



République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



N° D'ORDRE :...../2025

THESE

Présentée Par

M^{lle}. RIGHI Aya

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

**Propriétés thermodynamiques des matériaux servant de source
d'énergie verte**

Date de soutenance : 06 /05/2026

Devant le jury :

Président	DRIOUCH Aouatef	Pr	Université de Mostaganem
Examineurs	BENTATA Rachida	Pr	Université de Mascara
	BENDENIA Souhila	Pr	Université de Mostaganem
	MEHTOUGUI Nabila	MCA	Université de Mostaganem
Directeur de thèse	BENDAHMA Fatima	Pr	Université de Mostaganem
Co-directeur de thèse	LABDELLI Abbes	MCA	Université de Mostaganem
Membres invités	KHENATA Rabah	Pr	Université de Mascara
	TERKHI Sabria	Pr	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

Je remercie ALLAH notre dieu le tout puissant de m'avoir choisi parmi tant pour suivre le chemin de la science et de m'avoir donné le courage et la patience pour achever à bien ce modeste travail qui n'aurait jamais vu la lumière sans sa bénédiction. Louange à Allah et que sa prière et son salut soient sur notre messager Mohammed ﷺ.

*Ma gratitude va à ma directrice Pr. **BENDAHMA Fatima**. Chère professeur, ma maitresse un court remerciement ne me saurait suffire pour vous dire merci de m'avoir guidé avec gentillesse et de m'avoir transmis avec amour votre savoir dans ce domaine.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à mon co-directeur de thèse Dr. **LABDELLI Abbes** pour son aide précieuse et son soutien.*

*Mes sincères remerciements vont au Pr. **DRIOUCH Aouatef** à l'université de Mostaganem de l'honneur qu'elle m'a fait en présidant ce jury de thèse.*

*Tous mes sincères et chaleureux remerciements s'adressent également au Pr. **BENTATA Rachida**, Pr. **BENDENIA Souhila** et Dr. **MEHTOUGUI Nabila** qui ont accepté de participer à ce jury pour l'examen de cette thèse. Comme je remercie vivement Pr. **TERKHI Sabria** pour son aide inestimable et son soutien morale.*

Je remercie amplement toute l'équipe de recherche du laboratoire de Technologie et Propriétés du Solide (LTPS) de l'université d'Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem chacun à son nom pour leurs aides et leurs conseils.

*Comme je remercie vivement les membres de l'équipe de recherche du laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématique (LPQ3M) de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara pour l'atmosphère de travail qu'il m'ont fourni et leur soutien scientifique à leur tête : Pr. **KHENATA Rabah** directeur du laboratoire, Pr. **SEDDIK Taïeb**, Dr. **BAATOUCH Mohamed** et Dr. **MERABIHA Omar**. Sans oublier mes chers amis Dr. **MOUCHER Readh**, Dr. **ZOUANEB Chahra**, Dr. **DJELLID Khadidja**, Dr. **ELGOTNI Amine** et Dr. **REZINI Billel** qui ont été d'une aide plus que précieuse pour l'aboutissement de ce travail.*

*Ce modeste travail ne pouvait s'achever sans l'aide et la bénédiction de mes chers parents Pr. **RIGHI Kada** et Pr. **RIGHI ASSIA Fatima** un simple remerciement ne pourrait témoigner leur amour et inquiétude.*

Enfin je remercie toutes les personnes qui ont collaboré de près ou de loin pour la réalisation de cette thèse.

Dédicace

À mon cher papa, pour sa sagesse, ses encouragements et l'immense confiance qu'il m'a toujours accordée.

À ma chère maman, pour son amour infini, ses sacrifices et son précieux soutien.

À mon cher frère, pour sa présence au pré de moi dans les moments les plus difficiles et son amour infini.

À toute ma famille, tous mes amis et à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin dans ce parcours.

RIGHI Aya

Résumé

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre du développement de nouveaux matériaux thermoélectriques innovants visant à apporter des solutions efficaces pour la valorisation de l'énergie verte. Nous avons appliqué la méthode *ab initio* pour investiguer les caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques, dynamiques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques de deux catégories d'alliages Heusler quaternaires, LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) et CaRbNaZ ($Z = \text{Si and Ge}$) ainsi qu'une catégorie de type demi-Heusler, LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$). Ceci a été réalisé par la méthode FP-LAPW en s'appuyant sur les approches GGA-PBE et TB-mBJ. Les résultats de l'étude révèlent que pour les deux approximations, tous les matériaux sont identifiés comme des semi-conducteurs non magnétiques. Les propriétés élastiques confirment leur stabilité mécanique en soulignant leur nature fragile et leur comportement anisotrope. Les résultats des calculs de dispersion de phonons valident la stabilité dynamique et ceux de l'analyse thermodynamique attestent d'une stabilité maintenue sous des conditions thermiques et de pression élevée. Par ailleurs, l'analyse optique met en évidence des réponses significatives au sein du spectre visible et ultraviolet ouvrant la voie à des perspectives extrêmement prometteuses dans le domaine des technologies optoélectroniques. Enfin, les critères thermoélectriques cruciaux ont été systématiquement étudiés selon la méthode théorique du transport semi-local de Boltzmann. Les valeurs de facteur de mérite obtenues pour cette gamme de matériaux les jugent comme des candidats parfaitement appropriés pour des déploiements technologiques avancés.

Mots-clés : Heusler, semi-conducteurs, énergie verte, propriétés thermodynamiques, technologies optoélectroniques, propriétés thermoélectriques.

Abstract

This research project is part of the development of new innovative thermoelectric materials aimed at providing effective solutions for the promotion of green energy. We applied the ab initio method to investigate the structural, electronic, mechanical, dynamic, optical, thermodynamic and thermoelectric characteristics of two categories of quaternary Heusler alloys, LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) and CaRbNaZ ($Z = \text{Si and Ge}$) as well as a category of half-Heusler alloys, LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$). This was achieved by the FP-LAPW method based on the GGA-PBE and TB-mBJ approaches. The results of the study reveal that for both approximations, all materials are identified as non-magnetic semiconductors. The elastic properties confirm their mechanical stability, highlighting their brittle nature and anisotropic behaviour. The results of the phonon dispersion calculations confirm the dynamic stability while those of the thermodynamic analysis demonstrate that stability is maintained under thermal conditions and high pressure. Furthermore, optical analysis highlights significant responses within the visible and ultraviolet spectrum, opening the way to extremely promising prospects in the field of optoelectronic technologies. Finally, the crucial thermoelectric criteria were systematically studied according to the theoretical method of Boltzmann's semi-local transport. The figure of merit values obtained for this range of materials indicate that they are highly suitable for advanced technological deployment.

Key words: Heusler, semiconductors, green energy, thermodynamic properties, optoelectronic technologies, thermoelectric properties.

ملخص

يندرج هذا المشروع البحثي في إطار تطوير مواد حرارية كهربائية جديدة ومبتكرة تهدف إلى توفير حلول فعالة لتعزيز الطاقة الخضراء. لقد طبقنا طريقة *ab initio* للتحقيق في الخصائص الهيكلية، الإلكترونية، الميكانيكية، الديناميكية، البصرية، الديناميكية الحرارية والكهربائية الحرارية لفئتين من سبائك Heusler الرباعية LiScNiZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$) و CaRbNaZ ($Z=\text{Si, Ge}$) بالإضافة إلى فئة من نوع نصف Heusler LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$). وقد تم تحقيق ذلك باستخدام طريقة FP-LAPW بالاعتماد على تقريبات GGA-PBE و TB-mBJ. تطهر نتائج الدراسة انه بالنسبة للتقريبين، تم تحديد جميع المواد على أنها أشباه موصلات غير مغناطيسية. تؤكد الخصائص المرنة استقرارها الميكانيكي من خلال إبراز طبيعتها الهشة وسلوكها غير المتماثل. تؤكد نتائج حسابات تشتت الفونونات الاستقرار الديناميكي، وتثبت نتائج التحليل الديناميكي الحراري استمرار الاستقرار في ظروف حرارية وضغط مرتفع. علاوة على ذلك، يسلط التحليل البصري الضوء على استجابات هامة ضمن الطيف المرئي والأشعة فوق البنفسجية مما يفتح الطريق أمام آفاق واعدة للغاية في مجال تقنيات الإلكترونيات البصرية. وأخيرًا، تمت دراسة المعايير الحرارية الكهربائية الحاسمة بشكل منهجي وفقًا للطريقة النظرية للنقل شبه المحلي ليولنزمان. إن قيم الجدارة التي تم الحصول عليها لهذه المجموعة من المواد تحكم عليها كمرشحين مناسبين تمامًا للنشر التكنولوجي المتقدم.

الكلمات المفتاحية : Heusler، أشباه الموصلات، الطاقة الخضراء، الخصائص الديناميكية الحرارية، التكنولوجيات الضوئية الإلكترونية، الخصائص الحرارية الكهربائية.

TABLE DE MATIERE	
Remerciements	i
Dédicaces	ii
Résumé (Arabe, Français et Anglais)	iii
Table de matière	iv
Liste des figures	x
Liste des tableaux	xiii
Liste des abréviations	xiv
INTRODUCTION GENERALE	01
Références bibliographiques	04
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA THERMOELECTRICITE	06
I.1. Introduction	06
I.2. Effets thermoélectriques	06
I.2.1. Effet Seebeck	06
I.2.2. Effet Peltier	07
I.2.3. Effet Thomson	08
I.3. Modules thermoélectriques	09
I.4. Analyse des performances thermoélectriques	10
I.4.1. Facteur de mérite ZT	10
I.4.2. Coefficient Seebeck S	11
I.4.3. Conductivité électrique σ	11
I.4.4. Conductivité thermique k	12
I.5. Efficacité des matériaux thermoélectriques	13
I.6. Les applications en thermoélectricité	14
I.6.1. Applications en mode de refroidissement	15
I.6.2. Applications en mode génération de courant	16
I.7. Conclusion	19
Références bibliographiques	20
CHAPITRE II : ALLIAGES HEUSLER	23
II.1. Introduction	23
II.2. La découverte (Historique)	23
II.3. Généralités sur les alliages Heusler	25
II.3.1. Définition	25

II.3.2. Nomenclature	25
II.3.3. Classification	26
II.3.3.1. Heusler complet	26
II.3.3.2. Demi-Heuslers	29
II.3.3.3. Heusler quaternaires	30
II.3.3.4. Double demi Heusler	32
II.4. Procédés de synthèse des alliages Heusler	33
II.4.1. Synthèse par fusion à l'arc	33
II.4.2. La fusion par lévitation électromagnétique (LEM)	34
II.4.3. Mécanosynthèse	34
II.4.4. Frittage par plasma d'étincelles	35
II.5. Potentiel des alliages Heusler sur le plan technologique	36
II.5.1. Applications thermoélectriques	36
II.5.2. Applications optoélectroniques	37
II.5.3. Applications spintroniques	38
II.6. Conclusion	38
Références bibliographiques	39
CHAPITRE III : APERÇU SUR LES MÉTHODES DE CALCUL	45
III .1. Introduction	45
III .2. Les fondements conceptuels de la théorie de la fonctionnelle de la densité	45
III .3. Approximation de Born–Oppenheimer	46
III .4. Approximations de Hartree et Hartree-Fock	47
III .5. Formalisme théorique de la DFT	48
III .5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	48
III .5.1.1. Théorème 1 (La densité en tant que variable de base)	48
III .5.1.2. Théorème 2 (Méthode de variation)	49
III .5.2. Equations de Kohn et Sham	49
III .6. Résolution de l'énergie d'échange et de corrélation	50
III .6.1. Approximation de la densité locale (LDA)	50

III .6.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	51
III .6.3. Approximation DFT + U	51
III .7. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ	52
III .8. Méthodes de calcul implémentées dans le code de calcul WIEN2k	52
III .8.1. Méthode des ondes planes augmentées	52
III .8.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	54
III .8.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	54
III .9. Codes de calcul	55
III .9.1. WIEN2K	55
III .9.1.1. Codes associés	56
III .9.1.1. 1. BoltzTrap	56
III .9.1.1. 2. Gibbs2	57
III .10. Conclusion	57
Références bibliographiques	58
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	60
Partie1 : Etude ab-initio des propriétés Physiques des alliages Heusler quaternaires	60
IV.1. Introduction	60
IV.2. Méthodes et détails de calcul	60
IV. 3. Matériaux quaternaires LiScNiZ (Z=Si, Ge, Sn)	61
IV. 3.1. Propriétés structurales	61
IV. 3.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique	64
IV. 3.3. Stabilité dynamique	67
IV. 3.4. Propriétés électroniques	68
IV. 3.4.1. Structure de bande	68
IV. 3.4.2. Densité d'état	71
IV. 3.5. Propriétés optiques	73
IV. 3.5.1. Fonction diélectrique complexe	73
IV. 3.5.2. Coefficient d'absorption	76

IV. 3.5.3. L'indice de réfraction et la réflectivité	76
IV. 3.6. Propriétés thermodynamiques	78
IV. 3.6.1. Volume	80
IV. 3.6.2. Module de compressibilité	81
IV. 3.6.3. Capacité thermique a volume constant	82
IV. 3.6.4. Température de Debye	83
IV. 3.6.5. Coefficient de dilatation thermique	84
IV. 3.6.6. Entropie	85
IV. 3.7. Propriétés thermoélectriques	85
IV. 3.7.1. Coefficient Seebeck	86
IV. 3.7.2. Conductivité électrique	87
IV. 3.7.3. Conductivité thermique	88
IV. 3.7.4. Figure de mérite	89
IV. 4. Matériaux quaternaires CaRbNaZ (Z=Si, Ge)	91
IV. 4.1. Propriétés structurales et stabilité	91
IV. 4.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique	93
IV. 4.3. Stabilité dynamique	94
IV.4.4. Propriétés électroniques	95
IV.4.4.1. Structure de bande	95
IV. 4.4.2. Densité d'état	96
IV. 4.5. Propriétés optiques	98
IV. 4.5.1. Fonction diélectrique complexe	98
IV. 4.5.2. Coefficient d'absorption	99
IV. 4.5.3. Indice de réfraction et réflectivité	100
IV. 4.6. Propriétés thermodynamiques	101
IV. 4.6.1. Volume	101
IV. 4.6.2. Module de compressibilité	102

IV. 4.6.3. Capacité thermique à volume constant	102
IV. 4.6.4. Température de Debye	103
IV. 4.6.5. Coefficient de dilatation thermique	104
IV. 4.6.5. Entropie	104
IV.4.7. Propriétés thermoélectriques	105
IV.4.7.1. Coefficient Seebeck	105
IV.4.7.2. Conductivité électrique	106
IV.4.7.3. Conductivité thermique	107
IV.4.7.4. Figure de mérite	107
IV.5. Conclusion	108
Partie 2 : Etude ab-initio des propriétés Physiques des alliages Semi-Heusler	110
IV .1. Introduction	110
IV .2. Méthodes et détails de calcul	110
IV .3. Propriétés structurales et stabilité	111
IV .4. Propriétés élastiques et stabilité mécanique	114
IV.5. Stabilité dynamique	115
IV .6. Propriétés électroniques	115
IV.6.1. Structure de bande	115
IV 6.2. Densité d'état	117
IV.7. Propriétés optiques	119
IV.7.1. Fonction diélectrique complexe	119
IV.7.2. Coefficient d'absorption	120
IV.7.3. Indice de réfraction et réflectivité	121
IV. 8. Propriétés thermodynamiques	122
IV. 8.1. Volume	122
IV. 8.2. Module de compressibilité	123
IV. 8.3. Capacité thermique à volume constant	124

IV. 8.4. Température de Debye	124
IV. 8.5. Coefficient de dilatation thermique	125
IV. 8.6. Entropie	126
IV. 9. Propriétés thermoélectriques	126
IV. 9.1. Coefficient de Seebeck	126
IV. 9.2. Conductivité électrique	127
IV. 9.3. Conductivité thermique	128
IV. 9.4. Figure de mérite	129
IV. 10. Conclusion	129
Références bibliographiques	131
CONCLUSION GENERALE	136
PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	

LISTE DES FIGURES		Page
Figure I.1 : Schéma explicatif de l'effet Seebeck		7
Figure I.2: Schéma explicatif de l'effet Peltier		8
Figure I.3 : Schéma explicatif de l'effet Thomson		9
Figure I.4 : Structure du principe d'un module thermoélectrique		10
Figure I.5: Dépendance de propriétés thermoélectriques en fonction de la densité de porteurs		14
Figure I.6 : Systèmes de refroidissement à base de modules thermoélectriques : a) siège automobile, b) réfrigérateur portable		16
Figure I.7 : a) Principaux composants d'un générateur thermoélectrique à radio-isotopes b) une pastille de ^{238}Pu utilisée dans certains RTG		17
Figure I.8 : a) Générateur thermoélectrique installé sur le pot d'échappement d'un véhicule, b) TEG dans la ligne d'échappement du modèle BMW X6		18
Figure I.9 : Illustration de : a) pile RTG b) Stimulateur cardiaque		18
Figures I.10 : a) Montre Thermique Seiko, b) bracelet Dyson		19
Figure II.1 : Eléments du tableau périodique impliqués dans la constitution des alliages Heusler		26
Figure II.2 : (a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler-complet qui est décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ en comparaison avec la cellule standard		27
Figure II.3 : Représentation schématique des différentes structures cristallines des composés de Heusler complet		28
Figure II. 4 : Configurations atomiques pour : a) la structure rock-salt (NaCl), b) la structure zinc-blende, et c) structure demi-Heusler.		30
Figure II. 5 : Représentation schématique d'un alliage Heusler quaternaire		31
Figure.II.6 : Structure cristalline des alliages doubles demi-Heusler		32
Figure II.7: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la technique SPS		36
Figure III.1 : Schéma illustrant la division de l'espace en sphères en forme de muffin-tin R_α et en région interstitielle		53
Figure III.2 : Structure de l'organigramme des programmes du code WIEN2K		56
Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les 3 différents types d'QHA LiScNiZ (Z = Si, Ge et Sn)		63
Figure IV.2 : Structures cristallines dans la configuration de type 1		64
Figure IV.3: Spectres de dispersion de phonons de (a) LiScNiSi, (b) LiScNiGe et (c) LiScNiSn		67
Figure IV.4: Structure de bande de LiScNiZ (Z = Si, Ge et Sn) en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ		70
Figure IV.5: Représentation de la densité d'états du LiScNiZ (Z = Si, Ge et Sn) à l'aide des fonctions GGA-PBE et TB-mBJ		73
Figure IV.6: Parties réel et imaginaire de la fonction diélectrique des LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn)		74
Figure IV.7: Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn)		76
Figure IV.8 : La réfraction et la réflectivité des LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn)		78
Figure IV.9 : Volume des paramètres de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes pressions		80
Figure IV.10: Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions		81
Figure IV.11: Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions.		82
Figure IV.12: Variation de la température de Debye en fonction de la température pour différentes pressions.		83
Figure IV.13: Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions		84

Figure IV.14: L'entropie en fonction de la température pour différentes pressions.	85
Figure IV.15: Variation du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique.	87
Figure IV.16: Variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique	88
Figure IV.17 : Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique.	89
Figure IV.18 : Variation du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique	90
Figure IV.19 : L'énergie totale en fonction du volume tracée pour les phases possibles de CaRbNaZ (Z = Si, Ge) dans les configurations NM	91
Figure IV.20: Structure cristalline des Heusler quaternaire CaRbNaSi et CaRbNaGe dans la phase cubique face centrée.	92
Figure IV.21: Courbes des bandes de dispersion des phonons pour (a) CaRbNaSi et (b)CaRbNaGe	95
Figure IV.22 : Structure de bande pour CaRbNaZ (Z=Si,Ge) en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ	96
Figure IV.23: Densités d'états partielles et totales (TDOS) de CaRbNaZ (Z= Si et Ge) calculées par GGA-PBE et Tb-mBJ	97
Figure IV.24 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des alliages (a) CaRbNaSi et (b) CaRbNaGe.	99
Figure IV.25 : Coefficient d'absorption des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe	99
Figure IV.26 : Indice de réfraction des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe	100
Figure IV.27: Variation de la réflectivité des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe	101
Figure IV.28: Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions	101
Figure IV.29: Module de compressibilité B en fonction de la température pour différentes pressions	102
Figure IV.30: Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions	103
Figure IV.31: Variation de la température caractéristique de Debye (θ_D) en fonction de la température pour différentes pressions	103
Figure IV.32: Le coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température pour différentes pressions	104
Figure IV.33: Variation de l'entropie en fonction de la température pour différentes pressions	105
Figure IV.34 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour CaRbNaZ(Z= Si et Ge)	106
Figure IV.35: Conductivité électrique en fonction de la température pour CaRbNaZ (Z= Si et Ge)	106
Figure IV.36: Conductivité thermique électronique en fonction de la température pour CaRbNaZ (Z = Si et Ge)	107
Figure IV.37: Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour CaRbNaZ(Z = Si et Ge)	108
Figure IV.38 : Structures cristallines cubiques de LiSrZ (Z = Sb, Bi) dans les trois arrangements atomiques	111
Figure IV.39 : Les énergies totales calculées en fonction du volume pour les alliages (a) LiSrSb et (b) LiSrBi dans la phase non magnétique	112
Figure IV.40 : Courbes de dispersion des phonons pour (a) LiSrBi et (b) LiSrSb	115
Figure IV.41 : Diagrammes de bande de LiSrZ (Z=Sb, Bi) en utilisant les approches GGA-PBE et TB-mBJ	117
Figure IV.42 : Densités d'états totale et partielle calculées de LiSrZ (Z=Sb, Bi) en utilisant les approches GGA-PBE et TB- mBJ	118
Figure IV.43 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi)	120
Figure IV.44 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi)	120
Figure IV.45 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi)	121
Figure IV.46 : Réflectivité des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi)	122

Figure IV.47 : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b)LiSrBi	123
Figure IV.48 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b)LiSrBi	123
Figure IV.49 : Variation de la capacité thermique en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	124
Figure IV.50 : Variation de la température de Debye en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	125
Figure IV.51 : Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	125
Figure IV.52 : Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	126
Figure IV.53 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	127
Figure IV.54 : Conductivité électrique en fonction de la température des alliages (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	128
Figure IV.55 : Conductivité thermique en fonction de la température des alliages LiSrSb et LiSrBi	128
Figure IV.56 : Facteur de mérite en fonction de la température des alliages (a)LiSrSb et (b)LiSrBi	129

LISTE DES TABLEAUX		Page
Tableau II.1 : Occupation des sites de Wyckoff dans les alliages Half-Heusler		30
Tableau II.2 : Les trois types d'arrangements pour les structures atomiques correspondant aux alliages examinés		32
Tableau IV.1 : Les rayons des sphères Muffin-tin (RMT) en u.a		61
Tableau IV.2 : Positions atomiques pour trois types de composés QHA		61
Tableau IV.3 : E_{\min} (en Ry), a (en Å), B (en GPa), B' et l'Énergie de formation (ΔH_f) pour LiScNiSn (Z : Si, Ge et Sn) dans les trois types.		62
Tableau IV.4 : Constantes élastiques calculées (C_{ij}) en GPa, module de compression (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), pression de Cauchy (C_P), facteur d'anisotropie (A) et rapport de Pugh (B/G) des LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn		66
Tableau IV.5 : Les valeurs des énergies de bande interdite déterminées à l'aide des deux approches		69
Tableau IV.6 : Positions de Wyckoff des atomes dans CaRbNaZ ($Z = \text{Si, Ge}$) QHS		91
Tableau IV.7 : Les valeurs calculées de l'énergie de formation E_{form} , de la dérivée du module de compression B_0 , du module de compression B' , de la constante de réseau a et des énergies de l'état fondamental E_0 pour CaRbNaZ ($Z = \text{Si et Ge}$).		93
Tableau IV.8 : Propriétés mécaniques déterminées pour le CaRbNaZ ($Z = \text{Si et Ge}$)		94
Tableau IV.9 : Bande interdite calculée pour CaRbNaZ ($Z = \text{Si et Ge}$)		96
Tableau IV.10 : Les positions de Wyckoff pour les trois configurations possibles du matériau LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$)		111
Tableau IV.11 : Calculs GGA-PBE de l'énergie de l'état fondamental E_0 , des paramètres du réseau a_0 , du volume de la cellule (V), du module de compression B et de la première dérivée B' dans trois types pour l'état NM et FM de LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$).		113
Tableau IV.12 : Propriétés mécaniques calculées des alliages LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$)		114
Tableau IV.13 : Taille de bande interdite calculée, transition de bande et type d'alliages LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$) avec GGA-PBE et TB-mBJ.		116

LISTE DES ABREVIATIONS

DFT : Théorie de la fonctionnelle de densité

APW : Ondes Planes Augmentées

LAPW : Méthode des ondes planes augmentées linéarisées

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

LDA: Approximation de la Densité Locale

LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale

GGA : Approximation du gradient généralisé

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

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

SCF : Champ Auto-Cohérente

HF : Hartree- Fock

HK : Hohenberg et Kohn

KS : Kohn-Sham

RMT : Rayon de sphère Muffin-Tin

DOS : Densité d'état

TDOS : Densité d'état total

PDOS : Densité des états partielles

EF : Niveau de Fermi

TE : Thermoélectriques

Introduction générale

Introduction générale

La problématique de l'énergie s'est imposée comme l'un des principaux défis auxquels le monde est confronté ces dernières décennies. L'explosion démographique, combinée aux avancées industrielles a engendré de manière inédite une hausse significative des besoins énergétiques mondiaux, qui sont encore principalement comblés par les énergies fossiles. Cependant, l'exploitation intensive et abusive de ces ressources limitées, dont le taux d'épuisement est en augmentation progressive, a des répercussions négatives immédiates en termes d'émissions de gaz à effet de serre et par conséquent, de réchauffement climatique. Cela souligne la nécessité croissante d'explorer des sources d'énergie innovantes qui répondent aux exigences du développement durable de la planète. Bien que des progrès significatifs aient été réalisés dans le secteur des énergies renouvelables, notamment dans les domaines du solaire, de l'éolien, de l'hydraulique, de la géothermique et de la biomasse, ces sources demeurent insuffisantes pour subvenir adéquatement à la demande exponentielle de l'homme en énergie. Au vu de ces éléments, il apparaît essentiel de prendre conscience d'une réalité préoccupante, à savoir que plus de 60 % de l'énergie produite est dissipée sous forme de chaleur résiduelle provenant souvent des moteurs, des procédés industriels ou des centrales électriques[1]. La gestion déficiente de cette énergie inexploitable affecte négativement les performances et la rentabilité énergétique. La valorisation de cette ressource énergétique constitue par conséquent un axe de développement prioritaire. Dans ce contexte, un intérêt grandissant est porté à la conversion thermoélectrique, l'une des technologies les plus prometteuses pour la production d'énergie verte qui permet de convertir directement la chaleur en électricité grâce à l'utilisation de matériaux thermoélectriques[2,3]. Cette technologie présente de nombreux avantages concurrentiels, notamment grâce à sa fiabilité, à sa conception sans pièces mobiles ainsi qu'à son impact environnemental réduit[4,5]. L'efficacité de la conversion des matériaux thermoélectriques est évaluée selon un critère clé appelé figure de mérite ZT , qui est proportionnel à trois paramètres essentiels, à savoir la conductivité thermique, la conductivité électrique et le coefficient de Seebeck[6]. L'enjeu majeur consiste à élaborer des matériaux présentant un ZT particulièrement élevé. Cette performance ne peut être atteinte que par une optimisation des caractéristiques de transport du matériau, notamment en augmentant autant que possible à la fois le coefficient Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ), tout en réduisant de manière significative la conductivité thermique (k). Outre le facteur de mérite ZT , d'autres critères doivent être pris en compte pour garantir une performance optimale, notamment en termes de stabilité mécanique, thermique, thermodynamique et de propriétés

électroniques adaptées aux conditions d'utilisation. C'est dans cette optique que des recherches aussi bien théoriques qu'expérimentales ont été mises en œuvre pour développer de nouveaux matériaux hautement optimisés. Parmi les matériaux qui sont apparus comme une solution potentielle dans le domaine des dispositifs technologiques modernes, les alliages Heusler ont suscité un vif intérêt en raison de leur grande diversité en matière de propriétés physiques extrêmement prometteuses[7,8]. En effet, depuis leur découverte en 1903 par Fritz Heusler[9], plusieurs chercheurs se sont penchés sur cette famille d'alliages dans le but de mieux les exploiter dans différents secteurs de haute technologie. Les résultats de ces recherches ont mis en évidence leurs attributs distinctifs, qui leur confèrent des perspectives de déploiement dans une vaste gamme de domaines à fort potentiel, notamment les secteurs du photovoltaïque, de la supraconductivité, de la spintronique, de l'optique et des équipements thermoélectriques [10–17].

Au regard de l'ampleur des opportunités d'application évoquées précédemment, il est impératif de recourir à des méthodologies théoriques rigoureuses afin d'étudier avec précision les propriétés des alliages Heusler. Pour ce faire, l'approche méthodologique privilégiée dans ce projet de recherche repose sur des calculs *ab initio* menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui est communément admise comme une méthode pertinente pour l'investigation des caractéristiques physiques des alliages.

Le principal objectif de cette thèse de doctorat demeure dans l'exploration des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, dynamiques, thermodynamiques, optiques et thermoélectriques de nouveaux alliages Heusler par le biais de la méthode FP-LAPW, mise en œuvre au sein du code WIEN2K[18]. L'étude se concentre spécifiquement sur deux familles quaternaires (LiScNiZ ($Z=Si, Ge, Sn$) et CaRbNaZ ($Z=Si, Ge$)) et une famille demi-Heusler LiSrZ ($Z=Sb, Bi$) dans le but de déterminer les structures offrant les propriétés les plus optimales en termes de stabilité et de thermoélectricité.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres dont les trois premiers constituent une revue bibliographique :

- ✓ Le premier chapitre établit les bases de la thermoélectricité, en se concentrant sur les effets majeurs et les coefficients de transport associés, ainsi que sur les équations qui régissent ce phénomène. Il aborde en outre les principaux paramètres et les critères de choix permettant d'identifier les matériaux les plus performants, tout en mettant l'accent sur les principaux secteurs dans lesquels la thermoélectricité trouve son application.

- ✓ Le deuxième chapitre offre un aperçu exhaustif des alliages Heusler, explorant en détail leurs structures cristallines, leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs axes d'application dans le secteur technologique.
- ✓ Le troisième chapitre fournit une vue synthétique des fondements théoriques sur lesquels repose notre étude, incluant la théorie fonctionnelle de la densité et les outils numériques utilisés durant notre investigation.
- ✓ Enfin un quatrième chapitre qui expose l'ensemble des résultats obtenus avec des discussions associées. Il se subdivise en deux parties : la première se concentre spécifiquement sur une analyse complète et approfondie de deux familles d'alliages Heusler quaternaires qui ont fait office de deux publications dans deux revues spécialisées de renommée internationale, alors que la seconde se consacre exclusivement à une évaluation détaillée d'une famille des demi-Heusler valorisée aussi par la publication d'un article. Les études menées ont porté sur une analyse détaillée des caractéristiques structurales, électroniques, élastiques, dynamiques, thermodynamiques et optiques des matériaux, ainsi que sur leurs performances thermoélectriques.

Ce manuscrit s'achève par une conclusion générale sur les divers points abordés précédemment, offrant également des perspectives pour des investigations futures.

Références bibliographiques

- [1] Forman C, Muritala IK, Pardemann R, Meyer B. Estimating the global waste heat potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2016;57:1568–79.
- [2] Sztekler K, Wojciechowski K, Komorowski M, Tarnowska M. The thermoelectric generators use for waste heat utilization from cement plant. *E3S Web of Conferences*, vol. 14, EDP Sciences; 2017, p. 01031.
- [3] Ghoshal U, Guha A. Efficient Switched Thermoelectric Refrigerators for Cold Storage Applications. *Journal of Elec Materi* 2009;38:1148–53. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0725-3>.
- [4] Rowe DM. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press; 2005.
- [5] Baskaran P, Rajasekar M. Recent progress in thermoelectric devices and applications. *Chemical Engineering Journal* 2025;506:159929.
- [6] Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 2008;7:105–14.
- [7] Graf T, Felser C, Parkin SS. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 2011;39:1–50.
- [8] Allan L, Mapasha RE, Mulwa WM, Mwabora JM, Musembi RJ. First-principles calculations to investigate the elastic, electronic, dynamical, and optical properties of cubic ZrCoAs half-Heusler semiconductor for photovoltaic applications. *Results in Materials* 2024;22:100558.
- [9] Heusler Fr, Richarz F. Studien über magnetisierbare Manganlegierungen. *Z Anorg Chem* 1909;61:265–79. <https://doi.org/10.1002/zaac.19090610121>.
- [10] Sahni B, Alam A. Double half-Heusler alloys X_2Ni_2InSb ($X = Zr, Hf$) with promising thermoelectric performance: The role of varying structural phases. *Phys Rev Applied* 2024;22:034034. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.22.034034>.
- [11] Gurunani B, Gupta DC. Exploring the multifaceted properties: structural, electronic, magnetic, mechanical, thermodynamic, transport, and optical characteristics of rhodium-based half-Heusler alloys. *J Mater Sci* 2024;59:12502–25. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09942-5>.
- [12] Kautzsch L, Mende F, Fecher GH, Winterlik J, Felser C. Are AuPd TM (T= Sc, Y and M= Al, Ga, In), Heusler Compounds Superconductors without Inversion Symmetry? *Materials* 2019;12:2580.
- [13] Prakash R, Kalpana G. DFT investigation of half-metallic, thermoelectric and optical properties of $MCrTaM'$ ($M = Fe$ and Ru , $M' = Al, Ga, Si$ and Ge) quaternary-Heusler alloys. *J Mater Sci* 2025;60:3830–49. <https://doi.org/10.1007/s10853-025-10678-z>.
- [14] Sharma JK, Dhamija A, Pal A, Kumar J. Ab-initio study of quaternary Heusler alloys $LiAEFeSb$ ($AE = Be, Mg, Ca, Sr$ or Ba) and prediction of half-metallicity in $LiSrFeSb$ and $LiBaFeSb$. *Computational Materials Science* 2024;232:112679.
- [15] Dewangan BK, Mohan Saini S. Comparative Study of Optoelectronic and Thermoelectric Performance of Quaternary Heusler $LiHfRhZ$ ($Z = Si, Ge$) Alloys for Energy Harvesting Applications. *Physica Status Solidi (b)* 2025:2500232. <https://doi.org/10.1002/pssb.202500232>.
- [16] Azzem AM, Berri S, Maouche D. Structural Stability, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties for Half-Metallic Quaternary Heusler Compounds $NdCoMnZ$ ($Z = Al, In$), $PrCoMnZ$ ($Z = Ga, In$), and $PrCoCrZ$ ($Z = Al, Ga$). *J Supercond Nov Magn* 2024;37:1821–37. <https://doi.org/10.1007/s10948-024-06805-7>.
- [17] Musembi R, Mbilo M, Nyamunga M, Kachila J. Analysis of Na_2CuP ternary semiconductor compound for optoelectronic application by first-principles methods using GGA and mGGA functionals. *Computational Condensed Matter* 2024;40:e00927.

- [18] Tran F. WIEN2k: an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties 2018.

*Chapitre I : Généralités
sur la thermoélectricité*

Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité

I.1. Introduction

La thermoélectricité correspond à la conversion directe d'énergie thermique en énergie électrique et inversement. Elle s'effectue par le biais d'un couplage intrinsèque entre des flux électroniques et des flux thermiques au sein de substances solides qui contiennent des électrons mobiles. Le processus de conversion s'appuie sur l'utilisation de matériaux thermoélectriques fréquemment intégrés dans des systèmes tels que les refroidisseurs, les générateurs, les pompes à chaleur ou encore les capteurs de température. Ce secteur de pointe est en pleine expansion, visant en priorité à optimiser les performances de ces matériaux innovants mais aussi à diversifier leurs applications tout en considérant de manière pertinente les contraintes environnementales, économiques et énergétiques.

Ce chapitre abordera les concepts fondamentaux du domaine de la thermoélectricité qui s'articuleront autour des phénomènes thermoélectriques et des relations qui les décrivent, du principe de fonctionnement des modules thermoélectriques, des critères déterminants les performances, de l'efficacité des matériaux thermoélectriques et de leurs applications majeures dans la génération d'électricité et le refroidissement.

I.2. Effets thermoélectriques

La capacité à convertir la chaleur en électricité et vice versa, est rendue possible en exploitant trois effets thermoélectriques identifiés au début du XIX^e siècle : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ces effets interviennent dans divers matériaux conducteurs ou semi-conducteurs qui sont soumis soit à une tension électrique soit à un gradient de température, voire les deux.

I.2.1. Effet Seebeck

Découvert par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821[1]. Ce phénomène se manifeste par l'apparition d'une différence de potentiel ($\Delta V = V_2 - V_1$) lorsque deux conducteurs ou semi-conducteurs sont connectés pour former des jonctions tout en étant maintenus à des températures différentes, générant ainsi un gradient de température ($\Delta T = T_2 - T_1 > 0$). Ce dernier est à l'origine de la migration des porteurs de charge, dont les trous du matériau de type p se diffusent vers le matériau de type n, tandis que les électrons du matériau de type n se déplacent en sens inverse. Ceci conduit à la création d'une force électromotrice.

La relation entre la tension générée et le gradient de température est désignée par le coefficient Seebeck également appelé pouvoir thermoélectrique absolu S . Il se définit par la formule suivante:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad \text{I.1}$$

Il est important de noter que le coefficient de Seebeck d'un matériau dépend de la nature des charges conductrices qui y sont présentes. Si S est inférieur à 0, alors la conduction est majoritairement assurée par des électrons (matériau de type n). En revanche, lorsque ce paramètre est positif, la conduction est principalement assurée par des trous (matériau de type p) (figure I.1).

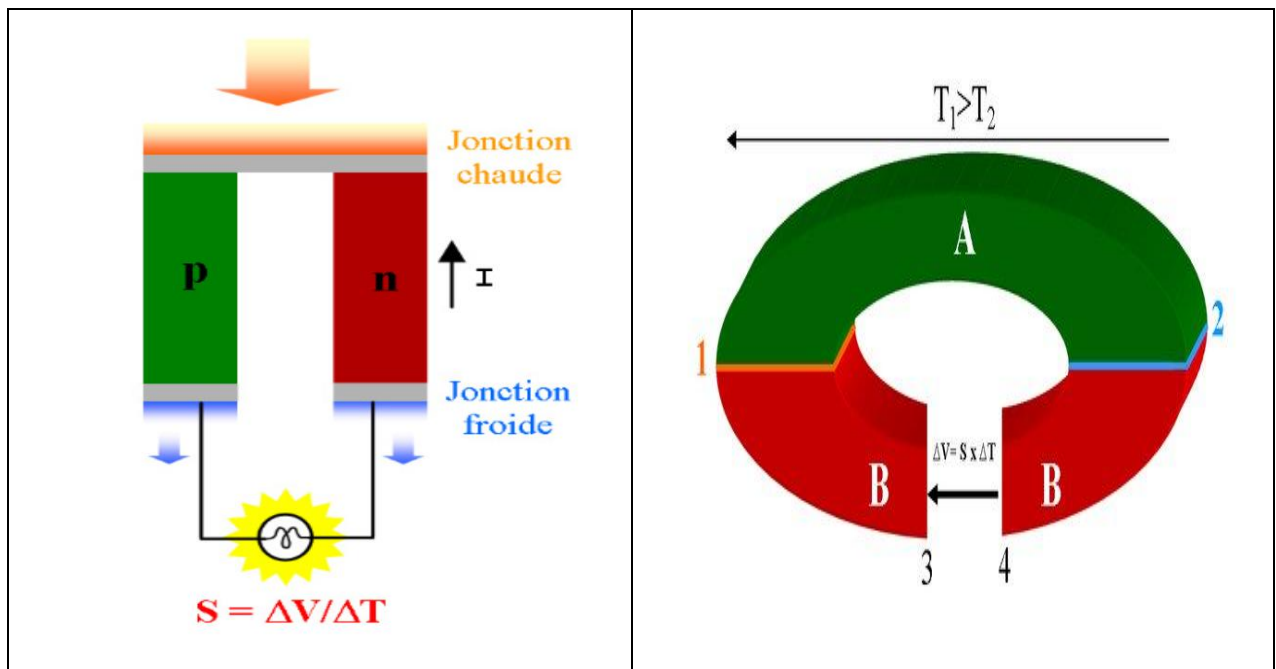


Figure I.1 :Schéma explicatif de l'effet Seebeck [2].

I.2.2. Effet Peltier

C'est en 1834 que Jean-Charles Athanase Peltier a découvert l'inverse de l'effet de Seebeck[3]. Il a constaté qu'un courant électrique traversant une jonction reliant deux matériaux de nature différente induisait une augmentation ou une baisse de température. En effet, la chaleur est absorbée à une jonction et dégagée à l'autre en fonction du sens du courant (figure I.2). Le coefficient de Peltier, noté π , correspond au rapport entre la quantité de chaleur échangée et le courant électrique, comme l'indique l'équation (I.2).

$$\Pi = \frac{Q}{I}$$

I.2

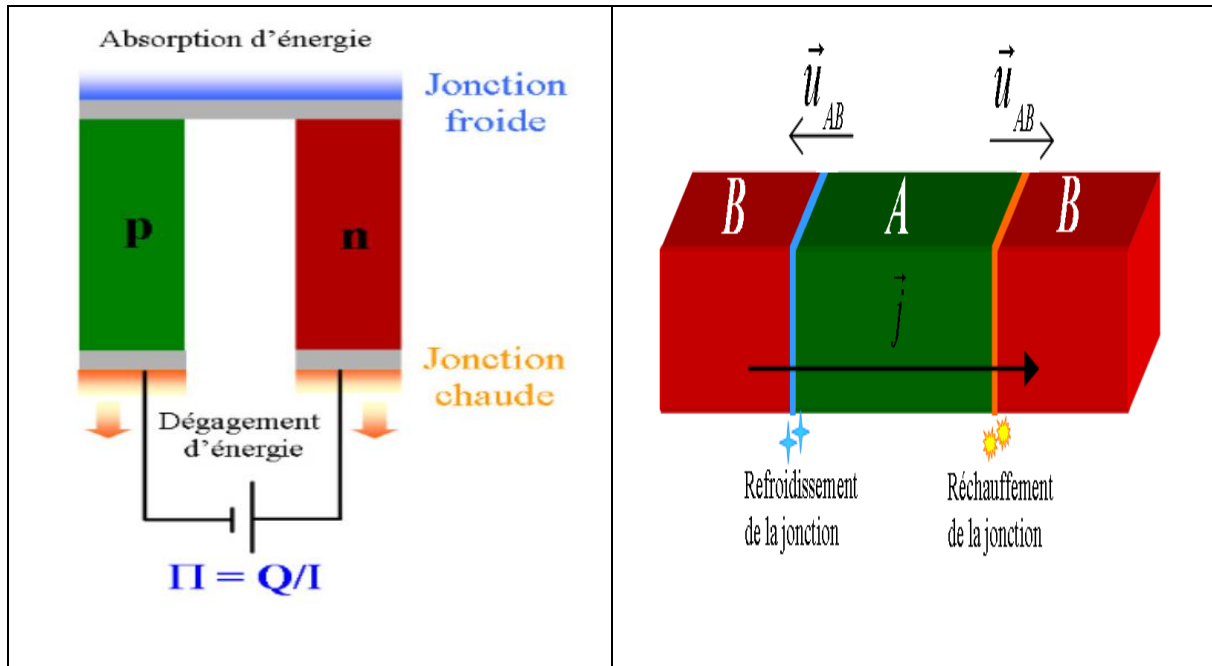


Figure I.2 :Schéma explicatif de l'effet Peltier[2].

I.2.3. Effet Thomson

William Thomson, plus connu sous le nom de Lord Kelvin, a introduit le troisième phénomène thermoélectrique, appelé effet Thomson dans les années 1850[4]. Ce phénomène résulte d'un transfert thermique induit par la présence simultanée d'un gradient de température et d'un courant électrique. Contrairement aux phénomènes précédemment mentionnés, qui se produisent aux interfaces entre deux conducteurs, celui-ci apparaît dans un seul matériau traversé par une densité de courant électrique J et soumis à un gradient thermique $dT(x)/dx$ [4] (figure I.3). Des échanges de chaleur se produisent le long du matériau en interaction avec le milieu environnant (absorption ou libération, selon le sens du courant). La quantité de chaleur échangée est caractérisée par la relation suivante :

$$Q = \tau \cdot J \cdot \frac{dT(x)}{dx} \tag{I.3}$$

Avec x qui est la coordonnée spatiale et τ , le coefficient de Thomson exprimé en V/K.

Les relations mentionnées dans l'équation (I.4), également connues sous le nom de relations de Kelvin, ont été établies par Thomson en 1854. Ces relations s'appuient sur les trois effets

thermoélectriques préalablement identifiés, démontrant une corrélation entre les coefficients thermoélectriques S, P et T.

$$\Pi = S.T \quad ; \quad \tau = T \cdot \frac{dS}{dT} \quad \text{I. 4}$$

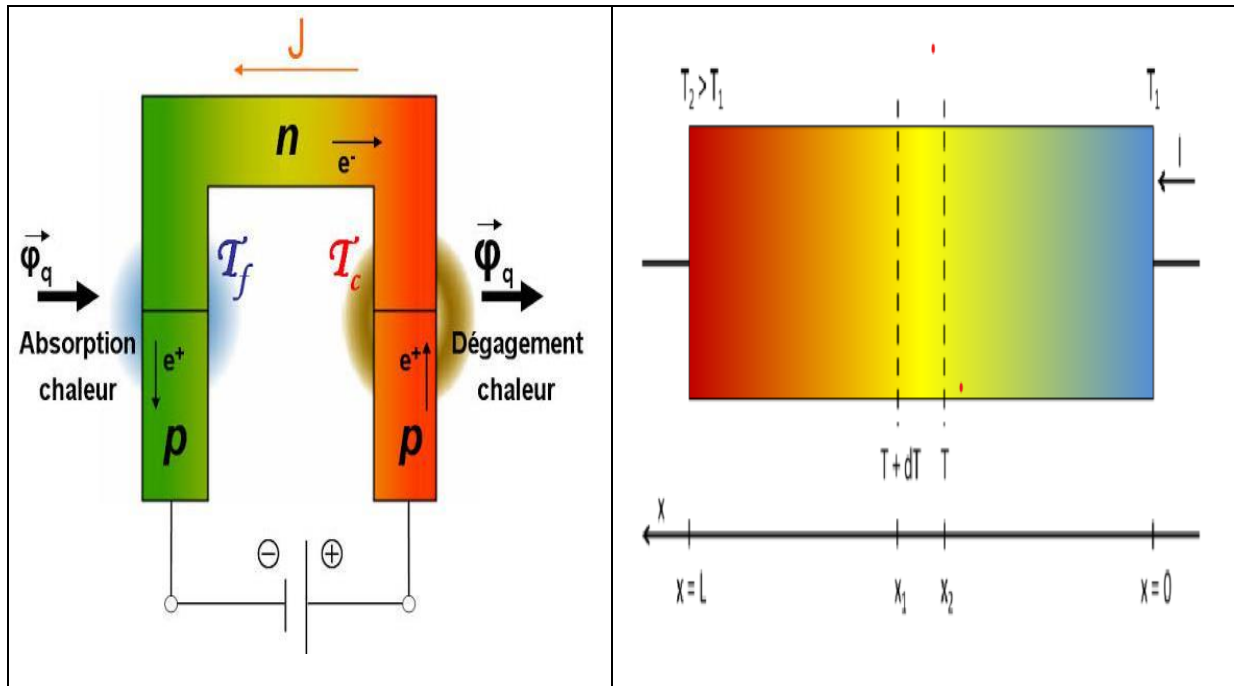


Figure I.3 :Schéma explicatif de l'effet Thomson[5,6].

I.3. Modules thermoélectriques

Un module thermoélectrique est un dispositif qui produit du courant électrique à partir d'un gradient de température établi entre ses deux faces, généralement appelées côté froid et côté chaud. Le principe de cette conversion est basé sur l'exploitation des phénomènes thermoélectriques mentionnés précédemment. Ce dispositif est conçu selon une architecture composée d'éléments semi-conducteurs de types n et p, connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Ces éléments sont ensuite intégrés entre deux plaques de céramique qui garantissent une isolation électrique et une conductivité thermique optimales (figure 1.4).

La majorité des modules sont tridimensionnels (3D), ce qui leur confère une meilleure capacité à maintenir ou à exploiter le gradient de température par rapport aux structures bidimensionnelles (2D)[7].

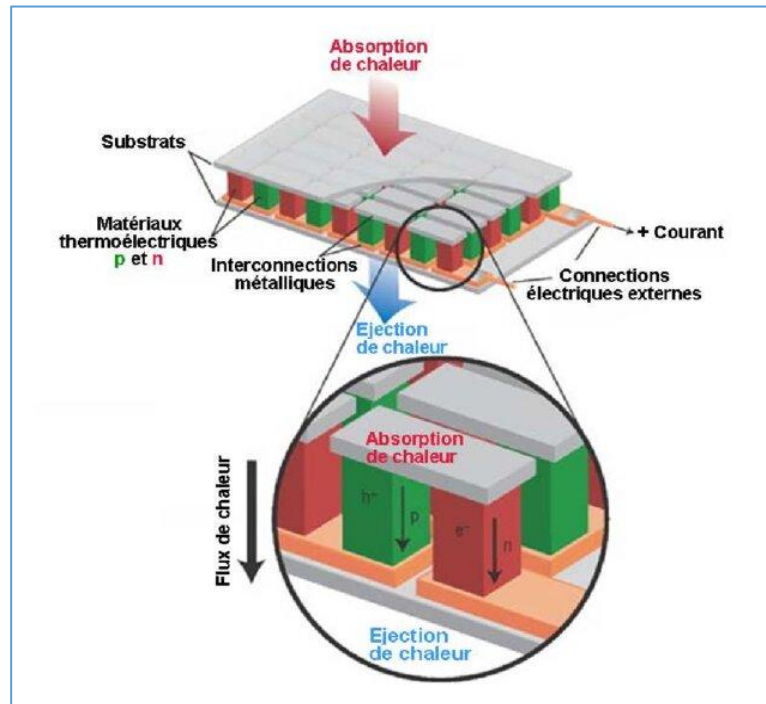


Figure I.4 : Structure du principe d'un module thermoélectrique[8]

I.4. Analyse des performances thermoélectriques

Afin d'assurer une description rigoureuse des divers phénomènes thermoélectriques, il est primordial de posséder une connaissance approfondie sur les principaux paramètres physiques qui les régissent, ainsi que de leurs interdépendances, notamment: la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique(k) et le coefficient de Seebeck (S).Ces grandeurs sont corrélées par un facteur adimensionnel nommé facteur de mérite ZT qui est un indicateur clé permettant d'évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique. Chacun de ces paramètres sera examiné en détail ci-dessous.

I.4.1. Facteur de mérite ZT

La performance thermoélectrique d'un matériau est généralement exprimée à travers son facteur de mérite, un indicateur adimensionnel qui a été introduit par Altenkirch en 1911[9].

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{k} T \tag{I.5}$$

Avec σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$), S le coefficient Seebeck (V/K), k la conductivité thermique (W/m.K) et T la température absolue (K). σS^2 correspond au facteur de puissance, c'est un paramètre dépendant uniquement des propriétés électriques du matériau.

Par conséquent, pour optimiser le facteur de mérite (ZT), trois paramètres fondamentaux doivent être pris en compte : un coefficient de Seebeck élevé générant une tension significative, une conductivité électrique accrue minimisant les pertes dues à l'effet Joule ainsi qu'à une faible conductivité thermique maintenant un gradient de température considérable au niveau de la jonction[10,11]. Cependant, il est important de souligner que la nature interdépendante de ces propriétés engendre un défi d'optimisation des matériaux thermoélectriques.

I.4.2. Coefficient Seebeck S

Le pouvoir thermoélectrique, plus connu sous le nom de coefficient Seebeck correspond à la tension électrique générée par unité de gradient thermique. Dans le cas des semi-conducteurs dégénérés, le coefficient Seebeck s'exprime en $\mu\text{V/K}$ et est estimé à l'aide du modèle de Boltzmann.

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{I. 6}$$

Où k_B la constante de Boltzmann, est la charge de l'électron, m^* est la masse effective, h la constante de Planck et n représente la concentration des porteurs. Ce rapport met en évidence une corrélation inversement proportionnelle entre le coefficient de Seebeck et la concentration des porteurs de charge pour une température constante.

$$S \propto \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}} \quad \text{I. 7}$$

Cela signifie donc qu'un coefficient de Seebeck optimal pourra être atteint par une augmentation de la masse effective conjuguée à une réduction de la concentration de porteurs de charge.

I.4.3. Conductivité électrique σ

La conductivité électrique σ (en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) mesure la capacité d'un matériau à transporter des charges électriques, soit l'inverse de la résistivité électrique notée ρ . Elle correspond au rapport entre la densité de courant et l'intensité du champ électrique comme l'indique l'équation suivante[12] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \sigma e \mu \quad \text{I. 8}$$

Avec μ désignant la mobilité des porteurs de charge et e la charge élémentaire égale à

$$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

La mobilité $\mu \text{ m}^2 / \text{V.s}$ dépend du temps de diffusion moyen τ entre les collisions des porteurs, de la charge élémentaire et de la masse effective. Elle est exprimée comme suit :

$$\mu = \frac{\tau e}{m^*} \quad \text{I. 9}$$

Il a été constaté que les matériaux constitués d'éléments à électro négativité proches présentent un temps de relaxation plus long et par conséquent une conductivité électrique plus élevée[13].

I.4.4. Conductivité thermique k

La conductivité thermique notée « k », désigne la quantité de chaleur qui peut être transmise par unité de gradient de température à travers un matériau donné. Elle résulte de deux contributions majeures à savoir la conductivité thermique électronique (k_E) qui est associée au déplacement des charges (électrons et trous) ainsi que la conductivité thermique du réseau (k_L) issue des vibrations atomiques du réseau cristallin dites phonons. La conductivité thermique s'exprime ainsi[12]:

$$k = k_E + k_L \quad \text{I. 10}$$

Le coefficient électronique (k_E) est défini par la loi de Wiedemann-Franz[14] :

$$k_E = L \sigma T \quad \text{I. 11}$$

Où L représente le nombre de Lorenz. Pour un métal idéal ce paramètre est égal à :

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \times 10^{-8} (\text{V/K})^2 \quad \text{I. 12}$$

La conductivité thermique du réseau est définie par l'expression[15] :

$$k_L = \frac{1}{3} C_v v_{ph} l_{ph} \quad \text{I. 13}$$

C_V étant la Chaleur spécifique (à volume constant), v_{ph} la vitesse moyenne des phonons et l_{ph} le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante dépend principalement de plusieurs facteurs, notamment de la température et des caractéristiques intrinsèques des matériaux telles que la vitesse moyenne des phonons, la température de Debye et la taille moyenne des cristaux[16].

I.5. Efficacité des matériaux thermoélectriques

L'expression du ZT est notamment influencée par le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique, paramètres dépendants tous de la concentration de porteurs de charge (n), ainsi la figure I.5 décrit cette corrélation pour différents types de matériaux. Il est à noter que les métaux se distinguent par une importante conductivité électrique, une conductivité thermique très élevée et un coefficient Seebeck faible. De leurs côtés, les isolants présentent un comportement inverse avec des coefficients Seebeck élevés, des faibles conductivités tant électriques que thermiques. De très bons résultats en termes de performance thermoélectrique ont été obtenus par des semi-conducteurs fortement dopés, dont la densité de porteurs se situe entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3} [17]. Cette région située à proximité de la limite de dégénérescence présente l'avantage de concilier une bonne conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevé, contrairement aux métaux et aux isolants. Dans ce contexte, il s'avère crucial d'assurer un contrôle rigoureux de la densité de porteurs afin d'atteindre la performance maximale d'un matériau thermoélectrique. En effet, celle-ci n'est atteinte qu'à une concentration bien définie garantissant un équilibre optimal entre les transports électrique et thermique, condition essentielle pour optimiser la valeur de ZT [18].

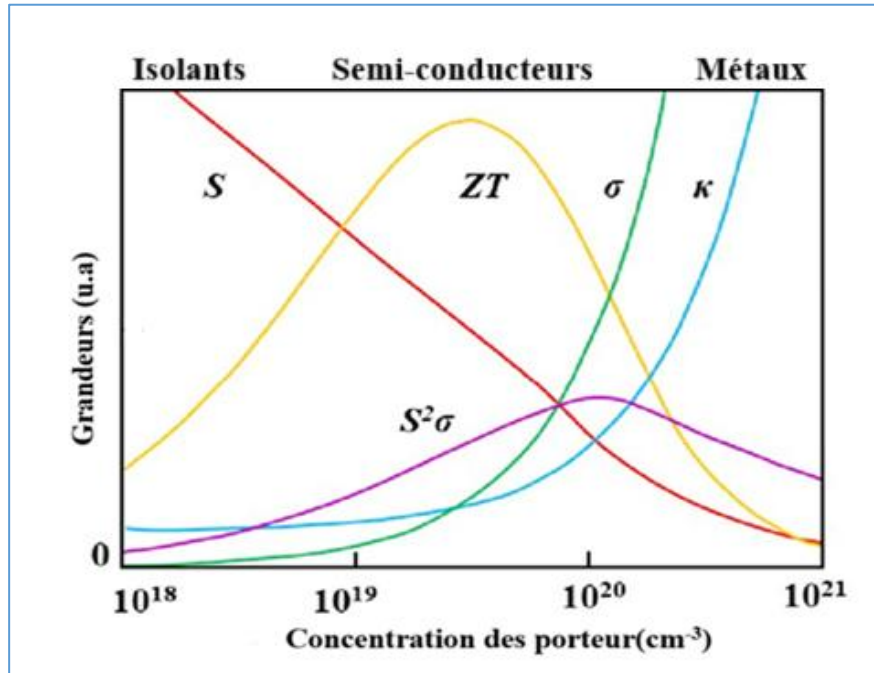


Figure I.5 : Dépendance de propriétés thermoélectriques en fonction de la densité de porteurs[19].

Le rendement d'un dispositif thermoélectrique est en fonction de la valeur ZT du matériau de même que la différence de température ΔT , selon l'équation suivante :

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + \overline{ZT}} - 1}{\sqrt{1 + \overline{ZT}} + \frac{T_C}{T_H}} \quad \text{I.14}$$

Avec respectivement T_C et T_H la température du côté froid et du côté chaud. Le ZT moyen entre les deux côtés correspond au \overline{ZT} . Le rapport $(T_H - T_C) / T_H$ représente le rendement Carnot d'un moteur thermique idéal.

I.6. Les applications en thermoélectricité

Dans le cadre de l'exploitation des phénomènes thermoélectriques, les applications sont réparties en deux catégories principales. La première concerne les technologies de génération d'électricité par effet Seebeck, tandis que la deuxième porte sur les systèmes exploitant l'effet Peltier pour le refroidissement.

I.6.1. Applications en mode de refroidissement

Les systèmes thermoélectriques, en particulier ceux fonctionnant selon l'effet Peltier, offrent une alternative prometteuse par rapport aux systèmes de réfrigération conventionnels. En effet, ces systèmes ne requièrent pas l'utilisation de fluides réfrigérants ni de pièces mécaniques mobiles ce qui leur confère des avantages notables en termes de fiabilité, de compacité et de silence[20–22]. Cette technologie est mise en œuvre dans divers secteurs d'activité.

Dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique, cette technologie joue un rôle crucial dans la régulation de la température des composants critiques tels que les transistors de puissance, les microprocesseurs, les LED, les détecteurs infrarouges et les diodes laser. Selon des études récentes, l'intégration de TEC dans les systèmes de gestion thermique des dispositifs électroniques s'est avérée efficace. Cela concerne notamment les ordinateurs à processeur double et les puces électroniques soumises à diverses charges thermiques[23,24].

Dans l'industrie automobile, Gentherm a été pionnière en intégrant dès 1999, des modules Peltier dans ses sièges automobiles, leur assurant ainsi des fonctionnalités de chauffage et de refroidissement. Par ailleurs, elle a développé des ventilateurs thermoélectriques permettant de localiser le refroidissement au niveau des passagers. Ce système a l'avantage de réduire la nécessité de refroidir l'ensemble de l'habitacle et par conséquent de diminuer la charge énergétique du moteur[25].

L'intégration de microdispositifs fondés sur l'effet Peltier dans les fibres textiles suscite un intérêt majeur de la part de la communauté scientifique. Cette approche se concentre sur le développement d'une technologie vestimentaire innovante, communément appelée « vêtements intelligents »[26]. Ces derniers ont pour objectif de réguler la température corporelle de l'utilisateur en réponse à ses besoins thermiques spécifiques. Ils peuvent accomplir cette fonction par le biais d'un système de chauffage ou de refroidissement cutané. En outre, ce tissu novateur s'avère particulièrement adapté aux environnements extrêmes, tels que les zones désertiques ou polaires où il peut être utilisé dans le domaine militaire pour équiper les soldats avec des systèmes portables de climatisation à la fois légers et performants[27]. Outre les militaires, les travailleurs confrontés à des températures élevées pourraient eux aussi bénéficier de ces vêtements.

Leur utilisation s'est étendue au secteur médical, où ils sont employés pour réguler la température d'équipements sensibles comme les plateaux de microscopie de même que pour assurer la stabilité thermique des enceintes dédiées au transport d'organes ou de plasma. En

outre, ils trouvent également des applications dans la cryothérapie utilisée pour réduire l'inflammation ainsi que dans la prévention de l'hypoxie cérébrale par hypothermie crânienne[28].

Ces dispositifs sont dotés d'une remarquable aptitude à s'intégrer dans des configurations diversifiées, allée à leur fiabilité éprouvée et à leur impact environnemental modéré. Cette combinaison fait de cette technologie un choix de plus en plus répandu malgré un rendement qui demeure perfectible (figure I.6).

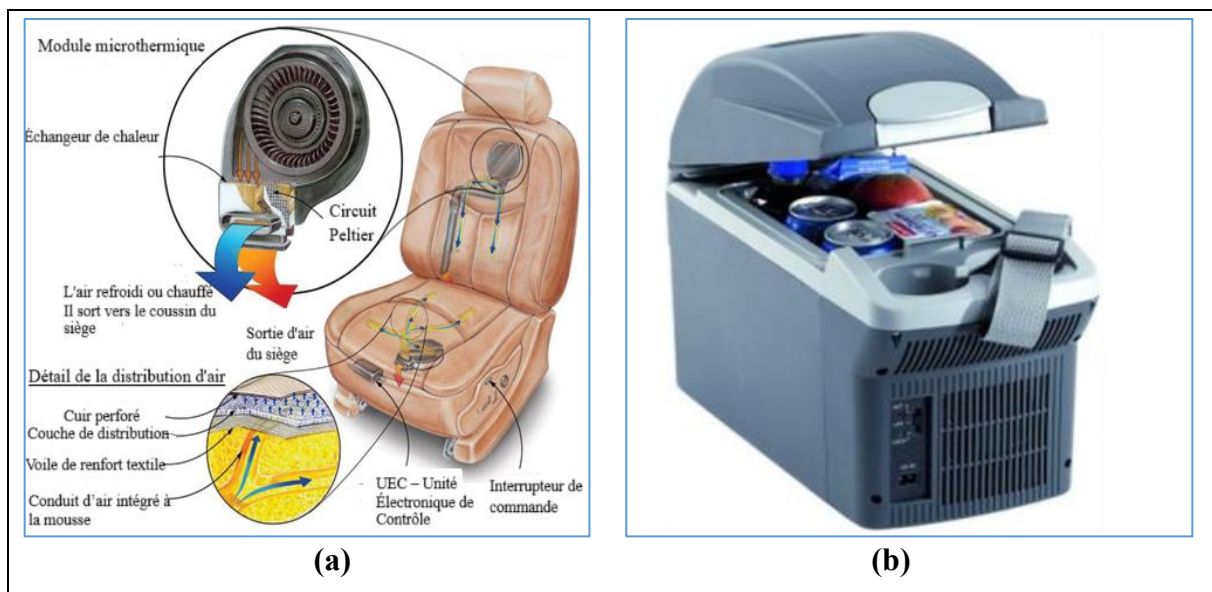


Figure I.6 :Systèmes de refroidissement à base de modules thermoélectriques : a) siège automobile, b) réfrigérateur portable[5,29]

I.6.2. Applications en mode génération de courant

Dans le domaine spatial, l'utilisation de générateurs thermoélectriques à radio isotope (RTG) a été introduite par la NASA au cours des années 1960 afin d'assurer l'alimentation électrique de ses missions spatiales[30] bien que la première application de ces générateurs fût en 1954[31]. Depuis leur mise en place, ces RTG ont été déployés avec succès dans différents programmes majeurs, à l'instar de Curiosity, New Horizons, Cassini, Ulysses et Galileo[32,33]. Ils ont été également exploités en milieu terrestre en zones isolées ou à accès restreint dans des applications comme les systèmes d'éclairage (phares), les systèmes de signalisation (balises de navigation)[34] ou les stations météorologiques[35]. Ces dispositifs fonctionnent en exploitant la chaleur générée par la désintégration d'éléments radioactifs tels que le plutonium 238, le strontium 90 ou le polonium 210 à des températures pouvant atteindre

1 000 °C[36]. Les matériaux thermoélectriques utilisés sont adaptés à la gamme de température de fonctionnement requise, s'étendant des alliages à base de tellure (500–800 K) jusqu'aux alliages de silicium-germanium (SiGe) pour des températures supérieures à 800. Par ailleurs, en tenant compte des enjeux liés au coût et à la faible disponibilité du (^{238}Pu) qui est généralement utilisé comme source de chaleur dans les programmes cités, il a été décidé par le programme spatial européen d'opter pour l'américium 241[37,38]. De plus les RTG offrent une stabilité et une fiabilité remarquables éliminant ainsi le besoin de maintenance sur le long terme (figure I.7).

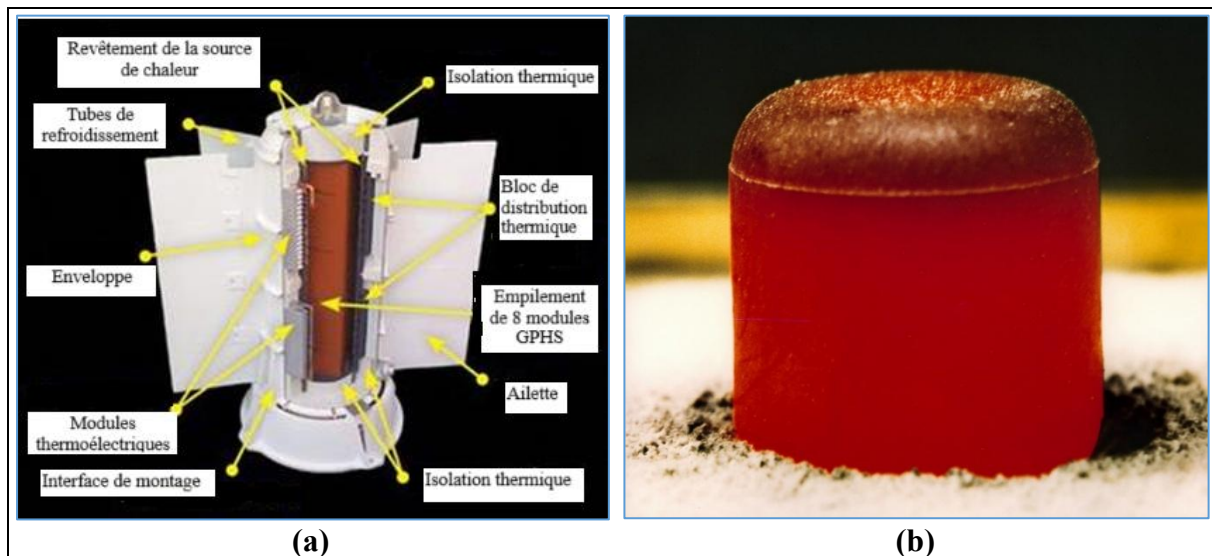


Figure I.7 : a) Principaux composants d'un générateur thermoélectrique à radio-isotopes b) une pastille de ^{238}Pu utilisée dans certains RTG[39]

Le secteur automobile en particulier est confronté à une perte d'énergie significative pouvant atteindre 70 % de l'énergie consommée provenant de la combustion du carburant qui se dissipe sous forme de chaleur[40,41]. Cette perte d'énergie pourrait être valorisée grâce à des générateurs thermoélectriques intégrés à la ligne d'échappement (AETEG), qui permettraient de la convertir en électricité afin d'alimenter les dispositifs électroniques des voitures ou de recharger les batteries en remplacement de l'alternateur[42]. Ces systèmes sont composés de modules thermoélectriques connectés à des échangeurs de chaleur dont le rôle est de transférer la chaleur des gaz de combustion vers le côté chaud des modules. Un dissipateur thermique est également installé sur le côté froid des modules pour évacuer la chaleur. Cette technologie a fait ses preuves dans plusieurs projets industriels[43] notamment chez BMW, en permettant principalement d'économiser du carburant et de diminuer les rejets de gaz à effet de serre (figure I.8).

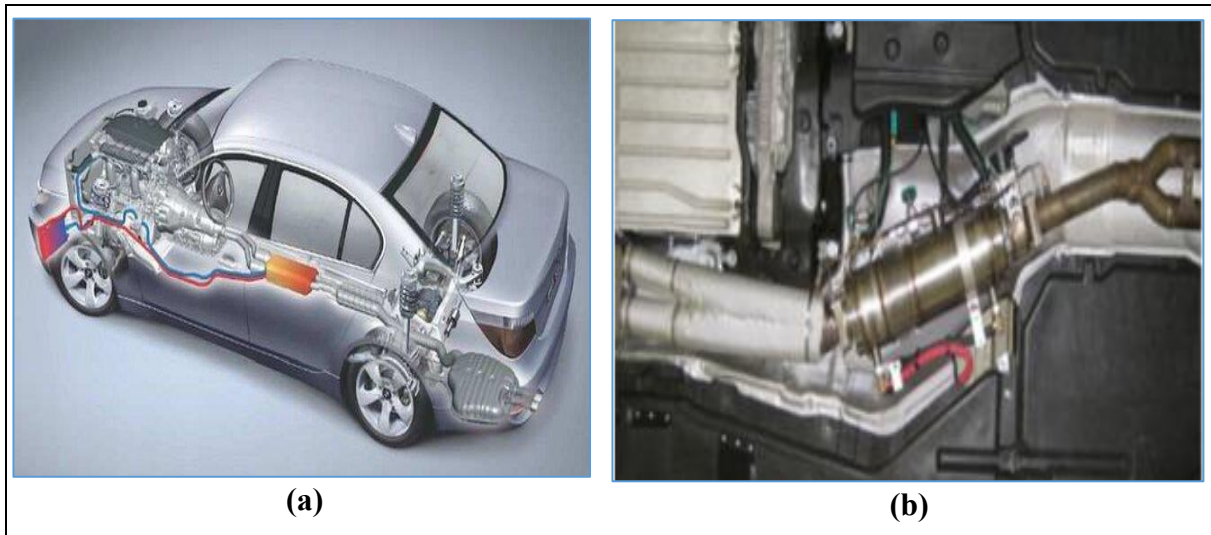


Figure I.8 : a) Générateur thermoélectrique installé sur le pot d'échappement d'un véhicule, b) TEG dans la ligne d'échappement du modèle BMW X6 [2,44].

Le secteur médical s'est également orienté depuis 1966, vers l'intégration de dispositifs thermoélectriques constitués de petites cellules au plutonium[32]. Ces dispositifs, destinés aux stimulateurs cardiaques offrent une solution innovante en assurant une durée de vie des piles prolongée. À l'heure actuelle, leur champ d'application dans le domaine médical est extrêmement diversifié (figure I.9). Ils sont utilisés pour alimenter des implants médicaux tels que les stimulateurs cardiaques ainsi que les prothèses auditives[45]. De plus, Ils sont utilisés pour le traitement de l'épilepsie par suppression ciblée de certaines ondes cérébrales, une avancée dans le domaine de la neurochirurgie[46].

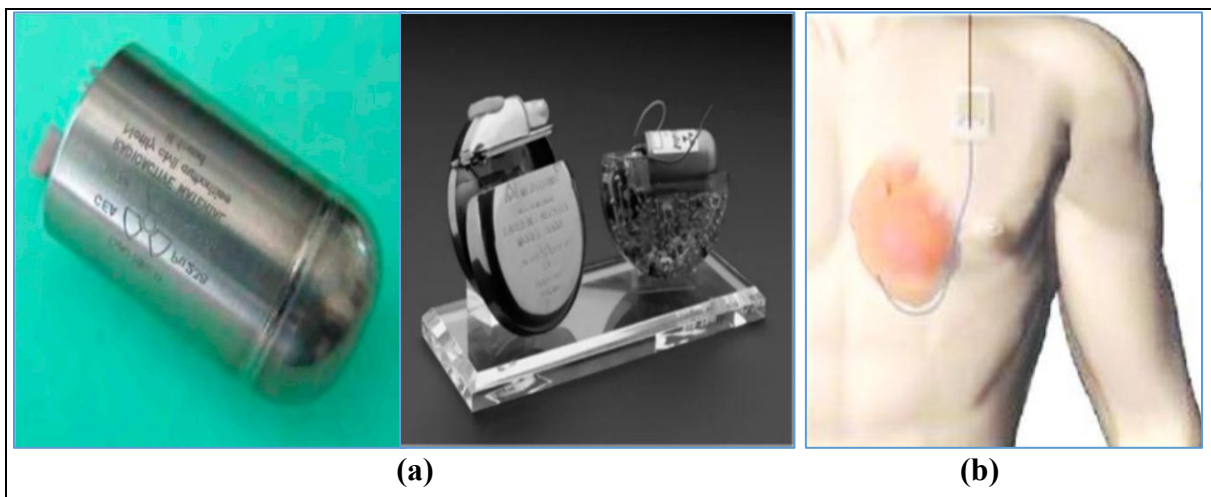


Figure I.9 : Illustration de : a) pile RTG b) Stimulateur cardiaque [47,48]

Outre les secteurs de l'industrie et de la santé où ses applications sont déjà bien établies, la thermoélectricité s'impose également comme un acteur clé au sein des dispositifs de faible puissance. Les montres thermiques développées par Seiko et Citizen illustrent parfaitement cette innovation[49,50]. Elles permettent en effet de produire de l'électricité à partir du gradient thermique existant entre la peau et l'air ambiant en intégrant dix modules thermoélectriques basés sur le tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Ceux-ci génèrent une puissance d'environ $22 \mu\text{W}$, garantissant ainsi leur fonctionnement[51]. Le concept du bracelet Dyson TE repose sur le même principe, il utilise la chaleur corporelle pour recharger une batterie intégrée qui sert ensuite à recharger les appareils électroniques (figure I.10).

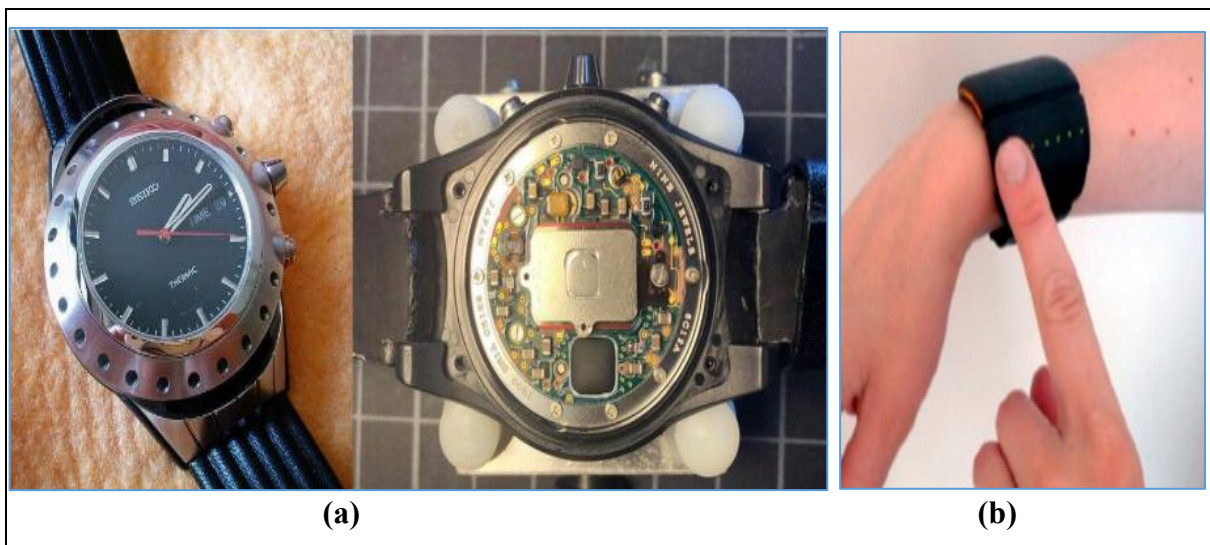


Figure I.10 :a) Montre Thermique Seiko[52], b) bracelet Dyson[53]

I.7.Conclusion

Ce chapitre a permis de clarifier les principes essentiels de la conversion thermoélectrique couvrant les effets physiques sous-jacents ainsi que les critères essentiels à l'évaluation des performances. Il serait judicieux de développer de nouveaux matériaux, de nouvelles méthodes de perfectionnement notamment du facteur de mérite ZT . C'est ainsi que nous envisageons de présenter l'intérêt des alliages Heusler dans le développement de cette technologie dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Seebeck TJ. Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz. vol. 70. Engelmann; 1895.
- [2] Kenfaui D. Étude des propriétés mécaniques et thermoélectriques des matériaux $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ texturés pour la conversion d'énergie. PhD Thesis. Université de Caen, 2010.
- [3] Peltier JCA. Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques. 1834.
- [4] Narducci D. W. Thomson, On a Mechanical Theory of Thermo-Electric Currents. In: Anatyshuk L, Burkov A, Goldsmid J, Grin Y, Koumoto K, Narducci D, et al., editors. 200 Years of Thermoelectricity, vol. 328, Cham: Springer International Publishing; 2024, p. 57–65. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22108-8_7.
- [5] Bourgès C. Synthèses, analyses structurales et propriétés thermoélectriques de matériaux sulfures. PhD Thesis. Normandie Université, 2017.
- [6] Kallel A. Hot pressing of thermoelectric materials for high temperature energy harvesting. PhD Thesis. Université de Grenoble, 2013.
- [7] Borel L, Favrat D. Thermodynamique et énergétique. vol. 1. EPFL Press; 2005.
- [8] Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 2008;7:105–14.
- [9] Altenkirch E. Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung. *Physikalische Zeitschrift* 1911;12:920–4.
- [10] Ohta H, Sugiura K, Koumoto K. Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3^- . *Inorg Chem* 2008;47:8429–36. <https://doi.org/10.1021/ic800644x>.
- [11] Zide JMO, Vashaee D, Bian ZX, Zeng G, Bowers JE, Shakouri A, et al. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.19}\text{As}$ superlattices. *Phys Rev B* 2006;74:205335. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205335>.
- [12] Tritt TM. Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications 2002. <https://doi.org/10.1016/b0-08-043152-6/01822-2>.
- [13] Kanatzidis MG, Mahanti SD, Hogan TP. Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride. Springer Science & Business Media; 2003.
- [14] Franz R, Wiedemann G. Ueber die wärme-leitungsfähigkeit der metalle. *Annalen Der Physik* 1853;165:497–531.
- [15] Balaguru, R. J. B., Jeyaprakash, B. G. Lattice Vibrations, Phonons, Specific Heat Capacity, Thermal Conductivity. NPTEL – Electrical & Electronics Engineering – Semiconductor Nanodevices 2000. <https://www.sastra.edu/nptel/index.php/9-uncategorised/110-physics-and-applications-of-semiconductor-nanostructures-semiconductor-nanodevices>.
- [16] Hatzikraniotis E, Polymeris GS, Kyratsi T. Thermal conductivity in thermoelectric materials. *Novel Applications of Piezoelectric and Thermoelectric Materials*, IntechOpen; 2022.
- [17] Yvenou E. Développement de modules thermoélectriques imprimés et flexibles pour des applications à température ambiante. PhD Thesis. Université Grenoble Alpes, 2017.
- [18] Zhu D. Organic thermoelectrics: from materials to devices. John Wiley & Sons; 2022.

- [19] Xin B. Synthesis of Nanoporous Ca₃Co₄O₉ Thin Films For Flexible Thermoelectrics. Linkopings Universitet (Sweden); 2020.
- [20] DiSalvo FJ. Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science* 1999;285:703–6. <https://doi.org/10.1126/science.285.5428.703>.
- [21] Mahan GD, Sofo JO. The best thermoelectric. *Proc Natl Acad Sci USA* 1996;93:7436–9. <https://doi.org/10.1073/pnas.93.15.7436>.
- [22] Heremans JP, Jovovic V, Toberer ES, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science* 2008;321:554–7. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>.
- [23] Wiriyasart S, Hommalee C, Naphon P. Thermal cooling enhancement of dual processors computer with thermoelectric air cooler module. *Case Studies in Thermal Engineering* 2019;14:100445.
- [24] Al-Shehri S, Saber HH. Experimental investigation of using thermoelectric cooling for computer chips. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences* 2020;32:321–9.
- [25] Rowe DM. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC press; 2005.
- [26] Chatterjee K, Ghosh TK. Thermoelectric materials for textile applications. *Molecules* 2021;26:3154.
- [27] Chatterjee S. Thermoelectrically heated/cooled wheeled stretcher n.d.
- [28] Cox NH, Dyson P. Wound healing on the lower leg after radiotherapy or cryotherapy of Bowen's disease and other malignant skin lesions. *British Journal of Dermatology* 1995;133:60–5.
- [29] Lofy J, Bell LE. Thermoelectrics for environmental control in automobiles. *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT'02., IEEE; 2002, p. 471–6.*
- [30] Snyder N. *Space power systems*. Elsevier; 2012.
- [31] Jordan KC, Birden JH. *Thermal Batteries Using Polonium-210.(Information Report)*. Mound Lab.; 1954.
- [32] Zoui MA, Bentouba S, Stocholm JG, Bourouis M. A review on thermoelectric generators: Progress and applications. *Energies* 2020;13:3606.
- [33] Bennett G. *Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier*. 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2006. <https://doi.org/10.2514/6.2006-4191>.
- [34] Levner E, Linkov I, Proth J-M, editors. *Strategic Management of Marine Ecosystems*. vol. 50. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3198-X>.
- [35] *Environmental Action Memorandum, Installation, Maintenance and Removal of Automatic Weather Stations in Antarctica*. Office of Polar Programs Environment Section; 1993.
- [36] Combe E. Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation In₂-xGexO₃. Université de Liege (Belgium); 2011.
- [37] Ambrosi RM, Williams H, Watkinson EJ, Barco A, Mesalam R, Crawford T, et al. European Radioisotope Thermoelectric Generators (RTGs) and Radioisotope Heater Units (RHUs) for Space Science and Exploration. *Space Sci Rev* 2019;215:55. <https://doi.org/10.1007/s11214-019-0623-9>.

- [38] Williams HR, Ambrosi RM, Bannister NP, Samara-Ratna P, Sykes J. A conceptual spacecraft radioisotope thermoelectric and heating unit (RTHU): Radioisotope thermoelectric and heating unit (RTHU). *Int J Energy Res* 2012;36:1192–200. <https://doi.org/10.1002/er.1864>.
- [39] Jiang M. An overview of radioisotope thermoelectric generators. *Introduction to Nuclear Energy PH241-Stanford University-Winter 2013*.
- [40] Yang J, Stabler FR. Automotive applications of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials* 2009;38:1245.
- [41] Espinosa N, Lazard M, Aixala L, Scherrer H. Modeling a Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery. *Journal of Elec Materi* 2010;39:1446–55. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1305-2>.
- [42] Ebrahimi K, Jones GF, Fleischer AS. A review of data center cooling technology, operating conditions and the corresponding low-grade waste heat recovery opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014;31:622–38.
- [43] Luo D, Yan Y, Li Y, Yang X, Chen H. Exhaust channel optimization of the automobile thermoelectric generator to produce the highest net power. *Energy* 2023;281:128319.
- [44] Crane D, LaGrandeur J, Jovovic V, Ranalli M, Adldinger M, Poliquin E, et al. TEG On-Vehicle Performance and Model Validation and What It Means for Further TEG Development. *Journal of Elec Materi* 2013;42:1582–91. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2327-8>.
- [45] Kapıdere M, Ahıska R, Güler İ. A New Microcontroller-Based Human Brain Hypothermia System. *J Med Syst* 2005;29:501–12. <https://doi.org/10.1007/s10916-005-6107-2>.
- [46] Fujii M, Fujioka H, Oku T, Tanaka N, Imoto H, Maruta Y, et al. Application of focal cerebral cooling for the treatment of intractable epilepsy. *Neurologia Medico-Chirurgica* 2010;50:839–44.
- [47] Prutchi D. Nuclear Pacemakers, Pu-238 RTGs, and Betavoltaic Cells 2012. <https://www.prutchi.com/2012/01/04/nuclear-pacemakers-pu-238-rtgs-and-betavoltaic-cells/>.
- [48] Kumar PM, Jagadeesh Babu V, Subramanian A, Bandla A, Thakor N, Ramakrishna S, et al. The design of a thermoelectric generator and its medical applications. *Designs* 2019;3:22.
- [49] Yuan Z. Etude et réalisation de microgénérateurs thermoélectriques planaires en technologie silicium. PhD Thesis. Lille 1, 2012.
- [50] Kishi M, Nemoto H, Hamao T, Yamamoto M, Sudou S, Mandai M, et al. Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source. *Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No. 99TH8407), IEEE; 1999, p. 301–7*.
- [51] dos Santos Fernandes AES. Conversão de energia com células de Peltier. Master's Thesis. Universidade NOVA de Lisboa (Portugal), 2012.
- [52] Mainguet A. Thermoélectricité – Application aux montres n.d. https://science.mainguet.org/electron/thappli/thappli_montre.htm.
- [53] New Atlas. Dyson Energy Bracelet: A Good Call 2009. <https://newatlas.com/dyson-energy-bracelet/12040/>.

Chapitre II :
ALLIAGES HEUSLER

Chapitre II : ALLIAGES HEUSLER

II.1. Introduction

Dans un contexte où la quête d'énergie alternative durable impose l'exploration de nouveaux matériaux aux performances optimales, les alliages Heusler s'imposent comme des acteurs prépondérants dans les travaux de recherche scientifique grâce à leurs propriétés exceptionnelles et à leur grand potentiel en termes d'applications avancées. Leur structure intermétallique hautement fonctionnelle, leur confère une polyvalence remarquable favorisant leur intégration dans des secteurs technologiques cruciaux tels que la thermoélectricité[1–3], les systèmes photovoltaïques[4], et la spintronique[5,6]. L'essor actuel de ces alliages au sein de la communauté scientifique met en évidence leur rôle stratégique dans l'évolution de la science des matériaux et le développement des technologies émergentes, contribuant ainsi à de grandes avancées dans la mise au point de solutions énergétiques innovantes, propres et durables.

Ce chapitre a pour objectif de fournir une analyse détaillée de cette catégorie de matériaux d'exception qui font l'objet du présent projet de thèse. Il débute par une présentation détaillée de leur découverte historique, ainsi que la progression de leur étude tout en abordant leur nomenclature et leur classification en Heusler complet, demi, quaternaire et double. Un accent particulier est mis sur la description de leur structure cristalline en mettant en exergue les types réguliers, inverses ainsi que les cas de désordre atomique. Les méthodes de synthèse employées pour l'élaboration de ces matériaux sont également présentées. Enfin, pour conclure ce chapitre nous avons démontré la diversité des applications de ces matériaux sur le plan technologique, en particulier dans les secteurs de la thermoélectricité, de l'optoélectronique et de la spintronique.

II.2. La découverte (Historique)

En 1903, Friedrich Heusler, un métallurgiste allemand a fait une avancée significative en démontrant qu'un alliage de cuivre, de manganèse et d'aluminium présentait à température ambiante un comportement ferromagnétique bien que chacun de ces éléments pris individuellement ne montrait aucun effet magnétique intrinsèque[7]. Cette découverte inattendue a bouleversé les connaissances scientifiques de l'époque suscitant un vif intérêt pour l'étude de la structure atomique et des propriétés émergentes d'une toute nouvelle catégorie de matériaux multifonctionnels désormais identifiés sous le nom d'alliages Heusler.

Les investigations approfondies menées en 1934 ont permis de mettre en évidence que la phase ferromagnétique du composé Cu_2MnAl était associée à une structure cristalline de type L21, identifiée par diffraction des rayons X par Bradley et Rogers. Cette structure cubique primitive caractérisée par un paramètre de maille de $5,95 \text{ \AA}$ où les positions centrales de la maille sont alternativement occupées par des atomes de manganèse et d'aluminium expliquait en partie les propriétés magnétiques de l'alliage[8].

Ce modèle fut ensuite affiné par Webster en 1963 qui démontra que le manganèse pur bien qu'il présente un ordre antiferromagnétique est en effet l'élément majeur contribuant au moment magnétique de spin de l'alliage Cu_2MnAl [9]. Des recherches ultérieures ont par la suite mis en lumière l'influence déterminante de la structure cristalline sur les propriétés magnétiques des composés Heusler dont l'arrangement atomique conditionne l'émergence du ferromagnétisme. Ces progrès ont permis l'élaboration d'une compréhension approfondie des mécanismes magnétiques à l'échelle atomique.

Au tournant des années 1980, l'innovation décisive a été apportée par Groot, qui a démontré que certains alliages Heusler présentaient une propriété exceptionnelle : le caractère de semi-métal à polarisation spin totale[10]. Cette découverte a ouvert la voie à leur application en spintronique, une technologie de pointe dans le secteur de l'électronique.

Ces dernières années, l'intérêt pour ces alliages pionniers s'est considérablement intensifié avec un accent particulier mis sur l'exploration de leurs propriétés thermoélectriques. Cette évolution ouvre des perspectives extrêmement prometteuses dans le domaine de la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. L'alliage de composition Fe_2VAl , en particulier a notamment fait preuve d'un potentiel exceptionnel attribuable à plusieurs facteurs clés : sa structure cristalline bien ordonnée, la disponibilité et le faible coût de ses éléments, ainsi que ses propriétés de transport optimales en termes de conductivité électrique et de coefficient Seebeck[11].

À l'heure actuelle, les composés de type Heusler sont perçus comme des matériaux d'avenir pour la récupération de la chaleur dissipée et l'élaboration de technologies vertes énergétiques consolidant ainsi leur place dans les progrès relatifs à la conversion thermique et à l'efficacité énergétique.

La diversité des applications et des propriétés des alliages Heusler repose sur une large famille d'alliages dont la classification et la nomenclature jouent un rôle essentiel dans leur compréhension et leur développement.

II.3. Généralités sur les alliages Heusler

II.3.1. Définition

Un alliage est le résultat d'un synergisme entre plusieurs éléments métalliques, voire non métalliques qui confèrent aux nouveaux matériaux des propriétés physiques ou chimiques nouvelles particulières à celles des éléments initiaux. En fonction du nombre de constituants, les alliages sont généralement distingués en binaires, ternaires, quaternaires, et même multicomposants. Actuellement, des recherches scientifiques sont en plein essor pour mettre en évidence une nouvelle famille appelée « alliages Heusler ».

II.3.2. Nomenclature

Généralement les alliages Heusler sont des composés intermétalliques ternaires de formule XYZ, dans lesquels les éléments X et Y, sont majoritairement des métaux de transition appartenant respectivement aux groupes 3 à 8 et 8 à 12 tandis que l'élément Z, fait partie des groupes 13 à 15 du tableau périodique[12]. Dans certaines configurations, Y peut être remplacé par un élément des terres rares ou un métal alcalino-terreux.

Il est à noter que les éléments X et Z occupent respectivement la première et la dernière position selon la représentation chimique conventionnelle. Néanmoins, conformément aux règles de nomenclature de l'Union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC, cet ordre peut changer en fonction de l'électropositivité des éléments. En effet, l'élément le plus électropositif prend généralement la première place, comme l'illustrent les exemples de LiCu_2Sb et YPd_2Sb [13].

Grâce à la vaste variété d'éléments offert par le tableau périodique (figure II.1), un nombre très élevé de composés Heusler peuvent théoriquement être conçus.

XYZ Alliages Heusler

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

Figure II.1 : Eléments du tableau périodique impliqués dans la constitution des alliages Heusler

II.3.3. Classification

Ces alliages se distinguent par la polyvalence de leurs propriétés physiques s'étendant des comportements demi-métalliques et semi-conducteurs à la supraconductivité. Cette diversité est attribuable à leur structure cristalline et à leur composition permettant leur classification en diverses familles : full-Heusler, semi Heusler, quaternaires et doubles half-Heusler.

II.3.3.1. Heusler complet

Ils sont communément de formule X_2YZ , cristallisent dans une structure cubique centrée $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace n°225) dérivée du type L21 dont le composé prototype est le Cu_2MnAl [7,8,14]. Dans cette configuration dite régulière, les deux atomes X se répartissent sur les sites de Wyckoff 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$), tandis que Y et Z se situent respectivement en 4a (0, 0, 0) et 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$). Cette structure est articulée autour de l'agencement de quatre sous-réseaux de type fcc interpénétrés. Deux de ces sous-réseaux sont entièrement occupés par les atomes X tandis que les deux autres sont occupés par les éléments Y et Z. L'association de ces derniers sélectionnés en fonction de leur différence d'électronégativité, avec Y étant le moins électropositif et Z le plus électropositif, aboutit à la formation d'un sous-réseau de type rock salt (NaCl). L'interaction ionique à l'œuvre dans ce motif les conduit à une coordination octaédriques. Parallèlement, les cavités tétraédriques de la structure sont remplies par les atomes X. La structure L21 peut également être interprétée comme un sous-réseau de type zinc blende (ZnS) formé entre un atome X et un atome Z, avec une occupation des sites tétraédriques restants par le second atome X tandis que Y se positionne dans les trous octaédriques.

Par ailleurs, dans certains cas spécifiques, en particulier lorsque la cellule unitaire est décalée de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ par rapport à la cellule standard $Fm\bar{3}m$, la réorganisation de la structure L21 en une superstructure de type CsCl ou B2 est envisageable. Il est également possible d'obtenir un réseau cubique simple en associant les deux sous-réseaux FCC occupés par les atomes X dans lequel Y et Z occupent les positions centrales ce qui conforte l'interprétation CsCl de la structure. Dans ce modèle, un désordre potentiel est mis en évidence entre les sites Y et Z, une configuration régulièrement observée dans les composés semi-métalliques Heusler. Toutefois son impact sur les propriétés électronique et magnétique des matériaux est généralement négligeable. Comme indiqué sur la figure II.2[15], la cellule unitaire décalée d'un composé Heusler complet est représentée ainsi que la structure CsCl. Cette représentation illustre un principe de conception essentiel, à savoir la possibilité de générer la structure des composés Heusler par la combinaison de deux alliages binaires adoptant chacune une structure de type CsCl[16].

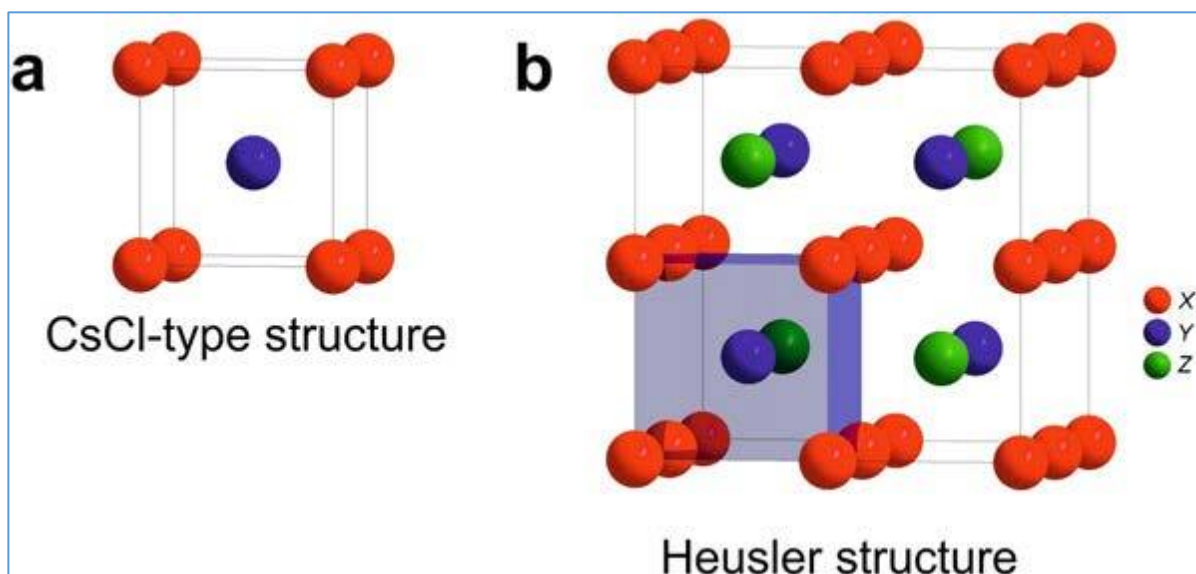


Figure II. 2 : (a) Structure du CsCl et (b) la structure de Heusler-complet qui est décalée de $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ en comparaison avec la cellule standard [16].

Dans une phase totalement désordonnée, la structure du réseau évolue vers une phase A2 de type tungstène (W) appartenant au groupe d'espace $(Im\bar{3}m, n^{\circ} 229)$. Cela se produit lorsque les trois éléments constitutifs, X, Y et Z se répartissent de manière aléatoire sur l'ensemble des sites du réseau figure II. 3[17]. D'autres phases désordonnées sont identifiées, notamment les structures DO3 et B32a. La première résulte de la distribution aléatoire des atomes X, X' et Y

aux sites 8c et 4b (prototype : BiF_3 groupe d'espace : Fm-3m) tandis que la seconde est caractérisée par l'occupation des sites 8a (0 0 0) et 8b ($1/2 \ 1/2 \ 1/2$) par les atomes X/Y et X'/Z respectivement. Le prototype est NaTl (groupe d'espace : Fd-3m). L'analyse de ces différentes configurations révèle le potentiel géométrique de ces alliages de type full-Heusler, permettant ainsi une compréhension approfondie de leurs propriétés électroniques et magnétiques.

En plus de la configuration régulière, certains alliages Full-Heusler adoptent une structure dite « inverse » (type X). Cette dernière est souvent observée lorsque l'élément Y possède un numéro atomique supérieur à celui de l'élément X. Elle se manifeste notamment lorsque ces deux éléments appartiennent à la même période ou encore dans des systèmes comprenant des métaux de transition de périodes différentes[18]. Comme illustré dans la figure II.3, ce type de configuration cristallise selon le modèle Hg_2CuTi associé au groupe d'espace F-43m ($n^\circ 216$)[19]. Contrairement à la structure régulière L2_1 , les deux atomes X se répartissent sur des sites de Wyckoff non équivalents : 4a (0, 0, 0) et 4c ($1/4, 1/4, 1/4$). Quant aux atomes Y et Z, ils occupent respectivement les positions 4b ($1/2, 1/2, 1/2$) et 4d ($1/8, 1/8, 1/8$)[20].

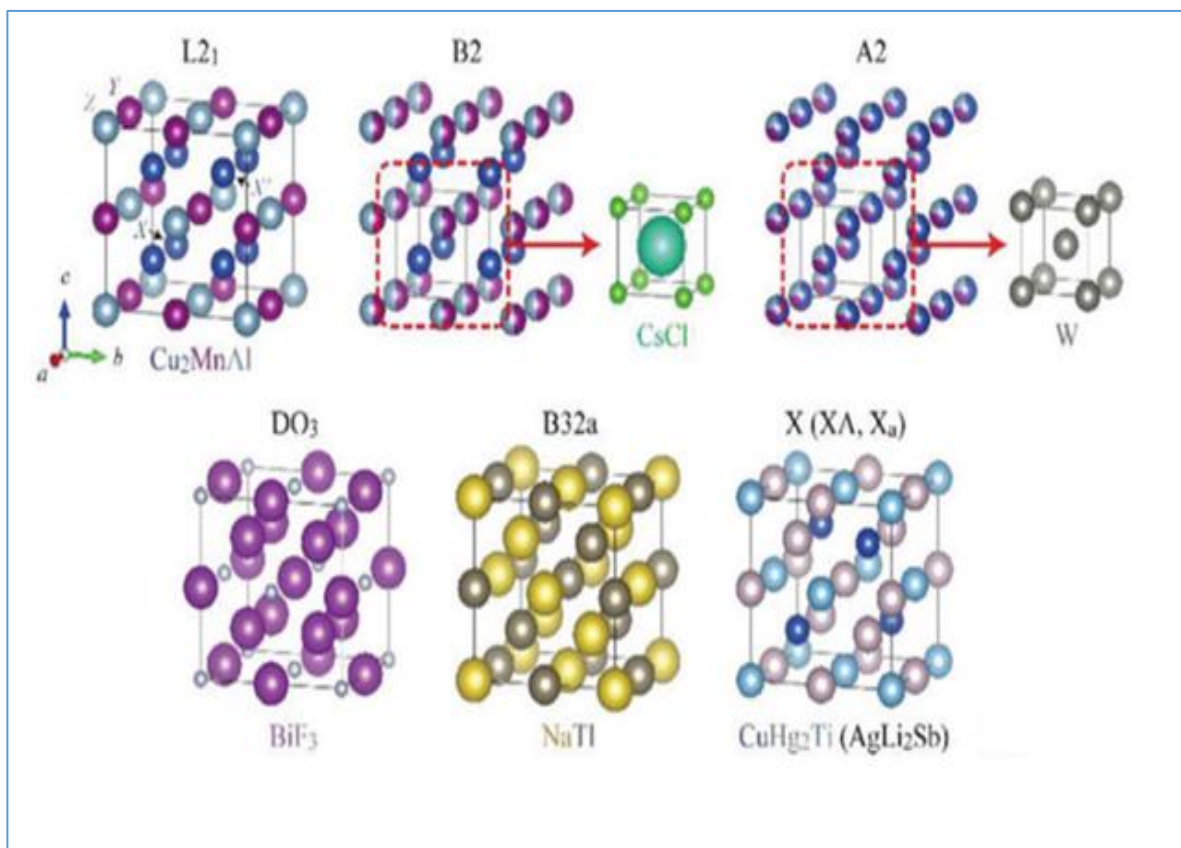


Figure II. 3 :Représentation schématique des différentes structures cristallines des composés de Heusler complet[17].

II.3.3.2. Demi-Heuslers

Ayant une formule générale XYZ, ils ont la particularité de se cristalliser dans une structure non centrosymétrique correspondant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n° 216), désignée sous le nom de (C1b) et considérée autant qu'une variante ternaire ordonnée de la configuration CaF_2 .

Au niveau de la structure du réseau, les éléments atomiques ayant des positions Wyckoff 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2) constituent la sous-structure ionique de type NaCl, tandis que les éléments atomiques en positions 4a et 4c (1/4, 1/4, 1/4) constituent la sous-structure covalente de type ZnS. Ces différents réseaux cristallins sont illustrés par la figure II.4.

Deux arrangements atomiques distincts et non équivalents sont constatés au cœur de cette configuration (tableau II.1). D'une part le type MgAgAs bien que désigné comme le prototype de référence pour les composés demi-Heusler présente en réalité une structure cristalline avec un ordre atomique différent du modèle conventionnel[21]. Dans cette configuration, Mg, l'élément le plus électropositif, et Ag l'atome d'électronégativité intermédiaire, forment la sous-structure de type NaCl tandis qu'Ag et As sont les éléments les plus électronégatifs, formant le sous-réseau covalent ZnS. Il résulte de ce fait que la coordination de l'arsenic s'effectue à travers huit cations à la fois monovalents et divalents.

D'autre part le type MgCuSb, qui est présent dans la plupart des composés demi-Heusler[22,23] est caractérisé par la présence d'une sous-structure de type ZnS construit par l'élément d'électronégativité intermédiaire (Cu) ainsi que l'élément (Sb) considéré comme le plus électronégatif, de même il est aussi formé d'un sous-réseau de type NaCl formée par les éléments Sb (le plus électronégatif) et Mg (le plus électropositif). Ces derniers sont responsables de la coordination de l'atome d'électronégativité intermédiaire sous la forme d'un cube idéal.

Le type de disposition atomique privilégié dépend à la fois de la différence de taille entre les atomes impliqués et de l'interaction interatomique[24]. En effet, lorsque la différence de taille entre les cations est peu marquée comme avec Mg et Ag chaque cation est entouré par quatre anions tandis que l'anion est entouré par huit cations disposés en une sphère de coordination. La formation de liaisons covalentes est favorisée par cette configuration, en particulier avec des éléments présentant une forte tendance covalente, comme Mg, Ag ou Li. Cela permet de stabiliser des réseaux de type ZnS, comme ceux illustrés par les composés LiAlSi, LiMgSb ou MgAgAs. Néanmoins, quand la différence de taille entre les cations devient notable, à l'instar de MgCuSb, les interactions métal-métal sont dominantes. L'anion Sb est alors coordonné par quatre cations Cu, eux-mêmes entourés de quatre anions et quatre cations, alors que Mg est uniquement associé à quatre cations.

En générale, il est connu que les composés Half-Heusler à base de deux métaux de transition ont tendance à être classés sous le prototype LiAlSi bien qu'il existe également des composés similaires adoptant en effet une structure plus proche de type MgAgAs en particulier dans la répartition des atomes sur les sites cristallographiques.

En perspective, la compréhension approfondie de l'agencement atomique au sein du réseau cristallin s'avère essentielle pour prévoir les interactions structures-propriétés en toute fiabilité dans ces matériaux. Elle est d'autant plus déterminante pour assurer la précision des calculs théoriques et des modélisations numériques.

Tableau II.1 : Occupation des sites de Wyckoff dans les alliages Half-Heusler

Composition	4a	4b	4c	(NaCl)	(ZnS)
MgAgAs	Mg	Ag	As	(MgAg)	(AgAs)
MgCuSb	Mg	Sb	Cu	(MgSb)	(CuSb)

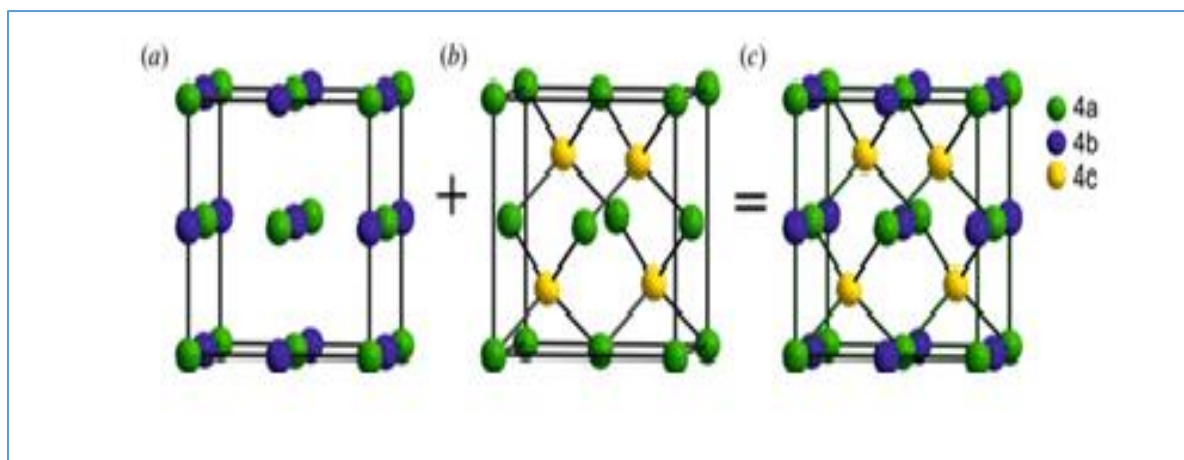


Figure II. 4 : Configurations atomiques pour : a) la structure rock-salt (NaCl), b) la structure zinc-blende, et c) structure demi-Heusler.

II.3.3.3. Heusler quaternaires

L'intégration d'un quatrième élément dans la structure des alliages représente une réelle avancée en termes d'ingénierie des matériaux. Il s'agit du fait de substituer l'un des deux atomes X dans un alliage Heusler ternaire de type X_2YZ par un élément différent X' afin d'obtenir un composé quaternaire ordonné de formule $XX'YZ$. Les éléments X, X' et Y sont identifiés comme des métaux de transition tandis que l'élément Z appartient au bloc p du tableau périodique. L'atome

X' représente souvent un élément électropositif dont la taille est adaptée à la structure[25]. Cette configuration offre la possibilité d'un ajustement précis des propriétés physiques du matériau notamment pour le développement de convertisseurs thermoélectriques, de dispositifs spintroniques et de matériaux magnétique.

Une structure cristalline de type Y est adoptée par ces composés, connue sous le nom de prototype LiMgPdSn qui correspond au groupe d'espace F-43m (n° 216) (figure II.5). Cette structure se distingue par une maille élémentaire contenant quatre atomes, chacun d'eux occupant une position de Wyckoff différente : 4a (0,0,0), 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) et 4d ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$). Selon la distribution des éléments sur ces sites cristallographiques, trois arrangements atomiques différents désignés Type I, Type II et Type III peuvent être envisagés en conservant le même groupe d'espace, comme indiqué dans le Tableau II.2.

Des études théoriques approfondies dans les domaines de la thermoélectricité et de la spintronique ont révélé un potentiel exceptionnel associé aux alliages Heusler quaternaires. Les composés tels que CrVNbZn, CoFeYGe (Y = Ti, Cr)[26,27], et LiZrCoX (X = Ge, Sn) ont été caractérisés par leurs performances remarquables en termes de propriétés électroniques, mécaniques et thermoélectriques[28]. Par ailleurs, certains alliages, comme le CoFeCrSi et le CoFeCrAl, démontrent un caractère semi-métallique significatif ce qui les positionne comme des candidats de choix pour les technologies spintroniques[29].

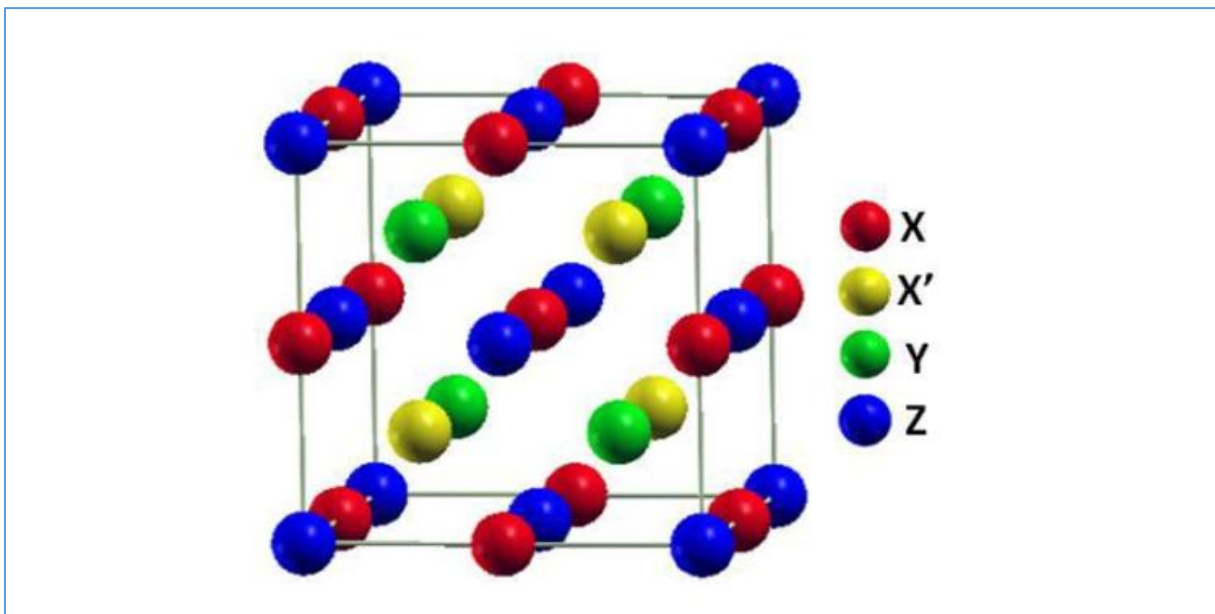


Figure II. 5 : Représentation schématique d'un alliage Heusler quaternaire

Tableau II.2 : Les trois types d'arrangements pour les structures atomiques correspondant aux alliages examinés.

	X	X'	Y	Z
Type-I	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(0,0,0)
Type-II	(1/2,1/2,1/2)	(3/4,3/4,3/4)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
Type- III	(0,0,0)	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)

II.3.3.4. Double demi Heusler

Cette nouvelle génération de composés quaternaires issus des phases classiques demi-Heusler est le résultat d'une substitution aliovalente de certains atomes au sein du réseau cristallin. Ils se caractérisent par trois formules chimiques du type $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$ ou $X_2Y_2Z'Z''$, où X et Y correspondent à des métaux de transition et Z à un élément du groupe principal[30]. Le terme « double » fait référence à la duplication du motif chimique initial ce qui se traduit par une augmentation de la complexité structurale. Les composés double Half Heusler (DHH) adoptent généralement une structure cristalline tétragonale appartenant au groupe d'espace I-42d (n° 122). Cette caractéristique leur confère une grande capacité à optimiser les propriétés électroniques et thermoélectriques (figure.II.6). Plusieurs systèmes, tels que $Ti_2FeNiSb_2$, $Mn_2FeCoSi_2$, $ScNbNi_2Sn_2$, Hf_2Ni_2InSb ou encore $Zr_2AlBiNi_2$ et $Zr_2GaBiNi$ ont été théoriquement analysés, confirmant ainsi le potentiel fonctionnel de cette classe de matériaux pour des applications avancées[30–33].

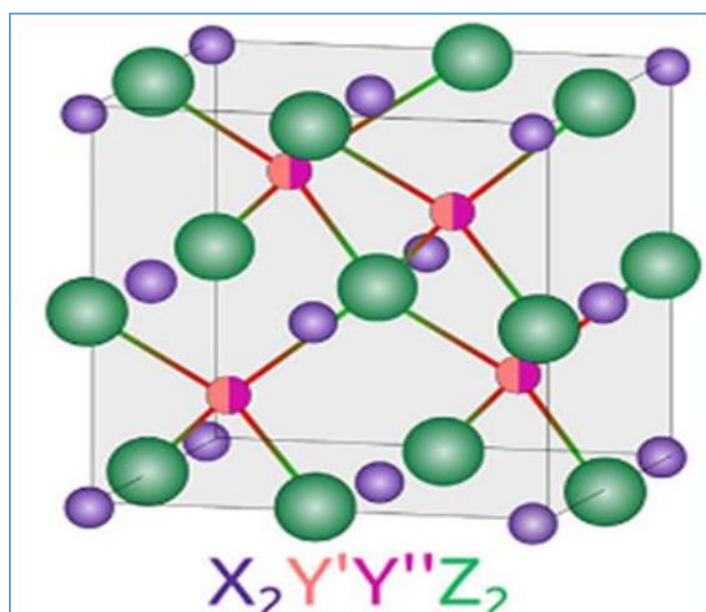


Figure.II.6 : Structure cristalline des alliages doubles demi-Heusler[30].

II.4. Procédés de synthèse des alliages Heusler

L'expérimentation est le seul élément clé permettant la validation des hypothèses issues des modèles théoriques relatifs aux différentes caractéristiques physiques des alliages Heusler. Les techniques de conception de ces derniers permettent de garantir l'obtention des performances optimales, notamment en termes de précision de la densité, de la composition et de la microstructure sont diverses parmi lesquelles :

II.4.1. Synthèse par fusion à l'arc

Cette technique, appelée fusion à l'arc, permet de consolider des poudres en un échantillon massif, tout en fournissant une énergie thermique suffisante afin de former des phases stables. C'est l'une des méthodes privilégiées pour la synthèse d'alliages métalliques reposant essentiellement sur l'utilisation d'un arc électrique entre une électrode en tungstène et les éléments métalliques placés au sein d'un creuset en cuivre refroidi. L'opération s'effectue à l'intérieur d'une chambre mise sous vide qui est ensuite rempli de gaz inerte (souvent l'argon) afin d'éviter l'oxydation. Grâce à la chaleur intense générée par l'arc, une grande quantité d'énergie est concentrée sur l'échantillon entraînant la fusion des métaux et la formation d'un lingot d'alliages. L'échantillon est systématiquement retourné puis refondu plusieurs fois pour uniformiser la composition et atténuer les hétérogénéités localisées. Un nombre de cycles de fusion généralement supérieur à deux étant nécessaire pour atteindre une homogénéité parfaite[34].

Le dispositif peut fusionner plusieurs échantillons de manière successive grâce au foyer équipé de cinq creusets, d'une source d'énergie TIG délivrant jusqu'à 600 A, d'un refroidisseur à eau et d'une unité de vide susceptible d'atteindre 10^{-6} mbar. Il existe également un creuset spécifique permettant de couler des alliages sous forme de tiges cylindriques par aspiration simplifiant ainsi leur manipulation et leur caractérisation

Cette méthode a été utilisée pour la synthèse de nombreux alliages, tels que Fe_2RuGe [35], ScNiSb [36] ainsi que Co_2MnSi [37]. Bien qu'elle présente de nombreux avantages notamment la rapidité de la mise en œuvre, le faible coût et sa compatibilité avec l'analyse structurale, magnétique et électronique. Une attention particulière doit être portée au contrôle des pertes d'éléments volatils, tels que le Sb ou le Sn, qui peuvent compromettre la composition de l'alliage. Par conséquent, l'utilisation de techniques complémentaires peut parfois s'avérer nécessaire pour garantir la performance attendue des matériaux élaborés.

II.4.2. La fusion par lévitation électromagnétique (LEM)

Cette technique de fusion sans creuset permet de fondre des éléments conducteurs ayant un point de fusion élevé sans risque de contamination. Dans ce procédé, les forces électromagnétiques générées par une bobine assurent la lévitation de l'échantillon tandis qu'il est simultanément fusionné et mélangé par induction[38,39]. Parmi les atouts majeurs de cette méthode on distingue l'absence de contact avec le récipient ce qui réduit considérablement le risque d'introduction d'impuretés. En outre, la fusion par lévitation assure une excellente homogénéité des phases caractérisée par un très faible gradient de température au sein de l'échantillon. Cependant, elle est soumise à certaines limitations principalement liées au contrôle simultané de la température et de la position de l'échantillon. En effet, ces deux paramètres sont fortement influencés par les variations du champ électromagnétique.

Il est à noter que maintenir un niveau de stabilité optimal des gouttelettes s'avère être un défi. En conséquence, la quantité de substance fusionnée par opération est restreinte à un maximum de 1 kilogramme[40]. Par ailleurs, la lévitation et la chaleur générées étant intrinsèquement liées à la bobine électromagnétique il est impératif de procéder à une analyse approfondie du choix et de la dimension du matériau afin de prévenir la vaporisation des composants présentant une pression de vapeur inférieure[41]. Il a été également constaté que la densité des éléments fondus par induction présente souvent une diminution attribuable à la teneur de la porosité résiduelle, conséquence de l'absence de pression exercée durant le processus. Cet aspect a un impact sur la résistance mécanique et la conduction phononique[42,43].

II.4.3. Mécanosynthèse

La mécanosynthèse, souvent désignée par le terme de « broyage mécanique à haute énergie », est une technique de déformation par voie mécanique couramment utilisée dans le cadre de la fabrication de métaux ou d'alliages nanocristallins en poudre. Son fonctionnement repose sur la mise en collision de poudres dans un broyeur à haute énergie, en présence de billes en acier ou en tungstène. Sous l'effet constant de ces derniers, les poudres subissent une série de transformations à savoir des déformations, des fractures et des soudures, aboutissant à un mélange homogène et à un raffinement des matières premières.

Ce procédé permet notamment d'affiner la granulométrie, d'induire des réactions chimiques à basse température, de réduire de manière significative l'énergie d'activation des réactions et aussi d'optimiser l'activité des poudres[44]. Afin d'assurer une oxydation limitée des échantillons, ce processus est généralement conduit sous atmosphère inerte, comme l'argon.

Cette approche présente plusieurs avantages concurrentiels, notamment sa capacité à produire des alliages à partir de matériaux initialement non miscibles par les procédés conventionnels. De plus, un coût optimisé, un équipement moins complexe. La capacité à procéder à une mise à l'échelle, des étapes de traitement réduites et la synthèse des matériaux à faible conductivité thermique sont autant d'atouts qui rendent la mécanosynthèse particulièrement pertinente pour les applications thermoélectriques[45]. Diverses études menées sur la synthèse de matériaux de pointe, en particulier les alliages Heusler[46–48], confirment le potentiel de cette approche pour la conception de composés nanostructurés.

II.4.4. Frittage par plasma d'étincelles (SPS)

Le SPS est une technique innovante permettant de consolider de manière efficace et rapide les matériaux en poudre qu'ils soient métalliques, céramiques ou composites. Cette approche constitue une solution rentable pour la fabrication de matériaux quasi denses, avec un temps de production réduit et des températures inférieures à celles des procédés de frittage classiques. Elle est en plein essor ces dernières années comme étant une bonne solution de choix dans le secteur de la fabrication de matériaux à haute performance, y compris les alliages Heusler[49,50].

L'application conjugué de la pression unie axiale et du courant électrique continu pulsé dans une matrice conductrice où la poudre à fritter est contenue constitue le principe de cette méthode. De son côté, le courant électrique favorise la densification en un laps de temps tout en réduisant la croissance des grains grâce à un chauffage localisé et très rapide (de l'ordre 600 °C/min), préservant ainsi les microstructures fines[51]. Ce procédé présente l'avantage de permettre un contrôle précis de la microstructure. En effet, la granulométrie demeure faible garantissant une bonne dispersion des phases de renforcement et l'élimination des impuretés par des micro-arcs ou par chauffage plasma local ce qui génère une structure stable et homogène, propice à d'excellentes performances physiques, mécaniques et thermiques[52]. Néanmoins, en dépit de son efficacité éprouvée, le SPS présente quelques limitations tel que l'investissement en matériel, et son application à grande échelle reste difficile, étant donné qu'elle peut endommager l'échantillon par choc thermique. La figure II.7, représente schématiquement l'équipement de frittage par plasma d'étincelles.

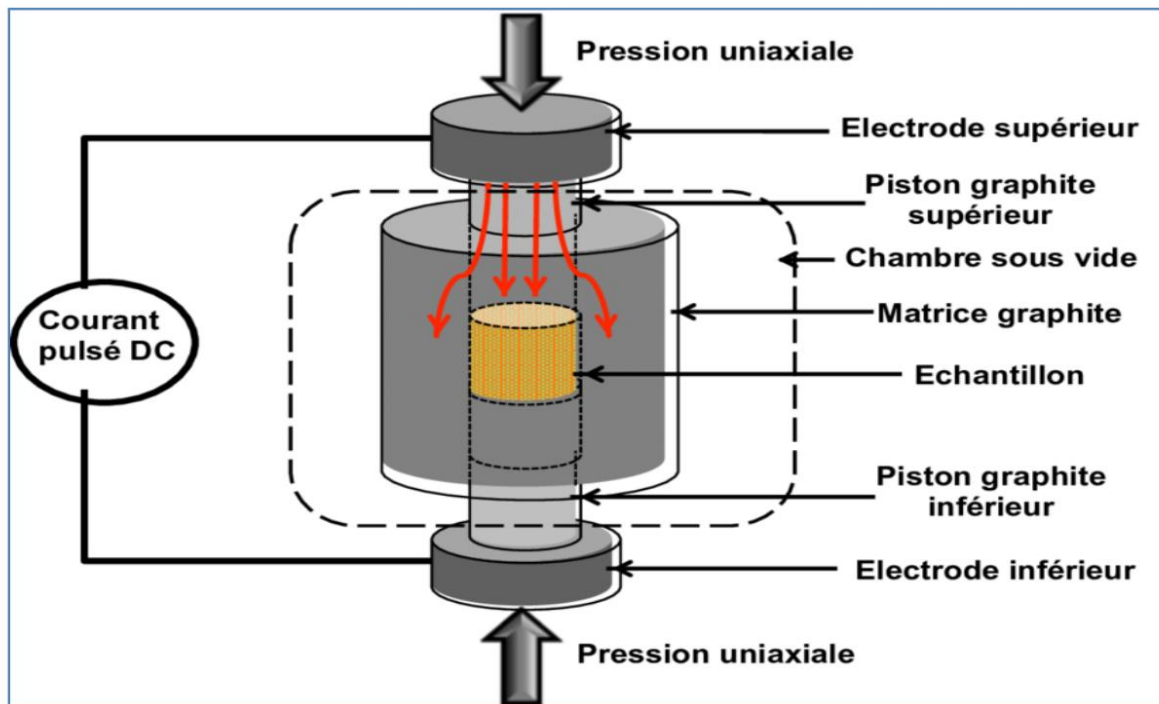


Figure II.7: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la technique SPS[53]

II.5. Potentiel des alliages Heusler sur le plan technologique

L'attention portée à ces matériaux s'est récemment accrue en raison de leurs multiples propriétés, à savoir leur bande interdite ajustable, leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques, leur nature semi-conductrice, leur supraconductivité, leur semi-métallicité mais aussi d'autres caractéristiques notables. Cette grande polyvalence offre de nombreuses perspectives d'application technologique ce qui en fait un secteur de recherche particulièrement prometteur à l'heure actuelle.

II.5.1. Applications thermoélectriques

Au sein de la multitude de matériaux thermoélectriques massifs qui ont fait l'objet d'une étude approfondie, les Heusler se distinguent par leur remarquable synergie entre propriétés techniques et performances thermoélectriques les positionnant comme des candidats de choix pour la mise en œuvre de dispositifs thermoélectriques de pointe. Ces caractéristiques ont favorisé leur intégration dans divers systèmes thermoélectriques préalablement exploités sur le terrain, citons notamment les systèmes de réfrigération pour usage domestique, les systèmes de refroidissement et de chauffage localisé pour sièges automobiles ainsi que les régulateurs de température destinés aux équipements scientifiques et médicaux.

En outre, ces matériaux sont également utilisés dans le domaine aérospatial où ils sont intégrés dans des systèmes de générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG). Dans ces dispositifs, la chaleur issue de la désintégration du plutonium 238 est transformée par un convertisseur thermoélectrique en électricité, ce qui permet d'alimenter de manière durable des sondes telles que Galileo et Ulysse pendant des périodes prolongées[54,55]. Par ailleurs, dans l'industrie automobile, les chercheurs ont conçu un générateur thermoélectrique innovant basé sur des composés Heusler. Ce dernier a été intégré au système d'échappement d'une berline à essence, en position aval par rapport au catalyseur. Suite à une évaluation en conditions réelles sur banc moteur, il a été constaté que le système est capable de produire plus de 300 W à partir de gaz d'échappement à 900 °C[56]. Cela souligne la pertinence de ces matériaux en termes de valorisation de la chaleur résiduelle. Cette orientation est confortée par diverses entreprises industrielles. D'une part, depuis 2015, l'entreprise Isabellenhütte se consacre au développement de modules intégrant deux composés Heusler, l'un de type n et l'autre de type p avec un rendement de conversion avoisinant les 5 %[57]. D'autre part, GMZ Energy, désormais intégrée à Evident Thermoelectrics, se spécialise dans la conception et la commercialisation de modules thermoélectriques de pointe, offrant une efficacité remarquable dans une plage de températures s'étendant de 500 à 700 °C[58].

Le même objectif est poursuivi dans le cadre du projet européen INTEGRAL (H2020 -NMBP-P1LOTS-2016), dont le but est de développer des matériaux thermoélectriques constitués d'alliages Heusler, présentant à la fois une faible conductivité thermique et une teneur réduite, voire nulle, en hafnium. Ce projet, en collaboration avec des partenaires industriels de renom tels que Valeo, Ricardo UK et TitanX, vise à apporter des solutions concrètes et innovantes dans le secteur du transport aussi bien pour les véhicules légers que pour les poids lourds. Ces types d'initiatives mettent en exergue le potentiel des alliages Heusler dans le contexte des enjeux énergétiques actuels notamment en termes d'efficacité énergétique, d'optimisation de chaleur résiduelle tout en minimisant les rejets polluants au sein de multiple industries[59].

II.5.2. Applications optoélectroniques

Grâce à leurs propriétés polyvalentes, les alliages Heusler se distinguent également dans le domaine de l'optoélectronique. Ils suscitent un intérêt particulier pour la fabrication de cellules photovoltaïques[60,61] grâce à leur aptitude à absorber la lumière solaire de manière efficace permettant ainsi d'améliorer le rendement de conversion de manière significative ce qui en fait un sujet de recherche important dans le secteur de l'énergie solaire. Leur capacité à détecter une

large gamme de longueurs d'onde, s'étendant du visible à l'ultraviolet les positionnent comme un atout majeur pour la fabrication de photodétecteurs[62,63]. En outre, leurs propriétés optiques flexibles en font des candidats de choix pour les diodes électroluminescentes (LED) et les filtres spectraux[64–66], offrant des performances optimales en termes de conversion, de détection ou d'émission de lumière.

II.5.3. Applications spintroniques :

La spintronique, également appelée électronique de spin, est un secteur à fort potentiel de croissance. Son objectif est d'exploiter de manière optimale la charge des électrons ainsi que leur moment magnétique intrinsèque connu sous le nom de spin. L'exploitation de cette propriété permet de concevoir des dispositifs aux dimensions réduites, peu énergivores et offrant une grande vitesse de traitement, notamment pour le stockage et le traitement de l'information. Dans ce contexte, le choix s'est porté sur les alliages Heusler en raison de leur nature semi-métallique. Ils se distinguent par leur haut niveau de performance au sein des dispositifs tels que les capteurs à magnétorésistance géante (GMR), les valves de spin, les jonctions tunnel magnétiques (MTJ) et les mémoires MRAM, des systèmes qui requièrent une gestion optimale du spin. Des composés à base de cobalt, comme Co_2MnSi ou Co_2FeAl ont déjà fait leurs preuves dans ces configurations[67–72]. De plus, leur haute température de Curie, bien supérieure à la température ambiante, assure leur stabilité thermique lors de leur fonctionnement.

II.6. Conclusion

Ce chapitre a souligné l'importance des alliages Heusler depuis leur découverte jusqu'à leurs applications dans des technologies de pointe. Une revue bibliographique a démontré leur classification, leur composition chimique, leur procédés de synthèse ainsi que leurs apports en divers industries vue leur grande importance en matière de leur diversité en propriétés physiques.

Références bibliographiques

- [1] Ye X, Yu J, Ke S, Liang D, Chen T, Liu C, et al. Excellent thermoelectric performance of Fe₂NbAl alloy induced by strong crystal anharmonicity and high band degeneracy. *Npj Quantum Materials* 2024;9:60. <https://doi.org/10.1038/s41535-024-00671-1>.
- [2] Zhu T, Fu C, Xie H, Liu Y, Zhao X. High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. *Advanced Energy Materials* 2015;5:1500588. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500588>.
- [3] Ye X, Feng Z, Zhang Y, Zhao G, Singh DJ. Low thermal conductivity and high thermoelectric performance via Cd underbonding in half-Heusler PCdNa. *Phys Rev B* 2022;105:104309. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.104309>.
- [4] Gurunani B, Gupta DC. A Comprehensive Analysis of CoHfX (X = As, Bi) Half Heusler Alloys: Implications for High-Performance Thermoelectric and Photovoltaic Devices. *J Inorg Organomet Polym* 2025;35:2327–43. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03279-x>.
- [5] Palmstrøm CJ. Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 2016;62:371–97. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2016.04.020>.
- [6] Fortunato NM, Li X, Schönecker S, Xie R, Taubel A, Scheibel F, et al. High-Throughput Screening of All-*d*-Metal Heusler Alloys for Magnetocaloric Applications. *Chem Mater* 2024;36:6765–76. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00345>.
- [7] Heulser F. Über magnetische Manganlegierungen. *Verh DPG* 1903;5:219.
- [8] A.J.Bradley, J.W.Rodgers. The crystal structure of the heusler alloys. *Proc R Soc Lond A* 1934;144:340–59. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0053>.
- [9] End K, Ohoyama T, Kimura R. On the magnetic moment of Mn in aluminum Heusler alloy. *Journal of the Physical Society of Japan* 1964;19:1494–5. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.19.1494>.
- [10] De Groot RA, Mueller FM, Engen PGV, Buschow KHJ. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets. *Phys Rev Lett* 1983;50:2024–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>.
- [11] Diack-Rasselio A. Optimisation et nanostructuration de l’alliage d’Heusler thermoélectrique Fe₂VAl. PhD Thesis. Université Paris-Est Créteil Val-de-Marne-Paris 12, 2022.
- [12] Yin M, Hasier J, Nash P. A review of phase equilibria in Heusler alloy systems containing Fe, Co or Ni. *J Mater Sci* 2016;51:50–70. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9389-y>.
- [13] Morcrette M, Larcher D, Tarascon JM, Edström K, Vaughey JT, Thackeray MM. Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu₂Sb with lithium. *Electrochimica Acta* 2007;52:5339–45.
- [14] Heusler F. Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupfer-Legierungen 1934;19:155–201. <https://doi.org/10.1002/andp.19344110205>.
- [15] Herman F, Van Dyke JP, Ortenburger IB. Improved Statistical Exchange Approximation for Inhomogeneous Many-Electron Systems. *Phys Rev Lett* 1969;22:807–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.22.807>.

- [16] Butler WH, Mewes CKA, Liu C, Xu T. Rational Design of Half-Metallic Heterostructures 2011. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1103.3855>.
- [17] Webster PJ. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1971;32:1221–31.
- [18] Jeitschko W. Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu₂Al type structure. *Metall Trans* 1970;1:3159–62. <https://doi.org/10.1007/BF03038432>.
- [19] Pušelj M, Ban Z. The crystal structure of TiCuHg₂. *Croatica Chemica Acta* 1969;41:79–83.
- [20] Kandpal HC, Fecher GH, Felser C. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based Heusler compounds. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007;40:1507.
- [21] Villars P, Calvert LD. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. 2^e édition (1991). Materials Park, Ohio, USA: ASM International (American Society for Metals); 1991.
- [22] Nowotny H, Sibert W. Ternaere Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer-(Silber)-Arsen-(Antimon, Wismut)-Magnesium. *Z Metallkd* 1941;33:391.
- [23] Nuss J, Jansen M. Zur Abgrenzung der PbFCI- und Cu₂Sb-Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu₂Sb und CuMgAs Professor Joachim Strähle zum 65. Geburtstag gewidmet. *Z Anorg Allg Chem* 2002;628:1152. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200206\)628:5%253C1152::AID-ZAAC1152%253E3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200206)628:5%253C1152::AID-ZAAC1152%253E3.0.CO;2-1).
- [24] Graf T, Felser C, Parkin SS. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* 2011;39:1–50.
- [25] Gupta DC. Quaternary Heusler alloys a future perspective for revolutionizing conventional semiconductor technology. *Journal of Alloys and Compounds* 2021;871:159560.
- [26] Haleoot R, Hamad B. Thermodynamic and thermoelectric properties of CoFeYGe (Y= Ti, Cr) quaternary Heusler alloys: first principle calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2019;32:075402.
- [27] Kara H, Kahaly MU, Özdoğan K. Thermoelectric response of quaternary Heusler compound CrVNbZn. *Journal of Alloys and Compounds* 2018;735:950–8.
- [28] Kumari M, Abraham JA, Sharma R, Behera D, Mukherjee SK, Salah MM, et al. Theoretical insights into the structural, optoelectronic, thermoelectric, and thermodynamic behavior of novel quaternary LiZrCoX (X= Ge, Sn) compounds based on first-principles study. *RSC Advances* 2023;13:29522–35.
- [29] Gao GY, Hu L, Yao KL, Luo B, Liu N. Large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeCrZ (Z= Al, Si, Ga, Ge): A first-principles study. *Journal of Alloys and Compounds* 2013;551:539–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.077>.
- [30] Anand S, Wood M, Wolverton C, Snyder GJ. An Enormous Class of Double Half-Heusler Compounds with Low Thermal Conductivity 2019. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1901.09800>.
- [31] Mekki H, Baaziz H, Charifi Z, Ghellab T, Genç AE, Uğur Ş, et al. Properties of the double half-heusler alloy ScNbNi₂Sn₂ with respect to structural, electronic, optical, and

- thermoelectric aspects. *Solid State Communications* 2023;363:115103. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115103>.
- [32] Ding H, Li X, Feng Y, Wu B. Electronic structure, magnetism and disorder effect in double half-Heusler alloy $\text{Mn}_2\text{FeCoSi}_2$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2022;555:169367. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169367>.
- [33] Douinat O, Boucherdoud A, Seghier A, Houari M, Mesbah S, Lantri T, et al. Theoretical investigation of the physical, mechanical, and thermal properties of $\text{Zr}_2\text{XBiNi}_2$ (X: Al, Ga) double half-Heusler alloys. *Journal of Materials Research* 2023;38:4509–21. <https://doi.org/10.1557/s43578-023-01165-9>.
- [34] Zhan YZ, Du Y, Zhuang YH. Determination of phase diagrams using equilibrated alloys. *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier; 2007, p. 108–50.
- [35] Chakraborty S, Gupta S, Bhasin V, Pakhira S, Barreteau C, Crivello J-C, et al. Observation of charge transfer induced large enhancement of magnetic moment in a structurally disordered inverse Heusler alloy Fe_2RuGe . *Phys Rev B* 2023;108:245151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.245151>.
- [36] Synoradzki K, Ciesielski K, Veremchuk I, Borrmann H, Skokowski P, Szymański D, et al. Thermal and electronic transport properties of the half-Heusler phase ScNiSb . *Materials* 2019;12:1723. <https://doi.org/10.3390/ma12101723>.
- [37] Ahmed SJ, Boyer C, Niewczas M. Magnetic and structural properties of Co_2MnSi based Heusler compound. *Journal of Alloys and Compounds* 2019;781:216–25. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.018>.
- [38] Okress EC, Wroughton DM, Comenetz G, Brace PH, Kelly JCR. Electromagnetic levitation of solid and molten metals. *Journal of Applied Physics* 1952;23:545–52. <https://doi.org/10.1063/1.1702249>.
- [39] Reddy RG, Pedneker SP, Rao PK. Kinetics of Decarburization of Fe-C-Cr Alloys. *Trans Ind Inst Metals* 1976;29:426-431.
- [40] Bakhtiyarov SI, Siginer DA. Electromagnetic Levitation, Part II: Thermophysical Property Measurements in Terrestrial Conditions. *Fluid Dynamics and Materials Processing* 2008;4:163–84. <https://doi.org/10.3970/fdmp.2008.004.163>.
- [41] Royer ZL. Optimizing electromagnetic levitation design to enhance thermodynamic measurement. Doctoral dissertation. Iowa State University, 2012.
- [42] Verma N, Douglas JE, Krämer S, Pollock TM, Seshadri R, Levi CG. Microstructure Evolution of Biphasic $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$ Thermoelectric Materials. *Metall Mater Trans A* 2016;47:4116–27. <https://doi.org/10.1007/s11661-016-3549-9>.
- [43] Douglas JE, Birkel CS, Miao M-S, Torbet CJ, Stucky GD, Pollock TM, et al. Enhanced thermoelectric properties of bulk TiNiSn via formation of a TiNi_2Sn second phase. *Applied Physics Letters* 2012;101. <https://doi.org/10.1063/1.4765358>.
- [44] Li Y, Tan Z, Liu Y, Lei C, He P, Li J, et al. Past, present and future of high-nickel materials. *Nano Energy* 2024;119:109070. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.109070>.
- [45] Ioannou I, Ioannou PS, Delimitis A, Gelbstein Y, Giapintzakis IJ, Kyratsi T. High thermoelectric performance of p-type half-Heusler (Hf, Ti) Co (Sb, Sn) solid solutions fabricated by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* 2021;858:158330. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158330>.

- [46] Jartych E, Jaskółowska P, Oleszak D, Pękała M. Structure and Magnetic Properties of Mechanosynthesized Nanocrystalline Fe₂CrSi Heusler Alloy. *Nanomaterials* 2023;13:3024. <https://doi.org/10.3390/nano13233024>.
- [47] Popa F, Marinca TF, Sechel NA, Frunză DI, Chicinaş I. Influence of Long Milling Time on the Electrical Resistivity of Nanocrystalline Ni₂MnSn Heusler Alloy Obtained by Mechanosynthesis. *Nanomaterials* 2024;14:1156. <https://doi.org/10.3390/nano14131156>.
- [48] Popa F, Marinca TF, Sechel NA, Frunză DI, Chicinaş I. High Milling Time Influence on the Phase Stability and Electrical Properties of Fe₅₀Mn₃₅Sn₁₅ Heusler Alloy Obtained by Mechanical Alloying. *Materials* 2024;17:4355. <https://doi.org/10.3390/ma17174355>.
- [49] Tofan R, Echevarria-Bonet C, Berland K, Schrade M, Sørby M, Hauback BC, et al. The effect of spark plasma sintering on structure and phase stability in half-Heusler thermoelectric alloys. In: European Microscopy Society, editor. *European Microscopy Congress 2016: Proceedings*. 1st ed., Wiley; 2016, p. 1090–1. <https://doi.org/10.1002/9783527808465.EMC2016.6675>.
- [50] Kopeček J, Bartha K, Mušálek R, Pala Z, Chráska T, Beran P, et al. Structural characterization of semi-heusler/light metal composites prepared by spark plasma sintering. *Scientific Reports* 2018;8:11133. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29479-3>.
- [51] Gelbstein Y, Tal N, Yarmek A, Rosenberg Y, Dariel MP, Ouardi S, et al. Thermoelectric properties of spark plasma sintered composites based on TiNiSn half-Heusler alloys. *Journal of Materials Research* 2011;26:1919–24. <https://doi.org/10.1557/jmr.2011.107>.
- [52] Ujah CO, Popoola API, Popoola OM, Aigbodion VS. Optimisation of spark plasma sintering parameters of Al-CNTs-Nb nano-composite using Taguchi Design of Experiment. *Int J Adv Manuf Technol* 2019;100:1563–73. <https://doi.org/10.1007/s00170-018-2705-3>.
- [53] Bréchnignac C, Houdy P, Lahmani M. *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer Science & Business Media; 2008.
- [54] Yang J, Caillat T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bulletin* 2006;31:224–9. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.49>.
- [55] Bennett G. Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier. 4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), San Diego, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics; 2006. <https://doi.org/10.2514/6.2006-4191>.
- [56] Szybist J, Davis S, Thomas J, Kaul BC. Performance of a Half-Heusler thermoelectric generator for automotive application. *SAE Technical Paper*; 2018.
- [57] Isabellenhütte - Präzisionslegierungen, Widerstände, Messtechnik n.d. <https://www.isabellenhuetten.com/de/> (accessed July 30, 2025).
- [58] Evident Thermoelectrics acquires GMZ Energy. *Green Car Congress* 2015. <https://www.greencarcongress.com/2015/05/20150519-evident.html>.
- [59] English Portal - Salvaging waste heat into electricity thanks to INTEGRAL thermoelectric materials n.d. <https://www.cea.fr/english/Pages/News/salvaging-waste-heat-into-electricity-INTEGRAL-thermoelectric-materials.aspx> (accessed July 30, 2025).
- [60] Mesbah S, Houari M, Boufadi FZ, Bouadjemi B, Lantri T, Bentata S, et al. Full Heusler alloys, with high absorption coefficient, insight into the optical properties of Li₂CaC and

- Li₂SrC. Solid State Communications 2021;328:114238. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114238>.
- [61] Masri HA, Abu-Jafar MS, Bouhemadou A, Baadji N. Multifunctional Properties of FeMnScAl Quaternary Heusler Alloy: Insights into Spintronics, Photovoltaics, and Thermoelectric Applications. J Phys Chem C 2025;129:2672–90. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c06553>.
- [62] Muhammad I, Zhang J-M, Ali A, Rehman MU, Muhammad S. Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-Heusler alloy under pressure. Materials Chemistry and Physics 2020;251:123110. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123110>.
- [63] Ghellab T, Baaziz H, Charifi Z. Tailoring the physical characteristics of novel quaternary RuMnCrSi and NiMnCrAl compounds for spintronic and thermoelectric applications. Physica Scripta 2025;100:055932. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/adc855>.
- [64] Bahhar S, Tahiri A, Idiri M, Touti R, Jabar A, Naji M. Impact of pressure on quaternary Heusler alloy LiScNiGe for optoelectronic application. Materials Science in Semiconductor Processing 2025;193:109497. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2025.109497>.
- [65] Righi A, Bendahma F, Labdelli A, Mana M, Bessaha F, Bessaha G, et al. Structural, Optoelectronic, Thermodynamic, and Thermoelectric Properties of LiScNiZ (Z= Si, Ge, Sn) Quaternary Heusler Compounds via DFT approach. Computational Condensed Matter 2025:e01092. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01092>.
- [66] Ramsteiner M, Brandt O, Flissikowski T, Grahn HT, Hashimoto M, Herfort J, et al. Co₂FeSi / GaAs / (Al, Ga) As spin light-emitting diodes: Competition between spin injection and ultrafast spin alignment. Phys Rev B 2008;78:121303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.121303>.
- [67] Kämmerer S, Thomas A, Hütten A, Reiss G. Co₂MnSi Heusler alloy as magnetic electrodes in magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters 2004;85:79–81. <https://doi.org/10.1063/1.1769082>.
- [68] Inomata K, Okamura S, Goto R, Tezuka N. Large tunneling magnetoresistance at room temperature using a Heusler alloy with the B2 structure. Japanese Journal of Applied Physics 2003;42:L419. <https://doi.org/10.1143/JJAP.42.L419>.
- [69] Wang W, Sukegawa H, Shan R, Mitani S, Inomata K. Giant tunneling magnetoresistance up to 330% at room temperature in sputter deposited Co₂FeAl/MgO/CoFe magnetic tunnel junctions. Applied Physics Letters 2009;95. <https://doi.org/10.1063/1.3258069>.
- [70] Ishikawa T, Itabashi N, Taira T, Matsuda K, Uemura T, Yamamoto M. Half-metallic electronic structure of Co₂MnSi electrodes in fully epitaxial Co₂MnSi/MgO/Co₂MnSi magnetic tunnel junctions investigated by tunneling spectroscopy. Journal of Applied Physics 2009;105. <https://doi.org/10.1109/INTMAG.2015.7157432>.
- [71] Furubayashi T, Kodama K, Sukegawa H, Takahashi YK, Inomata K, Hono K. Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance in spin-valve structures using epitaxial Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5}/Ag/Co₂FeAl_{0.5}Si_{0.5} trilayers. Applied Physics Letters 2008;93. <https://doi.org/10.1063/1.3068427>.

- [72] Kodama K, Furubayashi T, Sukegawa H, Nakatani TM, Inomata K, Hono K. Current-perpendicular-to-plane giant magnetoresistance of a spin valve using Co₂MnSi Heusler alloy electrodes. *Journal of Applied Physics* 2009;105. <https://doi.org/10.1063/1.3068427>.

*Chapitre III : APERÇU
SUR LES MÉTHODES
DE CALCUL*

Chapitre III : APERÇU SUR LES MÉTHODES DE CALCUL

III .1. Introduction

Les technologies de simulation numérique se sont avérées être un véritable tournant pour les disciplines scientifiques, notamment en physique et en chimie quantique en créant des opportunités inédites pour la recherche expérimentale. Une analyse approfondie de la littérature scientifique fait état d'une progression remarquable des méthodologies employées. Grâce à ces avancées, il est désormais possible d'affiner considérablement la compréhension du matériau à l'échelle atomique et de procéder à des analyses extrêmement détaillées. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) représente une approche innovante pour appréhender la complexité des systèmes atomiques, moléculaires et solides[1]. L'équation de Schrödinger[2], qui constitue le fondement de cette théorie permet de décrire de manière précise les propriétés quantiques des électrons et des noyaux atomiques cependant en raison d'interactions significatives entre ces deux derniers, sa résolution peut se révéler plus complexe dans le cas de systèmes à plusieurs corps. La DFT résout ce problème par la substitution de la fonction d'onde par une approche qui repose sur la densité électronique tout en maintenant un niveau de fiabilité et de précision élevé.

Dans ce chapitre, nous nous focalisons sur les fondements de la théorie fonctionnelle de la densité en mettant l'accent sur les approximations essentielles à la résolution de l'équation de Schrödinger. Par la suite, une discussion sur le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation sera présentée. Les logiciels utilisés pour déterminer les propriétés physiques des matériaux tels que WIEN2k, BoltzTraP et Gibbs2 seront également exposés.

III .2. Les fondements conceptuels de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité dont l'atout majeur est le cadre solide qu'elle fournit pour la compréhension de la structure électronique des systèmes à N corps, représente une bonne alternative aux méthodes conventionnelles de la mécanique quantique, longtemps formulées en termes de fonction d'onde. Son importance réside dans le fait qu'elle constitue l'élément essentiel des calculs ab initio qui reposent sur des principes fondamentaux dénués de paramètres empiriques.

Le concept fondamental de la théorie s'appuie sur le postulat selon lequel la représentation d'un système par des fonctions d'onde moléculaires approximatives est à l'origine de la complexité de sa description. Elle vise à substituer cette approche par une représentation fondée sur la

densité électronique globale et a pour objectif de résoudre efficacement l'équation de Schrödinger décrite par Erwin Schrödinger en 1926 qui est indépendante du facteur temps dans le calcul des systèmes à plusieurs corps[3].

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{III. 1}$$

E est l'énergie totale du système, Ψ est la fonction d'onde, elle implique les coordonnées électroniques et nucléaire, H désigne l'opérateur d'énergie hamiltonien représenté par les formules suivantes :

Soit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{e,e} + \hat{T}_N + \hat{V}_{N,N} \quad \text{III. 2}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{I=1}^{N_N} \nabla_{R_I}^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_N} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad \text{III. 3}$$

L'opérateur Hamiltonien résulte de la somme de cinq contributions élémentaires : l'énergie cinétique électronique \hat{T}_e , l'énergie d'attraction électrons-noyaux $\hat{V}_{e,N}$, l'énergie de répulsion électron-électron $\hat{V}_{e,e}$, l'énergie cinétique nucléaire \hat{T}_N et l'énergie relative à la répulsion noyau-noyau $\hat{V}_{N,N}$. Dans l'équation (III.3), r_i et r_j désignent les coordonnées des électrons, tandis que R_I et R_J sont respectivement les positions des noyaux.

L'équation de Schrödinger associée à un hamiltonien, ne peut admettre de solution que pour des systèmes d'une simplicité particulière comme les atomes hydrogénoïdes ou la molécule H_2^+ [4]. Il est à noter que plus le nombre d'électrons N est élevé, plus la solution devient complexe. En effet, chaque fonction d'onde étant liée à trois coordonnées spatiales, la fonction d'onde globale doit être définie dans un espace à 3N dimensions. Par conséquent, il devient impossible d'évaluer analytiquement l'énergie de l'état fondamental du système étudié.

III .3. Approximation de Born–Oppenheimer

En réponse à ces limitations, une multitude d'approches ont été élaborées. La première est celle de Born-Oppenheimer (1927) [5], une approximation adiabatique qui repose sur l'écart significatif de masse existant entre les électrons et les noyaux. En effet, la masse des noyaux nettement supérieure leur confère une vitesse de déplacement beaucoup plus lente c'est ce qui

conduit à les considérer comme immobiles tout en négligeant leur énergie cinétique et en prenant l'interaction entre noyaux comme une constante. Grâce à cette simplification, le problème posé est réduit à un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur engendré par les noyaux. On peut alors écrire l'Hamiltonien comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,N} + \hat{V}_{e,e} \quad \text{III. 4}$$

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{l=1}^{N_N} \frac{Z_l e^2}{|r_i - R_l|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{III. 5}$$

Cependant, ce modèle demeure complexe à appréhender en raison de la dépendance de la nouvelle fonction d'onde du système aux coordonnées de l'ensemble des électrons. Il en résulte donc la nécessité de formuler des approximations supplémentaires afin de résoudre ce modèle.

III .4. Approximations de Hartree et Hartree-Fock

Hartree (1928)[6], a mis en avant une approche visant à simplifier le traitement d'un système à N électrons en interaction en le substituant par celui d'une seule particule. Cette hypothèse postule que chaque électron se déplace indépendamment au sein d'un champ moyen par le biais du potentiel de Coulomb. La fonction ainsi obtenue est décrite par l'expression suivante :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \psi_i(\vec{r}_i) \quad \text{III. 6}$$

Cette approche, bien que performante présente une limitation due à l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des électrons, dérogeant ainsi au principe d'exclusion de Pauli. C'est la raison pour laquelle, le potentiel d'échange non linéaire et non local $V_x(r)$, a été introduit par Fock en 1930[7]. Cela complexifie les calculs, mais garantit la conformité avec le postulat de Pauli.

$$V_x(r) \phi_i(r) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int \partial \vec{r}' \frac{\phi_j^*(r') \phi_i(r)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j(r) \quad \text{III. 7}$$

Où * désigne un complexe conjugué.

Les équations de Hartree-Fock sont ainsi obtenues :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + U_i(r) + V_H(r) + V_x(r) \right\} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad \text{III.8}$$

III .5. Formalisme théorique de la DFT

III .5.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a émergé autant que solution aux limites de la méthode de Hartree-Fock (HF) en se basant sur l'emploi de la densité électronique qui ne dépend que de trois variables spatiales à la place de la fonction d'onde d'un système à N électrons impliquant 3N variables pour sa description[8].

En retraçant l'historique de la théorie, les travaux de Thomas et Fermi ont permis d'exprimer l'énergie en fonction de la densité de charge. Par la suite Hohenberg et Kohn (1964)[9] ont démontré que cette densité englobe l'ensemble d'informations responsable de la détermination des propriétés d'un système, c'est ainsi qu'ils ont formulé deux théorèmes fondateurs :

III .5.1.1. Théorème 1 (La densité en tant que variable de base)

Ce théorème stipule que pour chaque système de particules interagissant entre elles, la densité électronique de l'état fondamental constitue une grandeur déterminante du potentiel externe V_{ext} . Ainsi, ce dernier associé au nombre total d'électrons fournit une description complète de l'opérateur Hamiltonien du système et par conséquent de l'ensemble de propriétés à l'état fondamental. Il est possible de déterminer cette valeur par le biais d'une intégration sur l'ensemble de l'espace à l'aide de la densité ρ .

Tout système de particules en interaction est écrit comme suit :

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad \text{III. 9}$$

Au sein de ce système, on identifie l'existence d'une fonction d'onde Ψ , qui correspond à l'état fondamental de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps. La détermination de $\rho(r)$ permettra de déduire l'énergie de l'état fondamental total E_0 . Celle-ci peut être formulée comme suit :

$$E_0 = E[\rho(\vec{r})] = T(\rho) + V_{ext}[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad \text{III. 10}$$

T est l'énergie cinétique et V_{ext} correspond au potentiel externe, donnée par :

$$V_{ext}[\rho] = \int V_{ext}(\vec{r}) (\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad \text{III. 11}$$

III .5.1.2. Théorème 2 (Méthode de variation)

Le second postulat démontre que la détermination de l'énergie totale du système dans son état fondamental requiert l'identification de la densité $\rho_0(r)$ qui minimise la fonctionnelle d'énergie $E[\rho(r)]$.

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad \text{III. 12}$$

La fonctionnelle de l'énergie totale E résultant de ce théorème est :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}} \rho(r) dr \quad \text{III. 13}$$

$F[\rho(r)]$ désigne la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn pour tout système à plusieurs électrons.

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad \text{III. 14}$$

$T[\rho(r)]$ représente l'énergie cinétique et $V_{ee}[\rho(r)]$ l'énergie potentielle liée à l'interaction des électrons.

En dépit de la simplification significative apportée par le théorème H-K, établissant la densité en tant que quantité de base pour la description de la structure électronique, elle ne fournit néanmoins aucune indication sur la forme de $F[\rho(r)]$. Il s'avère donc impératif de recourir aux approximations adéquates afin de traiter $F[\rho]$.

III .5.2. Equations de Kohn et Sham

Afin de remédier au problème mentionné précédemment, W. Kohn et L. Sham ont proposé en 1965 une approche indirecte[10]. Celle-ci consiste à substituer un système à plusieurs corps interagissant par un système auxiliaire fictif à un corps dépourvu d'interaction au sein d'un potentiel externe. La densité électronique de l'état fondamental dans ce système correspond à celle du système interactif, dans ce cas, il est envisageable de déterminer avec exactitude l'énergie cinétique et la densité électronique en se basant sur les orbitales[10].

La fonction de densité $[\rho(r)]$ du système interactif est donnée par l'expression ci-dessous :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] \quad \text{III. 15}$$

Les composants $T_0[\rho(r)]$, E_H , E_{xc} , V_{ext} qui constituent l'équation (III.15) sont respectivement, l'énergie cinétique du système non interagissant, le terme de Hartree, L'énergie d'échange-corrélation représente l'ensemble des contributions à N corps (non prises en considération dans l'approximation de Hartree), et l'énergie d'interaction coulombienne des électrons-noyaux.

Selon l'approche de (KS), l'équation de Schrödinger monoélectronique prend la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} + V_{eff} \right) \psi_{e_j} = \varepsilon_j \psi_{e_j} \quad \text{III. 16}$$

Le potentiel effectif dans lequel les particules se déplacent est de la forme

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad \text{III. 17}$$

Avec

$$V_H = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad \text{III. 18}$$

V : Potentiel de Hartree

$$V_H = e^2 \int d^3r' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} \quad \text{III. 19}$$

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation

Le modèle de Kohn-Sham permet l'évaluation de tous les termes d'énergie ainsi que leurs potentiels associés mis à part le terme exact d'échange-corrélation E_{xc} qui demeure inconnu. Afin de résoudre ce problème, il est nécessaire de procéder à d'autres approximations dont nous discuterons par la suite.

III .6. Résolution de l'énergie d'échange et de corrélation

III .6.1. Approximation de la densité locale (LDA)

La densité locale (LDA)[11] est considérée comme étant la méthode la plus répandue en tant que solution au problème de l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(r)]$, fondée essentiellement sur le modèle du gaz uniforme d'électron. Il convient de souligner que la fonctionnel de densité $E_{xc}[\rho(r)]$, est étroitement liée à la densité électronique en un point r .

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\vec{r})\epsilon_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r} \quad \text{III. 20}$$

Où $\epsilon_{xcL}[\rho(r)]$ correspond à l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$.

En ce qui concerne les systèmes magnétiques, ou les densités électroniques sont influencé par la polarisation de spin, une extension de l'approximation de densité locale (LDA) s'avère nécessaire vers l'approximation de densité de spin locale (LSDA). Dans cette approche, l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} se transforme en une fonction combinée des deux densités de spin.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]d^3r \quad \text{III. 21}$$

III .6.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Afin d'améliorer la LDA principalement en termes de précision des résultats, de nouvelles approches dites de gradient généralisées (GGA) ont été développées[12–14].Celles-ci impliquent que l'énergie d'échange-corrélation dépend de la densité locale ainsi que de son gradient. Ces approches prennent en compte l'inhomogénéité de la densité électronique, un aspect non inclus dans la densité locale.

L'énergie d'échange et de corrélation est exprimée par la GGA sous la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]d^3r \quad \text{III. 22}$$

Dans le cas des systèmes magnétiques l'équation (III.22) est décrite comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r), |\nabla\rho_{\uparrow}(r)|, |\nabla\rho_{\downarrow}(r)|]d^3r \quad \text{III. 23}$$

La GGA se présente sous plusieurs formulations. Les plus notables sont celles de Perdew-Burke-Ernzerhof(GGA-PBE)[14]et de Wu et Cohen GGA-WC [15].

III .6.3. Approximation DFT + U

La DFT+U a été introduite comme une solution pour pallier les limites de la DFT standard dont la LDA et la GGA, notamment dans la description des systèmes fortement corrélés. Les interactions de Coulomb qui influencent les électrons localisés en particulier ceux des orbitales d et f ont été modélisés avec plus de précision en intégrant un terme de Hubbard (U) dans l'hamiltonien

La fonctionnelle DFT+U peut se formuler comme ainsi[16] :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U - J)}{2} \sum_{m\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m',\sigma}^2) \quad \text{III. 24}$$

L'opérateur \hat{n}_m , permet de déterminer le nombre d'électrons qui occupent une orbitale à un site spécifique, dont le nombre quantique magnétique est m et le spin est σ .

III .7. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Le potentiel semi-locale de Becke-Johnson (BJ)[17]modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ)[18] apporte une valeur ajoutée significative en permettant de déterminer avec précision les énergies de gap des solides cristallins. Elle offre une meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux par rapport aux approches les plus répandues.

Le potentiel (mBJ) prend la forme suivante :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad \text{III. 25}$$

$V_{x,\sigma}^{BR}$ exprime le potentiel d'échange de Becke-Roussel (BR)[19], proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

(r) et t (r) désignent respectivement la densité d'électrons et la densité d'énergie cinétique.

Le paramètre C peut être déterminé à partir de la relation suivante :

$$c = \alpha + \left(\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III. 26}$$

Avec : V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système, α et β sont deux paramètres libres dont les valeurs sont : $\alpha = - 0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$.

III .8. Méthodes de calcul implémentées dans le code de calcul WIEN2k

III .8.1. Méthode des ondes planes augmentées

En 1937, Slater a mis au point la méthode des ondes planes augmentées (APW)[20], une approche utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron en se basant précisément sur l'approximation Muffin-Tin (MT) pour la description du potentiel cristallin. Elle s'articule autour d'une segmentation de la maille élémentaire en deux catégories de régions

à savoir : des sphères désignées « Muffin-Tin » (I) au centre des sites atomiques de rayon Muffin Tin, et une région interstitielle localisée entre les atomes (II) correspondant à l'espace vide. En outre, grâce à cette division il est possible d'effectuer une description précise et détaillée du comportement des électrons selon leur position dans l'espace (figure III.1).

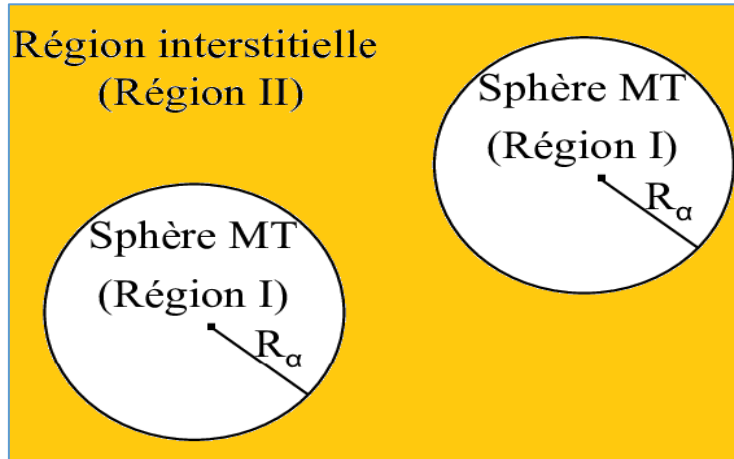


Figure III.1 : Schéma illustrant la division de l'espace en sphères en forme de muffin-tin R_α et en région interstitielle.

En outre, la dimension des sphères Muffin-Tin (R_{MT}) est précisément ajustée pour chaque atome avec des fonctions d'onde décrites par des solutions radiales multipliées par les harmoniques sphériques. Dans la région interstitielle ces fonctions sont illustrées par des ondes planes. Ainsi la fonction d'onde peut être exprimée par la formule suivante :

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & \text{pour } r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III. 27}$$

R_α indique le rayon de la sphère MT, Ω représente le volume de la cellule unitaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients de dilatation et Y_{lm} les harmoniques sphériques.

La solution radiale de l'équation de Schrödinger est représentée par (r) :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad \text{III. 28}$$

Où, $V(r)$ et E_l sont respectivement le potentiel Muffin-Tin et l'énergie de linéarisation

Cependant, il convient de noter que la méthode APW est fortement dépendante du paramètre énergétique E_l . En effet, lorsque la fonction radiale $U_l(r, E_l)$ devient nulle à l'interface des sphères muffin-tin, il se produit un découplage entre les fonctions radiales et les ondes planes, ce phénomène est désigné par le terme de d'asymptote. En réponse à ce problème, la méthode APW a été modifiée à plusieurs reprises, notamment d'après les propositions de Koelling et Andersen[21].

III .8.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Proposée par Andersen comme amélioration de la méthode APW de Slater, la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)[22], figure parmi les approches les plus précises pour le calcul des structures de bande des solides cristallins. Sa particularité réside dans sa capacité à linéariser la dépendance énergétique des fonctions de base grâce à l'intégration des solutions radiales $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ de l'équation de Schrödinger ainsi que de leurs dérivées $U'(r)$, $Y'_{lm}(r)$.

Dans le cas d'un traitement non relativiste, la fonction d'onde de base LAPW admet la forme suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U'_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III. 29}$$

Les coefficients B_{lm} , qui sont de la même nature que les coefficients A_{lm} , correspondent à la fonction $U'_l(r)$ dans laquelle la fonction $U_l(r)$, $Y_{lm}(r)$ est soumise à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} rU_1(r) = rU_1(r) \quad \text{III. 30}$$

III .8.3. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)

Contrairement à la méthode LAPW, la méthode FP-LAPW[23] ne recourt à aucune approximation pour traiter le potentiel et la densité de charge. Le potentiel est développé en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères atomiques et représenté par une série de Fourier dans la région interstitielle. L'approche ainsi adoptée assure la continuité du potentiel à l'interface des sphères MT tout en prenant en compte sa dépendance angulaire dans l'ensemble de l'espace, conférant à la méthode son caractère de « plein potentiel »[23].

Le potentiel s'exprime sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III. 31}$$

La densité de charge est également développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr}, & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r), & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{III. 32}$$

III .9. Codes de calcul

III .9.1. WIEN2K

La méthode FP-LAPW, développée par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs, a été employée à travers le code WIEN2k pour effectuer les calculs nécessaires à cette étude[23]. Ce code fondé sur la DFT, permet de prédire une multitude de propriétés physiques, telles que les propriétés structurales, électroniques, mécaniques, magnétiques et optiques des matériaux. Sa mise en œuvre a déjà fait ses preuves dans le cadre de divers systèmes, tels que les supraconducteurs à température élevée[24], les surfaces de métaux de transition[25], les minéraux et les oxydes non ferromagnétiques[26,27]. Par ailleurs, ce code intègre d'autres programmes dédiés aux calculs auto-cohérents, ainsi que des outils complémentaires permettant respectivement de générer les fichiers d'entrée ainsi que de visualiser les résultats et de les analyser (figure III.2).

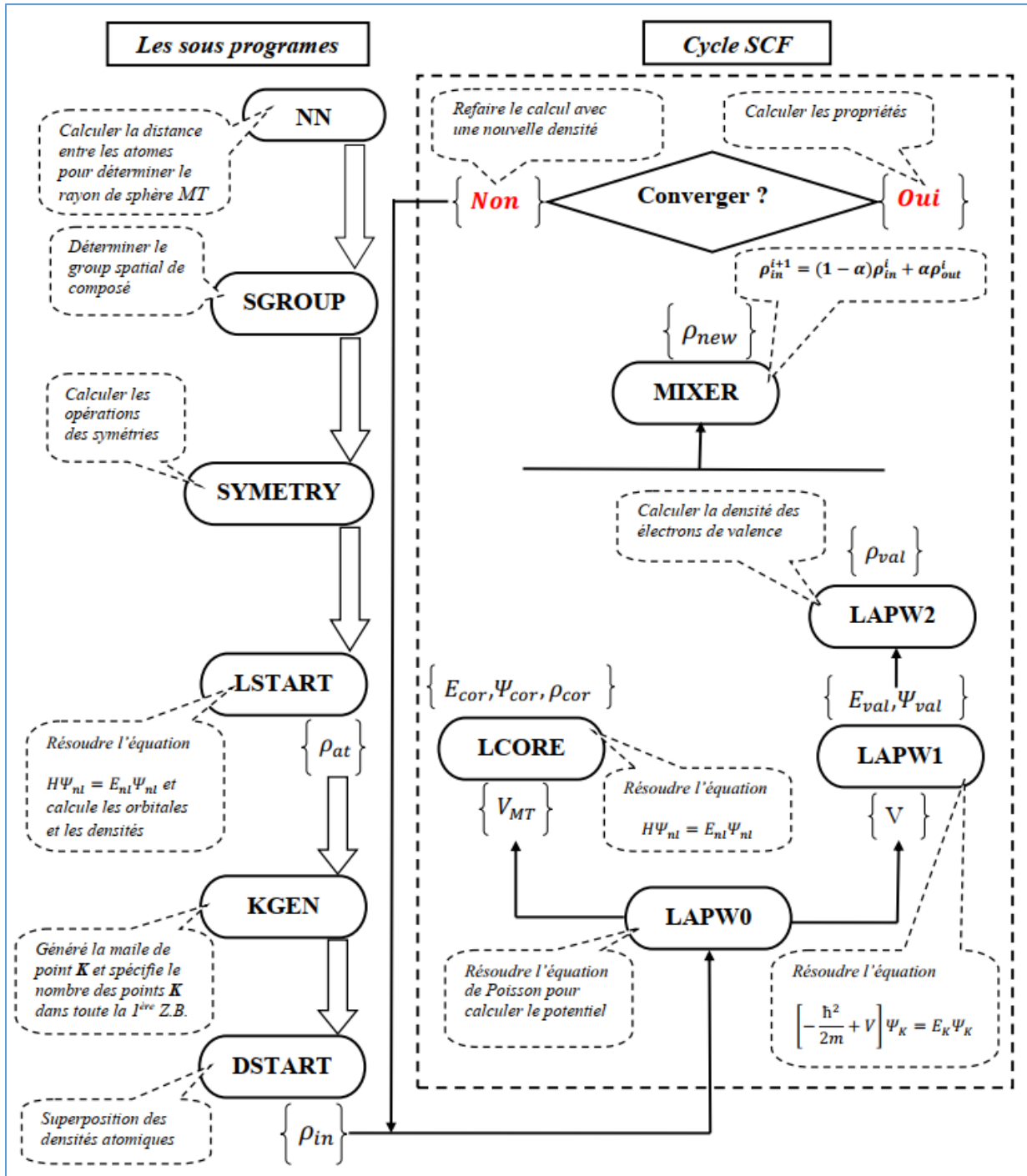


Figure III.2 : Structure de l'organigramme des programmes du code WIEN2K[23].

III .9.1.1. Codes associés

III .9.1.1. 1. BoltzTrap

Fondé sur la théorie semi-classique du transport de Boltzmann[28], le code BoltzTraP offre la possibilité de calculer les propriétés de transport électronique par interpolation de Fourier lissée des énergies de bande, de même il applique l'approximation du temps de relaxation pour

simplifier les calculs[29]. Ce programme requiert certains paramètres d'entrée nécessaires à son fonctionnement à savoir : la dispersion électronique le long des lignes de haute symétrie au sein de la zone de Brillouin, la valeur de l'énergie de Fermi, des paramètres numériques d'intégration (nombre de points k, coupure d'énergie), fichiers optionnels pour préciser la plage de température et de concentration de dopage. C'est sur cette base que le programme permet de déterminer les différents coefficients de transport, dont la conductivité électrique, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique.

III .9.1.1. 2. Gibbs2

Ce programme qui est basé sur l'approximation quasi-harmonique est consacré à l'étude des propriétés thermodynamiques des solides périodiques sous des conditions contrôlées de température et de pression variables. Son principe consiste à exploiter les résultats des calculs quantiques à l'état solide tels que la courbe énergie-volume et le cas échéant, les fréquences harmoniques des phonons avec pour objectif la détermination des grandeurs thermodynamiques fondamentales comme l'entropie, l'enthalpie, la capacité calorifique et le coefficient de dilatation thermique[30,31].

III .10. Conclusion

Le présent chapitre a pour objet de présenter de manière détaillée le contexte théorique et numérique dans lequel s'inscrit notre étude. Il a été souligné que pour résoudre l'équation de Schrödinger qui représente l'équation fondamentale de la mécanique quantique, il est indispensable de recourir aux méthodes ab initio et à différentes approximations tel que l'approximation de Born-Oppenheimer, de Hartree et de Hartree-Fock pour traiter les systèmes polyélectroniques. Dans cette étude nous avons mis en œuvre le formalisme de la DFT et ses principaux potentiels d'échange-corrélation (LDA, GGA, TB-mBJ...) ainsi que les méthodes APW, LAPW et FP-LAPW, en s'appuyant pour nos calculs sur la méthode FP-LAPW.

Enfin, des aperçus sur le code WIEN2k, et sur les codes BoltzTraP et Gibbs 2 sont donnés pour l'évaluation des différentes propriétés.

Références bibliographiques

- [1] Parr RG. Density Functional Theory of Atoms and Molecules. In: Fukui K, Pullman B, editors. *Horizons of Quantum Chemistry*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1980, p. 5–15. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2.
- [2] Schrödinger E. The schrödinger equation. *Phys Rev* 1926;28:1049–70.
- [3] Schrödinger E. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen Der Physik* 1926;385:437–90.
- [4] Benstaali W. etude des proprietes optoelectroniques et magnetiques des composes ZnX/CdX dopes par des metaux de transition. PhD Thesis. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, n.d.
- [5] Born M, Heisenberg W. Zur Quantentheorie der Molekeln. In: Blum W, Rechenberg H, Dürr H-P, editors. *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1985, p. 216–46. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16.
- [6] Hartree DR. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24, Cambridge university press; 1928, p. 89–110.
- [7] Fock V. ?Selfconsistent field? mit Austausch für Natrium. *Z Physik* 1930;62:795–805. <https://doi.org/10.1007/BF01330439>.
- [8] Orio M, Pantazis DA, Neese F. Density functional theory. *Photosynth Res* 2009;102:443–53. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>.
- [9] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [10] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [11] Von Barth U, Hedin L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1972;5:1629.
- [12] Perdew JP. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys Rev B* 1986; 33: 8822–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [13] Perdew JP, Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B* 1986;33:8800–2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- [14] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [15] Wu Z, Cohen RE. More accurate generalized gradient approximation for solids. *Phys Rev B* 2006;73:235116. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [16] Dudarev SL, Botton GA, Savrasov SY, Humphreys CJ, Sutton AP. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Phys Rev B* 1998;57:1505–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.1505>.
- [17] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics* 2006;124.
- [18] Tran F, Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys Rev Lett* 2009;102:226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [19] Becke AD, Roussel MR. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Phys Rev A* 1989;39:3761–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>.
- [20] Slater JC. Energy band calculations by the augmented plane wave method. *Advances in quantum chemistry*, vol. 1, Elsevier; 1964, p. 35–58.

- [21] Andersen OK. Linear methods in band theory. *Phys Rev B* 1975;12:3060–83. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [22] Singh DJ, Nordström L, editors. *Nitty-Gritties. Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Boston, MA: Springer US; 2006, p. 53–106. https://doi.org/10.1007/978-0-387-29684-5_5.
- [23] Blaha P, Schwarz K, Madsen GK, Kvasnicka D, Luitz J. *wien2k. An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* 2001;60:155–69.
- [24] Schwarz K, Ambrosch-Draxl C, Blaha P. Charge distribution and electric-field gradients in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Phys Rev B* 1990;42:2051–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2051>.
- [25] Kohler B, Ruggerone P, Wilke S, Scheffler M. Frustrated H-Induced Instability of Mo(110). *Phys Rev Lett* 1995;74:1387–90. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.1387>.
- [26] Winkler B, Blaha P, Schwarz K. Ab initio calculation of electric-field-gradient tensors of forsterite. *American Mineralogist* 1996;81:545–9. <https://doi.org/10.2138/am-1996-5-602>.
- [27] Wang X-G, Weiss W, Shaikhutdinov Sh, Ritter M, Petersen M, Wagner F, et al. The Hematite (α -Fe₂O₃) (0001) Surface: Evidence for Domains of Distinct Chemistry. *Phys Rev Lett* 1998;81:1038–41. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1038>.
- [28] Bringuier E. L'équation de transport électronique de Boltzmann dans les solides et l'approximation du temps de relaxation. *European Journal of Physics* 2019.
- [29] Madsen GK, Singh DJ. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* 2006;175:67–71.
- [30] Otero-De-La-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications* 2011;182:2232–48.
- [31] Blanco MA, Francisco E, Luana V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications* 2004;158:57–72.

Chapitre IV :
Résultats et discussion

PARTIE 1 : ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES PHYSIQUES DES ALLIAGES HEUSLER QUATERNAIRES

IV.1. Introduction

L'exploration de matériaux multifonctionnels innovants suscite un vif intérêt pour les alliages Heusler qui se positionnent comme des solutions de choix grâce au potentiel substantiel de leurs multiples applications en photovoltaïque, en cellules solaires, en spintronique, en optoélectronique et en dispositifs thermoélectriques[1–4]. Les alliages Heusler quaternaires se distinguent au sein de cette famille par leur capacité à offrir une alliance remarquable de propriétés physiques générant ainsi des opportunités novatrices dans la conception des équipements de pointe.

Dans cette optique, ce chapitre se concentre sur une étude approfondie des caractéristiques structurales, mécaniques, dynamiques, électroniques, thermodynamiques, thermoélectriques et optiques des composés quaternaires LiScNiZ ($Z=\text{Si, Ge, Sn}$) et CaRbNaZ ($Z=\text{Si, Ge}$).

IV.2. Méthodes et détails de calcul

Afin de déterminer les propriétés des composés sélectionnés, une étude de premier principe ab initio a été réalisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[5] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)[6] telle qu'elle est intégrée dans le code WIEN2k[7]. Les interactions d'échange et de corrélation ont été modélisées à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [8]. Cependant, étant donné que cette dernière sous-estime la valeur du gap de la bande interdite, le potentiel d'échange Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) a également été utilisé [9].

Le présent travail a été réalisé à l'aide d'un maillage k-point de $10 \times 10 \times 10$ du schéma Monkhorst–Pack[10] permettant l'optimisation des paramètres de réseau et les calculs de structure électronique. Le paramètre gaussien a été sélectionné à 12 dans l'expansion de Fourier de la densité de charge, bien que la valeur maximale du moment angulaire (l_{max}) ait été fixée à 10. La séparation d'énergie entre les électrons de cœur et de valence est de $-7,0$ Ry. L'auto-cohérence est atteinte en appliquant la condition de convergence énergétique de 10^{-4} Ry.

Le paramètre de coupure des ondes planes $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$, où le R_{MT} représente le rayon atomique le plus bas et le K_{max} la valeur la plus élevée des vecteurs du réseau réciproque, ainsi que les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) exprimés en u.a correspondant à chaque élément utilisé

sont regroupés dans le tableau IV.1. Les caractéristiques élastiques et mécaniques sont estimées à l'aide de la technique de Thomas Charpin [11], intégrée au logiciel Wien2k. Les caractéristiques vibrationnelles du réseau y compris la courbe de dispersion des phonons des composés étudiés ont été calculées par le code Phonopy[12]. De plus les propriétés thermodynamiques ont été évaluées par l'approximation quasi-harmonique du modèle théorique de Debye à l'aide du code Gibbs2[13]. Comme les calculs des paramètres thermoélectriques requièrent un échantillonnage dense des points k, nous avons opté pour une densité élevée de 100000 points k afin d'évaluer de manière précise les propriétés thermoélectriques. Ces derniers sont déterminés à l'aide de l'approche semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP[14].

Tableau IV.1: Les rayons des sphères Muffin-tin (RMT) en u.a.

Matériaux	$R_{MT} \times K_{max}$	R_{MT}	
		Elément	R_{MT}
LiScNiZ (Z=Si, Ge, Sn)	9	Li	1.97
		Sc	2.25
		Ni	2.37
		Si	1.97
		Ge	2.29
		Sn	2.45
CaRbNaZ(Z=Si, Ge)	8	Ca	2
		Rb	2
		Na	2
		Z	1.93

IV. 3. Matériaux quaternaires LiScNiZ (Z=Si, Ge, Sn)

IV. 3.1. Propriétés structurales

Les alliages quaternaires (QHA)LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn) cristallisent dans la configuration cubique à faces centrées (FCC), selon un groupe d'espace F43m (n° 216)[15]. En fonction de leur arrangement atomique, ces QHA sont étudiés dans trois configurations atomiques non équivalentes, à savoir les types I, II et III comme détaillé dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Positions atomiques pour trois types de composés QHA.

Type/Atomes	Li	Sc	Ni	Z
Type-I	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
Type-II	(3/4,3/4,3/4)	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
Type-III	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)

Afin de déterminer la constante de la maille à l'équilibre et de décrire la structure stable des QHA examinés, nous avons optimisé l'énergie en fonction du volume pour les deux arrangements atomiques dans différentes configurations, à savoir non magnétiques (NM) et ferromagnétiques (FM). Les calculs ont été effectués en utilisant le potentiel d'échange-corrélation GGA-PBE[8]. Les constantes structurales incluant l'énergie optimale de la maille élémentaire (E_0), le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') ont été déterminées à l'aide d'un ajustement des courbes d'optimisation énergie-volume par l'équation d'état de Birch-Murnaghan[16], exprimée comme suit :

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

$E(V)$ et V_0 sont respectivement l'énergie de l'état fondamental et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre.

Le module de compressibilité est déterminé par la relation suivante :

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \frac{C_{11} + 2 C_{12}}{3} \quad \text{IV. 2}$$

Les résultats des principaux paramètres calculés à température et pression nulle sont synthétisés dans le tableau IV.3. Il convient de noter que ces résultats sont en excellent accord avec la littérature théorique[17–20].

Tableau IV.3: E_{\min} (en Ry), a (en Å), B (en GPa), B' et l'Energie de formation (ΔH_f) pour LiScNiSn (Z : Si, Ge et Sn) dans les trois types.

Composés	Structure	E_{\min} (Ry)		a (Å)	B (GPa)	B'	ΔH_f (Ry)
		FM	NM				
	Type-I	-5165.431404	-5165.431455	5.89	110.46	4.36	-1.40
LiScNiSi	Type-II	-5165.379401	-5165.379105	6.06	97.06	4.11	–
	Type -III	-5165.346291	-5165.346313	6.19	83.19	4.12	–
	Type- I	-8783.549319	-8783.549349	6.07	101.50	4.52	-1.83
LiScNiGe	Type-II	-8783.501510	-8783.501517	6.15	91.74	4.34	–
	Type-III	-8783.483843	-8783.483927	6.27	79.82	4.13	–
	Type-I	-16943.524348	-16943.524361	6.34	91.09	4.57	-1.17
LiScNiSn	Type-II	-16943.446807	-16943.446857	6.47	77.87	4.53	–
	Type-III	-16943.441294	-16943.441371	6.54	71.85	3.45	–

En raison de la prédominance de caractère non magnétique du matériau, les courbes d'optimisation ne sont présentées que dans cet état et pour les trois types de configurations (figure IV.1).

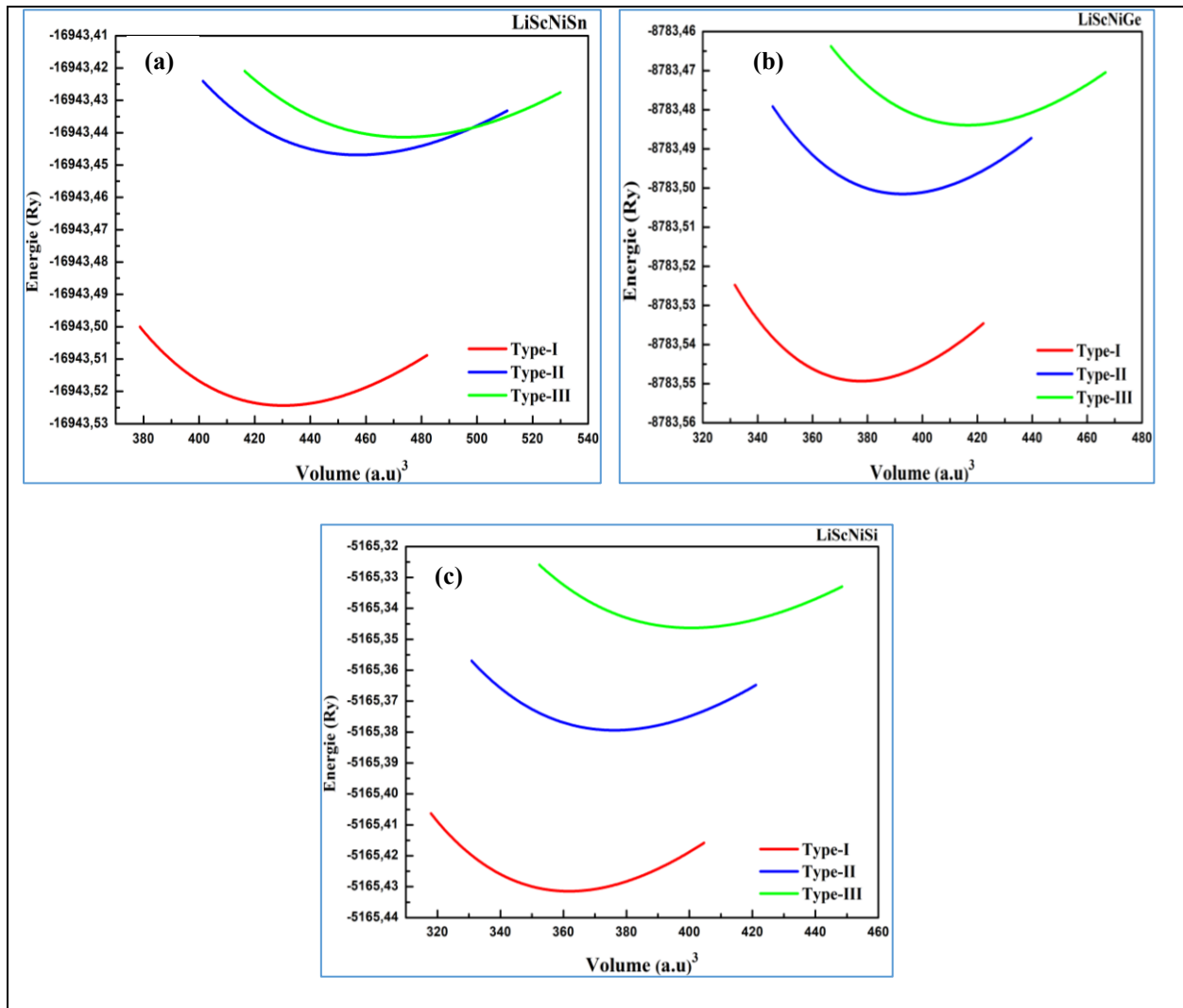


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les 3 différents types d'QHA LiScNiZ (Z = Si, Ge et Sn).

Les courbes d'optimisation énergétique présentées par la figure IV.1, indiquent clairement que l'arrangement atomique de type I est la structure de l'état fondamental la plus stable pour les trois composés. En conséquence, nous procéderons aux calculs suivants selon cette configuration.

La structure cristalline de ces alliages est illustrée par la figure IV.2 à l'aide du logiciel Vesta 4.5[21].

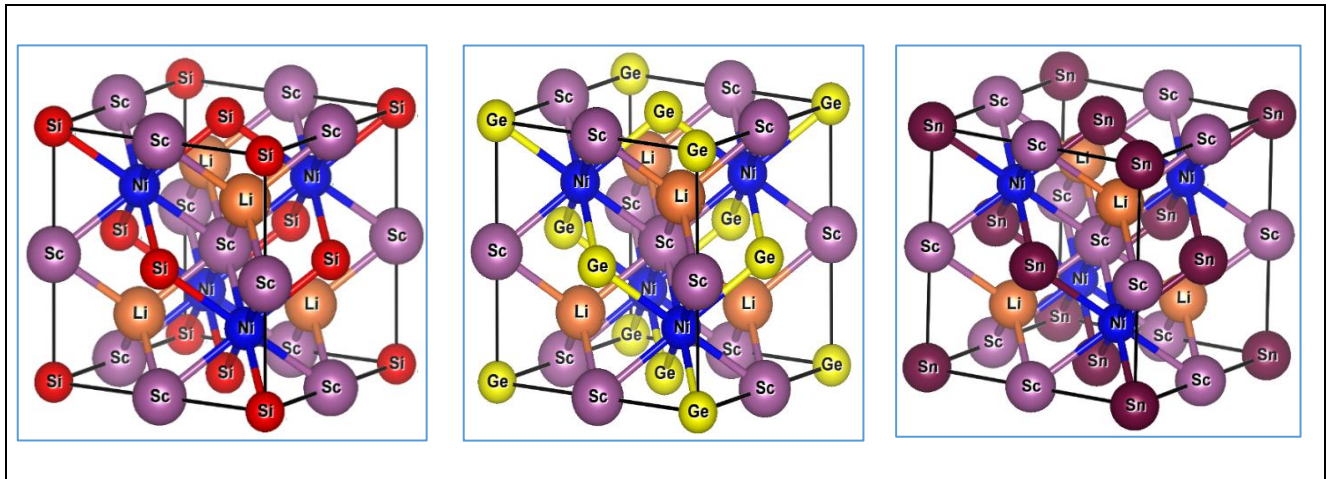


Figure IV.2 : Structures cristallines dans la configuration de type 1

D'après le tableau IV.3, il ressort que la constante de réseau (a) augmente progressivement à mesure que le rayon covalent du cation Z augmente de Si, Ge à Sn. Inversement, le module de compression diminue à mesure que les dimensions atomiques augmentent indiquant que l'alliage LiScNiSi présente une faible compressibilité et une meilleure résistance à la pression externe par rapport à LiScNiGe et LiScNiSn.

Nous avons ainsi évalué la stabilité thermodynamique des composés sélectionnés en analysant leur enthalpie de formation (ΔH_f) selon la relation indiquée dans l'équation IV.3.

$$\Delta H_f = E_{LiScNiZ}^{tot} - (E_{Li}^{Bulk} + E_{Sc}^{Bulk} + E_{Ni}^{Bulk} + E_Z^{Bulk}) \quad \text{IV. 3}$$

Ici, $E_{LiScNiZ}^{tot}$ représente l'énergie totale du composé dans son état fondamental tandis que E_{Li}^{Bulk} , E_{Sc}^{Bulk} , E_{Ni}^{Bulk} et E_Z^{Bulk} (Z : Si, Ge, Sn) désignent respectivement les énergies de Li, Sc, Ni et Z (Z = Si, Ge, Sn) dans une même substance. Comme indiqué dans le tableau IV.3, les énergies de formation des trois QHA sont négatives ce qui indique que les matériaux sélectionnés sont thermodynamiquement stables et appropriés pour la synthèse expérimentale.

IV. 3.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Dans le cadre de l'analyse des structures cristallines, la stabilité mécanique représente un critère déterminant car elle reflète la capacité d'un matériau à résister à de petites déformations homogènes arbitraires. Ce comportement trouve sa description dans les constantes élastiques (C_{ij}), qui fournissent une évaluation précise de la réponse mécanique du solide cristallin. En outre, ces constantes ouvrent sur plusieurs propriétés physiques pertinentes telles que la

propagation des ondes élastiques, la dureté ou encore la température de Debye. En ce qui concerne les cristaux cubiques, seules trois constantes indépendantes sont à prendre en compte : C_{11} , C_{12} et C_{44} . La combinaison de ces dernières permet de définir les modules élastiques fondamentaux nécessaires à la caractérisation du comportement mécanique du matériau. En outre, ils doivent répondre aux critères de stabilité définis par Born-Huang[22]. Ces critères sont énoncés dans l'équation suivante :

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0; (C_{11} + 2C_{12}) > 0; C_{11} - C_{12} > 0 \quad \text{IV. 4}$$

Les constants élastiques mentionnés ci-dessus sont calculées pour les composés LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn dont les valeurs sont présentées dans le tableau IV.4.

Les résultats obtenus indiquent que les critères mécaniques sont bien respectés. Nous pouvons donc affirmer que ces composés sont mécaniquement stables à température et pression nulles.

Par ailleurs, en se basant sur ces constantes, d'autres caractéristiques mécaniques notables peuvent être déduites telles que le module de cisaillement (G), le module de compressibilité (B), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν) et le facteur d'anisotropie de Zener (A). Ces grandeurs peuvent être calculées à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH)[23–25] comme illustré ci-dessous :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad \text{IV. 5}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{IV. 6}$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} + \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad \text{IV. 7}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{IV. 8}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad \text{IV. 9}$$

Tableau IV.4: Constantes élastiques calculées (C_{ij}) en GPa, module de compression (B), module de cisaillement (G), module de Young (E), coefficient de Poisson (ν), pression de Cauchy (C_p), facteur d'anisotropie (A) et rapport de Pugh (B/G) des LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	C_p	A	B/G
LiScNiSi	183.14	74.09	108.25	110.44	82.20	197.6	0.20	-34.16	1.98	1.34
LiScNiGe	161.57	71.53	98.60	101.55	71.98	174.68	0.21	-27.06	2.19	1.41
LiScNiSn	151.22	61.16	84.02	91.19	65.41	158.38	0.21	-22.86	1.86	1.39

Le tableau IV.4, illustre de manière claire que les valeurs élevées de module de compressibilité (B) obtenues pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn sont en parfaite concordance avec celles calculées à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan. Cela valide également le comportement rigide de ces substances lorsqu'elles sont soumises à une contrainte externe.

La résistance des matériaux à l'allongement et à la compression est caractérisée par le module de Young (E). En effet, plus la valeur de E est élevée, plus le composé présente une dureté significative. Suite à l'analyse de nos matériaux, nous avons constaté que LiScNiSi présente le module de Young le plus élevé (197.6GPa) soit la rigidité maximale. En outre, nous avons constaté que les valeurs du coefficient de Poisson (ν) s'établissaient respectivement à 0,20, 0,21 et 0,21 pour LiSnNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn. Selon la règle de Frantsevich[26], les substances se comportent de manière ductile si le rapport (ν) est supérieur à 0,33, en cas contraire, elles sont fragiles. Dans notre cas d'étude, les valeurs du (ν) sont inférieures à 0,33 indiquant un comportement fragile des alliages quaternaire analysés.

Par ailleurs, pour évaluer la plasticité cristalline de nos alliages, d'autres indices tels que la pression de Cauchy (C_p) et le rapport de Pugh (B/G) sont également analysés. Selon le critère de Pugh, la substance est considérée comme fragile si elle présente un rapport (B/G) inférieur à 1,75. Dans le cas contraire (supérieur à 1.75) il est ductile [27]. Dans ces travaux, le rapport de Pugh se situe en dessous de 1,75, indiquant que LiSnNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn présentent un comportement fragile. Ceci a été confirmé par le calcul de la pression de Cauchy, donnée par $C_p = C_{12} - C_{44}$. Comme indiqué dans le tableau ci-dessus, la valeur négative de C_p obtenue pour les trois composés en question met en évidence leur caractère fragile.

Le facteur d'anisotropie (A) est un paramètre crucial pour la prédiction des caractéristiques des substances solides. En effet, si la valeur de A est égale à 1, le matériau sélectionné sera isotrope.

Si cette valeur est différente de 1, il sera anisotrope. Il ressort clairement du tableau IV.4 que les valeurs calculées de A sont égales à 1,98, 2,19 et 1,86 pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn respectivement ce qui est supérieur à l'unité. Cela indique que ces trois composés sont anisotropes.

IV. 3.3. Stabilité dynamique

Pour élucider la stabilité dynamique des alliages quaternaires Heusler étudiés, nous avons déterminé leurs courbes de distribution de phonons dans les directions X-R-M- Γ -R de la zone de Brillouin, comme illustré par la figure IV.3.

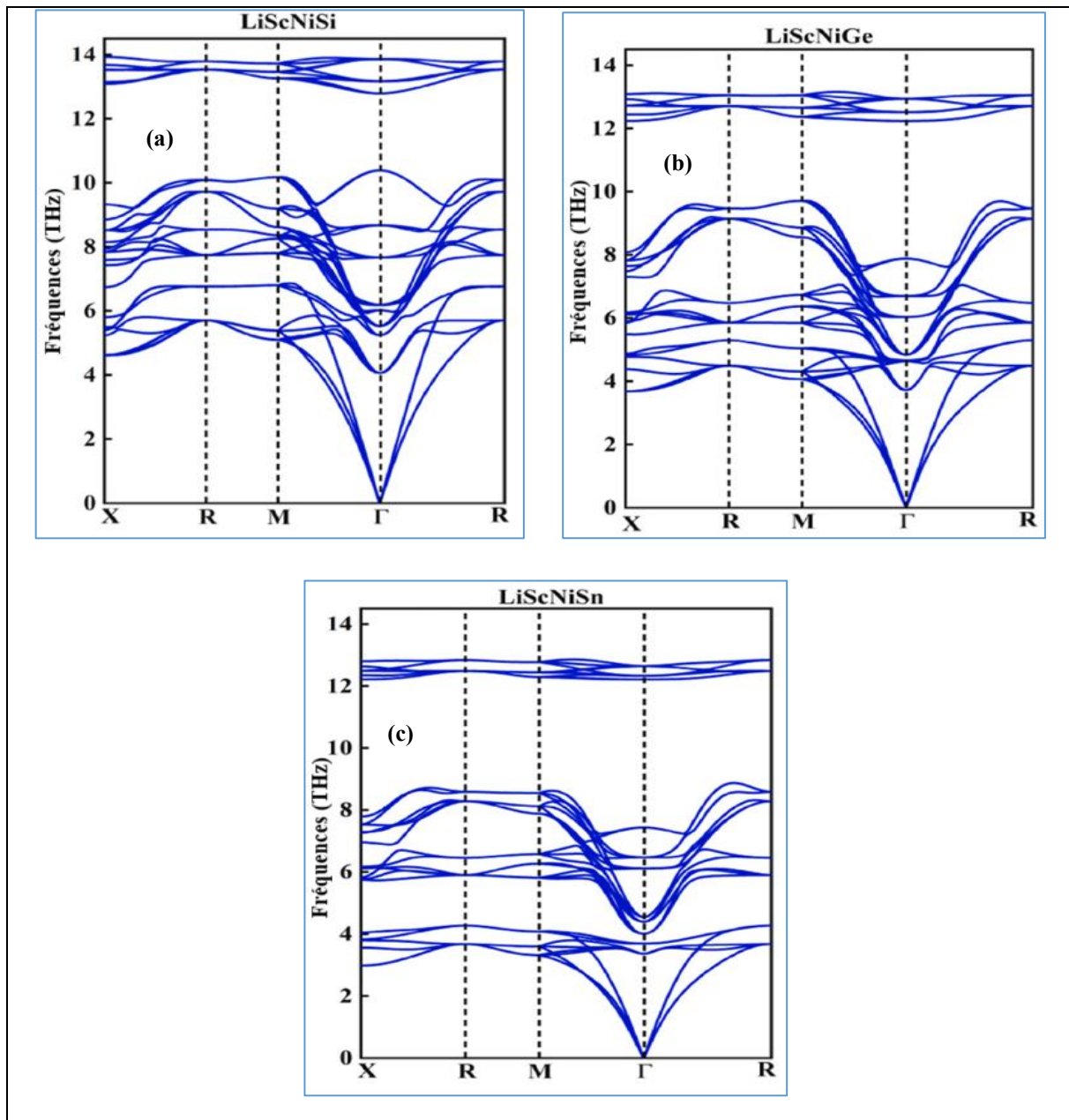


Figure. IV.3: Spectres de dispersion de phonons de (a) LiScNiSi, (b) LiScNiGe et (c) LiScNiSn.

Il apparaît clairement à partir de cette figure que les trois structures ne présentent aucune fréquence imaginaire dans cette zone, indiquant donc leur stabilité dynamique à l'équilibre, résultat qui corrobore les conclusions d'études antérieures sur divers composés de la même famille[28,29]. Cela suggère que les interactions atomiques au sein de chaque cristal sont bien équilibrées ainsi que les matériaux sont relativement peu susceptibles d'être soumis à des distorsions structurelles spontanées.

Dans chaque cas, les trois branches de phonons acoustiques émergent du point Γ et évoluent le long des directions de haute symétrie de manière continue, reflétant les vibrations typiques du réseau à grande longueur d'onde. Par ailleurs, les branches de phonons optiques se distinguent par leur apparence distincte et relativement plate, notamment aux fréquences les plus élevées. Cette observation suggère la présence de modes vibrationnels localisés qui pourraient être influencés par les atomes plus lourds ou les liaisons plus faibles dans certaines zones du réseau.

En effet, ces modes localisés sont susceptibles d'affecter la conductivité thermique des matériaux et pourraient également intervenir dans les mécanismes de diffusion liés aux phonons. Ces écarts peuvent être attribués aux fluctuations des masses atomiques et des environnements de liaison induits par les éléments du site Z (Ge, Si et Sn).

IV. 3.4. Propriétés électroniques

La détermination de la nature des matériaux qu'ils soient métaux, semi-métaux, semi-conducteurs ou isolants, s'effectue par une évaluation rigoureuse de leurs propriétés électroniques distinctives. Cette analyse permet de déterminer leur adéquation à diverses applications ouvrant ainsi des perspectives prometteuses pour leur utilisation dans divers contextes technologiques. Ces propriétés s'articulent principalement autour de la structure de la bande d'énergie et de la densité d'états totale et partielle (TDOS et PDOS).

IV. 3.4.1. Structure de bande

La figure IV.4 représente les structures de bandes électroniques des alliages LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn QHA selon les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin pour deux fonctionnelles de corrélation d'échange distinctes, GGA-PBE et TB-mBJ, respectivement. Notre analyse met en évidence une similitude dans les profils des matériaux étudiés qui se caractérisent par une nature semi-conductrice. Cette tendance se traduit par l'absence de chevauchement entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence autour du niveau de Fermi (E_F). Les structures de bande montrent que les trois alliages

prédits ; LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn ont une bande interdite indirecte à ($\Gamma - X$) d'environ 0,664, 0,597 et 0,411 eV en utilisant la GGA-PBE et de 0,675, 0,625 et 0,414 eV en utilisant la TB-mBJ respectivement. Bien que les valeurs de bande interdite présentent des divergences mineures, la topologie globale de la bande reste cohérente entre les deux fonctionnelles.

Nous avons également constaté que l'augmentation du rayon atomique entraîne une modification du minimum de la bande de conduction, ce qui se traduit par une réduction de la bande interdite tout en préservant la nature semi-conductrice et les caractéristiques du gap énergétique.

Les valeurs des énergies de bande interdite ainsi que leur type sont détaillées dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Les valeurs des énergies de bande interdite déterminées à l'aide des deux approches

Matériaux	LiScNiSi		LiScNiGe		LiScNiSn	
	GGA-PBE	TB-mBJ	GGA-PBE	TB-mBJ	GGA-PBE	TB-mBJ
Valeur de Gap	0.664	0.675	0.597 0.615[30]	0.625	0.411 0.415[30]	0.414
Région	($\Gamma - X$)	($\Gamma - X$)	($\Gamma - X$)	($\Gamma - X$)	($\Gamma - X$)	($\Gamma - X$)
Type	Indirect	Indirect	Indirect	Indirect	Indirect	Indirect

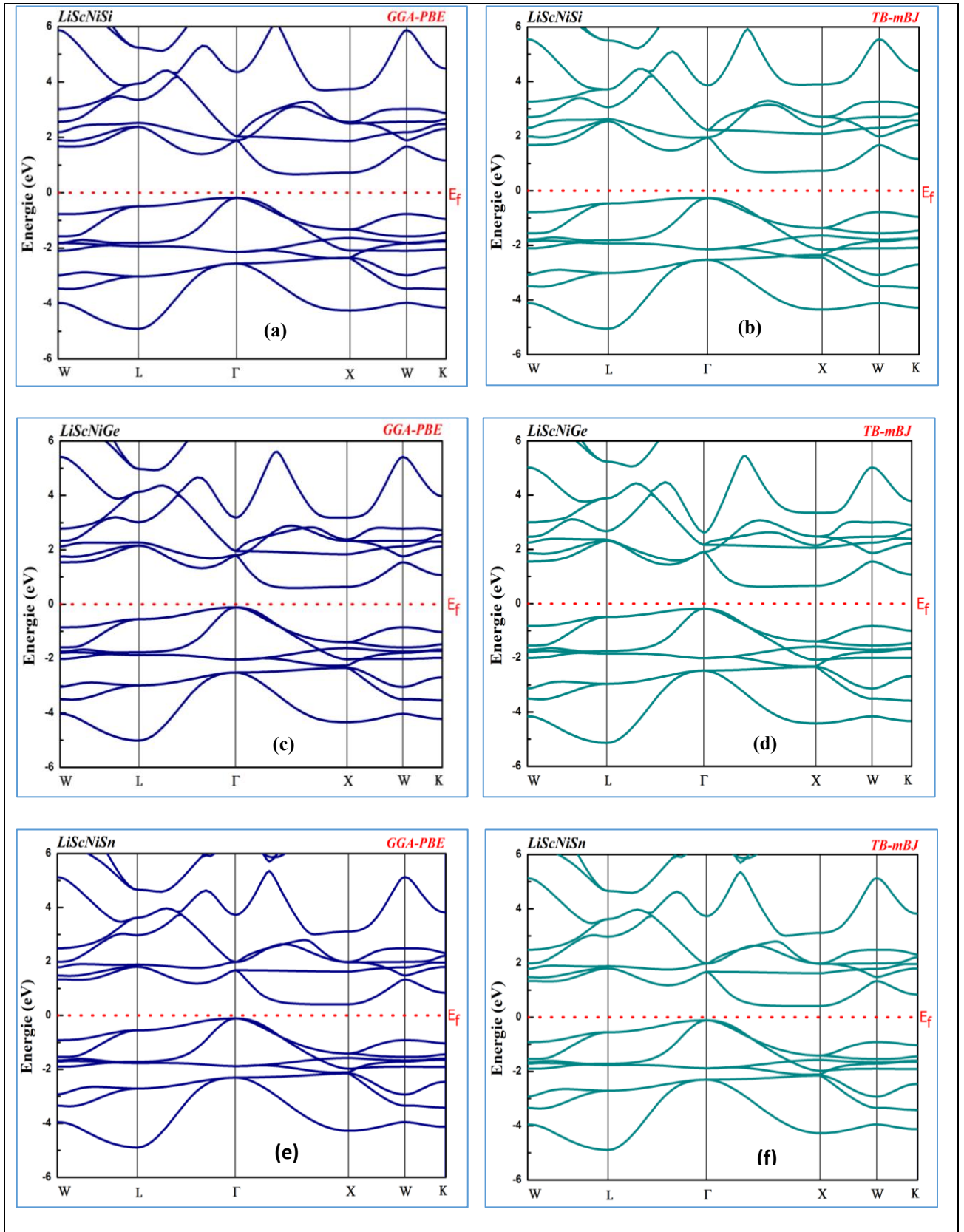


Figure. IV.4: Structure de bande de LiScNiZ (Z = Si, Ge et Sn) en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ

IV. 3.4.2. Densité d'état

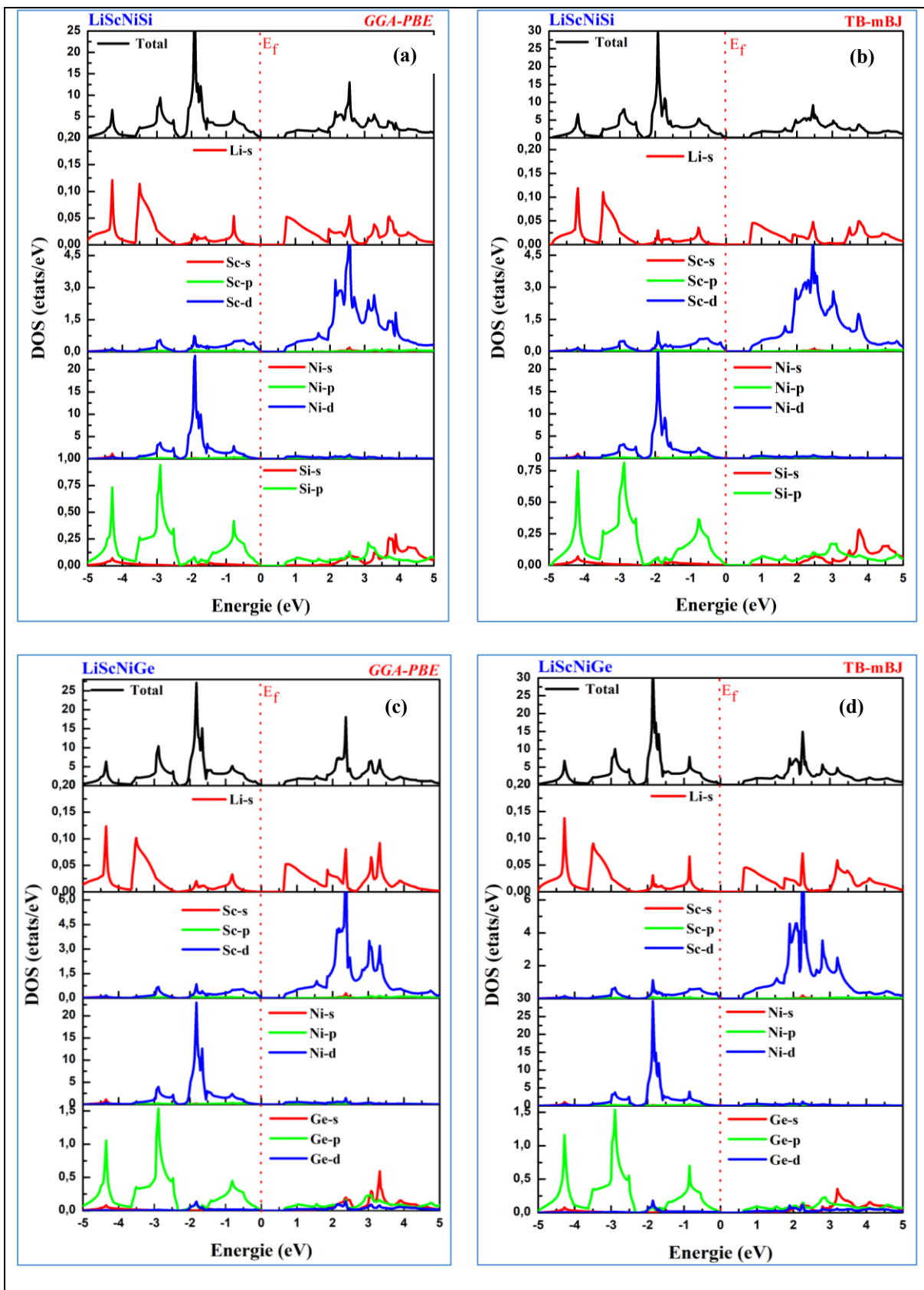
La détermination des densités d'états totale et partielle s'avère essentielle pour une illustration plus approfondie de l'origine de la structure de bande électronique. Elle fournit en effet un aperçu détaillé sur les contributions des divers états atomiques autour du niveau de Fermi.

Le calcul des densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) est réalisé à l'équilibre sur une plage d'énergie de -5 à 5 eV, en utilisant les méthode GGA-PBE et TB-mBJ comme illustré par la figure IV.5.

Cette figure présente deux zones distinctes, à savoir la bande de conduction comprise entre 0 et 5 eV et la bande de valence s'étendant de -5 à 0 eV. Ces deux zones sont séparées par une ligne verticale marquée à 0 eV et désignée comme la ligne de Fermi (E_F). L'absence d'états observés au niveau de E_F sur le graphe PDOS confirme le caractère semi-conducteur de LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) ainsi que l'indique la structure de bande.

En effet, les trois matériaux étudiés se caractérisent par des propriétés quasi analogues au niveau des bandes de conduction et de valence et ce pour les deux approches. La première région située entre -5 et 0 eV est principalement marquée par la présence des états 3d de l'atome Sc hybridés avec les états 3d de l'atome Ni et les orbitales p de Z ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) ainsi que par une contribution mineure des orbitales 2s de l'atome Li.

La seconde région quant à elle située entre 0 et 5 eV est influencée par les états 3d de Ni, hybridés avec les états 3d et 2s des atomes Sc et Li respectivement, tandis que la contribution des orbitales des atomes (Si, Ge et Sn) est quasiment négligeable.



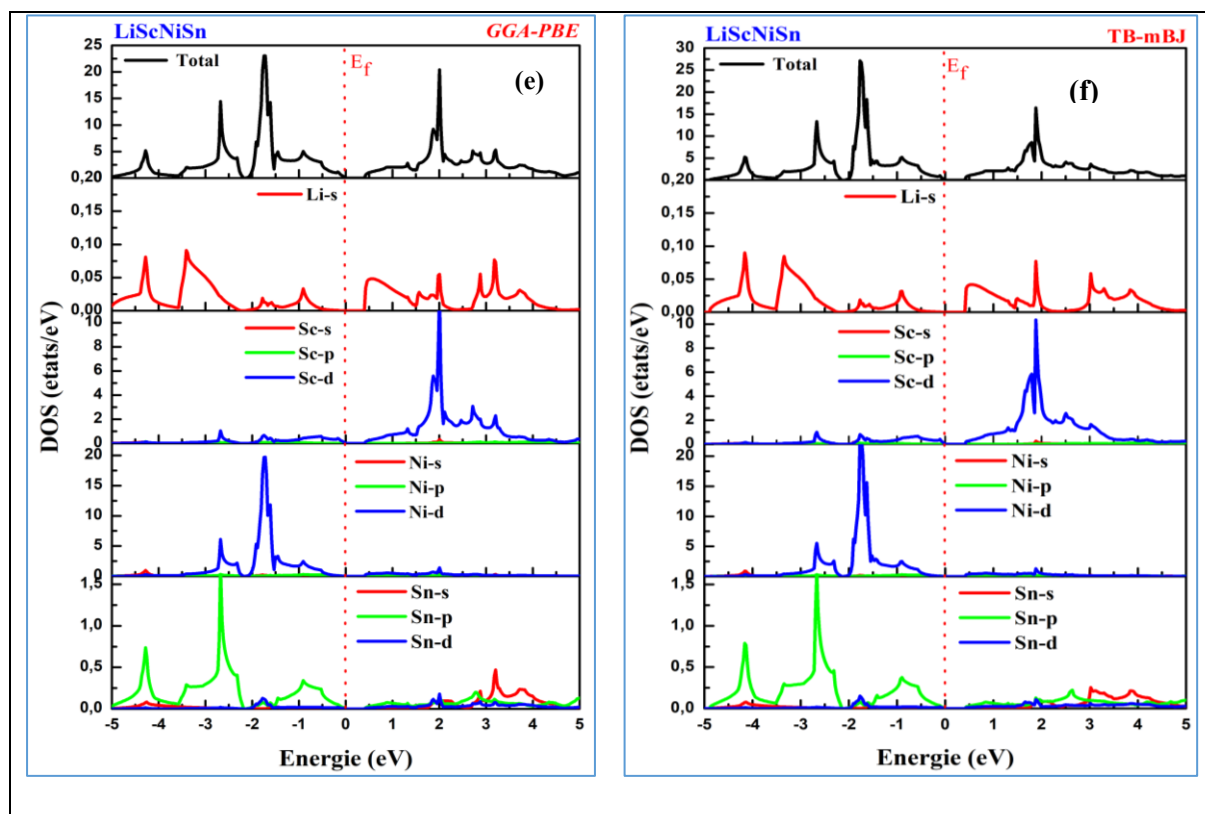


Figure. IV.5: Représentation de la densité d'états du LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge et Sn}$) à l'aide des fonctions GGA-PBE et TB-mBJ.

IV. 3.5. Propriétés optiques

L'étude du comportement optique d'un matériau repose sur l'analyse de sa réponse à un rayonnement électromagnétique incident qui engendre des excitations électroniques entre des états occupés vers ceux qui sont inoccupés. Une connaissance approfondie de ces excitations est un atout majeur pour évaluer l'adéquation et les performances des matériaux dans diverses applications d'ingénierie, en particulier dans les secteurs de l'optoélectronique et de la technologie photovoltaïque. Dans ce contexte, cette section se focalise sur le calcul des principales grandeurs optiques, à savoir la fonction diélectrique complexe, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la réflectivité pour les alliages LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$).

IV. 3.5.1. Fonction diélectrique complexe

La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, qui définit le comportement linéaire du matériau lorsqu'il est exposé à un champ électromagnétique externe est considérée comme un élément de base pour la détermination des propriétés optiques. En effet, la réponse d'un matériau à une onde est déterminée par sa fonction diélectrique complexe qui comporte deux composantes : la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ qui représente la dispersion optique du matériau associée à la polarisation

du milieu et une partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ qui rend compte de l'absorption et de la dissipation d'énergie. La fonction diélectrique est exprimée comme suit[31] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad \text{IV. 10}$$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique est calculée à partir des transitions réelles entre les états occupés et inoccupés. Elle est déterminée par la relation[32]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} |M_{cv}(K)|^2 \delta[\omega_{cv}(K) - \omega] d^3K \quad \text{IV. 11}$$

Où e et m désignent respectivement la charge et la masse de l'électron, tandis que ω est la fréquence des photons. Le terme $M_{cv}(K)$ représente les éléments de la matrice de transition entre les bandes de valence (V) et de conduction (C) avec K représentant le vecteur de réseau réciproque.

La partie réelle est déduite de la partie imaginaire de la fonction diélectrique par la relation de Kramers-Kronig[33].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{IV. 12}$$

Où P est la partie principale de l'intégrale de Cauchy.

Les propriétés optiques des structures LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) ont été estimées en utilisant l'approximation TB-mBJ dans une plage d'énergie allant de 0 à 14 eV.

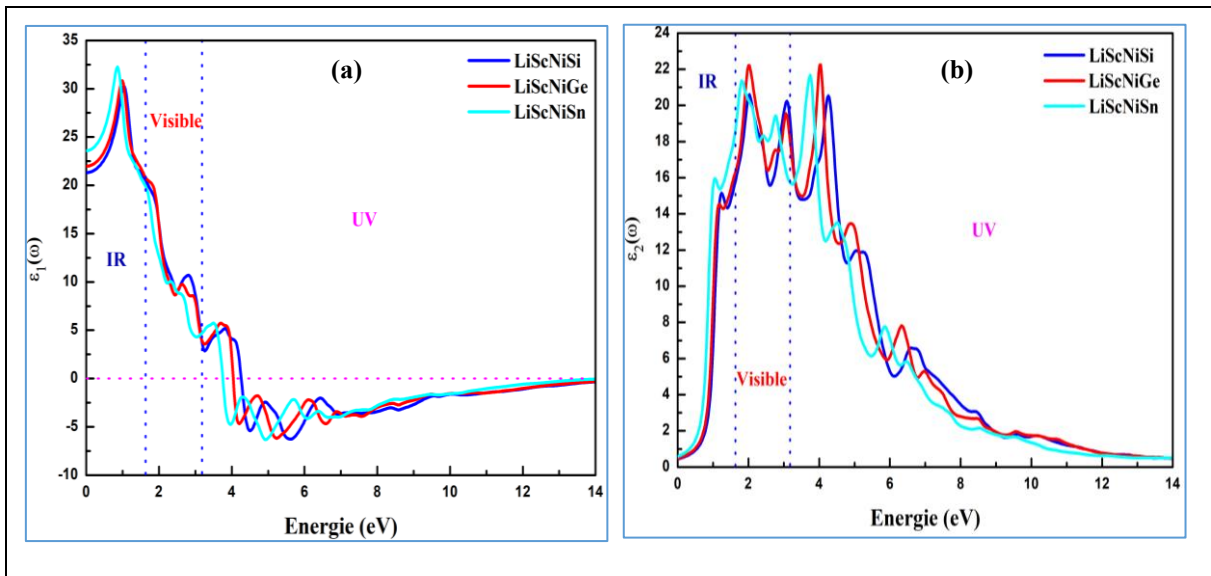


Figure IV.6: Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$)

La figure IV.6 présente les composantes réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique complexe des alliages examinés.

Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ des alliages quaternaires Heusler ;LiScNiSn, LiScNiGe et LiScNiSi s'établissent respectivement à 23,63, 21,84 et 21,18. Ces valeurs sont inversement proportionnelles à la bande interdite ce qui concorde parfaitement avec le modèle de Penn[34]. Comme illustré par la figure IV.6a les alliages LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn) interagissent de manière significative aux excitations infrarouges, ce qui se traduit par un pic notable de lumière polarisée à environ 1,03, 0,98 et 0,85 eV pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn respectivement. Par la suite, les trois alliages présentent un second pic dans le visible d'environ 20,22, 20,41 et 19,58 pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn respectivement, caractérisant les différentes transitions électroniques dans la zone environnante. Dans la gamme de l'ultraviolet (UV), les valeurs de $\varepsilon_1(\omega)$ déclinent en deçà de l'unité une tendance attribuable à l'atténuation totale des photons incidents dans le milieu optique, les composés manifestent ainsi un comportement métallique.

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie des semi-conducteurs étudiés est illustrée par la figure IV.6b. Cette énergie fournit des informations sur les caractéristiques d'absorption optique du matériau. Il apparaît clairement que les énergies de seuil s'établissent à environ 0,68, 0,64 et 0,43 eV correspondant respectivement à LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn. Ces valeurs sont alignées avec les caractéristiques électroniques identifiées lesquelles dépendent des transitions entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction.

Il est à noter que tous les composés présentent un large spectre dans le domaine visible et ultraviolet avec des pics successifs d'intensité maximale à environ 20,54, 22,28 et 21,72 respectivement pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn dans le domaine UV. Par ailleurs, dans la gamme [1,6 –3,1 eV], nous observons que $\varepsilon_2(\omega)$ présente des valeurs distinctes.

Les pics les plus significatifs atteignant une intensité maximale, sont identifiés dans le composé LiScNiGe pour une valeur de 22,26, située à 2,01 eV. Par conséquent, le spectre d'absorption prononcé, s'étendant du spectre de la lumière visible à l'ultraviolet, indique que les alliages Heusler quaternaires LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn) sont des substances prometteuses pour les cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques.

IV. 3.5.2. Coefficient d'absorption

Parmi les indicateurs d'évaluation les plus déterminants pour les matériaux optoélectroniques figure le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ qui se définit comme la fraction de lumière absorbée par unité de longueur d'onde du milieu considéré. Ce paramètre est étroitement lié à la composante imaginaire de la fonction diélectrique, telle que définie par l'expression suivante[35]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left(\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right)^{1/2} \quad \text{IV. 13}$$

L'analyse de la figure IV.7 met en évidence une forte capacité d'absorption de tous les composés étudiés sur un large spectre de fréquences avec des maximums dans l'ultraviolet. Par ailleurs, LiScNiSi présente la valeur maximale de $\alpha(\omega)$ dans le spectre visible avec des mesures de $90 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Cela indique que ce matériau présentera une capacité d'absorption de la lumière solaire prononcée dans les deux régions spectrales, ce qui en fait un absorbeur solaire optimal.

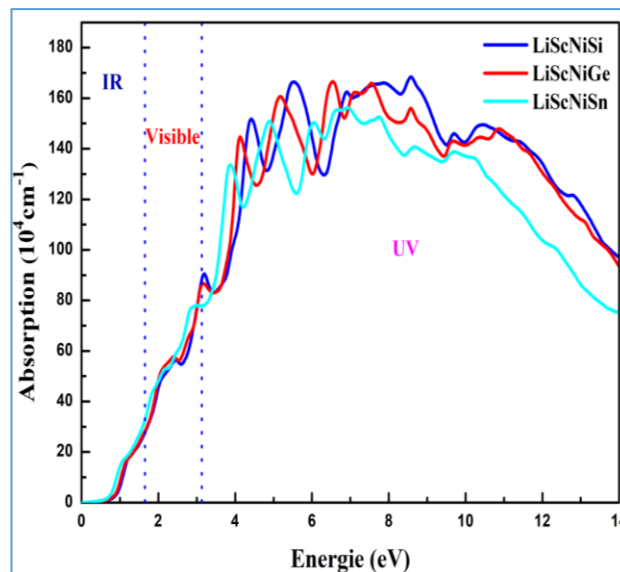


Figure IV.7: Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ des LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn)

IV. 3.5.3. L'indice de réfraction et la réflectivité

L'indice de réfraction $n(\omega)$ est un facteur primordial fournissant des informations cruciales sur la nature optique d'un matériau. Ce paramètre permet d'évaluer la transparence des matériaux

par rapport aux rayonnements énergétiques du spectre solaire. L'indice de réfraction complexe est exprimé par l'expression ci-dessous[36] :

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad \text{IV. 14}$$

Dans cette équation, les variables N, $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont respectivement l'indice de réfraction complexe, l'indice de réfraction réel et le coefficient d'extinction également connu comme l'indice d'atténuation.

L'indice de réfraction $n(\omega)$ peut être facilement déduit à partir des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique[37] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{IV. 15}$$

Pour les basses fréquences ($\varepsilon \approx 0$) la relation s'établit comme suit :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad \text{IV. 16}$$

La réflectivité quant à elle, décrit la puissance électromagnétique réfléchie au niveau de l'interface du solide. Elle est liée à l'indice de réfraction (n) et est calculée selon la relation suivante :

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad \text{IV. 17}$$

Selon la figure (IV.8a), le spectre de l'indice de réfraction présente une forte similitude avec la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$. Par ailleurs, le $n(\omega)$ des matériaux LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn s'accroît depuis ses valeurs statiques respectives de 4,61 ; 4,67 et 4,85, atteignant des pics maximaux dans la région de la lumière infrarouge. Cependant, au-delà de cette valeur maximale il diminue progressivement pour devenir inférieur à 1 dans le domaine UV indiquant que l'onde se propage plus rapidement dans la substance que dans le vide tandis qu'elle se propage de manière plus lente [$n(\omega) > 1$] dans la région visible. L'indice de réflexion, souvent associé au coefficient de réfraction est aussi illustré par la figure (IV.8b). Les graphiques de $R(\omega)$ montrent une variation qui commence à partir de la fréquence zéro augmentant progressivement pour atteindre des valeurs maximales de 60, 58 et 50 % pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn respectivement dans la gamme de l'ultraviolet. Ces valeurs de réflectivité qui sont élevées sont attribuables à la résonance plasmonique[38].

Étant donné l'absence dans la littérature scientifique de découvertes expérimentales ou théoriques sur les caractéristiques optiques des matériaux étudiés, la présente étude peut être considérée comme un socle pour des expérimentations futures.

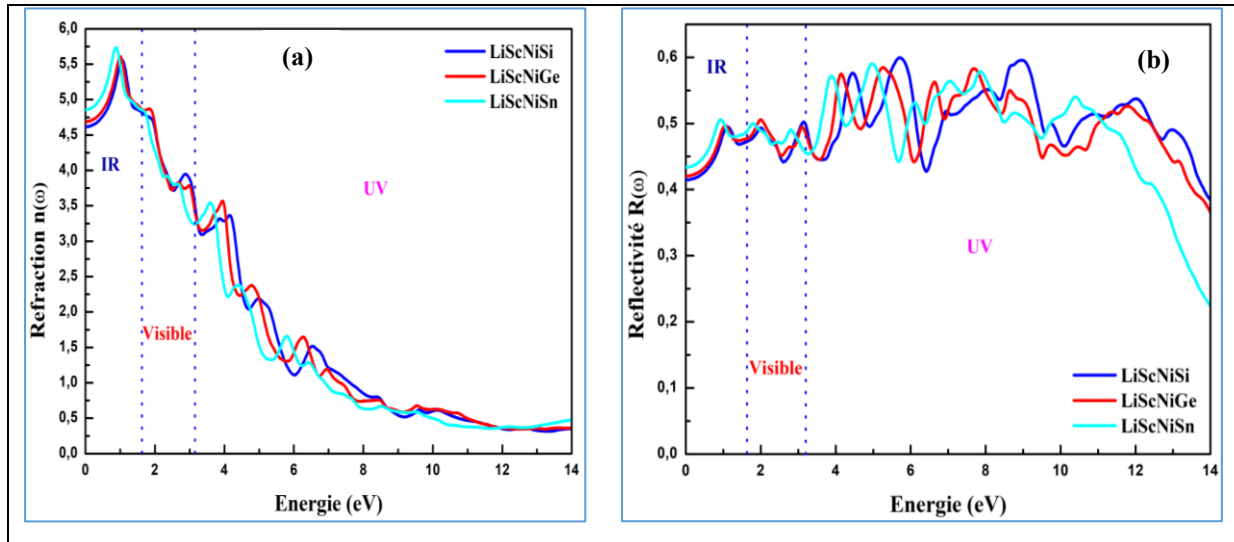


Figure IV.8: La réfraction et la réflectivité des LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn)

IV. 3.6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques représentent un fondement essentiel pour appréhender la stabilité et le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des conditions de pression et de température extrêmes. L'analyse de leur évolution et la description de leur réponse aux variations de conditions externes sont effectuées principalement par le biais du modèle quasi-harmonique de Debye (MQHD) mis en œuvre dans le code Gibbs2[13]. En effet, les variations de P et T induisent des modifications dans les vibrations du réseau cristallin (également appelés phonons) et par conséquent dans la densité du matériau ce qui se manifeste par une dilatation voire une contraction thermique. Ces changements engendrent des altérations notables dans les caractéristiques thermodynamiques du matériau.

Dans le cadre de l'approche théorique de Debye, la fonction de Gibbs non équilibrée $G^*(p, V, T)$ est définie comme suit[39]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\theta_D(V), T) \quad \text{IV. 18}$$

Où $E(V)$ représente l'énergie totale par unité de cellule, PV fait référence à la constante de pression hydrostatique, A_{vib} correspond au terme vibrationnel de Helmholtz et $\theta_D(V)$ est la

température de Debye. Selon le modèle de Debye quasi harmonique, A_{vib} est calculée selon la formule suivante[40,41]:

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

Dans cette formule, n désigne le nombre d'atomes par cellule unitaire, K_B est la constante de Boltzmann et $D(\theta_D/T)$ représente l'intégrale de Debye. θ_D est exprimé par la relation :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad \text{IV. 20}$$

M désigne la masse moléculaire par maille élémentaire tandis que B_S est le module de compressibilité adiabatique qui est approximé par la compressibilité statique[42].

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

$f(\sigma)$ est définie par [42] :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^{-1} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad \text{IV. 22}$$

Avec σ est le coefficient de Poisson.

La capacité thermique (C_V) ainsi que le coefficient de dilatation thermique (α) peuvent être calculés avec les relations suivantes[40]:

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

$$\alpha(T) = \frac{1}{V(T)} \frac{\partial V(T)}{\partial T} \quad \text{IV. 24}$$

Nous nous sommes intéressés aussi dans le cadre de ce projet de recherche à l'étude de l'impact de la température et de la pression sur les différentes caractéristiques thermodynamiques des alliages quaternaires LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$). Notre étude s'est étendue sur une large gamme de pressions allant de 0 à 50 GPa et de températures comprises entre 0 et 1200 K.

IV. 3.6.1. Volume

L'évolution du volume des cristaux LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) sous l'effet de la température et de la pression est représentée par la figure IV.9. Pour tous les composés, nous avons constaté qu'à des pressions spécifiques, le volume augmente régulièrement à mesure que la température augmente cependant le taux de cette augmentation reste relativement modeste. En revanche, une diminution du volume a été observée lors de l'augmentation de la pression. Ce comportement démontre que la pression exerce un effet de compression sur le solide, tandis que la température produit l'effet inverse, entraînant une expansion. Le volume des matériaux LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn est respectivement estimé à 369,16, 385,79 et 439,66 Bohr³ pour une pression de $P = 0$ GPa à température ambiante. Ces résultats indiquent qu'à une température donnée, le volume de LiScNiSn est plus élevé que celui de LiScNiGe et LiScNiSi.

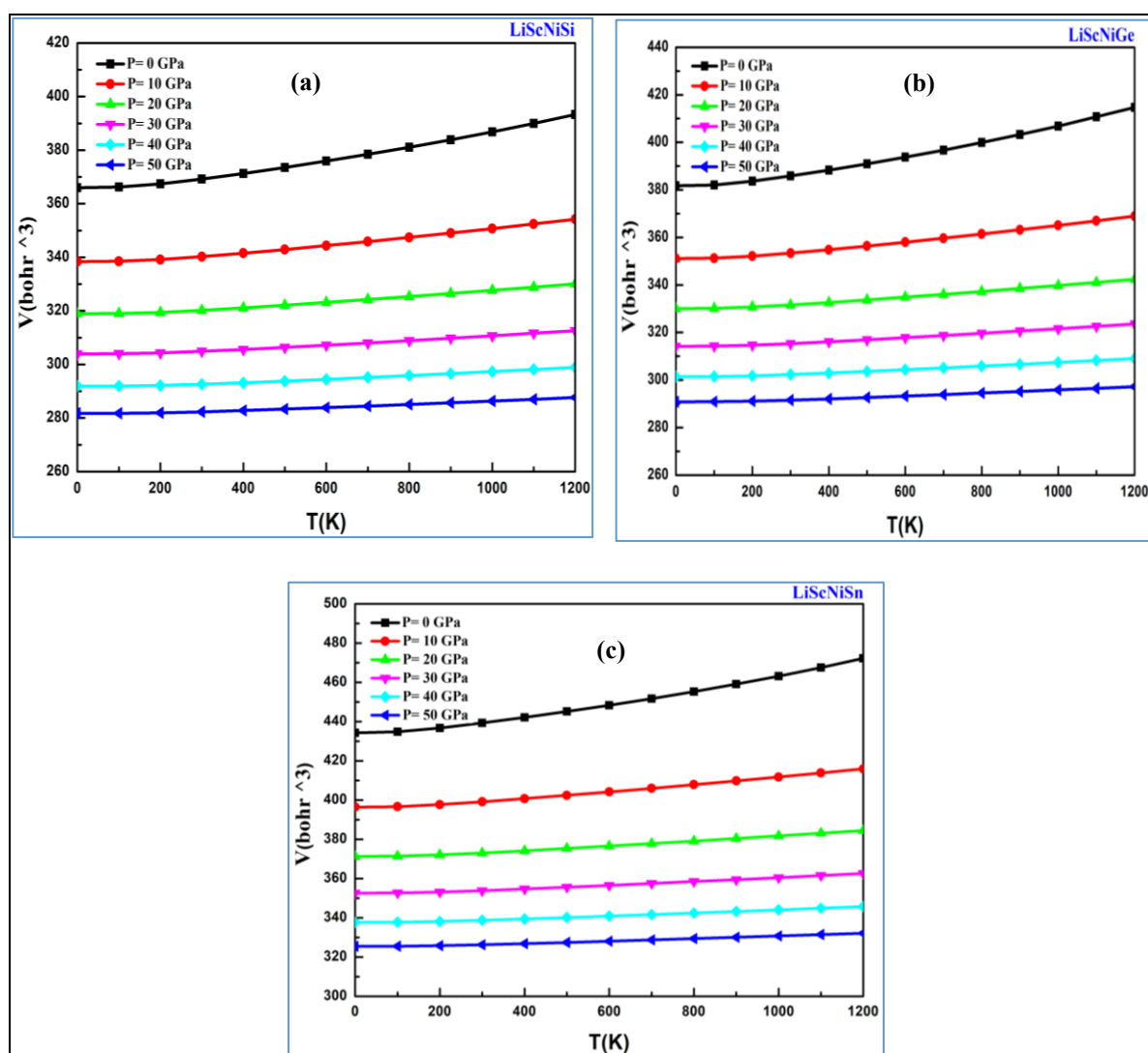


Figure IV.9: Volume des paramètres de la cellule unitaire en fonction de la température pour différentes pressions

IV. 3.6.2. Module de compressibilité

Afin d'évaluer la résistance des composés à différentes températures, le module de compressibilité B pour LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) a été calculé et représenté par la figure IV.10. Suite à nos analyses, nous avons constaté que B était presque constant entre 0 et 100 K. À partir d'une température supérieure à 100 K, il décroît progressivement avec l'accroissement de la température pour les trois alliages quaternaires. Cependant, il démontre une amélioration avec l'augmentation de la pression. Nous avons respectivement calculé les valeurs de B à 300 K et 50 GPa, soit 298.89 GPa, 295.33 et 286.60 GPa pour le LiScNiSi , LiScNiGe et le LiScNiSn . Ces valeurs élevées confirment la rigidité de ces matériaux dont le LiScNiSi s'illustre comme le plus rigide en comparaison avec le LiScNiGe et le LiScNiSn .

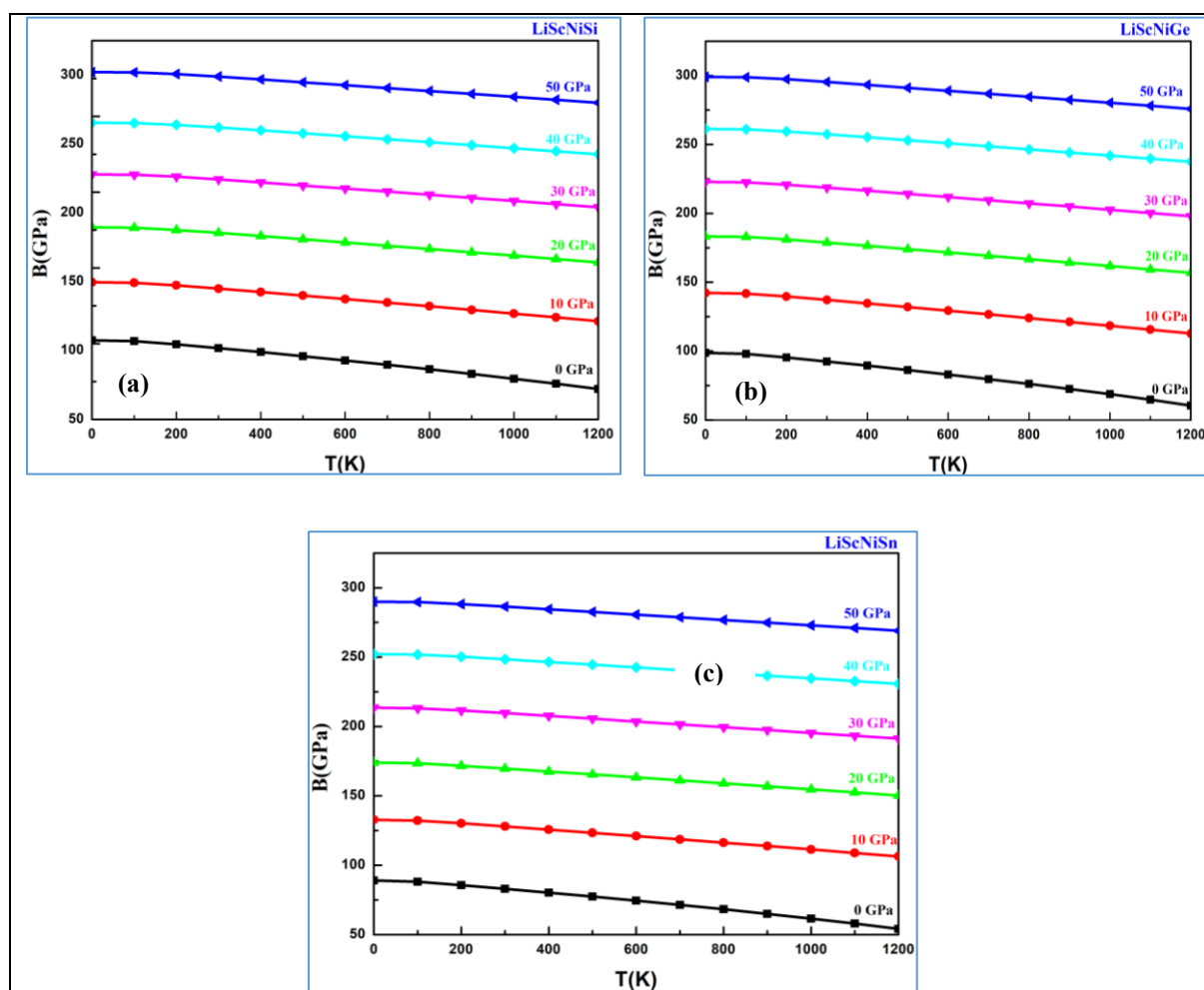


Figure IV.10: Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions

IV. 3.6.3. Capacité thermique a volume constant

La chaleur spécifique d'un matériau est considérée comme un indicateur essentiel pour évaluer ses propriétés vibrationnelles. La figure IV.11 illustre les effets de la température et de la pression sur la capacité thermique (C_v). Il en ressort que cette dernière qui est dépendante de la température présente le même comportement pour les trois alliages examinés. À faible température ($T < 300$ K), les valeurs de C_v pour les différentes pressions enregistrent une augmentation rapide en fonction de la température (C_v est proportionnelle à T^3) alors qu'à des températures plus élevées ($T > 300$ K), la chaleur spécifique s'accroît et tend vers la limite de Dulong-Petit[43,44] qui est d'environ $124,5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}$. Cette caractéristique est attribuable à tous les matériaux solides à haute température. Par ailleurs, pour l'intervalle de température compris entre 0 K et 800 K, nous avons observé que la capacité thermique dépend à la fois de la pression et de la température. En outre, une baisse de la C_v a été constatée proportionnellement à l'augmentation de la pression appliquée.

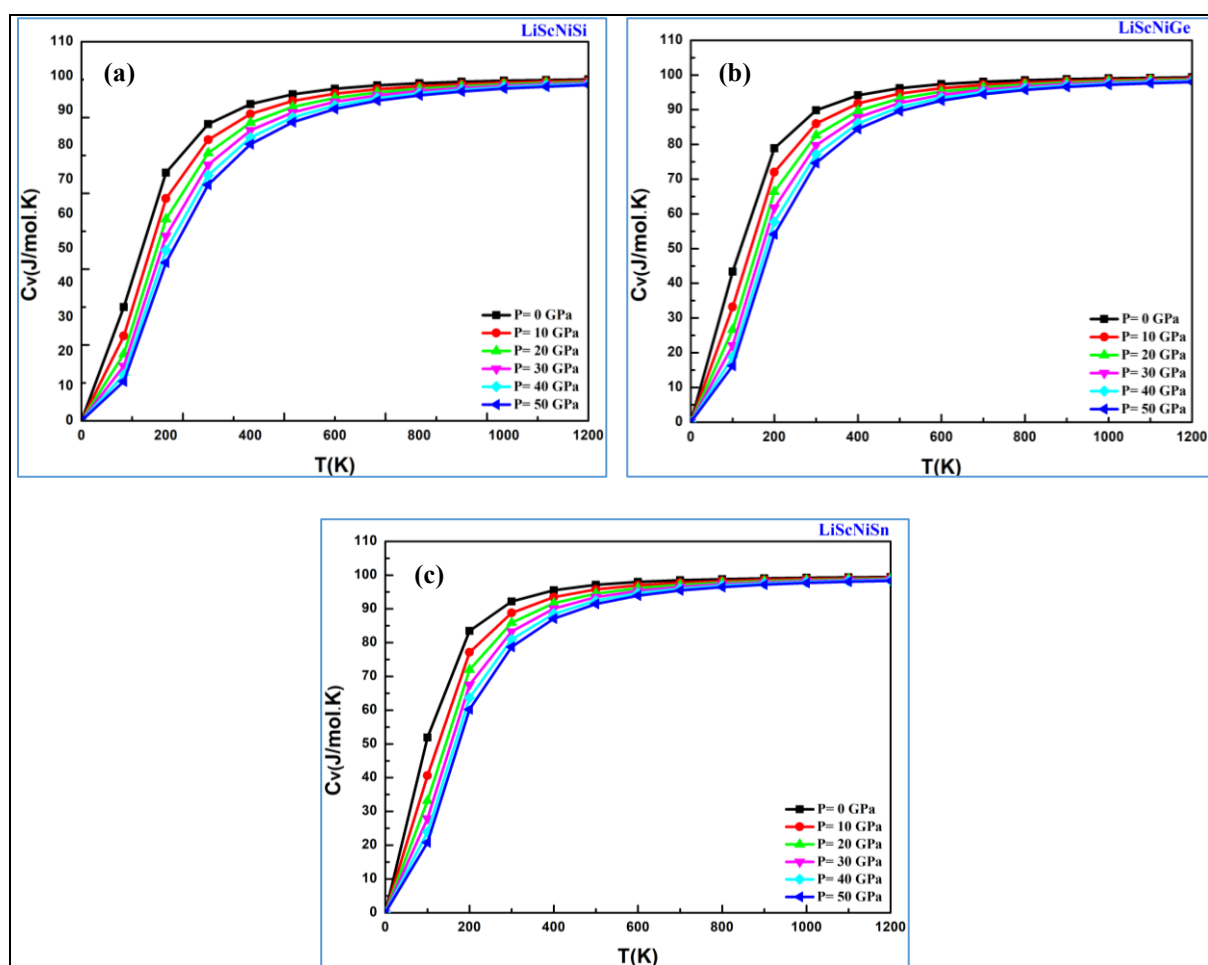


Figure IV.11: Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 3.6.4. Température de Debye

La température caractéristique de Debye (θ_D) s'impose comme un indicateur majeur de la dureté des matériaux. Comme illustré par la figure IV.12, θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température à pression constante. À l'inverse, notre analyse a révélé que pour une température donnée, θ_D augmente de manière linéaire en fonction de la pression appliquée. Également nous avons observé que la substitution de l'atome Z par Si, Ge ou Sn entraîne une baisse de θ_D . Les valeurs de θ_D de cette étude est déterminée à 524,32, 440,10 et 380,33 K pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn respectivement à température ambiante ($T \cong 300$ K) et 0 GPa.

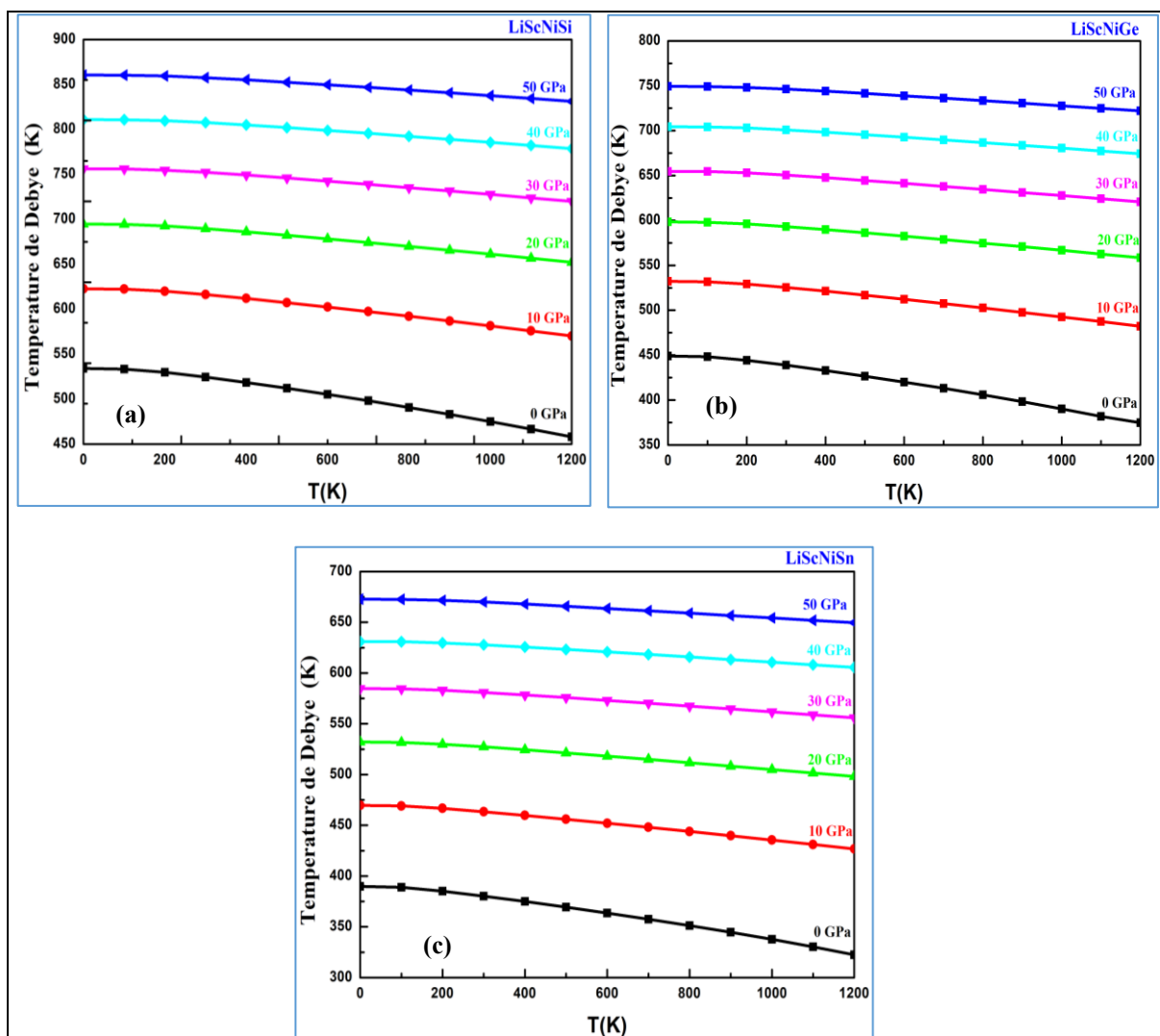


Figure IV.12: Variation de la température de Debye en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 3.6.5. Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique (α) fait également l'objet de notre analyse, (figure IV.13). Il a été constaté que pour une pression donnée, (α) montre une augmentation non linéaire à basse température ($T < 300$ K). Cette augmentation est plus significative lorsque la pression est nulle en revanche à des températures supérieures à 300 K, (α) présente une augmentation linéaire. À mesure que la pression augmente, le coefficient de dilatation thermique des composés étudiés diminue avec la température. À température fixe, (α) diminue de manière significative avec l'augmentation de la pression appliquée. À température ambiante et à une pression de 0 GPa, les coefficients de dilatation thermique de LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn s'établissent respectivement à $5,29 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $6,04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $6,14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

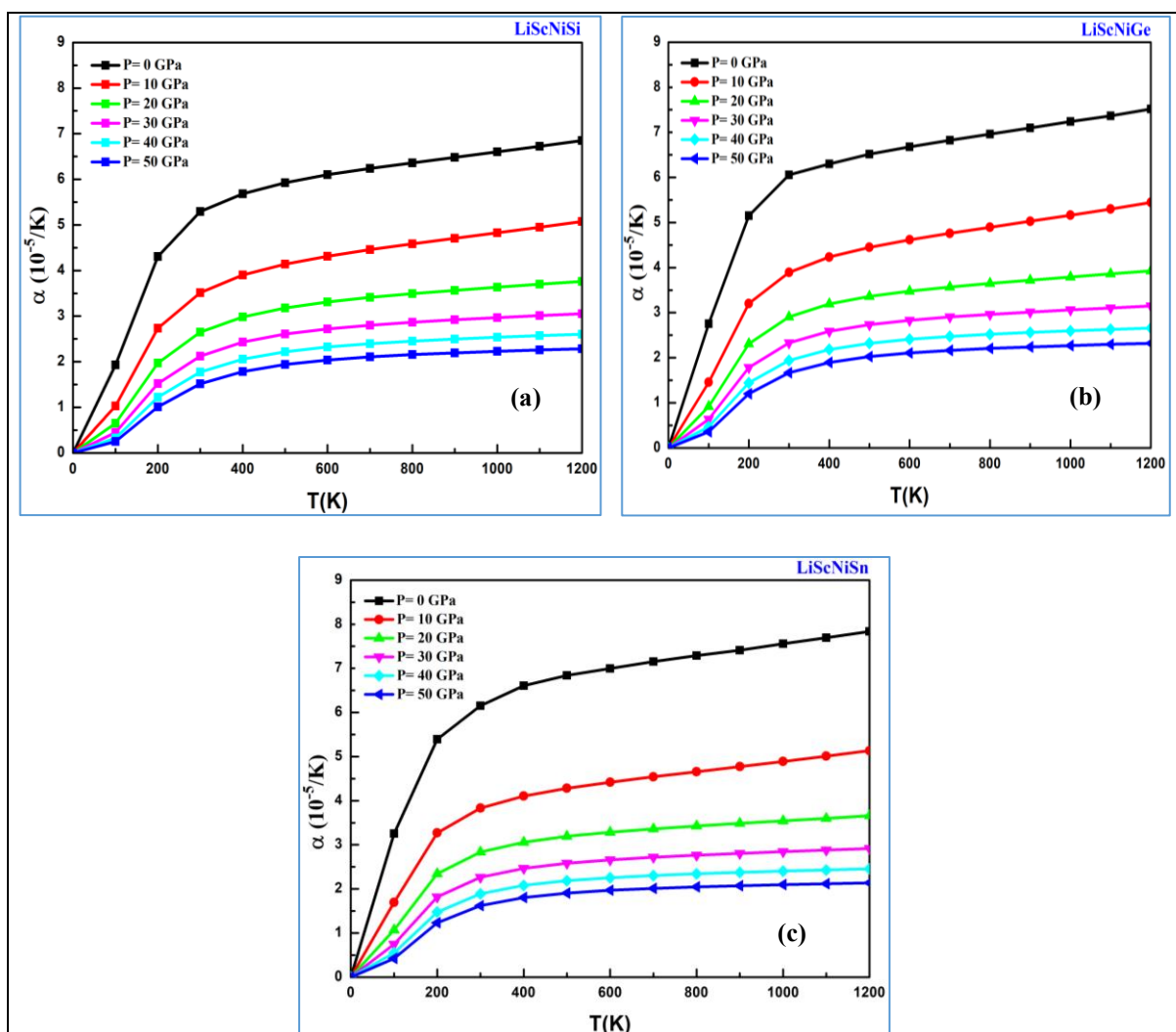


Figure IV.13 : Le coefficient de dilatation thermique en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 3.6.6. Entropie

La figure IV.14, illustre les variations de l'entropie (S) pour une plage de température allant de 0 K à 1200 K. Ces résultats mettent en évidence une augmentation considérable de S avec la température. À l'inverse, lorsque la pression d'un système augmente l'entropie a tendance à diminuer. Cette dynamique s'explique par le fait que les températures élevées favorisent les vibrations atomiques conduisant à une augmentation de l'énergie interne du système tandis que la pression exerce un effet opposé.

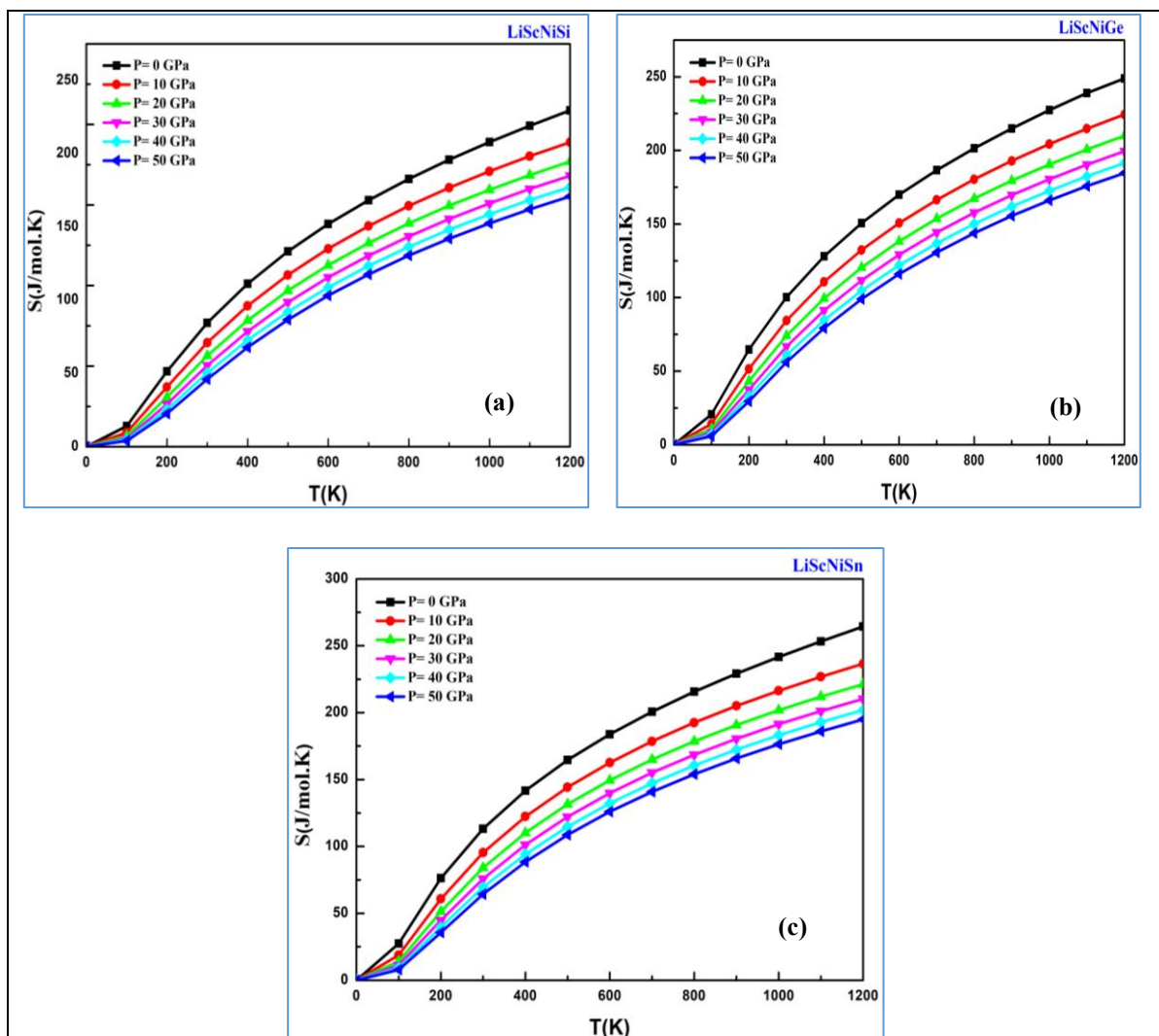


Figure IV.14: L'entropie en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 3.7. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques avec leur capacité à convertir la chaleur résiduelle en énergie électrique s'imposent comme une solution performante pour répondre aux enjeux actuels de la

crise énergétique. Leur potentiel intrinsèque les positionne comme l'une des principales sources d'énergie durables actuellement en phase de développement. Dans cette section, nous avons réalisé une étude sur les caractéristiques de transport des composés LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) en utilisant la méthode théorique semi-classique du transport de Boltzmann, appliquée au code de calcul BoltzTrap[14].

Ces matériaux sont caractérisés par plusieurs grandeurs thermoélectriques essentielles, telles que la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique (K_e/τ), le coefficient Seebeck (S) et le facteur de mérite adimensionnel (ZT). L'analyse de ces paramètres est effectuée en fonction du potentiel chimique, aux températures de 300 K, 600 K et 900 K avec une constante de relaxation du temps ($\tau = 0,8 \times 10^{-14}\text{s}$)[45,46].

IV. 3.7.1. Coefficient Seebeck

Nos résultats sont représentés par la figure IV.15 qui nous indique clairement que la valeur maximale du coefficient Seebeck pour les trois substances étudiées est atteinte à température ambiante dans la gamme des électrons dopés (μ positif) atteignant respectivement 1102,5, 958,9 et 683,2 $\mu\text{V/K}$ pour LiScNiSi , LiScNiGe et LiScNiSn , ce qui en fait de ces trois matériaux des composants idéaux pour les dispositifs thermoélectriques fonctionnant à cette température.

Nous signalons que les substances de type P dont les trous sont les porteurs de charge majoritaires possèdent un coefficient Seebeck positif, tandis que les matériaux de type N où les électrons dominent possèdent un coefficient Seebeck négatif. En déduit donc que les alliages LiScNiZ ($Z = \text{Si, Ge, Sn}$) sont classés comme semi-Conducteurs de type P tout en précisant que S subit une diminution avec l'augmentation de la température ainsi qu'avec la substitution de l'atome Z .

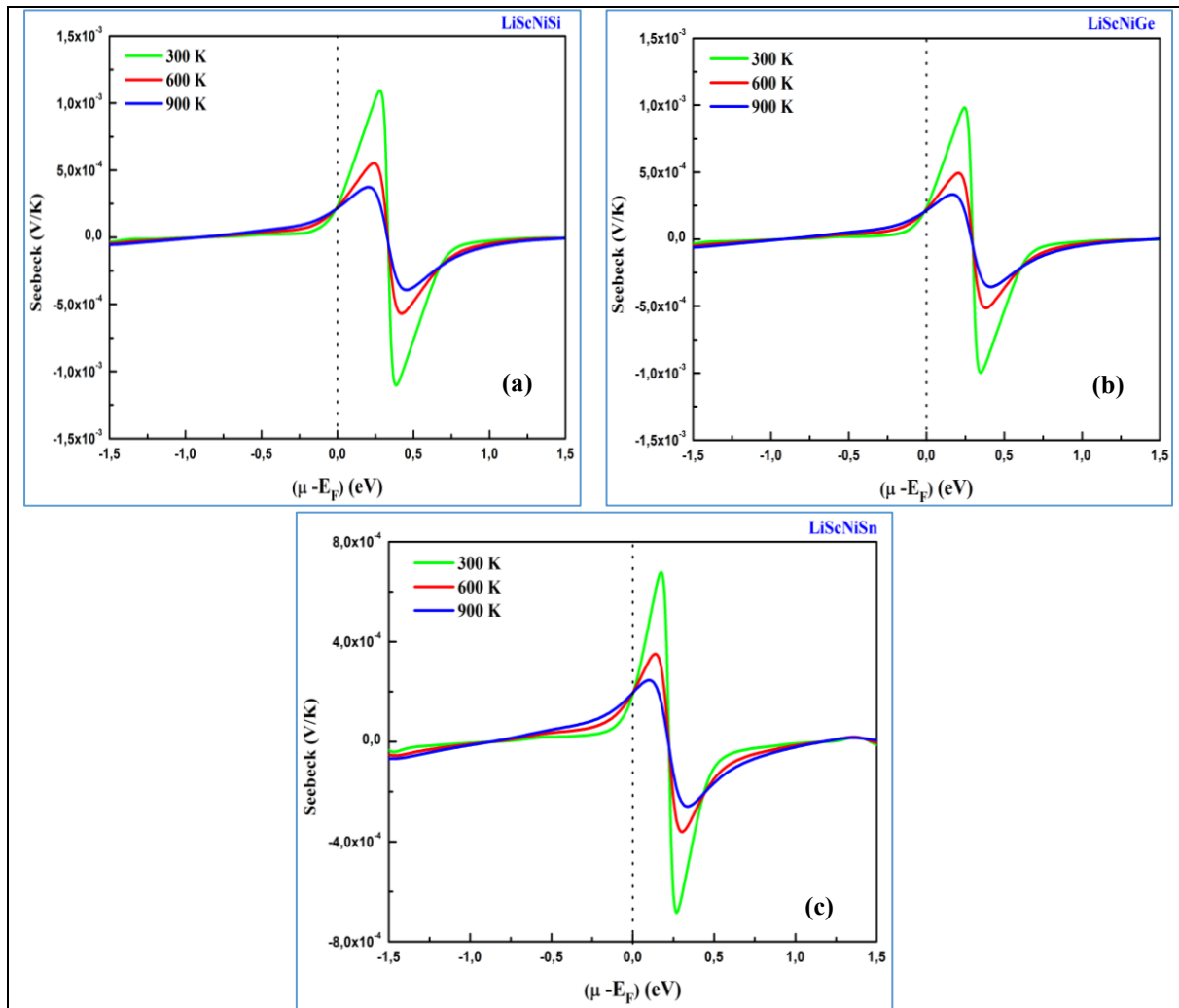


Figure IV.15: Variation du coefficient Seebeck en fonction du potentiel chimique.

IV. 3.7.2. Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique par temps de relaxation unitaire (σ/τ) pour les alliages LiScNiZ (Z = Si, Ge, Sn) est illustrée par la figure IV.16. Il est clair que pour l'ensemble des matériaux étudiés, la conductivité électrique ne subit que de modestes variations lorsque la température évolue de 300 à 900 K. De plus, le pic maximal de (σ/τ) a été observé dans la région négative du diagramme indiquant que le dopage par trous est le plus efficace pour optimiser les performances thermoélectriques. Les valeurs maximales de σ/τ s'établissent à $3,81 \times 10^{-2}$, $3,45 \times 10^{-2}$ et $3,67 \times 10^{-2}$ (Ωms)⁻¹ pour LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn, respectivement à un potentiel chimique de -0,90, -0,91 et -0,84 eV à température ambiante. D'après la même figure, nous avons observé que la conductivité électrique des composés sélectionnés décroît progressivement pour atteindre zéro dans la plage de potentiel chimique de [0,04 eV à 0,60 eV].

Au-delà de ces plages, (σ/τ) augmente avec le potentiel chimique atteignant des valeurs hautement significatives.

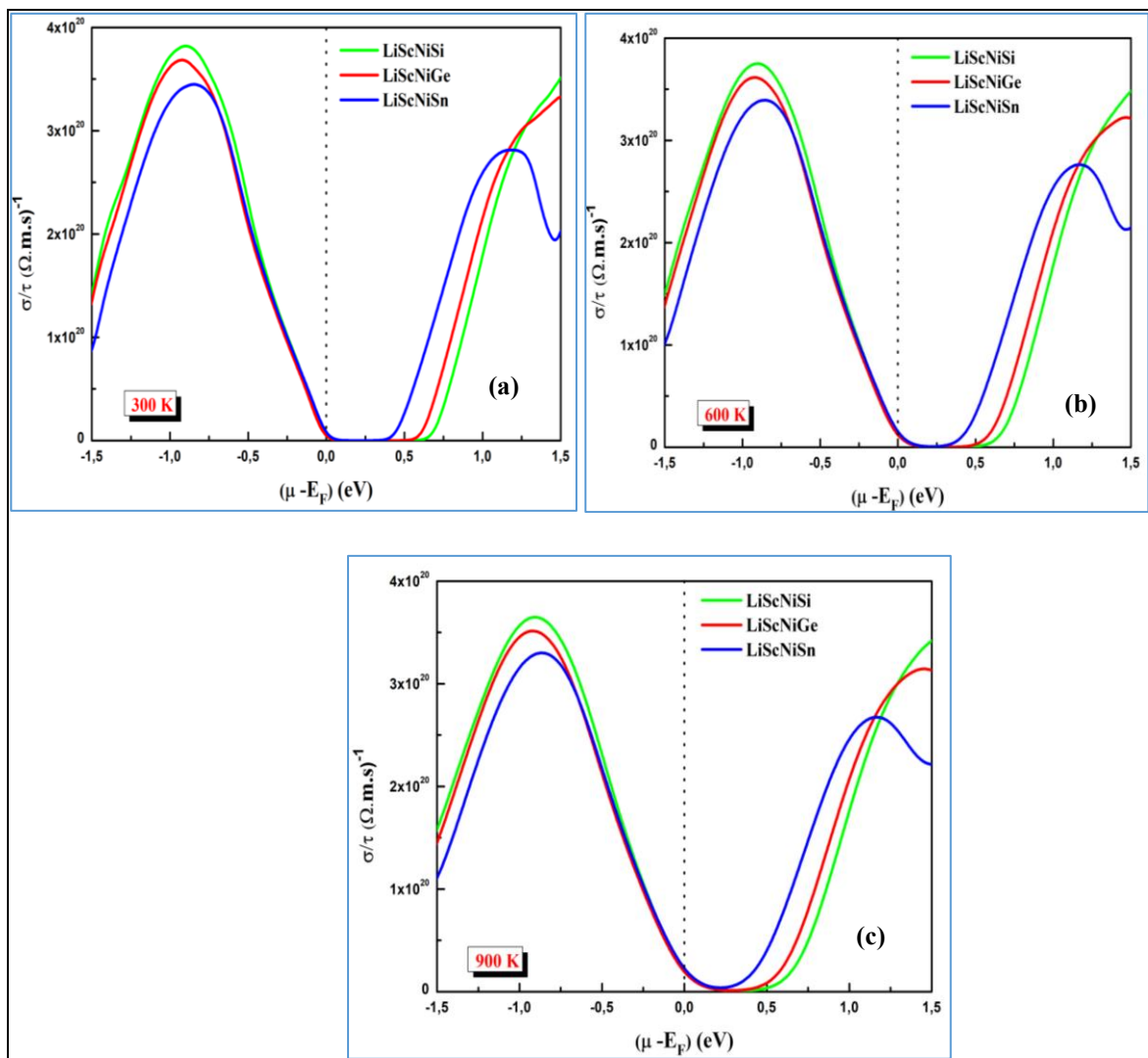


Figure IV.16: Variation de la conductivité électrique en fonction du potentiel chimique.

IV. 3.7.3. Conductivité thermique

L'évaluation de la conductivité thermique totale est déterminée par les contributions combinées de la conductivité électronique (K_e) et de la conductivité phononique (K_{ph}) selon la formule : $K = K_e + K_{ph}$. Dans notre cas ,seule l'évaluation de la contribution électronique (K_e) de la conductivité thermique est prise en compte et ce à l'aide du code BoltzTraP[14]. La figure IV.17, présente l'impact du potentiel chimique et de la température sur la conductivité thermique en fonction du temps de relaxation pour les matériaux concernés. L'analyse des courbes révèle clairement que le rapport K_e/τ augmente avec la température indiquant une augmentation de la

diffusion phonon-phonon avec l'énergie thermique ce qui se traduit par une conductivité thermique élevée. Par ailleurs, nous avons constaté que les courbes de conductivité thermique électrique et électronique présentait des similitudes notables en termes de profil. Nos résultats sont en accord et en corrélation avec la loi de Wiedemann-Franz qui décrit la dépendance proportionnelle entre les paramètres comme suit : $K_e = L\sigma T$ [47], où K_e représente le nombre de Lorenz, σ la conductivité électrique et T la température absolue. La conductivité thermique étant un critère déterminant dans les performances d'un matériau thermoélectrique sa valeur doit être aussi basse que possible.

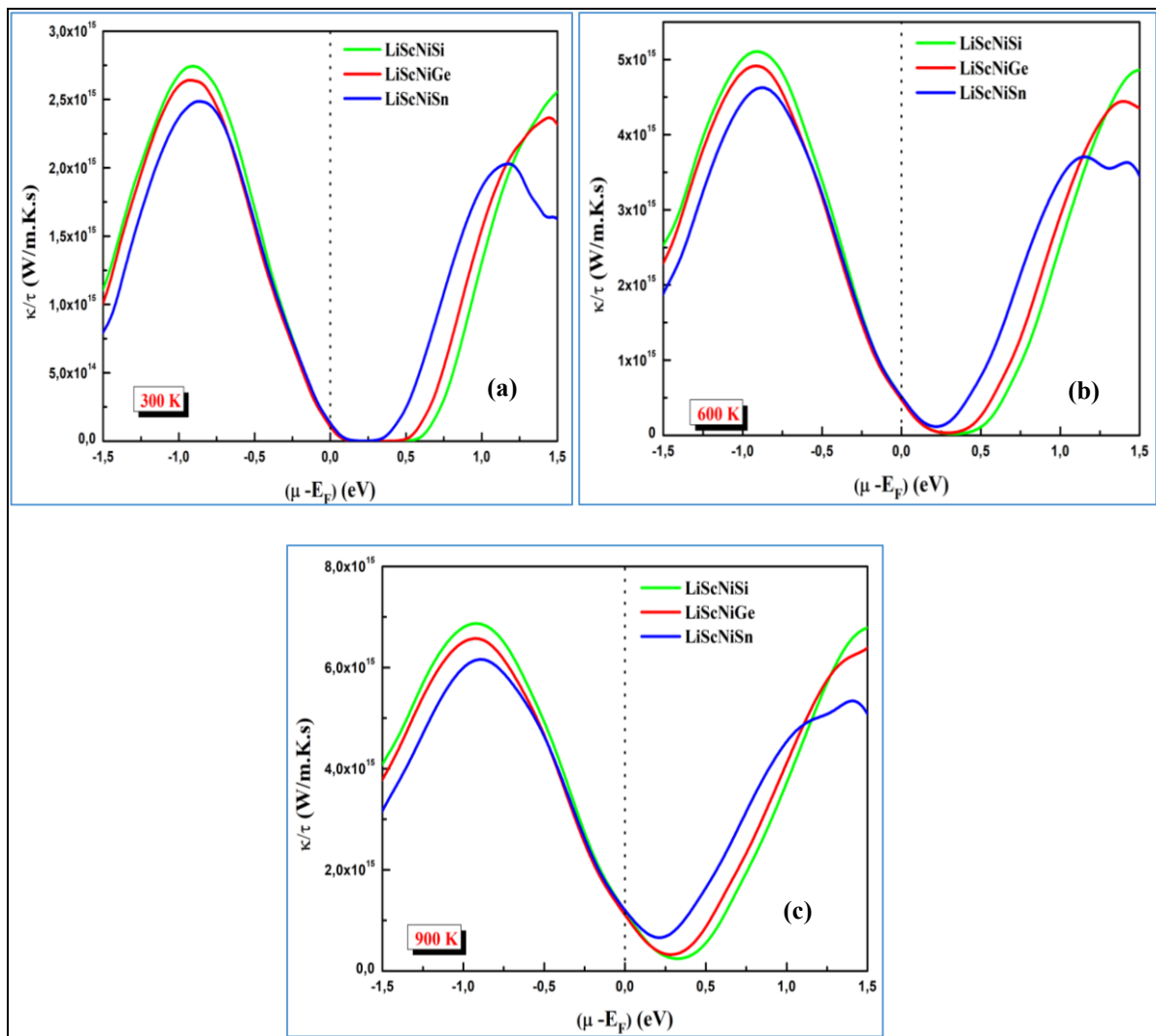


Figure IV.17 : Variation de la conductivité thermique en fonction du potentiel chimique.

IV. 3.7.4. Figure de mérite

Les résultats du calcul de la figure de mérite ZT aux températures absolues de 300 K, 600 K et 900 K sont présentés par la figure IV.18 qui montre bien que pour les trois composés

quaternaires étudiés, les valeurs de ZT sont nettement plus prononcées dans le domaine de type N que dans le domaine de type P à proximité du niveau de Fermi. Par ailleurs, le paramètre ZT montre une baisse proportionnelle à l'augmentation de la température. À température ambiante, les composés LiScNiSi, LiScNiGe et LiScNiSn présentent leurs valeurs de ZT les plus favorables avec des résultats de 0,98, 0,97 et 0,94 respectivement. En comparaison avec de nombreux alliages Heusler quaternaires, tels que LiNbRhZ (Z=Al, Ga, In) [28], LaCoTiGe[48], FeRuTiSi, FeRuTiGe[49], CoCrScZ (Z : Al, Si, Ge et Ga)[50]CrTiRhAl[51] , CaKNaZ (Z : Si, Ge, Sn)[52], ces valeurs se sont avérées significativement plus élevées. En effet, le facteur ZT de ces alliages atteint des valeurs proches de l'unité, ce qui en fait des candidats de choix pour des applications énergétiques alternatives.

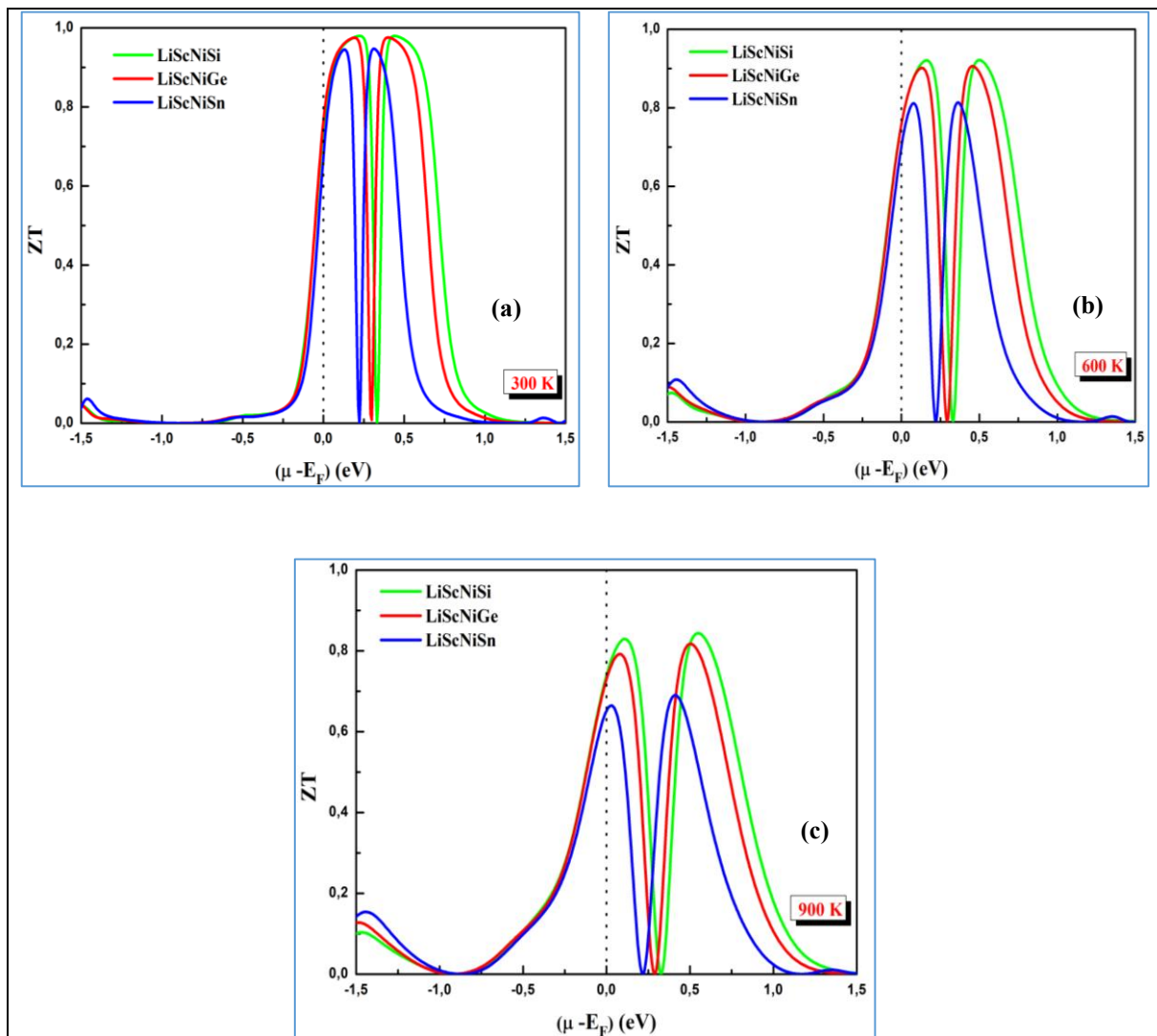


Figure IV.18 : Variation du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique.

IV. 4. Matériaux quaternaires CaRbNaZ (Z=Si, Ge)

IV. 4.1. Propriétés structurales et stabilité

Les alliages de type Heusler quaternaires CaRbNaZ (Z = Si, Ge) possèdent une structure prototype LiPdMgSb avec une cristallisation en sous-réseaux cubiques à faces centrées. Chacun de ces alliages peut présenter trois configurations atomiques distinctes, comme indiqué dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Positions de Wyckoff des atomes dans CaRbNaZ (Z = Si, Ge) QHS

Type/Atomes	Ca	Rb	Na	Z
Type-I	(3/4,3/4,3/4)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)
Type-II	(3/4,3/4,3/4)	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
Type-III	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(3/4,3/4,3/4)

L'analyse des courbes énergie/volume obtenues pour les trois arrangements atomiques dans l'état non magnétique (NM) en utilisant l'approche GGA-PBE est déduite à travers la figure IV.19. Ces courbes révèlent clairement que le matériau présente une stabilité énergétique dans la configuration non magnétique de type I attribuable à son énergie minimale la plus faible dans l'état fondamental. En outre, les résultats des calculs effectués dans l'état ferromagnétique confirment l'absence d'ordre magnétique dans ce matériau avec un moment magnétique total nul.

Les structures cristallines des composés étudiés sont illustrées par la figure IV.20.

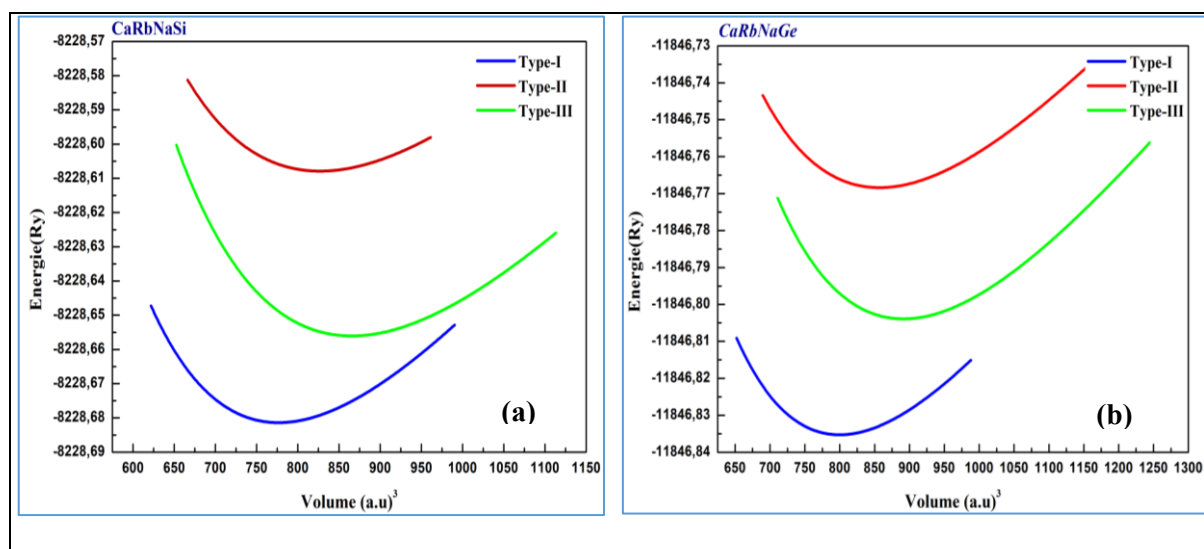


Figure IV.19 : L'énergie totale en fonction du volume tracée pour les phases possibles de CaRbNaZ (Z = Si, Ge) dans les configurations NM.

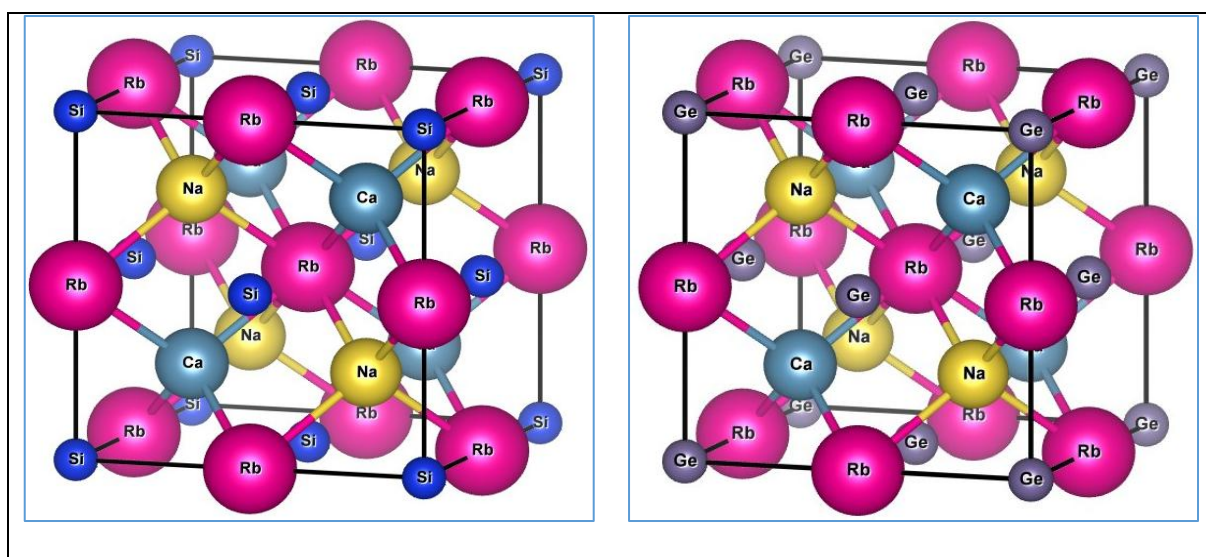


Figure IV.20 : Structure cristalline des Heusler quaternaire CaRbNaSi et CaRbNaGe dans la phase cubique face centrée.

Tous les paramètres structuraux à l'équilibre des deux composés dans les différents types de structures sont présentés dans le tableau IV.7. D'après les résultats des constantes de réseau dont les valeurs sont respectivement de 7,73 et 7,81 Å pour CaRbNaSi et CaRbNaGe, nous avons constaté que le paramètre de maille a , augmente en raison de la substitution de l'atome Si par Ge, étant donné qu'il existe une forte corrélation entre le paramètre de réseau et le numéro atomique Z . Ces constatations peuvent être confirmées par une analyse des rayons atomiques de Si et de Ge qui sont respectivement de 1,1 et 1,25 Å. Nos paramètres de réseau optimisés pour les deux matériaux présentent une concordance remarquable avec ceux de composés similaires tels que CaKNaZ tels que publiés dans[52].

Par la suite, le module de compressibilité révèle une baisse de sa valeur à mesure que la constante de réseau augmente. Il ressort de cette analyse que CaRbNaSi présente la valeur la plus élevée (21,52 GPa) en comparaison avec CaRbNaGe (17,48 GPa). Ces résultats indiquent que CaRbNaSi présente une compressibilité relativement faible ainsi qu'une résistance accrue à la pression externe comparativement à CaRbNaGe.

Nous avons également calculé l'énergie de formation E_{form} fréquemment utilisée pour l'évaluation de la stabilité et du potentiel de formation des composés en question. Comme le montre le tableau ci-dessous, les valeurs négatives estimées des énergies de formation pour tous les composés suggèrent la possibilité d'une synthèse expérimentale de CaRbNaZ ($Z = \text{Si et Ge}$)

Tableau IV.7 : Les valeurs calculées de l'énergie de formation E_{form} , de la dérivée du module de compression B_0 , du module de compression B' , de la constante de réseau a et des énergies de l'état fondamental E_0 pour CaRbNaZ ($Z = \text{Si}$ et Ge).

Matériaux	Type	E_0 (Ry)		a (Å)	B (GPa)	B'	E_{form} (Ry)
		FM	NM				
CaRbNaSi				NM	NM	NM	NM
	Type-I	-8228.681237	-8228.681246	7.72	21.96	4.28	-0.58
	Type-II	-8228.607866	-8228.607888	7.89	17.25	4.21	–
	Type-III	-8228.654210	-8828.656044	8.01	19.28	4.16	–
CaRbNaGe	Type-I	-11846.835207	-11846.835273	7.81	19.57	4.37	-0.55
	Type-II	-11846.768232	-11846.768247	7.98	15.51	4.12	–
	Type-III	-11846.802458	-11846.803902	8.09	17.86	4.16	–

IV. 4.2. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

L'étude de la stabilité mécanique d'un matériau face à des forces externes nécessite la détermination de ses constantes d'élasticité C_{ij} . Les valeurs obtenues pour ces derniers offrent des informations pertinentes sur la nature mécanique d'un composé.

Le tableau IV.8, présente les valeurs des constantes d'élasticité des composés quaternaires CaRbNaZ ($Z = \text{Si}$ et Ge) calculées à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE)[8]. Il ressort de ces résultats que les deux composés présentent une stabilité mécanique dans la structure de type I satisfaisant les conditions du critère de stabilité élastique de Born[22].

Les principaux coefficients mécaniques ont été examinés afin d'explorer la dureté des matériaux en question (tableau IV.8). Ces coefficients ont également été estimés à 0 K et 0 GPa en appliquant l'approche Voigt-Reuss-Hill (VRH)[23–25].

Tableau IV.8 : Propriétés mécaniques déterminées pour le CaRbNaZ (Z = Si et Ge)

Compound	C11	C12	C44	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	C _P	A	B/G
CaRbNaSi	44.90	10.50	22.31	21.97	20.10	46.21	0.14	-11.81	1.29	1.09
CaRbNaGe	40.24	9.32	22.27	19.63	19.24	43.51	0.13	-12.95	1.44	1.02

Selon nos résultats présentés dans le tableau ci-dessus, nous avons observé que les modules de compressibilité B qui sont de 21,97 GPa et 19,63 GPa respectivement pour CaRbNaSi et CaRbNaGe sont en étroite corrélation avec les valeurs dérivées des propriétés structurales.

Il est établi que pour qu'un matériau soit classé comme ductile, son coefficient de Pugh B doit être supérieur ou égal à 1,75. En dessous de ce seuil, le matériau est alors considéré comme fragile [27]. Cette tendance se confirme également par le calcul des coefficients de Poisson, dont les valeurs sont inférieures à 0,33 pour les deux matériaux. La fragilité de ces substances est également analysée sur la base des valeurs négatives de la pression de Cauchy. De plus, comme le module de Young de CaRbNaSi (46,21 GPa) est supérieur à celui de CaRbNaGe (43,51 GPa) nous pouvons conclure que CaRbNaSi est plus rigide que CaRbNaGe. Le facteur d'anisotropie Zener A qui est un indicateur clé pour évaluer le degré d'anisotropie élastique d'un cristal est également mentionné. L'anisotropie mécanique de ces matériaux a été validée par les valeurs A calculées qui s'établissent à 1,29 pour CaRbNaSi et à 1,44 pour CaRbNaGe.

IV. 4.3. Stabilité dynamique

Afin d'assurer une évaluation complète de la stabilité des composés étudiés nous avons procédé au calcul des dispersions de phonons le long du chemin de haute symétrie Γ -M-X-R- Γ de la zone de Brillouin (BZ) comme c'est démontré par la figure IV.21. L'analyse de cette figure révèle que les deux phases sont dynamiquement stables dans leurs structures cubiques de type 1. Cette stabilité est confirmée par la présence de tous les modes de phonons à fréquences positives indiquant l'absence de fréquences imaginaires dans les deux structures. Nous avons également constaté un chevauchement des branches acoustiques et optiques indiquant une diffusion phonon-phonon notable susceptible de minimiser la conductivité thermique du réseau[53] ce qui constitue un avantage pour les applications thermoélectriques. Au vu des résultats obtenus, il est possible de conclure que ces alliages peuvent être élaborés expérimentalement.

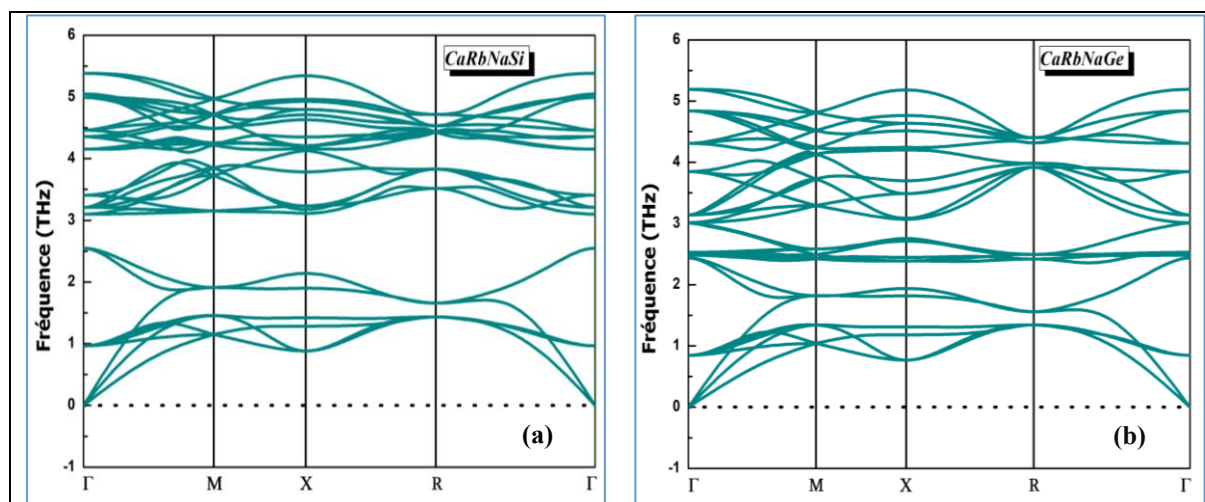


Figure IV.21 : Courbes des bandes de dispersion des phonons pour (a) CaRbNaSi et (b) CaRbNaGe

IV.4.4. Propriétés électroniques

IV.4.4.1. Structure de bande

Afin d'étudier les propriétés électroniques à l'état fondamental des alliages Heusler quaternaires CaRbNaZ (Z = Si et Ge) (QHA), nous avons calculé la structure de bande suivant les directions de haute symétrie Γ -L- Γ -X-W-K dans la (BZ) en utilisant les approximations GGA-PBE et TB-mBJ. (Figure IV.22).

Il convient de noter que dans les deux approches, les alliages CaRbNaZ (Z = Si et Ge) sont classés comme des semi-conducteurs. Les résultats obtenus montrent que CaRbNaSi présente une bande interdite avec un caractère indirecte approximative de 0,49 eV (GGA-PBE) et de 1,00 eV (TB-mBJ) dans la direction T-X (figure IV.22 a,b). En revanche, CaRbNaGe présente une bande interdite directe d'environ 0,31 eV (GGA-PBE) et une bande interdite directe d'environ 0,99 eV (TB-mBJ) le long des symétries T-T et T-X (voir le tableau IV.9 et figure IV.22 c,d). Ces différences dans les gaps énergétiques peuvent être attribuées à la variation des rayons atomiques entre le Si et le Ge. En effet à mesure que la constante de réseau diminue, la distance interatomique diminue également ce qui favorise un recouvrement orbital accru, cette dynamique renforce la liaison des électrons de valence entraînant par conséquent une augmentation de l'énergie de gap. À notre connaissance, il n'existe pas encore de données expérimentales sur la structure de bande de ces composés pour effectuer des comparaisons. Cependant, nos résultats révèlent que ces matériaux à structure de bande étroite auront un impact significatif sur l'optimisation des performances optiques et thermoélectriques.

Tableau IV.9 : Bande interdite calculée pour CaRbNaZ (Z = Si et Ge)

Matériaux	CaRbNaSi		CaRbNaGe	
	GGA-PBE	TB-mBJ	GGA-PBE	TB-mBJ
Valeur de Gap	0.49	1.00	0.31	0.91
Région	(Γ - X)	(Γ - X)	(Γ - Γ)	(Γ - X)
Type	Indirect	Indirect	Direct	Indirect

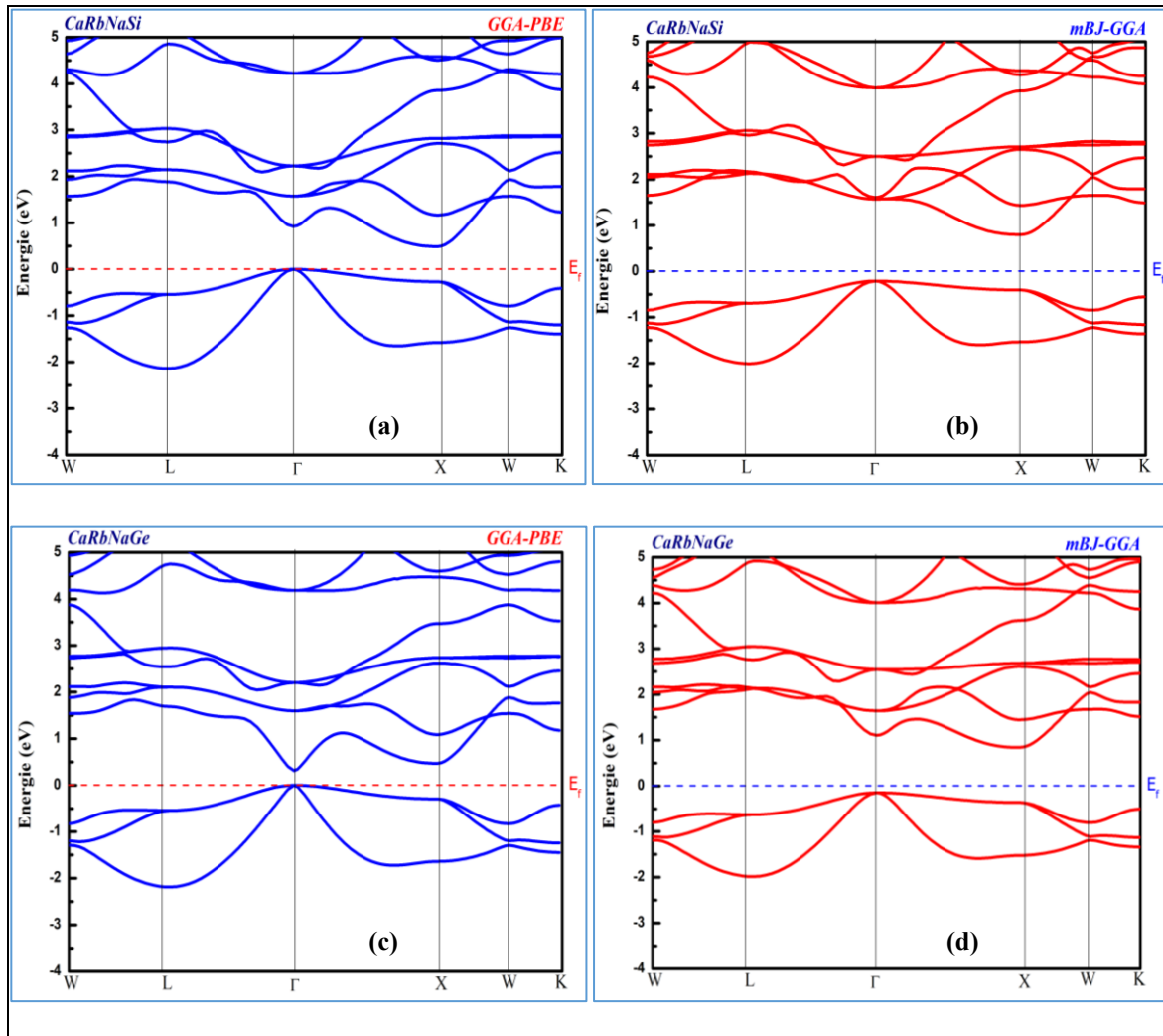


Figure IV.22 : Structure de bande pour CaRbNaZ (Z=Si,Ge) en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

IV. 4.4.2. Densité d'état

Pour une meilleure compréhension des contributions électroniques responsables des caractéristiques de la structure de bande, nous avons entamé les calculs des densités d'états

totaux et partiels (TDOS et PDOS) des composés CaRbNaZ (Z = Si et Ge), comme c'est illustré par la figure IV.23. L'analyse de la TDOS au niveau de Fermi, effectuée avec les approximations GGA et TB-mBJ confirme la nature semi-conductrice des deux matériaux. Ceci est en parfait accord avec les résultats de l'étude de la structure de bande.

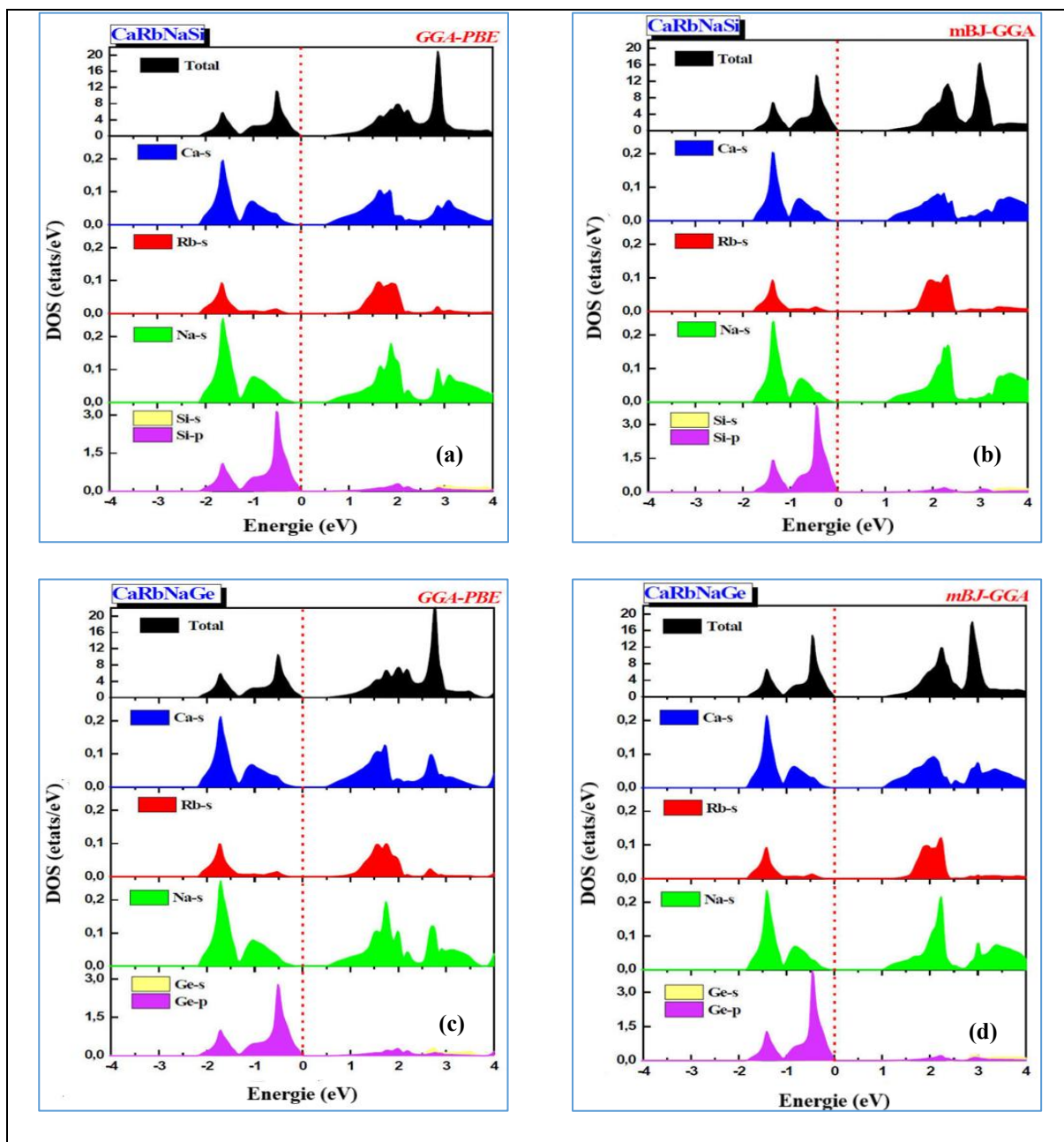


Figure IV.23 : Densités d'états partielles et totales (TDOS) de CaRbNaZ (Z= Si et Ge) calculées par GGA-PBE et Tb-mBJ.

Il convient de préciser que la région située entre -2,2 eV et 0 eV dans le PDOS est attribuée aux états 3p de l'atome Si pour CaRbNaSi et 4p de l'atome Ge pour CaRbNaGe avec des contributions négligeables des états(s) des atomes Ca et Na comme c'est démontré par la même

figure. Par ailleurs, la région située entre 0 eV et 4 eV montre une hybridation significative entre les orbitales (s) des atomes Ca, Rb et Na respectivement avec une faible contribution des états 3p de Si et 4p de Ge dans les deux matériaux analysés. Quant à la contribution des états Rb elle est quasi nulle.

IV. 4.5. Propriétés optiques

La détermination de la réponse d'un matériau aux photons incidents et de son aptitude à absorber, diffuser et réfléchir les ondes électromagnétiques nécessite une compréhension approfondie de ses caractéristiques optiques. Pour réaliser cet objectif, nous nous sommes concentrés sur les performances optiques des composés cubiques CaRbNaZ (Z = Si et Ge) dans la gamme d'énergie des photons de 0 à 14 eV en utilisant l'approche TB-mBJ. L'analyse des propriétés de ces matériaux requiert la détermination d'un paramètre important qui est la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ correspondant à l'interaction de la lumière avec les matériaux. La constante diélectrique composée de ses deux parties imaginaire et réelle par rapport à l'énergie des photons est représentée par la figure IV.24.

IV. 4.5.1. Fonction diélectrique complexe

A partir du tracé de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, nous avons identifié deux pics de résonance à 1,39 eV et 1,45 eV respectivement pour CaRbNaSi et CaRbNaGe correspondant aux énergies lumineuses spécifiques pour lesquelles le matériau est polarisé dans le plan. Par ailleurs, dans la gamme d'énergie comprise entre 2,84 eV et 9 eV, les composés quaternaire CaRbNaZ (Z = Si et Ge) se caractérisent par un comportement métallique avec un $\varepsilon_1(\omega)$ qui révèle des valeurs négatives modérées. Ainsi, ces composés sont capables de réfléchir le rayonnement photonique incident dans la zone considérée. D'après le modèle de Penn[34], la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ est inversement proportionnelle à la bande interdite. On remarque à partir des courbes de la figure IV.8a que lors du remplacement du silicium par du germanium, cette constante subit une augmentation passant de 10,48 à 11.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique qui permet de décrire l'absorption lumineuse est également mise en lumière par la figure IV.24b. Nous avons observé que la plage de fonctionnement optimale des QHA étudiés dans le spectre visible est indiquée par les pics d'absorption les plus élevés de $\varepsilon_2(\omega)$ à 2,60 eV pour CaRbNaSi et à 2,46 eV pour CaRbNaGe. Ces matériaux sont donc d'excellents candidats pour les applications optoélectroniques. En outre, les bandes interdites optiques des matériaux CaRbNaSi et CaRbNaGe, respectivement

de 1,08 eV et 1,04 eV sont étroitement corrélées aux bandes interdites électroniques calculées à partir des points seuils de $\epsilon_2(\omega)$.

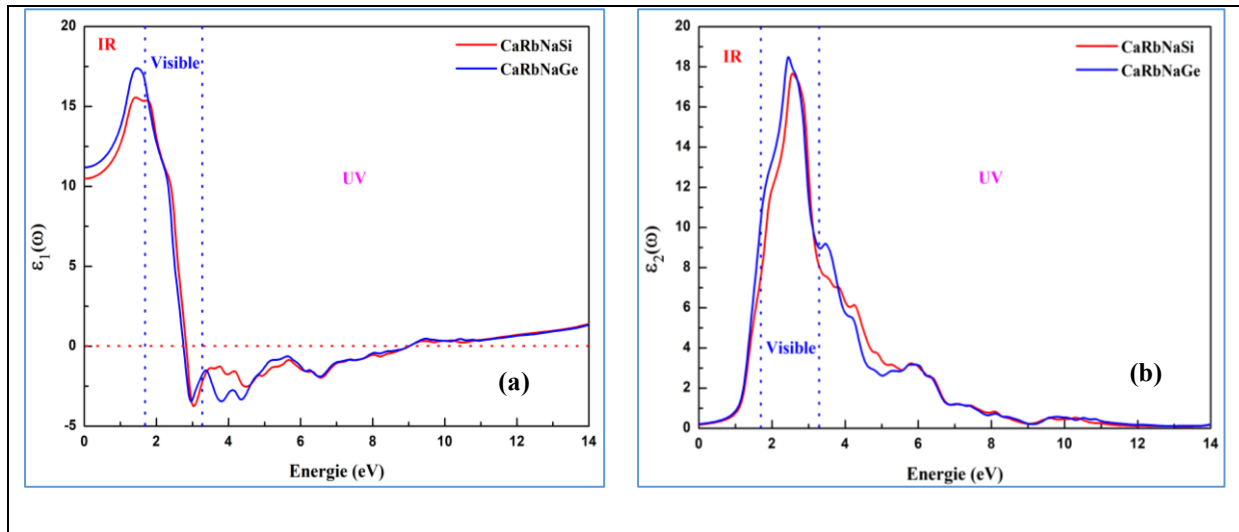


Figure IV.24 : Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des alliages (a) CaRbNaSi et (b) CaRbNaGe.

IV. 4.5.2 Coefficient d'absorption

L'absorption optique des composés étudiés calculée selon Tb-mBJ est présentée par le graphique IV.25. Pour le domaine du visible, la courbe d'absorption présente une augmentation rapide atteignant une valeur maximale de $90 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 2,95 eV supérieure à la bande interdite mesurée à partir de la structure de bande. De telle valeur élevée obtenue indique le fort potentiel des matériaux étudiés dans les applications de lumière visible, telles que la récupération d'énergie solaire et les photodétecteurs.

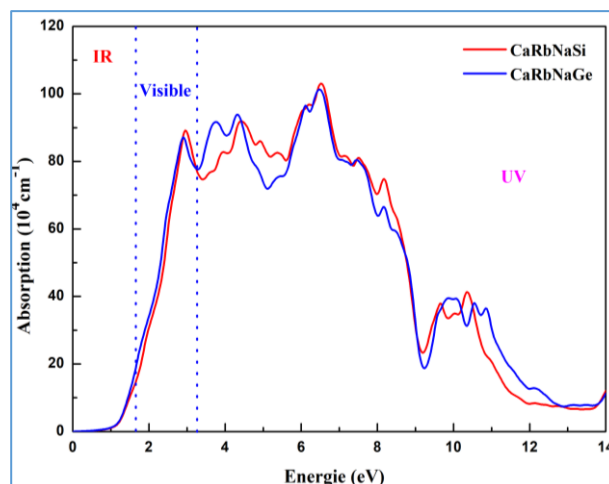


Figure IV.25 : Coefficient d'absorption des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe.

Dans l'ultraviolet l'absorption maximale atteint $103 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ à 6,95 eV, ce qui indique que de nombreuses transitions se produisent entre les bandes de conduction et celle de valence. Cette capacité à absorber fortement les UV atteste de l'adéquation de ces matériaux pour la fabrication de dispositifs optoélectroniques fonctionnant sous lumière UV.

IV. 4.5.3. Indice de réfraction et réflectivité

Nous avons également étudié la réfraction des deux alliages, afin de déterminer leurs propriétés de transparence et de dispersion de la lumière figure IV.26. Il ressort de l'analyse graphique que le comportement de l'indice de réfraction $n(\omega)$ reflète celui de la partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$. Les valeurs statiques de l'indice de réfraction $n(0)$ sont respectivement égales à 3,24 et 3,34 pour CaRbNaSi et CaRbNaGe, ce qui est conforme à la relation $n(0) = \sqrt{\epsilon(0)}$. Par ailleurs, l'indice de réfraction continue de croître sur la plage d'énergie [0-14] eV, une tendance attribuée à la réponse linéaire du CaRbNaZ (Z = Si et Ge) à la fréquence lumineuse[54]. Il a été constaté que la lumière dans les régions infrarouge (IR) et visible contribue de manière significative à la transition électronique. Concernant le spectre UV pour une gamme d'énergie allant de 6 à 14 eV, le composé manifeste des propriétés supra lumineuses comme l'indique l'indice de réfraction ($n = c/v$) qui est inférieur à 1. Cela signifie que la vitesse du rayonnement incident v est supérieure à la vitesse de la lumière dans le vide c [55,56].

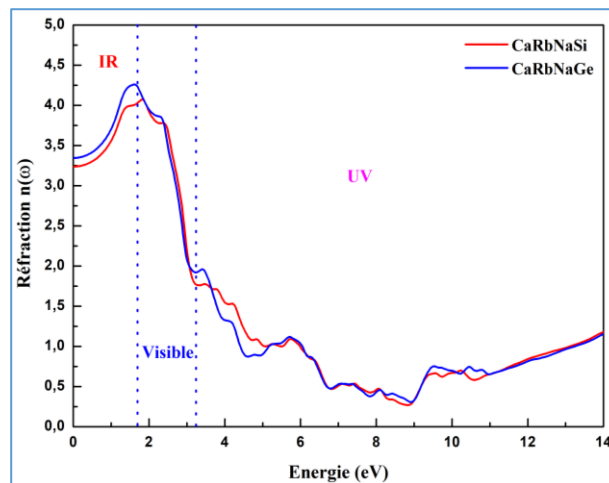


Figure IV. 26 : Indice de réfraction des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe.

La réflectivité $R(\omega)$ des Heusler quaternaires CaRbNaSi et CaRbNaGe est représentée par la figure IV.27 qui montre bien que les valeurs de ce paramètre augmentent à partir du seuil zéro $R(0)$ et atteignent des valeurs maximales de 53 % dans les domaines visible et UV où l'absorption est la plus faible. Ces matériaux se caractérisent par des valeurs de réflectivité

élevées ce qui les rend potentiellement adaptés pour une utilisation en tant que réflecteurs dans les dispositifs optiques.

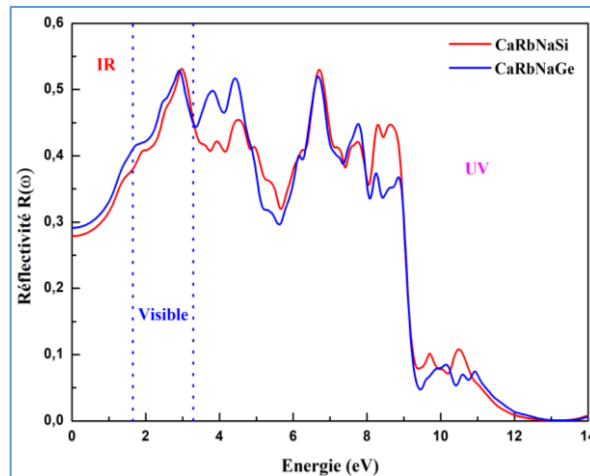


Figure IV.27: Variation de la réflectivité des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe.

IV. 4.6. Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques des Heuslers quaternaires CaRbNaZ (Z = Si et Ge) sont étudiées à travers le modèle quasi-harmonique de Debye sur un intervalle de température compris entre 0 et 1 000 K avec des contraintes thermiques allant de 0 à 16 GPa.

IV. 4.6.1. Volume

L'évolution du volume de la maille élémentaire (V) à diverses pressions et températures est mise en évidence par la figure IV.28.

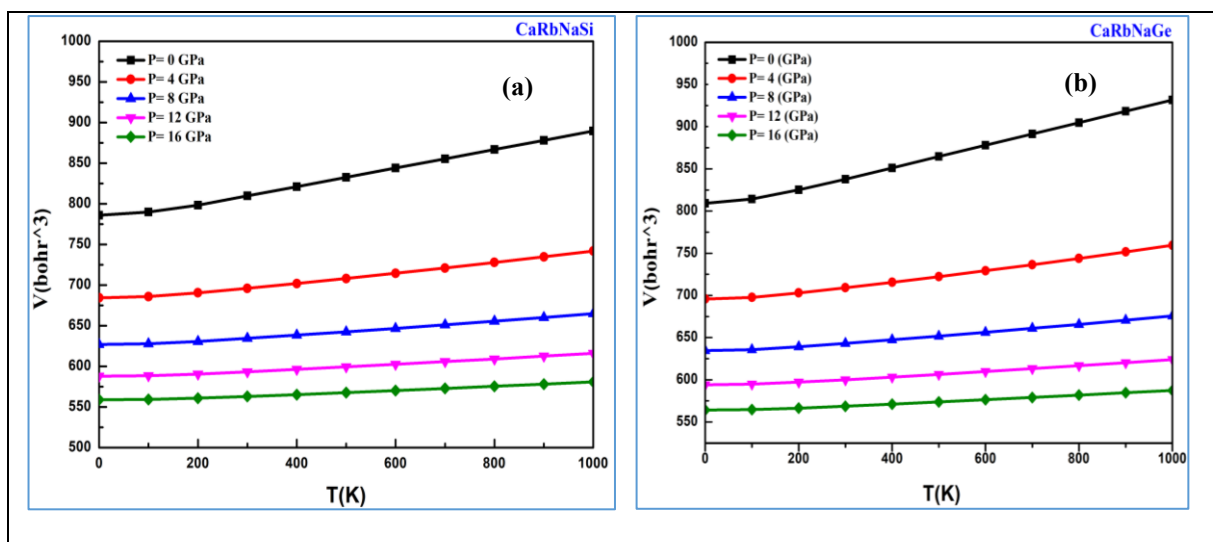


Figure IV.28: Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions

En analysant les spectres, on observe une tendance croissante du V avec la température pour des valeurs de pression spécifiques dont le taux d'augmentation se révèle très modéré. Dans les deux matériaux à mesure que la pression augmente le volume diminue.

IV. 4.6.2. Module de compressibilité

La figure IV.29, présente la relation entre le module de compressibilité B et la température à différentes pressions. Notons que le module de compressibilité demeure pratiquement stable entre 0 et 100 K, tandis qu'il décroît progressivement à des températures supérieures ($T > 100$ K). Cependant, il présente une croissance quasi linéaire en fonction de la pression pour chaque température indiquée. Suite à l'analyse des résultats, nous avons pu constater que la dureté de ces matériaux diminue avec l'augmentation de la température et s'accroît lorsqu'ils sont soumis à une compression. Nous avons ainsi déterminé les valeurs de B à une pression et une température nulle qui s'établissent à 21.90 et 19.65GPa pour les deux alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe. Ces valeurs s'alignent parfaitement avec celles obtenues par les constantes élastiques et les propriétés structurales.

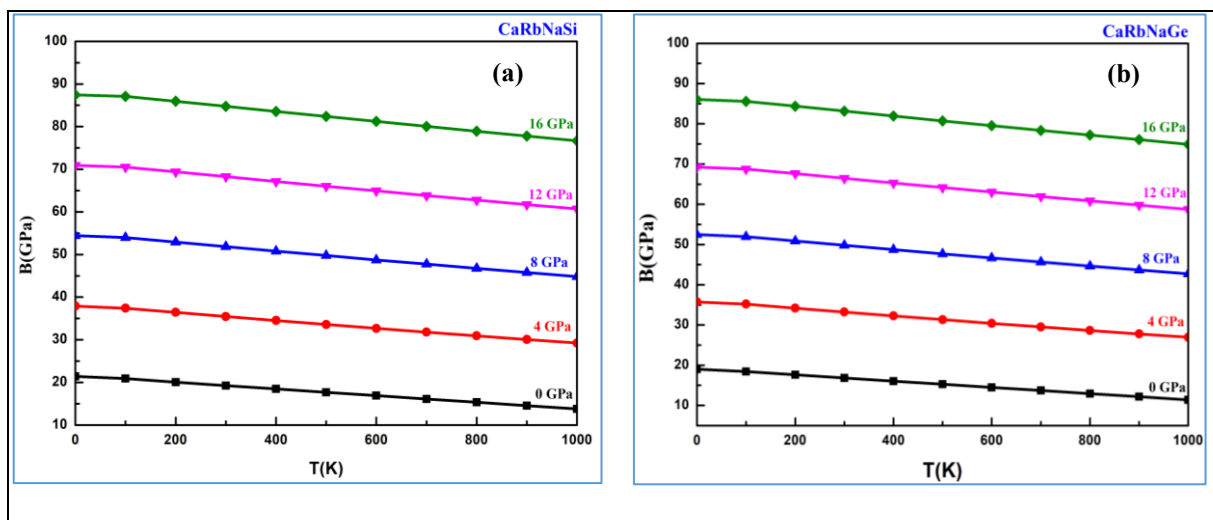


Figure IV.29: Module de compressibilité B en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 4.6.3. Capacité thermique à volume constant

Pour l'évaluation des aspects vibrationnels de nos matériaux, nous avons procédé au calcul de leur capacité thermique (C_V) pour différents paramètres de pression et de température (figure IV.30). Comme les courbes l'illustrent pour différentes valeurs de pression, C_V a tendance à croître exponentiellement à basse température, tandis qu'à haute température, elle atteint une

valeur constante ce qui correspond à la limite de Dulong et Petit[45,46] commune à toutes les substances solides à hautes températures.

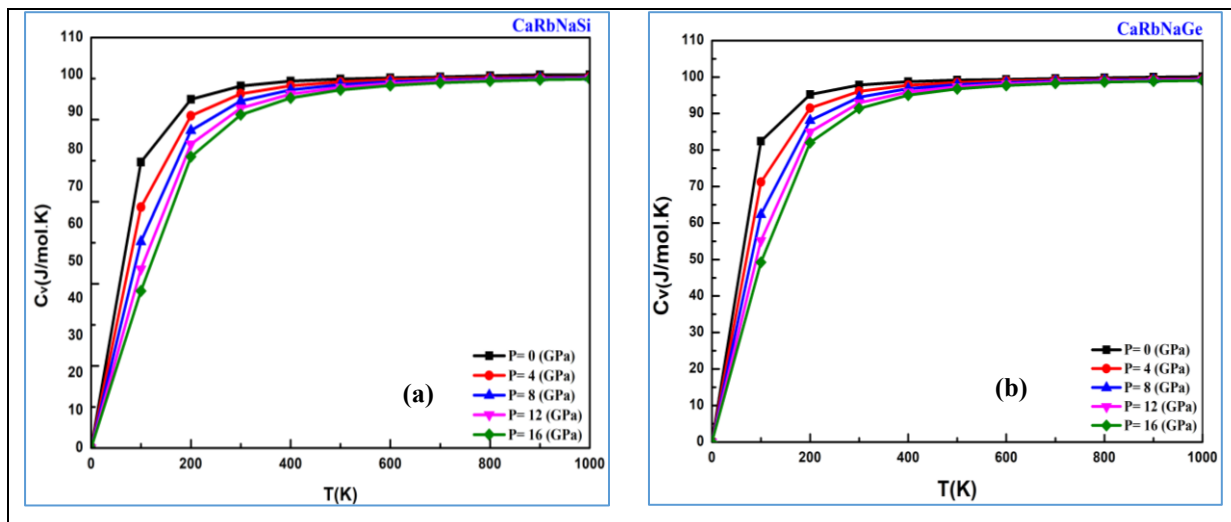


Figure IV.30: Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température pour différentes pressions.

IV. 4.6.4. Température de Debye

De même, nous avons également analysé l'évolution de la température de Debye θ_D pour nos deux composés (voir figure IV.31).

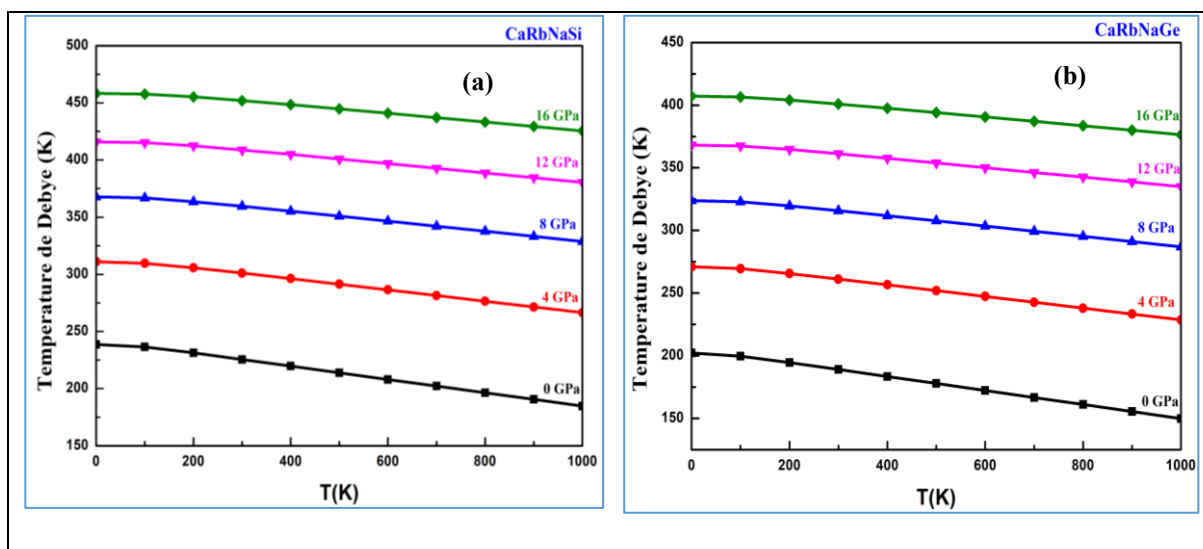


Figure IV.31: Variation de la température caractéristique de Debye (θ_D) en fonction de la température pour différentes pressions

Selon les courbes tracées, nous avons enregistré que θ_D diminue linéairement avec l'augmentation de la température tandis qu'elle augmente quand le matériau est soumis à une compression. Pour les deux composés nous avons enregistré des valeurs de θ_D qui baissent avec

l'augmentation de la masse ainsi que du nombre atomique de l'atome Z. À une température de 300 K et une pression 16GPa, θ_D s'établit à environ 400.51 K pour CaRbNaSi et 188.90K pour CaRbNaGe. Ces valeurs notables révèlent que les deux alliages sont rigides et performants entant que conducteurs thermiques. Le CaRbNaSi se distingue comme le conducteur thermique le plus performant.

IV. 4.6.5. Coefficient de dilatation thermique

Ce coefficient est aussi présenté par la figure IV.32 qui nous permet de déduire que les coefficients de dilatation thermique de ces trois alliages évoluent de manière similaire sous différentes pressions et températures. Ainsi, on remarque que (α) augmente de manière significative et non linéaire à basse température ($T < 300$ K). Alors qu'au-delà de 300 K, la courbe suit une tendance linéaire et augmente de manière progressive en fonction de la température.

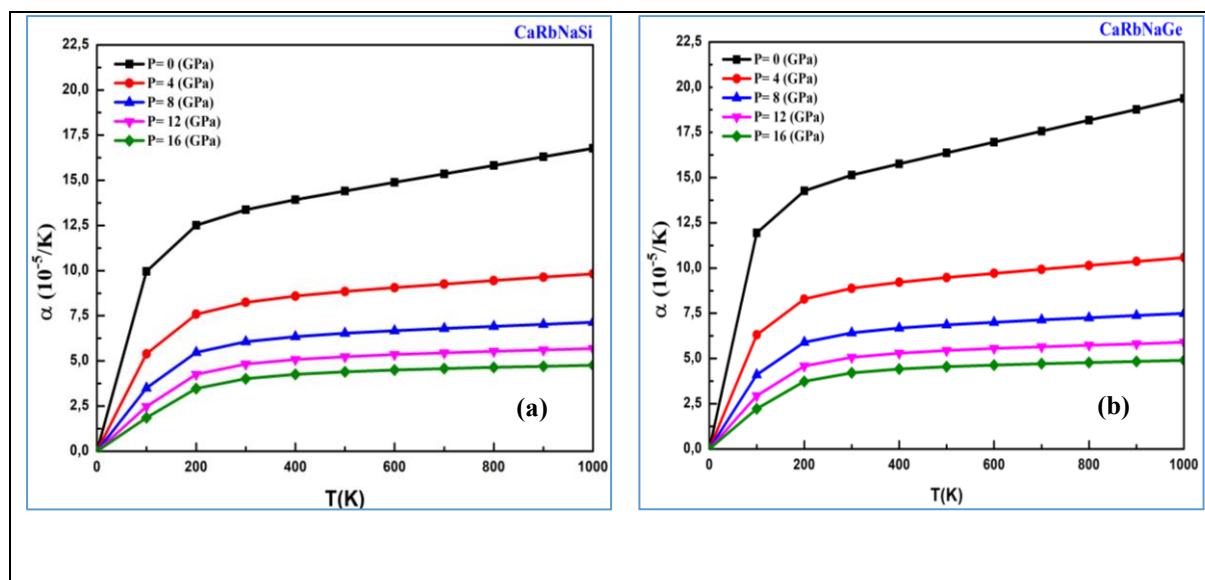


Figure IV.32 : Le coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température pour différentes pressions

IV. 4.6.6. Entropie

En analysant les spectres de la figure IV.33 qui montre les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les deux composés CaRbNaSi et CaRbNaGe, nous avons observé qu'à 0 K, les entropies sont nulles pour toutes les valeurs de la pression. En outre, il est intéressant de noter que l'augmentation de la température entraîne une hausse de l'entropie, tandis que la pression elle entraîne sa baisse. Cette observation révèle que la température et la pression agissent de manière opposée. Les valeurs d'entropie déterminées à température ambiante et à

pression nulle s'établissent à 162.60 et 175.68 Jmol⁻¹K⁻¹ pour CaRbNaSi et CaRbNaGe respectivement. Ces résultats démontrent que nos alliages sont hautement ordonnés.

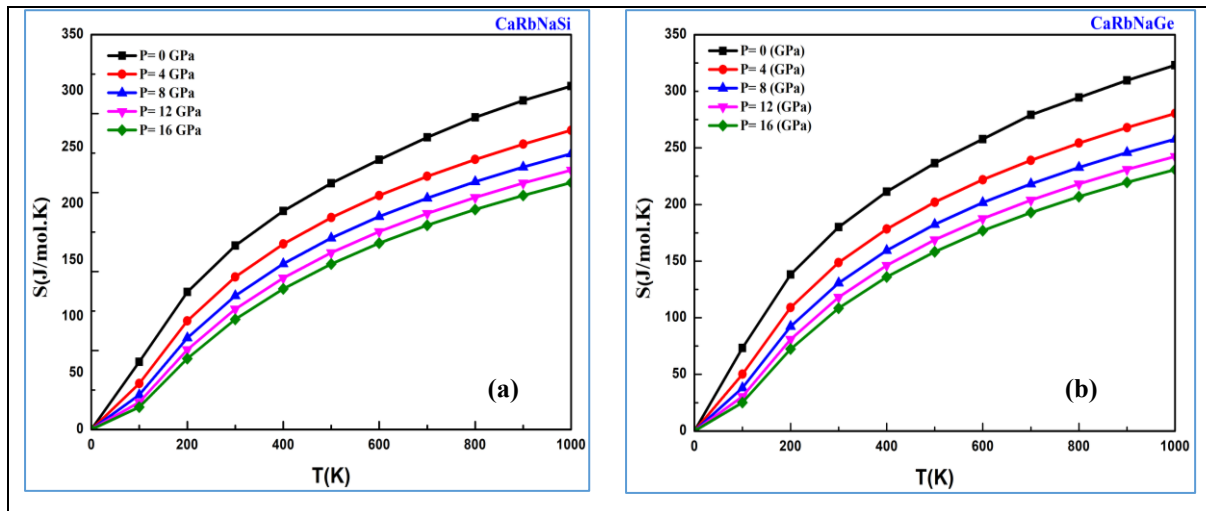


Figure IV.33 : Variation de l'entropie en fonction de la température pour différentes pressions.

IV.4.7. Propriétés thermoélectriques

L'évaluation des coefficients de transport des alliages CaRbNaSi et CaRbNaGe est réalisée en utilisant la théorie de transport semi-classique Boltzmann dans le code BoltzTraP[14] avec TB-mBJ[9] comme approximation. Notre analyse se concentre sur une plage de température s'étendant de 200 à 1000 K proche du niveau de Fermi.

IV.4.7.1. Coefficient Seebeck

La variation du (S) en fonction de la température est représentée par figure IV.34. Comme le coefficient Seebeck des deux composés est positif ($S > 0$), nous pouvons clairement confirmer leur nature de semi-conducteur de type p.

De plus, nous avons constaté que les valeurs optimales du coefficient Seebeck pour ces deux composés sont atteintes à 600 K soit environ 252 μ V/K pour CaRbNaSi et 254 μ V/K pour CaRbNaGe. Au-delà de cette température, ce coefficient diminue à mesure que la température augmente et ce pour les deux composés

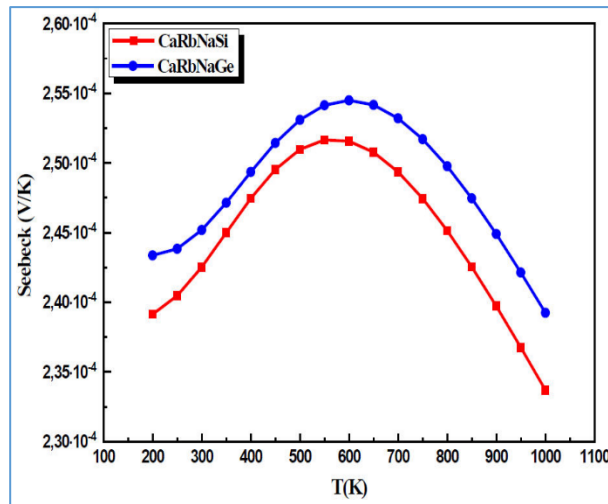


Figure IV.34 : Coefficient Seebeck en fonction de la température pour CaRbNaZ (Z= Si et Ge).

IV.4.7.2. Conductivité électrique

Nos résultats sur la relation entre la conductivité électrique (σ/τ) par temps de relaxation ainsi que la température sont représentés par la figure IV.35 qui démontre que la conductivité électrique des deux matériaux est directement corrélée à la température : plus celle-ci s'élève, plus la conductivité augmente ce qui correspond au comportement semi-conducteur indiqué par la structure de bande et la densité totale d'états (TDOS).

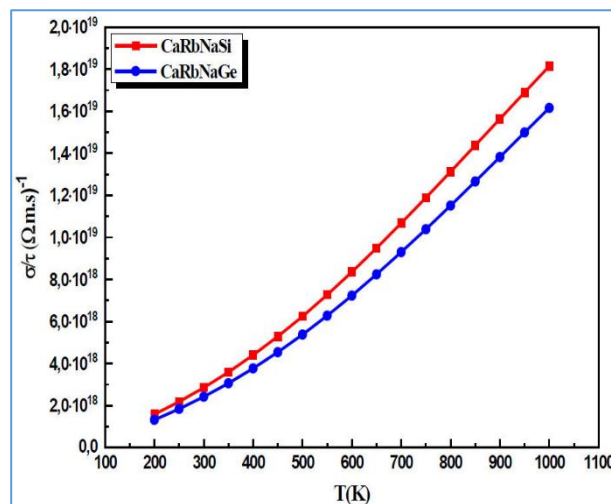


Figure IV.35: Conductivité électrique en fonction de la température pour CaRbNaZ (Z= Si et Ge).

Les valeurs maximales de (σ/τ) atteignent $1,81 \times 10^{19}$ et $1,61 \times 10^{19}$ pour CaRbNaSi et CaRbNaGe respectivement à 1000 K. En effet à hautes températures, le nombre d'électrons générés par rupture de liaison augmente ce qui se traduit par leur énergie cinétique plus élevée.

Ces augmentations sont principalement attribuables aux bandes interdites intrinsèquement étroites de ces alliages

IV.4.7.3. Conductivité thermique

En ce qui concerne la dépendance de la conductivité thermique de CaRbNaSi et CaRbNaGe par rapport à la température, les résultats sont nettement représentés par la figure IV.36. Le profil quasi linéaire indique que K_e/τ augmente de manière substantielle avec la température pour les deux composés. À faible température, les matériaux analysés présentent des valeurs de conductivité thermique modérées. Cependant, avec une augmentation de la température, ils montrent une capacité de conduction thermique nettement supérieure. À 300 K, ces matériaux présentent des valeurs de conductivité thermique d'environ $6,76 \times 10^{13}$ W/m.K.s pour CaRbNaSi et de $5,83 \times 10^{13}$ W/m.K.s pour CaRbNaGe.

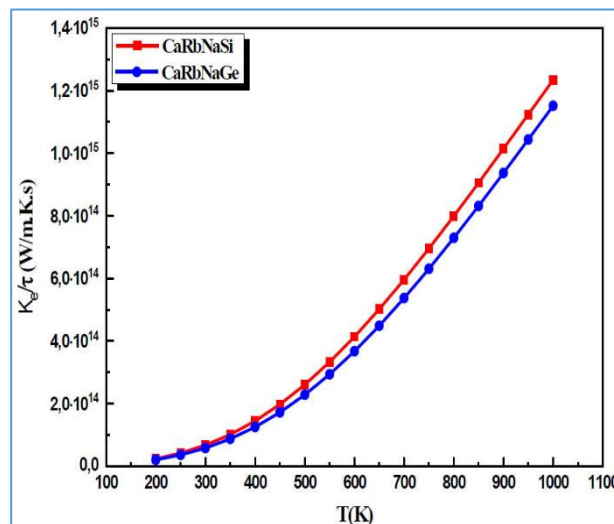


Figure IV.36: Conductivité thermique électronique en fonction de la température pour CaRbNaZ (Z = Si et Ge).

IV.4.7.4. Figure de mérite

Le facteur de mérite (ZT) est un paramètre déterminant dans l'évaluation de l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour les deux composés, il a été observé que ZT reste relativement constant sur la plage de températures de 200 K à 1000 K avec des fluctuations entre 0,77 et 0,82 pour CaRbNaSi et entre 0,82 et 0,86 pour CaRbNaGe (figure IV.37).

À température ambiante (300 K), le ZT s'établit respectivement à 0,76 et 0,80 pour CaRbNaSi et CaRbNaGe. Ces résultats prouvent que les deux matériaux possèdent des performances thermoélectriques notables, ce qui les rend adaptés pour être utilisés comme source d'énergie verte alternative.

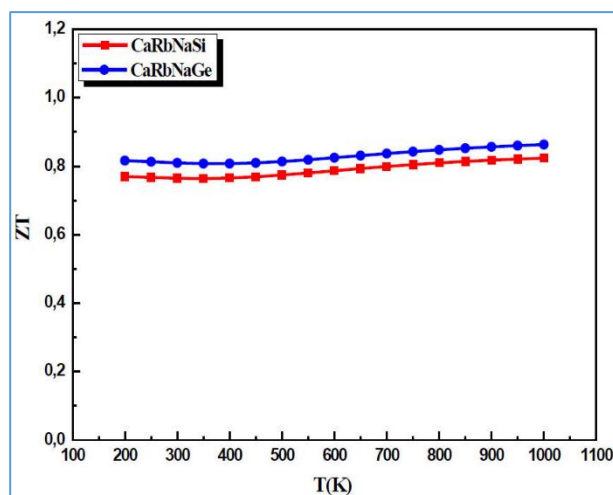


Figure IV.37: Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour CaRbNaZ ($Z = \text{Si}$ et Ge)

Conclusion

Dans le cadre du présent chapitre, nous avons procédé à la présentation des divers résultats qui ont été obtenus suite à une étude approfondie de deux familles d'alliages Heusler quaternaires à savoir LiScNiZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) et CaRbNaZ ($Z = \text{Si}$ et Ge). Le calcul des propriétés structurales a confirmé la stabilité de tous les alliages dans la phase non magnétique et dans la structure de type I avec des énergies de formation négatives indiquant qu'ils peuvent être synthétisés sur le plan expérimental. La stabilité mécanique, l'anisotropie et la ductilité de ces matériaux ont été déterminées à l'issue de l'analyse des constantes élastiques. Ensuite la confirmation de leur stabilité dynamique grâce à l'absence de fréquences imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons a été démontrée. L'étude des propriétés électroniques réalisée selon les approches GGA-PBE et TB-mBJ a révélé que les deux familles possèdent un caractère semi-conducteur conformément à la règle de Slater-Pauling. Dans ce cadre, LiScNiZ ($Z = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) présente des gaps indirects pour les deux approches, tandis que CaRbNaZ ($Z = \text{Si}$ et Ge) se distingue par un premier composé présentant un gap indirect pour les deux approximations, et un second dont le gap est direct en GGA, et indirect en TB-mBJ.

Les résultats des analyses optiques révèlent que les matériaux étudiés présentent une absorption maximale dans les spectres visibles et ultraviolets. Cette propriété les rend particulièrement adéquats au sein des dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques. Le modèle quasi-harmonique de Debye a permis d'analyser les caractéristiques thermiques intégrant le volume de la cellule unitaire, la capacité thermique, l'entropie, la température caractéristique de Debye et le coefficient de dilatation thermique en fonction de différentes pressions et températures.

Les résultats obtenus démontrent la stabilité et l'adaptabilité de ces matériaux aux applications industrielles à des températures et des pressions significativement élevées. Les caractéristiques thermoélectriques ont été évaluées selon l'équation de transport semi-classique de Boltzmann. Les résultats obtenus révèlent des performances prometteuses, marquées par une conductivité thermique faible, une conductivité électrique significative, un coefficient Seebeck élevé et un facteur de mérite proche de l'unité pour l'ensemble des substances sélectionnées, indiquant leur potentiel d'utilisation dans des systèmes thermoélectriques.

Partie2 : Etude ab-initio des propriétés Physiques des alliages Semi-Heusler

IV .1. Introduction

Les alliages demi Heusler représentent aussi une sous famille des composés Heusler de l'appart de l'importance de leurs caractéristiques capitale tant sur le plan théorique qu'expérimentale. Ceux a base de lithium sont actuellement considérés comme des éléments cruciaux au sein des secteurs de recherche les plus pertinents en particulier pour les cellules solaires et les dispositifs thermoélectriques. Notre contribution dans ce chapitre se consacre à une étude exhaustive des différents caractéristiques physiques du matériau LiSrZ(Z=Bi,Sb).

IV .2. Méthodes et détails de calcul

Dans cette partie, nous avons procédé au calcul des caractéristiques physiques des alliages demi-Heusler à base de lithium en utilisant le code Wien2k ayant des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total[57,58]. L'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche de Becke-Johnson (TB-mBJ)[59] ont été utilisé pour réaliser ce travail. Lors des calculs les rayons de muffin-tin ont été choisis à 2,5 Bohr pour les atomes de Li, Sr et Bi, et à 2,22, 2,5, 2,5 Bohr pour les atomes de Li, Sr et Sb respectivement. La plus grande magnitude vectorielle G_{\max} a été fixée à 12 dans le développement de Fourier par densité de charge.

Avec une matrice $R_{MT} \times K_{\max}$ fixée à 8, où K_{\max} représente la coupure de l'onde plane, les ondes partielles au sein des sphères atomiques sont étendues jusqu'à $l_{\max} = 10$. Pour le calcul de SCF un nombre de K-point de 1000 a été sélectionné dans la zone de Brillouin (BZ), correspondant à une mesh de $(10 \times 10 \times 10)$. L'énergie de l'intervalle entre les états de cœur et de valence a été établie à -6,0 Ry et le critère de convergence de 10^{-4} Ry a été adopté pour les itérations successives de cycles de champ auto-cohérent. Pour évaluer les propriétés mécaniques des alliages étudiés, nous avons utilisé la méthode de calcul des constantes élastiques de Thomas Charpin[60], intégrée au logiciel Wien2k. En outre, les propriétés thermodynamiques ont été déterminées en utilisant le modèle quasi-harmonique implémenté dans le programme de Gibbs2[61]. Le code Phonopy est adoptée aussi pour le calcul des caractéristiques dynamiques[62]. Le calcul des propriétés de transport des électrons a été réalisé par la méthode TB-mBJ en conjonction avec l'équation de transport de Boltzmann telle que donnée dans le code BoltzTraP[14]. Cette approche dont le maillage dense de 50 000 points a été mise en œuvre et a permis de calculer avec une grande précision diverses propriétés thermoélectriques.

IV .3. Propriétés structurales et stabilité

Les composés intermétalliques de type demi-Heusler LiSrZ (Z = Sb, Bi) adoptent une structure cristalline dans un réseau cubique non centro symétrique C_{1b} , selon le groupe spatial n° 216 (F-43m)[63]. Cette configuration comprend trois sous-réseaux cubiques interpénétrant à faces centrées (FCC) qui sont occupés respectivement par les atomes Li, Sr et Z (Z = Sb, Bi). Ces derniers sont situés sur les réseaux selon les positions de Wyckoff 4a (0 ; 0 ; 0), 4b (0,5 ; 0,5 ; 0,5) et 4c (0,25 ; 0,25 ; 0,25). Pour des raisons de symétrie, seulement trois arrangements atomiques sont formés identifiés comme types I, II et III. Celles-ci sont répertoriées dans le tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Les positions de Wyckoff pour les trois configurations possibles du matériau LiSrZ (Z = Sb, Bi)

Atomes/type	Type I	Type II	Type III
Li	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)
Sr	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
X	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)	(0,0,0)

La cellule unitaire du demi-Heusler LiSrZ ternaire (Z=Sb, Bi) en trois types est tracée par le logiciel Vesta 4.5 [21]et illustrée par la figure IV.38.

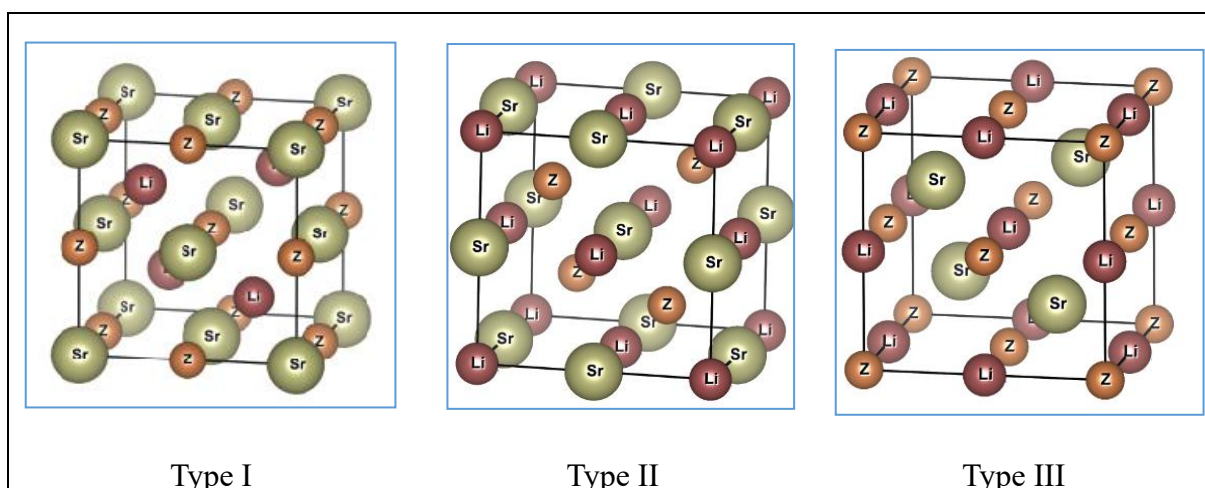


Figure IV.38 : Structures cristallines cubiques de LiSrZ (Z = Sb, Bi) dans les trois arrangements atomiques

Pour évaluer la stabilité structurale des LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$), nous avons d'abord procédé à l'optimisation géométrique et à la relaxation atomique de ces deux matériaux en minimisant leurs énergies dans les trois arrangements atomiques (voir tableau IV.10) pour des phases non magnétique (NM) et ferromagnétique (FM). L'analyse des énergies obtenues indique que la configuration non magnétique s'avère systématiquement la plus stable en comparaison avec celle du ferromagnétique. De plus, les calculs effectués en phase ferromagnétique aboutissent à une valeur de moment magnétique nul. Sur la base de ces résultats, les courbes d'optimisation sont représentées uniquement pour la phase non magnétique figure IV.39.

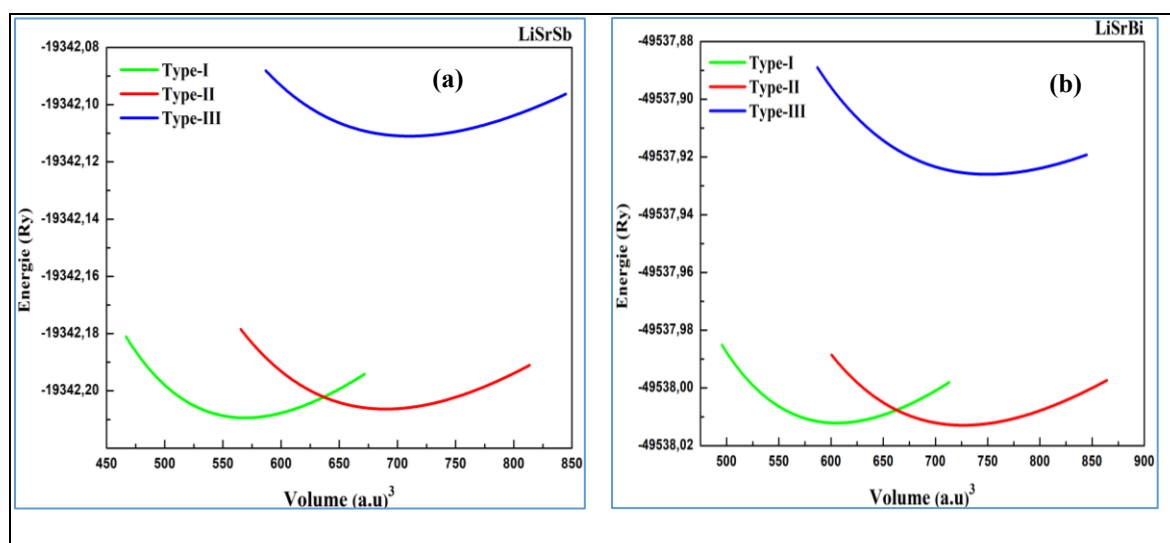


Figure IV.39 : Les énergies totales calculées en fonction du volume pour les alliages (a) LiSrSb et (b) LiSrBi dans la phase non magnétique.

D'après cette figure, on constate que le matériau LiSrSb cristallise dans l'état NM de type I, tandis que LiSrBi cristallise dans l'état NM de type II correspondant aux états d'énergie les plus bas. Par ailleurs, les caractéristiques de l'état fondamental de nos alliages demi-Heusler telles que l'énergie minimale (E_{\min}), la constante de réseau d'équilibre (a_0), le volume cellulaire (V), le module de compression (B) et sa pression dérivée (B') sont déterminées en ajustant les courbes d'optimisation de la figure IV.39 en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan[43]. Les caractéristiques structurales optimisées pour ces deux matériaux sont consignées dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Calculs GGA-PBE de l'énergie de l'état fondamental E_0 , des paramètres du réseau a_0 , du volume de la cellule (V), du module de compression B et de la première dérivée B' dans trois types pour l'état NM et FM de LiSrZ ($Z=Sb, Bi$).

Approche			E_{min} (Ry)		a (Å)	$V(a.u)^3$	B (GPa)	B'	E_{form}
			FM	NM	NM	NM	NM	NM	
LiSrSb	Type-I	GGA-PBE	-19342.209338	-19342.209423	6.960	569.042	32.290	4.140	-0.600
	Type-II		-19342.206344	-19342.206347	7.420	689.817	26.540	3.850	–
	Type-III		-19342.110951	-19342.110993	7.490	710.334	22.790	4.030	–
		Autres calculs			6.927 [64]	–	–	–	
LiSrBi	Type- I		-49538.012105	-49538.012158	7.100	605.253	28.330	4.160	–
	Type-II		-49538.012898	-49538.012928	7.550	726.610	23.670	7.550	-0.430
	Type-III		-49537.925925	-49537.925991	7.630	749.975	20.290	4.080	–
		Autres calculs			7,578 [17]	–	–	–	

Le tableau ci-dessus montre que les paramètres de maille de l'état fondamental s'établissent respectivement à 6,96 Å et 7,55 Å pour LiSrSb et LiSrBi dans l'état de configuration la plus stable. Ces résultats sont en parfaite concordance avec les travaux publiés par Saal et al.[64] et Kirklin et al. [17]. En outre, il convient de mentionner que les valeurs de a_0 augmentent avec les rayons atomiques Z dans les alliages LiSrZ ($Z = Sb, Bi$), nous rappelons également que le r_{Sb} et le r_{Bi} sont équivalents à 1,45 Å et 1,6 Å. Comme indiqué dans le tableau IV.11, les calculs des valeurs du module de volume sont de 32,29 GPa pour LiSrSb et de 23,670 GPa pour LiSrBi. Cela signifie que les résultats sont en ordre inverse de a_0 ce qui est conforme à la relation bien établie entre B et le volume de la cellule unitaire : $B \sim V_0^{-1}$ [65]. À notre connaissance aucune donnée expérimentale sur les paramètres structuraux des composés LiSrZ ($Z=Sb, Bi$) n'a été publiée dans la littérature scientifique.

L'énergie de formation d'un Matériau est communément décrite comme la variation d'énergie induite lors de la formation d'un solide à partir de ses éléments de base dans leurs états standards. Cette variation d'énergie est le reflet de la stabilité du matériau vis-à-vis ses composants individuels. En examinant les données du tableau IV.11 il apparaît que la formation des composés LiSrSb et LiSrBi s'avère être énergétiquement favorable, avec une énergie de formation négative. Cette valeur indique que le procédé est exothermique, suggérant ainsi un

potentiel de synthèse efficace des composés en laboratoire. Les valeurs obtenues sont en parfaite adéquation avec les valeurs théoriques mentionnées dans la littérature[64,66].

IV .4. Propriétés élastiques et stabilité mécanique

Afin d'explorer les paramètres élastiques et de prouver la stabilité mécanique des alliages LiSrZ (Z = Sb, Bi) en structure cubique C_{1b} , il était impératif pour nous d'évaluer les trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces constantes nous permettent d'estimer un ensemble de paramètres mécaniques tels que le module de compression (B), le module de cisaillement (G), le module de Young (E), le coefficient de Poisson (ν), la pression de Cauchy (C_P), le facteur d'anisotropie (A) et le rapport de Pugh (B/G). Ces propriétés sont évaluées en utilisant les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH)[67–69] dont les résultats sont synthétisés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Propriétés mécaniques calculées des alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi).

Alloys	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	A	G (GPa)	B/G	ν	E (GPa)	C_P (GPa)
LiSrSb	63.43	16.79	30.69	32.34	1.31	27.49	1.17	0.16	64.26	-13.89
LiSrBi	41.60	15.00	19.61	23.87	1.47	16.79	1.42	0.21	40.80	-4.61

L'analyse des valeurs des constantes élastiques révèle que les deux matériaux se caractérisent par leur stabilité sous déformation, répondant ainsi aux critères de Born [22]. Les résultats du calcul montrent que pour LiSrSb, $C_{11} - C_{12} = 46,64$ GPa, ce qui est supérieur à zéro, tout comme $C_{11} + 2C_{12} = 97,01$ GPa qui est également positif. Ces résultats témoignent de la stabilité du matériau contre la déformation. De plus, le matériau LiSrBi est conforme aux critères avec $C_{11} - C_{12} = 26,6$ GPa et $C_{11} + 2C_{12} = 71,6$ GPa. Les deux alliages répondent donc aux critères de Born, à savoir $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{12} < C_{11}$ ce qui démontre leur capacité à résister à différentes contraintes. De plus, par rapport au composé LiSrSb, le LiSrBi se distingue par un module d'élasticité (B) plus bas, indiquant que ce matériau est aisé à comprimer sous l'effet de forces appliquées. Le module de cisaillement du LiSrBi s'établit à $G = 16,79$ GPa, ce qui est inférieur à celui du LiSrSb qui est de $G = 27,49$ GPa. Ces résultats suggèrent que le LiSrSb présente une meilleure résistance à la déformation due à une contrainte de cisaillement. En outre, les alliages LiSrZ (Z = Sb, Bi) présentent un comportement fragile selon les valeurs du rapport de Pugh (B/G) qui sont inférieures à 1,75 [27]. Ce comportement est également confirmé par les valeurs du coefficient de Poisson (ν) inférieures à 0,33 de même que par les valeurs négatives de pression de Cauchy pour les deux matériaux. Les valeurs calculées du facteur (A) sont

respectivement de 1.31 et 1.47 pour LiSrSb et LiSrBi, des valeurs inférieures à l'unité, ce qui indique clairement le caractère anisotrope de ces matériaux.

IV.5. Stabilité dynamique

Le domaine de la physique de la matière condensée accorde une grande importance à l'étude des propriétés phononiques en raison de leur rôle majeur dans l'évaluation de la stabilité dynamique des matériaux et la prévision de leur comportement thermique, notamment de leur conductivité thermique. Par conséquent, nous avons calculé et représenté la dispersion des phonons pour le composé LiSrZ (Z = Sb, Bi) le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin (BZ) figure (IV.40). D'après cette figure, nous pouvons confirmer la stabilité dynamique de ces deux alliages en raison de l'absence de modes imaginaires. En conséquence, l'hypothèse d'instabilités structurelles est écartée. Cependant, nous observons une différence significative sur l'échelle des fréquences avec des modes optiques de LiSrSb qui atteignent des valeurs élevées (~ 7 THz) tandis que ceux de LiSrBi se situent globalement à des fréquences basses ($\sim 3,5$ THz). Cela suggère que les interactions de liaison dans les liaisons Sr-Bi sont plus fortes que dans les liaisons Sr-Sb.

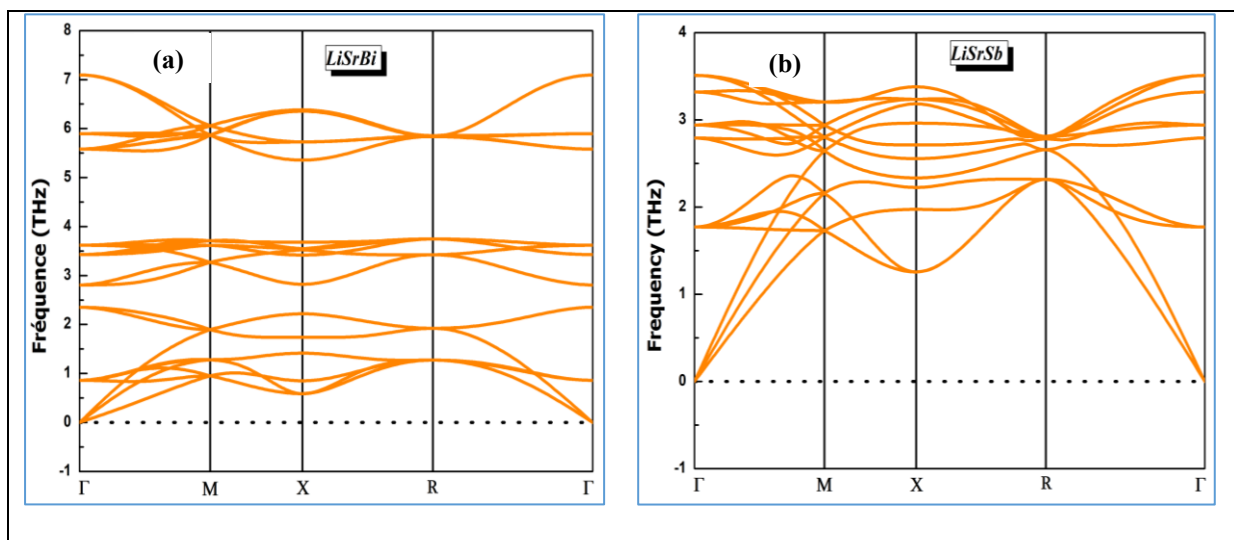


Figure IV.40 : Courbes de dispersion des phonons pour (a) LiSrBi et (b) LiSrSb

IV .6. Propriétés électroniques

IV.6.1. Structure de bande

L'analyse des structures de bande des alliages demi-Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi), effectuée à l'aide des méthodes GGA-PBE et TB-mBJ révèle que ces deux composés présentent un écart entre les bandes de conduction et de valence, indiquant ainsi leur nature semi-conductrice. L'étude

de l'alliage LiSrSb souligne l'existence d'une bande interdite indirecte, caractérisée par le sommet de la bande de valence situé au point de symétrie Γ et le bas de la bande de conduction au point de symétrie X comme illustré par la figure (IV.41a,b). En revanche, l'analyse du composé LiSrBi met en évidence la présence de bandes interdites directes (Γ - Γ) figure (IV.41 c,d). Les résultats relatifs aux tailles de bande interdite à la transition de bande et à l'état physique des alliages LiSrZ (Z = Sb, Bi) avec les différentes approches utilisées sont synthétisés dans le tableau IV.13.

La méthode GGA-PBE a permis de déterminer des bandes interdites de 0,712 eV et 1,138 eV pour les semi-conducteurs LiSrSb et LiSrBi respectivement. Ces valeurs bien que relativement étroites sont susceptibles de faciliter l'absorption de photons de plus faible énergie et d'améliorer les performances dans des conditions spécifiques.

Comme La GGA présente une sous-estimation des valeurs de la bande interdite, nous avons opté pour l'approche TB-mBj dans le but d'obtenir des valeurs plus exactes quasi identiques à la valeur expérimentale. Cette approche prévoit des bandes interdites nettement plus élevées à 1,183 eV et 1,928 eV respectivement, indiquant une amélioration de la précision dans la capture de la lumière.

Tableau IV.13 : Taille de bande interdite calculée, transition de bande et type d'alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi) avec GGA-PBE et TB-mBJ.

Materiaux	Approximation	Band gap (eV)	Band transition	Type
LiSrSb	GGA-PBE	0.712	$\rightarrow \Gamma$ X	Indirect
	TB-mBJ	1.138	$\rightarrow \Gamma$ X	Indirect
LiSrBi	GGA-PBE	1.183	$\rightarrow \Gamma$ Γ	Direct
	TB-mBJ	1.928	$\rightarrow \Gamma$ Γ	Direct

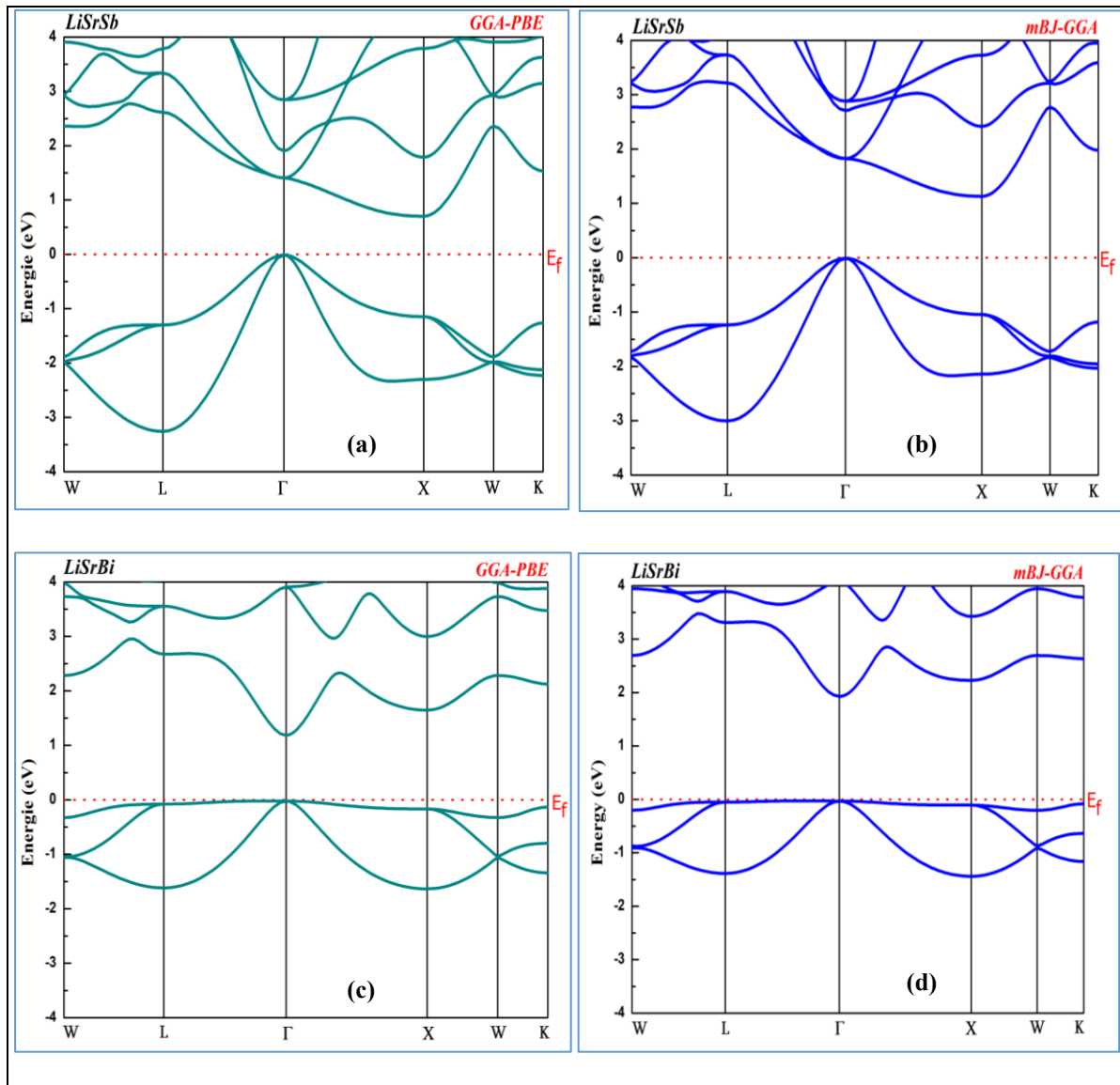


Figure IV.41 : Diagrammes de bande de LiSrZ (Z=Sb, Bi) en utilisant les approches GGA-PBE et TB-mBJ.

IV 6.2. Densité d'état

La figure IV.42, illustre les courbes des densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) des composés non magnétiques LiSrZ (Z=Sb, Bi) obtenues par l'approximation GGA-PBE[8] et TB-mBj[59]. Cette figure montre clairement que les spectres (TDOS) et (PDOS) des alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi) se caractérisent par une nature semi conductrice quasi identique avec de légères divergences observées dans la position des pics et la largeur des bandes interdites pour les deux approches. En analysant la bande de valence, nous avons identifié que les TDOS et les PDOS présentent deux régions en dessous du niveau de fermi. La première région se situe entre -3 et -2 eV pour le LiSrSb et entre -2 et -1 eV pour le LiSrBi. Elle est principalement dominée par les orbitales s de Li et (les orbitales p de l'atome Sb et Bi). La seconde région correspond à

une plage d'énergie comprise entre -2 et 0 eV pour le LiSrSb, et entre -1 et 0 eV pour le LiSrBi. Cette dernière provient principalement des états p de Li ainsi que (les états p de Sb et Bi). L'analyse des bandes de conduction révèle la présence d'une région au-dessus du E_F , comme indiqué par la figure (IV.42).

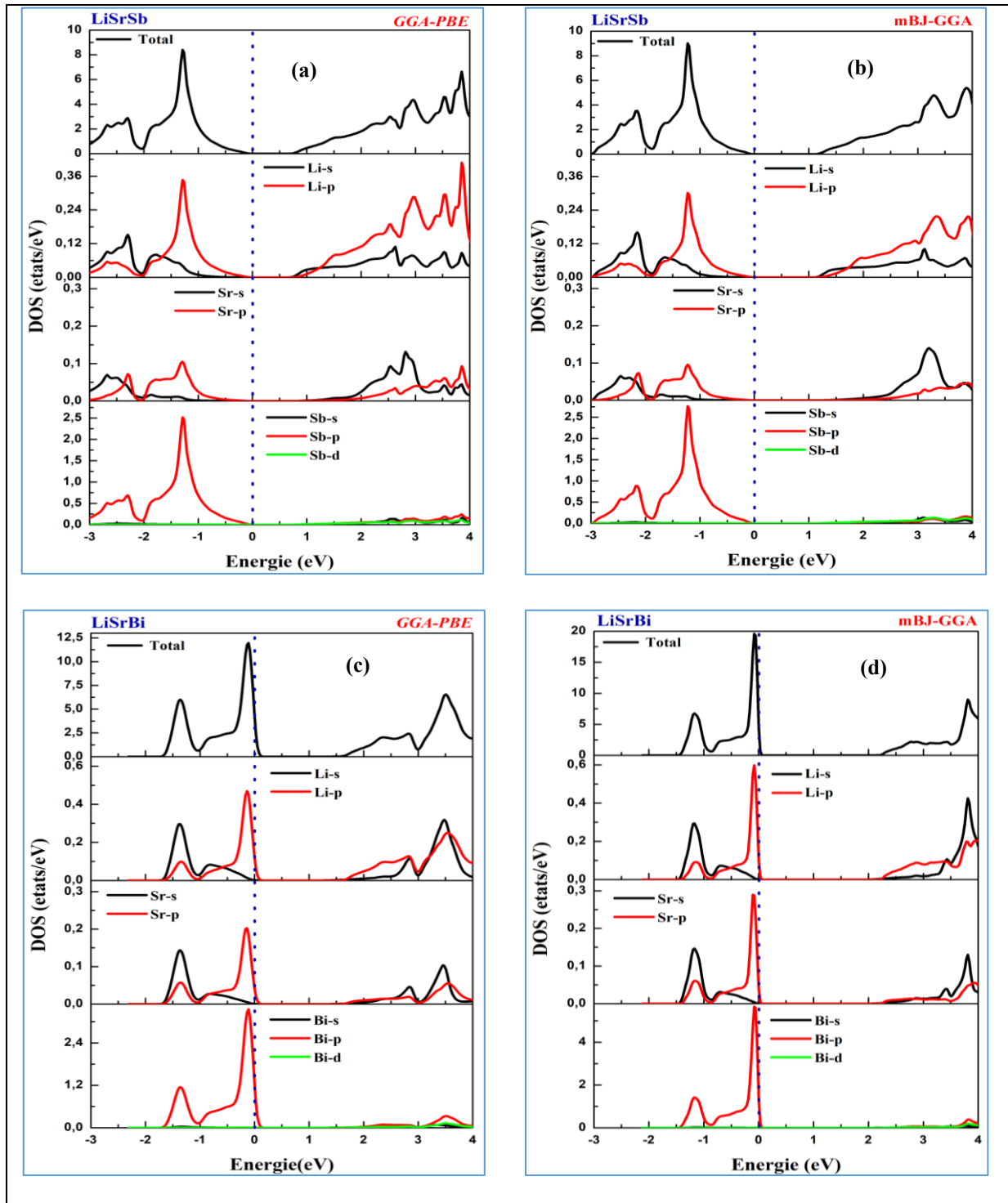


Figure IV.42 : Densités d'états totale et partielle calculées de LiSrZ (Z=Sb, Bi) en utilisant les approches GGA-PBE et TB- mBJ.

Elle est principalement constituée des états Li-p, Sr-p, Li-s et Sr-s avec une hybridation modérée des états Bi-p. Soulignons que la formation des bandes interdites entre les bandes de valence et de conduction autour de l' E_F pour les deux alliages est principalement associée à l'hybridation entre les orbitales Li-p, Sr-p et (Sb-p/Bi-p) validant ainsi la nature semi-conductrice de nos alliages.

Il ressort de cette étude que dans les alliages étudiés, tous les atomes présents à savoir Li, Sr et (Sb/Bi) ont une influence significative sur la densité d'états et contribueront de manière déterminante aux propriétés de transport

IV.7. Propriétés optiques

Les caractéristiques optiques des alliages semi-conducteurs LiSrZ (Z=Sb, Bi) ont été calculées par l'approche TB-mBJ[59] à une énergie comprise entre 0 et 14 eV.

IV.7.1. Fonction diélectrique complexe

La figure IV.43a, montre l'allure de la partie réelle des fonctions diélectriques qui est similaire pour les deux composés étudiés avec une différence dans les positions des pics. En examinant les courbes $\epsilon_1(\omega)$, on constate que celles-ci commencent à partir de la fréquence zéro et augmentent jusqu'à atteindre un maximum de 2,14 eV (14,16) pour LiSrSb et de 2,42 eV (12,15) pour LiSrBi. Au-dessus de 3 eV, on observe diverses transitions électroniques pour le $\epsilon_1(\omega)$. Pour des valeurs d'énergie supérieures à 4,53 eV et 3,98 eV, les valeurs de $\epsilon_1(\omega)$ deviennent négatives ce qui signifie que les matériaux étudiés réfléchissent complètement les ondes électromagnétiques incidentes, présentant ainsi un caractère métallique.

Les courbes de $\epsilon_2(\omega)$ figure IV.43b révèlent une transition optique directe à 1,72 et 1,98 eV entre la bande de valence la plus élevée des états occupés et la bande de conduction la plus basse des états inoccupés. Au-delà de ces énergies, la partie imaginaire de la constante diélectrique augmente rapidement atteignant des valeurs optimales de 13,08 pour LiSrSb et 18,44 pour LiSrBi respectivement à 4,04 et 3,93 eV. Au-dessus de cette énergie, les courbes diminuent de manière significative indiquant une diminution de l'activité optique des deux alliages.

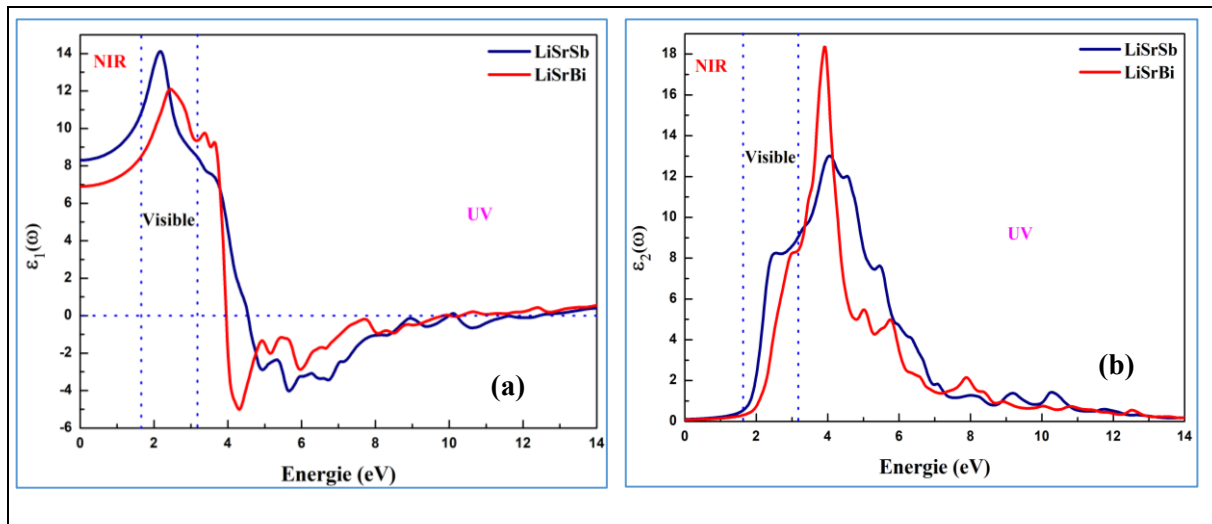


Figure IV.43 : Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi).

IV.7.2. Coefficient d'absorption

L'évolution du coefficient d'absorption dans les régions du proche infrarouge, du visible et de l'ultraviolet est présentée par la figure IV.44 qui montre que les alliages examinés sont optiquement transparents au rayonnement ($\omega = 0$) au sein de la gamme du proche infrarouge, de 0 à 2 eV. Cependant, ces deux matériaux présentent un large spectre d'absorption dans la gamme du visible et de l'ultraviolet avec des pics optiques significatifs.

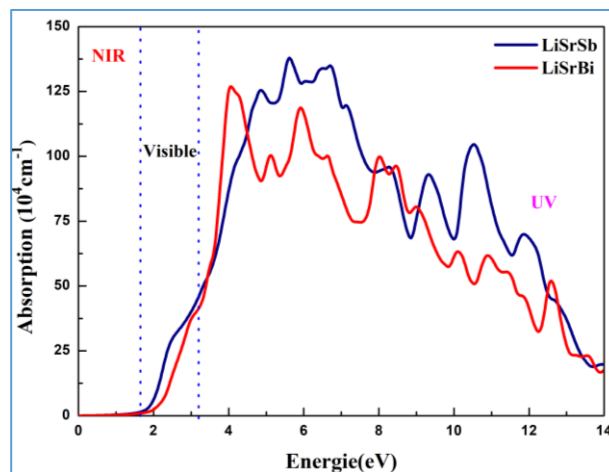


Figure IV.44 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi).

Nous avons observé que les absorptions lumineuses les plus élevées se produisent entre les bandes de conduction et de valence au-dessus des valeurs énergétiques de 5,61 eV pour le LiSrSb et de 4,08 eV pour le LiSrBi. Également une absorption significative de $138,10^4 \text{ cm}^{-1}$

pour le LiSrSb et de $126,10^4 \text{ cm}^{-1}$ pour le LiSrBi dans la région UV est remarquée. Ces résultats indiquent que les composés cubiques LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) répondent bien aux exigences des applications optoélectroniques fonctionnant sous lumière UV.

IV.7.3. Indice de réfraction et réflectivité

L'indice de réfraction pour LiSrSb et LiSrBi représenté par la figure IV.45, indique que les courbes de $n(\omega)$ des deux matériaux présentent un profil similaire à celui des courbes d' $\epsilon_1(\omega)$ illustrées par la figure IV. 43a. À $\omega = 0$, les valeurs statiques calculées pour $n(\omega)$ sont de 2,87 pour le LiSrSb et de 2,62 pour le LiSrBi. Il convient de souligner que ces valeurs sont en parfait accord avec la formule suivante : $n(0) = \epsilon_1^{\frac{1}{2}}[70]$.

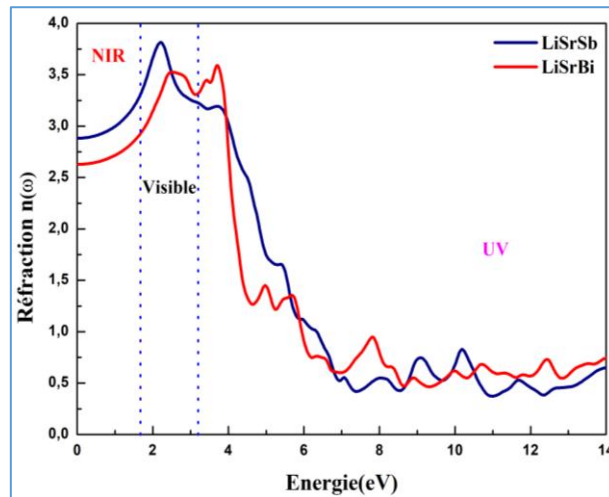


Figure IV.45 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie des demi Heusler LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$).

L'étude de la réflexion lumineuse $R(\omega)$ en fonction de l'énergie pour LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$) a été aussi étudiée figure IV.46. Cette dernière nous a permis d'observer que les différents pics de $R(\omega)$ sont inférieurs à 100 % et que les photons se réfléchissent à la surface de la matière LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$).

Il est également clair que les valeurs $R(\omega)$ augmentent à partir de la limite $R(0)$ de 23,4 % et 20,1 % jusqu'à des valeurs maximales de 62 % et 55 % dans la région ultraviolette correspondant à une énergie d'environ 6,84 eV et 4,34 eV pour LiSrSb et LiSrBi, respectivement. Par ailleurs, la réflectivité subit une baisse significative au-dessus de cette énergie photonique.

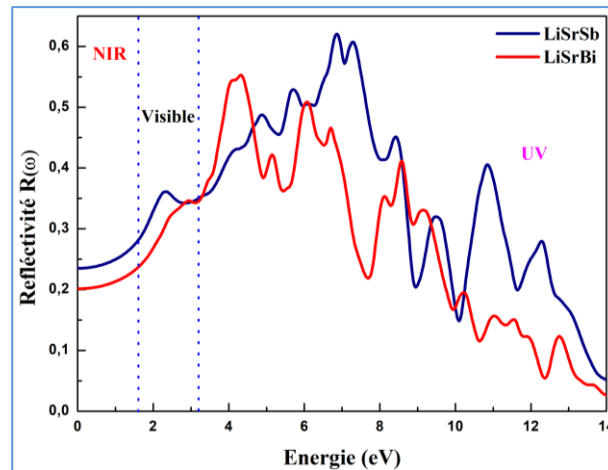


Figure IV.46 : Réflectivité des demi Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi).

IV. 8. Propriétés thermodynamiques

L'étude des caractéristiques thermodynamiques des composés LiSrZ (Z = Sb, Bi) à l'aide du modèle de Debye quasi-harmonique tel qu'il est exécuté dans le code de calcul Gibbs2[61] aborde un large éventail de propriétés, incluant le volume de la maille unitaire (V), la température de Debye (θ_D), la chaleur spécifique (C_V), l'entropie (S) et le coefficient de dilatation thermique (α).

L'évaluation de ces paramètres s'est effectuée dans une plage thermique allant de 0 à 800 K associée à une gamme de pression comprise entre 0 et 16 GPa.

IV. 8.1. Volume

La figure IV.47 présente l'impact de la pression (P) et de la température (T) sur le volume des cristaux LiSrZ (Z = Sb, Bi). Il ressort que d'après la figure que pour une pression donnée, V augmente linéairement avec la température.

Cependant, sa variation est lente lorsque les pressions sont plus élevées. Pour une température ambiante et une pression de 0 GPa, ses valeurs sont estimées à 584.33 a.u.³ et 749.31 a.u.³ pour LiSrSb et LiSrBi respectivement.

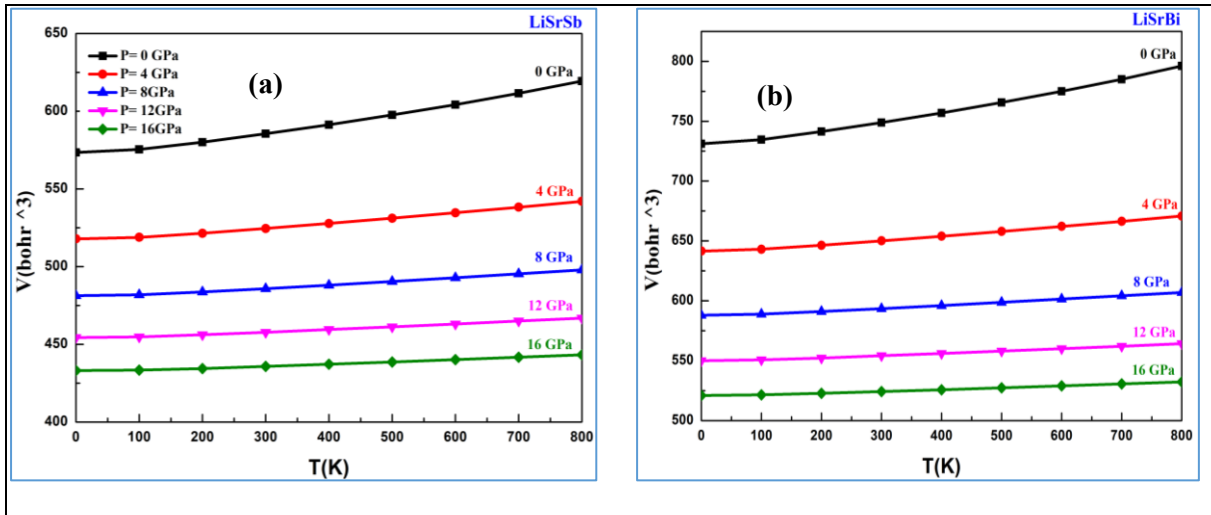


Figure IV.47 : Variation du volume en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

IV. 8.2. Module de compressibilité

L'effet de la température et de la pression sur le module de compressibilité B pour l'ensemble des alliages LiSrZ (Z = Sb, Bi) sont représentés par la figure IV.48.

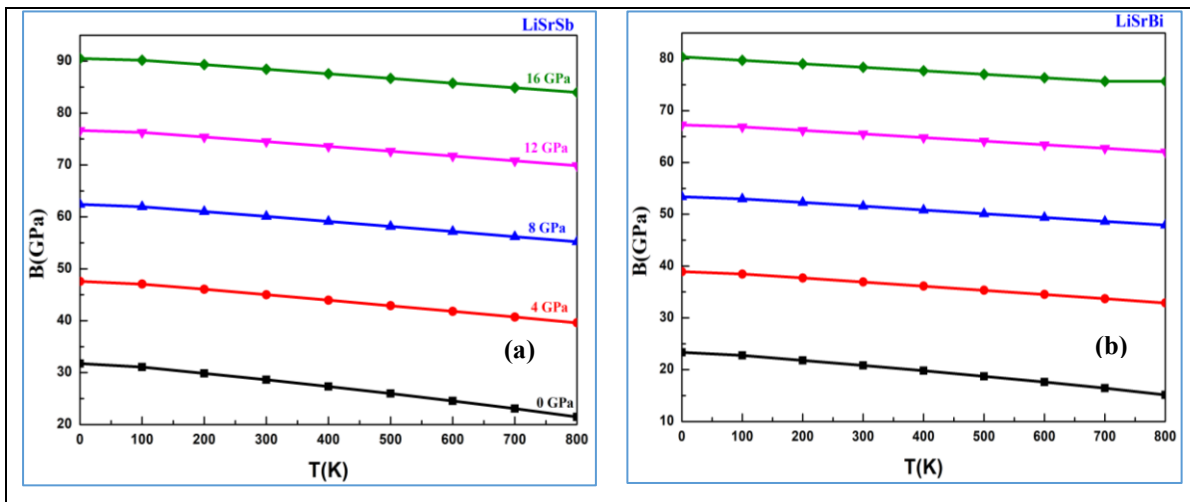


Figure IV.48 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

Nous pouvons clairement observer que B décroît de façon linéaire lorsque la température augmente pour toutes les pressions considérées. Cette diminution a un impact direct sur la dureté du matériau.

En effet, l'augmentation de la température entraîne une expansion des volumes, ce qui justifie la réduction des modules de compressibilité constatée. Par ailleurs, les valeurs de B à une température donnée ont tendance à augmenter de manière proportionnelle avec la pression.

IV. 8.3. Capacité thermique à volume constant

Les valeurs de C_V calculées en fonction de la température et de la pression pour LiSrSb et LiSrBi sont représentées dans la figure IV.49. Dans la région des basses températures, les courbes de C_V présentent une allure qui dépend de T^3 conformément à la règle de Debye, alors que dans la région des hautes températures, elles atteignent la limite de Dulong et Petit[71].

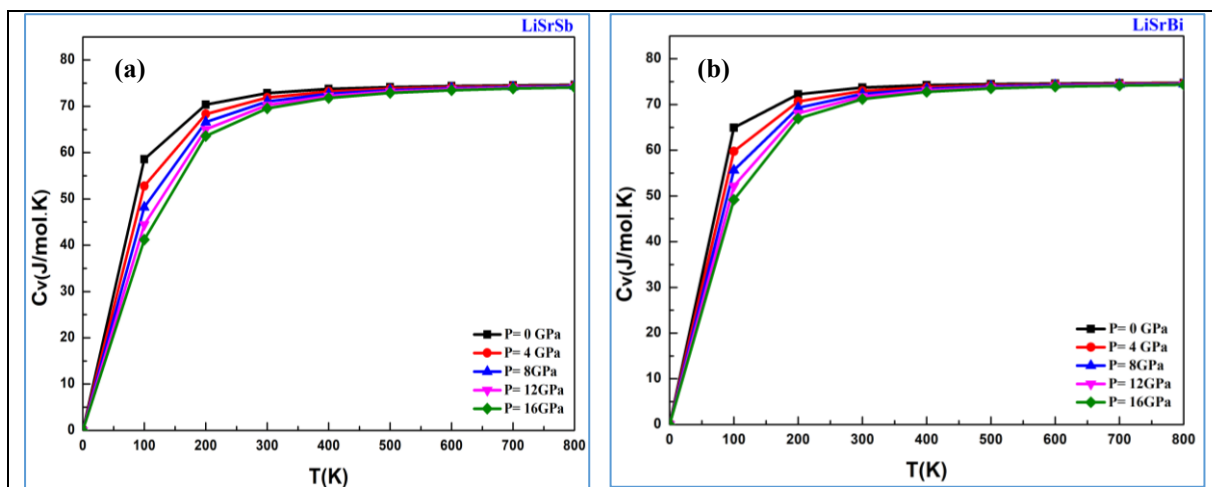


Figure IV.49 : Variation de la capacité thermique en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

IV. 8.4. Température de Debye

L'analyse de la figure IV.50 montre que l'évolution de la température de Debye, notée θ_D , en fonction de la température pour les deux composés considérés s'avère quasi identique. L'étude de la variation de θ_D avec la température pour une pression donnée révèle une diminution presque linéaire de cette dernière lorsque la température des deux cristaux s'accroît. Par ailleurs, l'augmentation de la pression, de 0 à 16 GPa, induit une élévation de θ_D à température constante.

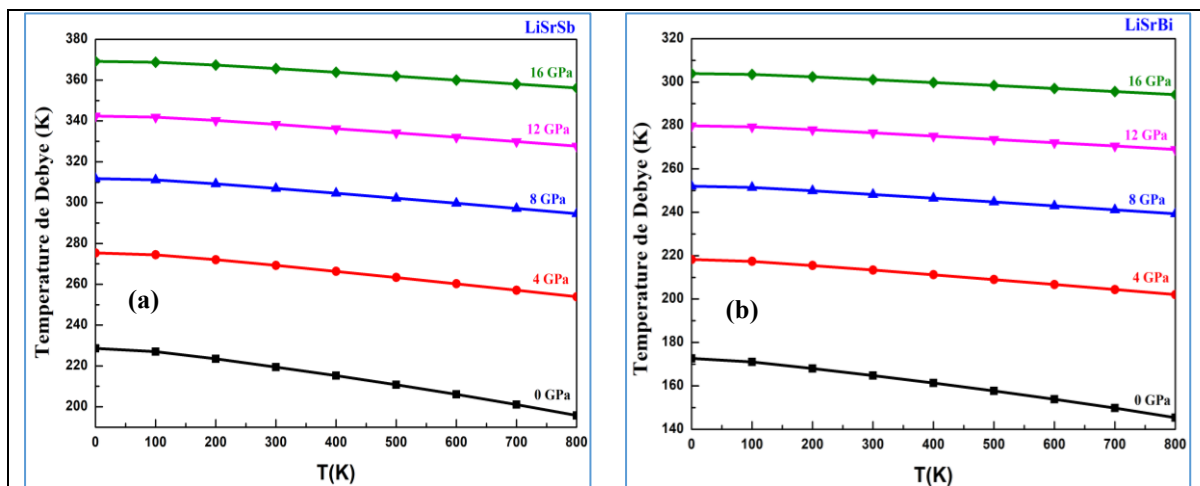


Figure IV.50 : Variation de la température de Debye en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi.

IV. 8.5. Coefficient de dilatation thermique

Par ailleurs, la dépendance du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température à diverses pressions pour nos alliages est illustrée par la figure IV.51. Il est à noter que la constante α connaît une augmentation drastique dans la région de température comprise entre 0 et 200 k. Au-delà de cette région, une croissance lente en fonction de la température a été observée, dont les courbes correspondantes présentant une forme linéaire. Pour une température constante, il a été observé que α , décroît de manière linéaire avec l'accroissement de la pression.

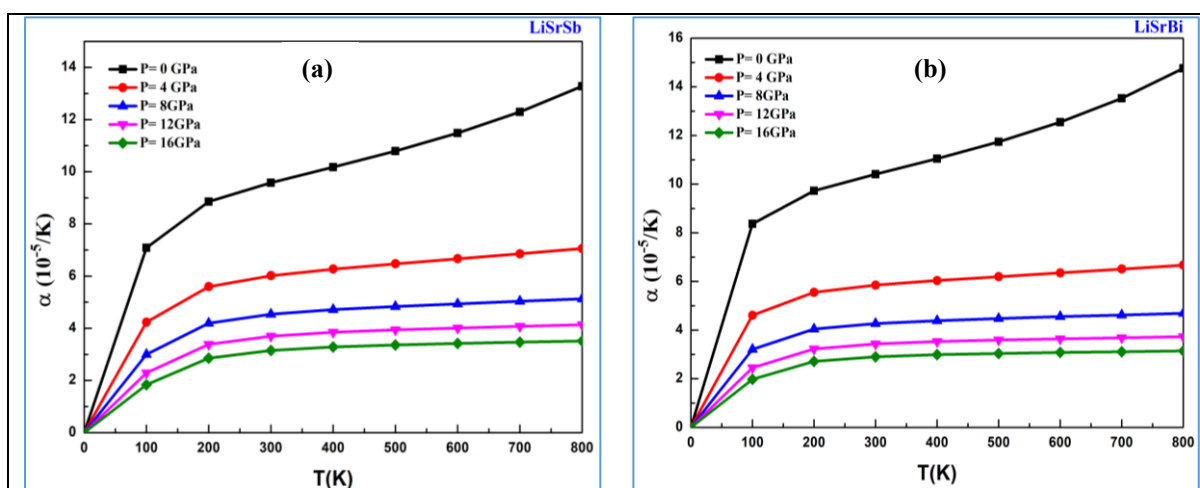


Figure IV.51 : Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a)LiSrSb et (b)LiSrBi.

IV. 8.6. Entropie

En analysant les spectres de la figure IV.52 qui montrent les variations de l'entropie S en fonction de la température pour les deux composés LiSrSb et LiSrBi, nous observons que, à 0 K, les entropies sont nulles pour toutes les valeurs de la pression. De plus à mesure que nous augmentons la température, l'entropie de tous les QHA s'accroît également. Il est important de souligner qu'une hausse de la température provoque une augmentation des vibrations atomiques, ce qui se traduit par une augmentation de la désorganisation du composé.

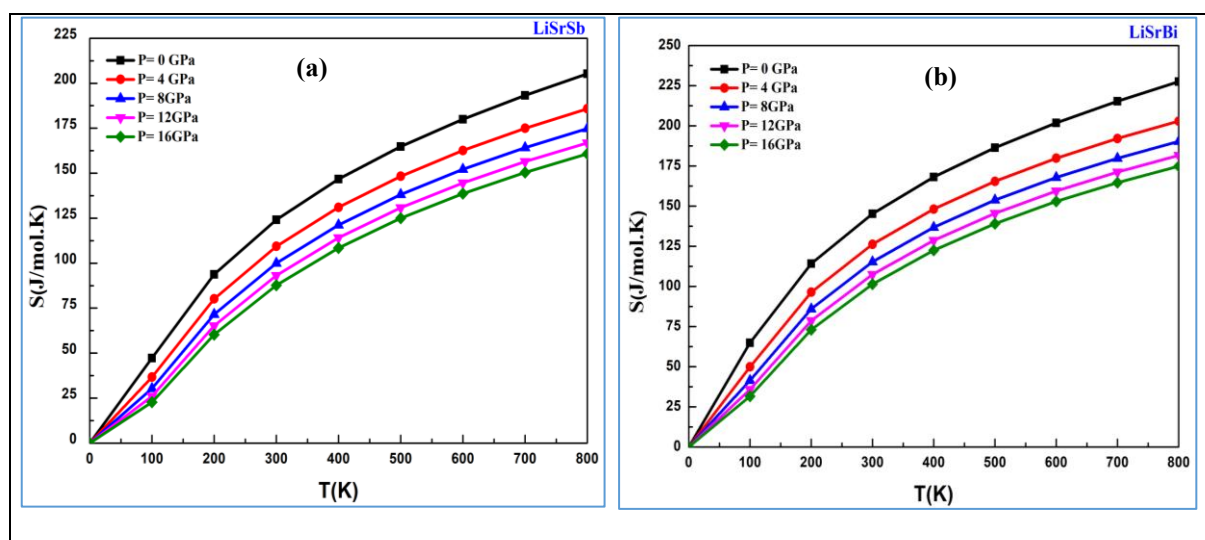


Figure IV.52 : Variation du coefficient de dilatation en fonction de la température pour différentes pressions des composés (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

IV. 9. Propriétés thermoélectriques

Dans la présente section, les caractéristiques thermoélectriques des alliages LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$) ont été examinées dans la plage de température de 100 à 1 200 K à l'aide du code BoltzTrap[14] implémenté dans le programme Wien2k. Un maillage de 50 000 points K a été utilisé pour garantir la convergence.

IV. 9.1. Coefficient de Seebeck

La figure IV.53 fournit une représentation claire de l'évolution de S en fonction de la température pour LiSrZ ($Z = \text{Sb, Bi}$). Il ressort de l'analyse des spectres que la diminution du S entre 100 et 200 K est directement corrélée à l'augmentation de la température. Au-delà de 400 K, le S subit une baisse quasi linéaire jusqu'à atteindre un seuil minimal de $2,513 \cdot 10^{-4}$ et $1,855 \cdot 10^{-4}$ pour LiSrSb et LiSrBi respectivement à 1200 K. Cependant, le taux de décroissance

est plus rapide dans LiSrBi que dans LiSrSb. Cette observation est attribuée aux sauts d'électrons et de trous autour d'états localisés à proximité du niveau de Fermi générant une augmentation significative de l'énergie thermique[72]. À température constante, LiSrSb présente des valeurs de S systématiquement plus élevées que LiSrBi. Ce constat indique que LiSrSb offre une meilleure performance thermoélectrique que LiSrBi.

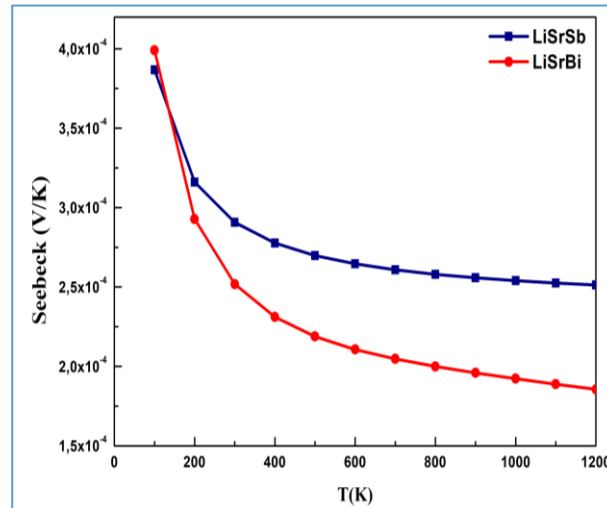


Figure IV.53 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température des alliages (a)LiSrSb et (b)LiSrBi.

IV. 9.2. Conductivité électrique

L'évolution de la conductivité électrique (σ/τ) en fonction de la température est représentée par la figure IV.54. Nous avons constaté un accroissement linéaire de σ/τ dès l'augmentation de la température. Ce constat valide la nature semi-conductrice des alliages, comme l'avaient prédit les analyses des propriétés électroniques. Cependant, LiSrBi affiche des performances nettement supérieures à celles de LiSrSb sur toute la plage de fonctionnement avec une croissance à la fois plus rapide et quasi linéaire.

Cette différence trouve son explication dans la nature électronique des deux composés. À T = 300 K, la valeur de σ/τ est estimée à environ $4,876 \cdot 10^{-17}$ et $6,487 \cdot 10^{-18} (\Omega.m.s)^{-1}$ pour LiSrSb et LiSrBi respectivement. Ces valeurs augmentent jusqu'aux seuils maximaux de $5,00 \cdot 10^{18}$ et $3,5 \cdot 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$ pour LiSrSb et LiSrBi respectivement. En effet, ces conductivités électriques plus élevées stimulent des résistivités très faibles. En conséquence, le processus de transfert d'électricité s'opère avec une perte par effet Joule extrêmement réduite. Ces résultats permettent de confirmer l'efficacité des alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi) dans le domaine des matériaux thermoélectriques.

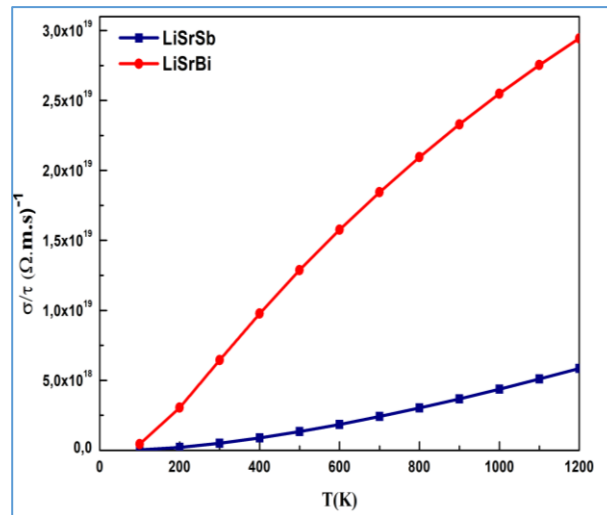


Figure IV.54 : Conductivité électrique en fonction de la température des alliages (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

IV. 9.3. Conductivité thermique

Selon la relation de Wiedemann-Franz[73], la conductivité thermique électronique (k_e) est directement corrélée à la conductivité électrique (σ). Autrement dit, k_e suivra la même tendance que σ en fonction de la température (T) (figure IV.55). En examinant les différents alliages qui font l'objet de notre étude, nous avons constaté que les valeurs les plus basses de κ/τ sont atteintes à une température de 100 K, avec des valeurs d'environ $4,709 \cdot 10^{11}$ et $7,886 \cdot 10^{12} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour LiSrSb et LiSrBi respectivement. Par ailleurs, les valeurs maximales de κ/τ sont mesurées à une température de 1200 K, avec des valeurs d'environ $5,754 \cdot 10^{14} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour LiSrSb et $1,620 \cdot 10^{15} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour LiSrBi. À $T = 300 \text{ K}$, les valeurs de κ/τ pour LiSrSb et LiSrBi sont respectivement de $2,174 \cdot 10^{13}$ et $1,532 \cdot 10^{14} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

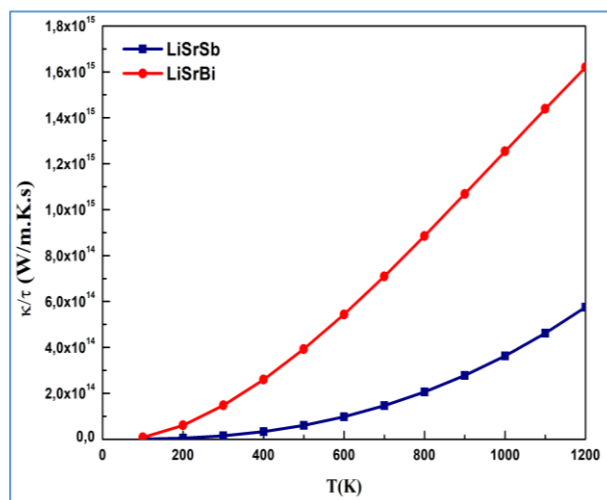


Figure IV.55 : Conductivité thermique en fonction de la température des alliages LiSrSb et LiSrBi.

IV. 9.4. Figure de mérite

L'efficacité des alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi) doit être étudiée en calculant le facteur de mérite $ZT=S^2\sigma T/k$. Comme démontré par la figure IV.56 à toutes les températures étudiées, le ZT se rapproche de la valeur de référence de l'unité avec un maximum d'environ 0,88 (T = 100 K) à 0,77 (T = 1 200 K) pour LiSrSb et de 0,90 (T = 100 K) à 0,75 (T = 1 200 K) pour LiSrBi. Ces excellents résultats de ZT révèlent que les alliages LiSrZ (Z=Sb, Bi) se distinguent par des performances thermoélectriques optimales, les positionnant comme des candidats prometteurs pour des applications thermoélectriques. À température ambiante (T = 300 K), les valeurs de ZT de type p s'établissent à 0,82 pour LiSrSb et à 0,83 pour LiSrBi. Ces résultats sont le signe d'une performance significative de notre composé, qui surpasse de manière notable les valeurs rapportées dans les recherches publiées sur les semi-conducteurs demi-Heusler, tels que ZrNiSn, ZrNiPb[74] et RhTiSb[75].

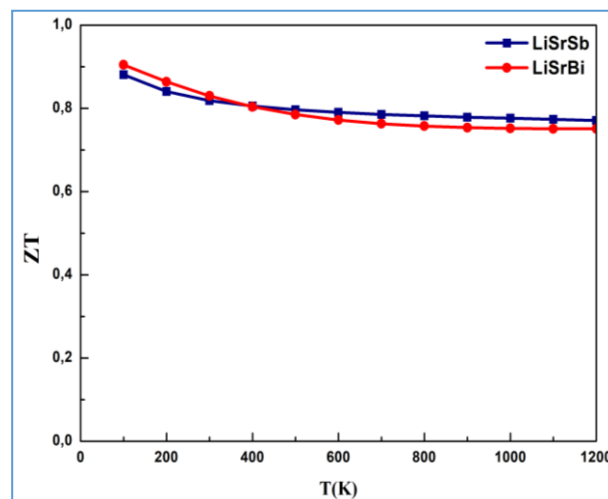


Figure IV.56 : Facteur de mérite en fonction de la température des alliages (a) LiSrSb et (b) LiSrBi.

IV. 10. Conclusion

Cette étude nous a permis d'explorer les propriétés structurales, électroniques, élastiques, dynamiques, optiques, thermodynamiques et thermoélectriques du demi-Heusler LiSrZ (Z=Sb, Bi) à l'aide des approches GGA-PBE et TB-mBJ. Les graphiques d'optimisation révèlent que les matériaux LiSrSb et LiSrBi analysés présentent une stabilité en phase NM, avec des positions atomiques de type I pour le LiSrSb et de type II pour le LiSrBi. Les paramètres élastiques démontrent une conformité aux critères de stabilité de Born. En outre, les valeurs de

A et de B/G mettent en évidence l'anisotropie et la tendance au comportement fragile des composés étudiés. La stabilité dynamique est également confirmée par l'analyse des spectres phononiques. Les résultats des calculs électroniques révèlent que le LiSrZ (Z=Sb, Bi) est un semi-conducteur dont le LiSrBi présente une bande interdite indirecte, tandis que le LiSrSb présente une bande interdite directe, suivant les deux approches ; GGA-PBE et TB-mBJ. Les paramètres optiques révèlent que le LiSrZ présente une absorption maximale dans la zone excitante de l'ultraviolet, ce qui en fait un composé particulièrement performant pour les filtres UV. De plus, les paramètres thermodynamiques ont été étudiés à l'aide de l'approximation quasi harmonique de Debye, validant ainsi la stabilité de nos matériaux. Grâce à l'utilisation du code BoltzTraP, les propriétés thermoélectriques ont été estimées. Sur l'ensemble des plages de température, les résultats ZT sont proches de l'unité, indiquant que les deux alliages présentent des rendements thermoélectriques élevés et peuvent être des candidats prometteurs dans le domaine de l'énergie verte.

Références bibliographiques

- [1] Bos J-WG, Downie RA. Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2014;26:433201.
- [2] Alqurashi H, Hamad B. Magnetic structure, mechanical stability and thermoelectric properties of VTiRhZ (Z = Si, Ge, Sn) quaternary Heusler alloys: first-principles calculations. *Appl Phys A* 2021;127:799. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04949-0>.
- [3] Yusuf M, Manyali GS, Saouma FO. Computational study of LiAlSi, LiAlGe and LiGaSi Half-Heusler alloys for opto-electronic applications. *Physica B: Condensed Matter* 2024;693:416390.
- [4] Khandy SA, Chai J-D. Robust stability, half-metallic ferrimagnetism and thermoelectric properties of new quaternary Heusler material: a first principles approach. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2020;502:166562.
- [5] Orio M, Pantazis DA, Neese F. Density functional theory. *Photosynth Res* 2009;102:443–53. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9404-8>.
- [6] Singh DJ. Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method. Kluwer Academic Publishers. Boston: 1994.
- [7] Blaha P, Schwarz K, Madsen GK, Kvasnicka D, Luitz J. wien2k. An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties 2001;60:155–69.
- [8] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [9] Tran F, Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys Rev Lett* 2009;102:226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [10] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [11] Charpin T. User Guide: A package for calculating elastic tensors of cubic phases using WIEN. Laboratory of Geomaterials, IPGP; 2001.
- [12] Togo A. First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py. *J Phys Soc Jpn* 2023;92:012001. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.92.012001>.
- [13] Otero-De-La-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications* 2011;182:2232–48.
- [14] Madsen GK, Singh DJ. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications* 2006;175:67–71.
- [15] Idrissi S, Labrim H, Ziti S, Bahmad L. Investigation of the physical properties of the equiatomic quaternary Heusler alloy CoYCrZ (Z = Si and Ge): a DFT study. *Appl Phys A* 2020;126:190. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-3354-6>.
- [16] Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys Rev* 1947;71:809–24. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [17] Kirklin S, Saal JE, Meredig B, Thompson A, Doak JW, Aykol M, et al. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *Npj Computational Materials* 2015;1:1–15.
- [18] El Fatouaki Z, Zedouh O, Tahiri A, Idiri M. Investigation of LiScNiSi Heusler Alloy's Physical Characteristics under Pressure: Use in Optoelectronics with the HSE06 Hybrid Function. *Solid State Communications* 2025:116094.
- [19] Bahhar S, Tahiri A, Idiri M, Touti R, Jabar A, Naji M. Impact of pressure on quaternary Heusler alloy LiScNiGe for optoelectronic application. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2025;193:109497.

- [20] Hebri S, Abdelli A-B, Belfedal N, Bensaid D. Investigating the structural, electronic, and elastic properties of Li-based quaternary Heusler alloy semiconductors using hybrid functional–HSE06 bandgap recalculations. *Inorganic Chemistry Communications* 2023;150:110479.
- [21] Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Applied Crystallography* 2011;44:1272–6.
- [22] Born M, Huang K, Lax M. Dynamical Theory of Crystal Lattices. *American Journal of Physics* 1955;23:474–474. <https://doi.org/10.1119/1.1934059>.
- [23] Voigt W. Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper. *Annalen Der Physik* 1889;274:573–87. <https://doi.org/10.1002/andp.18892741206>.
- [24] Reuss A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . *Z Angew Math Mech* 1929;9:49–58. <https://doi.org/10.1002/zamm.19290090104>.
- [25] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A* 1952;65:349.
- [26] Frantsevich IN, Voronov FF, Bokuta SA. Elastic constants and elastic moduli of metals and insulators. *Naukova Dumka. Kiev*: 1983.
- [27] Pugh SF. 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* 1954;45:823–43. <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [28] Suktel L, Saini SM. Comparative analysis of electronic, mechanical, vibrational, thermodynamical and thermoelectric properties of Li based quaternary Heusler's LiNbRhAl, LiNbRhGa and LiNbRhIn alloys: A DFT study. *Computational Condensed Matter* 2025;42:e00987.
- [29] Labar K, Sharma R, Shankar A. Exploring quaternary Heusler alloys RhX'ZrZ (X'= Cr, fe; Z= Si, Ge) for advanced spintronic devices: A first-principles approach. *Computational Condensed Matter* 2025;42:e01006.
- [30] He J, Naghavi SS, Hegde VI, Amsler M, Wolverton C. Designing and Discovering a New Family of Semiconducting Quaternary Heusler Compounds Based on the 18-Electron Rule. *Chem Mater* 2018;30:4978–85. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01096>.
- [31] Wooten F. Optical properties of solids. *Academic Press*; 1972.
- [32] Dressel M, Grüner G. *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter*. Cambridge university press; 2002.
- [33] Grundmann M. *Kramers–Kronig Relations. The Physics of Semiconductors*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010, p. 775–6. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3_26.
- [34] Penn DR. Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors. *Phys Rev* 1962;128:2093–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2093>.
- [35] Irfan M, Kamran MA, Azam S, Iqbal MW, Alharbi T, Majid A, et al. Electronic structure and optical properties of TaNO: an ab initio study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 2019;92:296–302.
- [36] Peiponen K-E, Lucarini V, Vartiainen EM, Saarinen JJ. Kramers-Kronig relations and sum rules of negative refractive index media. *Eur Phys J B* 2004;41:61–5. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2004-00294-6>.
- [37] Sun J, Wang H-T, He J, Tian Y. *Ab initio* investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Phys Rev B* 2005;71:125132. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.125132>.
- [38] Mol B, Joy LK, Thomas H, Thomas V, Joseph C, Narayanan TN, et al. Evidence for enhanced optical properties through plasmon resonance energy transfer in silver silica

- nanocomposites. *Nanotechnology* 2016;27:085701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/8/085701>.
- [39] Peng F, Fu H, Yang X. Ab initio study of phase transition and thermodynamic properties of PtN. *Physica B: Condensed Matter* 2008;403:2851–5.
- [40] Blanco MA, Pendás AM, Francisco E, Recio JM, Franco R. Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF₂ and Al₂O₃. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 1996;368:245–55.
- [41] Flórez M, Recio JM, Francisco E, Blanco MA, Pendás AM. First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides. *Phys Rev B* 2002;66:144112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.144112>.
- [42] Blanco MA, Francisco E, Luana V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Computer Physics Communications* 2004;158:57–72.
- [43] Fitzgerald RK, Verhoek FH. The law of Dulong and Petit. *J Chem Educ* 1960;37:545. <https://doi.org/10.1021/ed037p545>.
- [44] Lewis GN. THE SPECIFIC HEAT OF SOLIDS AT CONSTANT VOLUME, AND THE LAW OF DULONG AND PETIT. *J Am Chem Soc* 1907;29:1165–8. <https://doi.org/10.1021/ja01962a002>.
- [45] Matougui M, Bouadjemi B, Houari M, Haid S, Lantri T, Zitouni A, et al. Rattling Heusler semiconductors' thermoelectric properties: first-principles prediction. *Chinese Journal of Physics* 2019;57:195–210.
- [46] Almaghbash ZAAR, Arbouche O, Dahani A, Cherifi A, Belabbas M, Zenati A, et al. Thermoelectric and Piezoelectric Properties in Half-Heusler Compounds TaXSn (X = Co, Rh and Ir) Based on Ab Initio Calculations. *Int J Thermophys* 2021;42:5. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02755-z>.
- [47] Yadav A, Deshmukh PC, Roberts K, Jisrawi NM, Valluri SR. An analytic study of the Wiedemann–Franz law and the thermoelectric figure of merit. *Journal of Physics Communications* 2019;3:105001.
- [48] Gupta Y, Sinha MM, Verma SS. Effect of pressure on dynamical stability, electronic and thermoelectric properties of equiatomic quaternary Heusler alloy LaCoTiGe. *Materials Science in Semiconductor Processing* 2022;141:106432. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106432>.
- [49] Mouchou S, Toual Y, Azouaoui A, Bouslykhane K, Benzakour N, Hourmatallah A. Theoretical study of electronic, thermoelectric and optical properties of quaternary Heusler alloys FeRuTiSi and FeRuTiGe. *Solid State Communications* 2023;368:115191. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115191>.
- [50] Berri S. Computational Study of Structural, Electronic, Elastic, Half-Metallic and Thermoelectric Properties of CoCrScZ (Z=Al, Si, Ge, and Ga) Quaternary Heusler Alloys. *J Supercond Nov Magn* 2020;33:3809–18. <https://doi.org/10.1007/s10948-020-05638-4>.
- [51] Alsayegh S, Alqurashi H, Andharh E, Hamad B, Manasreh MO. First-principles investigations of the electronic, magnetic, and thermoelectric properties of CrTiRhAl quaternary Heusler alloy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2023;568:170421.
- [52] Gheriballah S, Chahed A, Benazzouzi Y, Rozale H. Structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of new semiconducting d⁰ quaternary Heusler compounds CaKNaZ (Z =Si, Ge, Sn). A density functional theory study. *Rev Mex Fis* 2022;68. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.68.050501>.
- [53] Gudelli VK, Kanchana V, Vaitheeswaran G, Singh DJ, Svane A, Christensen NE, et al. Electronic structure, transport, and phonons of SrAg_{1-x}C_xH₂F₂ (C_x = S, Se, Te): Bulk

- superlattice thermoelectrics. *Phys Rev B* 2015;92:045206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045206>.
- [54] Yaqoob N, Sabir B, Murtaza G, Khalil RMA, Muhammad N, Laref A. Structural, electronic, magnetic, optical and thermoelectric response of half-metallic AMnTe₂ (A= Li, Na, K): an ab-initio calculations. *Physica B: Condensed Matter* 2019;574:311656.
- [55] Wang L, Kern J, Kuzmich A, Dogariu A. Correction: gain-assisted superluminal light propagation. *Nature* 2001;411:974–974.
- [56] Ali MA, Alam N, Meena, Ali S, Dar SA, Khan A, et al. A theoretical study of the structural, thermoelectric, and spin-orbit coupling influenced optoelectronic properties of CsTmCl₃ halide perovskite. *Int J of Quantum Chemistry* 2020;120:e26141. <https://doi.org/10.1002/qua.26141>.
- [57] Petersen M, Wagner F, Hufnagel L, Scheffler M, Blaha P, Schwarz K. Improving the efficiency of FP-LAPW calculations. *Computer Physics Communications* 2000;126:294–309.
- [58] Schwarz K, Blaha P. Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science* 2003;28:259–73.
- [59] Koller D, Tran F, Blaha P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys Rev B* 2011;83:195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>.
- [60] Murtaza H, Munir J, Ghaithan HM, ul Ain Q, Ahmed AAA, Qaid SM. Scrutinize the physical attributes of thermodynamically and elastically stable double perovskite oxides Ba₂CdXO₆ (X= Mo, U) for optoelectronics, photocatalytic and green technology. *Computational Materials Science* 2024;232:112674.
- [61] Hattabi I, Abdiche A, Naqib SH, Khenata R. First-principles calculations of elastic and thermodynamic properties under hydrostatic pressure of cubic In_NxP_{1-x} ternary alloys. *Chinese Journal of Physics* 2019;59:449–64.
- [62] Togo A, Chaput L, Tadano T, Tanaka I. Implementation strategies in phonopy and phono3py. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2023;35:353001.
- [63] Kars Durukan I, Oztekin Ciftci Y. First-principles calculations of vibrational and optical properties of half-Heusler NaScSi. *Indian J Phys* 2021;95:2303–12. <https://doi.org/10.1007/s12648-020-01887-0>.
- [64] Saal JE, Kirklin S, Aykol M, Meredig B, Wolverton C. Materials Design and Discovery with High-Throughput Density Functional Theory: The Open Quantum Materials Database (OQMD). *JOM* 2013;65:1501–9. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0755-4>.
- [65] Bendahma F, Mana M, Terkhi S, Cherid S, Bestani B, Bentata S. Investigation of high figure of merit in semiconductor XHfGe (X= Ni and Pd) half-Heusler alloys: Ab-initio study. *Computational Condensed Matter* 2019;21:e00407.
- [66] Kirklin S, Saal JE, Meredig B, Thompson A, Doak JW, Aykol M, et al. The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies. *Npj Computational Materials* 2015;1:1–15.
- [67] Ueber die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätsconstanten isotroper Körper - Voigt - 1889 - *Annalen der Physik* - Wiley Online Library n.d. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.18892741206> (accessed September 6, 2025).
- [68] Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . - Reuss - 1929 - *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* - Wiley Online Library n.d. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/zamm.19290090104> (accessed September 6, 2025).
- [69] Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society Section A* 1952;65:349.

- [70] Poelman D, Smet PF. Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2003;36:1850.
- [71] Fox R. The background to the discovery of Dulong and Petit's law. *The British Journal for the History of Science* 1968;4:1–22.
- [72] Abraham JA, Sharma R, Ahmad S, Dey A. DFT investigation on the electronic, optical and thermoelectric properties of novel half-Heusler compounds ScAuX (X= Si, Ge, Sn, Pb) for energy harvesting technologies. *The European Physical Journal Plus* 2021;136:1091.
- [73] Ahmad S, Mahanti SD. Energy and temperature dependence of relaxation time and Wiedemann-Franz law on PbTe. *Phys Rev B* 2010;81:165203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165203>.
- [74] Yousuf S, Gupta DC. Thermoelectric response of ZrNiSn and ZrNiPb Half-Heuslers: Applicability of semi-classical Boltzmann transport theory. *Results in Physics* 2019;12:1382–6.
- [75] Anissa B, Radouan D, Benaouda B. Optical and thermoelectric response of RhTiSb half-Heusler. *Int J Mod Phys B* 2019;33:1950247. <https://doi.org/10.1142/S0217979219502473>.

Conclusion générale

La révolution énergétique qui vise à promouvoir un développement durable est étroitement liée à la quête incessante de nouveaux matériaux susceptibles d'accroître l'efficacité en matière d'énergie tout en minimisant l'empreinte écologique. Les matériaux thermoélectriques répondent à ces exigences grâce à leur capacité à valoriser la chaleur résiduelle contribuant ainsi au progrès de l'énergie verte. C'est dans ce cadre que cette thèse est élaborée ayant pour objectif l'analyse *ab initio* des diverses caractéristiques physiques du nouveaux matériaux Heusler. Notre travail s'est donc focalisé sur une analyse rigoureuse de deux familles d'alliages Heusler quaternaires et une de demi-Heusler en appliquant la méthode FP-LAPW qui repose sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Les approximations GGA-PBE et TB-mBJ ont été adoptées pour une évaluation précise des matériaux analysés.

Les principaux résultats qui ressortent de cette étude se résument comme suit :

❖ **Pour l'étude des propriétés physiques des alliages Heusler quaternaires LiScNiZ (Z=Si,Ge,Sn) et CaRbNaZ (Z=Si,Ge) :**

- ✓ L'optimisation structurale confirme la stabilité de tous les composants dans la structure de type 1 et dans la phase non magnétique.
- ✓ Les énergies de formation calculées ayant des valeurs négatives témoignent de la stabilité thermodynamique de ces substances tout en indiquant une possibilité de synthèse expérimentale.
- ✓ Les propriétés élastiques révèlent que les composés examinés sont mécaniquement stables, fragiles et anisotropes.
- ✓ La stabilité dynamique est validée par l'absence de fréquences imaginaires dans les courbes de dispersion des phonons.
- ✓ Les propriétés électroniques démontrent le caractère semi-conducteur de tous les alliages analysés. De même pour :
 - Le premier système LiScNiZ (Z=Si,Ge,Sn), les calculs révèlent que les trois composés possèdent un gap indirect (T-X) de 0,664 eV ; 0,597 eV et 0,411 eV selon la méthode GGA-PBE, et de 0,675 eV ; 0,625 eV et 0,414 eV selon la méthode TB-mBJ.
 - Le deuxième système CaRbNaZ (Z=Si,Ge), le CaRbNaSi présente un gap indirect ($\Gamma - X$) avec des valeurs égales à 0,49eV et 1eV respectivement dans les deux approches. En revanche, le CaRbNaGe montre un gap direct ($\Gamma - \Gamma$) de 0,31eV selon la GGA et indirect ($\Gamma - X$) de 0,91eV selon la TB-mBJ.

- ✓ Les caractéristiques optiques de ces matériaux révèlent une capacité d'absorption exceptionnelle dans le domaine du visible et de l'ultraviolet mettant en évidence leur potentiel pour des applications dans les systèmes photovoltaïques et les dispositifs optoélectroniques.
- ✓ Les propriétés thermodynamiques démontrent la stabilité de ces alliages à des températures et des pressions extrêmes, un avantage déterminant pour leur intégration dans divers secteurs industriels et thermoélectriques exigeant une résistance et une durabilité optimales.
- ✓ Les propriétés thermoélectriques de ces alliages démontrent leur conformité aux standards élevés requis pour un matériau thermoélectrique de haute performance avec des facteurs de mérite (ZT) qui s'approchent de l'unité. Ces matériaux se confirment d'être d'excellents candidats pour les applications thermiques ouvrant la voie à une exploration plus approfondie de leurs propriétés et de leur potentiel d'intégration dans les technologies avancées.

❖ **L'étude des propriétés physiques des alliages semi- Heusler LiSrZ (Z=Sb,Bi) :**

- ✓ Les matériaux LiSrSb et LiSrBi sont stables dans la phase NM avec une configuration atomique de type I pour LiSrSb et de type II pour LiSrBi.
- ✓ Les valeurs négatives obtenues pour l'enthalpie de formation font figure de marqueurs robustes de la stabilité thermodynamique ainsi que de la viabilité de la synthèse structurale de ces demi-Heusler.
- ✓ Les constantes d'élasticité acquises par les deux composés démontrent leur conformité aux critères de stabilité de Born et révèlent leur comportement fragile.
- ✓ Les structures de bande de phonons permettent de confirmer la stabilité dynamique des composés.
- ✓ Les propriétés électroniques mettent en évidence la nature semi-conductrice du LiSrZ (Z=Sb, Bi), caractérisée par un gap indirect le long de la direction ($\Gamma - X$) pour LiSrSb, tandis que le LiSrBi présente un gap direct le long de la direction ($\Gamma \rightarrow \Gamma$). Les valeurs du gap obtenues sont respectivement (0,712 eV/1,138 eV) et (1,183 eV/1,928 eV) en utilisant les approximations (GGA-PBE/TB-mBj) pour LiSrSb et LiSrBi.
- ✓ Nos matériaux se caractérisent par une forte réactivité dans le domaine du visible du spectre électromagnétique. En conséquence, ils s'avèrent particulièrement adaptés pour une utilisation dans les filtres UV.

- ✓ Les analyses thermoélectriques, soulignent les performances remarquables des composés LiSrZ ($Z=\text{Sb, Bi}$) en termes de conductivité thermique et électrique, de coefficients Seebeck favorables et de facteurs de mérite substantiels. Ce qui atteste de leur grande efficacité en matière de conversion énergétique en les positionnant comme des solutions viables pour les applications thermoélectriques et donc comme des sources d'énergie verte alternatives.

A l'issue de cette recherche il est utile de rappeler qu'un ensemble de résultats originaux et très probants sont obtenus méritant d'être synthétisés et exploités ultérieurement.

Comme perspectives prometteuses nous envisageons par des études futures :

- L'optimisation des performances thermoélectriques de ces matériaux par un dopage adéquat.
- L'étude de l'impact des pressions élevées sur l'ensemble des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques de ces éléments.
- Le développement de la recherche en explorant de nouveaux composés de la famille des Heusler permettant d'identifier de nouvelles compositions offrant des propriétés thermoélectriques optimisées.

Productions scientifiques

Publications scientifiques

- **Righi A**, Bendahma F, Labdelli A, Mana M, Khenata R, Seddik T, et al. New CaRbNaZ (Z= Si and Ge) semiconductor compounds suitable for photovoltaic and thermoelectric devices. *Revista Mexicana de Física* 2025;71:011001–1. <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.71.011001>.
- **Righi A**, Bendahma F, Terkhi S, Mana M, Labdelli A, Bessaha F, et al. Optical and thermoelectric performances of LiSrZ (Z = Sb, Bi) for energy conversion applications: DFT and Boltzmann transport theory. *Indian Journal of Physics* 2025. <https://doi.org/10.1007/s12648-025-03826-3>.
- **Righi A**, Bendahma F, Labdelli A, Mana M, Bessaha F, Bessaha G, et al. Structural, Optoelectronic, Thermodynamic, and Thermoelectric Properties of LiScNiZ (Z= Si, Ge, Sn) Quaternary Heusler Compounds via DFT approach. *Computational Condensed Matter* 2025:e01092. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01092>.
- Achir B, Bendahma F, Mehtougui N, Mana M , Bentata S, Benderdouche N, **Righi A**, Lantri T. Unveiling the structural, vibrational, elastic, optoelectronic and thermoelectric characteristics of alkali-yttrium based half-Heusler alloys XYZ (X= K, Rb, Cs). *Indian Journal of Physics* 2026. <https://doi.org/10.1007/s12648-026-03934-8>

Manifestations scientifiques

Communications Internationales :

- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Ab Initio Analysis of Physical, Mechanical, Thermal, and Transport Behavior of New Half-Heusler Semiconductor CaCdGe for Thermoelectric Applications. The 2nd International Conference on Engineering, Natural Sciences, and Technological Developments (ICENSTED 2025), Bayburt/Turkey, June 20-23, 2025.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Investigating the structural, optical and thermoelectric properties of half-Heusler compound through density functional theory (DFT). The First International Workshop on Physics; Theory and Applications (PTA2025), Relizane, February, 22-23 2025.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. Analyzing the physical properties of a ternary half-Heusler RhTiP for industrial applications.

International Conference on Engineering, Natural Sciences, and Technological Developments (ICENSTED 2024), Bayburt, Turkey, July 19-21, 2024.

- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. First-principles calculations to investigate structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of CaCdGe half-Heusler for renewable energy applications. 5th International Conference Strategies toward Green Deal Implementation Water, Raw Materials & Energy in Green Transition, Poland, November ,27-29,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. DFT based study of structural, electronic, optical and thermoelectric properties of half-Heusler semiconductor for photovoltaic applications. International Smart City Conference ISCC'24, Oran, November ,12-13,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Insight into structural, electronic, elastic and magnetic properties of full Heusler alloys by DFT investigation. The 3rd International Conference on Frontiers in Academic Research, Konya/Turkey, June 15-16, 2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. Comprehensive ab-initio calculations of half heusler material for green energy and sustainable environmental applications. The 3rd International Conference on Energy, Materials and Environment ICEME2024, Khemis Miliana, May ,06-07,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Insight into structural, electronic and thermoelectric properties of half-Heusler compound: Competitive candidate for energy and environmental sustainability. 1st international conference on “Energy Systems, Artificial Intelligence, Plasma, Materials and Environment”, Ghardaia, October 16-17, 2024.
- Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, **Aya Righi**, Mouffok Redouane Ghezzar, Fatima Bendahma, Bilel Achir. Contribution to the Study of the Structural, Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties of Heusler Alloys: A Material with Great Promise for the Future of Clean Energy. International Conference on Engineering, Natural Sciences, and Technological Developments (ICENSTED 2024), Bayburt/Turkey, July,19-21, 2024.
- Fatima Bendahma, Abbes Labdelli, Mohamed Mana, **Aya Righi**, Khedidja Mechehoud, Bilel Achir, Zineb Hamadi. Investigation of structural, electronic, magnetic and thermodynamic properties of a new Heusler compound. 4th International Conference on Engineering and Applied Natural Sciences, Konya/Turkey, November 20-21,2023.

Communications Nationales:

- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Theoretical Exploration of Multifunctional Semiconductors for Sustainable Energy Conversion. La Conférence Nationale « Innovations Durables et Défis Modernes : Perspectives en Environnement, Santé et Génie Chimique » IDDM'2025, Mascara, Juin 25-26,2025.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Heusler Alloys: Toward a Revolution in Thermoelectric Conversion for Energy Efficiency. the 4th National Conference on Applied Physics and Chemistry. Higher Normal School TALEB Abderrahmane of Laghouat (ENSL), February 17-18, 2025.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. Comprehensive Analysis of the structural stability, electronic, optic and thermodynamic properties of new material for sustainable energy technologies. 'The 1st national online conference on Materials Science, Chemistry and Environment –SM'CE2024-', Annaba, Novembre,28,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. Simulation study of semiconductor half-Heusler YSiAu for photovoltaic applications. The 3rd National Environment & Sustainable Management Seminar, Mostaganem, December, 8-9,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. First-principles calculations for a new semiconductor half-Heusler for environment applications. Journée d'Étude sur Le Génie des Procédés (JEGP), Mascara, avril ,30,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. Electronic Structure and Half-Metallicity in the N_2BaX ($X=Rb$ and Sr) Heusler Alloys. Workshop sur la Durabilité et les Technologies Avancées, Mostaganem, Mai, 21-22,2024.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana. First-Principles Studies on the Physical Properties of New Half Heusler Compound:A Promising Material for renewable energy applications. The first National Conference on Matter Sciences ncsm2023 (Presential and online), Djelfa, December,20,2023.
- **Aya Righi**, Fatima Bendahma, Abbas Labdelli, Khedidja Mechehoud, Mohamed Mana, Bilel Achir. First-Principles Studies on the Physical Properties of New Half Heusler Compound:A Promising Material for renewable energy applications. The First National

Conference Of Materials Sciences And Renewable Energy, Relizane, November,22-23
,2023.