_{lm}. Dans la méthode LAPW, les fonctions ne prennent la forme d'ondes planes que dans les régions interstitielles, à l'instar de la méthode APW. Dans les sphères, les fonctions LAPW présentent une meilleure adéquation que celles issues de la méthode APW.

Lorsque l'énergie de linéarisation E_l s'écarte légèrement de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire permet de mieux approcher la fonction radiale que dans la méthode APW, qui repose uniquement sur une fonction radiale. Ainsi, la fonction U_l se développe en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l$ et de l'énergie E_l.

$$\boldsymbol{U(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l)\dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2)} \qquad \textbf{(II.39)}$$

Où : $\boldsymbol{O((\varepsilon - E_l)^2)}$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec un seul E_l, les fonctions LAPW offrent une base capable de représenter toutes les bandes de valence dans une vaste région d'énergie [51]. Lorsque cela n'est pas réalisable, la fenêtre énergétique peut généralement être scindée en deux intervalles, ce qui constitue un allègement considérable par rapport à la méthode APW. Si U_l =0 à la surface de la sphère, alors $\dot{U}_l \neq 0$ dans la plupart des cas. Par conséquent, la méthode LAPW ne présente pas de problème de continuité à la surface de la sphère MT.

II.6.3 Concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW [52], aucune approximation n'est introduite concernant la forme du potentiel ou de la densité de charge. Ils sont développés en harmoniques sphériques dans les sphères atomiques et en séries de Fourier dans l'interstitiel.

Elle assure ainsi la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, avec le développement suivant :

$$\boldsymbol{V(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} \boldsymbol{V_{lm}(r) Y_{lm}(r)} & \text{à } l'interieur\ de\ la\ sphère \\ \sum_{k} \boldsymbol{V_k e^{iKr}} & \text{à } l'exterieur\ de\ la\ sphère \end{cases} \qquad (\mathbf{II.40})$$

De la même manière la densité de charge est développée sous la forme :

$$\boldsymbol{\rho(r)} = \begin{cases} \sum_{lm} \boldsymbol{\rho_{lm}(r) Y_{lm}(r)} & r < R_\alpha \\ \sum_{k} \boldsymbol{\rho_k e^{iKr}} & r > R_\alpha \end{cases} \qquad (\mathbf{II.41})$$

II.7 Code Wien 2K

WIEN2k est un logiciel de calcul ab initio destiné à l'étude de la structure électronique des solides. Il repose sur la méthode FP-LAPW et a été conçu par Peter Blaha et Karlheinz Schwartz au sein de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) [53]. Ce programme a été appliqué avec succès à une grande variété de systèmes, allant des supraconducteurs à haute température aux minéraux, en passant par les surfaces de métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques, les molécules, ainsi que l'étude du gradient de champ électrique [54–56]. Le code WIEN2k regroupe plusieurs programmes indépendants, interconnectés par un script C-SHELL. Leur exécution peut s'effectuer aussi bien en mode

séquentiel qu'en mode parallèle. Le déroulement des calculs se divise généralement en trois étapes principales :

1. Etape d'initialisation : elle a pour objectif de préparer le calcul en établissant la structure cristallographique, en déterminant les symétries du système, en générant les densités électroniques de départ et en définissant le nombre de k points k nécessaires à l'intégration dans la zone de Brillouin irréductible. Cette préparation est assurée par un ensemble de programmes auxiliaires, parmi lesquels :

NN : ce programme calcule les distances entre premiers voisins, ce qui permet de définir le rayon atomique approprié de la sphère Muffin-Tin (MT).

LSTART : Il sert à construire les densités électroniques atomiques et à définir la manière dont chaque orbitale atomique est prise en compte lors du calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial et identifie le groupe ponctuel associé à chaque site atomique.

KGEN : génère le nombre de k-points dans la zone de Brillouin.

DSART : Il construit la densité électronique initiale pour le cycle auto-cohérent (SCF) en combinant les densités atomiques obtenues à partir de LSTART.

2. Calcul auto-cohérent (SCF) : cette étape consiste à déterminer les énergies ainsi que la densité électronique de l'état fondamental en respectant un critère de convergence défini (énergie totale, densité de charge, forces, etc.). Ce processus est réalisé à l'aide des sous-programmes suivants :

- **LAPW0 :** génère le potentiel électronique à partir de la densité.
- **LAPW1 :** Calcule les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres
- **LAPW2 :** détermine les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- **LCORE :** évalue les états du cœur et les densités correspondantes.
- **MIXER :** effectue le mélange entre les densités d'entrée et de sortie.

3. Détermination des propriétés : après l'achèvement du calcul auto-cohérent, les propriétés de l'état fondamental, telles que la densité de charge, la structure de bandes ou encore les propriétés optiques peuvent être évaluées.

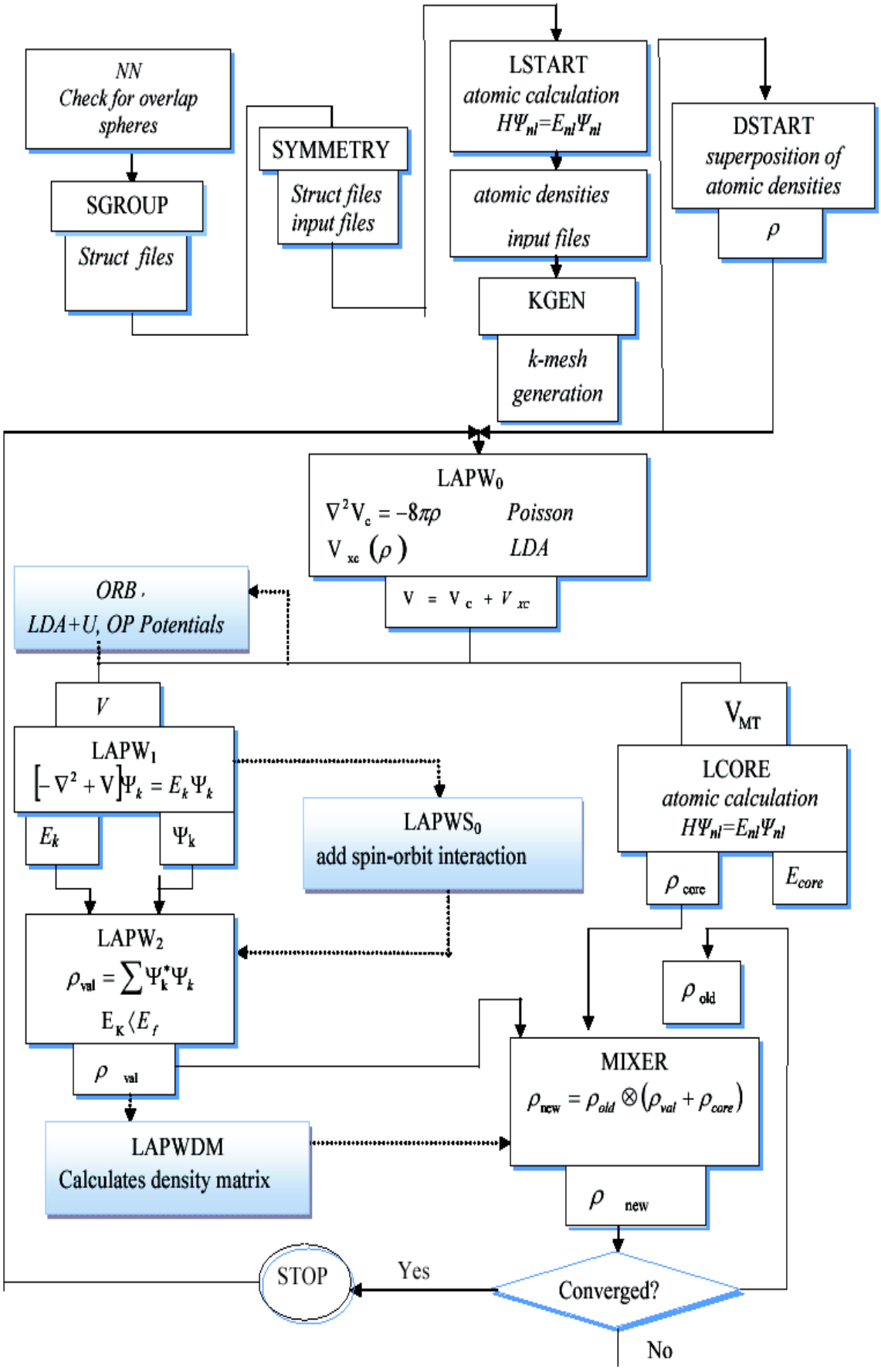


Figure II.3 Organigramme du code WIEN2k **[57]**

Références

[1] W. Heisenberg, Z. Physik 43, 172 (1927).
[2] P. Kireev, la physique des semiconducteurs, 2ème édition Mir Moscou (1975).
[3] M. Born, R. J. Openheimer, Zur Quant en théorie der Molekeln, Ann. Phys. 84, 457 (1927).
[4] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci 76, 6062 (1979).
[5] L. H. Thomas, the calculations of Atomic fields, Proc. Cam. Phil. Soc, 23, 542 (1927).
[6] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89 (1928).
[7] J.C.Slater, the Self-Consistent Field for Molecules and Solids, Mc Graw - Hill.N. Y (1974).
[8] M. J. S. Dewar, The molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, Mc Graw -Hill Ed., 57 (1969).
[9] R.G. Parr, The quantum Theory of Molecular Electronic Structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
[10] V. Fock, Z. *Ann. Physik*. 62, 795 (1930).
[11] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
[12] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 864 (1964).
[13] J. P. Perdezm J.Q. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jacksen, M.R. Perderson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B46, 6671 (1992).
[14] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory: An Approach to the QuantumMany-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, (1990).
[15] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
[16] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
[17] P. A. M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Roy. Soc, Vol 26, 376 (1930).
[18] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, (1989).
[19] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory* 2nd ed, Wiley (2001).
[20] J. C. Slater Advances in quantum chemistry 1, 35 (1964).
[21] W. Kohn et L. J. Sham, Phys. Rev. A 137, 1697 (1965).
[22] J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F4, 1170 (1974).
[23] R. A. Harris, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984).
[24] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
[25] C. O. Alonbladh et A. C. Pedroza, Phys. Rev. A 29, 2322 (1984).
[26] A. Savin, H. Stolle et H. Preuss, Theor. Chim. Acta. 70, 407 (1986).
[27] S.Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step Introduction.* Institut voor Kern- en Stralingsfysica: Leuven (2002).
[28] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. P. Ortenburger, Phys. Rev. Lett. 22:807, (1969).
[29] D. M. Ceperely and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett 45, 566 (1980).
[30] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B. 23, p 5048 (1981).
[31] G. Ortiz and P. Ballone, Phys. Rev. B. 50, p 1391 (1994).
[32] W. Kohn Reviews of Modern Physics, Vol 71, No. 5, p 1253 (1999).
[33] A. D. Becke, Phys. Rev. A. 38, p 3098 (1988).
[34] Y. Wang, J. P. Perdew, Phys. Rev. B. 45, p 13298 (1992).
[35] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhoft, Phys. Rev. Lett. 77, p 3865 (1996).
[36] S.Lardjane**,** Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué : ZnO dopé au cobalt, thèse de doctorat, université de Tlemcen (2013).
[37] J.P.Pedrew and Y.Wang, Phys.Rev.B 45, 13244 (1992).

[38] J.P.Pedrew and A.Zunger, Phys.Rev.B 23(10), 5048-5079 (1981).
[39] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I", *Phys. Rev.* **B**. 44 (3) 943-954 (1991).
[40] A.I. Liechtenstein, V.I. Anisimov, J. Zaanen, "Density-functional theory and strong interactions: orbital ordering in Mott-Hubbard insulators", *Phys. Rev. B* **52** 5467-5470 (1995).
[41] S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton, "Electron energy loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study", *Phys. Rev.* **B** (57) 1505-1509 (1998).
[42] M.Shishkin, M.Marsman, G.Keresse, Phys.Rev.Lett.vol. 99, 246403 (2007).
[43] F.Bloch, Z.Puys. 52, 555 (1928).
[44] C.Herring, a new method for calculating wave functions in crystals, Phys. Rev.57, 1169-1177 (1940).
[45] J.C.Phillips and L.Kleinman, Phys.Rev.Lett.116, 287 (1959).
[46] J.C.Slatter, wave functions in periodic potential, Phys.Rev.51, 846-851 (1937).
[47] O.K.Anderson, lineaire methods in band theory, Phys.Rev.B12, 3060-3083 (1975).
[48] D.R.Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotenbtiels, Phys.Rev.Lett.42, 662-665(1979).
[49] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
[50] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
[51] Amel MEZIANI, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$, thèse de doctorat, université de Annaba (2012).
[52] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 64, 19, 1951341 (2001).
[53] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. **74**, 1387(1995).
[54] K., C. Schwarz, Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, *Charge distribution and electric-field gradients in* $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Physical Review B, **42**(4) 2051-2061 (1990).
[55] B.Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, *Ab-initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite.* American Mineralogist, **81** 545-549 (1996).
[56] X.G. Wang, et al., *The Hematite (* α- Fe_2O_3*) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry.* Physical Review Letters, **81**(5) 1038-1041(1998).
[57] P. Blaha, K. Schwartz, G .K. H.Madsen, D.Kvasnicka, J.Luittz. WIEN2K, Anaugmented plane Wave local orbitals program for calculating crystal properties properties, Karlheinz Schwarz, Techn . Universitat,Wien Austria, (2001).

CHAPITRE III

PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, ELASTIQUES, OPTIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES HALF-HEUSLER XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge)

III.1 Introduction..... **50**
III.2 Détails de calcul **50**
III.3 Propriétés structurales..... **51**
III.4 Propriétés magnétiques **55**
III.5 Propriétés électroniques..... **55**
a) Structure de bande **55**
b) Densité d'états **57**
III.6 Propriétés élastiques..... **58**
III.7 Propriétés optiques **60**
III.7.1 Fonction Diélectrique **61**
III.7.2 Coefficient d'Absorption **63**
III.7.3 Réflectivité **64**
III.7.4 Indice de Réfraction **65**
III.7.5 Fonction de perte d'énergie **66**
III.8 Propriétés thermoélectriques..... **67**
III.8.1 Dépendance en fonction de la température **68**
a) Coefficient de Seebeck **68**
b) Conductivité électrique **69**
c) Conductivité Thermique **70**
d) Facteur de Mérite **71**
III.8.2 Dépendance par rapport au potentiel chimique **72**
a) Coefficient de Seebeck **72**
b) Conductivité électrique **73**
c) Conductivité thermique **74**
d) Facteur de mérite **76**
III.9 Conclusion..... **77**
Références..... **78**

III.1 Introduction

Les composés Half-Heusler représentent aujourd'hui une classe essentielle de matériaux semi-conducteurs ternaires, largement étudiés pour leurs performances prometteuses dans les domaines de l'optoélectronique, du transport thermoélectrique **[1-2]** et de l'électronique de puissance **[3-10]**. Leur structure cristalline compacte de type F-43m, caractérisée par l'occupation non équivalente de trois sites cristallographiques, confère à ces matériaux une grande stabilité chimique ainsi qu'une remarquable flexibilité dans l'ajustement de leurs propriétés physiques. La substitution contrôlée de l'un des éléments constitutifs permet en effet de moduler la largeur du gap électronique **[11]**, la rigidité du réseau cristallin, la mobilité des porteurs de charge, ainsi que la réponse optique sur une large gamme d'énergies. Dans ce contexte, le présent chapitre s'intéresse à la série de composés XRhZ, où X = V, Nb et Z = Si, Ge, constituant une famille encore peu explorée de semi-conducteurs Half-Heusler **[12].**

Le choix de ces éléments n'est pas arbitraire et repose sur des critères scientifiques précis. Les métaux de transition légers « **V** » et « **Nb** » contribuent à l'hybridation *d–p* responsable de l'ouverture du gap électronique, tandis que l'atome « **Rh** » stabilise la structure cristalline et améliore la cohésion du réseau. Les éléments de type sp^3, « **Si** » et « **Ge** », influencent quant à eux la polarisation du réseau ainsi que la dispersion des bandes de valence et de conduction **[13-15].** Ces combinaisons atomiques sont susceptibles d'engendrer des profils électroniques et thermoélectriques intéressants, notamment une largeur de gap modérée compatible avec les applications optoélectroniques **[16-18]**, une rigidité mécanique suffisante pour les dispositifs fonctionnant à haute température, ainsi qu'un coefficient de Seebeck potentiellement élevé, résultant de la structure particulière de leurs bandes électroniques **[19]**.

III.2 Détails de calcul

Dans cette étude, les calculs ont été réalisés en utilisant l'approche ab initio full-potential linearized augmented plane wave **(**FP-LAPW, méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet) **[20]**, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) **[21]**, telle qu'implémentée dans le code WIEN2k **[22]**. Pour le traitement des effets d'échange-corrélation, nous avons adopté l'approximation du gradient généralisé (GGA) **[23-24]**, à laquelle s'ajoute le potentiel de Tran–Blaha modifié Becke–Johnson (TB-mBJ) **[25]**, choisi afin d'améliorer la précision de la structure de bandes électroniques.

Les autres paramètres numériques du calcul, notamment le k points du maillage, le produit du rayon de la sphère muffin-tin par le vecteur d'onde maximal ($RMT*K_{MAX}$), le paramètre d'élargissement gaussien ainsi que le moment angulaire maximal, ont été fixés respectivement

à 14×14×14 [26], 7.0, 12 Ry et 10. Pour séparer les états de cœur des états de valence, une énergie de coupure de -6,0 Ry a été employée, et un critère de convergence énergétique de 10^{-4} Ry a été fixé pour les calculs auto-cohérents. Les propriétés de transport électronique ont été évaluées à l'aide de l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation semi-classique, en utilisant un maillage dense de 46×46×46 [27], tel qu'implémenté dans le code BoltzTraP [28]. Les réponses optiques de nos nouveaux composés ont été obtenues à partir de la fonction diélectrique complexe $\boldsymbol{\varepsilon(\omega)}$, calculée en appliquant les relations de Kramers–Kronig [29-31]. L'équilibre structural a été évalué à partir de calculs d'énergie totale effectués pour une série de paramètres de maille, puis les résultats ont été ajustés à l'aide de l'équation d'état de Birch–Murnaghan, définie selon l'expression **(III.1)** :

$$\boldsymbol{E_T(V) = \frac{BV}{B'}\left[\frac{(V_0/V)}{B'-1}+1\right] + E_0 - \frac{V_0 B}{B'-1}} \qquad \textbf{(III. 1)}$$

Dans cette expression, $\mathbf{V_0}$ représente le volume d'équilibre de la cellule primitive, $\mathbf{E_0}$ l'énergie totale correspondante, **B** le module de compressibilité (bulk modulus) et **B′** sa dérivée par rapport à la pression à température constante. Les valeurs de $\mathbf{V_0}$ et $\mathbf{E_0}$ ont été déterminées au minimum de la courbe $\mathbf{E_{tot}}$ **(V),** tandis que **B** a été calculé à partir de la courbure en $\mathbf{V_0}$ selon l'équation **(III.2)** :

$$\boldsymbol{B = V\frac{d^2E_T}{dV^2}} \qquad \textbf{(III. 2)}$$

La stabilité structurale et le potentiel de synthèse des composés ont été évalués en calculant leurs énergies de formation $\boldsymbol{\Delta H_f}$ **(eq III.3)** et leurs énergies cohésives $\boldsymbol{E_{coh}}$ **(eq III.4)** [32]

$$\boldsymbol{\Delta H_f = E_{XYZ}^{tot} - \left(E_X^{bulk} + E_Y^{bulk} + E_Z^{bulk}\right)} \qquad \textbf{(III. 3)}$$

$$\boldsymbol{E_{coh} = E_{XYZ}^{tot} - \left(E_X^{iso} + E_Y^{iso} + E_Z^{iso}\right)} \qquad \textbf{(III. 4)}$$

L'énergie totale considérée est celle de la cellule primitive, où $\boldsymbol{E^{Bulk}}$ représente l'énergie totale de l'atome dans son état solide le plus stable, et $\boldsymbol{E^{iso}}$ désigne l'énergie de l'atome isolé, c'est-à-dire un atome unique dans le vide, sans interaction avec son environnement.

III.3 Propriétés structurales

Les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) adoptent une structure cristalline cubique à faces centrées, de groupe spatial **F-43m**. Les atomes de Si (ou Ge) et de V (ou Nb) se trouvent respectivement aux positions de Wyckoff **4b (1/2, 1/2, 1/2)** et **4a (0, 0, 0)**, tandis que les atomes de Rh occupent la position tétraédrique **4c (1/4, 1/4, 1/4)**.

La cellule unité du composé XRhZ, représentée à la **Figure III.1** à l'aide du logiciel **Vesta 4.5** [33], présente une structure typique des composés half-Heusler XYZ, formée de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées interconnectés, occupés respectivement par les atomes X, Y et Z. Le sous-réseau [XZ] adopte une topologie de type zinc blende (ZnS), caractérisés par un fort caractère covalent. En revanche, les atomes Y et Z forment une sous-structure de type sel gemme (NaCl), indiquant un arrangement cubique avec un caractère plus ionique, dû à la grande différence d'électronégativité entre ces atomes [34]. Ainsi, la structure half-Heusler combine des sous-réseaux à caractère covalent et ionique, reflétant la diversité des interactions chimiques présentes.

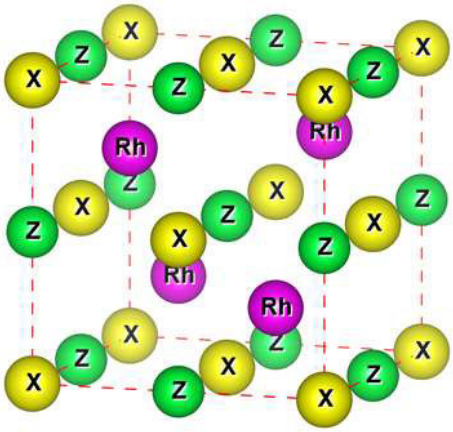


Figure III.1 : Structure cristalline des composés XRhZ (X =V, Nb ; Z = Si, Ge)

Le **Tableau III.1** présente les paramètres structuraux des composés half-Heusler (VRhSi, VRhGe, NbRhSi et NbRhGe), calculés en utilisant l'approximation GGA pour les états ferromagnétique et non magnétique. Les principaux paramètres considérés sont le module de compressibilité **B**, sa dérivée par rapport à la pression **B′**, la constante de réseau à l'équilibre $\mathbf{a_0}$, l'énergie cohésive $\mathbf{E_{coh}}$, l'énergie de formation $\mathbf{\Delta H_f}$ et l'énergie de l'état fondamental $\mathbf{E_{min}}$. Pour les quatre alliages, la phase **γ** est énergétiquement plus stable que les phases ***α*** et **β**, et cet état stable est non magnétique. Les valeurs calculées de la constante de réseau sont respectivement 5,71 Å, 5,80 Å, 5,91 Å et 5,97 Å pour VRhSi, VRhGe, NbRhSi et NbRhGe, en excellent accord avec celles d'autres alliages semi-conducteurs half-Heusler ayant un nombre d'électrons de valence **(VEC)** de 18, tels que TaCoSn (5,94 Å) [35], NbIrGe (6,02 Å) et HfCoSb (6,04 Å) [36].

Pour évaluer la stabilité dynamique et les propriétés vibratoires des composés étudiés, nous avons analysé leurs bandes phononiques. L'absence de fréquences phononiques imaginaires dans toute la zone de Brillouin **(Figure III.2)** confirme la stabilité dynamique de

nos composés semi-conducteurs dans leur état fondamental. Les modes acoustiques présentent de fortes dispersions, contribuant efficacement au transport de chaleur, tandis que les modes optiques contribuent peu au transport thermique en raison de leur faible dispersion. Pour VRhSi et VRhGe, on observe un chevauchement des branches acoustiques et optiques près des points X et L, ce qui indique une forte diffusion phonon–phonon **[37]**. La structure de bandes phononiques du composé NbRhGe a déjà été présentée dans une étude précédente menée par Y. Wang **[38]**.

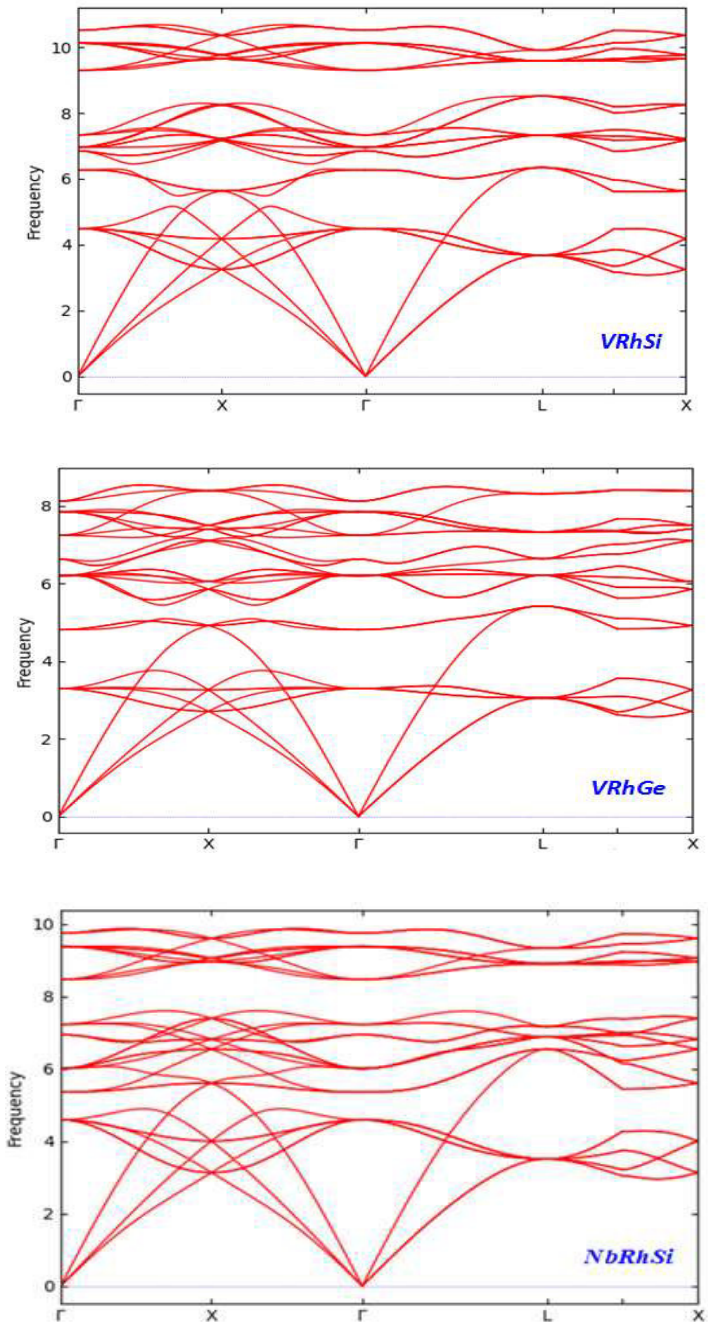


Figure III.2 : Courbes de dispersion phononique des composés VRhSi, VRhGe et NbRhSi

Tableau III.1 : Paramètres structuraux et énergies des composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb ; Z = Si, Ge)

Matériaux	Etat	Type	a	B'	Emin	E_{coh}	ΔH_f
VRhSi	FM	α	5.72	3.91	-12049.276632		
	NM		5.72	3.09	-12049.276687		
	FM	β	5.69	4.09	-12049.302767		
	NM		5.70	3.01	-12049.303182		
	FM	γ	5.73	3.86	-12049.366754		
	NM		**5.71**	**4.49**	**-12049.367117**	**-1.4227**	**-0.199**
VRhGe	FM	α	5.81	5.87	-15667.350805		
	NM		5.81	5.20	-15667.350475		
	FM	β	5.79	6.56	-15667.341261		
	NM		5.81	6.41	-15667.341583		
	FM	γ	5.80	6.77	-15667.410282		
	NM		**5.80**	**6.03**	**-15667.422243**	**-1.2878**	**-0.844**
NbRhSi	FM	α	6.01	4.40	-17791.550849		
	NM		6.01	4.27	-17791.551936		
	FM	β	5.87	4.31	-17791.605674		
	NM		5.88	4.30	-17791.606164		
	FM	γ	5.92	4.72	-17791.690152		
	NM		**5.91**	**5.21**	**-17791.692559**	**-1.4905**	**-0.237**
NbRhGe	FM	α	6.09	6.01	-21409.636669		
	NM		6.09	5.98	-21409.636659		
	FM	β	5.97	5.30	-21409.652489		
	NM		5.97	5.34	-21409.652959		
	FM	γ	5.98	5.75	-21409.754550		
	NM		**5.97**	**4.26**	**-21409.754950**	**-1.3619**	**-0.868**

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

III.4 Propriétés magnétiques

La performance magnétique des composés ternaires de type Half-Heusler est évaluée à l'aide de la règle de Slater–Pauling [39], exprimée par la relation :

$$\boldsymbol{M_t = (18 - Z_t)} \qquad \textbf{(III. 5)}$$

Où $\boldsymbol{Z_t}$ et $\boldsymbol{M_t}$ désignent respectivement le nombre total d'électrons de valence dans la cellule unité et le moment magnétique total. Les configurations électroniques de valence explicites des atomes constituant la cellule primitive des composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) sont : V : [Ar] $3d^3$ $4s^2$, Nb : [Kr] $4d^4$ $5s^1$, Rh : [Kr] $4d^8$ $5s^1$, Si : [Ne] $3s^2$ $3p^2$ et Ge : [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$ $4p^2$. D'après la relation **(III.5)**, les quatre composés étudiés possèdent chacun un total de 18 électrons de valence, ce qui suggère a priori un comportement non magnétique. Les calculs du moment magnétique total confirment cette prédiction, en donnant un moment nul ($M_t = 0\ \mu B$) pour l'ensemble des composés, attestant ainsi de leur caractère non magnétique à l'état fondamental.

III.5 Propriétés électronique

Afin de comprendre le comportement physique d'un matériau, il est essentiel d'analyser en détail sa structure électronique. Dans cette perspective, nous étudions de manière approfondie les structures de bandes électroniques ainsi que les densités d'états, tant totales que partielles, des alliages Half-Heusler étudiés.

a) Structure de Bande

Les structures de bandes électroniques (EBS) des alliages Half-Heusler VRhSi, NbRhSi, VRhGe et NbRhGe ont été calculées aux paramètres de réseau d'équilibre en utilisant l'approche TB-mBJ. Les diagrammes EBS correspondants **(Figures III.3a-d)** montrent que, pour l'ensemble des composés étudiés, le maximum de la bande de valence est localisé au point de haute symétrie **W**, tandis que le minimum de la bande de conduction se situe au point **X** de la zone de Brillouin. Ces caractéristiques indiquent un comportement semi-conducteur à gap indirect pour tous les matériaux. Les valeurs du gap énergétique indirect sont respectivement de 0,59 eV pour VRhSi, 0,68 eV pour NbRhSi, 0,51 eV pour VRhGe et 0,71 eV pour NbRhGe. Ces résultats sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature pour d'autres semi-conducteurs Half-Heusler contenant des éléments similaires sur le site X, tels que NbIrGe (0,63 eV) [37], VRuSb (0,64 eV) [16] et NaScSi (0,61 eV) [40].

L'analyse détaillée des structures de bandes révèle que les points de haute symétrie **L** et **Γ** constituent des points de convergence des bandes de valence. La dispersion de ces bandes est principalement gouvernée par la forte hybridation entre les états « *d* » des atomes **X** (V, Nb) et

Z (Si, Ge). La différence d'énergie entre les points **W** et **L** est estimée à environ 0,16 eV et 0,18 eV pour les composés NbRhSi et NbRhGe, respectivement, tandis qu'elle demeure négligeable dans le cas de VRhSi et VRhGe.

Par ailleurs, les quatre composés présentent une triple dégénérescence de la bande de valence au point **Γ**, alors qu'une double dégénérescence est observée au point **L**. Cette dégénérescence des bandes de valence à proximité de l'énergie de Fermi est généralement considérée comme un indicateur favorable du potentiel thermoélectrique des matériaux étudiés, en raison de son effet bénéfique sur le coefficient de Seebeck.

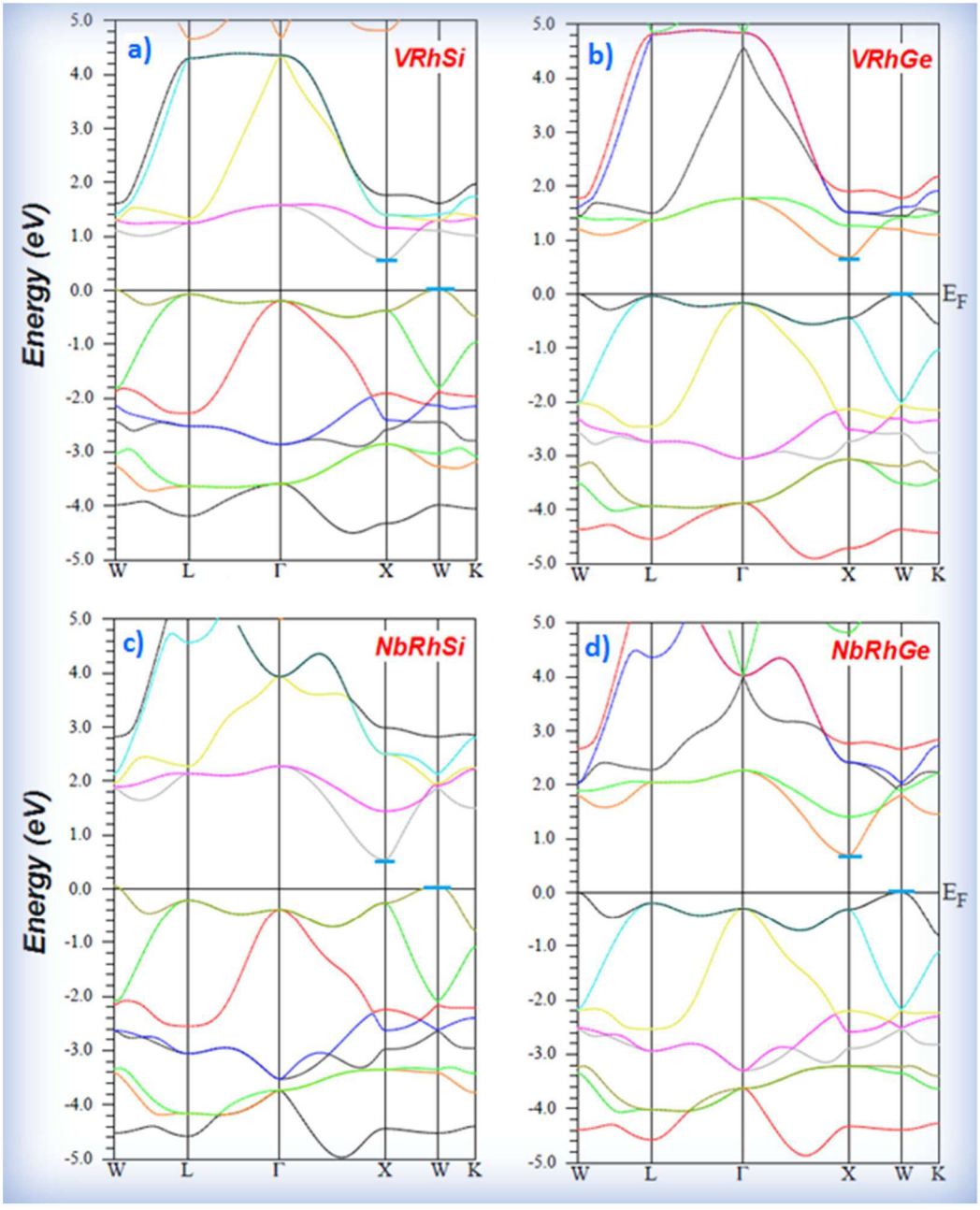


Figure III.3 : Structures de bande de (a) VRhSi, (b) NbRhSi, (c) VRhGe, (d) NbRhGe

b) Densité d'états

Afin de mieux interpréter les diagrammes de bandes électroniques des composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge), les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) ont été calculées en utilisant l'approche TB-mBJ. L'analyse des spectres correspondants **(Figures III.4a-d)** montre que les quatre alliages Half-Heusler présentent des profils électroniques globalement similaires dans les régions de valence et de conduction. Pour les composés VRhSi et VRhGe, le maximum de la bande de valence (VBM) est principalement dominé par les états V-3d et Rh-4d, avec une contribution plus faible des états Si-3p ou Ge-3p, tandis que le minimum de la bande de conduction (CBM) est essentiellement constitué des états V-3d.

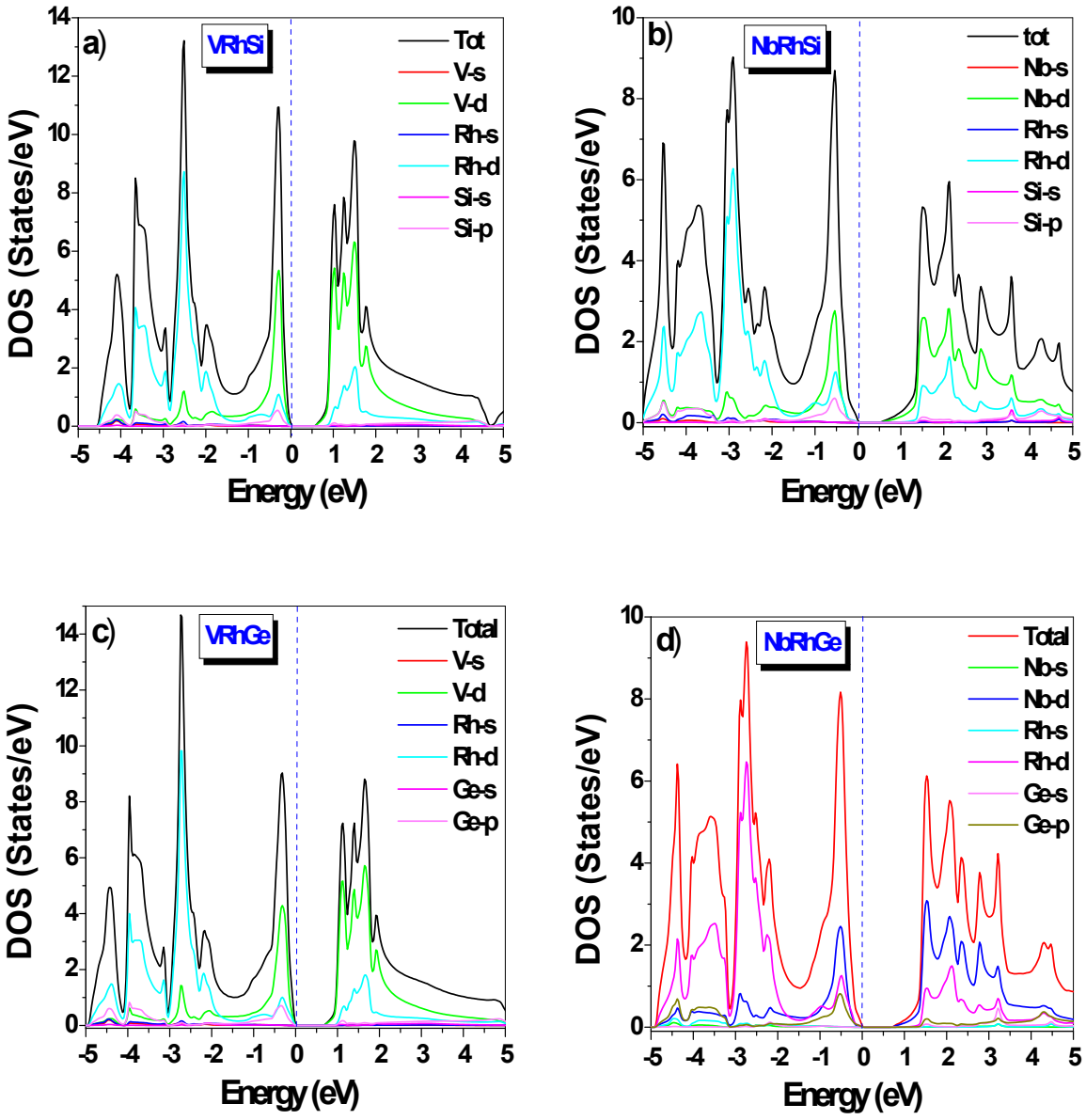


Figure III.4 : Densités d'états totales et partielles pour (a) VRhSi, (b) NbRhSi, (c) VRhGe et (d) NbRhGe.

Pour NbRhSi et NbRhGe, les états situés en dessous du niveau de Fermi $\mathbf{E_F}$ sont principalement dominés par les orbitales Nb-4d, tandis que les états inoccupés au-dessus de $\mathbf{E_F}$ sont essentiellement constitués des orbitales Nb-4d et Rh-4d, avec une contribution secondaire des états Si-3p ou Ge-3p. La densité totale des états (TDOS) montre que la bande de valence autour de $\mathbf{E_F}$ présente une densité plus élevée que la bande de conduction, suggérant qu'un dopage de type **p** permettrait d'introduire davantage de porteurs de charge qu'un dopage de type **n** [41]. L'analyse des densités d'états partielles (PDOS) confirme que, pour l'ensemble des quatre composés, les propriétés de transport électronique sont principalement gouvernées par les états « d » des atomes **X** et Rh, tandis que les orbitales Ge-p et Ge-s contribuent de manière négligeable au transport.

III.6 Propriétés Elastique

Les trois constantes élastiques indépendantes d'un cristal cubique sont $\mathbf{C_{11}}$, $\mathbf{C_{12}}$ et $\mathbf{C_{44}}$. La $\mathbf{C_{11}}$ exprime la résistance du cristal à une contrainte de traction ou de compression appliquée le long des plans (100) dans la direction [100], et caractérise également la rigidité du cristal face à une compression uniaxiale le long des axes principaux. $\mathbf{C_{44}}$ décrit la résistance au cisaillement sur le plan (100) dans la direction [010]. $\mathbf{C_{12}}$, bien qu'elle n'ait pas d'interprétation physique directe lorsqu'elle est considérée isolément, joue un rôle essentiel dans la détermination du comportement élastique global du matériau cubique lorsqu'elle est combinée avec les autres constantes. Le module d'incompressibilité B, peut être déterminé à partir de $\mathbf{C_{11}}$ et $\mathbf{C_{12}}$, selon :

$$\boldsymbol{B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})} \qquad \textbf{(III. 6)}$$

Les propriétés mécaniques essentielles d'un matériau, telles que la résistance, la ductilité, la fragilité, la stabilité et la nature des liaisons atomiques, peuvent être déduites à partir des trois constantes élastiques indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44} [42]. À partir de ces constantes, il est possible de calculer diverses caractéristiques mécaniques, notamment le module de cisaillement G, le facteur d'anisotropie élastique A, le module de Young E et le coefficient de Poisson ν. L'évaluation de ces grandeurs repose sur les relations mathématiques présentées dans les équations **(III.7)** à **(III.10)** [43].

$$\boldsymbol{G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}} \qquad \textbf{(III. 7)}$$

$$\boldsymbol{A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}} \qquad \textbf{(III. 8)}$$

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

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

A partir des constantes élastiques indépendantes présentées dans le **tableau III.2**, il apparaît que, à pression nulle, les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) sont mécaniquement stables, satisfaisant l'ensemble des critères de stabilité élastique de Born [44] : (C_{11} - C_{12} > 0), (C_{11} + 2C_{12} > 0), (C_{11} > 0), (C_{44} > 0), et (C_{12} < B< C_{11}). Ces résultats indiquent que les alliages XRhZ résistent davantage à la compression unidirectionnelle qu'à la déformation par cisaillement.

Parmi les composés étudiés, VRhGe présente la plus faible valeur du module d'incompressibilité **B**, suggérant une compressibilité plus élevée. Le module de cisaillement **G**, qui quantifie la résistance à la déformation permanente sous cisaillement, est maximal pour NbRhSi (62.68 GPa), indiquant une dureté supérieure, tandis que VRhSi affiche la valeur la plus faible (49.18 GPa). Le module de Young **E**, représentant la rigidité en compression longitudinale, est également maximal pour NbRhSi (162,36 GPa), tandis que VRhSi est le moins rigide des quatre alliages. Ces résultats classent NbRhSi comme un matériau dur et très rigide. Les valeurs calculées pour **G** et **E** sont en bon accord avec celles rapportées pour d'autres composés Half-Heusler dans la littérature [45-47].

Tableau III.2 Constantes élastiques *Cij* (***GPa***), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν, facteur d'anisotropie A et le rapport de Pugh (*B/ G*) des matériaux Half-Heusler VRhZ (Z = C, Si, Ge).

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
VRhSi	147.47	102.06	66.84	117.19	49.18	129.41	0.31	2.94	2.38
VRhGe	133.30	80.19	75.12	97.90	55.69	140.44	0.26	2.83	1.76
NbRhSi	176.39	109.98	82.34	132.10	62.68	162.36	0.29	2.47	2.10
NbRhGe	173.21	104.61	78.27	127.47	60.68	157.11	0.29	2.28	2.10

III.7 Propriétés optiques

Dans l'étude des matériaux semi-conducteurs, tels que les composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) considérés dans ce travail, l'analyse des propriétés optiques repose essentiellement sur les transitions interbandes, en raison de leur rôle prépondérant dans la réponse optique. A l'inverse, les transitions intrabandes deviennent dominantes dans le cas des matériaux métalliques [47]. En négligeant les effets de diffusion, lesquels requièrent une description détaillée de la géométrie du système, la caractérisation des propriétés optiques se limite aux paramètres décrivant l'interaction macroscopique intrinsèque entre le milieu matériel et l'onde électromagnétique incidente. Conformément aux équations de Maxwell dans un milieu matériel, la réponse électromagnétique d'un matériau est entièrement déterminée par trois grandeurs fondamentales. Dans le cadre du Système international d'unités (SI), les équations générales de l'électromagnétisme décrivant les champs macroscopiques dans le vide, en présence de charges et de courants, s'écrivent comme suit :

$$\nabla.\vec{D} = \rho \qquad et \qquad \nabla.\vec{B} = 0$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad (\mathbf{III.11})$$

$$\nabla.\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Ces équations suffisent à représenter l'ensemble des interactions d'une onde électromagnétique avec la matière, à condition que les hypothèses sous-jacentes soient respectées. Ces équations considèrent ρ et $\vec{j}$, comme les sources des champs électrique et magnétique $\vec{D}$ et $\vec{H}$ respectivement. Les vecteurs $\vec{j}$ et $\vec{B}$, sont liés par paires à travers les relations constitutives :

$$\vec{j} = \bar{\sigma}\,\vec{E}, \qquad \vec{D} = \bar{\varepsilon}\,\vec{E}, \qquad \vec{B} = \bar{\mu}\,\vec{H} \qquad (\mathbf{III.12})$$

Dans ce contexte, on suppose que les milieux sont linéaires, de sorte que $\vec{j}, \vec{D}$ et $\vec{B}$ ne dépendent pas de puissances supérieures de $\vec{E}$ et $\vec{H}$. Comme la largeur du vecteur d'onde est extrêmement faible dans la gamme optique, la fonction diélectrique ε peut être considérée comme une quantité locale, ne dépendant que de la fréquence angulaire ω.

La fonction complexe $\varepsilon(\omega)$ est alors utilisée pour décrire un champ dynamique.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \qquad (\mathbf{III.13})$$

La polarisation électronique induite par la lumière incidente est représentée par $\varepsilon_1(\omega)$ tandis que les transitions effectives entre états occupés et inoccupés sont décrites par $\varepsilon_2(\omega)$ [39].

L'expression **(III.14)** permet de calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$, à partir des résultats de la structure électronique de bandes. Elle rend compte des transitions optiques interbandes induites par l'absorption de photons de fréquence $\boldsymbol{\omega}$:

$$\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2}\right)\sum_{i,j}\int \langle i|M|j\rangle^2 f_i(1-f_i)\delta(E_j - E_i - \omega)d^3k} \qquad \textbf{(III. 14)}$$

Dans cette relation, $\boldsymbol{e, m, \omega}$ *et* $\boldsymbol{M}$ représentent respectivement la charge et la masse de l'électron, la fréquence du photon et l'élément de matrice dipolaire. $\boldsymbol{E_i}$ correspond à l'énergie électronique de l'état initial, $\boldsymbol{E_j}$ à celle de l'état final, et $\boldsymbol{f_i}$ désigne le facteur d'occupation de Fermi de l'état unique $\boldsymbol{i}$.

La partie réelle $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ de la fonction diélectrique est déterminée à partir de sa partie imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$ en appliquant les relations de Kramers–Kronig **[48-49]:**

$$\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi}P\int_0^{\infty}\frac{\omega'\varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}d\omega'} \qquad \textbf{(III. 15)}$$

La valeur principale de Cauchy est notée **P**. A partir des valeurs calculées des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, il est possible de déterminer d'autres propriétés optiques importantes, telles que le coefficient d'absorption $\boldsymbol{a(\omega)}$, la réflectivité $\boldsymbol{R(\omega)}$et l'indice de réfraction $\boldsymbol{n(\omega)}$ **[50]**:

$$\boldsymbol{a(\omega) = \frac{\sqrt{2\omega}}{c}\left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right)^{1/2}} \qquad \textbf{(III. 16)}$$

$$\boldsymbol{R(\omega) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1}\right|^2} \qquad \textbf{(III. 17)}$$

$$\boldsymbol{n(\omega) = \left[\frac{\sqrt{\varepsilon_1{}^2(\omega) + \varepsilon_2{}^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega)}{2}\right]^{1/2}} \qquad \textbf{(III. 18)}$$

III.7. 1 Fonctions Diélectriques

La **Figure III.5 (a)** illustre la partie réelle de la fonction diélectrique, $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$, qui quantifie la capacité d'un matériau à se polariser lorsqu'il est soumis à un champ électrique externe. Cette grandeur est directement liée à la densité de charges induites et reflète la réponse du matériau à l'excitation électromagnétique dans différentes gammes d'énergie. Pour les composés étudiés, à savoir VRhSi, NbRhSi et NbRhGe, la fonction $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ présente un comportement similaire

dans les domaines visible et infrarouge. Les intervalles d'énergie dans lesquels cette similitude se manifeste sont respectivement de 1,83 à 2,23 eV pour VRhSi, de 2,62 à 3,05 eV pour NbRhSi et de 2,65 à 3,21 eV pour NbRhGe.

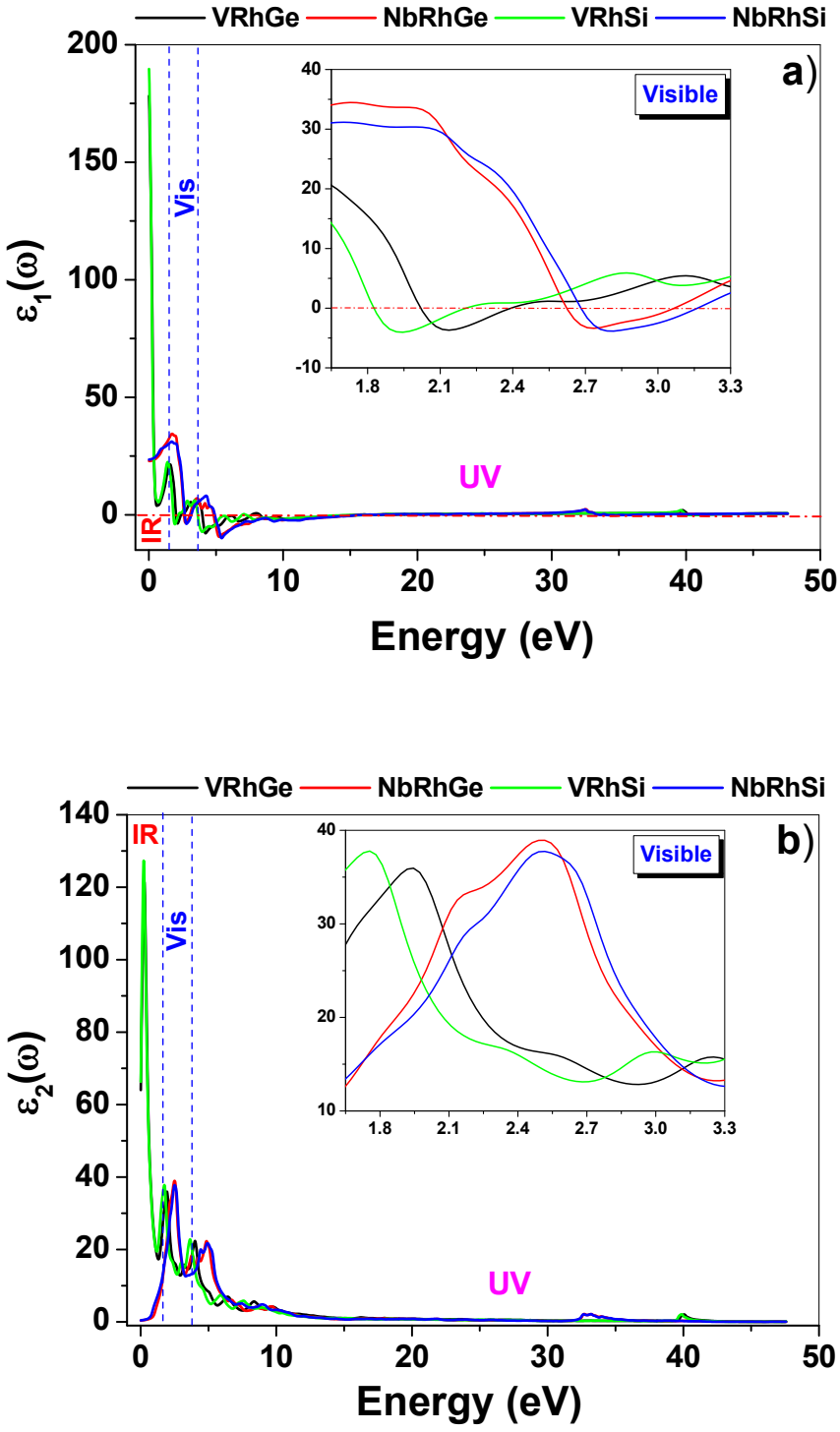


Figure III.5 Illustration de la composante **a)** réelle $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ et **b)** imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$ de la fonction diélectrique des composés half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge)

Ces gammes correspondent aux transitions électroniques dominantes entre les bandes de valence et de conduction qui contribuent à la polarisation du matériau. Au-delà de 12,90 eV, $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ oscille autour de zéro, signe d'une forte interaction avec le rayonnement ultraviolet. Les valeurs positives de $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ indiquent que le matériau permet la transmission partielle des photons, tandis que les valeurs négatives reflètent une réflexion totale du rayonnement incident, traduisant une interaction résonante avec les électrons du matériau. Cette alternance entre zones de transmission et de réflexion met en évidence la complexité de la réponse optique et la dépendance énergétique des propriétés diélectriques. Pour le composé VRhGe, les valeurs négatives de $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ observées dans la gamme énergétique comprise entre 1,97 et 2,40 eV (domaine visible) reflètent le caractère métallique du matériau, caractérisé par une forte densité d'états au niveau de Fermi et une réponse plasmonique prédominante. La constante diélectrique statique, $\boldsymbol{\varepsilon_1(0)}$, qui est inversement proportionnelle à l'écart de bande, prend les valeurs respectives de 190,11 pour VRhSi, 178,77 pour VRhGe, 23,62 pour NbRhSi et 22,88 pour NbRhGe **[51]**, traduisant ainsi la plus grande polarisabilité des composés à caractère semi-métallique par rapport aux semi-conducteurs à large bande interdite.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique, $\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$ **(Figure III.5(b))**, quantifie l'absorption de photons et rend compte des transitions électroniques entre états occupés et inoccupés **[52]**. Pour les composés VRhSi et VRhGe, trois pics principaux sont observés à 0,24, 1,90 et 3,98 eV, indiquant des transitions interbandes significatives. Pour NbRhSi et NbRhGe, deux pics dominants apparaissent autour de 2,43 et 4,92 eV. Ces maxima correspondent à des transitions électroniques indirectes identifiées dans les diagrammes de bandes le long des directions W–X, L–X et Γ–X pour VRhSi et VRhGe, et le long des directions W–X et L–X pour NbRhSi et NbRhGe **(Figures III.3)**. Au-delà de 8,8 eV, l'activité optique diminue fortement, signalant une moindre probabilité d'absorption des photons de haute énergie, cohérente avec la densité réduite des états disponibles pour ces transitions dans les bandes supérieures.

Cette analyse conjointe des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique permet de relier les caractéristiques optiques observées aux propriétés électroniques fondamentales des quatre composés étudiés, fournissant ainsi un cadre complet pour l'interprétation de leurs comportements optiques dans les domaines visible et ultraviolet.

III.7.2 Coefficient d'absorption

La **Figure III.5 (c)** illustre la variation du coefficient d'absorption $\boldsymbol{\alpha(\omega)}$ en fonction de l'énergie des photons pour les quatre composés étudiés. Il apparaît clairement qu'aucune zone de transparence optique ($\boldsymbol{\alpha(\omega) = 0}$) n'est présente dans la plage énergétique allant de 0 à 50

eV, ce qui indique que ces matériaux présentent une absorption efficace sur l'ensemble de ce spectre. Les valeurs de $\boldsymbol{\alpha(\omega)}$ augmentent progressivement à partir de 0 eV et atteignent des maxima significatifs dans la région ultraviolette : 371,48 à 40,14 eV pour VRhSi et VRhGe, et 314,42 à 33,26 eV pour NbRhSi et NbRhGe. Ces niveaux élevés d'absorption suggèrent que ces composés sont particulièrement adaptés pour la filtration ou l'absorption des rayons UV potentiellement nocifs. Dans la gamme du visible, les coefficients d'absorption maximaux sont respectivement de 112,84 cm^{-1} pour NbRhSi et NbRhGe et de 84,26 cm^{-1} pour VRhSi et VRhGe, surpassant les valeurs rapportées pour de nombreux semi-conducteurs Half-Heusler connus, tels que LiCaX (X = N, P, As) **[53]**, ZrRhSb **[54]**, XScZ (X = Li, Na ; Z = C, Si, Ge) **[55]**, RbScSn **[56]** et SiLiX (X = Ca, Sr) **[57]**. Ces résultats mettent en évidence la capacité remarquable de ces composés à interagir avec la lumière sur une large gamme de longueurs d'onde, soulignant leur potentiel pour des applications optoélectroniques avancées, notamment dans la protection contre les rayons ultraviolets et les dispositifs de détection photonique.

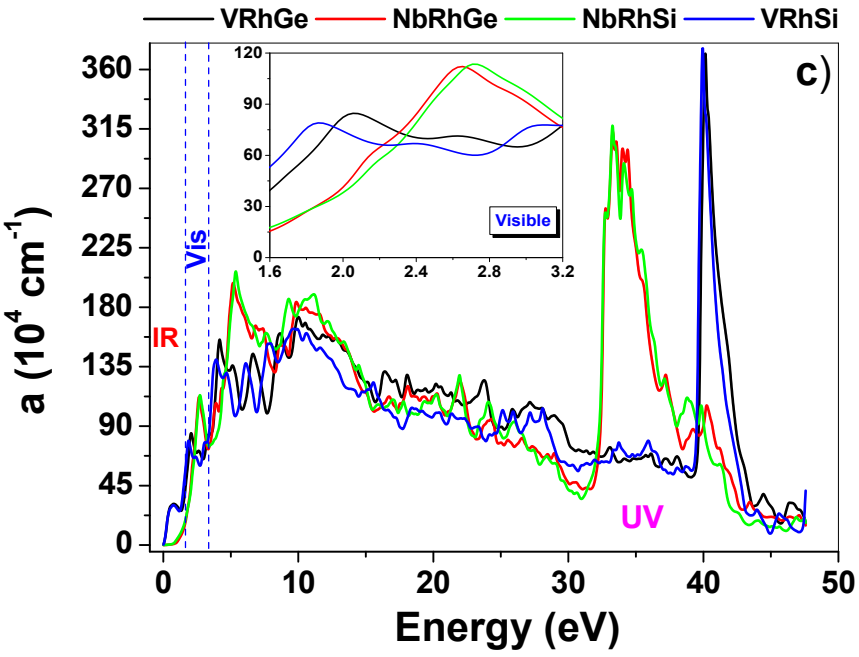


Figure III.5 (c) Illustration du coefficient d'absorption α(ω) pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

III.7.3 Réflectivité

La **figure III.5 (d)** présente l'évolution du coefficient de réflexion $\boldsymbol{R(\omega)}$ en fonction de l'énergie des photons pour les quatre composés étudiés. A l'énergie nulle, la réflexion initiale $\boldsymbol{R(0)}$ est relativement élevée, atteignant 75 % pour VRhSi et VRhGe, tandis que pour NbRhSi

et NbRhGe, elle est de l'ordre de 43 %. Dans le domaine des basses énergies, $\boldsymbol{R(\omega)}$ montre un comportement oscillatoire. Le maximum de réflexion pour VRhGe est enregistré dans la gamme visible avec une valeur de 62 %, alors que le maximum pour NbRhGe, atteignant 64 %, apparaît dans le domaine ultraviolet. Pour les composés contenant du silicium (VRhSi et NbRhSi), une réflexion d'environ 66 % est observée dans la région UV. Par ailleurs, la forte réflexion dans l'infrarouge, d'environ 75 %, suggère que les composés VRhSi et VRhGe sont particulièrement adaptés pour des applications nécessitant une protection thermique élevée, tels que les boucliers thermiques ou les revêtements réfléchissants pour limiter le transfert de chaleur. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité optique et la polyvalence de ces matériaux sur un large spectre énergétique, allant de l'infrarouge à l'ultraviolet.

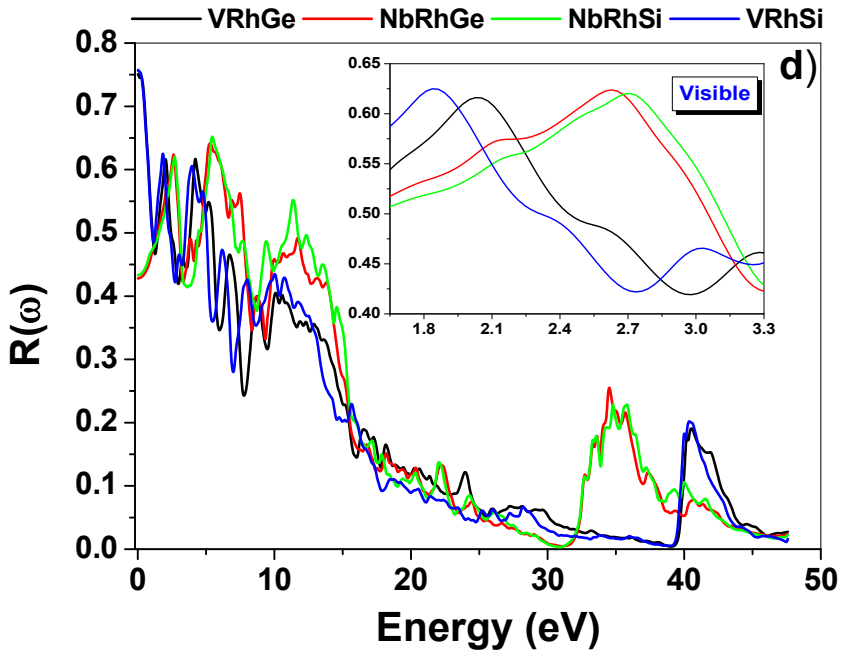


Figure III.5 (d) Illustration de la réflectivité R(ω) pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

III.7.4 Indice de réfraction

La **figure III.5 (e)** illustre la variation de l'indice de réfraction $\boldsymbol{n(\omega)}$ en fonction de l'énergie des photons pour les quatre composés étudiés. La tendance générale de $\boldsymbol{n(\omega)}$ est étroitement corrélée à celle de la partie réelle de la constante diélectrique $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$. A énergie photonique nulle, les composés VRhSi et VRhGe présentent des indices de réfraction nettement supérieurs à ceux de NbRhSi et NbRhGe, conformément à la relation classique $\boldsymbol{\varepsilon_1(0) = n^2(0)}$ [58]. Pour VRhSi et VRhGe, $\boldsymbol{n(\omega)}$ décroît rapidement avant 1 eV, puis augmente pour atteindre un

maximum de 5,30 à 1,60 eV, indiquant une forte interaction avec la lumière dans cette plage énergétique. En revanche, pour NbRhSi et NbRhGe, une légère augmentation de l'indice de réfraction est observée entre 0,14 et 1,96 eV, suivie d'une diminution progressive jusqu'à une valeur stable d'environ 0,7 à des énergies plus élevées. Il est important de noter que les valeurs maximales de $\boldsymbol{n(\omega)}$ se produisent dans la région visible, ce qui suggère que ces matériaux pourraient présenter des propriétés optiques intéressantes pour des applications photoniques et optoélectroniques.

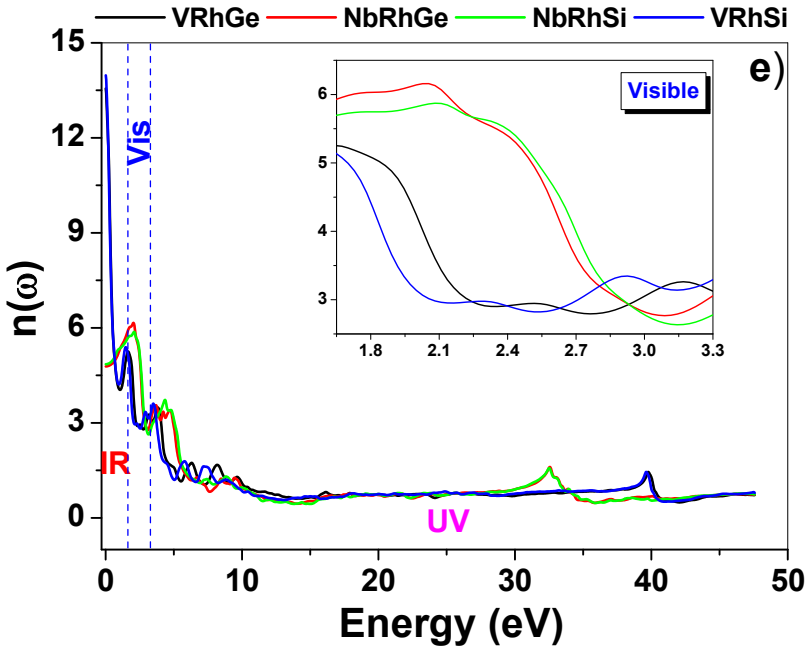


Figure III.5 (e) Illustration de l'indice de réfraction **n(ω)** pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

III.7.5 Fonction de perte d'énergie

La **figure III.5 (f)** illustre la fonction de perte d'énergie $\boldsymbol{L(\omega)}$ des quatre composés étudiés. Il apparaît clairement que les principaux pics de $\boldsymbol{L(\omega)}$ sont localisés dans le domaine ultraviolet à haute fréquence, entre 15 et 42 eV, correspondant à une chute rapide de la réflectivité $\boldsymbol{R(\omega)}$. Ces pics traduisent la résonance plasmonique, qui reflète les oscillations collectives des électrons dans la bande de valence. A l'inverse, dans les gammes infrarouge et visible, la perte d'énergie est très faible pour l'ensemble des composés, indiquant que ces matériaux transmettent ou réfléchissent efficacement la lumière dans ces régions. Ces résultats mettent en évidence la corrélation directe entre les phénomènes de résonance électronique et le

comportement optique à haute fréquence, ce qui est crucial pour l'interprétation des propriétés optoélectroniques et pour les applications dans les dispositifs plasmoniques et photoniques.

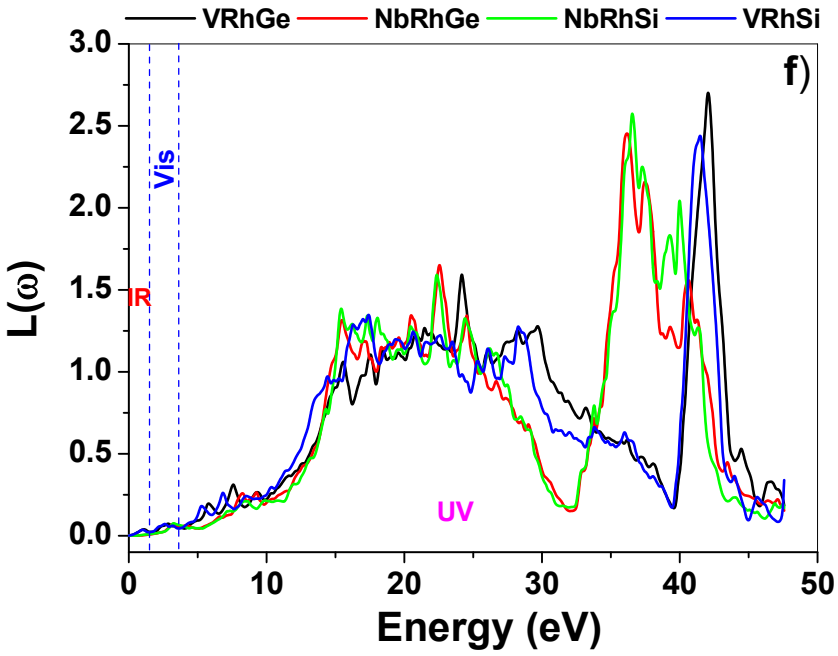


Figure III.5 (f) Illustration de la fonction de perte d'énergie **L(ω)** pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

Les valeurs statiques du coefficient de permittivité $\boldsymbol{\varepsilon_1(0)}$, de l'indice de réfraction $\boldsymbol{n(0)}$ et de la réflectivité $\boldsymbol{R(0)}$sont présentées dans le **tableau III.3**.

Tableau III.3 Evaluation des paramètres optiques statiques

Matériaux	$\boldsymbol{\varepsilon_1(0)}$	$\boldsymbol{n(0)}$	$\boldsymbol{R(0)}$
VRhSi	190.11	13.78	75%
VRhGe	178.77	13.37	75%
NbRhSi	23.62	4.86	43%
NbRhGe	22.88	4.78	43%

III.8 Propriétés thermoélectriques

L'analyse de la dépendance en température des propriétés de transport constitue un outil fondamental pour apprécier le potentiel d'un matériau dans les applications thermoélectriques (TE). Dans ce cadre, le comportement des porteurs de charge est étudié par des simulations réalisées à l'aide du code BoltzTraP, en s'appuyant sur l'approximation du temps de relaxation

constant. Les paramètres clés gouvernant les performances thermoélectriques sont évalués dans le formalisme semi-classique de la théorie du transport de Boltzmann (BTE). Ceux-ci comprennent le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique rapportée au temps de relaxation (σ/τ), la conductivité thermique électronique normalisée (κe/τ), ainsi que le facteur de mérite thermoélectrique sans dimension (ZT) **[59–60]**.

$$\sigma_{\alpha\beta}(T,\mu) = \frac{1}{\Omega}\int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)\left[-\partial f_{\mu}(T,\varepsilon)\right]d\varepsilon \qquad (III.19)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}(T,\mu) = \frac{1}{e^2T\Omega}\int \sigma_{\alpha\beta}\varepsilon(\varepsilon-\mu)^2\ \frac{\partial f_{\mu}(T,\varepsilon)}{d\varepsilon} \qquad (III.20)$$

$$S = \frac{e}{T\sigma}\int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon-\mu)\left[\frac{-\partial f_{\mu}(T,\varepsilon)}{\partial\varepsilon}\right] \qquad (III.21)$$

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa} \qquad (III.22)$$

Ω, f, μ, σ, κ, S et Z désignent respectivement le volume de la maille élémentaire, la fonction de distribution de Fermi–Dirac, le potentiel chimique, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le coefficient de Seebeck et le facteur de mérite. L'ensemble des propriétés de transport est étudié en fonction de la température (300, 600 et 900 K) et du potentiel chimique (μ) dans l'intervalle compris entre –0,10 et +0,10 eV.

III.8. 1 Dépendance à la température

a) Coefficient de Seebeck

L'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température constitue un indicateur pertinent pour identifier la nature des porteurs de charge dominants dans les composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge). Comme le montre la **Figure III.6 (a)**, le coefficient de Seebeck conserve un signe positif sur l'ensemble de l'intervalle de température étudié, ce qui atteste du caractère **p-type** de ces matériaux, avec une prédominance des trous comme porteurs de charge.

Pour le composé **VRhGe**, le coefficient de Seebeck atteint une valeur maximale de 270 $\mu V.K^{-1}$ à 300 K, avant de décroître progressivement pour atteindre 221 $\mu V.K^{-1}$ à 1200 K. Dans le cas de **NbRhGe**, S présente un maximum de 261 $\mu V.K^{-1}$ autour de 900 K, suivi d'une légère diminution jusqu'à 254 $\mu V.K^{-1}$ à 1200 K.

Concernant le composé **VRhSi**, le coefficient de Seebeck augmente de 240 $\mu V.K^{-1}$ à température ambiante pour atteindre un maximum de 269 $\mu V.K^{-1}$ à 700 K, puis diminue à nouveau pour se stabiliser autour de 240 $\mu V.K^{-1}$ à 1200 K. Pour **NbRhSi**, la valeur maximale de S est observée à 900 K, avec une amplitude de 262 $\mu V.K^{-1}$.

Aux alentours de la température ambiante, les valeurs du coefficient de Seebeck sont respectivement de l'ordre de 270 $\mu V.K^{-1}$ pour VRhGe, de 240 $\mu V.K^{-1}$ pour VRhSi et NbRhSi, et d'environ 225 $\mu V.K^{-1}$ pour NbRhGe, ce qui souligne le bon potentiel thermoélectrique de ces composés dans le régime de température modéré.

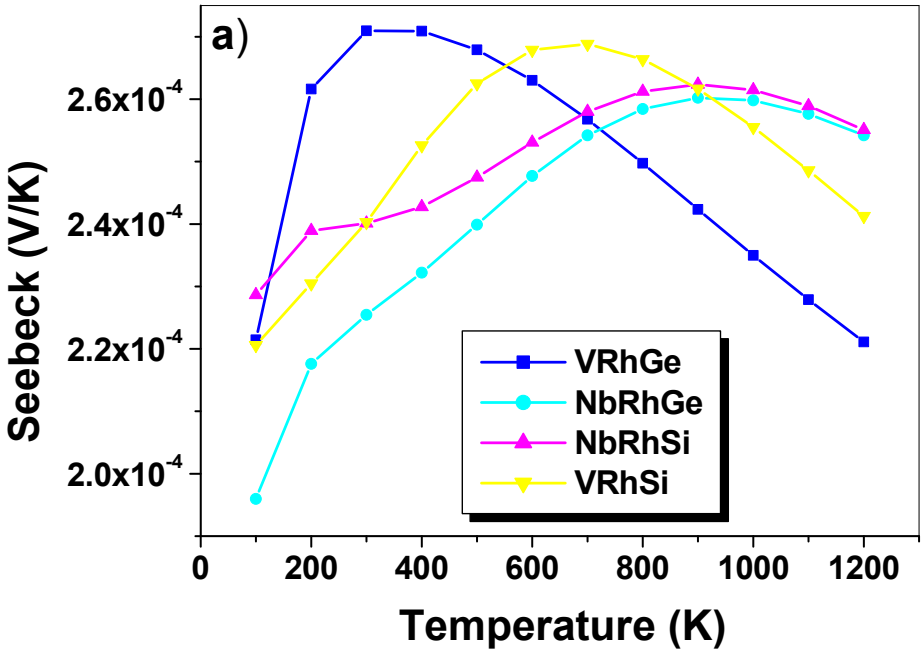


Figure III.6 (a) Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

b) Conductivité électrique

La **Figure III.6 (b)** présente l'évolution de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température. On observe que σ/τ augmente avec l'élévation de la température, ce qui est typique du comportement des matériaux semi-conducteurs et confirme la nature semi-conductrice des composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge). Pour l'ensemble des composés étudiés, les valeurs de σ/τ restent pratiquement similaires jusqu'à la température ambiante. En revanche, au-delà de 300 K, une augmentation marquée de la conductivité électrique est observée, particulièrement pour le composé VRhGe. Les valeurs les plus faibles de σ/τ sont obtenues à basse température, notamment à 100 K, où elles sont de l'ordre de 6.10^{17} $(\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$.

A l'inverse, les valeurs maximales apparaissent à haute température, autour de 1200 K, atteignant $4{,}61.10^{19}$ $(\Omega{\cdot}m{\cdot}s)^{-1}$ pour VRhGe, tandis qu'elles sont d'environ 3.10^{19} $(\Omega{\cdot}m{\cdot}s)^{-1}$ pour les composés VRhSi, NbRhGe et NbRhSi.

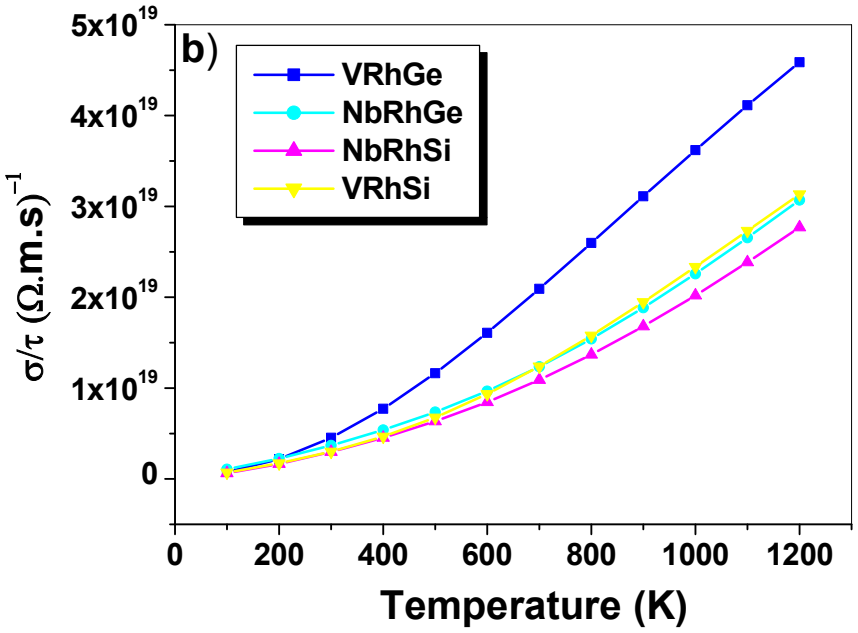


Figure III.6 (b) Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

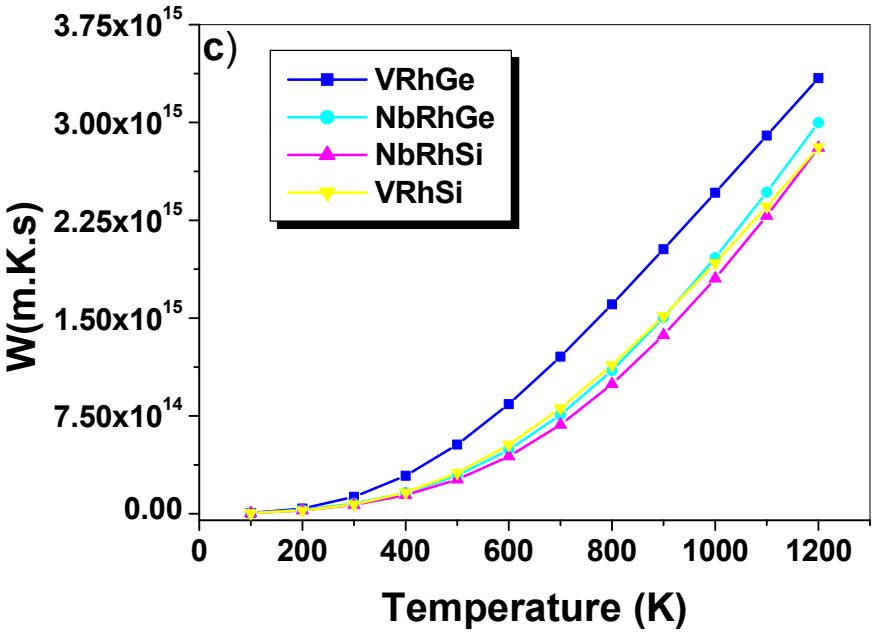


Figure III.6 (c) Evolution de la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

c) Conductivité Thermique

La Figure 6 (c) illustre l'évolution de la conductivité thermique électronique $(\boldsymbol{\kappa_e/\tau})$ en fonction de la température. On remarque que $\boldsymbol{\kappa_e/\tau}$ augmente de manière presque linéaire avec l'élévation de la température, ce qui traduit l'accroissement de la contribution électronique au transport thermique à haute température. A la température ambiante, la valeur de $\boldsymbol{\kappa_e/\tau}$ est d'environ 1,29. 10^{14} W/m.K.s pour le composé VRhGe, tandis qu'elle est de l'ordre de 7,80.10^{13} W/m.K.s pour les trois autres composés étudiés. Pour l'ensemble des matériaux considérés dans ce travail, les valeurs minimales de $\boldsymbol{\kappa_e/\tau}$ sont obtenues à basse température, notamment à 100 K, alors que les valeurs maximales apparaissent à haute température, autour de 1200 K.

d) Facteur de Mérite (ZT)

Le facteur de mérite thermoélectrique sans dimension ZT est une grandeur clé qui résulte de l'interaction conjointe du coefficient de Seebeck (S), de la conductivité électrique normalisée par le temps de relaxation (σ/τ), de la conductivité thermique totale normalisée (κ/τ) et de la température. La **Figure III.6 (d)** illustre l'évolution de ZT en fonction de la température à potentiel chimique fixé au niveau de Fermi (μ = E_F). Parmi les quatre composés étudiés, VRhGe se distingue par les performances thermoélectriques les plus élevées. Pour ce matériau, le facteur de mérite augmente progressivement de 0,68 à 100 K pour atteindre 0,81 à 1000 K, avec une valeur intermédiaire de 0,77 à température ambiante.

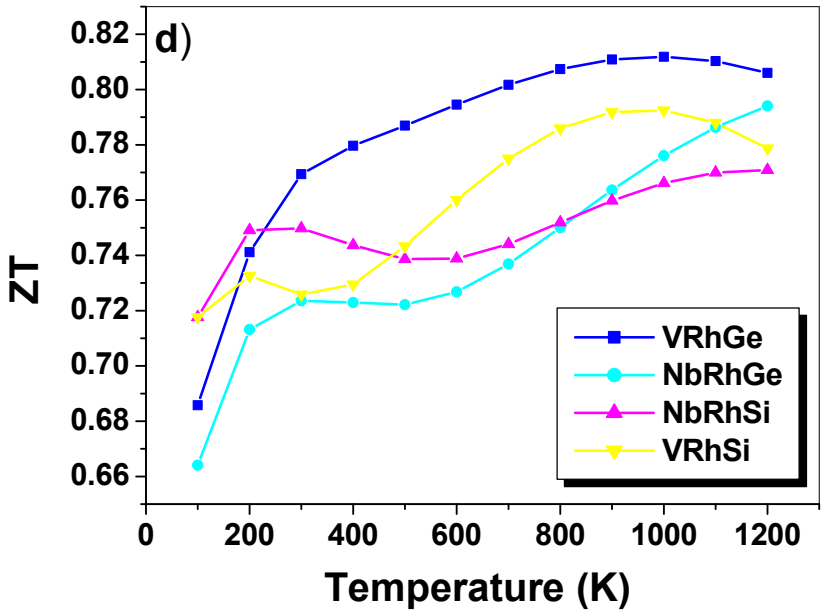


Figure III.6 (d) Evolution du Facteur de Mérite en fonction de la température pour les composés Half-Heusler XRhZ (X =V, Nb et Z = Si, Ge).

De manière générale, au-delà de 200 K, l'ensemble des composés XRhZ présente des valeurs de ZT supérieures à 0,71, traduisant un comportement thermoélectrique favorable sur une large plage de températures.

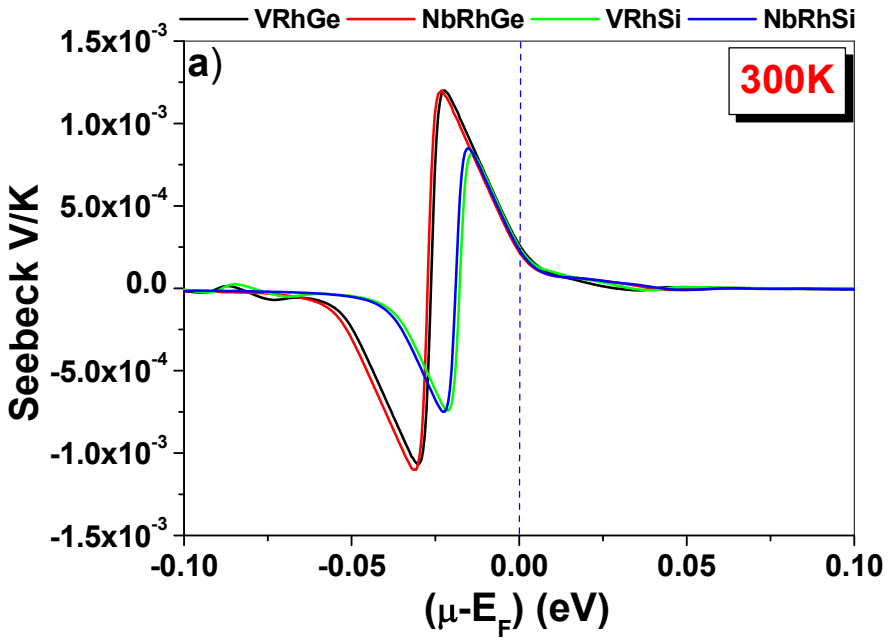
A température ambiante, les valeurs de ZT s'approchent de l'unité, ce qui confère à ces composés Half-Heusler semi-conducteurs un fort potentiel pour des applications thermoélectriques opérant autour de 300 K. A titre de comparaison, des valeurs de ZT du même ordre de grandeur ont été rapportées pour d'autres composés Half-Heusler, tels que TiIrAs et TiIrSb **[58]**.

III.8.2 Dépendance par rapport au potentiel chimique (μ)

a) Coefficient de Seebeck (S)

L'évolution du coefficient de Seebeck S en fonction du potentiel chimique μ, présentée aux **Figures III.7 (a-b)**, constitue un outil pertinent pour identifier la nature des porteurs de charge dominants et pour déterminer les conditions optimales du transport thermoélectrique dans les composés XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge).

A température ambiante, les valeurs maximales du coefficient de Seebeck sont obtenues pour des valeurs du potentiel chimique comprises entre −0,03 et 0,01 eV pour les composés VRhGe et NbRhGe, et entre −0,02 et 0,01 eV pour VRhSi et NbRhSi. En dehors de ces intervalles, le coefficient de Seebeck décroît rapidement et tend vers zéro, traduisant une compensation accrue entre les contributions électroniques.



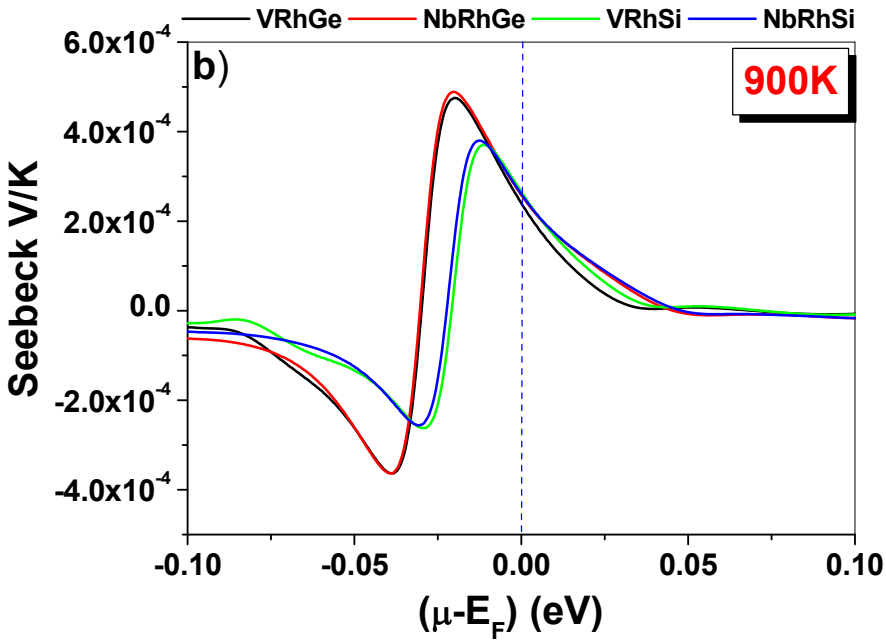


Figure III.7 Evolution du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) à **(a) 300 K** et **(b) 900K**

L'élévation de la température s'accompagne d'une diminution progressive des valeurs maximales de S. Pour VRhGe et NbRhGe, S décroît d'environ 1205 $\mu V \cdot K^{-1}$ à 300 K à près de 473 $\mu V \cdot K^{-1}$ à 900 K. Par ailleurs, l'optimisation du coefficient de Seebeck est systématiquement observée pour des valeurs négatives du potentiel chimique, ce qui indique un transport dominé par les trous et confirme le caractère p-type de ces composés.

b) Conductivité électrique

L'influence du potentiel chimique (μ) sur la conductivité électrique normalisée (σ/τ) des composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) est présentée dans les **Figures III.8 (a-b)**. Comparativement à la région de type p, la conduction électronique dans la région de type n domine à température ambiante, avec des valeurs maximales de σ/τ de 3,12. 10^{20} $(\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ pour NbRhSi/NbRhGe et 4,32.10^{20} $(\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ pour VRhSi/VRhGe. Un comportement similaire est observé à 900 K. Pour les températures de 300 K et 900 K, les profils de σ/τ ne présentent pas de variations significatives : les courbes se superposent presque entièrement, à l'exception de quelques différences mineures. Les valeurs élevées de σ/τ enregistrées pour les quatre composés Half-Heusler suggèrent des pertes Joule réduites, ce qui peut être attribué à la différence entre les masses effectives des porteurs : les électrons dans la bande de conduction sont plus lourds que les trous dans la bande de valence, entraînant une meilleure conductivité électrique.

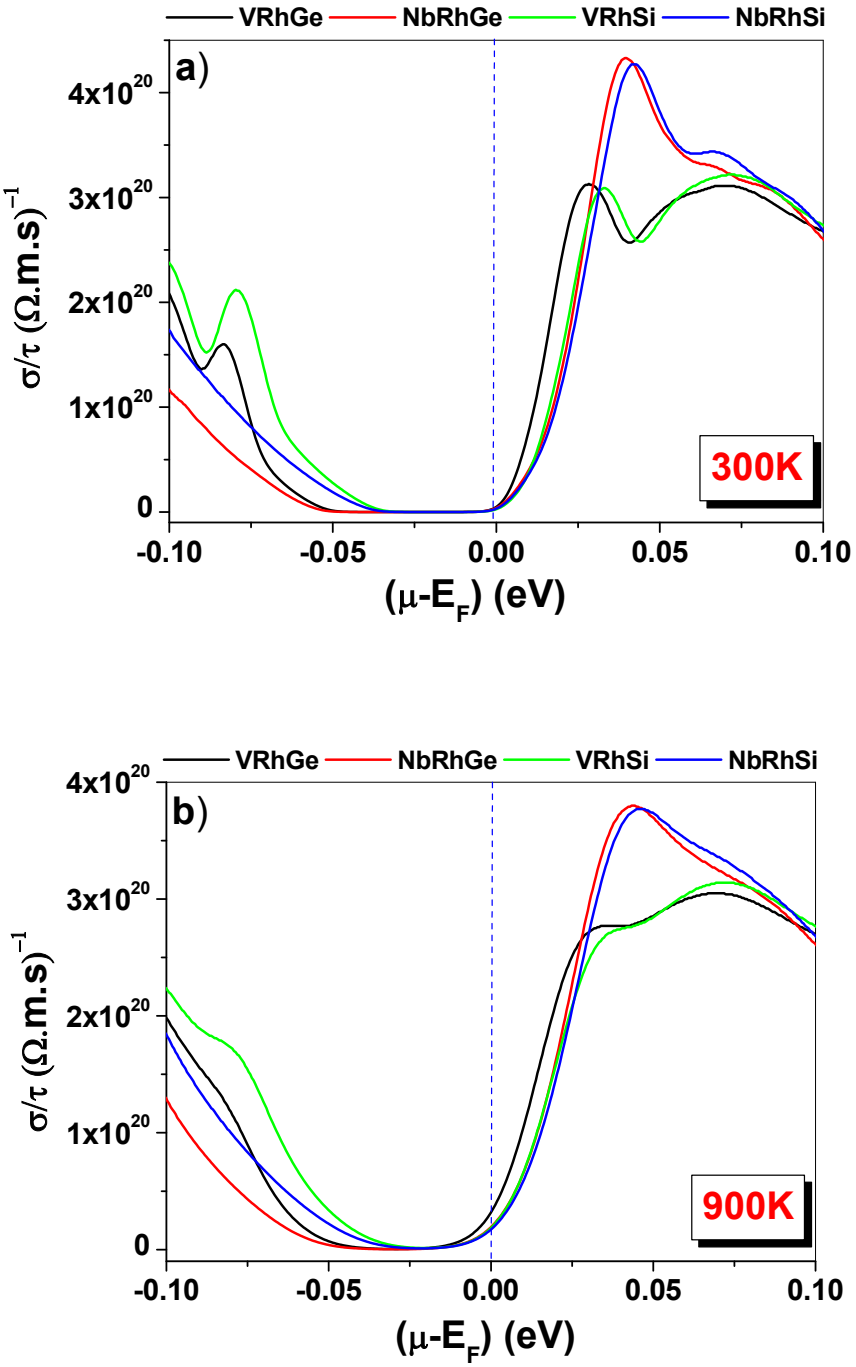


Figure III.8 Evolution de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) à **(a) 300 K** et **(b) 900K**

c) Conductivité thermique électronique

Les **Figures III.9 (a-b)**, qui représentent κe/τ en fonction du potentiel chimique μ (eV), mettent en évidence cette augmentation progressive de κe/τ avec la température. La conductivité thermique électronique est plus élevée dans le régime p-type (trous) que dans le

régime n-type (électrons). A température ambiante et pour μ = E_F, κe/τ atteint $1{,}34.10^{14}\ W.m^{-1}.K^{-1}.s$ pour VRhGe, tandis qu'elle est d'environ $7{,}51.10^{13}\ W.m^{-1}.K^{-1}.s$ pour les trois autres composés. De manière générale, les valeurs de κe/τ sont plus importantes pour μ > 0 que pour μ < 0.

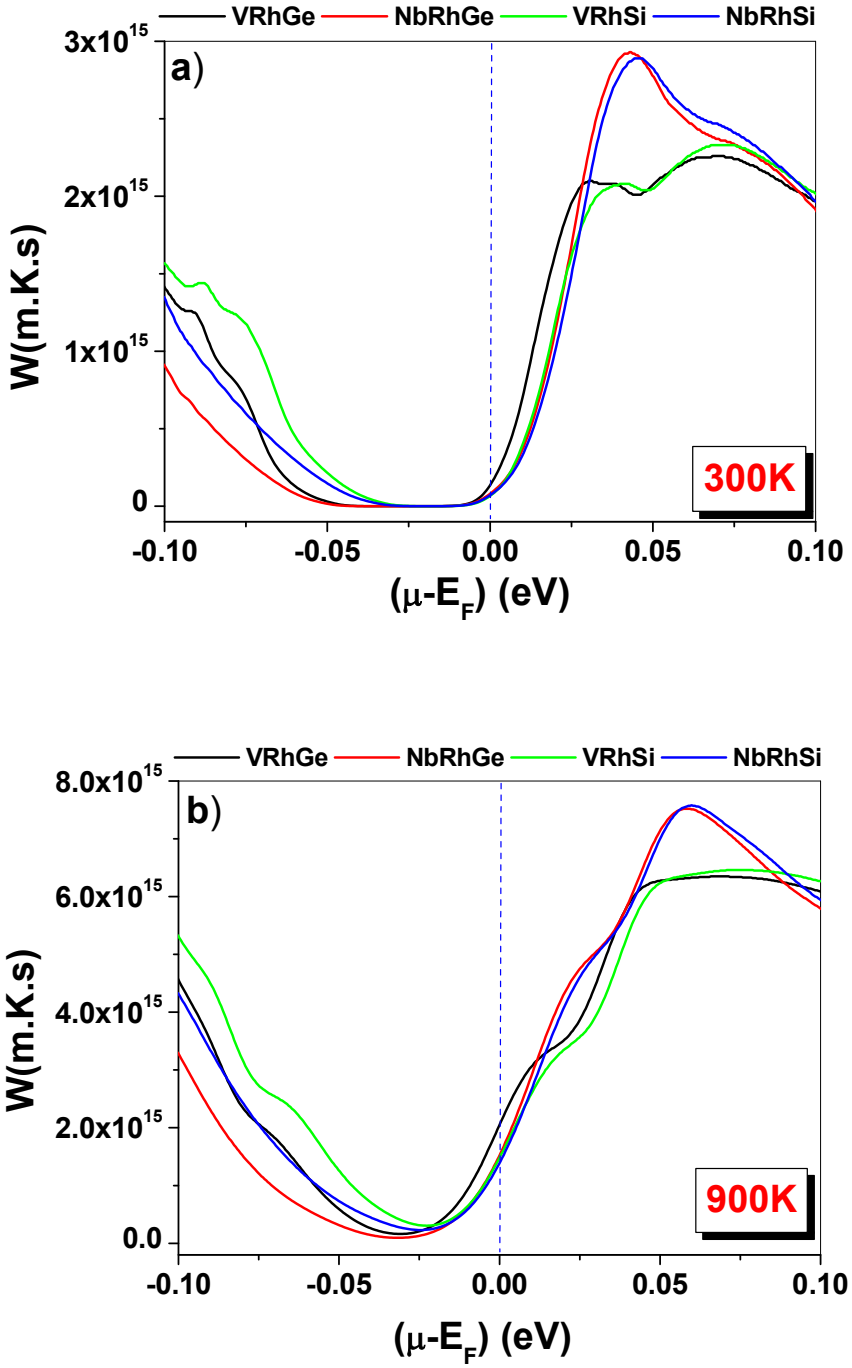


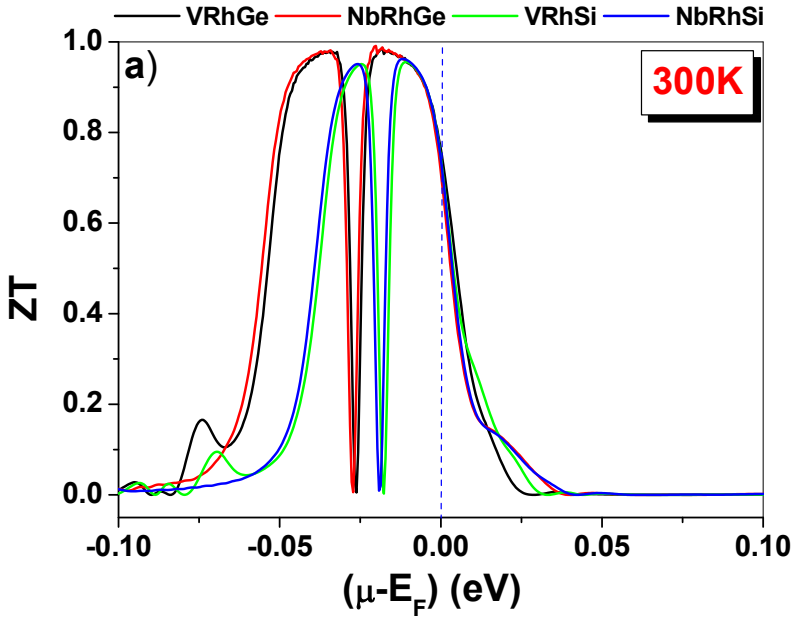
Figure III.9 Evolution de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) à **(a) 300 K** et **(b) 900K**

A un potentiel chimique donné, l'écart des valeurs de la conductivité thermique électronique normalisée par le temps de relaxation, κ_e/τ, augmente avec la température, bien que son gradient reste moins marqué que celui de la conductivité électrique σ/τ.

A température ambiante, les composés VRhSi et VRhGe présentent des pics de conductivité thermique relativement faibles, ce qui suggère que ces deux Half-Heusler peuvent offrir une efficacité thermoélectrique élevée.

d) Facteur de mérite (ZT)

D'après les **Figures III.10 (a-b)**, qui illustrent l'évolution du facteur de mérite **ZT** en fonction du potentiel chimique, on observe qu'a 300 K comme à 900 K, les valeurs maximales de ZT se situent exclusivement dans la région des potentiels chimiques négatifs. Cela indique que ces matériaux atteignent leurs performances optimales lorsqu'ils sont dopés de type **p** (trou de charge). A 900 K, les pics de ZT s'élargissent considérablement par rapport à 300 K. Cet élargissement est lié à la distribution thermique des porteurs de charge, rendant le matériau plus robuste vis-à-vis des variations légères de dopage à haute température. Ces matériaux présentent des performances intéressantes en tant que semi-conducteurs de type p. A température ambiante, ZT atteint des valeurs proches de l'unité, indiquant qu'ils sont des candidats prometteurs pour des dispositifs thermoélectriques opérant dans ces conditions. Bien que le ZT maximal ne varie pas de façon strictement croissante avec la température, la constance de valeurs proches de 1.0 jusqu'à 900 K souligne aussi leur aptitude à la récupération efficace d'énergie thermique à l'échelle industrielle.



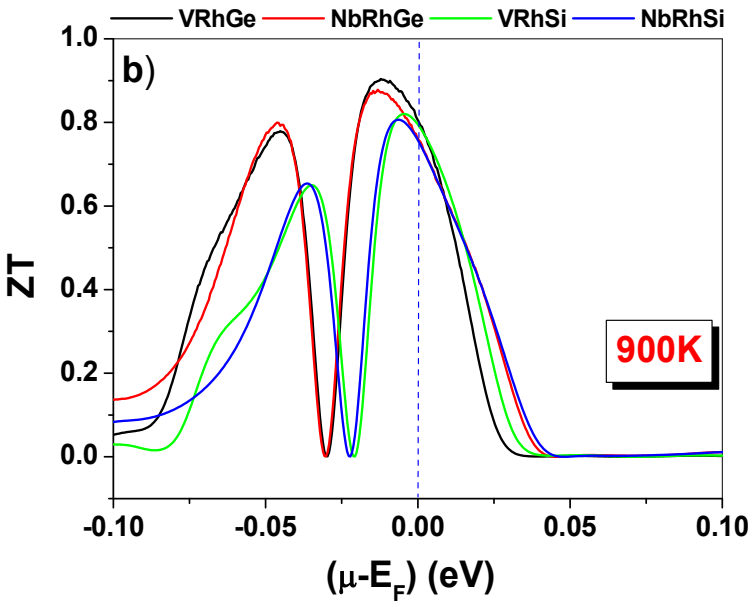


Figure III.10 Evolution du Facteur de Mérite en fonction du potentiel chimique pour les composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) à **(a) 300 K** et **(b) 900K**

III.9 Conclusion

L'étude approfondie des composés Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) en phase cubique a permis de caractériser de manière complète leurs propriétés structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques à l'aide de méthodes DFT, confirmant leur nature de semi-conducteurs non magnétiques stables à bande interdite indirecte étroite, comprise entre 0,51 et 0,71 eV. L'analyse des diagrammes de bandes et des densités d'états totales et partielles met en évidence une forte hybridation des orbitales d des éléments X et Rh, tandis que les états p des éléments Z participent faiblement à la conduction, suggérant une configuration électronique favorable pour des applications thermoélectriques, notamment grâce à la dégénérescence des bandes de valence au point Γ. Les propriétés optiques révèlent une forte interaction avec la lumière UV et visible, suggérant un potentiel pour des applications en filtres UV, photodétecteurs ou blindages optiques. Les résultats thermoélectriques révèlent des valeurs significatives du facteur de mérite ZT, particulièrement à température ambiante, et montrent que la substitution de Ge par Si permet de réduire la conductivité thermique, améliorant ainsi l'efficacité de conversion d'énergie. Enfin, la combinaison de stabilité mécanique, de ductilité, de performances thermoélectriques et de propriétés optiques favorables positionne les composés XRhZ comme des candidats prometteurs pour des applications dans les domaines de l'énergie verte, de l'électronique et de l'optique, reliant de manière cohérente leurs caractéristiques électroniques fondamentales à leur potentiel technologique.

References

[1] Hordequin Ch, Lelièvre-Berna E and Pierre J, Magnetization density in the half-metallic ferromagnet NiMnSb *Physica B: Condensed Matter* 602-4 (1997) **234–236**.

[2] Kaczmarska K, Pierre J, Beille J, Tobola J, Skolozdra R.V and Melnik G.A, Physical properties of the weak itinerant ferromagnet CoVSb and related semi-Heusler compounds *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **187** (1998) 210–220.

[3] Anissa B, Radouan D, Benaouda B and Omar A, First-principles study of structural, electronic, thermodynamic, and thermoelectric properties of a new ternary half-Heusler alloy PdZrGe *Chinese Journal of Physics* **56** (2018) 2926–36.

[4] Fu C, Zhu T, Liu Y, Xie H and Zhao X, Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit zT > 1 *Energy Environ. Sci.* **8** (2015) 216–20.

[5] Gupta Y, Sinha M and Verma S, Investigations of mechanical and thermoelectric properties of 'AlNiP' novel half-Heusler alloy *Materials Chemistry and Physics* **265** (2021) 124518.

[6] Nagura J, Ashani T.M, Adebambo P.O, Ayedun F and Adebayo G.A, Thermoelectric and mechanical properties of XHfSn (X=Ni, Pd and Pt) semiconducting Half-heusler alloys: A first-principles study *Computational Condensed Matter* **26** (2021) e00539.

[7] Roy A, Bennett J.W, Rabe K.M and Vanderbilt D, Half-Heusler Semiconductors as Piezoelectrics *Phys. Rev. Lett.* **109** (2012) 037602.

[8] Singh S, D'Souza S W, Nayak J, Caron L, Suard E, Chadov S and Felser C, Effect of platinum substitution on the structural and magnetic properties of Ni_2MnGa ferromagnetic shape memory alloy *Phys. Rev. B* **93** (2016) 134102.

[9] Vikram V, Kangsabanik J, Enamullah E and Alam A, Bismuth based half-Heusler alloys with giant thermoelectric figures of merit *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 6131–9.

[10] Wang G and Wei J, Topological phase transition in half-Heusler compounds HfIrX (X = As, Sb, Bi) *Computational Materials Science* **124** (2016) 311–5.

[11] Anand S, Xia K, I. Hegde V, Aydemir U, Kocevski V, Zhu T, Wolverton C and Snyder G J, A valence balanced rule for discovery of 18-electron half-Heuslers with defects *Energy Environ. Sci.* **11** (2018)1480–8.

[12] Silpawilawan W, Tanuslip S, Ohishi Y, Muta H and Kurosaki K, Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit of p-Type $Nb_{0.9}$ $Ti_{0.1}$ FeSb Half-Heusler Compound by Nanostructuring *Physica Status Solidi (a)* **217** (2020) 2000419.

[13] Abid O.M, Menouer S, Yakoubi A, Khachai H, Omran S.B, Murtaza G, Prakash D, Khenata R and Verma K D, Structural, electronic, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the NbMSb half heusler (M=Fe, Ru, Os) compounds with first principle calculations *Superlattices and Microstructures* **93** (2016)171–85.

[14] Kamlesh P.K, Agrawal R, Rani U and Verma A.S, Comprehensive ab-initio calculations of AlNiX (X = P, As and Sb) half-Heusler compounds: Stabilities and applications as green energy resources *Materials Chemistry and Physics* **275** (2022) 125233.

[15] Hoat D. M, Electronic structure and thermoelectric properties of Ta-based half-Heusler compounds with 18 valence electrons *Computational Materials Science* **159** (2019) 470–7.

[16] Wang Y, Li J, Wang J, He F, Xu X, Liu Y and Yin F, Prediction of NbXGe (X = Rh, Ir) half-Heusler semiconducting compounds with promising thermoelectric property using 18-electron rule *Appl. Phys. A* **128** (2022) 44.

[17] Wei J and Wang G, Thermoelectric and optical properties of half-Heusler compound TaCoSn: A first-principle study *Journal of Alloys and Compounds* **757** (2018) 118–23

[18] Yang J, Li H, Wu T, Zhang W, Chen L and Yang J, Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties *Adv Funct Materials* **18** (2008) 2880–8.
[19] Bencherif K, Yakoubi A, Della N, Abid M, Khachai H, Ahmed R, Khenata R, Bin Omran S, Gupta S.K and Murtaza G, First Principles Investigation of the Elastic, Optoelectronic and Thermal Properties of XRuSb: (X = V, Nb, Ta) Semi-Heusler Compounds Using the mBJ Exchange Potential, *Journal of Elec Materi* **45** (2016) 3479–90.
[20] Anon D, J. Singh, Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method, Kluwer Academic, Boston, 1994. - References - Scientific Research Publishing.
[21] Hohenberg P and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas *Phys. Rev.* **136** (1964) B864–71.
[22] Blaha P, Schwarz K, Madsen G, Kvasnicka D and Luitz J, (2001) WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties *Technische Universität Wien, Wien* **28.**
[23] Perdew J. P, Burke K and Ernzerhof M, Generalized Gradient Approximation Made Simple *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865–8.
[24] Wu Z and Cohen R. E, More accurate generalized gradient approximation for solids *Phys. Rev. B* **73** (2006) 235116.
[25] Tran F and Blaha P, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential *Phys. Rev. Lett.* **102** (2009)226401.
[26] Monkhorst H. J and Pack J. D, Special points for Brillouin-zone integrations *Phys. Rev. B* **13** (1976) 5188–92.
[27] Allen P. B, Boltzmann Theory and Resistivity of Metals *Quantum Theory of Real Materials* The Kluwer International Series in Engineering and Computer Science vol 348, ed J R Chelikowsky and S G Louie (Boston, MA: Springer US) (1996) 219–50.
[28] Madsen G.K.H and Singh D. J, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities *Computer Physics Communications* **175** (2006) 67–71.
[29] Adachi S, *Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors,* Wiley (2009).
[30] Sun J, Wang H. T, Ming N. B, He J and Tian Y, Optical properties of heterodiamond B2CN using first-principles calculations *Applied Physics Letters* **84** (2004) 4544–6.
[31] Hu J. M, Huang S. P, Xie Z, Hu H and Cheng W. D, First-principles study of the elastic and optical properties of the pseudocubic Si_3As_4, Ge_3As_4 and Sn_3As_4 *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 496215.
[32] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R and Iyakutti K, Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys *Computational Materials Science* **148** (2018) 87–103.
[33] Momma K and Izumi F, *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data *J Appl Crystallogr* **44** (2011) 1272–6.
[34] Graf T, Felser C and Parkin S. P, Simple rules for the understanding of Heusler compounds *Progress in Solid State Chemistry* **39** (2011) 1–50.
[35] Adebambo P. O, Agbaoye R. O, Musari A. A, Adetunji B. I and Adebayo G. A, Band structure, thermoelectric properties, effective mass and electronic fitness function of two newly discovered 18 valence electrons stable half-Heusler TaX(X=Co,Ir)Sn semiconductors: A density functional theory approach *Solid State Sciences* **100** (2020) 106096.
[36] Çoban C, Çiftçi Y. Ö and Çolakoğlu K, Structural, electronic, elastic, optical, and vibrational properties of HfXSb (X = Co, Rh, Ru) half-Heusler compounds: an ab initio study *Indian J Phys* **90** (2016)1233–41.

[37] Hong M, Wang Y, Feng T, Sun Q, Xu S, Matsumura S, Pantelides S T, and Chen Z-G, Strong Phonon–Phonon Interactions Securing Extraordinary Thermoelectric $Ge_{1-x}Sb_xTe$ with Zn-Alloying-Induced Band Alignment *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 1742–8.
[38] Wang Y, Li J, Wang J, He F, Xu X, Liu Y and Yin F, Prediction of NbXGe (X = Rh, Ir) half-Heusler semiconducting compounds with promising thermoelectric property using 18-electron rule *Appl. Phys. A* **128** (2022) 44.
[39] Galanakis I, Mavropoulos P and Dederichs P. H, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 765–75.
[40] Kars Durukan I and Oztekin Ciftci Y, First-principles calculations of vibrational and optical properties of half-Heusler NaScSi *Indian J Phys* **95** (2021) 2303–12.
[41] Satyam J. K and Saini S. M, Narrow gap electronic structure and thermoelectric performance of p-type ErMSb (M = Ni, Pd) half Heusler compounds *Physica B: Condensed Matter* **631**(2022) 413709.
[42] Hornstra J and Bartels W. J, Determination of the lattice constant of epitaxial layers of III-V compounds *Journal of Crystal Growth* **44** (1978) 513–7.
[43] Wang S. Q and Ye H. Q, First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds *Physica Status Solidi (b)* **240** (2003) 45–54.
[44] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R and Iyakutti K, Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys *Computational Materials Science* **148** (2018) 87–103.
[45] Iyigör A, Al S and Arikan N, Density functional theory investigation on structural, mechanical, electronic and vibrational properties of Heusler alloys $AlXIr_2$ (X = Co, Cr, Cu, Fe and Zn) *Chemical Physics Letters* **806** (2022) 140052.
[46] Kalita D, Ram M, Limbu N, Kalita R and Saxena A, Prediction of some physical properties in new half Heusler alloy NbAgSi *Journal of Solid State Chemistry* **310** (2022) 122999.
[47] Shi J. J, Song T, Qi P. T, Wang X. Y, Liu Z. J and Sun X. W, Structural stabilities and half-metallicity properties of the OsTiVIn and OsZrVIn quaternary Heusler alloys under high pressure *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **566** (2023) 170316.
[48] Ambrosch-Draxl C and Sofo J.O, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method *Computer Physics Communications* **175** (2006) 1–14.
[49] Grundmann M, *the Physics of Semiconductors* Graduate Texts in Physics (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg) (2010) 775–6.
[50] Irfan M, Kamran M.A, Azam S, Iqbal M.W, Alharbi T, Majid A, Omran S.B, Khenata R, Bouhemadou A and Wang X, Electronic structure and optical properties of TaNO: An ab initio study *Journal of Molecular Graphics and Modelling* **92** (2019) 296–302.
[51] Penn D.R, Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors *Phys. Rev.* **128** (1962) 2093–7.
[52] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J and Bechstedt F, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology *Phys. Rev. B* **73** (2006) 045112.
[53] Azouaoui A, Hourmatallah A, Benzakour N and Bouslykhane K, First-principles study of optoelectronic and thermoelectric properties of LiCaX (X=N, P and As) half-Heusler semiconductors *Journal of Solid State Chemistry* **310** (2022) 123020.
[54] Benzoudji F, Abid O. M, Seddik T, Yakoubi A, Khenata R, Meradji H, Uğur G, Uğur S and Ocak H.Y, Insight into the structural, elastic, electronic, thermoelectric, thermodynamic and optical properties of MRhSb (M = Ti, Zr, Hf) half-Heuslers from ab initio calculations *Chinese Journal of Physics* **59** (2019) 434–48.

[55] Kamlesh P.K, Gautam R, Kumari S and Verma A.S, Investigation of inherent properties of XScZ (X = Li, Na, K; Z = C, Si, Ge) half-Heusler compounds: Appropriate for photovoltaic and thermoelectric applications *Physica B: Condensed Matter* **615** (2021) 412536.

[56] Anissa B, Radouan D and Durukan I. K, Study of structural, electronic, elastic, optical and thermoelectric properties of half-Heusler compound RbScSn: A TB-mBJ DFT study *Opt Quant Electron* **54** (2022) 372.

[57] Radouan D, Anissa B and Benaouda B, Investigation of electronic, optical, and thermoelectric properties of new d0 half-metallic half-Heusler alloys SiLiX (X = Ca and Sr) *emergent mater.* **5** (2022) 1097–108.

[58] Chibani S, Arbouche O, Zemouli M, Amara K, Benallou Y, Azzaz Y, Belgoumène B, Bentayeb A and Ameri M, Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb) *Journal of Elec Materi* **47** (2018) 196–204.

[59] Reshak A. H, Thermoelectric properties of fully hydrogenated graphene: Semi-classical Boltzmann theory *Journal of Applied Physics* **117** (2015) 225104.

[60] Reshak A.H, Khan S.A and Auluck S, Thermoelectric properties of a single graphene sheet and its derivatives *J. Mater. Chem. C* **2** (2014) 2346.

CHAPITRE IV

PROPRIETES STRUCTURALES, ELECTRONIQUES, ELASTIQUES, OPTIQUES ET THERMOELECTRIQUES DES COMPOSES HALF-HEUSLER AgYTe (Y = Li, Na, K)

IV.1 Introduction…… **83**
IV.2 Parametre d'optimisation …… **83**
IV.3 Proprietés Structurales…… **83**
IV.4 Proprietés Electronique …… **85**
a) Structure de Bande …… **85**
b) Densité d'état totale et partielle …… **87**
IV.5 Proprietés élastiques …… **88**
IV.6 Proprietés Optiques …… **89**
IV.6.1 Fonction Diélectrique …… **89**
IV.6.2 Coefficient d'Absorption …… **91**
IV.6.3 Réflectivité …… **92**
IV.6.4 Indice de Réfraction …… **93**
IV.6.5 Fonction de perte d'énergie …… **94**
IV.7 Proprietés Termoélectriques …… **95**
a) Coefficient de Seebeck …… **95**
b) Conductivité électrique …… **96**
c) Conductivité Thermique …… **97**
d) Facteur de Mérite …… **99**
IV.8 Conclusion…… **100**
References…… **101**

IV.1 Introduction

Dans le prolongement de l'étude menée précédemment sur les composés XRhZ, nous nous intéressons ici à une nouvelle famille de matériaux ternaires Half-Heusler du type AgYTe, où l'élément Y correspond successivement à Li, Na et K. Ce choix s'inscrit dans une démarche de compréhension comparative de l'effet du cation alcalin sur les propriétés électroniques, optiques, mécaniques et thermoélectriques. Contrairement aux systèmes XRhZ, où la contribution électronique de X et Z façonne directement la topologie de bande, les composés AgYTe se distinguent par un schéma d'hybridation dominé par la paire Ag-Te, tandis que l'atome Y agit principalement comme modulateur structural. Le remplacement de Li par Na puis K permet ainsi d'observer l'évolution du volume cristallin, la redistribution des charges, l'élargissement de la bande interdite et la modification des réponses optiques et thermoélectriques sans altérer la symétrie cristalline.

IV.2 Paramètre d'optimisation

L'ensemble des simulations a été mené à l'aide du code WIEN2k, en s'appuyant sur la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les paramètres numériques, les critères de convergence, l'échantillonnage de la zone de Brillouin, le choix du potentiel d'échange-corrélation TB-mBJ, ainsi que les expressions générales utilisées pour l'optimisation structurale et le calcul des énergies de formation et de cohésion ont déjà été décrits de manière exhaustive au **Chapitre III** et ne seront donc pas repris ici. Les mêmes conditions de calcul ont été rigoureusement maintenues afin de garantir une comparaison cohérente et fiable entre les composés XRhZ et AgYTe, ainsi qu'entre les différentes sous-familles AgLiTe**,** AgNaTe et AgKTe**.**

IV.3 Propriétés structurales

Les composés demi-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et K) cristallisent dans la structure cubique de type $C1_b$, appartenant au groupe spatial F-43m (n°216). Dans cette configuration, les atomes d'argent et de tellure occupent respectivement les positions de Wyckoff octaédriques 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), tandis que l'élément alcalin Y (Li, Na ou K) se localise sur le site tétraédrique 4c (1/4, 1/4, 1/4). La structure de la cellule élémentaire des alliages AgYTe, visualisée à l'aide du logiciel VESTA 4.5 **[1]** et présentée à la **Figure IV.1**. Elle met en évidence la présence de trois sous-réseaux fcc ordonnés et interpénétrés, occupés respectivement par les atomes Ag, Y et Te. Cette architecture est caractéristique des phases demi-Heusler et conditionne fortement leurs propriétés physiques. Sur le plan chimique, le sous-réseau [Ag–Te] présente un caractère essentiellement covalent, analogue à une structure de type zinc blende,

conséquence directe de la faible différence d'électronégativité entre Ag et Te. Cette interaction covalente contribue de manière déterminante à la cohésion électronique du système. En revanche, l'association entre l'atome alcalin Y (Li, Na ou K) et le tellure adopte une organisation de type sel gemme (rock-salt), reflétant une différence d'électronégativité plus marquée et traduisant un caractère ionique prononcé. Cette coexistence de liaisons covalentes et ioniques confère aux composés AgYTe une stabilité structurale élevée tout en favorisant une grande flexibilité dans l'ajustement de leurs propriétés électroniques.

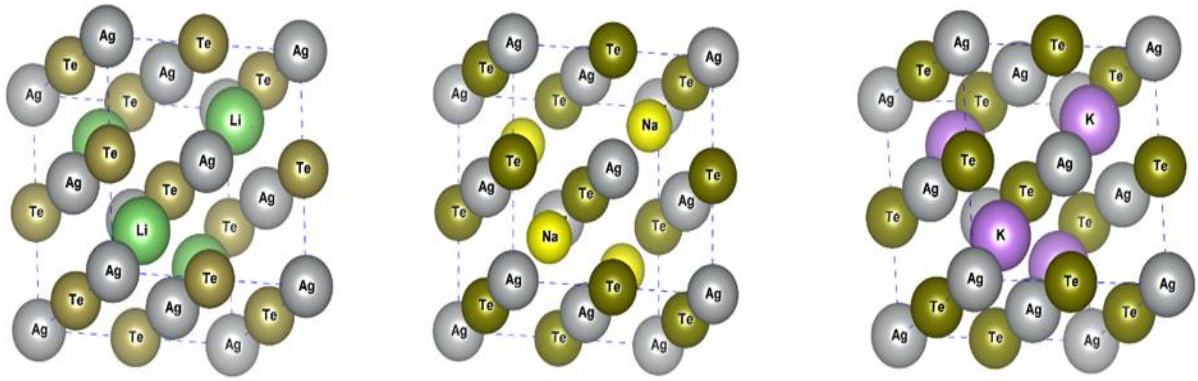


Figure IV.1 Structure cristalline des composés AgYTe (Y= Li, Na et K)

Afin d'identifier l'état fondamental le plus stable, des calculs d'énergie totale en fonction du volume ont été réalisés pour les configurations non magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et antiferromagnétique (AFM). Pour les trois alliages étudiés, l'état non magnétique s'avère énergétiquement le plus favorable, indiquant l'absence de polarisation de spin intrinsèque dans ces systèmes. Les paramètres de maille optimisés obtenus dans l'état fondamental NM sont de 6.64 Å, 6.92 Å et 7.39 Å pour AgLiTe, AgNaTe et AgKTe, respectivement. Cette évolution monotone traduit clairement l'augmentation progressive du rayon ionique de l'élément alcalin (Li → Na → K), qui induit une dilatation du réseau cristallin sans modification de la symétrie. Les valeurs correspondantes des dérivées de pression et des énergies totales minimales sont regroupées dans le **Tableau IV.1**. La stabilité chimique et structurale des composés AgYTe a été examinée à partir du calcul des énergies de formation ($\Delta \boldsymbol{H_f}$) et des ($\boldsymbol{E_{coh}}$), définies par les expressions **(III.3)** et **(III.4)** introduites précédemment au **Chapitre III** [2–3]. Les valeurs négatives de l'enthalpie de formation obtenues pour l'ensemble des alliages attestent du caractère thermodynamiquement favorable de la formation des phases AgYTe à partir de leurs éléments constitutifs (Ag, Y et Te) dans des conditions standards, ce qui traduit une bonne propension à la synthèse expérimentale de ces matériaux.

Par ailleurs, les énergies cohésives négatives calculées mettent en évidence la solidité des interactions chimiques assurant la cohésion du réseau cristallin et confirment la stabilité structurale des composés dans leur état fondamental optimisé. Enfin, les ordres de grandeur des paramètres de maille et des énergies obtenues sont en bon accord avec ceux rapportés pour d'autres alliages Heusler et demi-Heusler à base de métaux de transition du groupe 11, tels que **Ag_2ScGe** (a = 6,65 Å) **[4]**, **CuLiTe** (a = 6,16 Å) **[5]** et **AuMnSn** (a = 6,283 Å) **[6]**, ce qui renforce la cohérence et la crédibilité des résultats présentés.

Tableau IV.1 Paramètre de maille *a(A°)*, dérivées du facteur de compressibilité *B'*, Energies de l'état fondamental E_{min} *(Ry)*, énergie cohésive $\boldsymbol{E_{coh}}$ (Ry) et énergie de formation $\Delta \boldsymbol{H_f}$ *(Ry)*.

Composé	State	a	B'	Emin	E_{coh}	ΔH_f
AgLiTe	**NM**	**6.64**	**4.54**	**-24243.594247**	**-0.491**	**-0.124**
	FM	6.64	4.27	-24243.594232		
	AFM	6.65	4.51	-24243.593957		
AgNaTe	**NM**	**6.92**	**4.81**	**-24553.369259**	**-0.397**	**-0.182**
	FM	6.93	5.41	-24553.369247		
	AFM	6.97	5.15	-24553.367983		
AgKTe	**NM**	**7.39**	**5.65**	**-25432.770043**	**-0.394**	**-0.091**
	FM	7.37	4.52	-25432.729888		
	AFM	7.37	4.00	-25432.729950		

IV.4 Propriétés électroniques

a) Structure de bande

Les propriétés électroniques ont été étudiées à travers le calcul des structures de bandes électroniques et des densités d'états, en se concentrant sur la région énergétique proche du niveau de Fermi, comprise entre -5 et 8 eV. Les calculs ont été effectués en utilisant le potentiel TB-mBJ**,** largement reconnu pour sa capacité à fournir une description plus précise et réaliste des bandes interdites des matériaux semi-conducteurs, en corrigeant les limitations usuelles des approximations standards de la DFT.

La **Figure IV.2** donne les structures de bandes des alliages AgLiTe, AgNaTe et AgKTe, le long du chemin de haute symétrie W–L–Γ–X–W–K**.** Pour les trois composés, aucune intersection entre le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) n'est observée au voisinage du niveau de Fermi, ce qui confirme leur nature semi-conductrice. Il apparaît clairement que le VBM et le CBM sont tous deux localisés au point Γ, indiquant un gap direct pour l'ensemble des alliages étudiés. Les valeurs de la bande interdite obtenues sont de 1.71 eV pour AgLiTe, 1.59 eV pour AgNaTe et 1.73 eV pour AgKTe**.** Ces écarts énergétiques se situent dans une gamme comparable à celle rapporté**e** pour d'autres alliages demi-Heusler semi-conducteurs, tels que CuLiS (1.89 eV) **[5]**, LiCaAs (1.82 eV) **[7]** et ZrCoSb (1.45 eV) **[8]**, ce qui conforte la cohérence des résultats présents. La substitution du cation Y par un élément de rayon ionique plus élevé et de plus faible électronégativité (r(K) > r(Na) > r(Li)) induit une modification progressive de la position du minimum de la bande de conduction, entraînant ainsi une variation modérée de l'énergie du gap. Cette évolution reflète l'influence indirecte de l'atome Y sur la structure électronique, principalement via l'expansion du réseau cristallin et l'ajustement de l'hybridation orbitale. L'analyse détaillée des bandes montre que le VBM et le CBM résultent essentiellement d'une interaction covalente entre les états Ag-4d et Te-5p, l'ouverture du gap étant directement liée à l'hybridation entre ces orbitales.

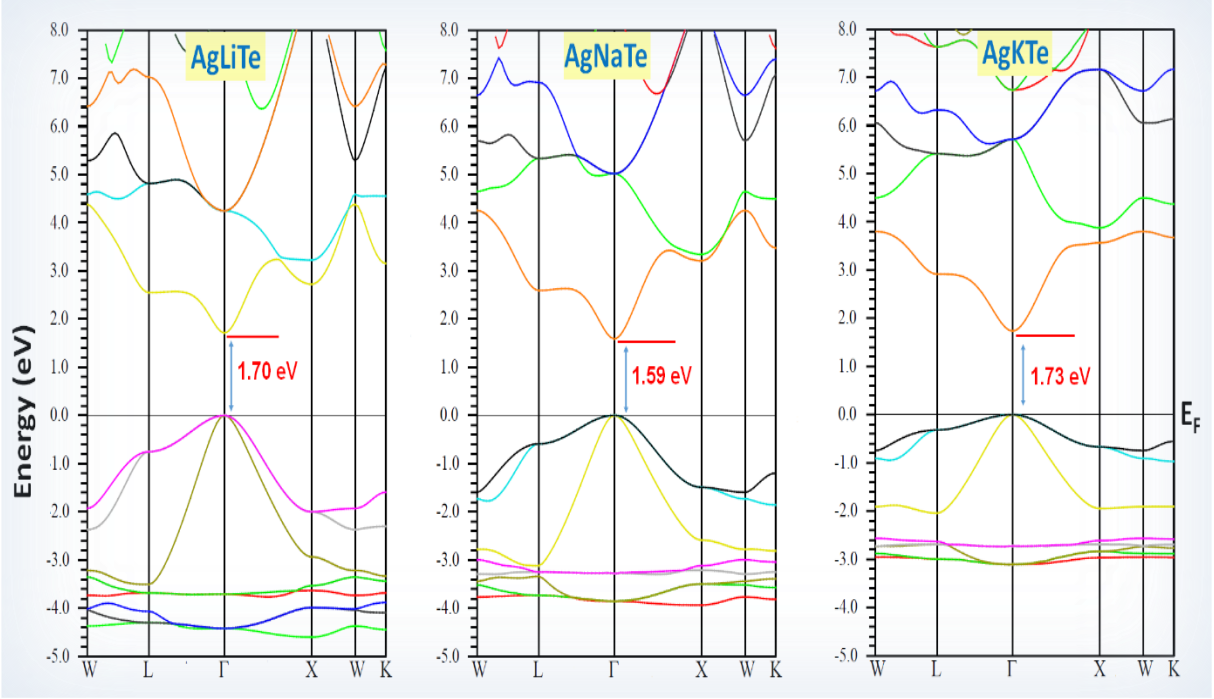


Figure IV.2 Structures de bandes électroniques des composés AgYTe (Y = Li, Na et K) calculées à l'aide de l'approche TB-mBJ

b) Densité d'états totale et partielle (TDOS/PDOS)

La **Figure IV.3** présente les densités d'états totale et partielle (TDOS/PDOS) des composés AgLiTe, AgNaTe et AgKTe dans leurs états non magnétiques. Les courbes sont représentées dans une fenêtre énergétique comprise entre −6 et 6 eV, intervalle dans lequel apparaissent les caractéristiques essentielles. Le diagramme de la densité d'états totale **(Fig. IV3.a)** met clairement en évidence trois régions énergétiques distinctes. La première région, située en dessous du niveau de Fermi (0 eV), est principalement dominée par la contribution des orbitales « d » de l'atome d'argent, avec une contribution secondaire des orbitales « p » du tellure, tandis que la participation des cations Li, Na et K reste quasi négligeable **(Figs. IV.3b, c** et **d)**. Dans cette région, des pics intenses sont observés aux énergies de −2,69 eV, −3,26 eV et −3,86 eV, correspondant respectivement à AgKTe, AgNaTe et AgLiTe. Il est à noter qu'avec l'augmentation du nombre d'électrons, suivant l'ordre ($Ne^{-}(K) > Ne^{-}(Na) > Ne^{-}(Li)$), les pics de densité d'états se déplacent de manière significative vers des énergies plus élevées.

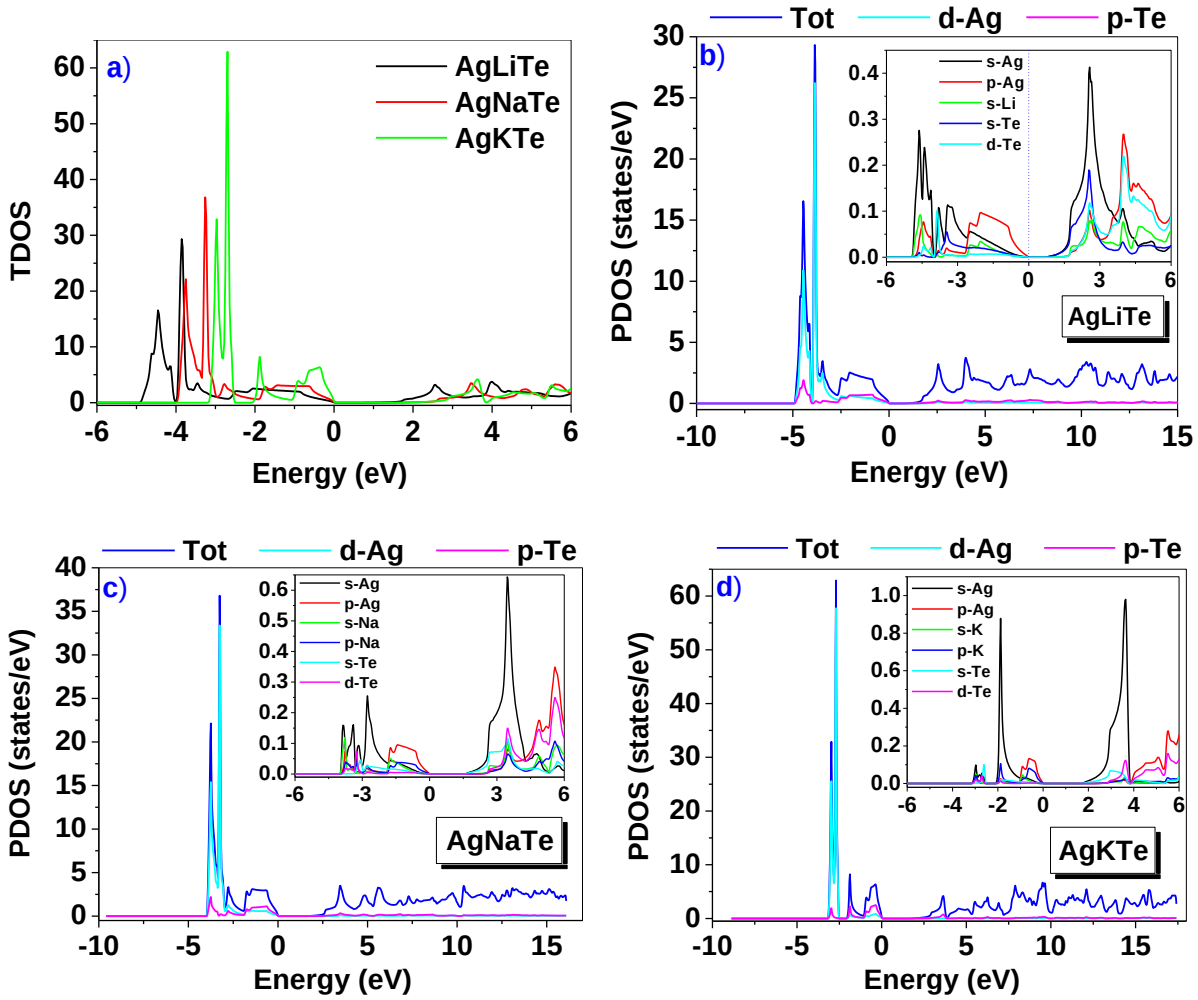


Figure IV.3 Densités d'états totale et partielle (TDOS/PDOS) des composés AgYTe (Y = Li, Na et K) calculées à l'aide de l'approche TB-mBJ

La deuxième région énergétique est caractérisée par la présence de lacunes interdites de 1,71 eV, 1,59 eV et 1,73 eV pour AgLiTe, AgNaTe et AgKTe, respectivement, confirmant ainsi le comportement semi-conducteur de ces alliages, en accord avec les résultats obtenus à partir des diagrammes de structure de bandes.

La troisième région, située au-delà de 2 eV, est attribuée principalement aux contributions des orbitales « **s** » et **« p »** de l'argent. Une légère variation de la structure de bandes (BS) et de la densité d'états (DOS) est observée lors de la modification de l'atome **Y**, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle les changements du paramètre de maille induisent des modifications remarquables des propriétés électroniques, tant au niveau de la BS que de la DOS.

En conclusion, il ressort que les semi-conducteurs AgLiTe, AgNaTe et AgKTe, possédant des bandes interdites directes comprises entre 1,5 et 1,7 eV, sont capables d'absorber une large fraction du spectre solaire et de générer un photocourant significatif. Ils sont également adaptés à la fabrication de diodes électroluminescentes (LEDs) émettant dans le vert et le jaune, ce qui les rend intéressants pour les applications d'affichage et d'éclairage. Ils peuvent être exploités dans divers dispositifs optoélectroniques, tels que les photodiodes, photodétecteurs, capteurs optiques et modulateurs optiques.

IV.5 Propriétés Elastique

Sur la base des constantes élastiques indépendantes **[9-10]** reportées dans le **Tableau IV.2**, il ressort que les composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et K) sont mécaniquement stables à température et pression nulles. Cette stabilité est confirmée par le respect de l'ensemble des critères de stabilité élastique de Born, à savoir : ($C_{11} - C_{12} > 0$), ($C_{11} + 2C_{12} > 0$), ($C_{11} > 0$), ($C_{44} > 0$) et ($C_{12} < B < C_{11}$). Par ailleurs, la relation $C_{11} > C_{22} > C_{33}$, également vérifiée, indique que ces alliages présentent une résistance plus élevée à la compression uniaxiale qu'à la déformation par cisaillement. Le composé AgKTe se distingue par un module de compressibilité (B) plus faible que celui des deux autres composés Half-Heusler, suggérant une plus grande compressibilité.

Le module de cisaillement (G), qui traduit la capacité du matériau à résister à une déformation permanente sous contrainte de cisaillement, présente des valeurs relativement modestes, indiquant que ces composés pourraient être moins performants sous sollicitations de cisaillement. Parmi les trois alliages étudiés, AgNaTe affiche le module de cisaillement le plus élevé (18,21 GPa), tandis que AgLiTe présente la valeur la plus faible (12,37 GPa). Le module de Young (E), caractérisant la rigidité du matériau face à une déformation longitudinale, **[11]**

révèle que AgNaTe possède la plus grande rigidité (46,24 GPa), alors que AgKTe est le moins rigide des alliages considérés.

Tableau IV.2 Constantes élastiques *Cij* (***GPa***), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G(GPa), module de Young E(GPa), coefficient de Poisson ν, facteur d'anisotropie A et le rapport de Pugh (*B/ G*) des Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te)

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
AgLiTe	34.21	19.94	15.87	24.69	12.37	31.79	0.28	2.22	1.99
AgNaTe	42.94	28.61	25.57	33.46	18.21	46.24	0.27	3.56	1.83
AgKTe	33.11	17.11	15.44	22.42	12.46	31.53	0.26	1.93	1.80

Selon le critère de Pugh et le rapport de Poisson, un matériau est considéré comme ductile lorsque le coefficient de Pugh dépasse 1,75 et que le coefficient de Poisson est supérieur à 0,26 **[12]**. Comme indiqué dans le **Tableau IV.2**, les trois Half-Heusler étudiés présentent un comportement ductile, traduisant leur aptitude à la mise en forme, à la déformation et à des applications nécessitant une bonne résistance à la déformation et une capacité d'absorption d'énergie. Enfin, les alliages AgLiTe, AgNaTe et AgKTe manifestent un caractère anisotrope, comme en témoignent les valeurs du facteur d'anisotropie élastique A, qui s'écartent de l'unité **[13]**.

IV.6 Propriétés optique

Les bandes interdites directes mises en évidence par les diagrammes de structure de bandes des trois Half-Heusler **(Figure IV.2)** constituent la principale motivation de cette section. Pour les semi-conducteurs, les transitions interbandes prédominent dans la réponse optique, tandis que les effets intrabandes sont insignifiants **[14].** Les propriétés optiques, telles que l'absorption, la réflexion et la réfraction, permettent de mieux comprendre l'interaction du matériau avec le rayonnement lumineux et de cerner ses domaines d'application potentiels, notamment dans la conversion de l'énergie solaire, les cellules photovoltaïques, ainsi que dans les dispositifs optiques tels que les lentilles et les capteurs de lumière.

IV.6.1 Fonctions Diélectrique

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ (**Figure. IV.4a**) illustre la polarisation induite par la lumière incidente. Les trois composés AgLiTe, AgNaTe et AgKTe présentent une forte réponse dans l'infrarouge, avec des pics principaux localisés à 0.01 eV, 0.03 eV et 0.13

eV, respectivement. La présence de valeurs négatives de $\varepsilon_1(\omega)$ dans certaines plages d'énergie (1.62-17.5 eV pour AgNaTe, 1.91-17.5 eV pour AgLiTe et 3.01-17.5 eV pour AgKTe) traduit un caractère métallique temporaire, entraînant une réflexion totale des ondes électromagnétiques, tandis que les valeurs positives indiquent la transmission des photons à travers le matériau.

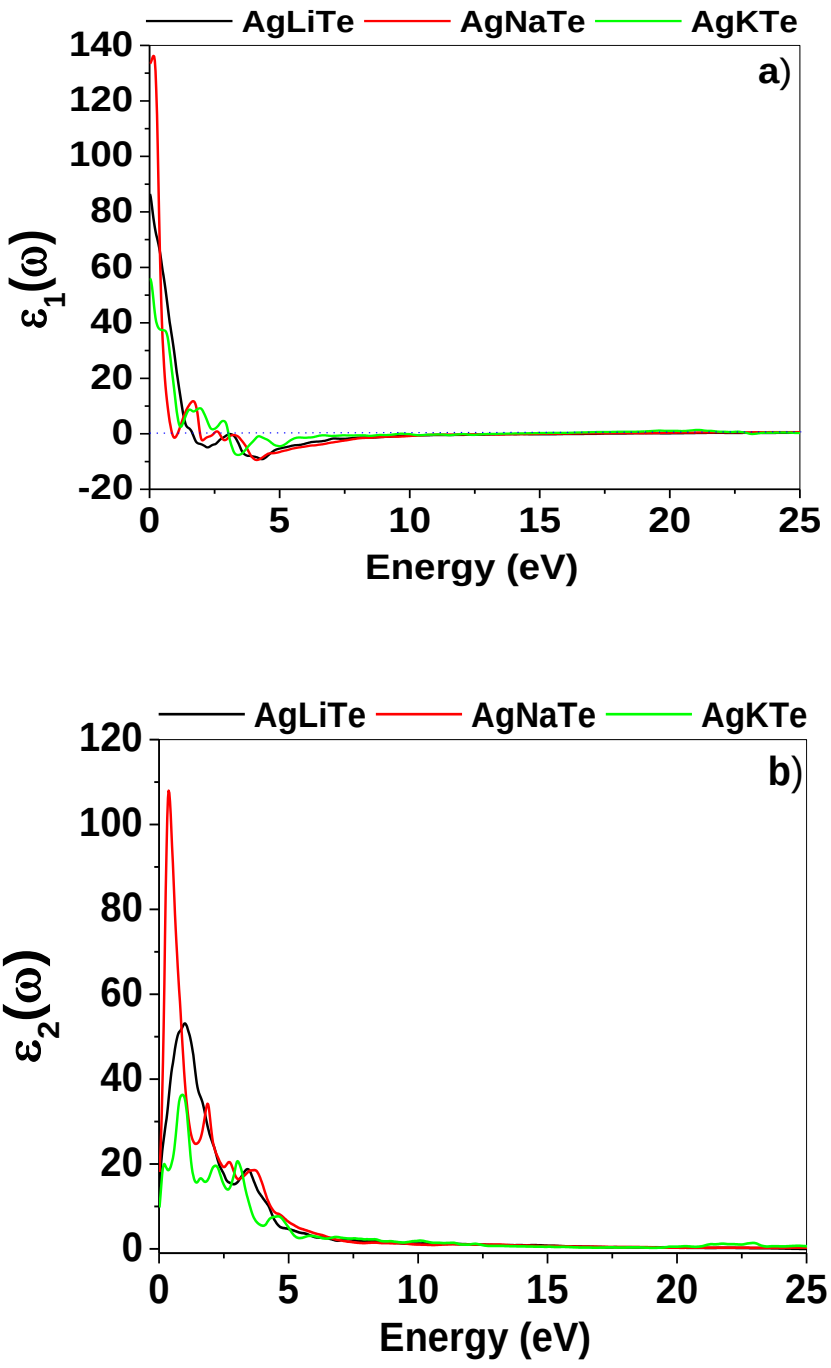


Figure IV.4 Illustration de la composante **a)** réelle $\boldsymbol{\varepsilon_1(\omega)}$ et **b)** imaginaire $\boldsymbol{\varepsilon_2(\omega)}$ de la fonction diélectrique des composés half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te)

Des pics secondaires dans le visible (1.71 eV pour AgNaTe et 1.94 eV pour AgKTe) sont liés aux transitions Te-5s → Ag-5s **[15-16]**. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ (**Figure. IV.4b**) met en évidence les transitions électroniques entre états occupés et inoccupés. Les composés montrent une absorption prédominante dans l'infrarouge proche, suivie d'une diminution rapide correspondant aux oscillations plasmoniques à partir de 0.40 eV (AgLiTe), 0.91 eV (AgNaTe) et 1.02 eV (AgKTe) **[14]**. Cette distribution confirme l'importance des transitions interbandes pour les réponses optiques des half-Heusler étudiés.

IV.6.2 Coefficient d'Absorption

La **Figure IV.4c** illustre l'évolution du coefficient d'absorption a(ω) en fonction de l'énergie des photons. Les spectres présentent de nombreux pics intenses, attribués aux différentes transitions interbandes entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces pics d'absorption sont directement proportionnels à la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$. Les courbes de a(ω) commencent à croître à partir d'environ 0,15 eV, ce qui traduit l'existence d'une faible bande interdite et une absorption qui s'intensifie avec l'augmentation de l'énergie photonique.

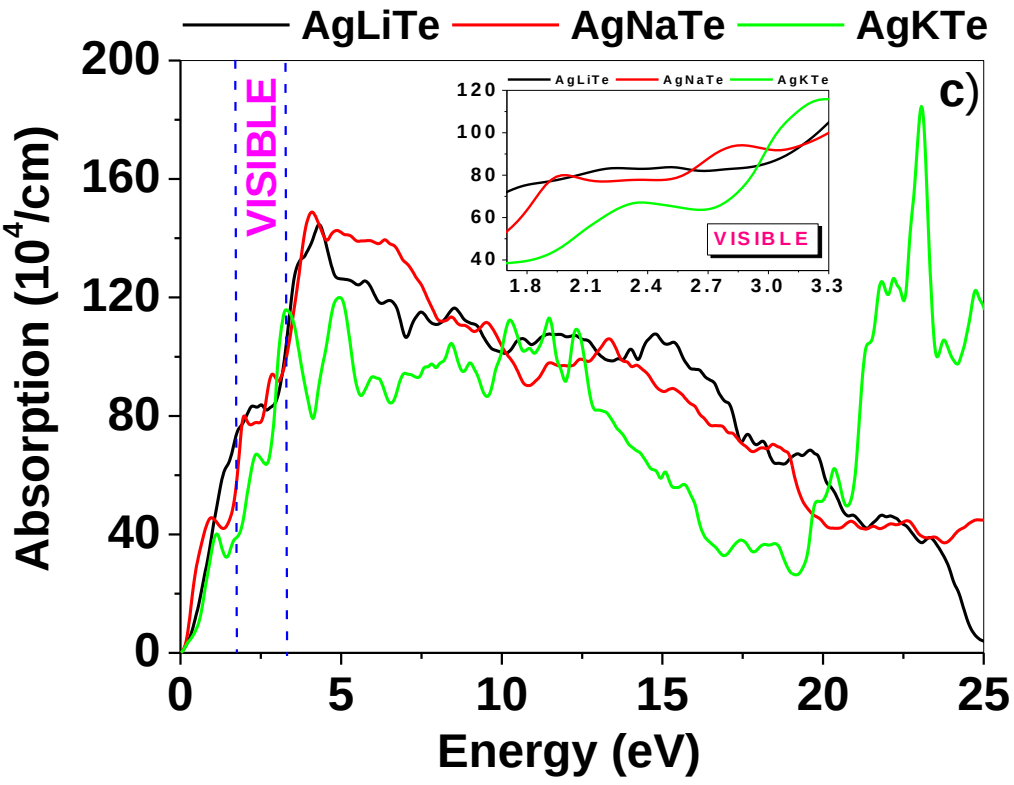


Figure IV.4 (c) Illustration du coefficient d'absorption des composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te)

Il est observé que a(ω) atteint des valeurs maximales de 183.22 × 10^4 cm^{-1}, 149.12 × 10^4 cm^{-1} et 143.94 × 10^4 cm^{-1} pour AgKTe, AgNaTe et AgLiTe, respectivement, dans la région ultraviolette. L'intensité d'absorption augmente avec la diminution de l'électronégativité des éléments alcalins. Le composé AgKTe présente la valeur la plus élevée du coefficient d'absorption dans le domaine visible, atteignant 115.88 × 10^4 cm^{-1}. Cette valeur dépasse celles rapportées pour plusieurs alliages Half-Heusler, tels que YSnAu, YGeAu **[17]** et NbRuP **[18]**. Dans la gamme d'énergies photonique étudiée, aucun domaine de transparence optique (a(ω)=0) n'est observé. Les composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et K) présentent ainsi une forte capacité d'absorption dans les régions visible et ultraviolette, ce qui leur confère un potentiel prometteur pour des applications optoélectroniques telles que les panneaux solaires, les absorbeurs thermiques et les revêtements antireflets **[19–20]**.

IV.6.3 Réflectivité

La réflectivité R(ω), exprimée en pourcentage, correspond à la fraction du rayonnement incident réfléchie par le matériau. Les pics observés sur la **Figure IV.4(d)** indiquent une réflexion significative des photons à la surface des composés étudiés. A énergie nulle, les composés AgNaTe, AgLiTe et AgKTe présentent des valeurs modérées de R(ω), atteignant respectivement 71 %, 65 % et 58 %.

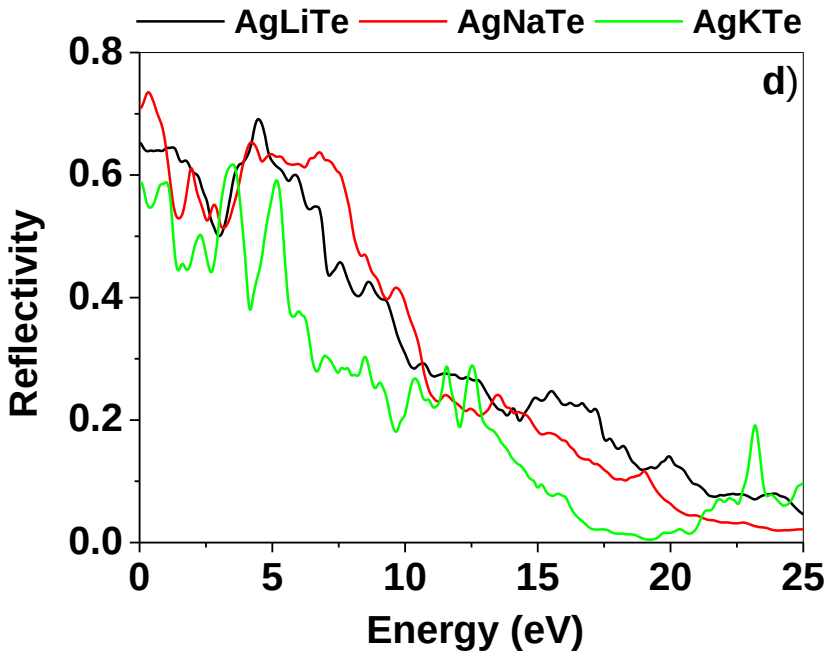


Figure IV.4 (d) Illustration de la réflectivité des composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te).

Dans le domaine du visible (1,7–3,3 eV), les trois alliages Half-Heusler réfléchissent environ 60 % de la lumière incidente. Les valeurs élevées de R(ω) enregistrées dans la région de l'infrarouge proche (NIR) sont attribuées à la résonance plasmonique **[21]**, ce qui confère aux matériaux AgYTe un fort potentiel pour des applications de protection thermique à haute performance.

IV.6.4 Indice de réfraction

L'indice de réfraction n(ω), présenté à la **Figure. IV.4e**, caractérise la déviation d'un rayon lumineux lors de son passage d'un milieu optique à un autre, résultant de la variation de sa vitesse de propagation. Son évolution spectrale suit globalement celle de la partie réelle de la permittivité diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$. La variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des phonons peut être attribuée à la dispersion de l'énergie lumineuse à travers les différentes couches interstitielles. La valeur maximale de n(ω) pour les matériaux étudiés est observée dans la région du proche infrarouge. Dans la région visible, les valeurs de n(ω) supérieures à l'unité témoignent d'une interaction accrue entre le rayonnement incident et le matériau. A plus haute énergie, dans l'ultraviolet, la diminution de n(ω) résulte des phénomènes de dispersion associés aux transitions électroniques **[12]**.

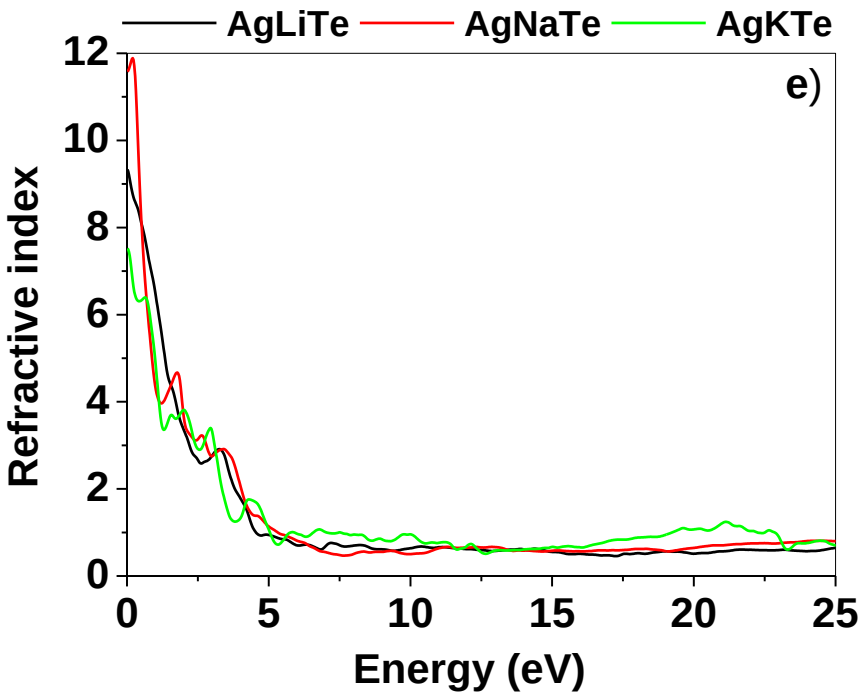


Figure IV.4 (e) Illustration de l'indice de réfraction des composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te).

IV.6.5 Fonction de perte d'énergie

Une autre grandeur dérivée de la constante diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie L(ω), qui décrit la manière dont un matériau interagit avec des électrons rapides. Ces interactions ne sont pas uniquement responsables des transitions interbandes, mais contribuent également à l'excitation des phonons et des plasmons. Comme illustré à la **Figure IV.4(f)**, les composés AgLiTe, AgNaTe et AgKTe présentent un pic principal situé respectivement à 2,52, 2,05 et 1,62, tous localisés dans la région ultraviolette. Ces pics coïncident avec une chute marquée du spectre de réflectivité et correspondent à la gamme de fréquences plasmons, c'est-à-dire à la fréquence plasma du matériau. Les énergies associées proviennent de photons dont l'énergie dépasse la largeur de la bande interdite, l'excès d'énergie étant dissipé sous forme thermique. En revanche, les trois composés étudiés présentent une perte d'énergie très faible dans le domaine visible, ce qui est favorable pour des applications optoélectroniques.

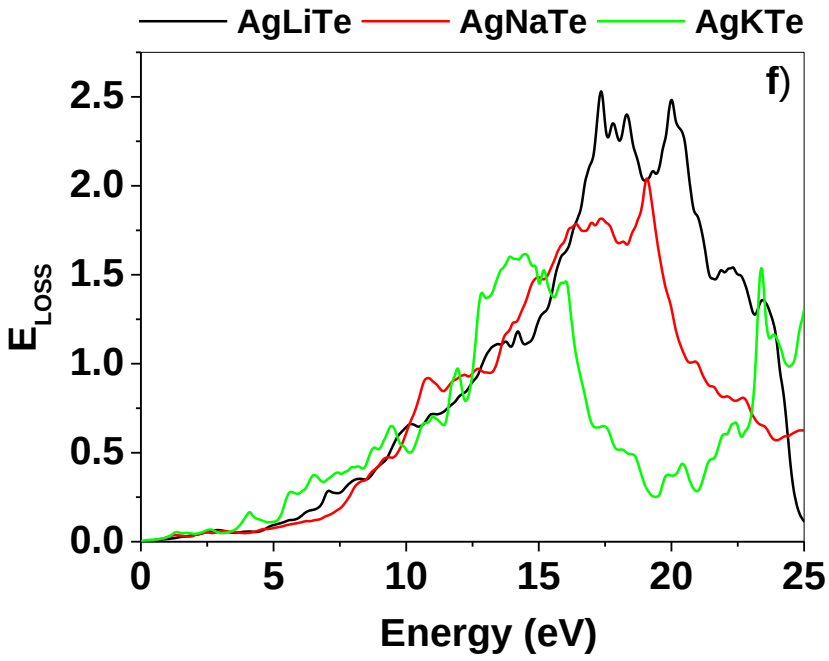


Figure IV.4 (f) Illustration de la fonction de perte d'énergie des composés Half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et Te).

En résumé, les composés AgYTe (Y = Li, Na et K) présentent des bandes interdites directes, favorisant une absorption efficace des photons dans les régions de l'infrarouge proche, du visible et de l'ultraviolet. La combinaison de coefficients d'absorption élevés et de pertes énergétiques relativement faibles dans le domaine visible confère à ces matériaux un fort potentiel pour des applications optoélectroniques, notamment dans les panneaux

photovoltaïques, les absorbeurs thermiques et les revêtements antireflets **[19–20]**. Les valeurs statiques du coefficient de permittivité $\boldsymbol{\varepsilon_1(0)}$, de l'indice de réfraction $\boldsymbol{n(0)}$ et de la réflectivité $\boldsymbol{R(0)}$sont présentées dans le **tableau IV.3**.

Tableau IV.3 Evaluation des paramètres optiques statiques

Matériaux	$\boldsymbol{\varepsilon_1(0)}$	$\boldsymbol{n(0)}$	$\boldsymbol{R(0)}$
AgLiTe	86.13	9.28	65%
AgNaTe	136.57	11.69	71%
AgKTe	56.03	7.48	58%

IV.7 Propriétés thermoélectrique

Les matériaux thermoélectriques sont essentiels pour la gestion de l'énergie et offrent des solutions aux pénuries liées aux crises énergétiques conventionnelles. En outre, ces matériaux peuvent constituer une alternative énergétique verte, produisant de l'énergie avec un impact minimal sur l'environnement en raison de leurs faibles niveaux de pollution et de toxicité. Afin d'évaluer l'aptitude des composés aux applications thermoélectriques, il est crucial de comprendre l'influence de la température sur leurs propriétés de transport.**[22-23]**.

a) Coefficient de Seebeck (S)

La **Figure IV.5(a)** illustre l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique (μ) à différentes températures. Les valeurs positives de μ correspondent à un régime de dopage de type *n*, tandis que les valeurs négatives indiquent un dopage de type *p*.

A, $\mu = E_F$, le coefficient de Seebeck se situe dans le domaine *n*-type et présente des valeurs très proches pour les trois half-Heusler étudiés, à savoir 306 μV/K à 300 K, 278 μV/K à 600 K et 247 μV/K à 900 K. Cette diminution progressive de *S* avec l'augmentation de la température est attribuée à la contribution réduite des porteurs de charge de haute énergie.

Par ailleurs, la nature *p*-type dominante des porteurs de charge pour les trois composés est confirmée par l'apparition des valeurs maximales du coefficient de Seebeck du côté négatif du potentiel chimique. Les valeurs maximales particulièrement élevées observées à 300 K, 2916 μV/K pour AgKTe, 2832 μV/K pour AgLiTe et 2700 μV/K pour AgNaTe indiquent que ces matériaux présentent un fort potentiel pour des applications thermoélectriques de haute performance, notamment à température ambiante **[24]**.

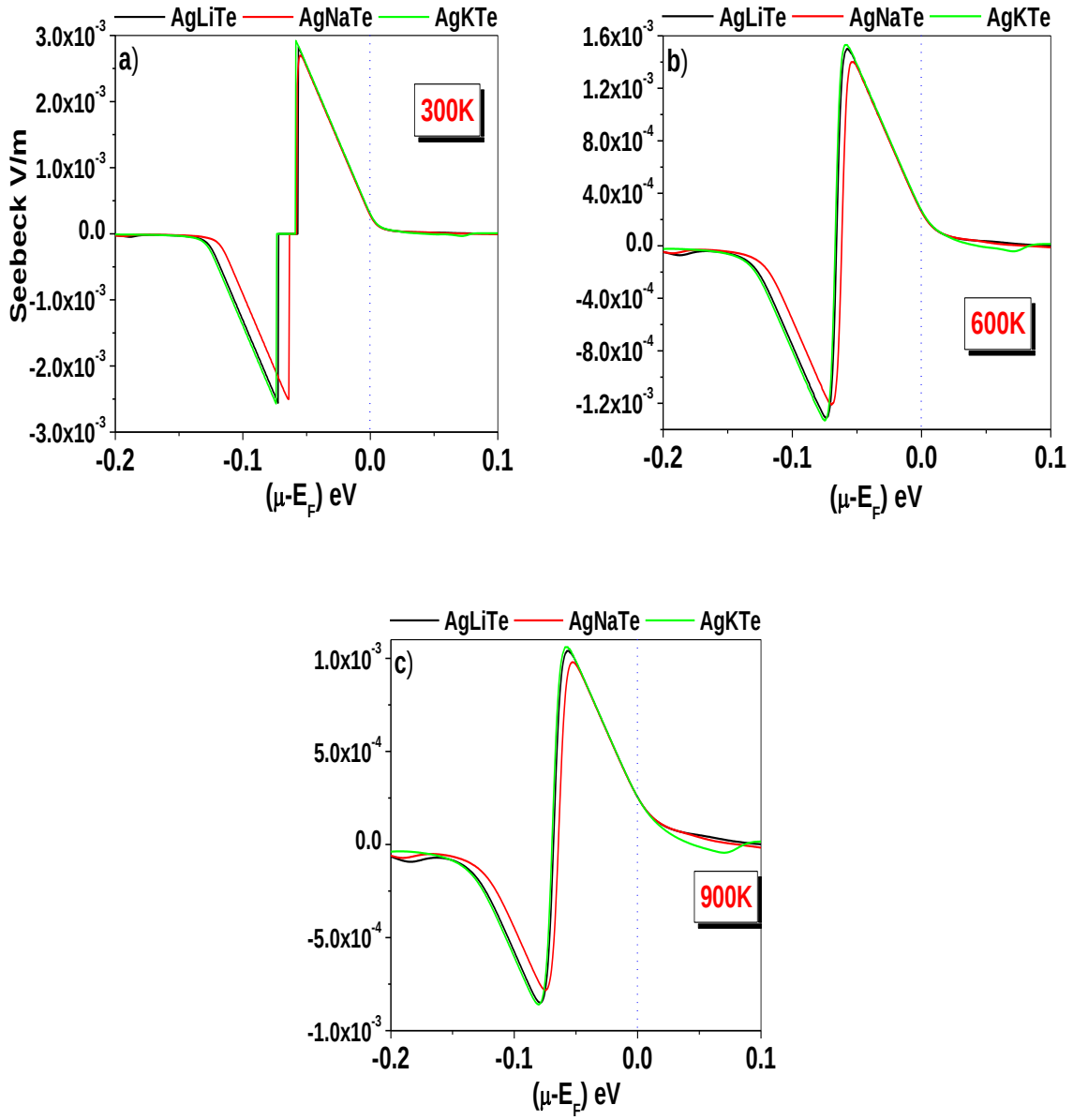


Figure IV.5(a) Evolution du coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique pour les composés AgYTe (Y = Li, Na et K) aux températures T = 300, 600 et 900 K**.**

b) Conductivité électrique

La **Figure. IV.5 (c)** présente l'évolution de la conductivité électrique par le temps de relaxation (σ/τ) en fonction du potentiel chimique pour les semi-conducteurs half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et K). Pour les températures de 300, 600 et 900 K, les profils des courbes sont similaires pour les trois composés, et les valeurs de σ/τ demeurent quasiment constantes, ce qui souligne la faible sensibilité des électrons et des trous à l'élévation thermique **[25]**. En outre, les valeurs de σ/τ sont plus élevées dans le régime de dopage de type *n* que dans celui de type *p*. Il est également observé que, pour des valeurs du potentiel chimique correspondant aux

maxima du coefficient de Seebeck, la conductivité électrique tend vers zéro. Ce comportement est attribué à la faible concentration de porteurs de charge dans ces conditions, ce qui conduit à une conductivité réduite et à une augmentation de la différence de potentiel induite.

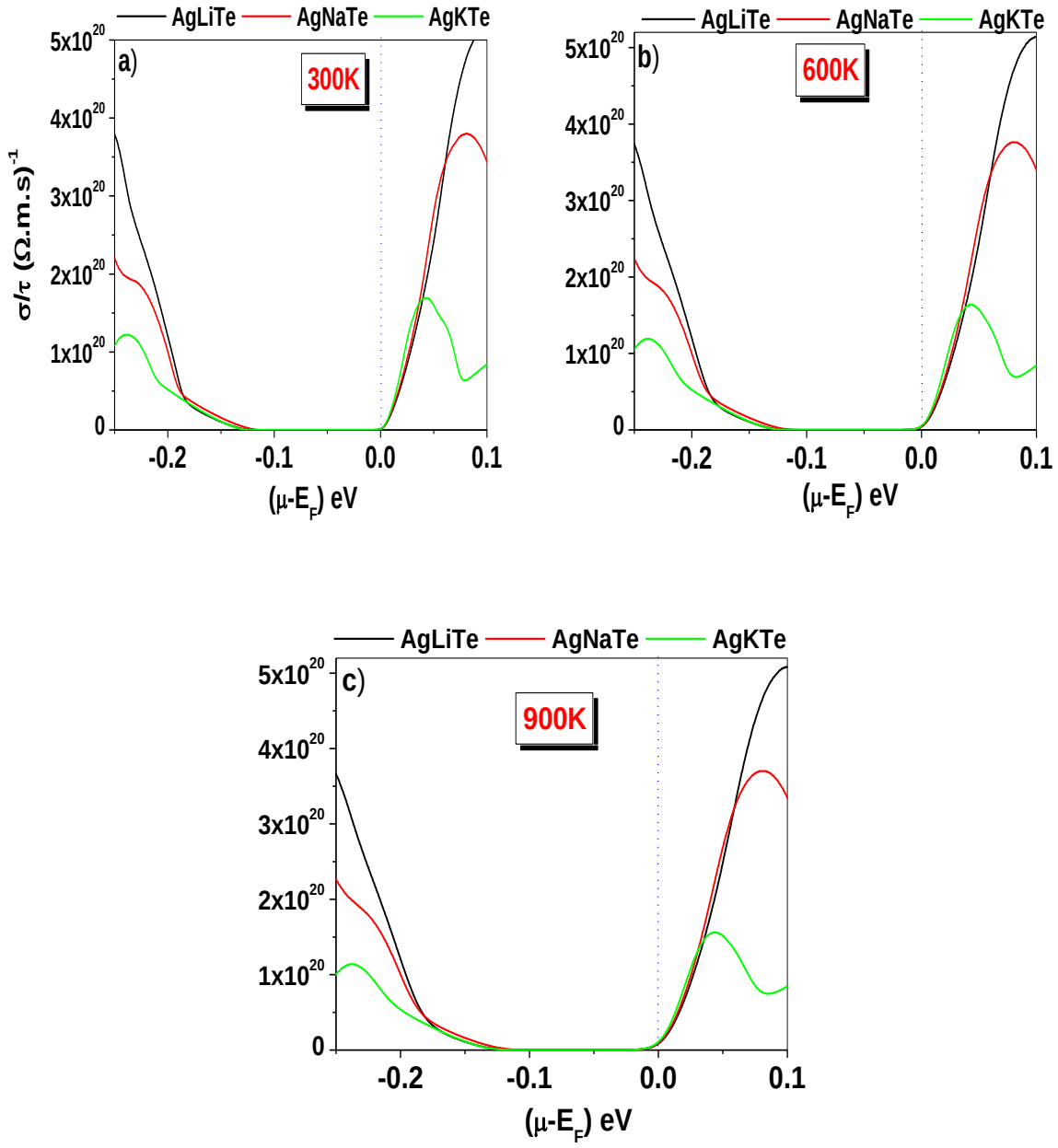


Figure IV.5(b) Evolution de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique pour les composés AgYTe (Y = Li, Na et K) aux températures T = 300, 600 et 900 K**.**

c) Conductivité thermique

Dans l'étude de la conductivité thermique, l'analyse a été limitée à la contribution électronique κe_e, le code BoltzTraP permettant uniquement le calcul de cette composante. La **figure IV.5(c)** présente l'évolution de la conductivité thermique électronique par le temps de

relaxation (κe/τ) en fonction du potentiel chimique pour les composés AgYTe (Y = Li, Na et K). Il en ressort que les valeurs maximales de κe/τ sont observées dans le régime de dopage de type *n*, et se situent dans l'intervalle de potentiel chimique compris entre 0,05 et 0,1 eV. A 900 K, 600 K et 300 K, les valeurs maximales de κe/τ atteignent respectivement $1{,}04\times10^{16}$, $7{,}42\times10^{15}$ et $2{,}68\times10^{15}$ W/mK.s pour AgLiTe ; $7{,}31\times10^{15}$, $5{,}30\times10^{15}$ et $2{,}15\times10^{15}$ W/Mk.s pour AgNaTe ; et $3{,}75\times10^{15}$, $2{,}75\times10^{15}$ et $1{,}19\times10^{15}$ W/mK.s pour AgKTe.

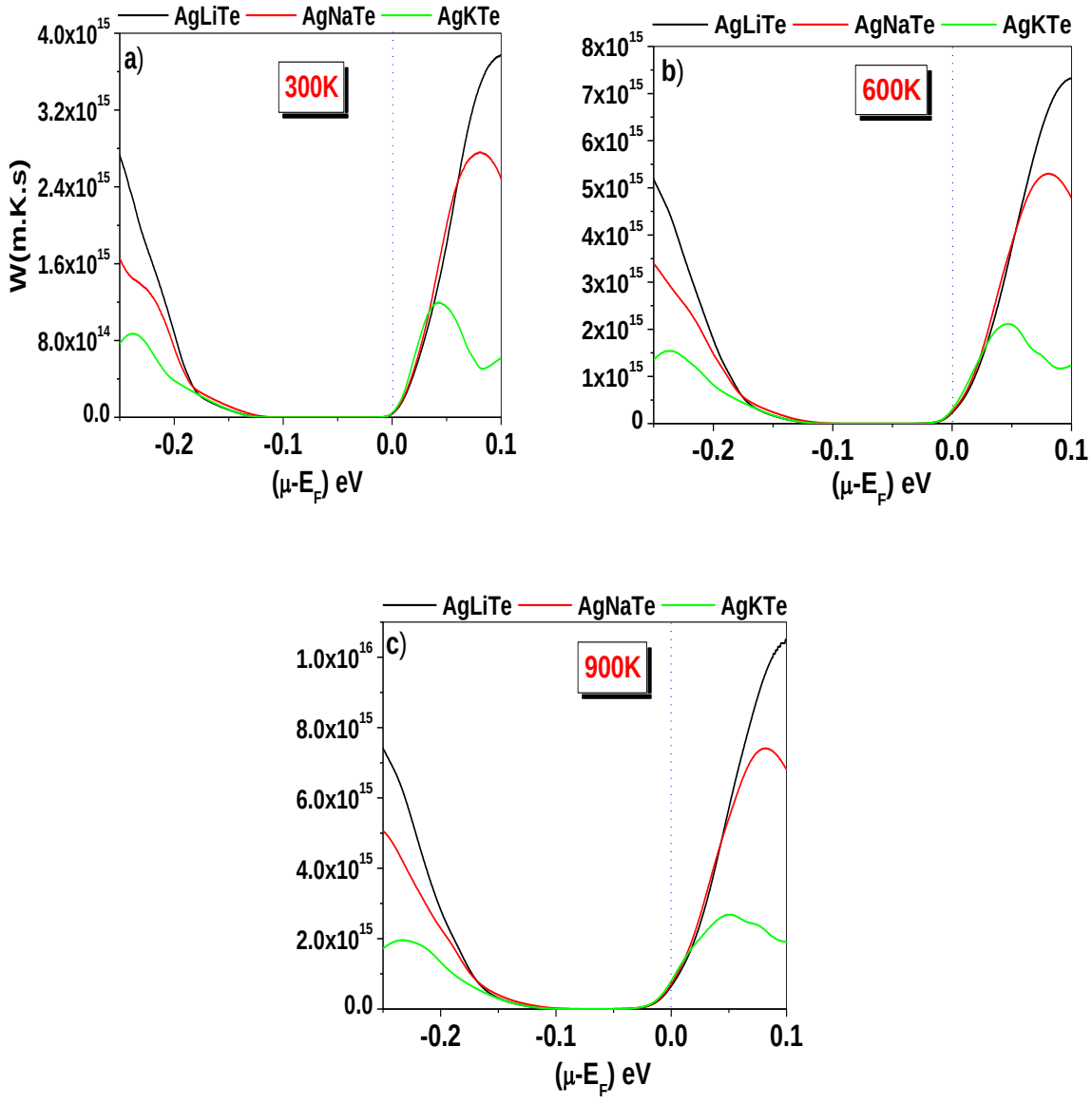


Figure IV.5(c) Evolution de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique pour les composés AgYTe (Y = Li, Na et K) aux températures T = 300, 600 et 900 K**.**

Ces résultats montrent une augmentation progressive de κe/τ avec la température. Cette tendance s'explique par l'accroissement de l'énergie cinétique des électrons à haute température, ce qui améliore leur mobilité et favorise le transport d'énergie au sein du matériau,

conduisant ainsi à une élévation de la conductivité thermique électronique **[26]**. Par ailleurs, le profil de κe/τ présente un comportement similaire à celui de la conductivité électrique, en accord avec la loi de Wiedemann–Franz.

d) Facteur de mérite

Le calcul du facteur de mérite thermoélectrique (ZT) constitue un indicateur clé pour évaluer l'aptitude des alliages AgLiTe, AgNaTe et AgKTe aux applications thermoélectriques. Comme illustré à la **Figure IV.5 (d)**, les valeurs maximales de ZT, proches de l'unité, sont atteintes à température ambiante.

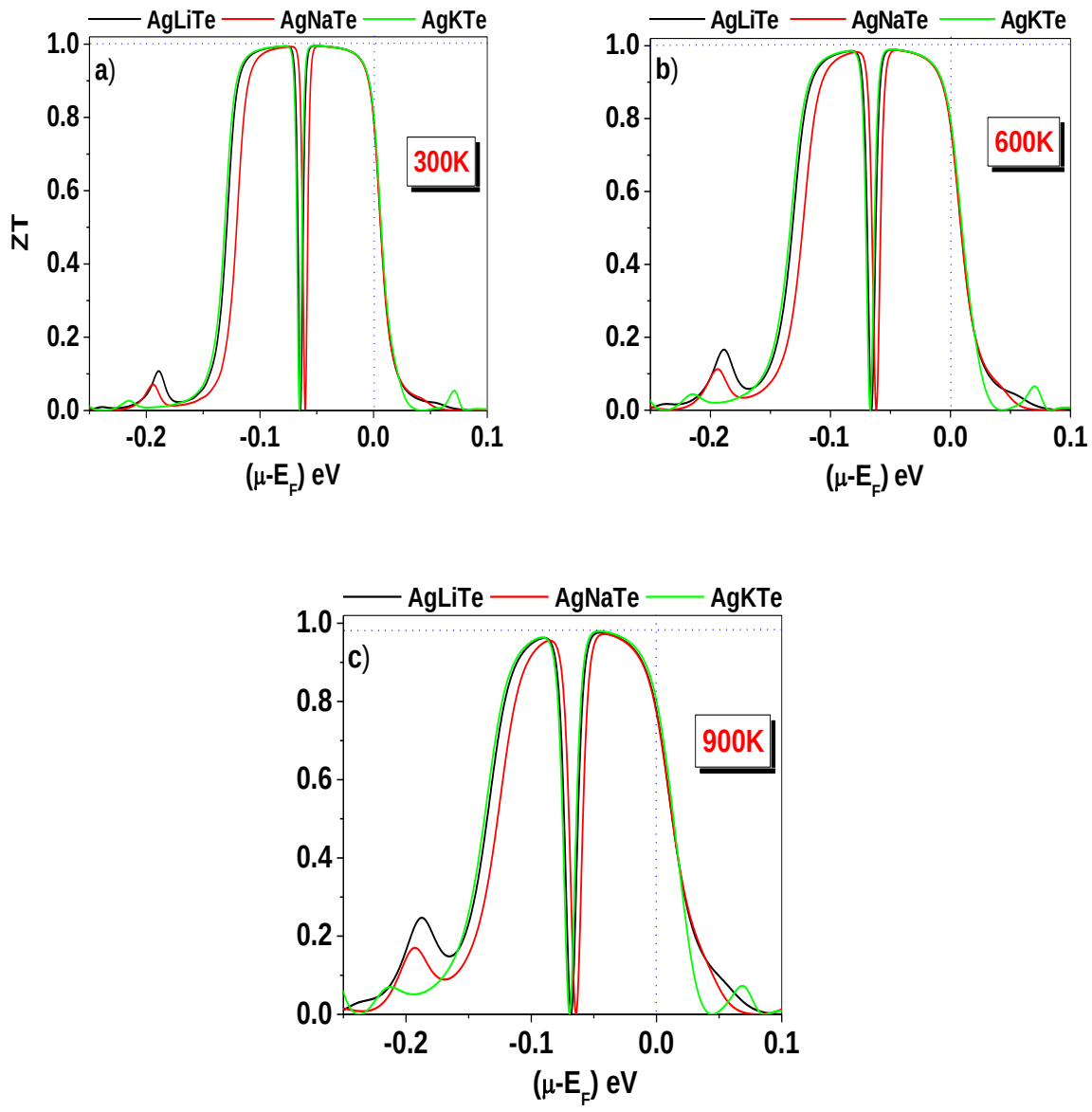


Figure IV.5(d) Evolution du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique pour les composés AgYTe (Y = Li, Na et K) aux températures T = 300, 600 et 900 K

Bien que les valeurs optimales de ZT diminuent légèrement avec l'augmentation de la température, elles demeurent localisées dans le régime de dopage de type *n* et restent systématiquement supérieures à 0,95.

Ces résultats mettent en évidence les excellentes performances thermoélectriques **[27-29]** des trois matériaux sur un large intervalle de températures, avec un intérêt particulier à température ambiante. Les calculs présentés dans ce travail sont susceptibles de contribuer au développement d'applications pratiques dans le domaine de la thermoélectricité et de constituer une base de référence pour de futures études visant à l'optimisation des propriétés des semi-conducteurs AgYTe (Y = Li, Na et K).

IV.8 Conclusion

Dans ce chapitre, une étude théorique approfondie des propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermoélectriques des composés half-Heusler AgYTe (Y = Li, Na et K) a été réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité, en utilisant la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k. Les résultats montrent que ces alliages cristallisent dans la structure cubique C1b et présentent une excellente stabilité thermodynamique, mécanique et structurale, confirmée par les énergies de formation négatives et le respect des critères de stabilité de Born.

L'analyse électronique, basée sur le potentiel TB-mBJ, révèle un comportement semi-conducteur à gap direct situé au point Γ, avec des valeurs de bande interdite comprises entre 1,59 et 1,73 eV, principalement gouvernées par l'hybridation Ag-4d/Te-5p. Les propriétés élastiques indiquent un caractère ductile et anisotrope pour les trois composés, favorable à leur mise en forme industrielle.

Les réponses optiques mettent en évidence de forts coefficients d'absorption dans les domaines visible et ultraviolet, associés à de faibles pertes énergétiques, ce qui rend ces matériaux prometteurs pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques. Enfin, les performances thermoélectriques calculées révèlent des coefficients de Seebeck élevés et des facteurs de mérite ZT proches de l'unité à température ambiante, en particulier dans le régime de dopage n-type. L'ensemble de ces résultats positionne les composés AgYTe comme des candidats pour des applications avancées en conversion d'énergie et dispositifs thermoélectriques de nouvelle génération.

References

[1] K. Momma, F. Izumi, *VESTA 3* for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J Appl Crystallogr 44 (2011) 1272–1276.

[2] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, Half metallic ferromagnetism in Ni based half Heusler alloys, Computational Materials Science 148 (2018) 87–103.

[3] G.K. Gueorguiev, J. Neidhardt, S. Stafström, L. Hultman, First-principles calculations on the role of CN precursors for the formation of fullerene-like carbon nitride, Chemical Physics Letters 401 (2005) 288–295.

[4] R. Zhang, Q. Wei, B. Wei, L. Li, M. Hu, X. Zhu, Y. Yin, M. Zhang, Stability and mechanical, electronic, and optical investigations of a new Heusler alloy: Ag2ScGe, Results in Physics 27 (2021) 104518.

[5] S.A. Khandy, I. Islam, A.F. Wani, A.M. Ali, M.A. Sayed, M. Srinavasan, K. Kaur, Strain dependent electronic structure, phonon and thermoelectric properties of CuLiX (X=S,Te) half Heusler compounds, Physica B: Condensed Matter 677 (2024) 415698.

[6] T.C. Chibueze, A.T. Raji, C.M.I. Okoye, Intrinsic point defects in half-Heusler AuMnSn, Journal of Physics and Chemistry of Solids 139 (2020) 109328.

[7] A. Azouaoui, A. Hourmatallah, N. Benzakour, K. Bouslykhane, First-principles study of optoelectronic and thermoelectric properties of LiCaX (X=N, P and As) half-Heusler semiconductors, Journal of Solid State Chemistry 310 (2022) 123020.

[8] L. Allan, W.M. Mulwa, J.M. Mwabora, R.J. Musembi, R.E. Mapasha, An ab-initio study of P-type ZrCoY (Y Sb and Bi) half – Heusler semiconductors, Heliyon 9 (2023) e18531.

[9] T. Charpin, A package for calculating elastic tensors of cubic phase using WIEN, Laboratory of Geometrix, Paris, User's Guide (2001).

[10] S.Q. Wang, H.Q. Ye, First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds, Physica Status Solidi (b) 240 (2003) 45–54.

[11] H. Ma, X. Huang, Z. Lu, X. Feng, B. Duan, W. Li, Y. Liu, P. Zhai, G. Li, Q. Zhang, Origin of shear induced ‘catching bonds’ on half Heusler thermoelectric compounds XFeSb (X = Nb, Ta) and SnNiY (Y = Ti, Zr, Hf), Npj Comput Mater 10 (2024) 61.

[12] S.F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science 45 (1954) 823–843.

[13] Y. He, G.H. Fecher, C. Fu, Y. Pan, K. Manna, J. Kroder, A. Jha, X. Wang, Z. Hu, S. Agrestini, J. Herrero-Martín, M. Valvidares, Y. Skourski, W. Schnelle, P. Stamenov, H. Borrmann, L.H. Tjeng, R. Schaefer, S.S.P. Parkin, J.M.D. Coey, C. Felser, A New Highly Anisotropic Rh-Based Heusler Compound for Magnetic Recording, Advanced Materials 32 (2020) 2004331.

[14] R. Prakash, G. Kalpana, First-principles study on novel Fe-based quaternary Heusler alloys, with robust half-metallic, thermoelectric and optical properties, RSC Adv. 13 (2023) 10847–10860.

[15] A.O. Alrashdi, A. Asif, M.M. Fadhali, A. Bakar, A. Afaq, J. Alqahtani, First principles calculations to investigate electronic, magnetic anisotropy energy and optical properties of MnCrP half-Heusler alloy, Journal of Materials Research and Technology 20 (2022) 4220–4230.

[16] J.W. Wafula, Structural, elastic, electronic, optical and thermal properties of YMAu (M = Si or Ge or Sn) Half-Heusler compounds; A DFT study, Results in Materials 19 (2023) 100413.

[17] J.W. Wafula, G.S. Manyali, J.W. Makokha, Y. Madallah, S. Bouhmaidi, L. Setti, DFT+U investigation of electronic, optical, and thermoelectric properties of YAuX (X=Si or Ge or Sn) half-Heusler alloys, Results in Physics 61 (2024) 107747.

[18] D. Kumar, P. Chand, Enhanced optical and thermoelectric properties of Ti doped half - Heusler alloy NbRuP: A first principles study, Solid State Communications 366–367 (2023) 115179.
[19] N. Belmiloud, F. Boutaiba, A. Belabbes, M. Ferhat, F. Bechstedt, Half-Heusler compounds with a 1 eV (1.7 eV) direct band gap, lattice-matched to GaAs (Si), for solar cell application: A first-principles study, Physica Status Solidi (b) 253 (2016) 889–894.
[20] H. Zhu, J. Mao, Y. Li, J. Sun, Y. Wang, Q. Zhu, G. Li, Q. Song, J. Zhou, Y. Fu, R. He, T. Tong, Z. Liu, W. Ren, L. You, Z. Wang, J. Luo, A. Sotnikov, J. Bao, K. Nielsch, G. Chen, D.J. Singh, Z. Ren, Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance, Nat Commun 10 (2019) 270.
[21] B. Mol, L.K. Joy, H. Thomas, V. Thomas, C. Joseph, T.N. Narayanan, S. Al-Harthi, N.V. Unnikrishnan, M.R. Anantharaman, Evidence for enhanced optical properties through plasmon resonance energy transfer in silver silica nanocomposites, Nanotechnology 27 (2016) 085701.
[22] J.M. Skelton, Approximate models for the lattice thermal conductivity of alloy thermoelectrics, J. Mater. Chem. C 9 (2021) 11772–11787.
[23] P.B. Allen, Boltzmann Theory and Resistivity of Metals, in: J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), Quantum Theory of Real Materials, Springer US, Boston, MA, 1996: pp. 219–250.
[24] M. Koopmans, L.J.A. Koster, Carrier–carrier Coulomb interactions reduce power factor in organic thermoelectrics, Applied Physics Letters 119 (2021) 143301.
[25] J.W. Wafula, G.S. Manyali, J.W. Makokha, Y. Madallah, S. Bouhmaidi, L. Setti, DFT+U investigation of electronic, optical, and thermoelectric properties of YAuX (X=Si or Ge or Sn) half-Heusler alloys, Results in Physics 61 (2024) 107747.
[26] A. Yadav, P. Deshmukh, K. Roberts, N. Jisrawi, S. Valluri, An analytic study of the Wiedemann–Franz law and the thermoelectric figure of merit, J. Phys. Commun. 3 (2019) 105001.
[27] Y. Gupta, M.M. Sinha, S.S. Verma, Theoretical study of thermo-dynamical and thermoelectric properties of novel half-Heusler alloys AlNiAs and AlNiSb, Materials Today Communications 27 (2021) 102195.
[28] Y. Gupta, M.M. Sinha, S.S. Verma, Investigations of mechanical and thermoelectric properties of ‘AlNiP’ novel half-Heusler alloy, Materials Chemistry and Physics 265 (2021) 124518.
[29] M.K. Bamgbose, First-principles study of electronic structure and thermoelectric properties of p-type XIrSb(X = Ti, Zr and Hf) half-Heusler compounds, Materials Science in Semiconductor Processing 129 (2021) 105792.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DES MATERIAUX SEMI-HEUSLER AUX SYSTEMES EMBARQUES

V.1 Introduction 104
V.2 Les systèmes embarqués 104
V.2.1 Définition et architecture 104
V.2.2 Contraintes énergétiques et efficacité 105
V.3 Matériaux pour les systèmes embarqués 105
V.3.1 Exigences matériaux dans les applications embarquées 105
V.3.2 Techniques de récupération d'énergie 106
V.4 Les alliages half-Heusler dans les systèmes embarqués 106
V.4.1 Atouts structuraux des alliages half-Heusler pour les systèmes embarqués . 106
V.4.2 Avantages des matériaux half-Heusler pour les applications embarquées ... 107
V.5 Générateur thermoélectrique (TEG) 108
V.5.1 Principe physique : effet Seebeck 108
V.5.2 Structure et fonctionnement d'un module TEG 108
V.5.3 Les composés XRhZ comme matériaux de TEG haute température 109
V.6 Intégration du TEG dans un système embarqué 110
V.6.1 Architecture du système de récupération d'énergie 110
V.6.2 Avantages pour les systèmes automobiles et industriels 111
V.7 Résultats et Discussion 111
V.7.1 Base de données des propriétés des matériaux 111
V.7.1.1 Sources de données et méthodologie de calcul 111
V.7.1.2 Coefficient de Seebeck et caractère de transport 112
V.7.1.3 Conductivité électrique et facteur de puissance 113
V.7.1.4 Conductivité thermique et évolution du ZT 113
V.7.2 Analyse paramétrique des performances des dispositifs 113
V.7.2.1 Méthodologie de simulation et conditions aux limites 113
V.7.2.2 Cartographies de la puissance de sortie 114
V.7.2.3 Cartographies du rendement de conversion 115
V.7.3 Analyse des performances à ΔT fixe 116
V.7.4 Sélection optimale des matériaux et classement multi-objectif 117
V.7.5 Discussion critique : limites et validation expérimentale 118
V.7.5.1 Incertitudes liées à la conversion des données DFT 118
V.7.5.2 Stabilité thermique et résistance aux oxydations 118
V.7.5.3 Comparaison avec l'état de l'art 119
V.8 Conclusion 119
Références 120

V.1 Introduction

Les systèmes embarqués occupent aujourd'hui une place essentielle dans de nombreux domaines technologiques tels que l'automatisation industrielle, l'électronique automobile, la surveillance environnementale et les objets connectés. Leur capacité à intégrer des fonctions de contrôle, de traitement et de communication dans des dispositifs compacts les rend indispensables. Toutefois, leur autonomie énergétique reste un défi majeur, une part importante de l'énergie consommée étant dissipée sous forme de chaleur perdue.

La récupération de cette énergie thermique représente ainsi une solution prometteuse pour améliorer l'efficacité énergétique des systèmes embarqués. Parmi les technologies envisagées, la conversion thermoélectrique par effet Seebeck se distingue par sa simplicité et sa fiabilité: les générateurs thermoélectriques (TEG) convertissent directement un gradient de température en énergie électrique, sans pièces mobiles, de manière silencieuse et durable.

Dans ce contexte, les alliages demi-Heusler (Half-Heusler, HH), notamment les composés XRhZ (X = V, Nb; Z = Si, Ge) étudiés dans les chapitres précédents, constituent des candidats prometteurs pour les générateurs thermoélectriques fonctionnant à haute température. Ce chapitre examine leur intégration dans un TEG destiné aux systèmes embarqués à travers une modélisation multiphysique sous Matlab, associée à une analyse des performances du dispositif basée sur les résultats des calculs DFT.

V.2 Les systèmes embarqués

V.2.1 Définition et architecture

Un système embarqué est un dispositif informatique spécialisé conçu pour exécuter des fonctions déterminées au sein d'un système hôte plus vaste **[1-2]**. Il se distingue d'un ordinateur généraliste par ses contraintes strictes de taille, de consommation d'énergie et de réponse en temps réel. Son architecture type associe un microcontrôleur ou microprocesseur, des mémoires (flash, RAM), des interfaces d'entrées/sorties et un logiciel embarqué dédié **[3]**.

Les capteurs collectent les grandeurs physiques (température, pression, luminosité), l'unité de traitement génère des décisions, et les actionneurs exécutent les actions correspondantes. Cette chaîne de traitement, illustrée en **Figure V.1**, se retrouve dans des domaines aussi variés que l'automobile, l'industrie, la santé et l'Internet des Objets (IoT) **[4-5]**.

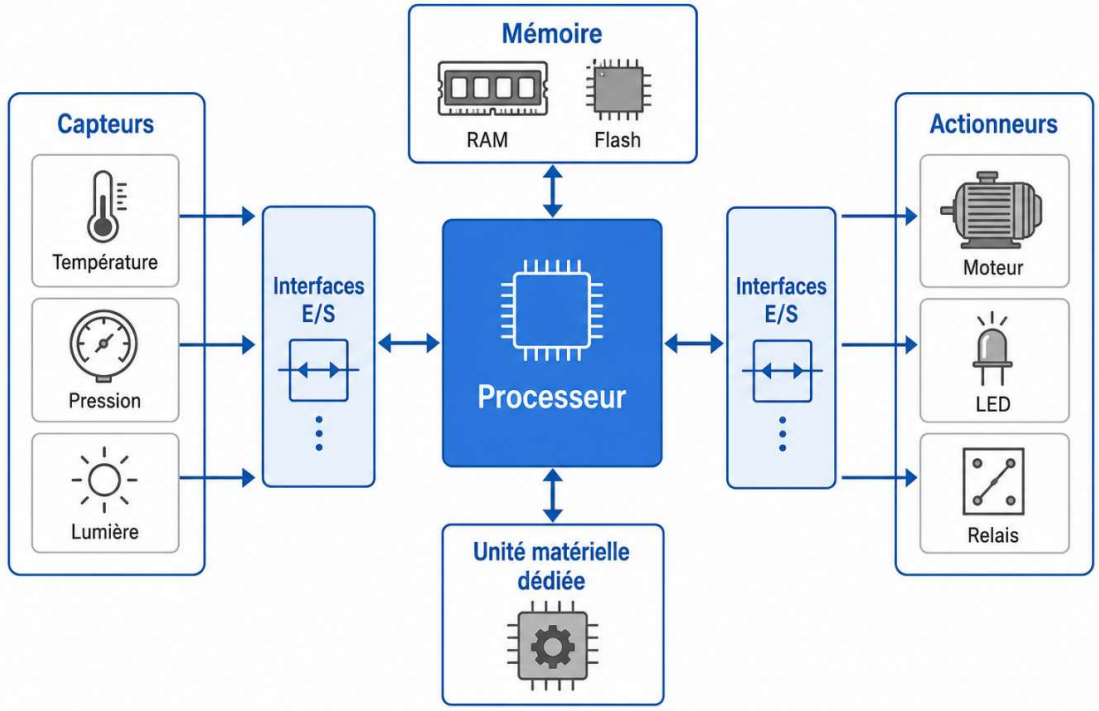


Figure V.1 Architecture générale d'un système embarqué

V.2.2 Contraintes énergétiques et efficacité

Les systèmes embarqués fonctionnent fréquemment dans des environnements où les ressources énergétiques sont limitées (batteries, récupération d'énergie ambiante). La consommation dépend de l'activité du processeur, des communications sans fil, des capteurs et des actionneurs [6-7]. L'optimisation énergétique passe par l'emploi de composants basse consommation, l'optimisation des algorithmes et des stratégies de gestion intelligente de l'énergie (modes veille, mise à l'échelle dynamique de la tension et de la fréquence) [8].

La récupération d'énergie ambiante constitue une approche complémentaire particulièrement prometteuse : la chaleur dissipée par les moteurs, les circuits électroniques ou les procédés industriels peut être convertie en électricité, réduisant ainsi la dépendance aux batteries [9-10].

V.3 Matériaux pour les systèmes embarqués

V.3.1 Exigences matériaux dans les applications embarquées

Le choix des matériaux dans les systèmes embarqués est guidé par un ensemble d'exigences souvent contradictoires : légèreté, résistance mécanique, stabilité thermique, faible coût de fabrication et compatibilité avec les procédés microélectroniques. Pour les composants de récupération d'énergie, les critères thermoélectriques s'ajoutent à ces contraintes : coefficient de Seebeck élevé, conductivité électrique importante et conductivité thermique faible [11].

Les matériaux utilisés dans les systèmes embarqués peuvent être classés en plusieurs familles selon leur fonction : les semi-conducteurs (Si, Ge et composés III-V) pour les circuits de traitement de l'information, les céramiques piézoélectriques (PZT) pour la récupération d'énergie vibratoire, et les matériaux thermoélectriques (Bi_2Te_3 à basse température, PbTe et alliages demi-Heusler à haute température) pour la conversion de la chaleur en électricité **[12]**.

V.3.2 Techniques de récupération d'énergie

Trois mécanismes principaux permettent de récupérer l'énergie ambiante dans les systèmes embarqués :

- **Récupération mécanique** : les matériaux piézoélectriques ou les transducteurs électromagnétiques convertissent les vibrations mécaniques en électricité **[13]**.
- **Récupération photovoltaïque** : les cellules solaires exploitent le rayonnement solaire ou la lumière artificielle, avec un rendement fortement conditionné par l'éclairement **[14]**.
- **Récupération thermique** : les générateurs thermoélectriques (TEG) exploitent les gradients de température présents dans l'environnement du système, sans pièces mobiles ni bruit **[15-16]**. Cette dernière technique est particulièrement bien adaptée aux systèmes embarqués industriels et automobiles, où des sources de chaleur significative sont en permanence disponibles.

V.4 Les alliages half-Heusler dans les systèmes embarqués

V.4.1 Atouts structuraux des alliages half-Heusler pour les systèmes embarqués

Les alliages half-Heusler figurent parmi les matériaux thermoélectriques les plus prometteurs pour les applications à moyenne et haute température. Leur intérêt repose sur la combinaison d'un coefficient Seebeck élevé, d'une bonne conductivité électrique et d'une faible conductivité thermique, permettant d'obtenir des valeurs élevées du facteur de mérite thermoélectrique ZT **[17]**. Le principe de récupération et de conversion thermoélectrique de l'énergie à l'aide de ces matériaux est illustré à la **Figure V.2**.

Des composés représentatifs tels que TiNiSn, ZrNiSn et NbFeSb ont montré des performances thermoélectriques remarquables dans la gamme 700-1200 K. En outre, les alliages half-Heusler se distinguent par leur excellente stabilité thermique et leurs bonnes propriétés mécaniques, garantissant un fonctionnement fiable dans des environnements à fortes contraintes thermiques **[18]**.

Ces caractéristiques font des matériaux half-Heusler une famille de choix pour les technologies de conversion thermoélectrique de l'énergie.

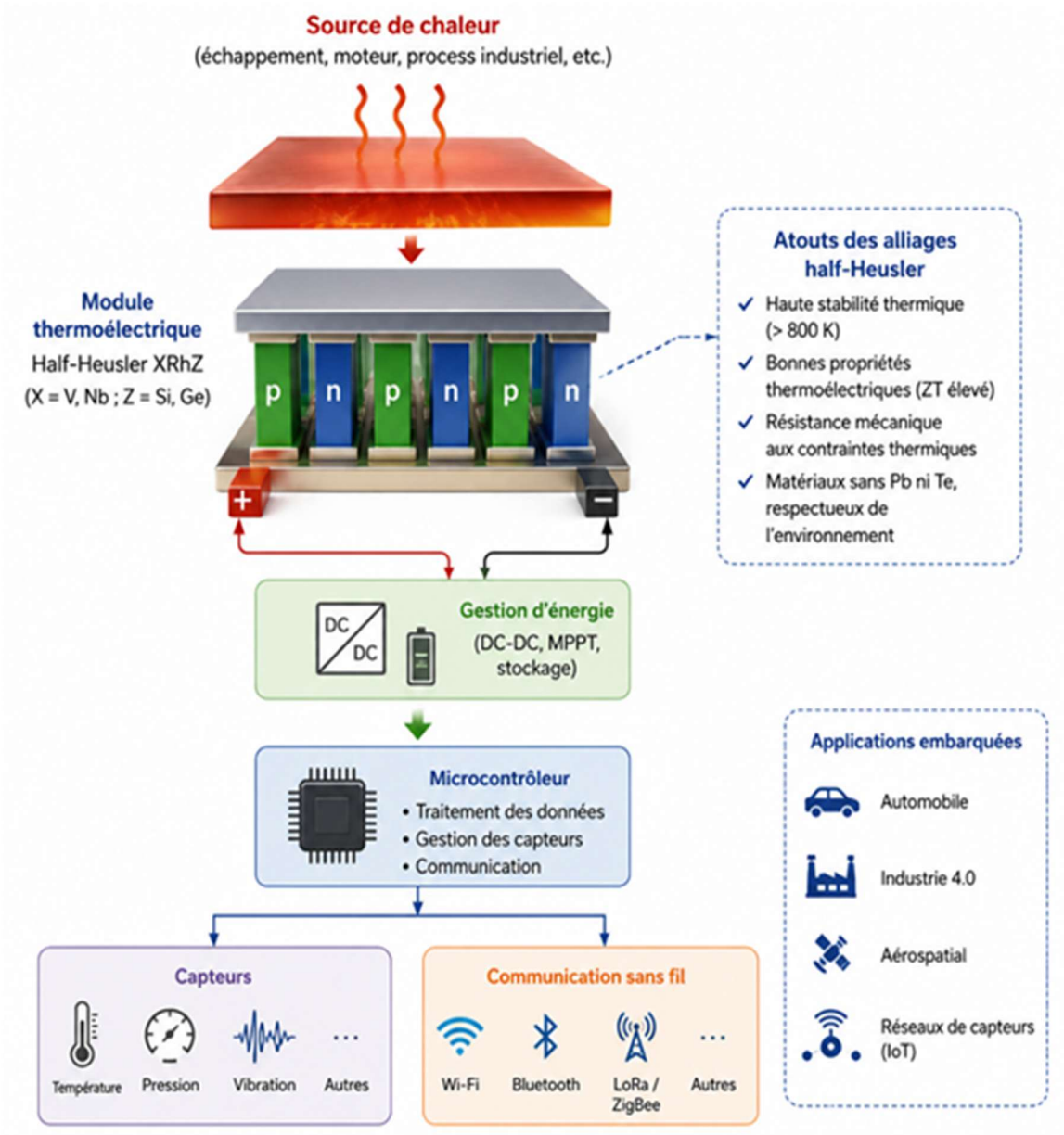


Figure V.2 Principe de conversion thermoélectrique de l'énergie à l'aide d'un half-Heusler

V.4.2 Avantages des matériaux half-Heusler pour les applications embarquées

Par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels (Bi_2Te_3, PbTe), les alliages half-Heusler présentent plusieurs avantages décisifs pour les applications embarquées haute température :

- **Stabilité thermique** : les énergies de formation élevées confèrent une bonne résistance à la décomposition au-delà de 800 K [19].
- **Résistance mécanique** : le module de cisaillement élevé des HH les rend compatibles avec les contraintes thermomécaniques cycliques rencontrées dans les applications automobiles et industrielles [20].

- Absence de matériaux toxiques : contrairement au PbTe, les composés XRhZ ne contiennent pas de plomb ni de tellure, facilitant leur intégration dans des produits commerciaux soumis à des réglementations strictes (RoHS, REACH) [21].
- Abondance relative des éléments : vanadium (~160 ppm) et niobium (~20 ppm) sont plus abondants dans la croûte terrestre que le hafnium (~3 ppm) utilisé dans les HH traditionnels [22].

V.5 Générateur thermoélectrique (TEG)

V.5.1 Principe physique : effet Seebeck

L'effet Seebeck, découvert par Thomas Johann Seebeck en 1821, constitue le fondement physique des générateurs thermoélectriques. Lorsqu'un gradient de température ΔT est appliqué entre les deux extrémités d'un matériau semi-conducteur, les porteurs de charge migrent de la région chaude vers la région froide, créant une différence de potentiel électrique [23] :

$$V = S \cdot \Delta T = S \cdot (T_h - T_c) \qquad (\mathbf{V.1})$$

Où **S** = Sp − Sn est le coefficient de Seebeck différentiel du couple thermoélectrique (Sp et Sn étant les coefficients de Seebeck des matériaux de type p et n respectivement), $\mathbf{T_h}$ la température de la face chaude et **Tc** celle de la face froide.

Les performances globales d'un matériau thermoélectrique sont synthétisées par le facteur de mérite adimensionnel ZT :

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{\kappa} \qquad (\mathbf{V.2})$$

Où **σ** est la conductivité électrique, **T** la température absolue et **κ** la conductivité thermique totale. La maximisation de **ZT** nécessite de combiner un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une conductivité thermique faible trois propriétés qui sont en général couplées et difficiles à optimiser simultanément [24].

V.5.2 Structure et fonctionnement d'un module TEG

Un module thermoélectrique (TEG) est constitué de N couples thermoélectriques, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle, et insérés entre deux substrats céramiques à haute conductivité thermique. Chaque couple thermoélectrique est constitué d'un élément de type **p** et d'un élément de type **n**, interconnectés sur le côté chaud par une jonction métallique, permettant ainsi la conversion directe d'un gradient de température en énergie électrique **(Figure V.3)**.

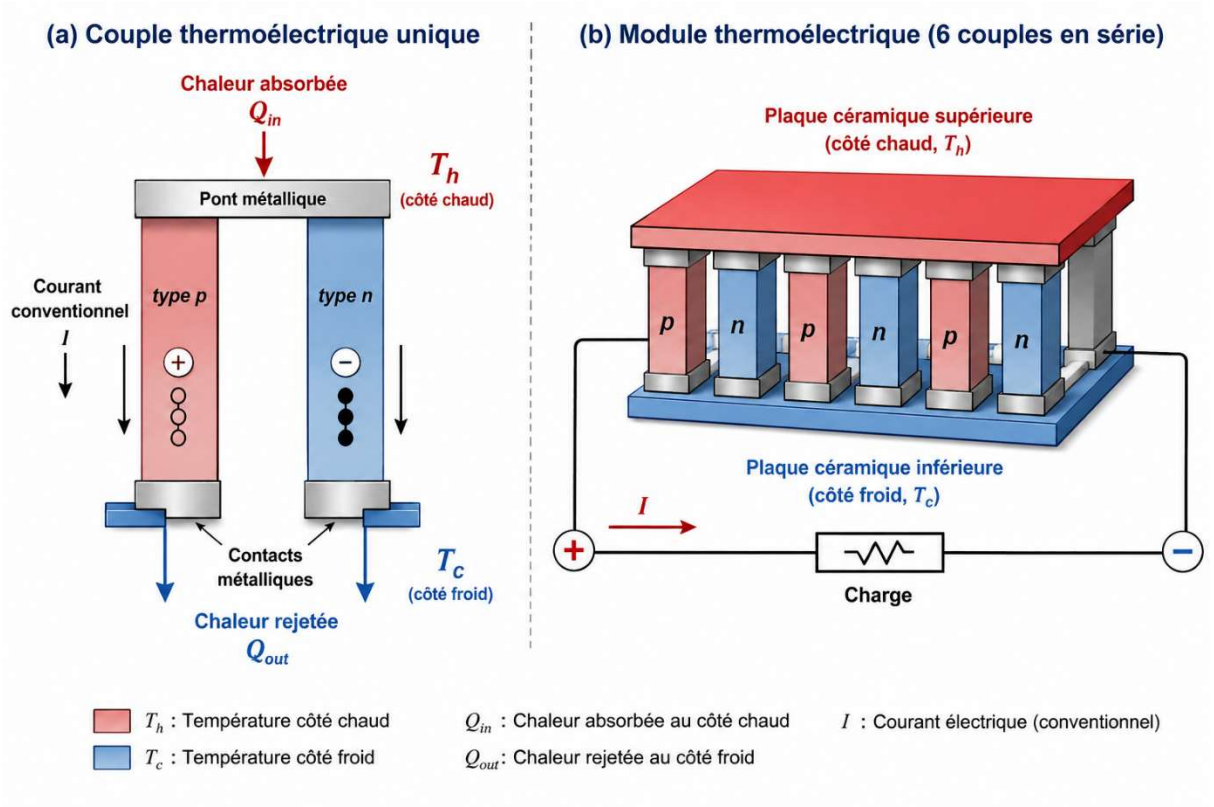


Figure V.3 Principe d'un couple thermoélectrique (a) et d'un module TEG complet (b)

Sous charge adaptée (résistance de charge égale à la résistance interne Rint), la puissance maximale délivrée par le module est :

$$P_{max} = \frac{(S_p - S_n)^2 \, \Delta T^2}{4 \, R_{int}} \qquad (\mathbf{V.3})$$

Le rendement de conversion thermique-électrique, limité par le cycle de Carnot est donné par :

$$\eta = \eta_{\text{Carnot}} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{moy}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{moy}}} + \frac{T_c}{T_h}} \qquad (\mathbf{V.4})$$

Où $\mathbf{ZT_{moy}}$ est le facteur de mérite moyen évalué à la température de fonctionnement moyenne $\mathbf{T_{moy}}$ = (Th + Tc)/2.

V.5.3 Les composés XRhZ comme matériaux de TEG haute température

Les calculs DFT réalisés dans les chapitres précédents (code Wien2k + BoltzTraP, approximation GGA-PBE) ont établi la base de données des propriétés de transport des quatre composés p-type VRhGe, NbRhGe, NbRhSi et VRhSi, couplés au matériau n-type de référence $TiNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$ **[25-26]**. Le **Tableau V.1** résume les valeurs représentatives à 300 K et à haute température.

Tableau V.1 Propriétés thermoélectriques représentatives des composés étudiés (données DFT).

Matériaux	S (µV/K) à 300 K	ZT max	T_{ZT_max} (K)	Type
VRhGe	271	0,81	1000	p
NbRhGe	196	0,79	1200	p
NbRhSi	225	0,77	1200	p
VRhSi	237	0,79	1200	p
$TiNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$	−195	0,60	800	n

V.6 Intégration du TEG dans un système embarqué

V.6.1 Architecture du système de récupération d'énergie

L'intégration d'un générateur thermoélectrique (TEG) dans un système embarqué automobile repose sur la récupération de la chaleur des gaz d'échappement (300-800 K) pour alimenter des capteurs et des systèmes électroniques à basse consommation. Cette approche relève du domaine de la récupération d'énergie (Energy harvesting) pour les systèmes IoT embarqué **[27-28]**. La chaîne de conversion énergétique complète est illustrée en **Figure V.4**.

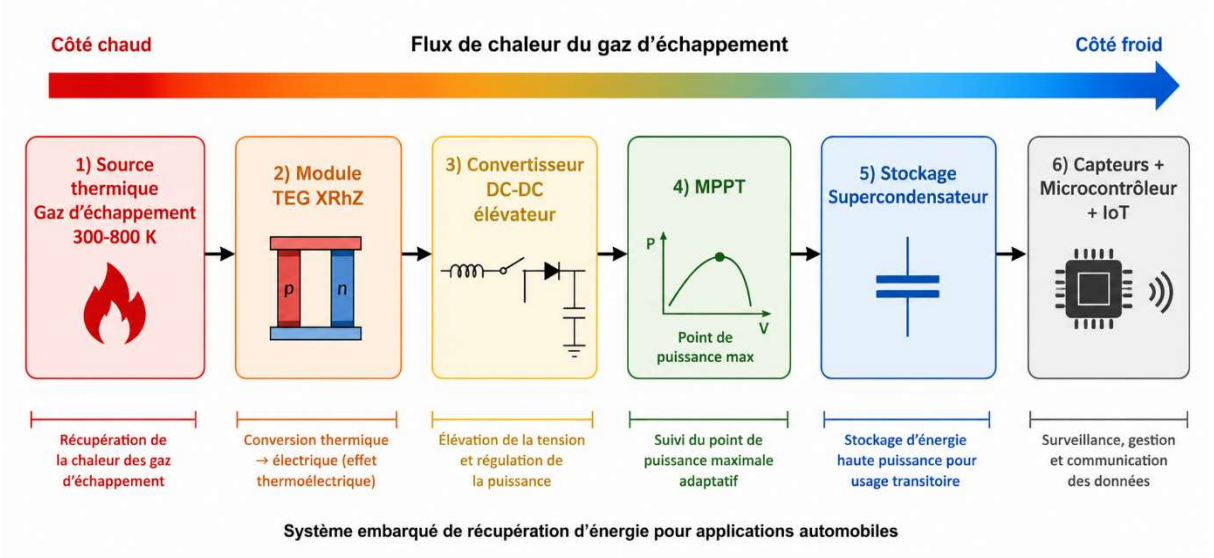


Figure V.4 Chaîne de récupération d'énergie thermoélectrique dans un système embarqué automobile.

Le système comprend les blocs fonctionnels suivants :

- Source thermique : gaz d'échappement ou paroi moteur (300-800 K)
- Module TEG XRhZ : conversion thermoélectrique par effet Seebeck
- Convertisseur DC-DC élévateur : adaptation de la tension générée (typiquement 0,1-2 V) à la tension d'alimentation du système (3,3-5 V)

- MPPT (Maximum Power Point Tracking) : optimisation en temps réel de la puissance extraite
- Stockage : supercondensateur ou micro-batterie lithium
- Charge embarquée : microcontrôleur, capteurs et module de communication (CAN, Bluetooth LE, LoRa).

V.6.2 Avantages pour les systèmes automobiles et industriels

L'utilisation d'un TEG XRhZ dans les véhicules et les équipements industriels présente plusieurs avantages stratégiques : récupération de la chaleur perdue (amélioration du rendement global du système), alimentation autonome de réseaux de capteurs sans câblage électrique dédié, réduction de la maintenance liée aux batteries, et contribution à la réduction des émissions de CO_2 par amélioration du bilan énergétique global **[29-30]**.

V.7 Résultats et Discussion

Cette section présente une analyse complète des performances d'un générateur thermoélectrique (TEG) basée sur les calculs issus de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'étude porte sur quatre nouveaux composés half-Heusler de type p, à savoir VRhGe, NbRhGe, NbRhSi et VRhSi évalués en association avec le matériau de référence de type n $TiNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$.

L'analyse comprend une étude approfondie des propriétés des matériaux, des balayages multiparamétriques sur la plage de températures d'utilisation, une cartographie des performances à différence de température fixe, et une identification des combinaisons de matériaux optimales. Les simulations à l'échelle du dispositif intègrent une modélisation thermique aux différences finies couplée à une physique électrothermique, incluant les effets Thomson, le chauffage par effet Joule et les pertes thermiques radiatives et convectives.

V.7.1 Base de données des propriétés des matériaux

V.7.1.1 Sources de données et méthodologie de calcul

Les propriétés de transport thermoélectriques des quatre composés de type p, XRhZ ont été calculées par DFT dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), telle qu'implémentée dans le code Wien2k avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW). Les coefficients de transport ont ensuite été calculés à l'aide du code BoltzTraP, qui résout l'équation de transport de Boltzmann semi-classique sous l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Cette approche exige une interprétation rigoureuse, les valeurs absolues de conductivité dépendant d'un temps de relaxation τ non déterminé de façon auto-cohérente dans le cadre DFT **[31]**.

Les sorties brutes de BoltzTraP ont été traitées selon un protocole de conversion d'unités et de validation. Les valeurs de conductivité électrique ont été mises à l'échelle par 10^{-13} ; les valeurs de conductivité thermique électronique ont été mises à l'échelle par 10^{-12} et augmentées d'une contribution de réseau estimée par le modèle de Slack ; les coefficients de Seebeck, indépendants de τ, ont été utilisés directement en V K^{-1} ; et tous les points de données ont été validés par rapport aux limites physiques. La base de données couvre la plage de températures 100-1200 K par intervalles de 100 K.

V.7.1.2 Coefficient de Seebeck et caractère de transport

Le coefficient de Seebeck **(Figure V.5)** est l'indicateur du type de la nature des porteurs de charge et de leur masse effective dans les matériaux thermoélectriques. Nos composés XRhZ présentent des coefficients de Seebeck positifs sur l'ensemble de la plage de températures, confirmant leur caractère semi-conducteur de type p avec les trous comme porteurs majoritaires. Cette cohérence avec les prédictions de la règle des 18 électrons constitue une validation importante de la méthodologie de calcul **[25-26]**.

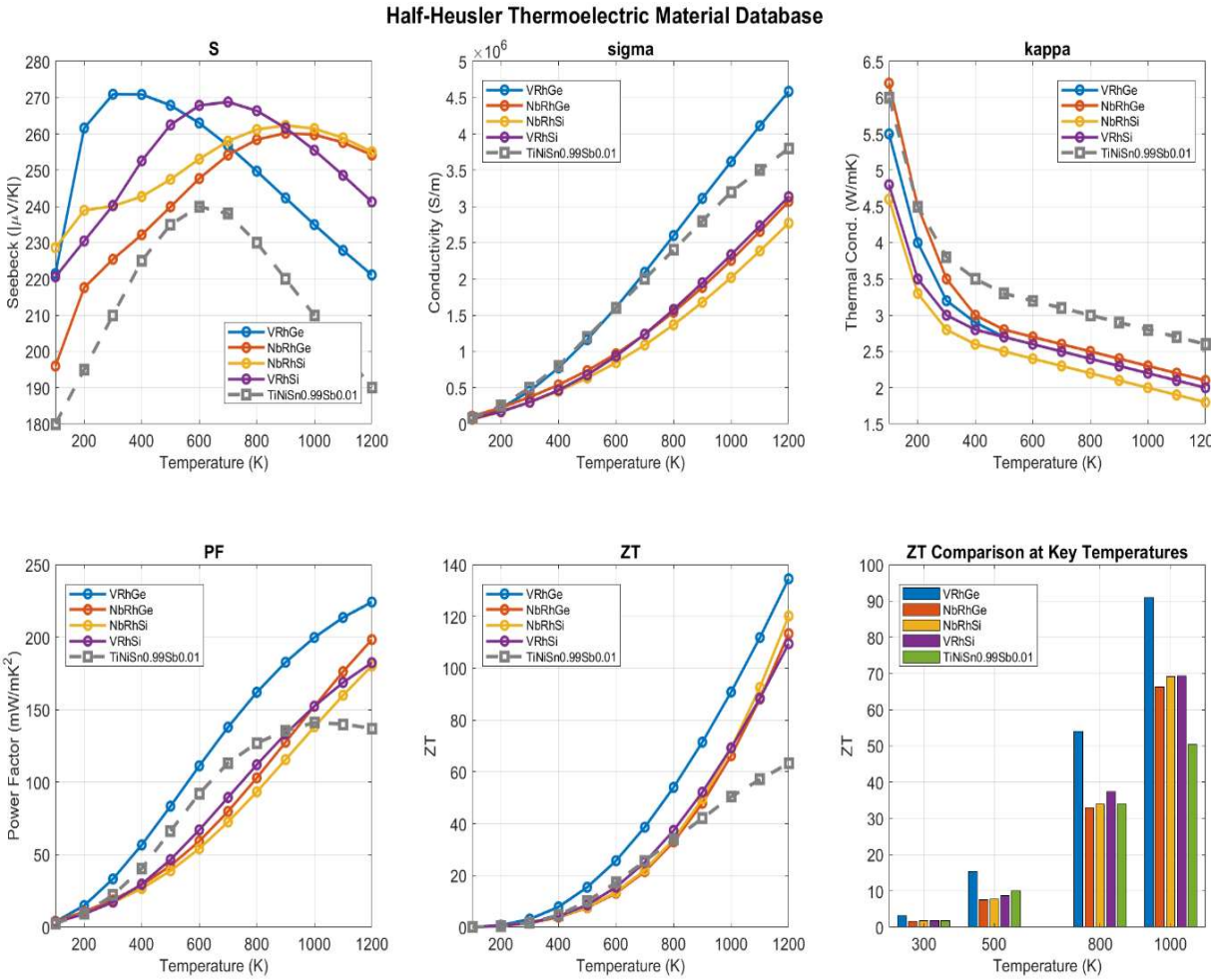


Figure V.5: Base de données des matériaux thermoélectriques de type half-Heusler

A 300 K, les coefficients de Seebeck varient de 196 µV K^{-1} (NbRhGe) à 271 µV K^{-1} (VRhGe), les composés à base de germanium présentant systématiquement des valeurs plus élevées que leurs analogues au silicium. Cette tendance reflète la plus grande taille atomique et la plus grande distorsion du réseau induite par la substitution Ge, qui augmente les masses effectives de bande par hybridation orbitale accrue. La température de Seebeck maximal se situe entre 400 et 600 K pour VRhGe, et entre 800 et 1000 K pour les composés à base de Si.

V.7.1.3 Conductivité électrique et facteur de puissance

Tous nos matériaux présentent une conductivité électrique (σ) qui augmente de manière monotone avec la température, ce qui est caractéristique d'un transport dominé par porteurs activés thermiquement dans des semi-conducteurs modérément dopés. A 300 K, σ varie de 2,98 × 10^5 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ (NbRhSi) à 4,54 × 10^5 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ (VRhGe), les composés au vanadium présentant des valeurs systématiquement plus élevées que leurs analogues au niobium. Le facteur de puissance $PF = S^2\sigma$ atteint son maximum pour VRhGe (2,46 × 10^{-3} W m^{-1} K^{-2} à 1200 K), grâce à la combinaison favorable d'un coefficient de Seebeck élevé maintenu au-delà de 220 µV K^{-1} même à 1200 K et d'une forte conductivité électrique.

V.7.1.4 Conductivité thermique et évolution du ZT

La conductivité thermique totale $\kappa = \kappa e + \kappa_l$ décroît de manière monotone avec la température en raison du renforcement des processus de diffusion phonon-phonon. Les composés à base de germanium présentent des conductivités thermiques plus élevées que leurs analogues au silicium. Le facteur de mérite ZT de VRhGe augmente de 0,69 à 100 K jusqu'à un maximum de 0,81 à 1000 K, résultat d'une combinaison équilibrée des propriétés de transport. $TiNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$ présente un profil ZT distinct, atteignant ~0,60 à 1200 K avant de diminuer en raison de la conduction thermique bipolaire.

V.7.2 Analyse paramétrique des performances des dispositifs

V.7.2.1 Méthodologie de simulation et conditions aux limites

Les simulations au niveau dispositif emploient un solveur thermique 1D aux différences finies avec physique électrothermique entièrement couplée. Les équations gouvernantes intègrent : la conduction de Fourier avec conductivité thermique dépendante de la température, le chauffage Joule, le chauffage/refroidissement Thomson, les pertes convectives et radiatives latérales. Afin de reproduire une configuration représentative des modules thermoélectriques half-Heusler commerciaux, les calculs ont été réalisés en considérant des éléments thermoélectriques de longueur L = 2 mm, de section transversale A = 2 mm^2, assemblés en 32 couples thermoélectriques. La résistivité de contact est fixée à 2 × 10^{-9} Ωm^2, valeur optimiste

mais réalisable pour des interfaces HH frittées par SPS avec revêtements barrières de diffusion adaptée [32].

V.7.2.2 Cartographies de la puissance de sortie

La **Figure V.6** présente les cartographies de la puissance de sortie des quatre couples de matériaux type-p | type-n sur l'espace des paramètres Th (200-1200 K) × Tc (100-1100 K). Les régions blanches (triangle supérieur droit) correspondent aux points de fonctionnement invalides (Tc ≥ Th). La puissance maximale est concentrée dans la région Th élevé / Tc faible. Un résultat contre-intuitif émerge : NbRhGe et NbRhSi, qui ont des ZT individuels inférieurs à VRhGe, délivrent des puissances maximales plus élevées (~6,5 W et ~6,3 W). Cette apparente contradiction s'explique par l'asymétrie du facteur de puissance entre les branches p et n : Pmax ∝ (Sp − Sn)² / Rint, et NbRhGe/NbRhSi présentent une conductivité électrique supérieure à haute température, réduisant la résistance interne et permettant un débit de courant plus élevé [33-34].

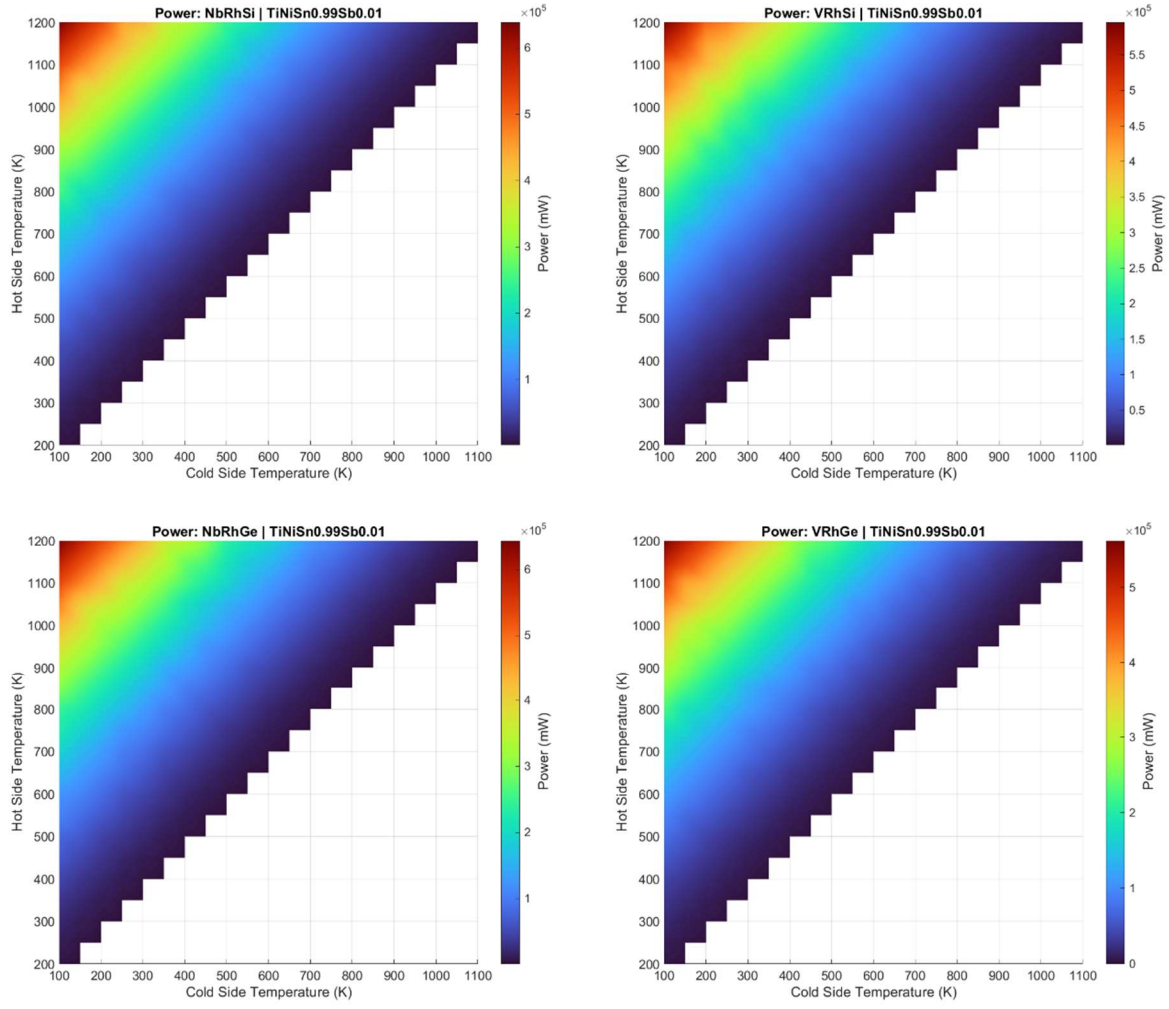


Figure V.6 Cartographies de la puissance de sortie pour les quatre couples de matériaux.

V.7.2.3 Cartographies du rendement de conversion

Les cartographies de rendement données à la **Figure V.7** révèlent un classement sensiblement différent de celui de la puissance. NbRhGe | $TiNiSn_{0,99}Sb_{0,01}$ atteint le rendement de pointe le plus élevé, soit 9,0-9,2 % à Th ≈ 1150 K et Tc ≈ 150 K, suivi de NbRhSi (~8,5 %) et VRhSi (~8,4 %). Cette inversion par rapport au classement ZT s'explique par le concept de facteur de compatibilité introduit par Snyder et Ursell (Facteur évaluant l'adéquation entre les propriétés de transport d'un matériaux et les conditions optimales de fonctionnement d'un générateur thermoélectrique) **[35]**. Pour NbRhGe, les facteurs de compatibilité des éléments thermoélectriques de type p et n sont mieux adaptés l'un à l'autre sur la plage de température 300-1000 K, ce qui permet une optimisation simultanée des performances des deux éléments. Le rendement relatif de Carnot (η/ηCarnot) au point optimal de NbRhGe (Th = 1150 K, Tc = 150 K, ηCarnot = 87,0 %) atteint 10,6 %, une valeur comparable à celles des meilleurs modules half-Heusler expérimentaux rapportés dans la littérature **[36-37]**.

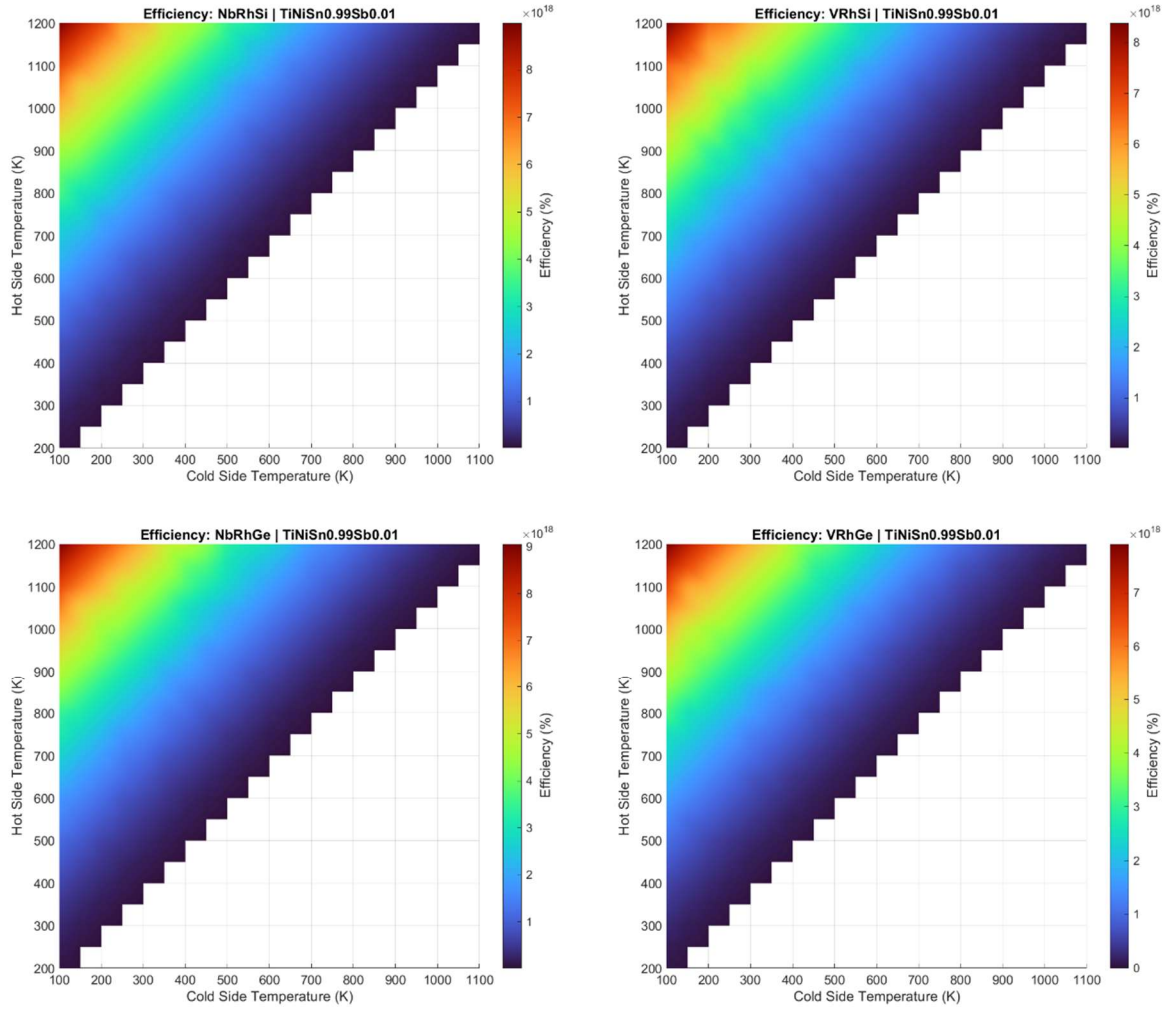


Figure V.7 Cartographies du rendement de conversion pour les quatre couples de matériaux

V.7.3 Analyse des performances à ΔT fixe

La **Figure V.8** présente l'évolution de la puissance de sortie, du rendement et du facteur de mérite moyen ZT des quatre composés half-Heusler lorsque la température de la face chaude varie de 400 à 1000 K pour un gradient thermique constant de 200 K.

Les deux premiers graphiques montrent que la puissance de sortie et le rendement de conversion restent globalement presque constants sur toute la plage de température, avec cependant des différences notables entre les matériaux. Le composé NbRhGe fournit les meilleures performances globales, avec une puissance comprise entre 20,2-21,4 W et un rendement voisin de 2,85-3,01. NbRhSi présente des performances légèrement inférieures mais relativement stables, avec une puissance proche de 20 à 21,2 W.

Le composé VRhSi affiche une excellente stabilité sur toute la plage de température étudiée, la puissance restant pratiquement constante autour de 19,8 W et le rendement autour de 2,78. Cette stabilité est particulièrement précieuse pour les applications à source thermique variable, comme les systèmes de récupération sur gaz d'échappement automobiles où Th peut varier de ±100 K lors des cycles de conduite transitoire **[38]**. A l'inverse, VRhGe présente les performances les plus faibles, avec une puissance variant entre 17,6 et 18,7 W.

Les valeurs trouvées pour la puissance de sortie sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les modules thermoélectriques half-Heusler commerciaux, lesquels délivrent entre 10 et 30 W pour des configurations intégrant 30 à 50 couples p-n soumis à un gradient thermique de 200 à 300 K **[39]**.

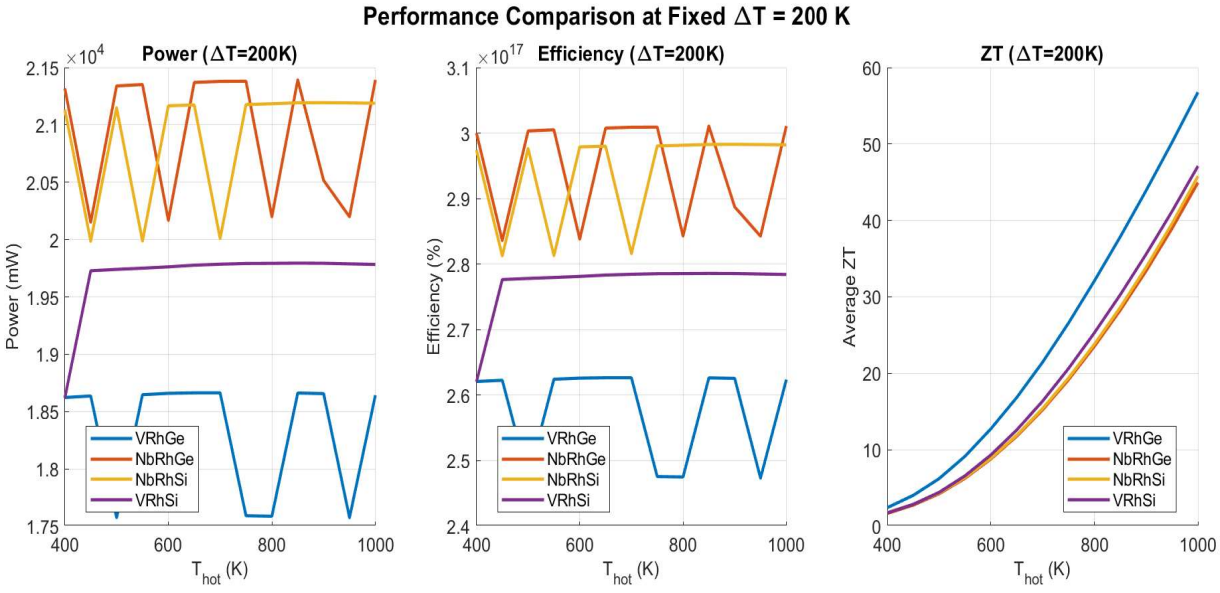


Figure V.8 Performances à ΔT = 200 K fixe : (a) puissance de sortie, (b) rendement de conversion, (c) ZT moyen côté chaud

Le facteur de mérite moyen, montre une augmentation marquée lorsque T_h croît. A 400 K, les valeurs de ZT sont comprises entre 0,18 et 0,28, tandis qu'à 1000 K, elles atteignent approximativement 0,56 pour VRhGe, 0,47 pour VRhSi, 0,45 pour NbRhGe et 0,46 pour NbRhSi.

Bien que VRhGe possède le facteur de mérite le plus élevé à haute température, il ne présente pas les meilleures performances en termes de puissance et de rendement. Cette observation met en évidence que les performances réelles d'un module thermoélectrique dépendent non seulement de ZT, mais également de l'adaptation des propriétés de transport et de la compatibilité entre les branches p et n.

Le composé NbRhGe présente les meilleures performances globales, atteignant les valeurs les plus élevées de puissance et de rendement, ce qui confirme son fort potentiel pour les applications de récupération d'énergie.

V.7.4 Sélection optimale des matériaux et classement multi-objectif

Le choix des matériaux optimaux pour les TEG révèle d'un problème d'optimisation multi-objectif où le rendement, la puissance et la stabilité doivent être maximisés selon les priorités applicatives. Le **Tableau V.2** présente les points de fonctionnement optimaux ainsi que les performances maximales associées aux quatre couples de matériaux étudiés.

Tableau V.2 Points de fonctionnement optimaux et indicateurs de performances (charge adaptée, 32 couples).

Matériaux type-p	VRhGe	**NbRhGe**	NbRhSi	VRhSi
$\boldsymbol{\eta_{max}}(\%)$	7,9	**9,2**	8,5	8,4
$\boldsymbol{T_h, \eta_{max}(K)}$	~1150	~1150	~1150	~1150
$\boldsymbol{T_C, \eta_{max}(K)}$	~150	~150	~150	~150
$\boldsymbol{P_{max}(W)}$	5,65	**6,50**	6,30	5,95
$\boldsymbol{T_h, P_{max}(K)}$	~1200	~1200	~1200	~1200
$\boldsymbol{T_C, P_{max}(K)}$	~100	~100	~100	~100

NbRhGe s'impose comme la solution Pareto-dominante, en combinant simultanément les performances extrêmes du système, avec un rendement maximal de 9,2 % et une puissance de sortie atteignant 6,5 W. A l'inverse, VRhSi se distingue non pas par des performances maximales, mais par une robustesse fonctionnelle supérieure, se traduisant par une stabilité accrue du rendement sur l'ensemble de la plage de températures étudiée.

Dans ce cadre multi-critères, la sélection des matériaux peut être structurée comme suit:

- **Applications à rendement thermodynamique maximal** (conversion solaire thermique, systèmes nucléaires): NbRhGe constitue le choix optimal.
- **Applications à puissance électrique maximale** (générateurs thermoélectriques automobiles, récupération de chaleur industrielle): NbRhGe ou NbRhSi, selon les contraintes économiques et de disponibilité.
- **Applications en régime transitoire ou à fortes fluctuations thermiques** (environnement automobile variable): VRhSi est privilégié pour sa stabilité de performance.
- **Applications fortement contraintes par le coût des matériaux**: NbRhSi représente une alternative pertinente, le remplacement du Ge par Si permettant une réduction significative du coût matière.

V.7.5 Discussion critique : limites et validation expérimentale

V.7.5.1 Incertitudes liées à la conversion des données DFT

Une observation critique concerne la qualité des données issues des calculs DFT-BoltzTraP et la conversion d'unités substantielle requise pour obtenir des coefficients de transport physiquement significatifs. Le code BoltzTraP fournit des ratios σ/τ et $\kappa e/\tau$, où τ est un temps de relaxation non déterminé de manière auto-cohérente. L'application de $\tau \approx 10^{-14}$ s, cohérente avec les valeurs typiques des alliages HH à température ambiante, introduit une incertitude d'un facteur ~2 sur les valeurs absolues de σ et κe, se propageant en une incertitude d'environ ±30 % sur les prédictions de rendement et ±50 % sur les prédictions de puissance **[25, 31]**. Cette incertitude souligne l'importance cruciale d'une validation expérimentale des coefficients de transport mesurés.

V.7.5.2 Stabilité thermique et résistance aux oxydations

Les températures maximales de fonctionnement identifiées (1100-1200 K) approchent les limites de décomposition thermique de TiNiSn. Des travaux expérimentaux ont montré que les compositions riches en Ni de TiNiSn commencent à se dégrader au-delà de 900 K à l'air **[40]**. Les composés XRhZ, avec leurs énergies de formation plus élevées, pourraient offrir une meilleure stabilité thermique, mais cela nécessite une validation expérimentale par des études de recuit longue durée et d'analyse thermogravimétrique. Les composés à base de Si (NbRhSi, VRhSi) forment une couche de passivation SiO_2 protectrice à température modérée, tandis que GeO_2 est plus volatile, suggérant une meilleure résistance à l'oxydation pour les composés siliciés **[41]**.

V.7.5.3 Comparaison avec l'état de l'art

Le **Tableau V.3** replace les performances prédites des composés XRhZ dans le contexte plus large des matériaux thermoélectriques. Les composés XRhZ offrent des valeurs ZT comparables aux systèmes HH établis, bien qu'inférieures aux meilleures skutterudites (ZT ~ 1,3) et alliages PbTe (ZT ~ 2,0). Leur avantage pratique réside dans la combinaison d'un ZT modéré, d'une stabilité haute température et d'une abondance élémentaire, les rendant appropriés pour des applications à grande échelle où le coût des matériaux est une contrainte déterminante **[42-43]**.

Tableau V.3 Comparaison des performances prédites des composés XRhZ avec des systèmes thermoélectriques établis.

Système matériaux	Type	ZT max	T (K)	η module (%)	Référence
VRhGe	p	0,81	1000	7,9 (prédit)	Ce travail
NbRhGe	p	0,79	1200	9,2 (prédit)	Ce travail
(Hf,Zr,Ti)$NiSn_{0,99}Sb_{0,01}$	n	0,50	800	6-8 (exp.)	[32]
(Ti,Zr,Hf)CoSb	p	1,0	800	8-10 (exp.)	[36]
$Yb_{0,3}Co_4Sb_{12}$	n	1,3	850	10-12 (exp.)	[44]
PbTe-SrTe	n	2,0	800	12-15 (exp.)	[42]

V.8 Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude intégrée des systèmes embarqués, des matériaux thermoélectriques pour la récupération d'énergie, ainsi que de l'application des composés half-Heusler XRhZ dans les générateurs thermoélectriques (TEG) haute performance. L'analyse multiphysique a permis d'identifier les matériaux les plus prometteurs et de mettre en évidence les paramètres clés influençant les performances du dispositif. Les résultats montrent que le couple NbRhGe | $TiNiSn_{0.99}Sb_{0.01}$ offre les meilleures performances, avec un rendement maximal de 9,2 % et une puissance de sortie de 6,5 W, ce qui le rend particulièrement adapté aux applications à haute efficacité énergétique. NbRhSi présente des performances proches (η = 8,5 %, P = 6,3 W) tout en offrant un meilleur compromis coût-performance grâce au faible coût du silicium. De son côté, VRhSi se distingue par la stabilité de son rendement sur une large plage de températures, ce qui le rend intéressant pour les sources thermiques fluctuantes.

L'étude montre également que le facteur de mérite ZT ne suffit pas à prédire les performances d'un TEG. La conductivité électrique ainsi que la compatibilité entre les éléments thermoélectrique de type p et n jouent également un rôle déterminant. Ces résultats confirment

le potentiel des matériaux XRhZ pour les TEG haute température destinés aux secteurs automobile et industriel.

Les travaux futurs devront se concentrer sur la validation expérimentale des propriétés prédites, l'évaluation de la stabilité thermique à long terme et l'optimisation des contacts électriques.

Références

[1] M. Barr and A. Massa, Programming Embedded Systems, 2nd ed., O'Reilly Media, Sebastopol, CA, 2006.

[2] F. Vahid and T. Givargis, Embedded System Design: A Unified Hardware/Software Introduction, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2002.

[3] S. Heath, Embedded Systems Design, 2nd ed., Newnes, Oxford, 2003.

[4] R. Zurawski (Ed.), Embedded Systems Handbook, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2018.

[5] P. Marwedel, Embedded System Design: Embedded Systems Foundations of Cyber-Physical Systems, 2nd ed., Springer, Dordrecht, 2011.

[6] L. Benini and G. De Micheli, « Energy-efficient design of battery-powered embedded systems, » IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst., vol. 8, no. 3, pp. 284-298, 2000.

[7] T. Simunic, L. Benini and G. De Micheli, « Energy-efficient design of battery-powered embedded systems, » IEEE Trans. Very Large Scale Integr. (VLSI) Syst., vol. 9, no. 1, pp. 15-28, 2001.

[8] S. Roundy, P. K. Wright, and J. Rabaey, Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks, Springer, Boston, MA, 2004.

[9] J. M. Rabaey, A. Chandrakasan, and B. Nikolic, Digital Integrated Circuits: A Design Perspective, 2nd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2003.

[10] W. Dargie and C. Poellabauer, Fundamentals of Wireless Sensor Networks: Theory and Practice, Wiley, Chichester, 2010.

[11] S. Priya and D. J. Inman (Eds.), Energy Harvesting Technologies, Springer, New York, 2009.

[12] D. M. Rowe (Ed.), Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.

[13] A. Erturk and D. J. Inman, Piezoelectric Energy Harvesting, Wiley, Chichester, 2011.

[14] A. Luque and S. Hegedus (Eds.), Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2nd ed., Wiley, Chichester, 2011.

[15] D. Champier, « Thermoelectric generators: A review of applications, » Energy Convers. Manage., vol. 140, pp. 167-181, 2017.

[16] L. E. Bell, « Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, » Science, vol. 321, no. 5895, pp. 1457-1461, 2008.

[17] Ahmed, B. S., Anissa, B., Radouan, D., Al Bouzieh, N., Durukan, I. K., & Amrane, N. (2024). DFT Studies on Electronic, Elastic, Thermoelectric and Optical Properties of New Half-Heusler XRhZ (X = V, Nb and Z = Si, Ge) Semiconductors. *East European Journal of Physics*, (1), 294-307. https://doi.org/10.26565/2312-4334-2024-1-26

[18] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Lv, L. Chen, X. Zhao, and T. Zhu, « High band degeneracy contributes to high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds, » Adv. Energy Mater., vol. 5, no. 15, p. 1500400, 2015.

[19] G. J. Snyder and E. S. Toberer, « Complex thermoelectric materials, » Nat. Mater., vol. 7, no. 2, pp. 105-114, 2008.

[20] Robert Freer, Dursun Ekren, Tanmoy Ghosh, Kanishka Biswas, Pengfei Qiu, Shun Wan, Lidong Chen, Shen Han, Chenguang Fu, Tiejun Zhu, « Key properties of inorganic thermoelectric materials tables (version 1), » JPhys Energy, 2022 J. Phys. Energy **4** 022002.

[21] R. A. Grifa and G. Pozzoli, "Electro-medical devices: Environmental regulation on hazardous substances," *Microchemical Journal*, vol. 148, pp. 568–572, 2019, doi: 10.1016/j.microc.2019.05.047.

[22] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2023, USGS, Reston, VA, 2023.

[23] T. J. Seebeck, « Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz, » Abh. K. Akad. Wiss. Berlin, pp. 265-373, 1823.

[24] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Springer Series in Materials Science, vol. 121, Springer-Verlag, Berlin, 2010.

[25] R. Djelti, A. Besbes, and B. Bestani, "TB-mBJ calculations of optical and thermoelectric properties of half-Heusler FeCrAs alloy," *Optical and Quantum Electronics*, vol. 52, no. 9, 2020, doi: 10.1007/s11082-020-02527-x.

[26] K. W. Bae, J. Y. Hwang, S. Kim, H. M. Jeong, S. Kim, J.-H. Lim, H.-S. Kim, and K. H. Lee, "Thermoelectric transport properties of n-type Sb-doped (Hf,Zr,Ti)NiSn half-Heusler alloys prepared by temperature-regulated melt spinning and spark plasma sintering," Applied Sciences, vol. 10, no. 14, Art. no. 4963, 2020, doi: 10.3390/app10144963.

[27] S. Roundy, P. K. Wright, and J. Rabaey, Energy Scavenging for Wireless Sensor Networks, Springer, 2004.

[28] E. A. Sobie, "An introduction to MATLAB," Science Signaling, vol. 4, no. 191, p. tr7, Sep. 2011, doi: 10.1126/scisignal.2001984.

[29] J. Yang and F. R. Stabler, « Automotive applications of thermoelectric materials, » J. Electron. Mater., vol. 38, no. 7, pp. 1245-1251, 2009.

[30] S. B. Riffat and X. Ma, « Thermoelectrics: a review of present and potential applications, » Appl. Therm. Eng., vol. 23, no. 8, pp. 913-935, 2003.

[31] 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, 2006.

[32] Hasaka, M., Morimura, T., Sato, H. et al. Thermoelectric Properties of Ti x (Hf y Zr1−y)1−x NiSn0.998Sb0.002 Half-Heusler Ribbons. J. Electron. Mater. 38, 1320–1325 (2009). https://doi.org/10.1007/s11664-009-0806-3.

[33] G. Rogl and P. F. Rogl, "Development of thermoelectric half-Heusler alloys over the past 25 years," Crystals, vol. 13, no. 7, Art. no. 1152, 2023, doi: 10.3390/cryst13071152.

[34] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H.-S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, and G. J. Snyder, « Impact of Ni content on the thermoelectric properties of half-Heusler TiNiSn, » Energy Environ. Sci., vol. 11, pp. 311-320, 2018.

[35] G. J. Snyder and T. S. Ursell, « Thermoelectric efficiency and compatibility, » Phys. Rev. Lett., vol. 91, no. 14, p. 148301, 2003.

[36] E. Rausch, M. V. Castegnaro, F. Bernardi, M. C. M. Alves, J. Morais, and B. Balke, "Short and long range order of Half-Heusler phases in (Ti,Zr,Hf)CoSb thermoelectric compounds," *Acta Materialia*, vol. 115, pp. 308–313, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.05.041.

[37] J. J. Yu, Y. F. Xing, C. L. Hu, Z. J. Huang, Q. Y. Qiu, C. Wang, K. Y. Xia, Z. Y. Wang, S. Q. Bai, X. B. Zhao, L. D. Chen, T. J. Zhu, Half-Heusler Thermoelectric Module with High Conversion Efficiency and High Power Density. Adv. Energy Mater.2020, 10, 2000888. https://doi.org/10.1002/aenm.202000888.

[38] M. Schwall and B. Balke, « Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency: Calphad-guided synthesis of novel half-Heusler alloys, » Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 20, pp. 12958-12966, 2018.

[39] K. Ciesielski, K. Synoradzki, I. Veremchuk, P. Skokowski, D. Szymański, Y. Grin, and D. Kaczorowski, "Thermoelectric performance of the half-Heusler phases RNiSb (R = Sc, Dy, Er, Tm, Lu): High mobility ratio between majority and minority charge carriers," *Phys. Rev. Applied*, vol. 14, no. 5, p. 054046, 2020, doi: 10.1103/PhysRevApplied.14.054046.

[40] Y. Tang, Z. M. Gibbs, L. A. Agapito, G. Li, H.-S. Kim, M. B. Nardelli, S. Curtarolo, and G. J. Snyder, « Impact of Ni content on the thermoelectric properties of half-Heusler TiNiSn, » Energy Environ. Sci., vol. 11, pp. 311-320, 2018.

[41] G. A. Slack, « New materials and performance limits for thermoelectric cooling, » in CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1995, pp. 407-440.

[42] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid, and M. G. Kanatzidis, « High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, » Nature, vol. 489, pp. 414-418, 2012.

[43] C. B. Vining, « An inconvenient truth about thermoelectrics, » Nat. Mater., vol. 8, pp. 83-85, 2009.

[44] X. Shi, J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, « 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, 2011.

Conclusion Générale

L'ensemble des travaux de recherche menés au cours de cette thèse a permis d'acquérir une compréhension approfondie du potentiel remarquable offert par différentes familles d'alliages half-Heusler, étudiées au moyen de calculs ab initio. Ces investigations ont mis en évidence une corrélation cohérente entre les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques et thermoélectriques, confirmant ainsi leur importance tant sur le plan scientifique que technologique. Les composés ternaires de type XRhZ (avec X = V, Nb et Z = Si, Ge) se sont révélés thermodynamiquement et dynamiquement stables, présentant des structures cristallines robustes, non seulement théoriquement synthétisables, mais également hautement résistantes. Du point de vue électronique, ces matériaux manifestent un caractère semi-conducteur, avec des bandes interdites indirect comprises entre 0,5 et 0,7 eV, une plage énergétique particulièrement adaptée aux applications de conversion thermoélectrique de l'énergie ainsi qu'aux technologies optoélectroniques. L'analyse détaillée de la densité des états électroniques a souligné le rôle prépondérant des orbitales « d » des atomes de V/Nb et de Rh dans les mécanismes de conduction et dans la dégénérescence des bandes de valence à proximité du niveau de Fermi, un aspect favorable à l'amélioration de l'efficacité thermoélectrique de ces composés.

Sur le plan mécanique, ces alliages satisfont aux critères de stabilité de Born, attestant de leur résistance intrinsèque aux instabilités élastiques. Ils présentent également une ductilité appréciable et un faible degré d'anisotropie, garantissant une robustesse mécanique fiable sous diverses contraintes externes. Leurs propriétés optiques élargissent davantage leur caractère multifonctionnel : une forte absorption dans les domaines visible et ultraviolet, associée à une réflectivité significative, les rend prometteurs pour de nombreuses applications photoniques, telles que les filtres optiques, les revêtements de protection contre les radiations et les photodétecteurs à haute sensibilité. Les performances thermoélectriques se sont également avérées remarquables, avec des coefficients de Seebeck élevés et des facteurs de mérite (ZT) proches de l'unité. Ces résultats prometteurs sont en outre renforcés par l'effet bénéfique de la substitution Si/Ge, laquelle contribue à une réduction significative de la conductivité thermique du réseau, améliorant ainsi les performances thermoélectriques globales.

Parallèlement, l'étude systématique des alliages AgYTe (avec Y = Li, Na, K) a permis de confirmer davantage la polyvalence et la robustesse des matériaux half-Heusler. Ces composés

présentent une stabilité chimique et structurale, mise en évidence par leurs énergies de formation négatives et le respect des critères de stabilité élastique. De manière distinctive, ils possèdent une bande interdite directe comprise entre 1,59 et 1,73 eV, correspondant idéalement aux exigences spectrales pour une absorption efficace de l'énergie solaire et une conversion photovoltaïque performante. Leurs réponses optiques, caractérisées par une forte absorption dans les régions visible et ultraviolette ainsi qu'une réflectivité marquée dans l'infrarouge, suggèrent un large éventail d'applications potentielles, notamment dans les cellules solaires en couches minces, les filtres optiques sélectifs en longueur d'onde et les dispositifs de photodétection à haute réactivité. En termes de performances thermoélectriques, les alliages AgYTe présentent des coefficients de Seebeck élevés, une conductivité électrique favorable et des facteurs de puissance compétitifs sur un large intervalle de températures (300–900 K), soutenant ainsi leur intégration potentielle dans des systèmes de conversion thermoélectrique et des technologies de refroidissement basées sur l'effet Peltier. Il convient de souligner que le composé AgNaTe se distingue par une bande interdite légèrement plus étroite, susceptible d'améliorer davantage son efficacité optoélectronique et d'élargir son champ d'application dans les dispositifs de récupération d'énergie.

Dans leur ensemble, les résultats de cette thèse mettent en évidence le caractère multifonctionnel des alliages étudiés, à savoir VRhSi, VRhGe, NbRhSi, NbRhGe, AgLiTe, AgNaTe, AgKTe, qui combinent stabilité structurale et chimique, ductilité mécanique et performances élevées dans les domaines optoélectronique et thermoélectrique. Ces conclusions soulignent leur fort potentiel pour des applications avancées telles que la conversion de l'énergie solaire, la récupération de chaleur perdue, la génération thermoélectrique d'électricité, la photonique et les technologies embarquées. Plus important encore, elles ouvrent la voie à de futures perspectives de recherche axées sur des stratégies de dopage ciblées, l'ingénierie des défauts et l'optimisation fine des propriétés physiques, dans l'objectif ultime de développer des matériaux performants pour la prochaine génération de dispositifs énergétiques durables et de technologies de pointe.

Abstract : This thesis focuses on an advanced theoretical investigation of half-Heusler alloys, a class of materials known for the diversity of their physical properties and their strong technological potential. Using ab-initio calculations based on density functional theory (DFT), combined with Boltzmann transport theory and Kramers–Kronig relations, the structural, electronic, elastic, optical, and thermoelectric properties of several families of compounds were systematically analyzed. The study mainly addresses XRhZ alloys (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) as well as a new class of silver-based semiconductors AgYTe (Y = Li, Na, K), which remain largely unexplored in the existing literature. The results reveal good structural stability, suitable band gaps, and promising thermoelectric performance, with high figures of merit near room temperature. The optical properties also indicate strong potential for optoelectronic and photovoltaic applications. Finally, the thesis highlights the prospects for integrating these materials into energy conversion technologies and embedded systems, while emphasizing their non-toxic and sustainable nature.

Keywords : half-Heusler, DFT, FP-LAPW, optical properties, thermoelectric properties.

الملخص: تركّز هذه الأطروحة على دراسة نظرية متقدمة لسبائك نصف-هيوسلر، وهي فئة من المواد المعروفة بتنوّع خصائصها الفيزيائية وإمكاناتها التكنولوجية العالية. بالاعتماد على حسابات *من* المبادئ الأولى القائمة على نظرية دالة الكثافة (DFT)، والمقترنة بنظرية نقل بولتزمان وعلاقات كرامرز– كرونيغ، تم تحليل الخصائص البنيوية والإلكترونية والمرنة والبصرية والكهروحرارية لعدة عائلات من المركّبات بشكل منهجي. تشمل الدراسة بشكل رئيسي سبائك XRhZ alloys (X = V, Nb ; Z = Si, Ge)، إضافة إلى فئة جديدة من أشباه الموصلات المعتمدة على الفضة من نوع AgYTe (Y = Li, Na, K)، والتي لا تزال قليلة الاستكشاف في الأدبيات العلمية. تُظهر النتائج استقرارًا بنيويًا جيدًا، وفجوات طاقية مناسبة، وأداءً كهروحراريًا واعدًا مع قيم مرتفعة لمعامل الاستحقاق بالقرب من درجة حرارة الغرفة. كما تشير الخصائص البصرية إلى إمكانات قوية للتطبيقات البصرية الإلكترونية والكهروضوئية. وفي الختام، تسلّط الأطروحة الضوء على آفاق دمج هذه المواد في تقنيات تحويل الطاقة والأنظمة المدمجة، مع التأكيد على طابعها غير السام والمستدام.

الكلمات المفتاحية: نصف-هيوسلر، FP-LAPW، DFT ، الخصائص البصرية، الخصائص الحرارية الكهربائية

Résumé : Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude théorique avancée des alliages demi-Heusler, matériaux reconnus pour la diversité de leurs propriétés physiques et leur fort potentiel technologique. A l'aide de calculs ab initio basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), combinés à la théorie de transport de Boltzmann et aux relations de Kramers-Kronig, les propriétés structurales, électroniques, élastiques, optiques et thermoélectriques de plusieurs familles de composés ont été systématiquement analysées. L'étude porte principalement sur les alliages XRhZ (X = V, Nb ; Z = Si, Ge) ainsi que sur une nouvelle classe de semi-conducteurs à base d'argent AgYTe (Y = Li, Na, K), encore peu explorée dans la littérature. Les résultats révèlent une bonne stabilité structurale, des bandes interdites favorables et des performances thermoélectriques prometteuses, avec des facteurs de mérite élevés à température ambiante. Les propriétés optiques indiquent également un fort potentiel pour des applications optoélectroniques et photovoltaïques. Enfin, la thèse met en évidence les perspectives d'intégration de ces matériaux dans les technologies de conversion d'énergie et les systèmes embarqués, tout en soulignant leur caractère non toxique et durable.

Mots clés : Demi-Heusler, DFT, FP-LAPW, propriétés optiques, propriétés thermoélectriques.