



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE  
MINISTERE DEL'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DELA RECHERCHE SCIENTIQUE  
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS de  
MOSTAGANEM  
FACULTE DES SCIENCES ET LA TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE GÉNIE ELECTRIQUE



N° D'ORDRE : D.....GE/2025

## THÈSE

Présenté pour obtenir le

**DIPLÔME DE DOCTORAT 3<sup>ème</sup> cycle**

**En Génie électrique**

Spécialité : **Electronique des Systèmes Embarqués**

Par

**Mr. Noureddine Saidi**

**Investigation dans les propriétés intrinsèques des  
Pérovskites et Heuslers utilisés dans les Systèmes  
Embarqués de l'Automobile**

Soutenu le : / / 2025

**Devant le jury composé de :**

Mr. Bouadjemi Bouabdellah	Président	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. Abbar Boucif	Examineur	Professeur	Université de Sidi Belabbes
Mr. Bouhafs Bachir	Examineur	Professeur	Université de Sidi Belabbes
Mme. Cherid Samira	Examinatrice	Professeur	Université de Mostaganem
Mr. Benstaali Wissam	Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem
Mme. Abbad Amel	Co-Directeur de thèse	Professeur	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE :

## *Abstract*

In this work, we carried out first-principles studies on different classes of compounds, namely full-Heusler alloys  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc, Ti, Zr, Hf}$ ) and  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $X = \text{Rb, K}$ ), as well as perovskite oxides  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V, Cr, Fe}$ ). Structural optimizations confirmed the stability of all investigated systems, and the analysis of elastic constants generally indicated ductile behavior, except for  $\text{X}_2\text{TaSi}$  and  $\text{SrFeO}_3$  which exhibited relative brittleness. Electronic structure calculations revealed half-metallic ferromagnetism in several cases, with integer magnetic moments and full spin polarization, pointing to their potential for spintronic applications. Thermoelectric investigations showed complementary transport behavior:  $\text{Co}_2\text{YPb}$  compounds displayed P-type conductivity,  $\text{X}_2\text{TaSi}$  alloys exhibited N-type character, while  $\text{SrYO}_3$  oxides combined both types depending on the transition element. In all cases, significant Seebeck coefficients and ZT values approaching or exceeding unity were obtained, particularly for  $\text{SrCrO}_3$  and  $\text{SrFeO}_3$  at room temperature confirming a high ability to be used in embedded automotive systems.

**Keywords:** Automotive embedded systems, spintronics, half-metallic, elastic properties.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons effectué des études ab initio sur différentes classes de composés, à savoir les alliages full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) et  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $X = \text{Rb}, \text{K}$ ), ainsi que les oxydes pérovskites  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ). Les optimisations structurales confirment la stabilité de l'ensemble des systèmes étudiés, tandis que l'analyse des propriétés élastiques met en évidence un comportement généralement ductile, à l'exception de  $\text{X}_2\text{TaSi}$  et de  $\text{SrFeO}_3$  qui présentent une fragilité relative. Les calculs de structure électronique révèlent, dans plusieurs cas, un caractère ferro-magnétique et demi-métallique avec des moments magnétiques entiers et une polarisation de spin totale, ce qui souligne leur intérêt pour les applications spintroniques. Les propriétés thermoélectriques montrent des comportements complémentaires : les composés  $\text{Co}_2\text{YPb}$  se distinguent par une conductivité de type P, les alliages  $\text{X}_2\text{TaSi}$  par une conductivité de type N, tandis que les oxydes  $\text{SrYO}_3$  présentent des caractères variables selon l'élément de transition. Dans tous les cas, des coefficients de Seebeck significatifs et des valeurs de mérite ZT proches ou supérieures à l'unité sont obtenus, en particulier pour  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  à température ambiante ce qui confirme leur grande probabilité à être utilisés dans les systèmes embarqués automobile.

**Mots Clés** : systèmes embarqués automobile, spintroniques, demi-métallique, propriétés élastiques.

## المخلص

في هذا العمل، أجرينا دراسات مبنية على مبادئ أولية (First-Principles) على فئات مختلفة من المركبات، وهي سبائك ال- Full-Heusler من النوع  $\text{Co}_2\text{YPb}$  (حيث  $\text{Y} = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) و  $\text{X}_2\text{TaSi}$  (حيث  $\text{X} = \text{Rb}, \text{K}$ )، بالإضافة إلى أكاسيد البيروفسكايت  $\text{SrYO}_3$  (حيث  $\text{Y} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ). أكدت عمليات تحسين البنية استقرار جميع الأنظمة المدروسة، وأشارت دراسة الثوابت المرنة بشكل عام إلى سلوك لين (ductile)، باستثناء  $\text{X}_2\text{TaSi}$  و  $\text{SrFeO}_3$  اللذين أظهرتا هشاشة نسبية.

كشفت حسابات البنية الإلكترونية عن وجود مغناطيسية حديدية نصف معدنية (half-metallic ferromagnetism) في عدة حالات، مع عزوم مغناطيسية صحيحة واستقطاب مغزلي كامل، مما يدل على إمكانية استخدامها في تطبيقات الإلكترونيات المغزلية (spintronics).

أما التحقيقات الحرارية-الكهربائية فقد أظهرت سلوكاً تكاملياً في النقل: حيث أبدت مركبات  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ناقلية من النوع P-type، في حين أظهرت سبائك  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ناقلية من النوع N-type، بينما جمعت أكاسيد  $\text{SrYO}_3$  بين النوعين اعتماداً على عنصر الفلز الانتقالي. وفي جميع الحالات، تم الحصول على معاملات سيبك (Seebeck) كبيرة وقيم لمعامل الجودة  $ZT$  تقترب أو تتجاوز الواحد، لا سيما بالنسبة لـ  $\text{SrCrO}_3$  و  $\text{SrFeO}_3$  عند درجة حرارة الغرفة، مما يؤكد قابليتها العالية للاستخدام في الأنظمة المدمجة بالسيارات.

**الكلمات المفتاحية:** الأنظمة المدمجة في السيارات، الإلكترونيات المغزلية (spintronics)، نصف معدني، الخصائص المرنة

# *Remerciement*

*Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Pr Wissam Benstaali, pour son encadrement, ses conseils avisés, et son soutien constant tout au long de ces années. Sa patience, sa rigueur scientifique, et sa disponibilité ont grandement contribué à la réussite de ce travail.*

*Je remercie également la co-directrice Pr Amel Abbad, pour ses précieux conseils, son expertise, et ses encouragements à chaque étape de cette recherche.*

*Un grand merci à l'ensemble des membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs remarques constructives qui enrichiront certainement ce manuscrit.*

*Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes collègues et amis au sein du Laboratoire de Technologie et Propriétés des Solides (LTPS) de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des Sciences et de la Technologie, Mostaganem, pour leur collaboration, leur soutien moral, et les discussions enrichissantes qui ont marqué cette période.*

N.Saidi

# *Dédicace*

*À ma chère mère et à mon cher père, pour votre amour infini, vos prières constantes, et votre soutien indéfectible. Vous êtes la lumière qui guide mes pas et la source de ma motivation.*

*À mes frères et sœurs, pour votre affection, vos encouragements, et les moments précieux partagés ensemble. Vous avez toujours été là pour moi, et cela signifie le monde pour moi.*

*À mes amis, pour les souvenirs inoubliables, les rires partagés, et votre soutien sincère. Votre présence a rendu mon parcours plus enrichissant et plus agréable.*

*À mon cher ami K. Mohamed, qui celui qui a été pour moi un frère avant d'être un ami,*

*Je demande à Allah que notre amitié dure toujours et qu'Il nous réunisse toujours sur les chemins du bien et de la réussite.*

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

*Saidi Noureddine*

## Tables des Matières

Résumé	I
Remerciement	IV
Dédicace	V
Tables des matières	VI
Liste des tables	X
Liste des figures	XI
Liste des abréviations	XIV
Introduction générale	2
Reference	4

### Chapitre I: Généralites sur les alliages Pérovskites et Heuslers

I.1. Généralités sur Les Pérovskites	6
I.2. Analyse des Oxydes à Structure Pérovskite Simple.	6
I.2.1. Structure Cristalline de La Pérovskite.	6
I.2.2. Différentes Structures Des Pérovskites	7
I.3. Les Pérovskites Simples à Base D'halogènes et D'oxyde	7
I.3.1. Les halogènes	7
I.3.2. Les Halides Pérovskites Simples	8
I.3.3. Les Oxydes Pérovskite	9
I.4. Stabilité de la structure Pérovskite	9
I.4.1. Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"	9
I.4.2. Iconicité des liaisons	11
I.5. Propriétés Physiques et Chimiques des Structures Pérovskites	11
I.6. Généralités sur les Heuslers	11
I.7. Les différents Types de Composés Heusler	12
I.7.1. Alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)	12
I.7.2. Alliages Heusler Complet (Full-Heusler)	13
I.7.3. Alliages des Heusler Inverse (inverse Heusler)	14
I.7.4. Alliages des Heusler Quaternaires (Quaternary Heusler)	14

I.8. La règle Slater-Pauling	15
I.9. Généralités sur Le magnétisme des Matériaux	16
I.9.1. Diamagnétisme	17
I.9.2. Paramagnétisme	18
I.9.3. Ferromagnétisme	18
I.9.4. Antiferromagnétisme	18
I.9.5. Ferrimagnétisme	18
I.10. Matériaux demi Métalliques	19
I.11. Conclusion	20
Référence	21

## **Chapitre II: DFT et Systèmes Embarques**

II.1. Introduction	24
II.2. Équation de Schrödinger	24
II.3. Méthodes Approximatives de résolution de l'équation de Schrödinger	26
II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer	26
II.3.2. Approximation de Hartree	26
II.3.3. Approximation de Hartree-Fock	27
II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité	28
II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	28
II.5.1. Théorème de Hohenberg-Koh	28
II.5.2. Équations de Kohn-Sham	29
II.5.3. Cycle auto-cohérent	30
II.5.4. Énergie d'échange-corrélation	31
II.6. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisation (FP-LAPW)	34
II.6.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)	35
II.6.2. Méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)	37
II.6.3. Le développement en Orbitales Locales	39
II.6.4. Méthode FP-LAPW	41
II.7. Fonctionnement et Applications du Programme WIEN2k	41

II.7.1. Préparation du Fichier D'entrée et Initialisation du Calcul	42
II.7.2. Calcul Auto-Coherent " SCF" (Self-Consistant Field)	43
II.7.3. Calcul des Propriétés	44
II.8. Les Systèmes Embarqués	45
II.8.1. Introduction	45
II.8.2. Généralités des Systèmes Embarqués	46
II.8.3. Caractéristiques principales	46
II.8.4. Application de Systèmes Embarqués	47
II.8.5. Les systèmes Embarqués Automobile	47
II.8.6. Technologies Utilisées dans Les Systèmes Embarqués	48
II.8.7. Exemples Existants sur les systèmes Embarqués Automobile	48
II.9. Conclusion	49
Référence	50

### **Chapitre III: Résultats et Discussion**

III.1. Introduction	54
Partie. I. Les Pérovskites	
III.2. Méthode de Calcul	54
III.3. Propriétés Structurales	55
III.4. Les propriétés Electroniques	58
III.4.1. Structures de Bandes d'énergie	58
III.4.2. Densité d'état	62
III.5. Propriétés Magnétiques	64
III.6. Propriétés Elastiques	65
III.7. Propriétés Thermoélectriques	68
III.7.1. La Conductivité Electrique	68
III.7.2. La Conductivité Thermique	69
III.7.3. le coefficient Seebeck (S)	69
III.7.4. le Facteur de Mérite ZT	70
III.8. Conclusion	72

## Partie.II.Alliages Heusler

III.9. Détails de Calcul	72
III.10. Propriétés Structurales	73
III.11. Propriétés électroniques	76
III.11.1. Structure de Bande	76
III.11.2. Densité d'état	85
III.12. Propriétés Magnétiques	91
III.13. Propriétés Elastiques	93
III.14. Propriétés Thermoélectriques	95
III.14.1. Conductivité Electrique	95
III.14.2. Coefficient de Seebeck	97
III.14.3. Conductivité Thermique Totale	98
III.14.4. Facteur de mérite ZT	100
III.15. Conclusion	101
Référence	103
Conclusion générale	106
Productions scientifiques	109

## Liste des Tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Variation des structures cristallographiques selon le facteur $t$ .....	10
<b>Tableau I. 2:</b> Les diverses façons dont les sites non équivalents peuvent être occupés dans la structure C1b des alliages demi-Heusler. ....	13
<b>Tableau I. 3 :</b> les différentes possibilités de remplissage des sites non équivalents dans la structure LiMgPdSn. ....	15
<b>Tableau III. 1:</b> Paramètre de maille à l'équilibre calculé ( $a_0$ , en Å), module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression ( $B_0$ ), ainsi que l'énergie totale minimale ( $E$ , en Ry) dans les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour les oxydes de pérovskite cubiques $SrYO_3$ ( $Y = V, Cr$ et $Fe$ ), obtenus avec l'approximation GGA. Les résultats expérimentaux disponibles sont cités pour comparaison. ....	57
<b>Tableau III. 2:</b> Les bandes interdites calculées de $SrYO_3$ ( $Y = V, Cr, Fe$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. ....	62
<b>Tableau III. 3:</b> Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr) calculés à l'intérieur des sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels de $SrYO_3$ ( $Y = V, Cr$ et $Fe$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.....	65
<b>Tableau III. 4:</b> Les constantes élastiques ( $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ en GPa), le module de compressibilité $B$ (GPa), le module de Young $E$ (GPa), le module de cisaillement $G$ (GPa), le coefficient de Poisson $\nu$ , le facteur d'anisotropie $A$ et l'indice d'usinabilité $\mu = B/C_{44}$ pour les oxydes pérovskites cubiques $SrYO_3$ ( $Y = V, Cr$ et $Fe$ ). ....	68
<b>Tableau III. 5:</b> Les paramètres de maille à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), la dérivée du module de compressibilité ( $B'$ ), l'énergie de bande interdite virtuelle ( $E_g$ ) des alliages Full-Heusler $Co_2YPb$ ( $Y = Tc, Ti, Zr$ et $Hf$ ) et $X_2TaSi$ ( $X = Rb$ et $K$ ) calculés en utilisant l'approximation GGA. ....	74
<b>Tableau III. 6:</b> Les bandes interdites calculées de $Co_2YPb$ ( $Y = Tc, Ti, Zr$ et $Hf$ ) et $X_2TaSi$ ( $X = Rb$ et $K$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. ....	85
<b>Tableau III. 7 :</b> Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et partiels ( $\mu_B$ ) des alliages Full-Heusler $X_2TaSi$ ( $X = Rb$ et $K$ ) utilisant les approximations GGA et mBJ-GGA. ....	92
<b>Tableau III. 8:</b> Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels pour chaque composé. ....	92
<b>Tableau III. 9:</b> Les constantes élastiques calculées $C_{ij}$ (GPa), le module de masse $B$ (GPa), le module de cisaillement $G$ (GPa), le rapport de Paugh $B/G$ , le module de Young $E$ (GPa), le coefficient de Poisson $\nu$ et le facteur d'anisotropie $A$ au volume d'équilibre des alliages $Co_2YPb$ ( $Y = Tc, Ti, Zr$ et $Hf$ ) et $X_2TaSi$ ( $X = Rb$ et $K$ ) de Heuslers complet. ....	95

## Liste des Figures

<b>Figure I. 1:</b> Calcium Perovskite Titanate ( $\text{CaTiO}_3$ ).....	6
<b>Figure I. 2:</b> Maille élémentaire de la structure pérovskite de type $\text{ABO}_3$ . ....	7
<b>Figure I. 3:</b> Structure d'une pérovskite idéale cubique $\text{ABX}_3$ vue de deux façons différentes : (a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordinance 12 du site B .....	9
<b>Figure I. 4:</b> Les éléments qui forment les composés Heusler à partir du tableau périodique. ....	12
<b>Figure I. 5:</b> Schéma illustrant la structure $\text{C1b}$ du demi-Heusler de type XYZ.....	12
<b>Figure I. 6:</b> Cellules unitaires classiques des alliages demi-Heusler dans la structure $\text{C1}_b$ pour les trois configurations atomiques différentes.....	13
<b>Figure I. 7 :</b> a) Structure Zinc-blende et b) Structure de type $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ (full-Heusler .....	14
<b>Figure I. 8:</b> La structure cristalline des alliages Heusler inverses.....	14
<b>Figure I. 9:</b> Les cellules unitaires conventionnelles des alliages quaternaires de Heusler sont dans la structure $\text{LiMgPdSn}$ pour trois arrangements atomiques distincts. ....	15
<b>Figure I. 10:</b> (a) Moment magnétique des alliages Heusler contenant $\text{Co}_2$ (b) Évaluation des moments magnétiques des métaux de transition 3d et de leurs alliages. ....	16
<b>Figure I. 11:</b> densité d'états : fonction de l'énergie.....	19
<b>Figure II. 1:</b> Processus itératif utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham. ....	31
<b>Figure II. 2:</b> La distribution de la maille élémentaire dans la sphère.....	35
<b>Figure II. 3:</b> Schéma fonctionnel du code WIEN2k. ....	45
<b>Figure II. 4:</b> Architecture fonctionnelle d'un système embarqué automobile. ....	47
<b>Figure III. 1:</b> La variation de l'énergie ( $R_y$ ) en fonction du volume de $\text{SrYO}_3$ ( $Y = \text{V, Cr et Fe}$ ) dans les phases ferromagnétique et non magnétique en utilisant l'approximation GGA. (a) $\text{SrVO}_3$ (b) $\text{SrCrO}_3$ (c) $\text{SrFeO}_3$ .....	57
<b>Figure III. 2 :</b> Structures de bandes spin-polarisées de $\text{SrVO}_3$ utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. ....	59
<b>Figure III. 3:</b> Structures de bandes spin-polarisées de $\text{SrCrO}_3$ utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. ....	60
<b>Figure III. 4:</b> Structures de bandes spin-polarisées de $\text{SrFeO}_3$ utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA. ....	61
<b>Figure III. 5:</b> Densité d'états totale et partielle de $\text{SrVO}_3$ utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	63
<b>Figure III. 6:</b> Densité d'états totale et partielle de $\text{SrCrO}_3$ utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	63

<b>Figure III. 7:</b> Densité d'états totale et partielle de SrFeO <sub>3</sub> utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	64
<b>Figure III. 8:</b> Conductivité thermique de SrYO <sub>3</sub> (Y= V ; Cr et Fe) en fonction de la température.....	70
<b>Figure III. 9:</b> Coefficient Seebeck de SrYO <sub>3</sub> (Y= V ; Cr et Fe) en fonction de la température.....	71
<b>Figure III. 10:</b> Conductivité électrique de SrYO <sub>3</sub> (Y= V ; Cr et Fe) en fonction de la température.....	71
<b>Figure III. 11 :</b> Évolution du facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	71
<b>Figure III. 12:</b> Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages heusler Co <sub>2</sub> YPb (Y=Tc, Hf,Ti et Zr) et X <sub>2</sub> TaSi (X= Rb, K).....	75
<b>Figure III. 13:</b> La structure de bande du composé Heusler Co <sub>2</sub> TcPb a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA, GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).....	79
<b>Figure III. 14:</b> La structure de bande du composé Heusler Co <sub>2</sub> TiPb a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA , GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).....	80
<b>Figure III. 15:</b> La structure de bande du composé Heusler Co <sub>2</sub> ZrPb a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA , GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).....	81
<b>Figure III. 16:</b> La structure de bande du composé Heusler Co <sub>2</sub> HfPb a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA, GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).....	82
<b>Figure III. 17 :</b> La structure de bande des alliages full-Heusler Rb <sub>2</sub> TaSi a été calculée en utilisant les approximations GGA , GGA+U et mBJ-GGA.....	83
<b>Figure III. 18 :</b> La structure de bande des alliages full-Heusler K <sub>2</sub> TaSi a été calculée en utilisant les approximations GGA , GGA+U et mBJ-GGA.....	84
<b>Figure III. 19:</b> Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler Co <sub>2</sub> TcPb en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	86
<b>Figure III. 20:</b> Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler Co <sub>2</sub> TiPb en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	87

<b>Figure III. 21:</b> Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	87
<b>Figure III. 22:</b> Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage Heusler $\text{Co}_2\text{HfPb}$ en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.....	88
<b>Figure III. 23 :</b> Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les alliages full-Heusler $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA.....	89
<b>Figure III. 24 :</b> Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour les alliages full-Heusler $\text{K}_2\text{TaSi}$ en utilisant l'approximation GGA et mBJ-GGA.....	90
<b>Figure III. 25:</b> Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	97
<b>Figure III. 26:</b> Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	98
<b>Figure III. 27:</b> Evolution de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	99
<b>Figure III. 28:</b> Variation de facteur de mérite ZT en fonction de la température pour les matériaux étudiés.....	101

## Liste des abréviations

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (En anglais : Density Functional Theory).

**SCF** : Champs auto-coherent ” En anglais : Self Consistent Field ”.

**GGA** : Approximation du Gradient Généralisé ” En anglais : Generalized Gradient Approximation”.

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

**LDA** : Approximation de la Densité Locale ” En Anglais : Local Density Approximation”.

**LSDA** : Approximation de la Densité de Spin Locale ”En anglais : Local Spin Density Approximation ”.

**mBJ** : Potentiel de Becke et Johnson modifié ” En anglais : modified Becke Johnson Potentiel ”.

**DOS** : Densités des Etats ”En anglais : Density Of States DOS ”.

**APW** : Ondes Planes Augmentées ”En anglais : Augmented Plane Wave”.

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées ”En anglais : Linearized Augmented Plane wave ”.

**LAPW+LO** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales ”En anglais : Linearized Augmented Plane Wave + Local Orbitals”.

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total ” En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves”.

**IBZ** : la zone de Brillouin irréductible ”En anglais Irreducible Brillouin Zone”.

**R<sub>MT</sub>**: Rayon Muffin-Tin.

**VB** : bande de valence ”En anglais: Valence Band ”.

**CB** : bande de conduction ” En anglais: Conduction Band ”.

**HM** : demi métallique ” En anglais :half metallic ”.

# Introduction Générale

### Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la technologie a connu un développement spectaculaire, entraînant une véritable révolution dans divers secteurs industriels, notamment dans celui de l'automobile.

Avec l'émergence des systèmes embarqués, devenus la colonne vertébrale des véhicules modernes, la demande en nouveaux matériaux aux propriétés uniques s'est fortement accrue afin de répondre aux exigences de haute performance et d'efficacité[1][2].

La science des matériaux constitue aujourd'hui un domaine de recherche particulièrement actif, en raison du rôle fondamental que joue la matière dans les différents aspects de la vie humaine. Les matériaux multifonctionnels sont définis comme des matériaux dont les propriétés physiques peuvent varier en réponse à des stimuli externes, leur permettant ainsi d'interagir efficacement au sein de divers systèmes et applications avancées[3].

Dans ce cadre, ces matériaux revêtent une importance croissante dans les systèmes embarqués automobiles, où leur capacité à réagir intelligemment aux stimuli peut être exploitée pour développer des composants performants tels que les capteurs, les actionneurs et les systèmes intelligents de contrôle de conduite. Cela contribue à améliorer les performances, renforcer la sécurité et réduire la consommation d'énergie dans les véhicules modernes. Dans ce contexte, des matériaux tels que les pérovskites et les alliages de Heusler se sont imposés comme des candidats prometteurs pour le développement de ces systèmes embarqués, grâce à leurs propriétés intrinsèques remarquables[4][5].

L'importance majeure de ces matériaux réside dans la diversité de leurs applications et leur interaction avec les exigences des systèmes intelligents embarqués dans les véhicules. Par exemple, les systèmes intelligents nécessitent des matériaux présentant une grande stabilité sous différentes conditions de fonctionnement, qu'elles soient thermiques, mécaniques ou électriques. En outre, l'efficacité de la conductivité électrique et magnétique constitue un facteur essentiel pour garantir une performance stable et efficace des systèmes embarqués.

C'est ici que les pérovskites, connues pour leur structure cristalline unique et leurs propriétés électroniques et optiques remarquables, ainsi que les alliages de Heusler, réputés pour leurs propriétés magnétiques et thermiques élevées, prennent toute leur importance[6][7].

Cependant, le choix des matériaux adaptés à ces systèmes exige une compréhension approfondie de leurs propriétés intrinsèques. La stabilité thermique, la conductivité électrique et la réponse magnétique ne sont pas de simples caractéristiques conventionnelles à mesurer ; ce sont des facteurs déterminants pour évaluer la compatibilité d'un matériau avec les besoins

des systèmes intelligents. Par exemple, un matériau peut présenter une excellente conductivité électrique, mais perdre en efficacité lorsqu'il est exposé à des températures élevées ou à des variations environnementales. Ainsi, l'étude des propriétés intrinsèques de ces matériaux devient essentielle pour assurer une parfaite adéquation avec les exigences des systèmes intelligents.

Ce travail de recherche vise à explorer les propriétés intrinsèques des pérovskites et des alliages de Heusler, et à analyser leur rôle dans la satisfaction des exigences des systèmes intelligents embarqués dans les véhicules. À travers cette étude, nous cherchons à proposer de nouvelles perspectives contribuant à l'amélioration de la conception des systèmes intégrés et au développement de matériaux plus performants et durables, répondant aux besoins de la prochaine génération de véhicules.

Le manuscrit est subdivisé en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description des alliages Heusler et des pérovskites, en présentant leurs propriétés. Le deuxième chapitre détaille la méthode de calcul basée sur les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les approximations utilisées et le code de calcul WIEN2k [8]. Enfin, le troisième chapitre résume les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des composés pérovskites  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{Cr}, \text{Fe}$  et  $\text{V}$ ),  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Ti}, \text{Tc}, \text{Zr}$  et  $\text{Hf}$ ) et  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $X = \text{Rb}, \text{K}$ ) avec leurs interprétations appropriées. Ce travail se termine par une conclusion générale et des perspectives.

### Références

- [1] Sedat Sonko, Cosmas Dominic Daudu, Femi Osasona, Ayodeji Matthew Monebi, Emmanuel Augustine Etukudoh, and Akoh Atadoga, "The evolution of embedded systems in automotive industry: A global review," *World Journal of Advanced Research and Reviews*, vol. 21, no. 2, pp. 096–104, Feb. 2024, doi: 10.30574/wjarr.2024.21.2.0420.
- [2] S. Tavares, K. Yang, and M. A. Meyers, "Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects," *Prog Mater Sci*, vol. 132, p. 101017, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>.
- [3] Amisi Safari., "Étude ab initio d'oxydes antiferroélectriques de structure Pérovskite," 2013.
- [4] A. Hirohata *et al.*, "Review on spintronics: Principles and device applications," *J Magn Magn Mater*, vol. 509, p. 166711, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>.
- [5] F. Tayari, S. S. Teixeira, M. P. F. Graca, and K. I. Nassar, "A Comprehensive Review of Recent Advances in Perovskite Materials: Electrical, Dielectric, and Magnetic Properties," *Inorganics (Basel)*, vol. 13, no. 3, 2025, doi: 10.3390/inorganics13030067.
- [6] C. Li, H. Sun, S. Gan, D. Dou, and L. Li, "Perovskite single crystals: physical properties and optoelectronic applications," *Materials Futures*, vol. 2, no. 4, p. 042101, 2023, doi: 10.1088/2752-5724/ace8aa.
- [7] S. Tavares, K. Yang, and M. A. Meyers, "Heusler alloys: Past, properties, new alloys, and prospects," *Prog Mater Sci*, vol. 132, p. 101017, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101017>.
- [8] P. Blaha, T. U. Wien, and K. Schwarz, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," 2001. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/237132866>

# Chapitre I

## Généralités sur les alliages Pérovskites et heuslers

## I.1. Généralités sur Les Pérovskites

Le nom « pérovskite » représente une série de matériaux solides cristallins inorganiques caractérisés par l'expression générale  $ABX_3$ . Ce terme est issu d'un minéral contenant de l'oxyde de calcium et de titane ( $CaTiO_3$ ), dont la structure cristalline est semblable. Ce minéral fut identifié pour la première fois en 1839 par le géologue allemand Gustav Rose, à partir d'échantillons collectés dans les montagnes de l'Oural, en Russie. Il a été nommé ainsi en hommage au minéralogiste russe, le comte Lev Alekseïevitch von Perovski (1792-1856)[1].

La structure pérovskite revêt une importance significative dans tous les systèmes ternaires connus de composition  $ABX_3$ , non seulement en raison de sa présence généralisée, mais aussi en raison d'une série de propriétés intéressantes et utiles liées à ce type de structure. Dans une structure pérovskite, l'élément **A** est le plus souvent un alcalin, un alcalino-terreux ou un élément de terre rare ; **B** correspond généralement à un métal de transition des séries 3d, 4d ou 5d, tandis que **X** désigne un anion, généralement  $O^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $S^{2-}$ , ou un halogène. Les pérovskites attirent actuellement un grand intérêt scientifique en raison de la spécificité de leur comportement cristallin. Elles présentent également une variété de propriétés électroniques, électromécaniques et conductrices fascinantes, qui soutiennent de nombreuses applications actuelles et potentielles.



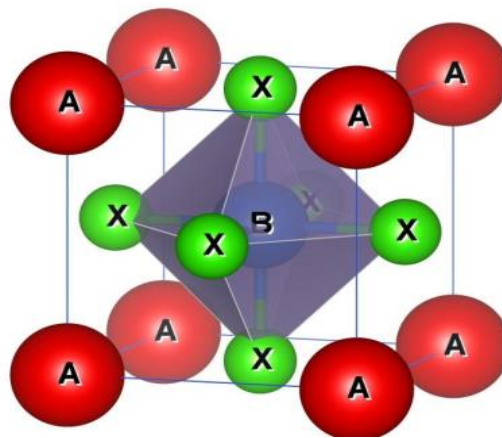
**Figure I. 1:** Calcium Perovskite Titanate ( $CaTiO_3$ ).

## I.2. Analyse des Oxydes à Structure Pérovskite Simple.

### I.2.1. Structure Cristalline de La Pérovskite.

La dénomination générale de "pérovskite" regroupe un grand nombre d'oxydes mixtes de formule  $ABO_3$ , caractérisés par une structure de maille élémentaire cubique : Dans cette structure cristalline, les atomes **A** se trouvent aux sommets du cube, entourés de 12 anions disposés selon une coordination cubo-octaédrique. Dans la structure pérovskite, les atomes **B**

occupent le centre du cube et sont coordonnés octaédriquement par six anions, tandis que les atomes d'oxygène se trouvent au centre des faces, chacun étant lié à deux cations B et à quatre cations A [2]. Dans cette configuration, la maille élémentaire contient cinq atomes : un cation A, un cation B et trois atomes d'oxygène. Cet agencement compact présente une compacité proportion de l'espace occupée par les atomes dans une maille cubique à faces centrées de 74%. La figure 2 montre la maille élémentaire de la structure cubique idéale des pérovskites, avec un paramètre de réseau de  $a = 3,9 \text{ \AA}$  (ou 7,37 Bohr) et appartenant au groupe d'espace  $\bar{m}3m$ , numéro 225. Les coordonnées des atomes A, B et X dans cette maille sont : A (0, 0, 0), B (0,5, 0,5, 0,5), et X aux positions X1 (0,5, 0, 0), X2 (0, 0,5, 0), X3 (0, 0, 0,5).



**Figure I. 2:**Maille élémentaire de la structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub>.

### I.2.2. Différentes Structures Des Pérovskites

La classification des pérovskites en deux types dépend de l'occupation des sites A et B :

#### ✓ Les pérovskites complexes :

Les pérovskites sont des matériaux dont l'un des deux sites, A ou B, est occupé par deux types de cations différents. La distribution de ces cations peut être indéterminée ou accommodée.

On trouve des exemples de ces composés dans la fabrication des condensateurs :

$\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ,  $\text{PbMg}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{O}_3$ ,  $\text{PbSc}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_3$ .

#### ✓ Les pérovskites simples :

Les pérovskites simples désignent celles où les sites A et B sont occupés par un seul type d'atome. Parmi les exemples, on peut citer les composés suivants :  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ ...

### I.3. Les Pérovskites Simples à Base D'halogènes et D'oxyde

#### I.3.1. Les halogènes

Fluor (F), chlore (Cl), brome (Br) et iode (I) sont des éléments de la table périodique classés parmi les halogènes (le terme "halogène" provient du grec hals, signifiant "sel", et genes, signifiant "origine", désignant ainsi l'origine du sel).

Les études approfondies sur les propriétés chimiques et physiques de ces éléments révèlent qu'ils appartiennent au groupe VII du tableau périodique, avec sept électrons situés dans leur couche de valence.

F<sub>9</sub> [fluor]:  $1s^2 2s^2 2p^5$

Cl<sub>17</sub> [chlore]:  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$

Br<sub>35</sub> [Brome] :  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^5$

I<sub>53</sub> [Iode] :  $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^5$

Les halogènes trouvent des applications variées dans de nombreux domaines, notamment le traitement de l'eau, la désinfection, la chimie, la pharmacie, la production de papier, le textile, la fabrication d'équipements, les plastiques et l'industrie pétrolière.

Tous les membres du groupe ont une valence de -1 et s'ordonnent avec des métaux pour former des halogénures, ainsi qu'avec des métaux et des non-métaux pour constituer des ions complexes.

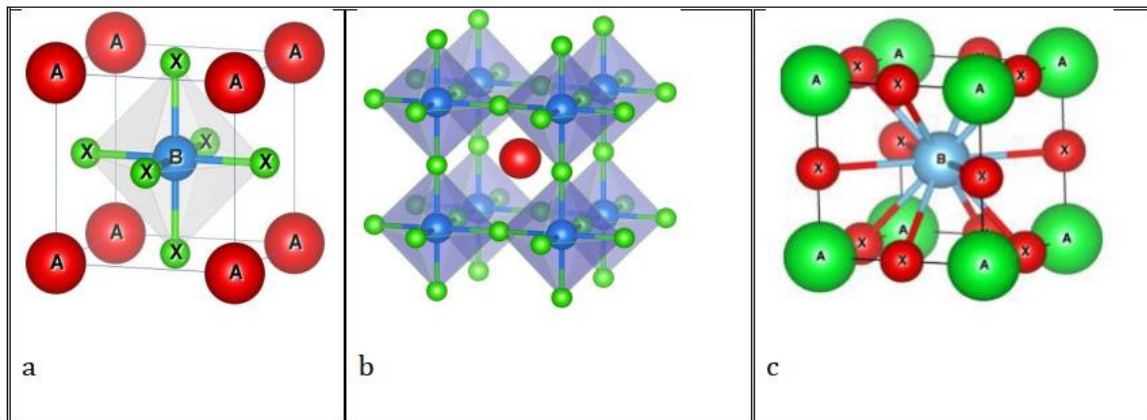
#### I.3.2. Les Halides Pérovskites Simples

La structure des halogénures pérovskites simples est de formulation globale ABX<sub>3</sub>, où 'A' et 'B' sont des cations et 'X' est un halogène. Dans sa forme idéale, la structure pérovskite adopte une configuration cubique à faces centrées, de haute symétrie, avec un paramètre de maille autour de 5 Å et un groupe d'espace (#221) [2].

Elle peut être décrite comme un réseau cubique où les cations A occupent les sommets, les anions X sont situés au centre des faces, et le cation B se trouve sur le site octaédrique central du cube (Figure 3.a). Sa structure peut être décrite comme un réseau cubique dans lequel les cations A occupent les sommets, les anions X sont placés au centre des faces, et un cation B occupe le site octaédrique central du cube (Figure 3.a). Alternativement, cette structure peut aussi être décrite (Figure 3.b) comme un réseau cubique d'octaèdres BX<sub>6</sub> reliés par leurs sommets, entre lesquels les cations A occupent les centres des cuboctaèdres.

Le site A, dans un milieu cubo-octaédrique avec une coordination de douze, est assemblé aux douze halogènes les plus proches (Figure 3.c). Le site B, dans un environnement octaédrique avec une coordination de six, est connecté aux six halogènes les plus proches.

L'halogène, situé dans un environnement octaédrique, a pour voisins quatre cations  $A$  et deux cations  $B$ , ce qui lui confère une coordination de six.



**Figure I. 3:** Structure d'une pérovskite idéale cubique ABX<sub>3</sub> vue de deux façons différentes :  
(a) Site A en origine (0,0,0) ; (b) Site B en origine (0,0,0) ; (c) Coordination 12 du site B

### I.3.3. Les Oxydes Pérovskite

Les oxydes pérovskites sont une classe de composés cristallins qui adoptent une structure de type pérovskite, définie par la formule chimique générale ABO<sub>3</sub>. Dans cette structure, le cation A occupe les coins du réseau cubique, le cation B est situé au centre d'un octaèdre formé par des ions oxygène (O), et les ions oxygène sont situés aux centres des faces du cube.

exp : SrCrO<sub>3</sub>, SrVO<sub>3</sub> et SrTiO<sub>3</sub>..

En raison de leur large gamme de propriétés, les oxydes pérovskites sont utilisés dans de nombreux domaines, y compris la photovoltaïque, la catalyse, les piles à combustible, la spintronique, et comme matériaux de stockage d'énergie.

### I.4. Stabilité de la structure Pérovskite

La stabilité des composés pérovskites dépend essentiellement du choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B dans la structure cristalline. En particulier, la relation entre les rayons ioniques des cations A, B et de l'anion X, l'ionicité des liaisons, ainsi que la différence d'électronégativité entre les cations et les anions, jouent un rôle décisif dans les propriétés de ces matériaux.

#### I.4.1. Facteur de tolérance "Facteur de Goldschmidt"

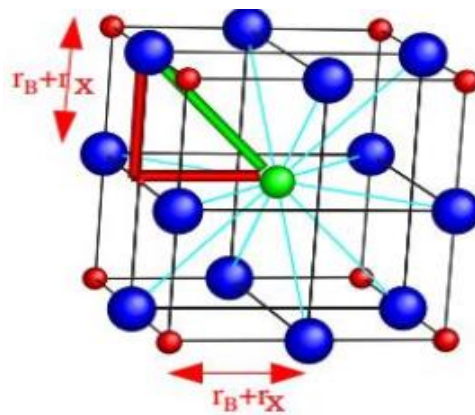
La longueur des liaisons entre les sous-réseaux A-O et B-O est un élément important dans la caractérisation des pérovskites. Dans une structure parfaite, les atomes étant en contact direct,

la distance B-O correspond au paramètre de la maille cubique ( $a$ ), tandis que la distance A-O est égale à  $(a/\sqrt{2})$ . Cette relation est souvent définie par l'égalité suivante :

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_O) \tag{I.1}$$

La stabilité de la structure cubique est maintenue lorsqu'on observe un léger déplacement des rayons ioniques comparativement à l'égalité idéale. En 1926, Goldschmidt a proposé un rapport, appelé facteur de tolérance ( $t$ ) [3], destiné à quantifier la déviation par rapport à la structure cubique idéale des pérovskites, et défini comme suit :

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{I.2}$$



Les rayons ioniques  $r_A$ ,  $r_B$  et  $r_O$  désignent respectivement les rayons des cations A, B et  $O^{2-}$ . Ces valeurs s'appliquent à température ambiante et reposent sur des rayons ioniques empiriques [5]. Dans les tables de Shanon et Prewitt [4], on trouve les rayons ioniques utilisés pour déterminer la valeur de «  $t$  ». Ils sont obtenus d'une manière empirique. En fonction de la valeur de «  $t$  », on observe des changements dans la structure par rapport à la structure cubique prototype. La structure cubique des pérovskites reste valide pour des valeurs de «  $t$  » proches de 1.

Lorsque la valeur de ce facteur s'éloigne de 1, la structure subit une déformation. La stabilité de la structure pérovskite est garantie tant que cette valeur se situe entre 0.75 et 1.06[5]. Le tableau 1 montre les diverses structures du cristal en fonction du facteur de tolérance de Goldschmidt.

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$			$t > 1.06$
	Pérovskite			
Ilménite	$0.75 < t < 0.96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.9 < t < 1.06$	Hexagonal
	Orthorhombique	Rhomboédrique	Cubique	

**Tableau I. 1:** Variation des structures cristallographiques selon le facteur  $t$ .

### I.4.2. Iconicité des liaisons

La stabilité thermique de la structure pérovskite  $ABX_3$  est également influencée par l'ionicté de la liaison anion-cation, où le caractère ionique moyen de la structure peut être caractérisé par les différences d'électronégativités définies par l'échelle de Pauling [6], comme suit :

$$\bar{X} = \frac{X_{A-X} + X_{B-X}}{2} \quad (I.3)$$

$X_{A-X}$  et  $X_{B-X}$  Correspond aux disparités d'électronégativité entre les cations A, B et X. Lorsque  $\bar{X}$  est plus grand, la stabilité thermique du composé augmente.

### I.5. Propriétés Physiques et Chimiques des Structures Pérovskites

En raison des nombreuses combinaisons chimiques qu'elles peuvent adopter, les pérovskites présentent des propriétés physico-chimiques variées, allant d'isolants à large gap à des supraconducteurs et ferroélectriques. Elles sont également caractérisées par une instabilité structurelle marquée et d'autres propriétés physiques intrigantes, telles que la conduction ionique, les transitions de phase entre isolant et métal, les changements structuraux sous pression et température, ainsi que les comportements optiques, vibratoires et diélectriques, etc. [7]

### I.6. Généralités sur les Heuslers

Friedrich Heusler, ingénieur allemand, a découvert en 1903 un alliage de cuivre, manganèse et aluminium ( $Cu_2MnAl$ )[8] qui a marqué le début des alliages Heusler, une famille de matériaux intéressants pour leurs propriétés magnétiques. Ces alliages peuvent devenir ferromagnétiques (FM) ou non-magnétiques (NM) selon leur composition, bien que leurs éléments constitutifs ne soient pas toujours ferromagnétiques. La structure cristalline des alliages Heusler, identifiée dans les années 1930 comme étant cubique à faces centrées (CFC)[9] a été mieux comprise après les prédictions théoriques de ferromagnétisme demi-métallique dans les années 1983 par de Groot et al. dans  $MnNiSb$ [10] et par de Kübler et al. dans  $Co_2MnSn$ [11] .

Ces matériaux ont des applications potentielles dans la spintronique, le magnétisme, la supraconductivité [12][13], les isolants topologiques [14][15] et la magnéto-électricité et la thermoélectricité [16] et d'autres domaines fonctionnels, grâce à leur capacité à adopter divers comportements physiques comme métal, semi-métal, ou isolant. Leur étude continue de promouvoir de nouvelles avenues pour les matériaux aux propriétés magnétiques et électroniques innovantes.

Dans la figure 4, le tableau périodique des éléments met en évidence les diverses compositions envisageables pour les alliages Heusler.

**X<sub>2</sub>YZ Heusler compounds**

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

Figure I. 4: Les éléments qui forment les composés Heusler à partir du tableau périodique.

### I.7. Les différents Types de Composés Heusler

#### I.7.1. Alliages Demi-Heusler (Half-Heusler)

Les alliages Heusler de stœchiométrie 1 : 1 : 1 ont pour formule générale XYZ, où X et Y sont des métaux de transition, et Z un élément du groupe principal (sp). X, plus électronégatif, forme un sous-réseau ionique de type sel gemme avec Z, tandis que Y et Z s’organisent en un réseau covalent de type Zinc-Blende. Ces matériaux possèdent généralement une symétrie cristalline C1<sub>b</sub> avec un groupe spatial F-43m.

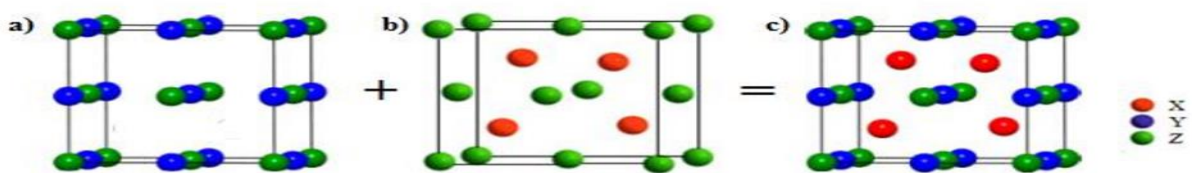


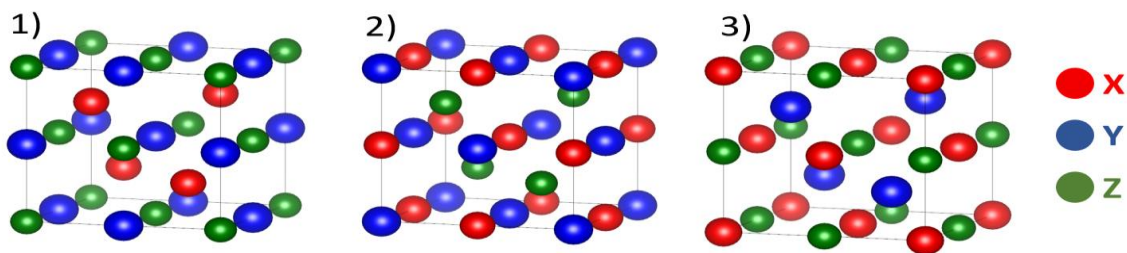
Figure I. 5: Schéma illustrant la structure C1<sub>b</sub> du demi-Heusler de type XYZ.

Les alliages demi-Heusler peuvent présenter trois arrangements atomiques distincts, comme le montrent la figure (6) et le tableau (2). Leur structure est formée de quatre sous-réseaux CFC interpénétrés, où les positions de Wyckoff 4a et 4c occupent des sites tétraédriques, tandis que les positions 4b sont octaédriques. Les éléments de symétrie 4c et 4d renforcent la covalence des liaisons, conférant des propriétés multifonctionnelles en électronique, magnétisme et transport. En 1983, De Groot a démontré, par des calculs de premiers principes, la demi-métallicité de NiMnSb, un alliage composé de nickel, manganèse et antimoine en proportions

fixes. Ce matériau présente une bande interdite semi-conductrice dans l'état minoritaire au niveau de Fermi, tandis que l'état majoritaire conserve un caractère métallique, assurant une polarisation de spin de 100 %. Le gap observé est indirect, avec le maximum de la bande de valence au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction au point X.

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

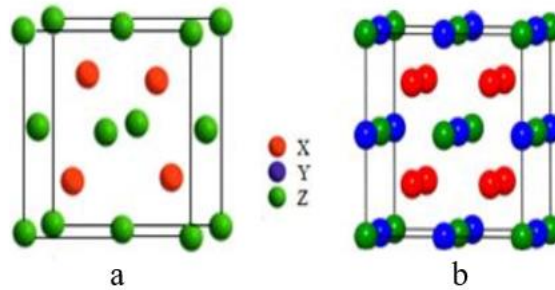
**Tableau I. 2:** Les diverses façons dont les sites non équivalents peuvent être occupés dans la structure C1b des alliages demi-Heusler.



**Figure I. 6:** Cellules unitaires classiques des alliages demi-Heusler dans la structure C1<sub>b</sub> pour les trois configurations atomiques différentes.

### I.7.2. Alliages Heusler Complet (Full-Heusler)

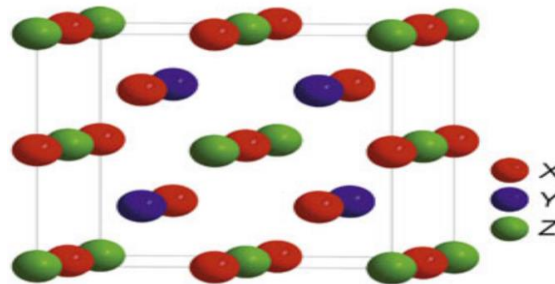
Les composés Heusler  $X_2YZ$  (avec X et Y comme métaux de transition et Z un élément du groupe principal) forment une classe de composés intermétalliques ternaires avec une stoechiométrie définie de 2:1:1 [17] [18]. Ils cristallisent dans une structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ , groupe spatial n° 225), avec le prototype  $Cu_2MnAl$ , qui illustre la phase ordonnée L21 [19][9]. Cette structure peut être interprétée comme un sous-réseau de type zinc-blende formé par les atomes X et Z où le second atome X occupe les sites tétraédriques restants, tandis que l'atome Y se positionne dans les cavités octaédriques (voir figure 7). La cellule primitive de la structure L21 contient quatre atomes, correspondant à la base d'une cellule primitive de type fcc. Les positions de Wyckoff 8c ( $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ), 4b ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et 4a (0,0,0) sont respectivement occupées par les atomes  $X_2$ , Y, et Z.



**Figure I. 7 :** a) Structure Zinc-blende et b) Structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (full-Heusler Régulière).

### I.7.3. Alliages des Heusler Inverse (inverse Heusler)

Dans les composés  $\text{X}_2\text{ZY}$ , une structure Heusler inverse appartenant au groupe d'espace  $F43m$  (n° 216) est observée lorsque le numéro atomique de  $Y$  est supérieur à celui de  $X$ , bien qu'ils appartiennent à la même période ( $Z(Y) > Z(X)$ ). Cette structure peut également se former dans des composés contenant des métaux de transition provenant de différentes périodes [20]. Le prototype de la structure Heusler inverse est  $\text{CuHg}_2\text{Ti}$  [21]. Généralement, l'élément  $X$  est plus électropositif que  $Y$ . Contrairement à la structure Heusler régulière, où tous les atomes  $X$  occupent les sites tétraédriques, la structure Heusler inverse se caractérise par un réseau de type NaCl (rock-salt) formé par la moitié des atomes  $X$  et l'ensemble des atomes  $Z$ . Les atomes  $X$  restants et  $Y$  remplissent alors les vides tétraédriques. Bien qu'elle repose sur quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, cette structure ne présente pas un simple réseau cubique pour les atomes  $X$ .



**Figure I. 8:** La structure cristalline des alliages Heusler inverses.

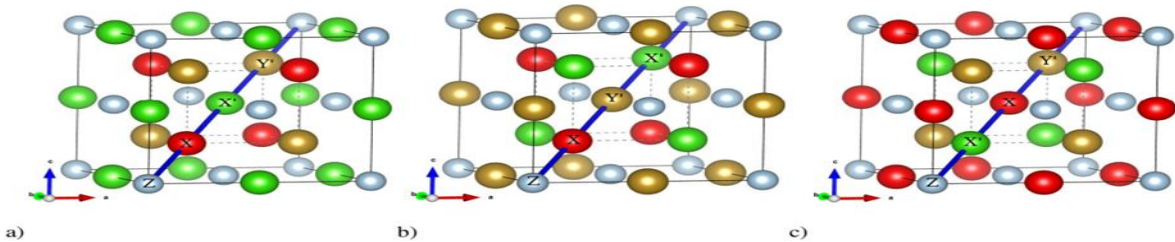
### I.7.4. Alliages des Heusler Quaternaires (Quaternary Heusler)

Les alliages Heusler quaternaires ayant pour formule chimique  $\text{XX'YZ}$  et une stœchiométrie 1:1:1:1 contiennent  $X$ ,  $X'$ , et  $Y$ , qui sont des métaux de transition. Dans ces composés, la valence de  $X'$  est inférieure à celle de  $X$ , tandis que celle de  $Y$  est inférieure à celles de  $X$  et  $X'$ . L'élément  $Z$  appartient au groupe principal. Ces alliages adoptent une structure de type  $\text{LiMgPdSn}$ , avec une maille CFC primitive comportant une base de quatre atomes situés aux positions de

Wyckoff 4a à 4d. Cette structure forme une maille cubique élargie, associée à trois arrangements atomiques non équivalents, comme indiqué dans la figure (9) et le tableau (3).

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

**Tableau I. 3 :** les différentes possibilités de remplissage des sites non équivalents dans la structure LiMgPdSn.



**Figure I. 9:** Les cellules unitaires conventionnelles des alliages quaternaires de Heusler sont dans la structure LiMgPdSn pour trois arrangements atomiques distincts.

### I.8. La règle Slater-Pauling

Slater [22] et Pauling [23] ont établi que le moment magnétique  $m$  des éléments 3d et de leurs alliages binaires peut être calculé à partir du nombre moyen d'électrons de valence ( $N_v$ ) par atome. En fonction de la relation  $m(N_v)$ , les matériaux peuvent être classés en deux catégories :

La première région de la courbe de Slater-Pauling correspond à de faibles concentrations d'électrons de valence ( $N_v \leq 8$ ) et au magnétisme localisé, où dominant les structures bcc. La seconde région, se caractérise par de fortes concentrations d'électrons de valence ( $N_v \geq 8$ ) et un magnétisme itinérant. Dans cette région, les systèmes présentent des structures compactes telles que fcc et hcp. Le fer se trouve à la limite entre le magnétisme localisé et itinérant. La figure 10 (b) illustre la courbe de Slater-Pauling pour les métaux de transition et certains alliages. Les composés de Heusler se positionnent dans la zone localisée de cette courbe, ce qui justifie que notre étude se concentre sur cette partie. Le moment magnétique (en unités de magnétons de Bohr,  $B\mu$ ) se calcule à l'aide de l'expression

$$m = N_v - 2n \downarrow \quad (I.4)$$

$2n\downarrow$  : représente le nombre d'électrons dans les états minoritaires. Le minimum de la densité d'états minoritaires impose que le nombre d'électrons dans la couche d minoritaire soit d'environ trois. En négligeant les électrons des couches s et p, le moment magnétique dans la région localisée de la courbe de Slater-Pauling peut être calculé de la manière suivante :

$$m \approx N_v - 6. \tag{I.5}$$

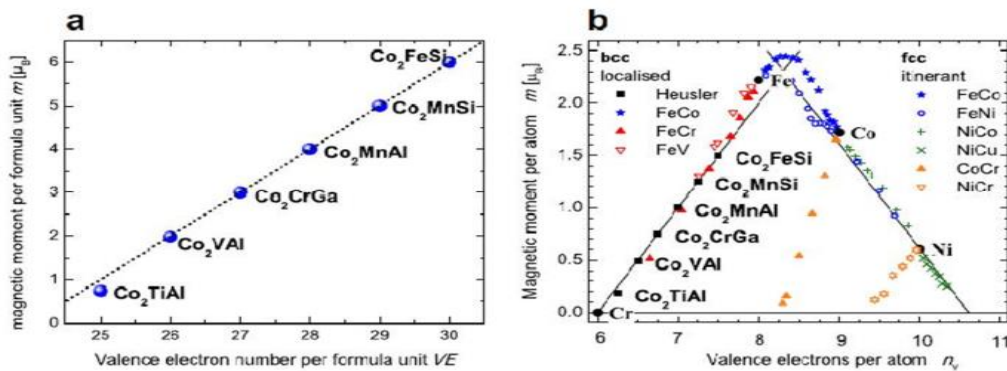
Cela implique que le moment magnétique par atome correspond simplement au nombre moyen d'électrons de valence moins six. Les semi-métaux ferromagnétiques possèdent, par définition, une bande interdite dans la densité d'états minoritaires au niveau de Fermi. En raison de cette bande interdite, le nombre d'états minoritaires occupés doit être un entier, ce qui est confirmé par l'expression :  $m = N_v - 6$  [24][25]. Cette règle de calcul peut donner des valeurs non entières si la concentration moyenne d'électrons de valence n'est pas un nombre entier. Il est donc souvent plus pratique d'utiliser le nombre d'électrons de valence par unité de formule,  $N_v$ . Pour les composés Half-Heusler de formule chimique XYZ, la règle de Slater-Pauling permettant de déterminer le moment magnétique  $m$  est exprimée par :

$$m = N_v - 18 \tag{I.6}$$

Pour les composés Full-Heusler de formule chimique  $X_2YZ$ , la règle de Slater-Pauling qui permet de déterminer le moment magnétique  $m$  est la suivante :

$$m = N_v - 24 \tag{I.7}$$

Dans la Figure 10, le moment magnétique est représenté en fonction du nombre d'électrons de valence par unité de formule.



**Figure I. 10:** (a) Moment magnétique des alliages Heusler contenant Co2 (b) Évaluation des moments magnétiques des métaux de transition 3d et de leurs alliages.

### I.9. Généralités sur Le magnétisme des Matériaux

Le magnétisme désigne l'ensemble des phénomènes liés à l'interaction des matériaux avec un champ magnétique extérieur, qu'il s'agisse d'attraction ou de répulsion. Bien que le

magnétisme soit une propriété universelle de la matière, il se manifeste de manière significative uniquement dans certains matériaux spécifiques, appelés matériaux magnétiques. Ce phénomène est principalement dû aux spins électroniques et, dans une moindre mesure, aux moments magnétiques orbitaux des électrons.

Dans un atome magnétique, le moment total provient essentiellement du spin et du moment orbital des électrons. Néanmoins, le spin du noyau joue un rôle exploitable dans des techniques comme la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), qui est le principe de base de l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). De manière générale, les électrons se disposent conformément au principe d'exclusion de Pauli et aux règles de Hund, conduisant certains atomes comme Fe, Ni ou Co à posséder un moment magnétique total non nul, même sous forme de masse ou d'alliage. L'aimantation, définie comme le moment magnétique total par unité de volume, est la grandeur macroscopique décrivant les propriétés magnétiques des matériaux.

Les matériaux magnétiques se distinguent par leur réponse à un champ magnétique  $\vec{H}$  appliqué. Cette réponse est quantifiée par la susceptibilité magnétique  $X$ , qui se définit ainsi :

$$X = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\delta \vec{M}}{\delta \vec{H}} \quad (I.8)$$

De manière générale,  $\chi$  est un tenseur, cependant, dans le cas d'un matériau isotrope, la susceptibilité se réduit à un scalaire,  $\chi$

### I.9.1. Diamagnétisme

Le diamagnétisme se manifeste lorsqu'un matériau placé dans un champ magnétique externe voit tous ses électrons s'orienter dans la direction opposée à celle du champ. En conséquence, l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion existe à des degrés divers dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement dominée par d'autres formes de magnétisme. De plus, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'est pas intrinsèque : elle apparaît en présence de l'aimant et disparaît dès que ce dernier est retiré. Ces matériaux ont une susceptibilité magnétique négative, très faible (de l'ordre de  $10^{-5}$ ).

Le diamagnétisme se produit lorsque les électrons ralentissent dans leurs orbitales. Chaque orbitale peut être considérée comme une boucle de courant qui interagit avec le flux magnétique d'un aimant externe. Cette interaction induit un courant de Lenz, créant un champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique d'origine, ce qui entraîne un ralentissement des électrons. En conséquence, la vitesse réduite des électrons diminue la susceptibilité magnétique du matériau, le rendant moins sensible à l'aimantation. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative, ce qui indique un effet répulsif. Un matériau diamagnétique parfait

offrirait une résistance maximale au passage d'un champ magnétique et aurait une perméabilité nulle. Les métaux tels que l'argent, l'or, le cuivre, le mercure et le plomb, ainsi que le quartz, le graphite, les gaz rares et la majorité des composés organiques, entrent dans cette catégorie.

### I.9.2. Paramagnétisme

Le paramagnétisme désigne le comportement d'un matériau sans aimantation spontanée, mais qui acquiert une aimantation alignée avec un champ magnétique appliqué. Ce type de matériau possède une susceptibilité magnétique positive, bien que faible (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$ ). Contrairement au ferromagnétisme, le paramagnétisme ne présente pas d'hystérésis, car l'aimantation disparaît dès que le champ externe est retiré. La plupart des métaux, certains alliages ferromagnétiques, et des minéraux comme la pegmatite sont paramagnétiques. Ce comportement peut aussi apparaître dans des matériaux au-delà de certaines températures critiques, comme la température de Néel pour les antiferromagnétiques ou la température de Curie pour les ferromagnétiques et ferrimagnétiques.

### I.9.3. Ferromagnétisme

Les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de devenir magnétiques lorsqu'ils sont exposés à un champ magnétique et de conserver une partie de ce magnétisme une fois le champ supprimé. Ils sont principalement composés de métaux tels que le fer, le nickel et le cobalt, qui leur confèrent une aimantation importante. À l'intérieur de ces matériaux, les atomes sont organisés en domaines magnétiques, où leurs moments magnétiques sont parallèles. Ces domaines s'alignent sous l'effet d'un champ magnétique externe, renforçant ainsi l'aimantation du matériau. De plus, les moments magnétiques peuvent s'orienter spontanément même sans champ externe. Les matériaux ferromagnétiques sont utilisés pour leurs propriétés magnétiques durables, grâce à l'hystérésis magnétique qui permet une aimantation rémanente, c'est-à-dire la capacité de conserver leur magnétisme après l'extinction du champ.

### I.9.4. Antiferromagnétisme

Contrairement aux matériaux ferromagnétiques, les matériaux antiferromagnétiques présentent une interaction d'échange entre les atomes voisins qui conduit à un alignement antiparallèle de leurs moments magnétiques. En conséquence, l'aimantation totale du matériau est nulle. Bien que leur susceptibilité magnétique soit positive, elle est généralement inférieure à celle des matériaux ferromagnétiques. Dans le tableau périodique, le seul élément affichant des propriétés antiferromagnétiques à température ambiante est le chrome. En règle générale,

les matériaux antiferromagnétiques sont des céramiques formées de métaux de transition associés à de l'oxygène ou du sulfure.

### I.9.5. Ferrimagnétisme

Le ferrimagnétisme se situe entre le paramagnétisme (où tous les électrons s'orientent dans la même direction) et l'antiferromagnétisme (où les électrons s'orientent par paires dans des directions opposées). Dans ce phénomène, bien que les moments magnétiques des électrons soient orientés de manière opposée deux à deux, ceux qui s'alignent dans la direction du champ magnétique externe sont plus puissants que ceux qui s'orientent dans la direction opposée. Ainsi, le moment magnétique total dans une direction est supérieur à celui dans l'autre, ce qui fait que le moment magnétique total du matériau n'est pas nul. Le ferrimagnétisme est observé dans des matériaux composés de deux types d'atomes qui agissent comme des aimants de forces différentes, orientés dans des directions opposées.

### I.10. Matériaux demi Métalliques

Un matériau magnétique est défini par une densité d'états électroniques ( $N$ ) distincte pour les électrons de spin "up" et "down" au niveau du Fermi ( $E_F$ ), comme illustré dans la Figure 11. Pour quantifier cette asymétrie de spin, on définit la polarisation en spin ( $P$ ) du matériau selon la formule suivante :

$$P = \frac{N \uparrow (E_F) - N \downarrow (E_F)}{N \uparrow (E_F) + N \downarrow (E_F)} \quad (I.9)$$

Le concept de demi-métal a émergé au début des années 1980. Ces matériaux, d'un intérêt particulier pour la spintronique, agissent comme des métaux pour l'une des directions de spin des électrons (soit "up", soit "down"), tandis que pour l'autre direction de spin, ils présentent un gap (ce qui les fait agir comme des isolants ou des semi-conducteurs), entraînant ainsi une polarisation totale des électrons en spin (100%) au niveau de Fermi.

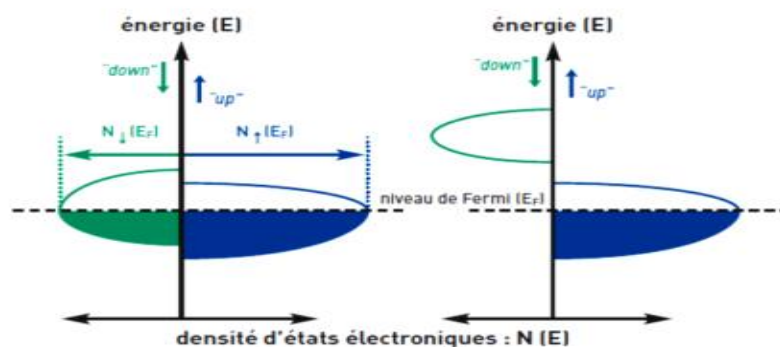


Figure I. 11: densité d'états : fonction de l'énergie.

**I.11. Conclusion**

On peut subdiviser ce chapitre en deux (02) parties principales :

La première partie aborde un concept fondamental concernant les matériaux pérovskites et leur structure. En outre, elle traite des types de pérovskites, qu'elles soient composées ou simples, tout en examinant les conditions nécessaires à la stabilité de ces composés (facteur de tolérance), ainsi que les différentes formes sous lesquelles elles peuvent se manifester.

La deuxième partie est consacrée à une étude succincte des alliages Heusler et compte-Heusler, avec un accent particulier sur leur structure cristalline. Une explication approfondie de la règle de Slater-Pauling, essentielle pour l'étude des propriétés magnétiques, suivra. Nous avons aussi abordé un concept clé : le magnétisme, en explorant son origine et les différentes formes qu'il peut prendre, telles que le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le ferrimagnétisme. Enfin, nous avons présenté une classification précise des semi-métaux.

## References

- [1] E. C. C. de Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*, vol. 13, pp. 385–394, 2010. doi: 10.1590/S1516-14392010000300018
- [2] R. H. Mitchell, "Perovskites: Modern and Ancient Almaz Press Inc," *Ontario, Canada*, 2002. ISBN : 0968941109.
- [3] Goldschmidt, V. M., and T. Barth. "Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat." *Nat. Kl* 8.5 (1926).
- [4] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Foundations of Crystallography*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976. doi: 10.1107/S0567739476001551
- [5] K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, and Y. Morii, "Magnetic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CrO}_3$ ," *J Solid State Chem*, vol. 162, no. 1, pp. 84–89, 2001. <https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9351>.
- [6] L. Pauling, *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry*, vol. 18. Cornell university press, 1960. ISBN-10 :0801403332.
- [7] M. Houari *et al.*, "Structural, electronic and optical properties of cubic fluoroperochalcogenite  $\text{Cs}_2\text{NaYF}_6$  by density functional theory," *Chinese Journal of Physics*, vol. 56, no. 4, pp. 1756–1763, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2018.05.004>.
- [8] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G. H. Fecher, and S. S. P. Parkin, "Basics and perspectives of magnetic Heusler compounds," *Heusler Alloys: Properties, Growth, Applications*, pp. 37–48, 2016. <https://doi.org/10.1063/1.4917387>.
- [9] A. J. Bradley and J. W. Rodgers, "The crystal structure of the Heusler alloys," *Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 144, no. 852, pp. 340–359, 1934. doi:<https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0053>.
- [10] R. A. De Groot, F. M. Mueller, P. G. v van Engen, and K. H. J. Buschow, "New class of materials: half-metallic ferromagnets," *Phys Rev Lett*, vol. 50, no. 25, p. 2024, 1983. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.50.2024>.
- [11] J. Kübler, A. R. William, and C. B. Sommers, "Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys," *Phys Rev B*, vol. 28, no. 4, p. 1745, 1983. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.1745>.
- [12] Y. Nakajima *et al.*, "Topological R PdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors," *Sci Adv*, vol. 1, no. 5, p. e1500242, 2015. doi: 10.1126/sciadv.1500242.
- [13] F. F. Tafti *et al.*, "Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi: A possible topological superconductor," *arXiv preprint arXiv:1302.1943*, 2013. Doi:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.184504>.

- [14] S.-Y. Lin *et al.*, “Theoretical search for half-Heusler topological insulators,” *Phys Rev B*, vol. 91, no. 9, p. 094107, 2015.doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.094107>.
- [15] B. Yan and A. de Visser, “Half-Heusler topological insulators,” *MRS Bull*, vol. 39, no. 10, pp. 859–866, 2014.doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.198>.
- [16] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, and X. Zhao, “High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting,” *Adv Energy Mater*, vol. 5, no. 19, p. 1500588, 2015. doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.201500588>.
- [17] F. H. Verh, “Ueber magnetische Manganlegierungen,” *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [18] O. Heusler, “Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen,” *Ann Phys*, vol. 411, no. 2, pp. 155–201, 1934.doi: <https://doi.org/10.1002/andp.19344110205>.
- [19] F. Heusler, “Uber magnetische manganlegierungen Verh,” *Dtsch. Phys. Ges*, vol. 12, p. 219, 1903.
- [20] M. Pušelj and Z. Ban, “The crystal structure of TiCuHg<sub>2</sub>,” *Croatica Chemica Acta*, vol. 41, no. 2, pp. 79–83, 1969.
- [21] E. S. Toberer *et al.*, “Traversing the metal-insulator transition in a Zintl phase: rational enhancement of thermoelectric efficiency in Yb<sub>14</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>Sb<sub>11</sub>,” *Adv Funct Mater*, vol. 18, no. 18, pp. 2795–2800, 2008.doi:<https://doi.org/10.1002/adfm.200800298>.
- [22] J. C. Slater, “The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects,” *Physical Review*, vol. 49, no. 12, p. 931, 1936.doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.49.931>.
- [23] L. Pauling, “The metallic orbital and the nature of metals,” *J Solid State Chem*, vol. 54, no. 3, pp. 297–307, 1984.doi:[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90160-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90160-9).
- [24] V. I. Anisimov, I. V Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyżyk, and G. A. Sawatzky, “Density-functional theory and NiO photoemission spectra,” *Phys Rev B*, vol. 48, no. 23, p. 16929, 1993.doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.16929>
- [25] M. A. Blanco, E. Francisco, and V. Luana, “GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model,” *Comput Phys Commun*, vol. 158, no. 1, pp. 57–72, 2004.doi:<https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.

# Chapitre II

## DFT et Systèmes Embarqués

## II.1. Introduction

En physique des solides, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est la méthode quantique la plus utilisée. Cette théorie remplace essentiellement la fonction d'onde multi-électronique par une fonction d'onde unique, en utilisant la densité d'électrons comme indicateur de leur distribution spatiale et pour calculer les propriétés physiques quantitatives d'un système donné contenant un grand nombre d'électrons.

Dans ce chapitre, nous discutons de la méthodologie de tous les calculs effectués dans le cadre de cette étude. La discussion commence par une introduction sur développement de la DFT et des fonctions de corrélation croisée qui nous permettent de calculer les différentes propriétés de tous les systèmes étudiés. Nous discutons ensuite de la méthode utilisée pour résoudre les équations de Khon-Sham [1], à savoir la méthode des ondes planes augmentées à plein potentiel (FP-LAPW). Nous décrivons ensuite le code de calcul WIEN2k [2] et concluons.

## II.2. Équation de Schrödinger

Il est important de se rappeler que les solides sont composés de particules fondamentales notamment de noyaux et d'électrons. Le principal défi de la physique du solide est de comprendre la structure interne de ces particules, qui détermine en fin de compte leurs propriétés. La mécanique classique s'avère inadéquate à cet égard, d'où la nécessité de recourir à la mécanique quantique. Dans ce contexte, la description non relativiste d'un système moléculaire ou cristallin repose sur l'équation de Schrödinger [2].

En mécanique quantique, la solution de l'équation de Schrödinger est une fonction d'onde qui contient toutes les informations essentielles sur le système, telles que sa position, son énergie, son moment angulaire, etc. Les différentes propriétés observables d'un système sont obtenues en calculant les valeurs moyennes des différents opérateurs à l'aide de cette fonction d'onde. L'équation de Schrödinger pour un système à un corps s'exprime comme suit :

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

H : L'opérateur hamiltonien, E l'énergie quantique du système,  $\psi$  la fonction d'onde qui est fonction de la position de la particule L'hamiltonien total du système se compose de l'énergie cinétique de toutes les particules et de l'énergie d'interaction entre elles, ainsi que, le cas échéant, de l'énergie d'interaction avec l'environnement externe. En l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien total du système s'écrit comme suit :

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- i et j représentent l'électron et les noyaux.
- L'opérateur d'énergie cinétique de électrons :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar_i^2}{2M_i} \nabla_i^2 \quad (\text{II.3})$$

- L'opérateur d'énergie cinétique de noyau :

$$T_N = - \sum_i \frac{\hbar_i^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (\text{II.4})$$

- Energie de répulsion électrons- électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.5})$$

- Energie d'attraction électrons- noyaux :

$$V_{e-N} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.6})$$

- Energie de répulsion noyaux - noyaux :

$$V_{N-N} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

La variable suivante présente :

- $M_i$  et  $m_i$  : masses atomiques des électrons et des noyaux respectivement.
- $R_i$  et  $R_j$  : vecteurs de position des noyaux.
- $z_i$  et  $z_j$  : Nombres atomiques des noyaux.
- $r_i$  et  $r_j$  : définir les positions des électrons.
- $\nabla$  : L'opérateur gradient de la particule.

L'équation finale se présente comme suit :

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar_i^2}{2M_i} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{\hbar_i^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 z_i z_j}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.8})$$

En essayant de résoudre l'équation de Schrödinger (II.1) avec l'hamiltonien (II.8), on peut obtenir les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants. Cependant, cela n'est possible que pour les systèmes ou les molécules d'hydrogène[3]. Par exemple, un solide contient généralement environ  $\sim 10^{25}$  électrons de valence qui interagissent et se déplacent dans le champ électromagnétique de  $\sim 10^{24}$  noyaux d'ions. Ces ions interagissent également entre eux. Par conséquent, le défi consiste à résoudre une équation de Schrödinger avec une fonction d'onde possédant plus de  $\sim 10^{23}$  variables simultanées[4]. En raison de la complexité de l'hamiltonien, la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps est particulièrement difficile, voire impossible. Il est donc essentiel de recadrer le problème à l'aide de théorèmes et d'approximations appropriés.

### II.3. Méthodes Approximatives de résolution de l'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est une équation fondamentale de la mécanique quantique qui élucide le comportement des systèmes quantiques. Cependant, trouver des solutions analytiques à cette équation pour des systèmes complexes peut s'avérer difficile. Par conséquent, plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème. Dans cette section, nous nous pencherons sur ces différentes approximations.

#### II.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation présentée historiquement est appelée approximation de Born-Oppenheimer. Elle a été proposée par Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967). Ils ont suggéré de traiter séparément les électrons et les noyaux d'un système réel en raison de leur importante différence de masse (le nucléon est 1800 fois plus grand que l'électron). Selon l'approximation de Born-Oppenheimer, la position des noyaux atomiques est considérée comme fixe par rapport aux électrons, car les noyaux se déplacent plus lentement et sont considérés comme immobiles. Leur énergie cinétique peut être négligée et le terme d'interaction entre les noyaux est considéré comme une constante. Cela signifie que les électrons d'une molécule peuvent être considérés comme se déplaçant dans le champ créé par les noyaux fixes, le nuage électronique s'ajustant instantanément au champ créé par les noyaux[5]. Cette approximation est justifiée par le rapport de masse entre les particules composant le noyau (protons et neutrons) et les électrons[6]. Grâce à cette approximation, les noyaux sont considérés comme fixes, l'énergie cinétique des noyaux disparaît et l'énergie potentielle noyau-noyau devient constante. Le nouveau hamiltonien est appelé hamiltonien électronique  $H_e$  :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + N_{N-e} \quad (\text{II.9})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer a permis de simplifier dans une certaine mesure l'équation de Schrödinger à plusieurs corps, mais elle reste très complexe en raison des interactions électron-électron. En raison de ce défi, nous devons envisager des approximations supplémentaires pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

#### II.3.2. Approximation de Hartree

Il s'agit de la première approximation nonperturbative conçue pour résoudre approximativement l'équation électronique de Schrödinger (II.1). Elle a été introduite par Hartree en 1928 [7]. Hartree a considéré les électrons comme indépendants, chacun d'entre eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. Cela change le problème de la répulsion des paires électron-électron à celui d'une particule immergée dans un champ électrostatique moyen

créé par la distribution de charge de tous les autres électrons. Par conséquent, la fonction d'onde  $\Psi_e$  à  $N$  électrons se réduit à un produit de  $n$  fonctions d'onde  $\Psi_i$  à un seul électron, et la fonction résultante est appelée fonction d'onde de Hartree  $\Psi_H$ , qui s'exprime comme suit:

$$\Psi_H(r) = \phi_1(r_1) \times \phi_2(r_2) \times \dots \times (\phi_N r_N) \quad (\text{II.10})$$

Mais dans ce cadre, le système électronique est imparfaitement décrit, car le spin de l'électron et le principe d'exclusion de Pauli sont négligés. Par conséquent, une autre approximation est nécessaire pour mieux décrire ce terme.

### II.3.3. Approximation de Hartree-Fock

La fonction d'onde totale,  $\Psi$ , définie dans l'approximation de l'électron indépendant ou l'approximation de Hartree, n'était pas antisymétrique. En d'autres termes, elle n'obéissait pas au principe d'exclusion de Pauli. Pour résoudre ce problème, Fock a exprimé la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater. Cela permet d'intégrer la nature antisymétrique de la fonction d'onde [8] :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_2(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \phi_1(r_2) & \phi_2(r_2) & \dots & \phi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \phi_2(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.11})$$

La fonction d'onde tient compte de la nature antisymétrique, ce qui signifie que lorsque les variables (telles que la position et le spin de l'électron) de deux particules sont échangées, un signe négatif est introduit. Cette nature antisymétrique affecte la fonction d'onde totale des particules en interaction et ajoute un terme supplémentaire aux calculs de l'énergie totale, connu sous le nom d'énergie d'échange.

L'équation de Hartree-Fock, bien qu'elle surmonte le premier inconvénient de l'approximation de Hartree en incluant l'énergie d'échange, fonctionne toujours sur l'hypothèse que les électrons se déplacent dans un potentiel moyen produit par d'autres électrons, en négligeant la corrélation électronique. Pour remédier à ce problème, diverses méthodes post-Hartree-Fock ont été mises au point pour intégrer les corrélations électroniques dans la fonction d'onde multicorps. L'une de ces méthodes est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui approxime les énergies d'échange et de corrélation. Cette méthode sera examinée dans les sections suivantes.

#### II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité

La densité électronique  $p(r)$ , est une fonction positive qui ne varie qu'en fonction de trois variables : les coordonnées spatiales. Cette quantité, intégrée sur tout l'espace, est équivalente au nombre total d'électrons et s'annule à l'infin.

$$\left\{ \begin{array}{l} \lim_{r \rightarrow \infty} p(r) = 0 \\ \int p(r) dr = N \end{array} \right. \quad (\text{II.12})$$

L'élément  $\rho(r)$  détermine la probabilité de présence d'un électron dans un élément de volume  $dr$  et représente donc une observable qui peut être mesurée expérimentalement par diffraction des rayons X.

#### II.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode utilisée pour calculer la structure électronique en se concentrant sur la densité électronique  $p(r)$  au lieu de la fonction d'onde à N corps  $\Psi(r_1, r_2 \dots r_N)$  utilisée dans la méthode Hartree-Fock. Elle a été développée à partir d'un modèle créé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920, puis formalisée au milieu des années 1960 par P. Hohenberg, W. Kohn[9] et L.J. Sham[10].

La DFT est en principe précise et peut être utilisée pour calculer toutes les propriétés de l'état fondamental, y compris l'énergie. Contrairement aux méthodes basées sur les fonctions d'onde multi-électroniques, la densité dans la DFT ne dépend que de trois variables, ce qui la rend plus rapide et permet l'étude de systèmes à grande échelle hors de portée des autres méthodes basées sur les fonctions d'onde.

##### II.5.1. Théorème de Hohenberg-Koh

###### Théorème 01 :

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$  est une fonction unique de la densité de particules  $p(r)$  pour un potentiel externe donné  $V_{\text{ext}}(r)$ . Ce principe implique qu'il suffit de connaître la densité d'électrons pour pouvoir établir toutes les fonctions d'onde.

Ainsi, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel externe peut être formulée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,  $p_0$ , de la manière suivante :

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = F[p] + \int V_{\text{ext}}(r)p(r)dr \quad (\text{II.13})$$

$$F[p] = \langle \Psi | V_{e-e} + T_E | \Psi \rangle \quad (\text{II.14})$$

Ou:

$F[p(r)]$  : une fonctionnelle universelle

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

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

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \int \frac{p(r)p(\dot{r})}{|r - \dot{r}|} dr d\dot{r} \quad (\text{II.15})$$

### Théorème 02 :

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules présente un minimum correspondant à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental satisfait la relation :

$$E(p_0) = \text{Min}E(p) \quad (\text{II.16})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la véritable densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie  $E[\rho]$ , et que toutes les autres caractéristiques du système sont également des fonctionnelles de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel externe est donnée par la méthode variationnelle.

### II.5.2. Équations de Kohn-Sham

Kohn et Sham[11] ont franchi une nouvelle étape en remplaçant le système interactif réel par un système non interactif fictif. Cette méthode établit une correspondance précise entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système de fermions non interactifs dans un potentiel effectif, et un système réel de plusieurs électrons interactifs assujettis à un potentiel réel. De cette manière, la densité électronique et l'énergie du système réel restent intactes dans le contexte de ce système fictif.

Pour ce système fictif, les principes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de densité  $F[\rho(r)]$  pour le système interactif peut être formulée comme suit :

$$F[p(r)] = T_0[p(r)] + E_H[p(r)] + E_{xc}[p(r)] + V_{ext}[p(r)] \quad (\text{II.17})$$

Où  $T_0[p(r)]$  est l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction,  $E_H[p(r)]$  qui représente l'interaction de Coulomb classique entre les électrons, est appelé le terme de Hartree.  $E_{xc}[p(r)]$  le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation. La fonctionnelle de densité comprend l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, ainsi que l'interaction entre les noyaux eux-mêmes. Le terme de Hartree et l'énergie cinétique sont essentiels pour décrire les états des électrons libres.

Ces notions sont cruciales pour le traitement des interactions entre électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons sans interaction, ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et l'énergie de Hartree, sont intégrées dans l'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}[p(r)]$ .

L'équation de Schrödinger à résoudre en utilisant l'approche de Kohn et Sham est de la forme suivante :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi(r)_i = \varepsilon_i \phi(r)_i \quad (\text{II.18})$$

Avec :

$V_H(r)$  qui représente le terme de HARTREE donné par :

$$V_H(r) = \int \frac{p(r_1)p(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 \cdot dr_2 \quad (\text{II.19})$$

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

$$V_{xc}(r) = \frac{E_{xc}p(r)}{\delta p(r)} \quad (\text{II.20})$$

Les équations de Kohn-Sham peuvent être écrites comme suit :

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff}(r) \right] \phi(r)_i = \varepsilon_i \phi(r)_i \quad (\text{II.21})$$

Lorsque chaque électron est soumis à l'effet du potentiel effectif créé par l'ensemble des noyaux et des autres électrons, ce potentiel est donné par :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i - r_j|} p(r_j) dr_j + V_{xc} \quad (\text{II.22})$$

Les orbitales K-S sont exprimées de la manière suivante :

$$p(r) = \sum_i^N |\phi(r)_i|^2 \quad (\text{II.23})$$

Les équations (II.21) correspondent aux équations de Kohn et Sham et peuvent être résolues de façon auto consistante i.e. c'est-à-dire qu'à partir d'une certaine densité initiale, on obtient un potentiel pour lequel l'équation (II.17) est résolue et une nouvelle densité d'électrons est alors déterminée. À partir de cette nouvelle densité, un potentiel effectif peut être calculé.

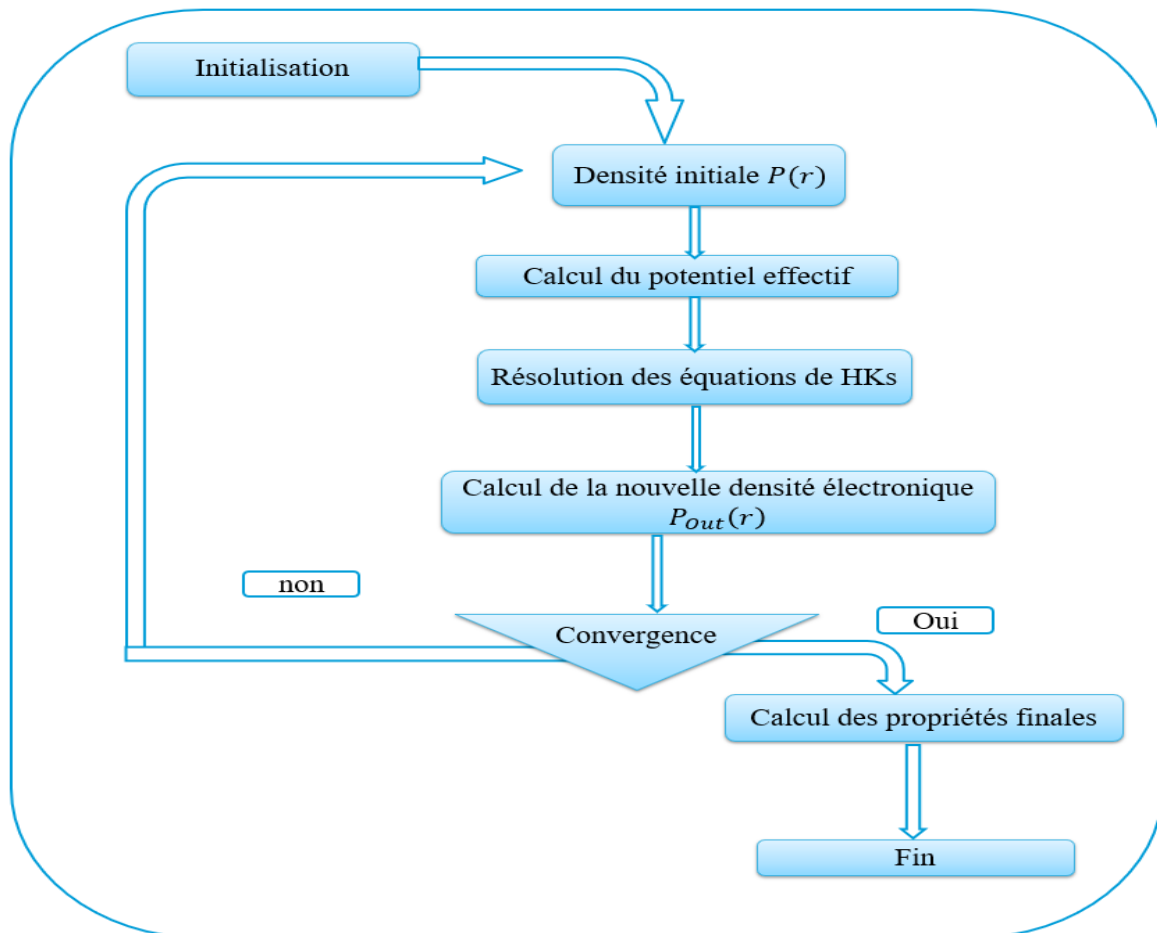
Ce procédé est répété de manière cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité d'électrons soit identique ou très proche de la précédente.

### II.5.3. Cycle auto-cohérent

- **Initialisation** : Test de densité par la superposition des densités des atomes.
- **Échantillonnage de la zone de Brillouin** : calculer la densité et le potentiel de corrélation d'échange point par point.
- **Calcul de la matrice KS** : Construction de la matrice de Kohn et de Sham
- **Résolution des équations de KS** : pour les coefficients d'expansion afin de déterminer les orbitales KS.

- **Calcul de la nouvelle densité** : Calcul de  $\rho(r)$ .
- **Vérification et Confirmation de la convergence** : Si la densité ou l'énergie a changé de manière importante, revenez à l'étape 1 (Vérification de la convergence), pour Confirmation de la convergence Si les conditions sont remplies, passez à l'étape suivante.
- **Calcul des propriétés finales** : Détermination des propriétés physiques et fin du processus de calcul.

Cet algorithme peut être représenté dans le schéma suivant :



**Figure II. 1:**Processus itératif utilisé pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

#### II.5.4. Énergie d'échange-corrélation

Pour effectuer le calcul, il est indispensable d'obtenir une approximation pour le terme d'échange et de corrélation, qui est le dernier terme dont l'expression en fonction de la densité ou des orbitales reste inconnue. La recherche d'une approximation précise pour ce terme est toujours en cours, et seules les fonctionnelles standards, déjà largement utilisées, sont discutées ici.

### II.5.4.1. Approximation de la densité locale (LDA)

Kohn et Sham ont noté dans leur article original que les solides peuvent ressembler étroitement à un gaz d'électrons homogène. Ils ont suggéré que dans ce scénario, les effets d'échange-corrélation sont locaux. Les auteurs ont recommandé d'utiliser l'approximation de la densité locale (LDA), où l'énergie d'échange-corrélation est calculée comme une intégrale sur tout l'espace, en supposant qu'il s'agit de l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité  $p(r)$ .

$$E_{xc}^{LDA}[p(r)] = E_{xc}^{LDA}[p(r)] = \int p(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[p(r)] d^3r \quad (\text{II.24})$$

$$= \int p(r) \{ \varepsilon_{xc}^{hom}[p(r)] + \varepsilon_{xc}^{hom}[p(r)] \} d^3r \quad (\text{II.25})$$

a été calculée avec précision à partir de la technique de Monte Carlo par Ceperley et Alder (CA)[10], puis paramétrée sous différentes formes[12].

L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité ne change pas rapidement, outre la nature locale du terme d'échange-corrélation. Malgré sa simplicité, cette approximation s'est avérée efficace, en particulier pour les systèmes inhomogènes. Son succès dans le traitement de divers systèmes lui a valu une bonne réputation et a conduit à de nouvelles idées d'amélioration.

### II.5.4.2. Approximation de gradient généralisée (GGA)

La façon la plus naturelle d'améliorer la LDA est de prendre en compte l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant des termes dépendant du gradient de densité dans l'énergie d'échange et de corrélation.

L'approximation du gradient généralisé (GGA)[13] introduit une combinaison de termes locaux et de termes dépendant du gradient. Elle fournit de bons résultats, améliorant les énergies de cohésion et les paramètres de maillage. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours cohérente, car la GGA peut parfois corriger excessivement la LDA [14][15].

### II.5.4.3. Potentiel modifié de Becke et Johnson (TB-mBj)

Les approximations les plus utilisées (LDA, LSDA, GGA et DFT+U) ne permettent pas de prédire avec exactitude l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, ou elles sous-estiment la valeur de cette énergie. En 2006, Becke et Johnson[16] ont proposé un potentiel d'échange appelé BJ. Celui-ci a ensuite été modifié et publié par Tran et Blaha en 2009[17]. La version modifiée, connue sous le nom de potentiel Becke-Johnson modifié (mBJ), permet de calculer avec plus de précision les énergies d'espacement des solides, Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha est de la manière qui suit :

$$V_{x,\sigma}^{TB}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) - (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{p_\sigma(r)}} \quad (\text{II.26})$$

Avec :

$p_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2$  : Représente la densité des électrons.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Phi_{i,\sigma}^* \nabla \Phi_{i,\sigma}(r)$  : Densité d'énergie cinétique.

Le critère c est donné par la formule suivante :

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla p(r')|}{p(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.27})$$

Où : est le volume de la maille élémentaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres indépendants dont les valeurs sont :  $\alpha = -0,012$  et  $\beta = 1,023 \text{ Bohr}^{1/2}$ . Ces deux paramètres sont obtenus en les ajustant aux résultats expérimentaux.

Et dans l'équation (II.26), correspond au potentiel de Becke-Roussel (BR)[18] qui a été proposé pour modéliser le potentiel de coulomb créé par le trou d'échange, ce dernier étant donné par la formule ci-dessous :

$$V_{x,\sigma}^{RB} = -\frac{1}{b_\sigma(r)} (1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)}) \quad (\text{II.28})$$

Avec :

$x_\sigma$  : est déterminé d'après une équation non linéaire contient  $p_\sigma(r)$ ,  $\nabla p_\sigma(r)$ ,  $\nabla p_\sigma^2(r)$  et  $t_\sigma$  le terme  $b_\sigma(r)$  est calculé par la relation suivante :

$$p_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi p_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.29})$$

#### II.5.4.4. L'approximation DFT + U

Les systèmes fortement corrélés composés de métaux de transition ou d'éléments de terres rares avec des orbitales d ou f partiellement remplies sont difficiles à modéliser et à prédire correctement avec les approches L(S)DA et GGA pour leurs états excités[19]. Afin d'améliorer les résultats, Dudarev et al [20] ont proposé une tentative dans le cadre de la correction DFT connue sous le nom de DFT+U (LDA+U, GGA+U), où U représente la répulsion coulombienne intrasite effective entre les électrons localisés (également appelée le terme de Hubbard). Cette approximation est basée sur l'ajout d'un terme U supplémentaire au potentiel LDA ou GGA pour chaque orbitale d et f. Cet ajustement a pour but d'obtenir des propriétés de gap et de magnétisme correctes pour les matériaux magnétiques. L'approche DFT+U est basée sur un hamiltonien connu sous le nom d'hamiltonien de Hubbard (H) et s'écrit comme suit :

$$H_{hub} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',-\sigma} + \frac{U-j}{2} \sum_{m \neq m'-\sigma} n_{m,\sigma} n_{m',\sigma} \quad (\text{II.30})$$

$n_{m,\sigma}$  Cet opérateur indique le nombre d'électrons dans une orbitale avec un nombre quantique magnétique spécifique,  $m$  et de spin  $\sigma$  à un site particulier.  $j$  correspond à une énergie d'échange  $U$  est représenté le paramètre de Hubbard à moyenne sphérique où  $U = E(d^{n+1}) - 2E(d^n)$ , Ce paramètre quantifie le coût énergétique de l'ajout d'un électron à un site spécifique, en fonction de l'extension spatiale des fonctions d'onde et du criblage.

Ainsi, DFT+U comprend les contributions énergétiques déjà prises en compte par la fonctionnelle DFT. D'après le :

$$E^{DFT+U} = E^{DFT} + E_{hub} - E_{dc} \quad (\text{II.31})$$

Avec :

$E^{DFT}$  Représente la contribution énergétique de la DFT standard (LSDA ou GGA),  $E_{hub}$  est la correction pour l'interaction électron-électron, et  $E_{dc}$  est le terme de double comptage qui adapte les contributions à l'énergie totale déjà incluses dans la  $E^{DFT}$  et  $E_{hub}$ .

L'expression proposée par Dudarev et al [21] pour déterminer l'évaluation de l'énergie est la suivante :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{U-j}{2} \sum_{m,\sigma} n_{m,\sigma} n_{\sigma,m}^2 \quad (\text{II.32})$$

$n_{\sigma,m}$  Le nombre d'occupation des orbitales de Kohn-Sham, qui correspond au nombre total d'électrons pour un moment angulaire et un spin déterminé.

## II.6. Méthode des Ondes Planes Augmentées et Linéarisation (FP-LAPW)

Diverses approches informatiques basées sur le formalisme DFT ont été développées pour simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham. Ces méthodes sont principalement basées sur deux critères :

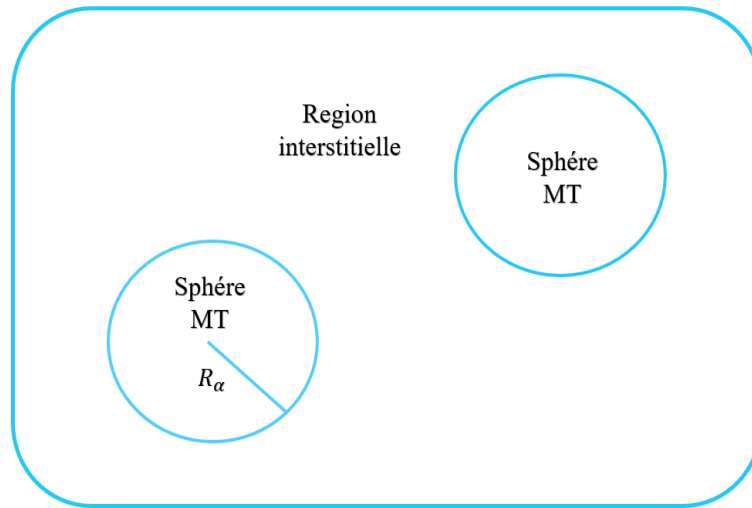
- Sélection de la base de la fonction d'onde pour la projection des états monoélectroniques de Kohn-Sham.
- Sélection de la forme du potentiel effectif créé par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c'est-à-dire le potentiel exter.

Nous présentons la méthode FP-LAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves), qui est une technique utilisée dans les calculs ab initio et intégrée dans le code de calcul wien2k[22].

### II.6.1. Méthode des Ondes Planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater a utilisé des ondes planes augmentées (APW) comme fonctions de base pour résoudre les équations à un seul électron, qui correspondent aujourd'hui aux équations de Kohn-Sham dans la théorie DFT.

La première idée à la base du développement de la méthode APW par Slater était d'explorer le comportement des électrons dans l'espace. Quand les électrons sont éloignés des noyaux, ils se conduisent comme des électrons libres et peuvent être décrits efficacement par des ondes planes. Lorsqu'ils sont attachés aux noyaux, ils se comportent comme dans un atome libre et peuvent être efficacement décrits par des fonctions sphériques, qui sont des produits de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques. Par suite, l'espace peut être techniquement séparé en deux régions : les sphères, appelées sphères muffin-tin (MT), et une région interstitielle. Le potentiel et les fonctions d'onde sont analysés dans l'approximation MT, où ils présentent une symétrie sphérique à l'intérieur des sphères de rayon  $R_\alpha$  et une variation lisse à l'extérieur des sphères. Par conséquent, les fonctions d'onde dans le cristal sont exprimées en utilisant différentes bases, selon la région : les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées à l'intérieur des sphères MT, tandis que les ondes planes sont utilisées dans la région interstitielle.



**Figure II. 2:** La distribution de la maille élémentaire dans la sphère.

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & R_\alpha > r \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(K+K_X)r} & R_\alpha < r \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Avec :

$\varphi(r)$  : Fonction d'onde dans la zone interstitielle.

$R_\alpha$  : Représente le rayon de la sphère de la MT.

$A_{lm}$  : Coefficients de l'onde plane et de l'expansion harmonique sphérique.

$Y_{lm}$  : La place en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

$K$  : représente le vecteur d'onde dans la première zone de Brillouin irréductible (ZIB).

$K_X$ : sont les vecteurs de l'espace .

$r$  : La position à l'intérieure de la sphère.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire.

$u_l$  : Les solutions régulières de la fonction de Schrödinger pour la partie radiale avec l'énergie  $E_l$  sont exprimées comme suit :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.34})$$

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

Même si les fonctions radiales déterminées par (II.31) sont orthogonales à tous les états propres du noyau, cette orthogonalité disparaît à la frontière de la sphère. Ceci est illustré par l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r \cdot u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r \cdot u_2}{dr^2} \quad (\text{II.35})$$

$u_1, u_2$  Sont des solutions radiales liées aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Pour établir le chevauchement, nous utilisons l'équation (II.35) et intégrons par parties. Slater explique que le choix particulier de ces fonctions est justifié puisque les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est uniforme. Lorsqu'on traite des fonctions radiales, elles agissent comme des solutions pour un potentiel sphérique lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation fonctionne bien pour les matériaux ayant une structure cubique à faces centrées, mais devient moins précise à mesure que la symétrie du matériau diminue.

Pour que la fonction  $\Psi(r)$  reste continue à la surface de la sphère muffin-tin, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être exprimés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes présentes dans les régions interstitielles. Ces coefficients peuvent être donnés par l'expression suivante :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & R_\alpha > r \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_m(r) & R_\alpha < r \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

Le centre de la sphère est considéré comme l'origine, et les coefficients d'  $A_{lm}$  sont dérivés des coefficients de plane waves en utilisant les coefficients de Clebsch-Gordan  $C_G$ . Les paramètres d'énergie  $E_l$  sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode APW. Les fonctions individuelles, notées  $G$ , sont conçues pour correspondre aux fonctions radiales à l'intérieur des sphères, ce qui entraîne la création de vagues planes augmentées (APW).

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

La construction de la méthode APW implique certains défis liés à la fonction  $u_l(R_\alpha)$ , qui se trouve au dénominateur de l'équation (II.34). Selon la valeur du paramètre  $E_l$ , la valeur de  $u_\alpha(R_\alpha)$  peut atteindre zéro à la surface de la sphère muffin-tin. Cela peut entraîner une séparation des fonctions radiales des fonctions d'onde planes.

Plusieurs modifications ont été apportées à la méthode APW pour résoudre ce problème, notamment celles proposées par Koelling et Andersen [23], qui ont abouti à la méthode LAPW.

### II.6.2. Méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave)

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) aborde les problèmes de la méthode APW, en particulier le positionnement des fonctions de base et de leurs dérivées premières à la limite Muffin-Tin entre le noyau et la région interstitielle. Pour surmonter ce problème, Anderson, Keolling et al. ont développé la méthode LAPW. Selon la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin sont constituées des fonctions radiales  $u_l(r)$ , des fonctions sphériques  $Y_{lm}(r)$  et de leurs dérivées énergétiques  $u_l$  et  $Y_{lm}$ , qui sont combinées linéairement. Les fonctions  $u_l$  sont déterminées par l'équation (II.35) dans la méthode APW, tandis que la fonction  $\dot{u}Y_{lm}(r)$  doit satisfaire à certaines conditions :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{L(L+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] \dot{r}u_l(r) = ru_l(r) \quad (\text{II.37})$$

Pour les cas non relativistes, les fonctions radiales  $u_l(r)$  et  $\dot{u}_l(r)$  garantissent la continuité avec les ondes planes externes à la surface de la sphère muffin-tin. Lorsqu'elles sont augmentées de ces fonctions d'onde, elles deviennent les fonctions de base de la méthode FP-LAPW.

$$\psi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}u_l(r) + B_{lm}\dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

Les valeurs  $B_{lm}$  expriment la fonction  $\dot{u}_l(r)$  et présentent une similarité de nature avec les coefficients  $A_{lm}$ . Les fonctions LAPW sont constituées d'ondes planes uniquement dans les régions interstitielles, à l'instar de la méthode APW.

Les fonctions LAPW sont plus adaptées que les fonctions APW à l'intérieur des sphères. Par exemple, si  $E_l$  est légèrement différent de l'énergie de la bande  $E$ , une combinaison linéaire reproduira plus précisément la fonction radiale que les fonctions APW, qui ne consistent qu'en une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction  $u_l$  peut être exprimée comme une fonction de sa dérivée  $u_l$  et de l'énergie  $E_l$  :

$$u_l(E, r) = u_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{u}_l(E, r) + O[(E - E_l)^2] \quad (\text{II.39})$$

Où :

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

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Cependant, les calculs effectués à l'aide de cette méthode sont moins précis que ceux effectués à l'aide de la méthode APW. Cette méthode repose sur reproduit plus fidèlement les fonctions d'onde, alors que la méthode LAPW introduit des erreurs sur les fonctions d'onde de l'ordre de  $(E - E_l)^2$  et sur les énergies de bande de l'ordre de  $(E - E_l)^4$ . Bien que cet ordre d'erreur existe, les fonctions LAPW constituent une bonne base pour obtenir toutes les bandes de valence dans une large zone d'énergie à l'aide d'un seul  $E_l$ . Lorsque cela n'est pas possible, la fenêtre d'énergie peut généralement être divisée en deux parties. Il s'agit d'une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, lorsque  $u_l$  est nul à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{u}_l$  est non nulle. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

La méthode LAPW a été développée par Takeda et Kubler. Ils ont proposé une méthode qui utilise  $N$  fonctions radiales et leurs  $(N - 1)$  dérivées. Chaque fonction radiale a son propre

paramètre Eli, ce qui permet d'éviter les erreurs associées à la linéarisation. Lorsque  $N = 2$  et que  $E_{l1}$  est proche de  $E_{l2}$ , la méthode LAPW standard est retrouvée. Cependant, pour  $N > 2$ , les erreurs peuvent être réduites. L'inconvénient est que l'utilisation des dérivées d'ordre élevé pour la convergence nécessite beaucoup plus de temps de calcul que la méthode LAPW standard. Singh a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de coupure de l'onde plane.

### II.6.3. Le développement en Orbitales Locales

Dans le développement de la méthode LAPW, les orbitales locales de sa base sont modifiées pour éliminer le besoin de fenêtres d'énergie multiples. L'objectif est de traiter toutes les bandes dans une seule fenêtre d'énergie en personnalisant l'état du semi-cœur.

Plusieurs propositions ont été avancées par Takeda [24], Smrčka [25], Petru [26] et Schanghnessy [27]. Récemment, Singh [28] a suggéré une combinaison linéaire de deux fonctions radiales qui correspondent à deux énergies différentes, ainsi que la dérivée par rapport à l'énergie d'une de ces fonctions.

$$\varphi = [A_{lm}u_L(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}u_l(r, E_{2,l})]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.40})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment. De plus, cette modification permet de réduire l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

#### II.6.3.1. Méthode LAPW+LO

En 1991, Singh [29] a introduit le concept d'orbitales locales (OL), qui a conduit au développement de la méthode LAPW+LO. Les orbitales locales améliorent la flexibilité variationnelle et permettent un traitement efficace des états similaires des semi-cœurs. Ces états sont locaux dans le sens où ils sont entièrement confinés dans les sphères MT.

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Les orbitales locales sont construits par les fonctions radiales de LAPW  $u_l$  et  $\dot{u}_l$

$$\varphi_{lm}^{\alpha,LO}(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}^{\alpha,LO}u_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha,LO}\dot{u}_l^\alpha + C_{lm}^{\alpha,LO}u_l^\alpha(r, E_L)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

Une orbitale locale est déterminée pour un atome spécifique  $\alpha$ , sur la base d'un ensemble donné de  $l$  et  $m$ . Elle est nulle à la fois dans la région interstitielle et dans les sphères Muffin-tin des autres atomes, d'où son nom.

Les coefficients  $A_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $B_{lm}^{\alpha,LO}$ ,  $C_{lm}^{\alpha,LO}$  sont déterminées de telle sorte que l'orbitale locale soit normalisée et que ses valeurs et dérivées soient nulles aux limites de la sphère de Muffin-Tin de l'atome  $\alpha$ . Elles ne sont pas connectées aux ondes planes dans la région interstitielle. Si des

orbitales locales d'état p et d sont ajoutées pour chaque atome, la base augmente de  $3+5=8$  fonctions par atome dans la cellule unitaire.

Avec ce système, qui augmente légèrement la taille de la série de base, tous les électrons (y compris les états semi-core) peuvent être traités avec précision. Par conséquent, l'ajout d'orbitales locales augmente la taille de la série de base LAPW.

### II.6.3.2. Méthode APW+lo

L'un des principaux problèmes de la méthode APW est la dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base. La méthode LAPW+LO élimine cette dépendance, mais elle nécessite une taille de base plus importante, ce qui limite considérablement les méthodes APW et LAPW+LO.

Sjösted, Nordström et Singh [30] ont développé une base appelée « APW+lo » qui combine les avantages de la méthode APW avec ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode utilise une base indépendante de l'énergie comme LAPW+LO et ne nécessite qu'une seule énergie de coupure des ondes planes, qui est légèrement supérieure à celle de la méthode APW.

Elle utilise une base APW standard mais prend en compte  $u_l(r)$  pour une énergie  $E_l$  spécifique afin de conserver les avantages de la linéarisation du problème des valeurs propres. Étant donné qu'une base à énergie fixe est utilisée, cette approche n'offre pas une représentation complète des fonctions propres. Pour améliorer la flexibilité variationnelle dans les fonctions de base radiales, les orbitales locales sont également intégrées.

Une base « APW+lo » est caractérisée par la combinaison des deux types de fonctions d'onde suivants :

- Des Ondes planes APW avec un ensemble fixe de niveaux d'énergie.

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(k+G)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

- Les orbitales locales définies dans cette méthode sont différentes de celles de la méthode LAPW+LO, sont définies par:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

Une base mixte LAPW et APW+lo peut être utilisée dans un calcul pour différents atomes et même pour différentes valeurs du nombre l. Les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre d'ondes planes (comme les états 3d des éléments de transition), ou les atomes avec

une petite taille de sphère, sont généralement représentées par la base APW+lo, tandis que les autres sont représentées par la base LAPW [30].

#### II.6.4. Méthode FP-LAPW

Dans cette méthode, aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ou de la densité de charge. Au lieu de cela, ils sont développés comme des harmoniques de réseau dans chaque sphère atomique et comme des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Lorsqu'il s'agit de propriétés qui impliquent des électrons de cœur et nécessitent une précision énergétique extrême, FP-LAPW est la méthode préférée. Toutefois, il convient de noter que cette approche peut entraîner une diminution de la précision par rapport à la méthode APW pour les fonctions d'onde.

L'un des défis de FP-LAPW est le traitement des états semi-cœur, tels que les matériaux avec des orbitales 4f ou les métaux de transition, qui sont intermédiaires entre les états de valence et les états cœur. Il existe deux solutions efficaces pour résoudre ce problème.

- ✓ Le développement en orbitales locales (Lo).
- ✓ L'utilisation des fenêtres énergétique multiple.

#### II.7. Fonctionnement et Applications du Programme WIEN2k

Le code WIEN2k est un programme de calcul scientifique développé par P. Blaha, K. Schwarz, et J. Luitz, chercheurs à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche) [31]. Distribué pour la première fois en 1990, ce code n'a cessé d'évoluer au fil des années, bénéficiant de mises à jour régulières visant à améliorer sa précision, corriger des erreurs et intégrer de nouvelles fonctionnalités. Les différentes versions publiées portent généralement le nom de leur année de sortie (par exemple : WIEN93, WIEN95, WIEN97, WIEN2016, etc.).

WIEN2k est un code de simulation numérique écrit en Fortran, conçu pour fonctionner sous le système d'exploitation UNIX. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW), l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides.

Ce programme est structuré en plusieurs modules indépendants, reliés entre eux par un script C-shell, qui permet d'effectuer des calculs auto-cohérents. Le processus de simulation s'articule généralement en trois grandes étapes, détaillées selon les types de calculs à réaliser. L'organigramme de la figure 3 illustre la structure et le déroulement global des opérations dans le code.

### II.7.1. Préparation du Fichier D'entrée et Initialisation du Calcul

La première étape du processus consiste à saisir les paramètres atomiques essentiels dans un fichier d'entrée appelé `case.struct` (où `case` correspond au nom du matériau étudié, et `struct` à sa structure cristalline). Ce fichier contient les informations structurales nécessaires à la définition du système, à savoir :

- Le type de réseau cristallin (cubique, hexagonal, etc.).
- Le groupe d'espace associé à la symétrie du cristal.
- Les paramètres de maille :  $a, b, c$  (exprimés en unités de Bohr ou en angströms).
- Les angles inter-réticulaires :  $\alpha, \beta, \gamma$ .
- Les positions atomiques dans la maille élémentaire :  $x, y, z$ .
- Les rayons muffin-tin ( $R_{MT}$ ) exprimés en unités atomiques (rayon de Bohr).

Une fois le fichier `case.struct` correctement renseigné, on procède à l'initialisation du calcul à l'aide de la commande `init_lapw`. Cette commande déclenche automatiquement une série de programmes s'exécutant de manière séquentielle, chacun jouant un rôle précis dans la préparation du calcul auto-cohérent. Ces programmes incluent notamment [22] :

- **NN** : Ce programme génère pour chaque atome une liste de ses voisins les plus proches, ainsi que les distances qui les séparent. Il permet également de déterminer le rayon atomique de la sphère de Muffin-tin et de vérifier si les sphères de Muffin-tin des différents atomes se chevauchent. Le fichier de sortie produit par ce programme est intitulé `case.output_nn`, et contient toutes les informations nécessaires à l'analyse du réseau de voisins.
- **SGROUP** : Le programme `SGROUP` permet d'analyser la structure cristalline décrite dans le fichier `case.struct` afin de déterminer avec précision le groupe d'espace auquel elle appartient. Il identifie également les groupes ponctuels associés aux sites atomiques non équivalents. À l'issue de cette étape, un nouveau fichier structural, nommé `case.struct_sgroup`, est généré. Celui-ci contient une description mise à jour de la structure, avec le type de réseau cristallin correctement assigné en fonction de la symétrie détectée.
- **LSTART** : Le programme `LSTART` réalise le calcul relativiste des orbitales atomiques pour chaque élément présent dans la structure. Il génère les densités atomiques initiales, qui seront ensuite utilisées par le programme `DSTART`. `LSTART` joue également un rôle crucial dans la définition du traitement des orbitales atomiques dans les calculs de structure de bande. Au cours de cette étape, l'utilisateur est invité à sélectionner le potentiel d'échange-corrélation approprié (par exemple `LSDA` ou `GGA`) et à spécifier

la valeur de l'énergie de coupure (cut-off), qui permet de distinguer les états de cœur des états de valence. Cette énergie est généralement exprimée en Rydberg (Ry).

- **DSTART** : Le programme DSTART a pour fonction de créer la densité de charge initiale nécessaire au démarrage du cycle auto-cohérent (SCF). Cette densité est obtenue par superposition des densités atomiques calculées préalablement par LSTART. Le résultat de cette opération est enregistré dans le fichier case.clmsum.

Dans le cas des systèmes à spin polarisé, il est nécessaire d'exécuter DSTART avec l'option -up (ou -dn) afin de générer les fichiers spécifiques case.clm up et case.clm dn, correspondant respectivement aux densités de spin  $\uparrow$  (up) et  $\downarrow$  (down).

- **KGEN** : Le programme KGEN est utilisé pour générer un maillage de points k (k-mesh) dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin. L'utilisateur définit le nombre total de points k à considérer dans la zone de Brillouin, ce qui influence directement la précision des intégrations dans l'espace réciproque. Le maillage ainsi créé est ensuite enregistré dans le fichier case.klist.
- **SYMMETRY** : Le programme SYMMETRY identifie et énumère les opérations de symétrie correspondant au groupe spatial de la structure cristalline. Ces informations sont ensuite enregistrées dans le fichier case.struct st. Ce programme détermine également le groupe ponctuel pour chaque position atomique dans la structure et calcule les nombres quantiques associés aux harmoniques sphériques ( $l, m$ ), qui sont ensuite stockés dans le fichier case.in2 st.

L'étape d'initialisation est fondamentale, car la qualité des résultats d'un calcul dépend en grande partie du choix précis des paramètres de calcul, y compris du nombre de points k. Ces paramètres ont un impact majeur sur la précision des résultats obtenus et sur le temps de calcul nécessaire, d'où l'importance d'une sélection appropriée.

- **K\_POINT** : Le nombre de points K correspond aux points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin, utilisés pour l'intégration par la méthode des tétraèdres.

### II.7.2. Calcul Auto-Coherent " SCF" (Self-Consistent Field)

Une fois les étapes d'initialisation terminées, le cycle auto-cohérent (SCF) est lancé. Ce processus est itératif et se poursuit jusqu'à l'atteinte de la convergence de la solution. Il peut être démarré à l'aide de la commande run\_lapw, tandis que pour les systèmes à spin polarisé, on utilise la commande runsp\_lapw. Ce cycle repose sur l'exécution successive de plusieurs sous-programmes, organisés selon les étapes suivantes :

- **LAPW0** : Le programme LAPW0 est chargé de calculer le potentiel total utilisé dans le cycle SCF. Ce potentiel résulte de la somme du potentiel de Coulomb ( $V_C$ ) et du potentiel d'échange-corrélation ( $V_{xc}$ ). Pour ce calcul, le programme utilise en entrée la densité électronique totale fournie par les étapes précédentes.
- **LAPW1** : Effectue le calcul des éléments de matrice de l'Hamiltonien dans la base des fonctions d'ondes LAPW, puis procède à leur diagonalisation afin d'obtenir les énergies propres (valeurs propres) ainsi que les états quantiques associés (vecteurs propres), notamment ceux correspondant aux bandes de valence.
- **LAPW2** : Cette étape permet de déterminer le niveau de Fermi et d'effectuer les expansions des densités électroniques de valence. Celles-ci sont réparties en deux contributions : d'une part, les densités à l'intérieur de chaque sphère Muffin-Tin (MT), exprimées en harmoniques sphériques, et d'autre part, celles dans la région interstitielle, représentées par une série de Fourier.
- **LCORE** : effectue le calcul des états de cœur à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT), en considérant uniquement la partie sphérique du potentiel, ce qui permet d'obtenir les solutions pour la région centrale de la structure.
- **MIXER** : calcule la nouvelle densité électronique en combinant les densités des électrons provenant des états de cœur, des états semi-cœurs et des états de valence. Cette densité mise à jour est ensuite utilisée comme entrée pour l'itération suivante du processus.
- **ORB** : Cette procédure doit être exécutée uniquement dans le cadre de la méthode DFT+U (GGA+U ou LSDA+U). Elle calcule le potentiel dépendant des orbitales.

### II.7.3. Calcul des Propriétés

Une fois le calcul d'auto-cohérence (Self-Consistent Field, ou SCF) terminé, il devient possible de déterminer diverses propriétés, telles que la structure de bandes, la densité d'états, la distribution de charge ainsi que les propriétés optiques.

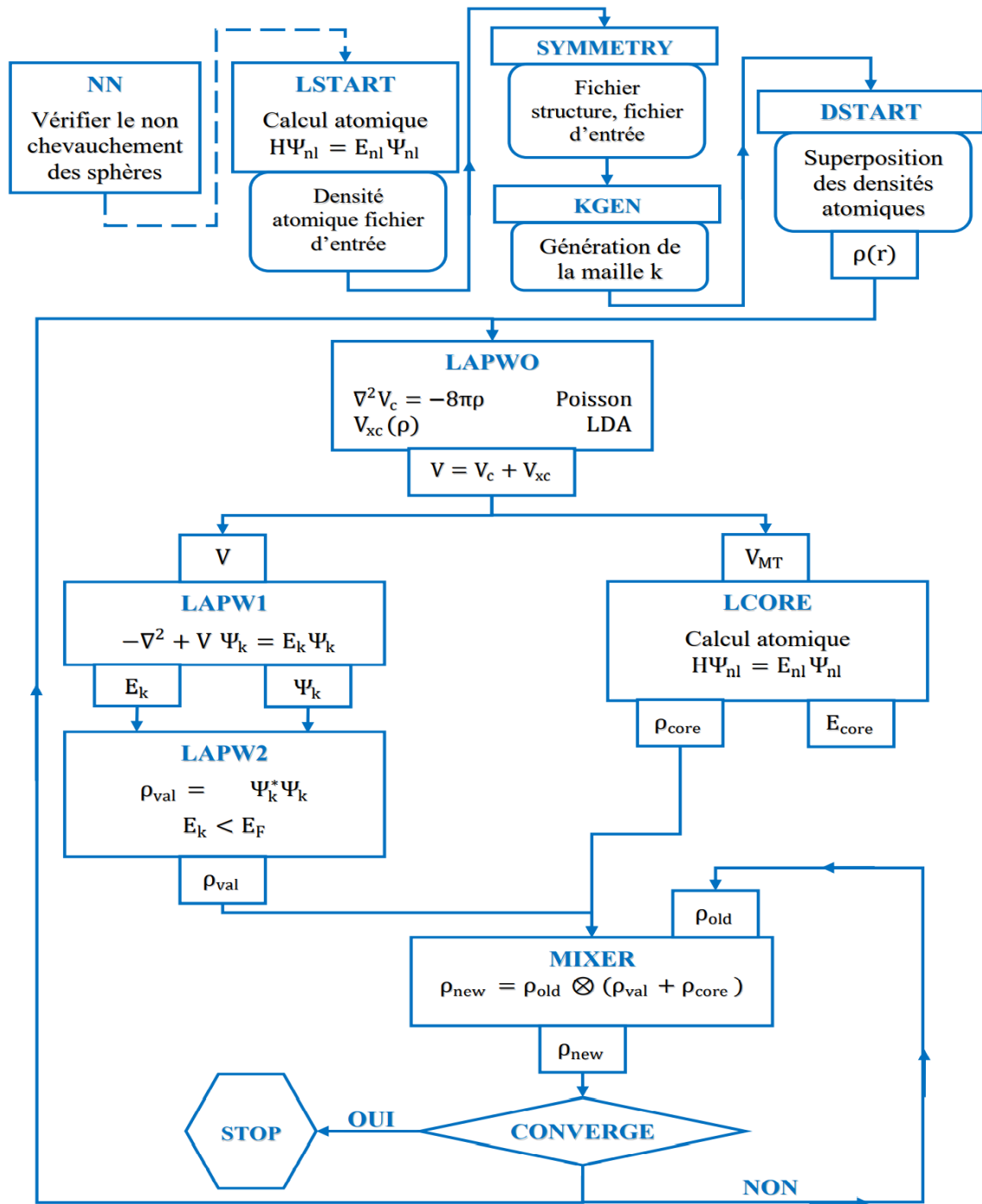


Figure II. 3:Schéma fonctionnel du code WIEN2k.

## II.8. Les Systèmes Embarqués

### II.8.1. Introduction

L'utilisation des systèmes embarqués s'est généralisée dans notre vie quotidienne, que ce soit à la maison, dans les véhicules ou sur les lieux de travail. Aujourd'hui, plus d'un milliard de ces systèmes sont utilisés, dans des secteurs aussi variés que l'aéronautique, l'électroménager, les télécommunications et surtout l'automobile. Ces systèmes améliorent la qualité des produits et

introduisent de nouvelles fonctionnalités, apportant ainsi une valeur ajoutée aux entreprises. Dans l'industrie automobile, l'intégration de systèmes embarqués est essentielle pour rester compétitif, répondre aux demandes des consommateurs et jouer un rôle central dans l'avancement des véhicules électriques, connectés et automatisés.

Les véhicules d'aujourd'hui sont bourrés d'électronique et de puissance de calcul. Ils contiennent plus de 100 capteurs, 30 à 50 ECU (Electronic Control Unit) selon le type de véhicule, et parfois près d'un million de lignes de code pour les modèles les plus récents. Cette augmentation de la technologie est due aux exigences élevées des consommateurs et à la concurrence sur le marché de l'automobile. À cela s'ajoutent des contraintes économiques et écologiques, et l'électronique embarquée s'adapte à ces nouvelles attentes. L'intégration de l'électronique et de l'informatique dans les systèmes embarqués crée de nouvelles fonctionnalités dans les véhicules modernes.

Aujourd'hui, il s'agit de la sixième économie mondiale, produisant environ 70 millions de véhicules par an et contribuant de manière significative aux recettes publiques dans le monde entier [32].

### II.8.2. Généralités des Systèmes Embarqués

Un ensemble de composants électroniques et informatiques qui fonctionnent en tandem et indépendamment les uns des autres est appelé système embarqué. Ces systèmes sont spécialement conçus pour s'adapter aux exigences des environnements dans lesquels ils fonctionnent.

L'ensemble des composants qui constituent un système embarqué est appelé « système » et, en raison de sa complexité, il est souvent constitué de sous-systèmes. Le terme « embarqué » décrit la capacité d'un système à fonctionner et à communiquer directement avec son environnement afin d'exécuter des fonctions particulières. Contrairement aux systèmes conventionnels, les systèmes embarqués sont conçus à des fins spécifiques. En fonction de l'utilisation du système, certains d'entre eux doivent répondre à des exigences de fiabilité et de sécurité en temps réel, ce qui est essentiel. Un système embarqué intègre à la fois des composants logiciels et matériels, étroitement liés pour produire les résultats souhaités.

### II.8.3. Caractéristiques principales :

- **Fonctions spécifiques** : Les systèmes embarqués sont conçus pour effectuer des tâches spécifiques, telles que le contrôle d'applications industrielles ou le fonctionnement d'appareils électroménagers [33].
- **Matériel et logiciel intégrés** : il s'agit de microprocesseurs, de microprogrammes et d'autres composants qui s'intègrent dans un système complet sur une puce [34].

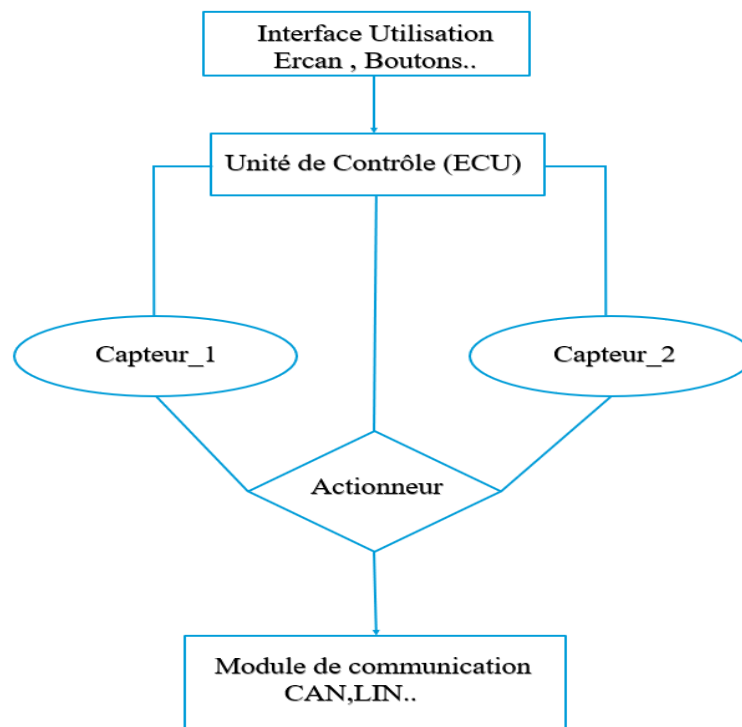
- **Performance en temps réel** : Les systèmes d'entrée typiques sont conçus pour réagir aux entrées en temps voulu, ce qui les rend adaptés aux applications critiques telles que les systèmes automobiles et médicaux [34][35].

#### II.8.4. Application de Systèmes Embarqués

Les systèmes informatiques et électriques installés dans les automobiles forment un réseau si complexe que de nouveaux outils informatiques sont nécessaires pour tester et diagnostiquer les pannes ou le télédiagnostic : barre lumineuse électronique, injection, système anti-blocage, sièges de sécurité gonflables, correcteurs de trajectoire, etc. L'introduction à grande échelle de fonctions embarquées a entraîné une véritable révolution dans l'industrie automobile au cours des dernières années.

#### II.8.5. Les systèmes Embarqués Automobile

Un système embarqué automobile désigne l'ensemble des dispositifs électroniques et informatiques intégrés dans les véhicules pour effectuer des tâches spécifiques. Ces systèmes sont conçus pour fonctionner en temps réel et assurer des fonctions critiques pour le véhicule, telles que la sécurité, le confort et l'efficacité.



**Figure II. 4:** Architecture fonctionnelle d'un système embarqué automobile.

Ce schéma illustre les principaux composants d'un système embarqué automobile et leurs interconnexions. L'unité de contrôle (ECU) est au cœur du système. Elle reçoit des informations

des capteurs, contrôle les actionneurs et communique avec d'autres modules via des protocoles tels que CAN ou Ethernet.

### II.8.6. Technologies Utilisées dans Les Systèmes Embarqués

L'industrie automobile dépend de plus en plus de systèmes embarqués avancés pour améliorer la fonctionnalité des véhicules, la sécurité et l'expérience des utilisateurs. Ces systèmes intègrent diverses technologies telles que les architectures de systèmes sur puce (SoC), les processeurs de sécurité et les réseaux de communication pour permettre des fonctions telles que les systèmes avancés d'aide à la conduite (ADAS) et la conduite autonome. Voici les principales technologies utilisées dans les systèmes embarqués pour l'automobile :

- **Processeurs d'application et systèmes sur puce (SoC) :** Les systèmes sur puce sont essentiels pour combiner plusieurs fonctions en une seule puce et garantir le respect des normes de sécurité telles que la norme ISO26262[36]. Les processeurs d'application améliorent les performances des systèmes autonomes et ADAS[37].
- **Réseaux de communication :** L'échange de données en temps réel est assuré par des technologies telles que FlexRay, Local Interconnect Network (LIN), Controller Area Network (CAN) et Local Interconnect Network (LIN), qui assurent une communication fiable entre les différents composants de la voiture [38].
- **Calcul à haute performance :** Afin de répondre aux besoins des fonctions pilotées par l'IA, des plateformes de calcul à haute performance sont nécessaires. Pour des activités telles que l'inférence en temps réel dans les applications de conduite autonome, les FPGA et les GPU sont fréquemment utilisés [38].

### II.8.7. Exemples Existants sur les systèmes Embarqués Automobile

#### II.8.7.1. Système d'aide à La conduite Avancée (ADAS)

Les ADAS incluent des avancements qui assistent le conducteur pour améliorer la sécurité et l'expérience de conduite. Ces systèmes embarqués sont souvent composés de capteurs, caméras, radars, et unités de traitement.

**Freinage d'urgence automatique (AEB) :** Le véhicule peut détecter un snag et freiner automatiquement pour éviter un crash.

**Régulateur de vitesse adaptatif :** Ajuste automatiquement la vitesse du véhicule pour maintenir une distance de sécurité avec le véhicule précédent.

**Helper au maintien dans la voie :** Assistant le conducteur à rester dans sa voie en appliquant des amendments au volant.

Exemple : Volvo XC90 est équipé de plusieurs systèmes ADAS, tels que la détection des p II. II.

### II.8.7.2. Système de Gestion du Moteur (ECU)

L'Unité de Contrôle du Moteur (ECU) est un système embarqué pivotale qui régule le fonctionnement du moteur à ignition interne. Elle Stream line les exhibitions, réduit les émissions, et améliore l'efficacité énergétique.

Contrôle de l'injection de carburant : Ajuste la quantité de carburant injectée dans les cylindres en fonction des conditions de conduite.

Gestion des émissions : Contrôle les systèmes de recyclage des gaz d'échappement pour réduire les émissions polluantes.

Reconnaissance des capteurs : L'ECU surveille jumpers capteurs du moteur pour s'assurer que tous les paramètres fonctionnent correctement.

Exemple : Passage F-150 use une ECU avancée pour gérer child moteur EcoBoost, offrant un équilibre entre puissance et efficacité énergétique.

Ces systèmes illustrent la complexité et l'importance croissante des systèmes embarqués dans l'automobile moderne. Ils sont essentiels pour la sécurité, le confort, et l'efficacité des véhicules contemporains.

## II.9. Conclusion

Nous avons entamé ce chapitre en abordant les constituants fondamentaux des solides, à savoir les ions et les électrons, ainsi que les principes essentiels de la mécanique quantique. Nous avons ensuite évoqué le problème théorique central de la physique des solides et la manière dont l'organisation microscopique de ces particules conditionne les différentes propriétés des matériaux. Cette démarche repose essentiellement sur la résolution de l'équation de Schrödinger, en recourant à diverses méthodes approchées.

Ce chapitre constitue également une introduction aux principes fondamentaux de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il offre un aperçu des différentes approches utilisées pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation, telles que la LDA, la LSDA, la GGA, la méthode DFT+U ainsi que le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ). Par ailleurs, il présente les concepts théoriques essentiels liés aux méthodes dites d'analyse topologique, notamment le développement de bases linéarisées telles que APW, LAPW et FP-LAPW. Enfin, une brève présentation du code de calcul WIEN2k est proposée, code que nous avons utilisé pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des matériaux analysés dans ce travail.

Dans la deuxième partie, nous aborderons les systèmes embarqués automobiles, leur concept et leurs caractéristiques, ainsi que les technologies utilisées, avec des exemples.

## Références

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [2] F. Tran, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," 2018. doi:<http://hdl.handle.net/20.500.12708/100909>.
- [3] R. Gáspár, "United atom model of the H<sub>2</sub><sup>+</sup> molecule-ion," *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, vol. 7, no. 1, pp. 151–159, 1957, doi: 10.1007/BF03158403.
- [4] S. Amisi "Étude ab-initio d'oxydes antiferroélectriques de structure pérovskite " (2013) <https://orbi.uliege.be/handle/2268/158512>.
- [5] J. Kohanoff, *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge university press, 2006. doi:<https://doi.org/10.1017/CBO9780511755613>
- [6] M. Born and W. Heisenberg, "Zur quantentheorie der molekeln," *Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten*, pp. 216–246, 1985. doi:[https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16).
- [7] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge university press, 1928, pp. 89–110. doi:<http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [8] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Zeitschrift für Physik*, vol. 61, pp. 126–148, 1930. doi: 10.1007/BF01340294.
- [9] K. T. McDonald, "Alternative forms of the Poynting vector," *K. McDonald's*, 2019.
- [10] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys Rev Lett*, vol. 45, no. 7, p. 566, 1980. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>
- [11] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys Rev B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, May 1981, doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>
- [13] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized Gradient Approximation Made Simple," *Phys Rev Lett*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [14] A. García, C. Elsässer, J. Zhu, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Use of gradient-corrected functionals in total-energy calculations for solids," *Phys Rev B*, vol. 46, no. 15, pp. 9829–9832, Oct. 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.9829. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.9829>
- [15] A. Zupan, P. Blaha, K. Schwarz, and J. P. Perdew, "Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO<sub>2</sub>, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals," *Phys Rev B*, vol. 58, no. 17, p. 11266, 1998. doi :<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11266>
- [16] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *J Chem Phys*, vol. 124, no. 22, p. 221101, Jun. 2006, doi: 10.1063/1.2213970.
- [17] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys Rev Lett*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>

- [18] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model," *Phys Rev A (Coll Park)*, vol. 39, no. 8, p. 3761, 1989. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.3761>
- [19] V. Anisimov and Y. Izyumov, "Introduction," in *Electronic Structure of Strongly Correlated Materials*, V. Anisimov and Y. Izyumov, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 1–8. doi: 10.1007/978-3-642-04826-5\_1.
- [20] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Phys Rev B*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [21] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, "Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study," *Phys Rev B*, vol. 57, no. 3, pp. 1505–1509, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.57.1505.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "wien2k," *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, vol. 60, no. 1, 2001.
- [23] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975. doi : 10.1088/0305-4608/5/11/016
- [24] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 9, no. 4, p. 661, 1979. doi:10.1088/0305-4608/9/4/013.
- [25] L. Smrčka, "Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 34, no. 7, pp. 694–704, 1984. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01589865>
- [26] J. Petrů and L. Smrčka, "Quadratic augmented plane wave method for self-consistent band structure calculations," *Czechoslovak Journal of Physics B*, vol. 35, no. 1, pp. 62–71, 1985. doi:<https://doi.org/10.1007/BF01590276>
- [27] D. J. Shaughnessy, G. R. Evans, and M. I. Darby, "An improved LAPW method for the calculation of self-consistent electronic band structures," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 17, no. 8, p. 1671, 1987. doi:10.1088/0305-4608/17/8/014.
- [28] K. Schwarz, P. Blaha, and S. B. Trickey, "Electronic structure of solids with WIEN2k," *Mol Phys*, vol. 108, no. 21–23, pp. 3147–3166, 2010. doi:<https://doi.org/10.1080/00268976.2010.506451>.
- [29] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Commun*, vol. 114, no. 1, pp. 15–20, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3).
- [30] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," *Technische Universität Wien, Wien*, vol. 28, Jan. 2001.
- [31] P. Blaha, T. U. Wien, and K. Schwarz, "WIEN2k: An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties," 2001. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/237132866>.
- [32] Organization Internationale des Constructeurs d'Automobiles (OICA), "OICA - The International Organization of Motor Vehicle Manufacturers." Accessed: Aug. 29, 2024. [Online]. Available: <https://www.oica.net/>
- [33] P. Marwedel, *Embedded system design: embedded systems foundations of cyber-physical systems, and the internet of things*. Springer Nature, 2021 . doi:<https://library.oapen.org/handle/20.500.12657/46817>

- [34] K. S. Mohamed and K. S. Mohamed, "Reconfigurable and Heterogeneous Computing," *Neuromorphic Computing and Beyond: Parallel, Approximation, Near Memory, and Quantum*, pp. 209–224, 2020.
- [35] R. Agrawal and A. Badhoutiya, "Learning of Embedded System for Incorporating: Organization," in *Biennial International Conference on Future Learning Aspects of Mechanical Engineering*, Springer, 2022, pp. 265–274. doi:[https://doi.org/10.1007/978-981-99-1328-2\\_24](https://doi.org/10.1007/978-981-99-1328-2_24).
- [36] T. S. Ng, *Robotic Vehicles: Systems and Technology*. Springer, 2021.
- [37] F. J. Belmonte, S. Martín, E. Sancristobal, J. A. Ruipérez-Valiente, and M. Castro, "Overview of Embedded Systems to Build Reliable and Safe ADAS and AD Systems," *IEEE Intelligent Transportation Systems Magazine*, vol. 13, no. 4, pp. 239–250, 2021, doi: 10.1109/MITS.2019.2953543.
- [38] X. Yang, C. Li, L. Yang, C. Han, T. Li, and Z. Sun, "Cames: enabling centralized automotive embedded systems with Time-Sensitive Network," in *Proceedings of the SIGCOMM'21 Poster and Demo Sessions*, 2021, pp. 85–87. doi: <https://doi.org/10.1145/3472716.3472870>

# Chapitre III.

## Résultats et Discussion

### III.1. Introduction

Les pérovskites et les matériaux Heusler se distinguent par leurs nombreuses caractéristiques fascinantes, telles que des propriétés magnétiques, thermodynamiques, thermoélectriques et optiques, les rendant essentiels pour des applications variées, allant de la spintronique aux semi-conducteurs en passant par les systèmes magnéto-électroniques.

Pour explorer ces différentes propriétés en détail, nous utilisons des simulations informatiques à l'aide de wien2k. Cette approche présente des avantages évidents, tels qu'une réduction significative des coûts et la possibilité de modéliser théoriquement le matériau cible avant toute expérience pratique, ce qui rend les simulations essentielles pour prédire les différentes propriétés du matériau.

Ce chapitre se consacre à l'étude théorique et prédictive des matériaux Heusler (Heusler complet) de type  $X_2YZ$ , notamment  $Co_2YPb$  ( $Y = V, Tc, Zr, Hf$ ), et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ) ainsi qu'aux matériaux pérovskites de type  $ABX_3$ , en particulier  $SrYO_3$  ( $Y = V, Cr, Fe$ ).

#### Partie. I. Les Pérovskites

### III.2. Méthode de Calcul

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des alliages perovskite  $SrYO_3$  (où  $Y = V, Cr$  et  $Fe$ ) caractérisés par une structure cubique à faces centrées (CFC), a été réalisée à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet et orbitales locales (FP-LAPW). Cette approche, basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), est implémentée dans le package WIEN2k. Pour les calculs structurels, le potentiel d'échange-corrélation a été obtenu à l'aide de l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

En ce qui concerne les propriétés électroniques (bandes d'énergie et densité d'états), l'approche GGA-PBE a été combinée avec l'approximation de Becke-Johnson modifiée par Tran et Blaha (TB-mBJ-GGA) et GGA+U afin d'améliorer les valeurs des gaps énergétiques. Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : (i) des sphères Muffin-Tin (MT) entourant les sites atomiques avec un rayon  $R_{MT}$ , où les fonctions de base et les densités sont développées en harmoniques sphériques jusqu'à  $l_{max}=10$ , et (ii) une région interstitielle où les fonctions sont modélisées comme des ondes planes étendues avec un paramètre de coupure  $R_{MT} \times K_{max} = 8$ . Cette approche assure un compromis optimal entre précision et temps de calcul.

L'intégration dans l'espace réciproque est effectuée avec un maillage  $14 \times 14 \times 14$ , donnant 84 points  $k$  dans la zone irréductible de Brillouin (IBZ), suffisant pour atteindre la convergence. Les rayons des sphères Muffin-Tin (MT) non superposées sont déterminés comme suit : 2,50 Bohr pour Sr, 1,9 Bohr pour Cr, 1,91 Bohr pour l'atome de V, 1,94 Bohr pour l'atome de Fe et

1,72 Bohr pour l'atome O. Les alliages étudiés cristallisent dans le groupe d'espace cubique Pm3m (#221),

Les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient de Seebeck, le facteur de mérite, la conductivité thermique et la conductivité électrique sont calculées à l'aide du code BoltzTraP [1]. Nous avons effectué un test de convergence de la conductivité électrique par rapport au potentiel chimique pour différents nombres de points k. Nous avons constaté que 100 000 points k sont appropriés pour obtenir une bonne précision dans les calculs des propriétés de transport, car après cette valeur, les courbes se superposent. Plus de détails sur les coefficients de transport et leurs équations peuvent être trouvés dans les références[2].

### III.3. Propriétés Structurales

Les oxydes de pérovskite SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe) présentent une structure cubique idéale avec un groupe d'espace Pm3m, où les positions atomiques dans la cellule élémentaire sont : Sr (0, 0, 0), Y (0.5, 0.5, 0.5), O1 (0.5, 0, 0), O2 (0, 0.5, 0) et O3 (0, 0, 0.5). Les données calculées d'énergie en fonction du volume sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan, et le paramètre de réseau à l'équilibre est obtenu après optimisation structurale.

Les figures 1 (a), (b) et (c) montrent respectivement l'énergie en fonction du volume de SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe) dans les états ferromagnétique et non magnétique en utilisant la méthode GGA. À partir de la figure 1, on observe que l'état fondamental est ferromagnétique pour les trois approximations, car l'énergie de l'état ferromagnétique est inférieure à celle de l'état non magnétique. Ces résultats sont cohérents avec les résultats théoriques rapportés dans [3].

Les paramètres structuraux calculés, y compris le module de compressibilité B, les dérivées en pression du module de compressibilité B<sub>0</sub>, et le paramètre de réseau à l'équilibre a<sub>0</sub>, utilisant GGA et GGA+U, sont listés dans le tableau 1, avec les données expérimentales disponibles pour comparaison. À partir du tableau 1, on peut facilement observer que la constante de réseau à l'équilibre calculée a<sub>0</sub> est de 3,868 Å en utilisant GGA et 3,887 Å en utilisant GGA+U pour SrVO<sub>3</sub> ; a<sub>0</sub> est de 3,847 Å en utilisant GGA et 3,877 Å en utilisant GGA+U pour SrCrO<sub>3</sub> ; et 3,847 Å en utilisant GGA et 3,900 Å en utilisant GGA+U pour SrFeO<sub>3</sub>.

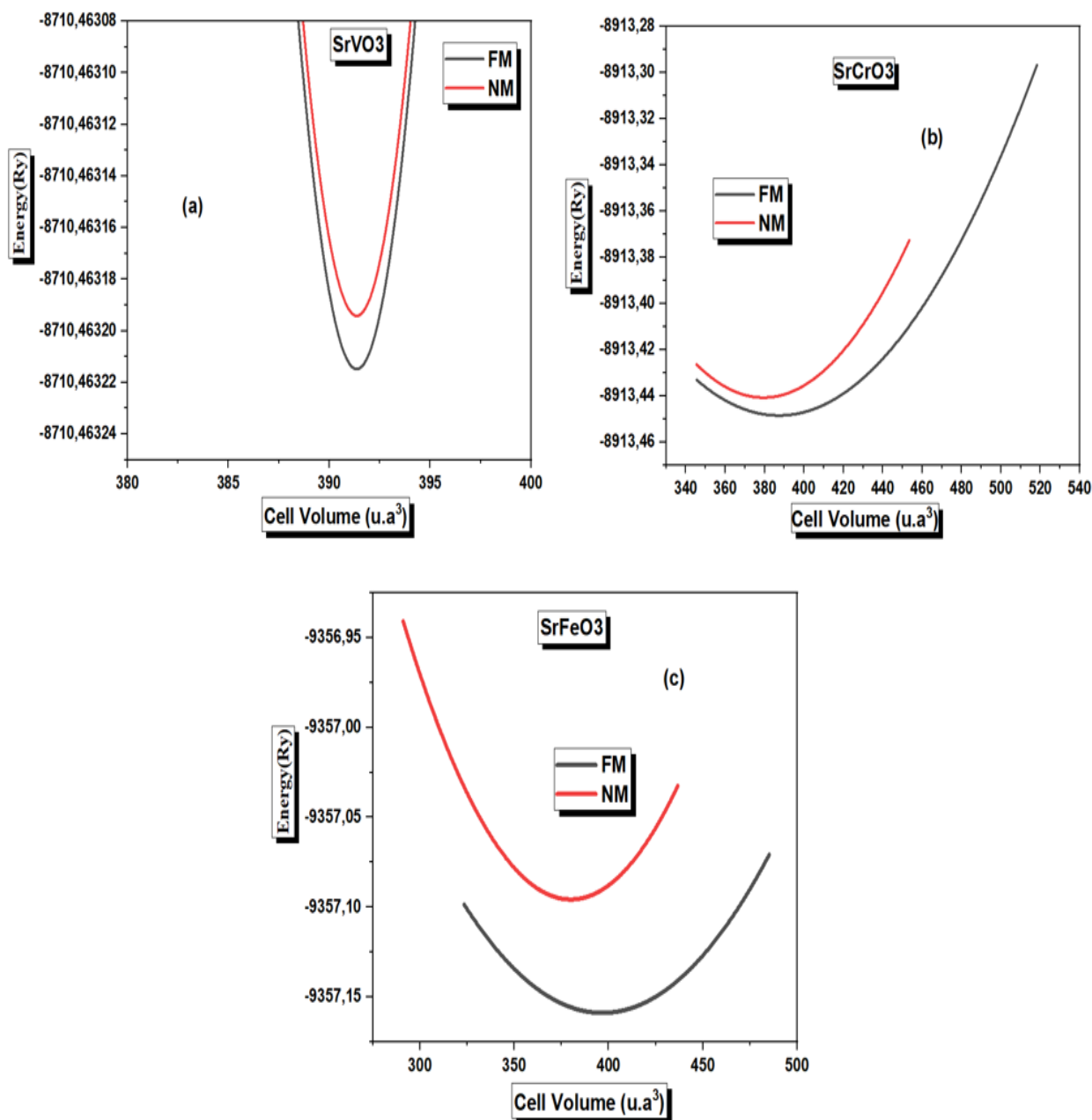
De plus, l'utilisation de GGA+U surestime légèrement la constante de réseau par rapport à l'approximation GGA. Nos résultats sont en bon accord avec les données expérimentales.

Par ailleurs, la stabilité de ces composés dans la structure cubique est contrôlée par le facteur de tolérance « Goldschmidt's tolerance factor », calculé selon l'équation (I.2).

Où les rayons ioniques utilisés sont donnés comme suit :

$$r_{Cr^{+4}} = 0.55 \text{ \AA}, r_{Fe^{+4}} = 0.585 \text{ \AA}, r_{V^{+4}} = 0.58 \text{ \AA}, r_{O^{2-}} = 1.40 \text{ \AA} \text{ et } r_{Sr^{+2}} = 1.44 \text{ \AA}$$

Lesdites valeurs ont été extraites du tableau de Shannon [11]. Après avoir effectué les calculs manuels, nous avons présenté dans le tableau III.1 les valeurs du facteur « t » correspondant à chaque composé. Les valeurs obtenues montrent que la structure cristalline de nos composés est cubique sans aucune déformation, étant donné que la valeur de  $t$  se situe dans l'intervalle approprié.  $0.99 \leq t \leq 1.06$



**Figure III. 1:** La variation de l'énergie (Ry) en fonction du volume de SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe) dans les phases ferromagnétique et non magnétique en utilisant l'approximation GGA. (a) SrVO<sub>3</sub> (b) SrCrO<sub>3</sub> (c) SrFeO<sub>3</sub>.

	GGA	GGA+U
SrCrO <sub>3</sub>		
a <sub>0</sub>	3.847	3,877
B	176.0870	152.3403
B'	4.769	5
E	-8913.45789	-8913.234860
a <sub>0</sub> (exp)	3.820	-
Facteur de tolérance de Goldschmidt		1.030
SrFeO <sub>3</sub>		
a <sub>0</sub>	3.847	3.900
B	150.0578	137.7876
B'	4.658	4.954
E	-9357.162074	-9357.9163935
a <sub>0</sub> (exp)	3.8563	-
Facteur de tolérance de Goldschmidt		1.011
SrVO <sub>3</sub>		
a <sub>0</sub>	3.866	3.887
B	192.3994	176.3468
B'	5	4.445
E	-8710.47414	-8710.32713
a <sub>0</sub> (exp)	3.843	-
Facteur de tolérance de Goldschmidt		1.014

**Tableau III. 1:** Paramètre de maille à l'équilibre calculé (a<sub>0</sub>, en Å), module de compressibilité (B, en GPa) et sa dérivée par rapport à la pression (B0), ainsi que l'énergie totale minimale (E, en Ry) dans les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour les oxydes de pérovskite cubiques SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe), obtenus avec l'approximation GGA. Les résultats expérimentaux disponibles sont cités pour comparaison.

### III.4. Les propriétés Electroniques

#### III.4.1. Structures de Bandes d'énergie

Pour explorer les propriétés électroniques des oxydes pérovskites  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}, \text{et Fe}$ ) à volume d'équilibre, des calculs spin-polarisés ont été effectués. Nous avons étudié les propriétés électroniques de ces trois matériaux en utilisant les approches GGA, GGA+U et mBJ-GGA afin de les comparer. Nous avons analysé les propriétés électroniques, y compris la structure de bande et la densité d'états. Les structures de bande spin-polarisées de  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  Obtenues à l'aide des trois approximations sont présentées dans les figures (02), (03) et (04) aux paramètres de réseau à l'équilibre.

Il apparaît que  $\text{SrVO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  sont métalliques selon la méthode GGA, car il existe une hybridation totale entre la bande de valence et la bande de conduction, ce qui entraîne l'absence de gap dans ces matériaux. En revanche,  $\text{SrCrO}_3$  montre un comportement demi-métallique (HM), avec une bande de spin majoritaire de nature métallique et une bande de spin minoritaire ayant un comportement isolant. Étant donné que la méthode GGA sous-estime généralement les gaps d'énergie, nous avons utilisé GGA+U et mBJ-GGA pour prédire les gaps avec plus de précision. La structure de bande et la densité d'états ont été calculées à l'aide de la méthode FP-LAPW avec ces deux approximations pour effectuer une comparaison.

Ces deux méthodes révèlent que les trois composés présentent un comportement demi-métallique ferromagnétique. Dans le canal de spin minoritaire, les composés possèdent un gap direct, avec le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM) situés au point  $\Gamma$  de haute symétrie dans la zone de Brillouin. La séparation énergétique dans les structures de bande spin-polarisées est évidente, en raison de la présence du cation magnétique Y dans les oxydes pérovskites étudiés.

Dans le canal de spin majoritaire, les états de valence de  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr et Fe}$ ) traversent le niveau de Fermi, indiquant la présence de porteurs libres et un caractère métallique. En revanche, le canal de spin minoritaire est semi-conducteur, le niveau de Fermi (EF) se situant dans le gap interdit. Les bords inférieurs des bandes de conduction et les sommets des bandes de valence se trouvent au point  $\Gamma$  dans la zone de Brillouin, confirmant que les trois composés ont un gap direct. Nos résultats montrent que les valeurs calculées des gaps directs sont respectivement de 3.754 eV, 3.930 eV et 2.499 eV pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  selon la méthode mBJ-GGA (voir tableau (02)).

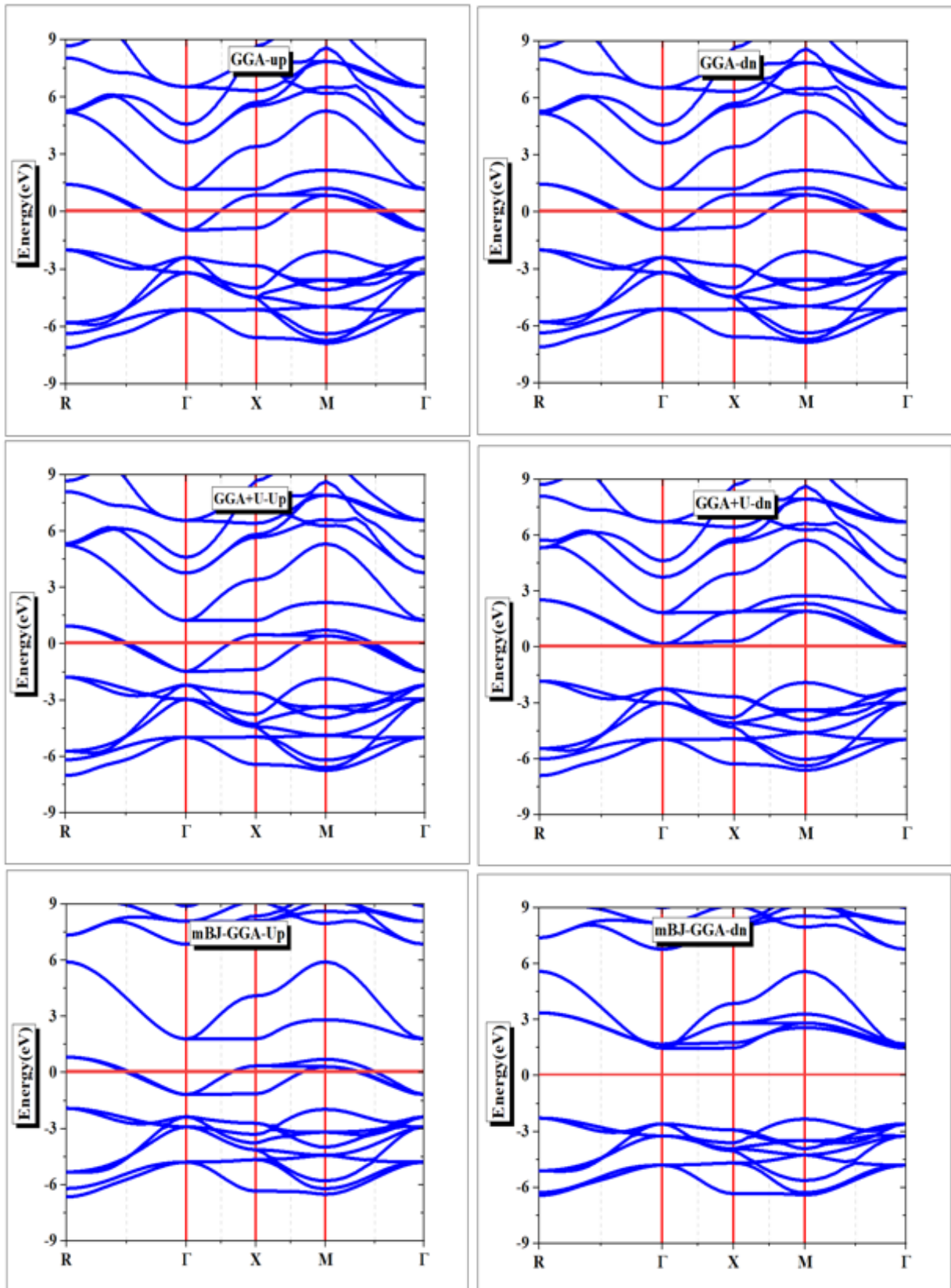
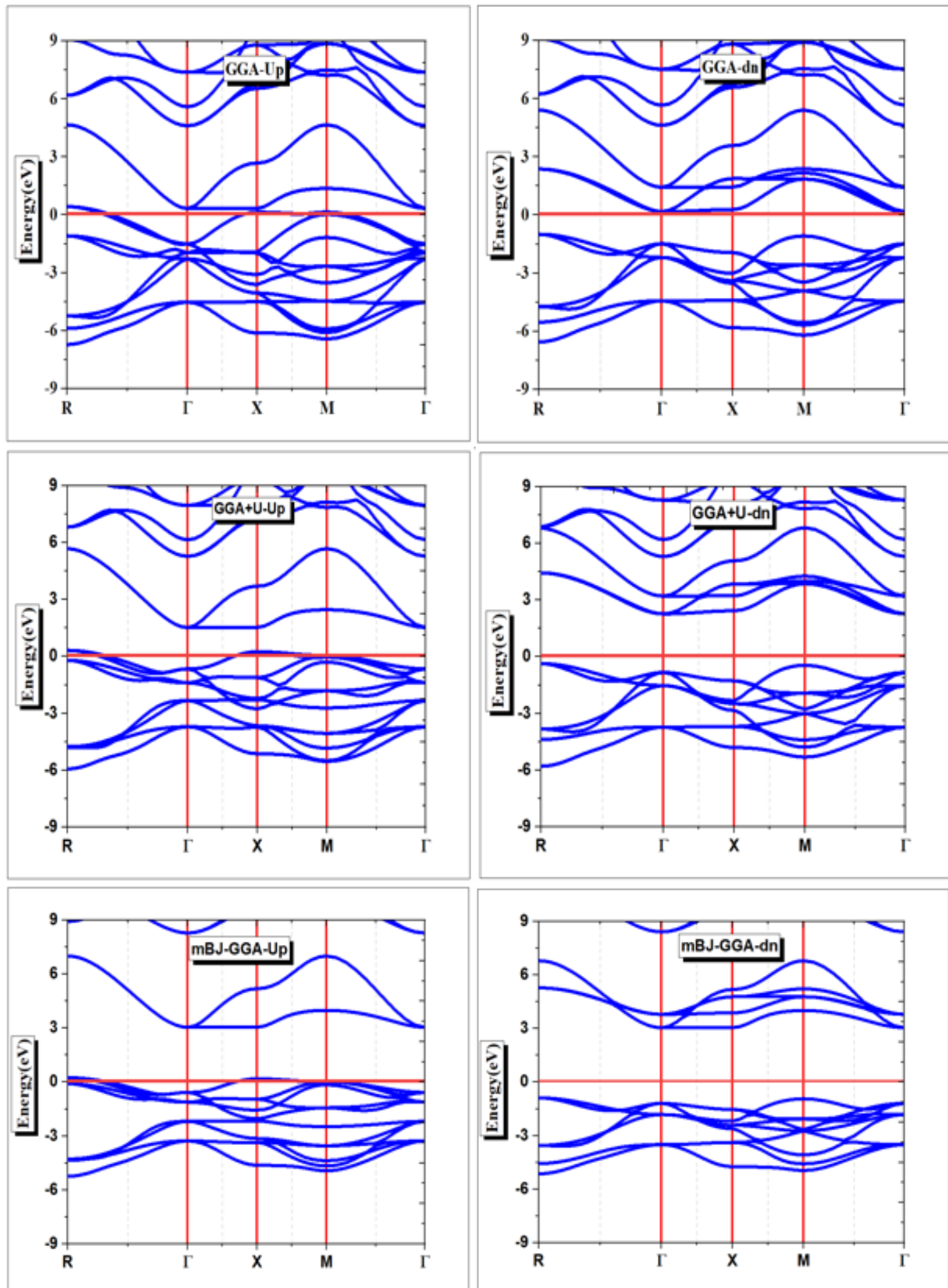
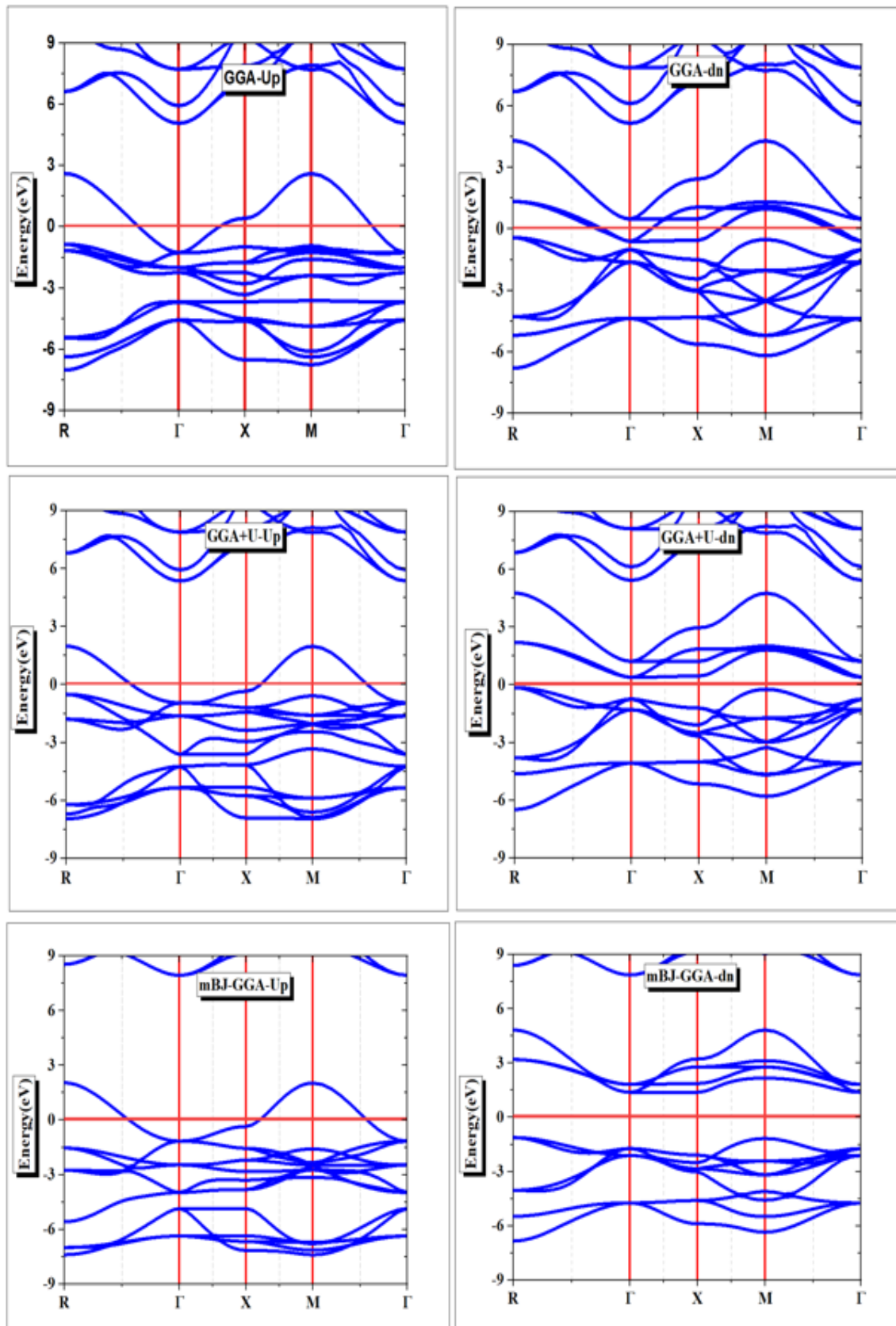


Figure III. 2 : Structures de bandes spin-polarisées de SrVO<sub>3</sub> utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.



**Figure III. 3:** Structures de bandes spin-polarisées de SrCrO<sub>3</sub> utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.



**Figure III. 4:** Structures de bandes spin-polarisées de SrFeO<sub>3</sub> utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

Matériau	GGA	GGA+U	mBJ-GGA
SrVO <sub>3</sub>	Metal	2.057eV	3.754eV
SrCrO <sub>3</sub>	1.167	2.633eV	3.930eV
SrFeO <sub>3</sub>	Metal	0.533eV	2.499eV

**Tableau III. 2:** Les bandes interdites calculées de SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr, Fe) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.4.2. Densité d'état

Pour révéler l'origine de la structure électronique de bande, les densités d'états totales et partielles de ces composés ont été calculées et sont présentées respectivement dans les figures (05), (06) et (07). Le niveau de Fermi  $E_F$  est fixé à zéro. Les profils globaux de bande des trois composés présentent la même nature pour la méthode GGA appliquée aux composés SrYO<sub>3</sub> (Y = V et Fe).

Avec la méthode GGA+U, il est évident que la densité totale d'états (DOS) du canal de spin majoritaire traverse le niveau de Fermi  $E_F$ , tandis que le canal de spin minoritaire forme un gap autour de  $E_F$ . Ainsi, le canal de spin minoritaire adopte un comportement isolant, tandis que le canal majoritaire présente des propriétés conductrices. Cela conduit à une polarisation de spin complète (100 %) des porteurs de charge, rendant ces composés exploitables dans des dispositifs de spintronique.

Pour SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe), en utilisant GGA, les canaux de spin majoritaire et minoritaire sont principalement le résultat d'une hybridation entre les états 2p de l'oxygène et les états 3d de l'élément Y, avec une faible contribution des états 3d de Sr. Après l'introduction de la correction de Hubbard, une diminution de la contribution des états 3d de Y est observée dans la bande de valence. Ces états se décalent clairement vers des énergies plus élevées, avec une polarisation de spin de 100 %. Une conductivité de type  $p$  est observée pour SrCrO<sub>3</sub> et SrFeO<sub>3</sub>, tandis qu'une conductivité de type  $n$  est constatée pour SrVO<sub>3</sub>.

Dans la bande de valence, on remarque une contribution notable des orbitales 3d de Y et 2p de l'oxygène dans la densité d'états (DOS), suivie par une domination visible des états 3d de Y. Pour SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe), les densités d'états dépendantes du spin obtenues avec la méthode mBj-GGA ont également été calculées. Ces résultats montrent un comportement demi-métallique, avec un comportement isolant pour le canal de spin minoritaire et un comportement métallique pour le canal de spin majoritaire.

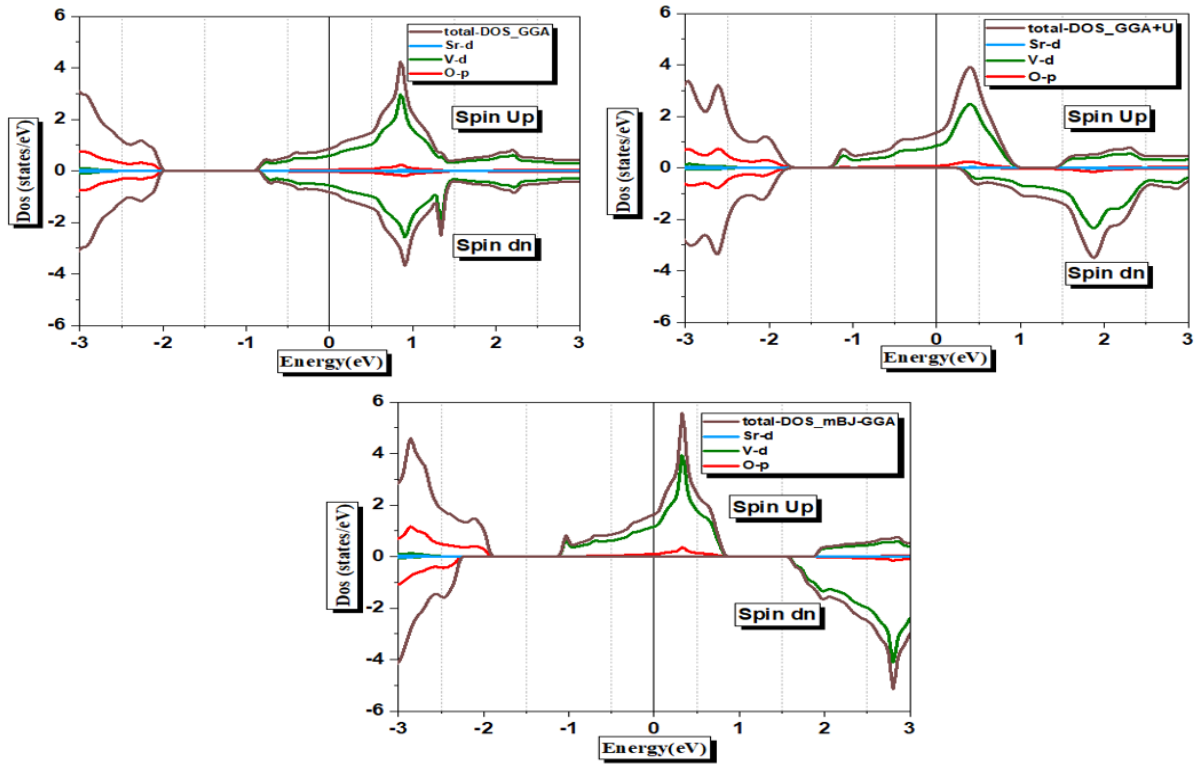


Figure III. 5: Densité d'états totale et partielle de SrVO3 utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

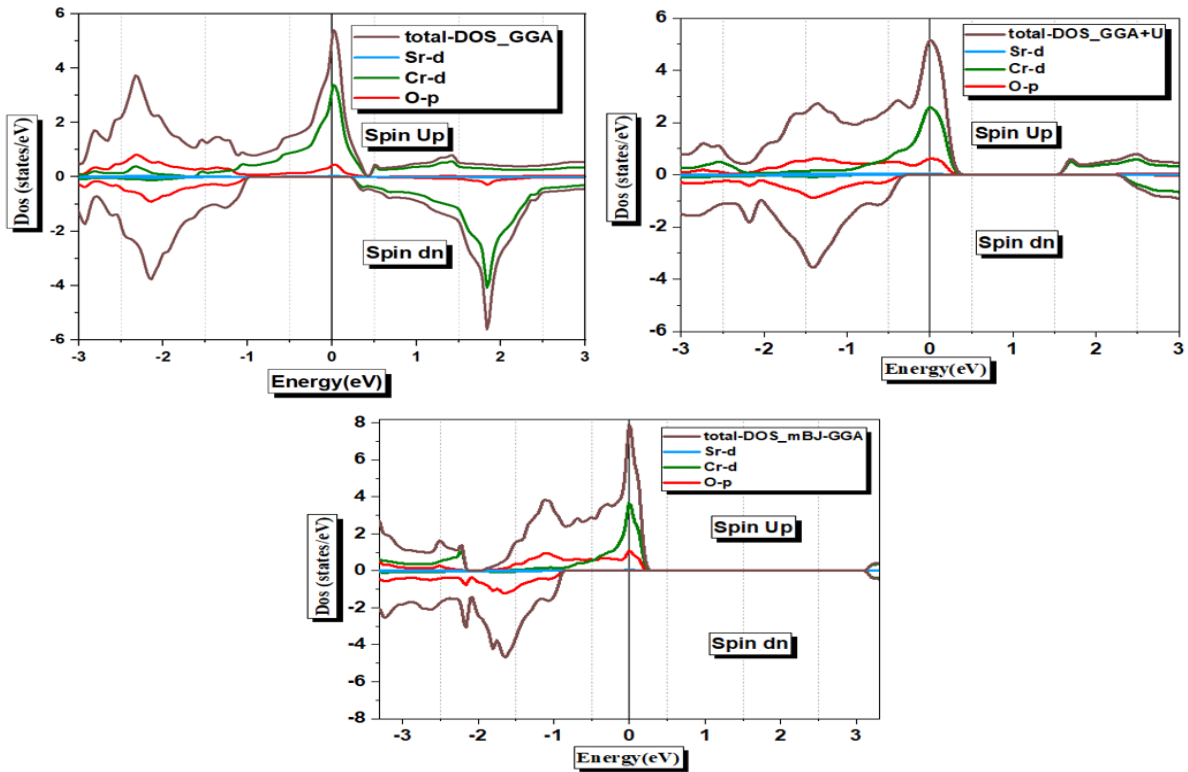
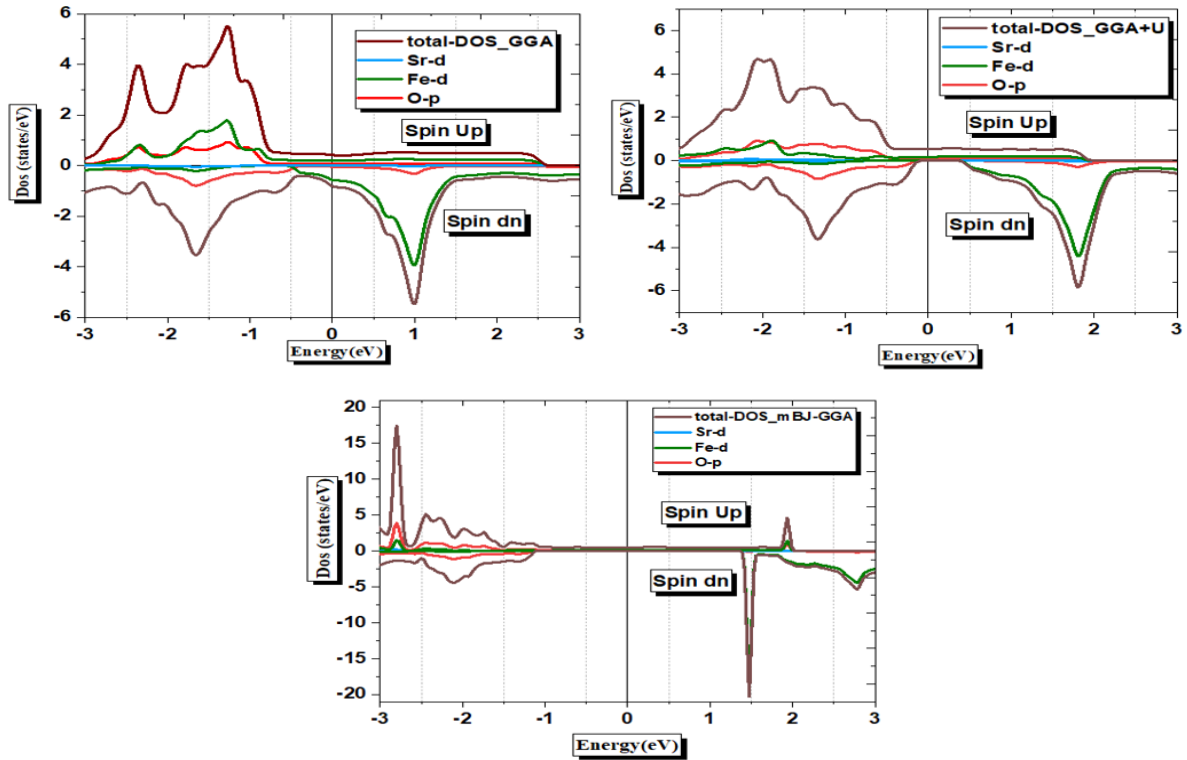


Figure III. 6: Densité d'états totale et partielle de SrCrO3 utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.



**Figure III. 7:** Densité d'états totale et partielle de  $\text{SrFeO}_3$  utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.5. Propriétés Magnétiques

Le moment magnétique total et le moment magnétique atomique des cellules unitaires de  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}$  ; Cr et Fe) sont répertoriés dans le tableau 03. Comme le montre le tableau 3, la principale contribution au moment magnétique total provient de l'atome Y puisqu'il s'agit d'un métal de transition. Cette contribution augmente avec le nombre d'électrons de valence des atomes Y ( $\text{V} \rightarrow \text{Fe}$ ), principalement en raison de la configuration électronique de l'orbitale d des atomes Y. Il existe un échange relativement fort entre le spin up et le spin down des électrons d dans le métal de transition, ce qui augmente leurs moments magnétiques. Nous pouvons voir à partir des moments magnétiques atomiques, que les moments magnétiques des atomes O dans  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  sont  $-0.029\mu\text{B}$ ,  $-0.085\mu\text{B}$  et  $0.118\mu\text{B}$ , respectivement, en utilisant GGA+U et  $-0.054\mu\text{B}$ ,  $-0.144\mu\text{B}$  et  $-0.001\mu\text{B}$ , respectivement, en utilisant mBJ-GGA qui sont antiparallèles aux moments magnétiques des atomes de Sr et de Y. Ces valeurs négatives indiquent que les trois oxydes pérovskites sont des ferro-aimants demi-métalliques (HM). En outre, le moment magnétique total de tous les composés sont des nombres entiers, qui sont également une manifestation importante des propriétés demi-métalliques qui est en accord avec la règle de Slater-Pauling et décrite par la formule suivante :  $\mu_{\text{Tot}} = Nv - 24$  ; où  $\mu_{\text{Tot}}$  signifie le moment magnétique de spin total et  $Nv$  représente le nombre total d'électrons de valence par

cellule unitaire. Par exemple, dans le cas de  $\text{SrFeO}_3$ ,  $N_v = 2(5s^2) + 8(3d^6 4s^2) + 3 \times 6(2s^2 2p^4) = 28$  électrons, donc  $\mu_{\text{Tot}} = 4 \mu$

		GGA	GGA+U	mBJ-GGA
SrVO <sub>3</sub>	Sr( $\mu\text{B}$ )	0.000	0.000	0.000
	V( $\mu\text{B}$ )	0.007	0.856	1.012
	O( $\mu\text{B}$ )	0.000	-0.029	-0.054
	$\mu_{\text{int}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0.000	0.231	0.148
	$\mu_{\text{cell}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0.009	0.999	1.000
SrCrO <sub>3</sub>	Sr( $\mu\text{B}$ )	0.003	0.001	0.006
	Cr( $\mu\text{B}$ )	1.743	2.071	2.196
	O( $\mu\text{B}$ )	0.021	-0.085	-0.144
	$\mu_{\text{int}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0.202	0.209	0.230
	$\mu_{\text{cell}}$ ( $\mu\text{B}$ )	2.012	2.025	2.000
SrFeO <sub>3</sub>	$\mu_{\text{Sr}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0.010	0.005	-0.001
	Cr( $\mu\text{B}$ )	2.861	3.507	4.026
	O( $\mu\text{B}$ )	0.157	0.118	-0.001
	$\mu_{\text{int}}$ ( $\mu\text{B}$ )	0.164	0.149	0.016
	$\mu_{\text{cell}}$ ( $\mu\text{B}$ )	3.509	4.018	4.000

**Tableau III. 3:** Les moments magnétiques totaux et locaux (en magnéton de Bohr) calculés à l'intérieur des sphères muffin-tin et dans les sites interstitiels de  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et TB-mBJ-GGA.

### III.6. Propriétés Élastiques

Les constantes élastiques sont essentielles pour décrire les propriétés mécaniques des matériaux. Elles fournissent des informations importantes pouvant être obtenues à partir des calculs de l'énergie totale à l'état fondamental. Ces constantes sont liées à un certain nombre de propriétés fondamentales telles que l'équation d'état, le potentiel interatomique, la chaleur spécifique, les spectres de phonons, la température de Debye et le point de fusion.

L'étude de l'élasticité permet de définir les propriétés d'un matériau soumis à un stress, qui se déforme, puis récupère et revient à sa forme initiale une fois que le stress cesse.

Pour étudier la stabilité des oxydes pérovskites  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ), nous avons calculé les constants élastiques à partir du paramètre de maille à l'équilibre. Nous avons utilisé une méthode de calcul de premiers principes numériques en déterminant les composantes du tenseur

de contraintes pour de petites déformations, selon la méthode développée par Charpin et intégrée dans le code WIEN2K.

Dans le cas d'un système cubique, il existe trois constants élastiques indépendants, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , qui caractérisent totalement les propriétés mécaniques. Les critères de stabilité mécanique pour un cristal cubique, selon les relations établies par Born et Huang [4], sont les suivants :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{12} > 0, C_{44} > 0 \text{ et } (C_{11} + C_{12} > 0). \quad (\text{III.1})$$

Ensuite, les principaux paramètres mécaniques des pérovskites cubiques, tels que le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module de cisaillement de Voigt ( $G_V$ ), le module de cisaillement de Reuss ( $G_R$ ), le module d'Young (E), le facteur d'anisotropie (A) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ), qui peuvent être obtenus à partir des constantes élastiques en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill [5][6][7] comme suit, ont été calculés.

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

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

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.4})$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{III.5})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (\text{III.6})$$

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

$$G = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.8})$$

Les résultats sont présentés dans le tableau (04). Nous pouvons clairement constater que les constants élastiques calculés satisfont les critères de stabilité de Born, ce qui suggère que les trois composés  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  sont mécaniquement stables à pression nulle. Nous avons noté que les constantes élastiques  $C_{11}$  sont supérieures à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , indiquant qu'une force externe plus importante est nécessaire pour comprimer les trois composés.

Le module de compressibilité B et  $C_{44}$  permettent d'évaluer l'usinabilité des composés à l'aide de l'indice d'usinabilité  $\mu = B/C_{44}$ . Cet indice détermine dans quelle mesure un composé peut être façonné en différentes formes. Une valeur élevée de  $\mu$  indique une meilleure usinabilité.

L'anisotropie élastique des cristaux (A) revêt une grande importance en science des matériaux, car elle est associée à la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux. Un cristal isotrope possède un facteur d'anisotropie égal à 1, tandis qu'une valeur différente de 1 indique une anisotropie. Cette déviation constitue une mesure du degré d'anisotropie élastique du cristal.

Les valeurs obtenues pour A sont respectivement 0.80, 3 et 0.85 pour  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ). Ces valeurs, qui diffèrent de 1, indiquent une forte anisotropie élastique des trois composés.  $\text{SrCrO}_3$  est notablement plus anisotrope que les deux autres matériaux.

La méthode Voigt-Reuss-Hill (VRH) est utilisée pour décrire le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G). Le module de cisaillement G mesure la résistance à une déformation réversible. Ainsi, il existe une relation directe entre le module de compressibilité et le module de cisaillement. Pour déterminer la dureté d'un matériau, un module de compressibilité ou un module de cisaillement élevé est nécessaire.

La valeur critique de B/G qui sépare les matériaux ductiles des matériaux fragiles est d'environ 1.75, selon la règle de Pugh [8]. Si le rapport B/G est supérieur à 1.75, le matériau est ductile ; sinon, il est fragile.

D'après nos calculs, les valeurs de B/G obtenues sont respectivement 2.36, 3.03 et 1.50 pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ . Ces résultats suggèrent que les composés  $\text{SrVO}_3$  et  $\text{SrCrO}_3$  sont ductiles à 0 GPa, tandis que  $\text{SrFeO}_3$  est fragile.

Le module d'élasticité de Young (E) est défini comme le rapport entre la contrainte de traction et la déformation de traction. Il est couramment utilisé pour mesurer la rigidité d'un solide, c'est-à-dire que plus la valeur du module de Young est élevée, plus le matériau est rigide. Les valeurs calculées pour les trois pérovskites oxydes sont respectivement 200.70 GPa, 153.12 GPa et 499.03 GPa pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ , ce qui signifie que  $\text{SrFeO}_3$  est le plus rigide des trois.

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini comme le rapport entre la déformation transversale et la déformation axiale, et il fournit des informations sur les caractéristiques des forces de liaison. Les limites inférieure et supérieure pour les forces centrales dans les solides sont  $\nu = 0.25$  et  $\nu = 0.50$  [9]. D'après le tableau 04, les valeurs du coefficient de Poisson  $\nu$  sont respectivement 0.31, 0.35 et 0.22 pour  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ).

Pour les matériaux ioniques et covalents, les valeurs typiques de  $\nu$  sont respectivement 0.25 et 0.10[10]. Les valeurs calculées du coefficient de Poisson indiquent qu'une contribution ionique est présente dans les trois composés.

Paramètres	SrVO <sub>3</sub>	SrCrO <sub>3</sub>	SrFeO <sub>3</sub>
C <sub>11</sub>	296.24	195.47	590.61
C <sub>12</sub>	122.89	160.38	144.75
C <sub>44</sub>	70.15	117.39	190.92
B	180.67	172.08	306.15
G	76.35	56.64	203.14
N	0.31	0.35	0.22
A	0.80	3.00	0.85
E	200.70	153.12	499.04
$\mu=B/C_{44}$	2.36	3.03	1.50

**Tableau III. 4:** Les constantes élastiques (C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>44</sub> en GPa), le module de compressibilité B (GPa), le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le coefficient de Poisson  $\nu$ , le facteur d'anisotropie A et l'indice d'usinabilité  $\mu = B/C_{44}$  pour les oxydes pérovskites cubiques SrYO<sub>3</sub> (Y = V, Cr et Fe).

### III.7. Propriétés Thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques ont la capacité de convertir directement l'énergie thermique en énergie électrique, et vice versa, grâce à un phénomène connu sous le nom d'effet Seebeck. Cet effet se produit lorsqu'il y a une différence de température à travers le matériau, ce qui entraîne la génération d'une tension et donc d'un courant électrique. Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par quatre paramètres : le coefficient Seebeck : S qui détermine l'efficacité de la conversion d'énergie, la conductivité électrique :  $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique :  $k/\tau$  et le facteur de mérite ZT. Les bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck élevé, une conductivité électrique importante et une faible conductivité thermique. Les dispositifs thermoélectriques trouvent des applications dans divers domaines tels que les réfrigérateurs et les dispositifs de production d'énergie.

#### III.7.1. La Conductivité Electrique

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à permettre le passage du courant électrique. Des valeurs élevées de conductivité électrique sont synonymes d'un dispositif thermoélectrique de bonne qualité.

Nous observons que la conductivité électrique de SrVO<sub>3</sub> varie légèrement avec l'augmentation de la température, mais qu'elle augmente pour SrCrO<sub>3</sub> et SrFeO<sub>3</sub> de façon monotone à partir d'une valeur très faible jusqu'à 700 K et qu'après cette température, elle augmente de façon exponentielle, atteignant à 1000 K  $14 \times 10^{14} (\Omega \text{ms}^{-1})$  et  $0.7 \times 10^{14} (\Omega \text{ms})^{-1}$  pour SrCrO<sub>3</sub> et SrFeO<sub>3</sub>, respectivement. Nous pouvons expliquer cette augmentation par le fait que l'énergie thermique peut promouvoir les électrons dans des états d'énergie plus élevés, les rendant plus disponibles

pour contribuer à la conduction.  $\sigma/\tau$  de  $\text{SrVO}_3$  est d'environ  $219 \times 10^{14} (\Omega \text{ms})^{-1}$  à température ambiante et  $214 \times 10^{14} (\Omega \text{ms})^{-1}$  à 1000 K, ce qui reste très élevé par rapport aux deux autres composés.

### III.7.2. La Conductivité Thermique

La conductivité thermique décrit la capacité d'un matériau à conduire la chaleur lorsqu'il existe un gradient de température à l'intérieur du matériau. Cette conduction est due aux électrons et aux vibrations du réseau (phonons). La figure 8 montre les dépendances de la température de la conductivité thermique totale. La figure montre clairement que les courbes  $k/\tau$  suivent une tendance similaire à celle de la conductivité électrique  $\sigma/\tau$ . Les valeurs  $k/\tau$  augmentent lentement, à partir de presque zéro pour  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  dans la plage de température entre 300 K et 700 K. Après cette température, il y a presque une augmentation exponentielle. Elle atteint  $160 \times 10^{10} / \text{W}(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  et  $13 \times 10^{10} / \text{W}(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  pour  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ , respectivement. Pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $k/\tau$  augmente linéairement et rapidement avec la température. Il a une valeur de  $16 \times 10^{14} / \text{W}(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  à température ambiante et  $48 \times 10^{10} / \text{W}(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$  à 1000 K. Nos résultats prédisent que les pérovskites étudiées ont un grand potentiel pour les applications thermoélectriques et que le remplacement de V par Fe augmente la constante de réseau et diminue les conductivités électrique et thermique.

### III.7.3. le coefficient Seebeck (S)

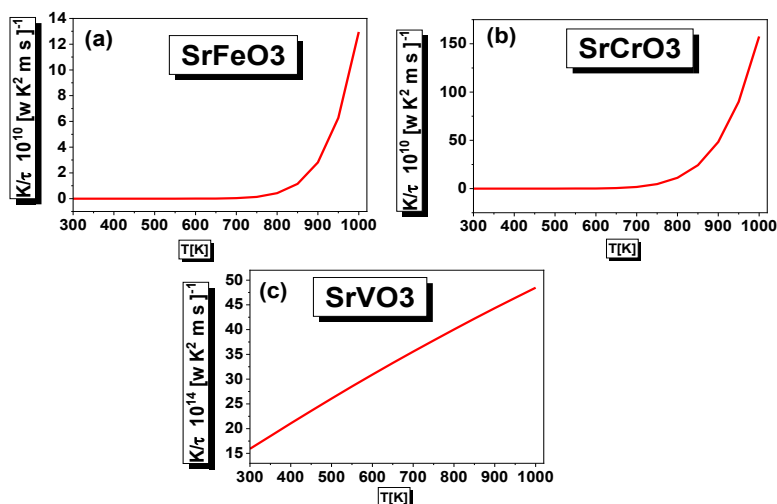
Un autre paramètre important est le coefficient Seebeck (S) qui est crucial dans le domaine des matériaux et dispositifs thermoélectriques puisqu'il détermine la performance des thermocouples et des éléments Peltier. Il est calculé pour les trois oxydes pérovskites et sa variation est présentée sur la figure 9. On peut voir que S diminue exponentiellement pour  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  et linéairement pour  $\text{SrVO}_3$  avec l'augmentation de la température. Le coefficient Seebeck est positif pour  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ , ce qui signifie que les deux matériaux ont des trous en excès (matériaux de type p), ce qui est essentiel dans les applications thermoélectriques, telles que la production d'énergie à partir de la chaleur perdue et les dispositifs de refroidissement à haut rendement énergétique, et il est négatif pour  $\text{SrVO}_3$  car il a des électrons comme porteurs majoritaires (matériaux de type n), ce qui lui permet d'avoir diverses applications thermoélectriques, y compris les dispositifs de refroidissement et de pompage de chaleur[11]. Les valeurs du coefficient Seebeck sont de  $-40 \mu\text{V/K}$ ,  $1061 \mu\text{V/K}$  et  $1115 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  à 1000 K respectivement. En outre, il est évident qu'avec le passage de V à Fe, le type de porteur de charge varie des électrons aux trous. Le

coefficient Seebeck expérimental  $S$  pour le  $\text{SrVO}_3$  cubique est de  $-22 \mu\text{V/K}$  à  $800\text{K}$  [12], ce qui est en bon accord avec les valeurs trouvées dans cette étude.

### III.7.4. le Facteur de Mérite $ZT$

Le dernier paramètre étudié dans ce travail est le facteur de mérite  $ZT$ , qui correspond à la capacité d'un matériau donné à produire efficacement de l'énergie thermoélectrique. Il dépend du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique et de la conductivité thermique ( $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ). Les valeurs de  $ZT$  supérieures à 1 sont généralement considérées comme bonnes pour les applications pratiques, tandis que des valeurs plus élevées sont souhaitées pour une meilleure efficacité [13].

Le graphique des variations de  $ZT$  en fonction de la température pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  est montré dans la Fig.11. Il est clair que les trois composés ont un comportement différent. Ensuite,  $\text{SrVO}_3$  a une figure de mérite proche de 0 et ne montre aucune variation dans toute la gamme de température étudiée. Le  $ZT$  de  $\text{SrFeO}_3$  est égal à 1 à température ambiante mais il diminue avec l'augmentation de la température.  $\text{SrCrO}_3$  montre un bon comportement avec une valeur de 1 de la température ambiante à la température élevée ; il est très efficace pour le refroidissement thermoélectrique. Pour le  $\text{SrVO}_3$ , qui présente des valeurs élevées de conductivité électrique, diverses procédures de réduction de la conductivité thermique et d'augmentation du facteur de mérite peuvent être adoptées pour améliorer les performances thermoélectriques, comme l'introduction d'éléments dopants ou l'application d'un traitement thermique ou de processus de recuit pour purifier la microstructure du matériau.



**Figure III. 8:** Conductivité thermique de  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}$  ;  $\text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ) en fonction de la température.

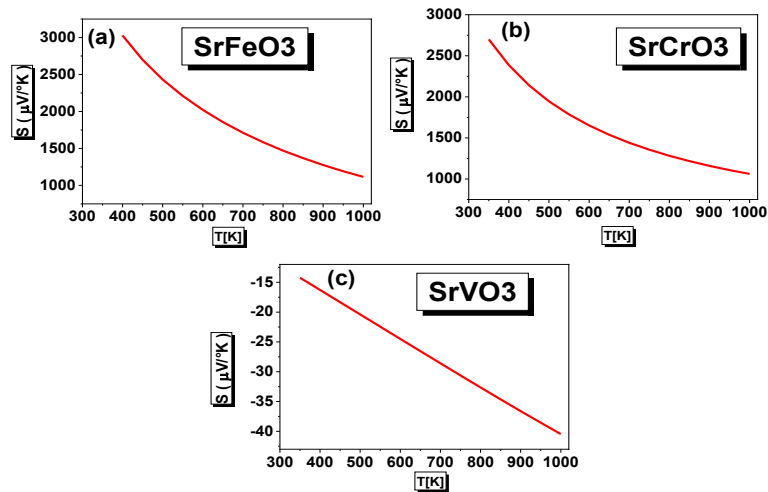


Figure III. 9: Coefficient Seebeck de SrYO<sub>3</sub> (Y= V ; Cr et Fe) en fonction de la température.

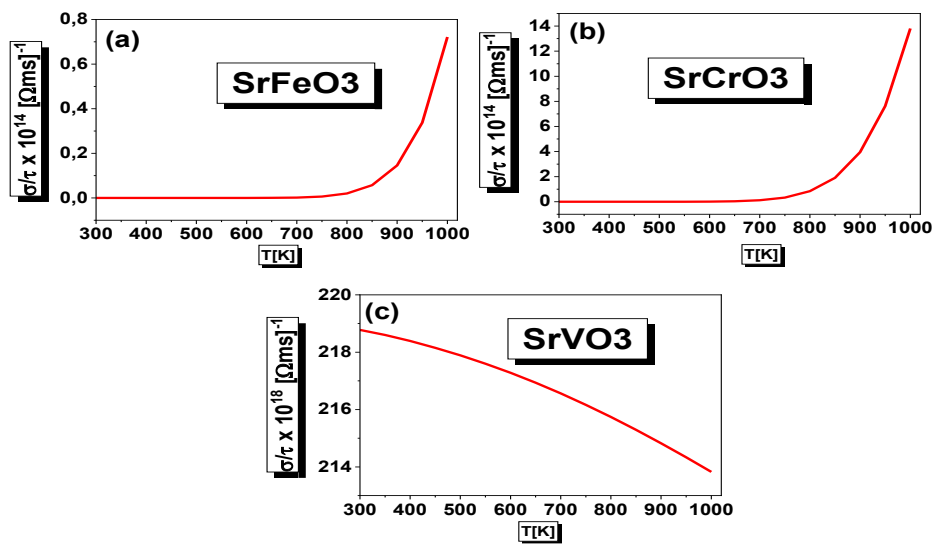


Figure III. 10: Conductivité électrique de SrYO<sub>3</sub> (Y= V ; Cr et Fe) en fonction de la température.

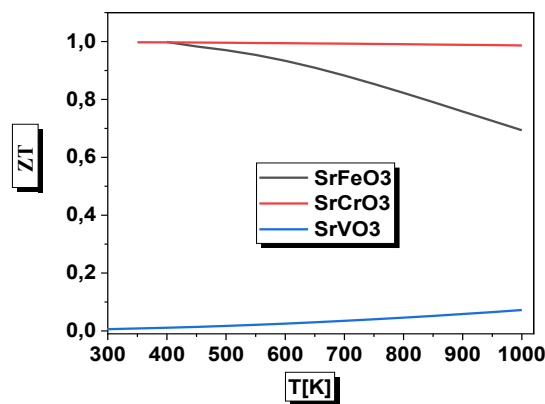


Figure III. 11 :Évolution du facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

### III.8. Conclusion

L'étude des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des pérovskites  $\text{SrYO}_3$  ( $Y = \text{V}, \text{Cr}$  et  $\text{Fe}$ ) a été réalisée en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour prédire les propriétés électroniques, nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke–Johnson (mBJ-GGA) dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) et GGA+U. Nos résultats montrent que ces composés sont ferromagnétiques, avec des bandes interdites indirectes de 3.754 eV, 3.930 eV et 2.499 eV pour  $\text{SrVO}_3$ ,  $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$  respectivement. Ce sont des semi-conducteurs, ce qui les rend aptes à diverses applications technologiques prometteuses.

Les propriétés thermoélectriques ont également été étudiées en fonction de la variation du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique totale et du facteur de mérite en fonction de la température. Les pérovskites ( $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ ) sont des semi-conducteurs de type P, tandis que  $\text{SrVO}_3$  est un semi-conducteur de type N sur toute la gamme de températures étudiée. Les deux alliages pérovskites ( $\text{SrCrO}_3$  et  $\text{SrFeO}_3$ ) présentent des valeurs ZT élevées, proches de l'unité, pour des températures moyennes. Cependant, la valeur ZT de  $\text{SrVO}_3$  reste faible à haute ou basse température.

À travers les propriétés élastiques, la conduction élastique a été vérifiée, ce qui confirme que nos composés sont mécaniquement stables.

### Partie.II.Alliages Heusler

### III.9. Détails de Calcul

Dans cette étude, les calculs ont été effectués en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées en potentiel total (FP-LAPW), telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les énergies d'échange et de corrélation ont été traitées en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA) [14], ainsi que l'approche GGA+U afin de prendre en compte les fortes corrélations électroniques dans les orbitales d/f. De plus, l'approximation mBJ a été utilisée pour améliorer les valeurs de la bande interdite, de manière à mieux correspondre aux résultats expérimentaux [15,16]. Nous avons examiné la stabilité structurale entre deux structures : l'alliage Heusler  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et l'alliage Heusler inverse  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$ . Dans la région interstitielle, la valeur de coupure des ondes planes utilisée était  $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}} = 8$ , où  $R_{\text{MT}}$  représente le plus petit rayon de sphère muffin-tin (MT), et  $K_{\text{max}}$  le plus grand vecteur réciproque du réseau employé dans l'onde plane. La valeur maximale du moment angulaire pour le développement de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères atomiques a été fixée à  $l_{\text{max}} = 10$ . La densité de charge a été développée en série de Fourier avec  $G_{\text{max}} = 24$  (unités

arbitraires)<sup>-1</sup> [17]. Les valeurs du rayon de sphère muffin-tin (RMT) utilisées dans nos calculs pour les atomes Co, Tc, Ti, Zr, Hf et Pb sont les suivantes :Co (2.4 au), Tc (2.2 au), Ti (2.4 au), Zr (2.5 au), Hf (2.3 au), Pb (2.5 au), Rb (2.5 au), Ta (2.5 au), Si (2.5 au) et K (2.5 au) Ces valeurs sont associées aux composés Co<sub>2</sub>YPb, où Y désigne Tc, Ti, Zr ou Hf. Et X<sub>2</sub>TaSi (X=Rb, K), les calculs auto-cohérents sont considérés comme convergés lorsque l'énergie totale du système se stabilise à 10<sup>-4</sup> Ry.

### III.10. Propriétés Structurales

La clé pour accéder aux propriétés physiques des alliages Full-Heusler Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf) et X<sub>2</sub>TaSi (X=Rb, K) est d'étudier d'abord leurs propriétés structurales et de déterminer l'état le plus stable [18, 14].

Des calculs ont été réalisés afin de déterminer les énergies totales pour différents volumes en utilisant l'approximation GGA. Ces calculs ont été effectués pour deux types de structures : la structure de type Cu<sub>2</sub>MnAl appartenant au groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m (n° 225), et la structure inverse de type Hg<sub>2</sub>CuTi appartenant au groupe d'espace F43m (n°216).

Les calculs ont été menés à la fois pour les états ferromagnétique et non magnétique, et les courbes ont été représentées en utilisant l'équation de Birch–Murnaghan [14].

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_P(B_P-1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B_P} - V_0 \right] + \frac{B}{B_P} (V - V_0) \quad (\text{II.2})$$

Où E<sub>0</sub> représente l'énergie totale à l'équilibre lorsque la température est de 0 Kelvin, V<sub>0</sub> est le volume de la maille unitaire à l'équilibre, B<sub>0</sub> est le module de compressibilité, et B<sub>0</sub>' est la dérivée première du module de compressibilité par rapport à la pression.

La Figure .12 illustre les variations d'énergie de six alliages de type Heusler en fonction du volume de la maille.

Matériau	$a_0$ (°A)	B (GPa)	B'	$V_0$ (Bohr <sup>3</sup> )	E(Ry)
Co <sub>2</sub> TcPb	6.22	156.8556	4.7322	407	-56004.41695
Co <sub>2</sub> TiPb	6.19 6.20 [15]	150.9835	4.7371	401.44255	-49138.86721
Co <sub>2</sub> ZrPb	6.38	141.4195	4.8992	439.1654	-54629.6830
Co <sub>2</sub> HfPb	6.35	147.2040	4.8551	433.3244	-77626.90610
K <sub>2</sub> TaSi	7.4146	30.8812	4.2317	687.6949	-34240.453143
Rb <sub>2</sub> TaSi	7.7139	26.5993	4.7036	774.3963	-43757.822368

**Tableau III. 5:** Les paramètres de maille à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité (B), la dérivée du module de compressibilité (B'), l'énergie de bande interdite virtuelle ( $E_g$ ) des alliages Full-Heusler Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf) et X<sub>2</sub>TaSi(X= Rb et K) calculés en utilisant l'approximation GGA.

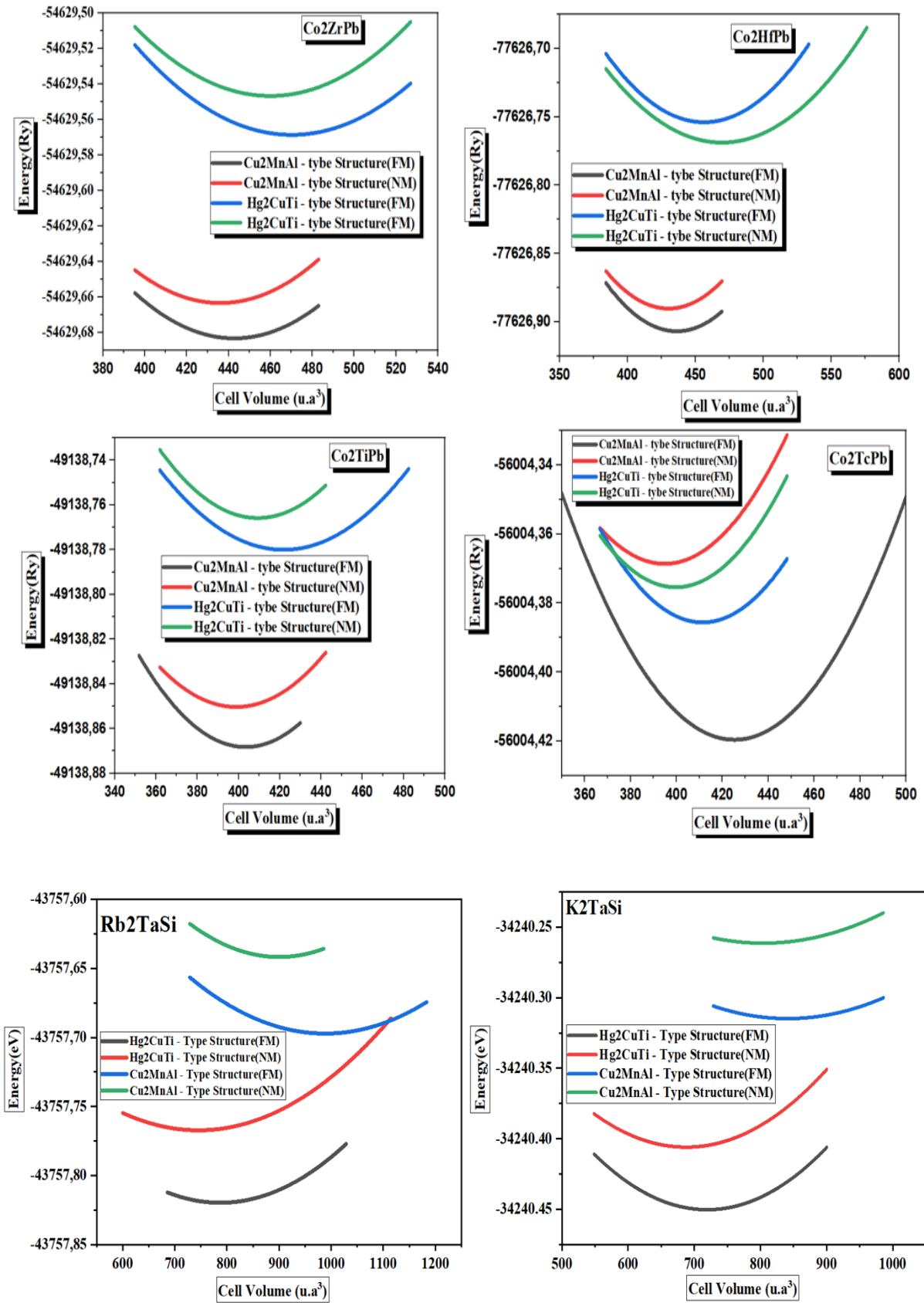


Figure III. 12: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages heusler  $Co_2YPb$  ( $Y=Tc, Hf, Ti$  et  $Zr$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X= Rb, K$ ).

La figure 12 montre les variations d'énergie de six alliages Heusler en fonction du volume de la cellule, et il peut être observé que les composés Heusler,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ , convergent vers l'énergie minimale dans l'état ferromagnétique (FM) du châssis  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Cela indique que la structure la plus stable dans laquelle les alliages étudiés se cristallisent est le châssis  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Par conséquent, les propriétés de ces alliages ont été analysées en fonction de cette structure.

D'autre part, les résultats de l'optimisation de l'énergie ont montré que les alliages ( $\text{K}_2\text{TaSi}$  et  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ ) sont stables dans l'état ferromagnétique (FM), comme illustré dans la figure (III.12). La structure cristalline préférée pour ces deux composés est celle de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  (FM) (Heusler inverse), car elle représente la configuration la plus stable sur le plan énergétique, en fournissant l'énergie totale la plus basse parmi toutes les possibilités envisagées. Les atomes occupent les positions cristallographiques suivantes selon la notation de Wyckoff : dans la structure de type  $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  (F-43m), X-I se situe aux coordonnées (0, 0, 0), X-II en (1/4, 1/4, 1/4) (soit Rb ou K), Ta en (1/2, 1/2, 1/2), et l'élément Si en (3/4, 3/4, 3/4). En revanche, dans la structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  (Fm-3m), les atomes occupent les positions suivantes : les deux atomes de cobalt  $\text{Co}_1$  et  $\text{Co}_2$  se trouvent respectivement aux coordonnées (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5), tandis que l'atome Y (Ti, Tc, Zr ou Hf) est localisé en (0.25, 0.25, 0.25), et l'atome de plomb (Pb) occupe la position (0.75, 0.75, 0.75) [19].

### III.11. Propriétés électroniques

L'étude des propriétés électroniques vise à déterminer la nature du matériau (isolant, semi-conducteur, métallique ou semi-métallique) et à comprendre les interactions chimiques entre ses atomes, ce qui permet d'expliquer ses propriétés physiques à l'échelle macroscopique. Cette analyse s'effectue à travers le calcul de la structure de bandes et de la densité d'états électroniques (DOS).

#### III.11.1. Structure de Bande

La structure électronique polarisée en spin constitue un outil essentiel pour décrire les propriétés électroniques des composés. Dans cette étude, la structure électronique polarisée en spin du composé Heusler complet  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}$  et  $\text{Hf}$ ) et  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $X = \text{Rb}, \text{K}$ ) a été analysée aux paramètres de maille d'équilibre, obtenus le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, en utilisant les approximations GGA et GGA+U, ainsi que le potentiel de Becke–Johnson modifié par Tran-Blaha (mBJ-GGA) [16].

Sur la base de la structure de bandes illustrée dans les Figures 13, 14, 15, 16, 17 et 18 nous pouvons obtenir des informations précieuses concernant les propriétés électroniques des

composés  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}$  et  $\text{Hf}$ ). À l'examen du niveau de Fermi, il apparaît que ces composés présentent des propriétés métalliques dans l'état spin-up, tandis que dans l'état spin-down, on observe une bande interdite indirecte entre les bandes de conduction et de valence pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  (0.2 eV),  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  (0.3 eV) et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  (0.2 eV), alors que le composé  $\text{Co}_2\text{TcPb}$  montre un comportement métallique en utilisant l'approximation GGA.

Avec l'approximation GGA+U, les valeurs de la bande interdite augmentent légèrement pour atteindre 0.5 eV, 0.9 eV, 0.9 eV et 0.7 eV pour les composés respectifs (voir tableau.6), ce qui met en évidence le rôle de cette correction dans l'amélioration de la concordance des calculs avec les propriétés électroniques réelles.

En appliquant la méthode mBJ-GGA, les valeurs de la bande interdite calculées sont plus élevées par rapport aux approximations GGA et GGA+U, atteignant respectivement 0.8 eV, 1.2 eV, 1 eV et 0.9 eV pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ .

En ce qui concerne les deux composés  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $X = \text{Rb}$  et  $\text{K}$ ), leurs structures électroniques ont été étudiées. La figure III.17 illustre les structures de bandes le long des points de haute symétrie de la zone de Brillouin [20], calculées en utilisant l'approximation de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE-GGA), GGA+U et la méthode de Becke–Johnson modifiée dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (mBJ-GGA).

Les résultats obtenus par l'approximation GGA pour le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  montrent l'existence d'un gap énergétique d'environ  $\sim 0.6$  eV dans le canal de spin-down, indiquant un comportement semi-conducteur dans cet état. En revanche, le composé présente un comportement métallique dans le canal de spin-up, où le maximum de la bande de valence (VBM) se situe le long de la direction (LF) à une énergie d'environ 0.015 eV au-dessus du niveau de Fermi. Sur la base de cette différence claire de comportement électronique entre les deux canaux de spin, le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  peut être classé comme un matériau demi-métallique, comme l'indique le Tableau III.6.

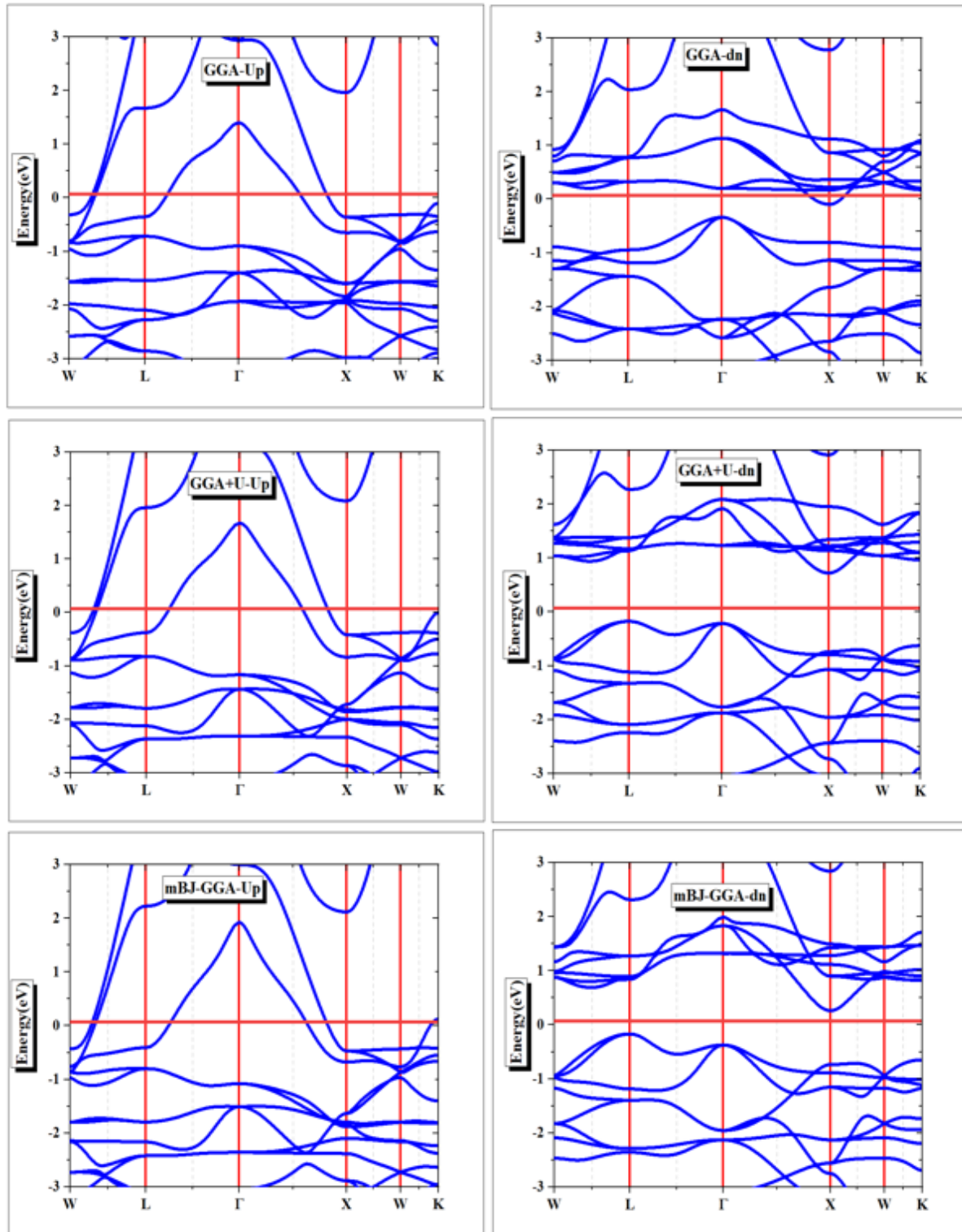
Pour le composé  $\text{K}_2\text{TaSi}$ , les calculs révèlent un comportement métallique net dans les deux canaux de spin, reflétant ainsi une nature entièrement métallique pour ce composé. Dans le canal de spin-down, le minimum de la bande de conduction (CBM) se situe le long de la direction X à une énergie d'environ -0.023 eV en dessous du niveau de Fermi. Dans le canal de spin-up, le maximum de la bande de valence (VBM) se trouve le long de la direction (LF) à une énergie estimée à 0.013 eV au-dessus du niveau de Fermi.

Par ailleurs, l'approximation mBJ-GGA montre que le composé  $\text{K}_2\text{TaSi}$  possède un gap énergétique relativement plus large, estimé à environ  $\sim 1.57$  eV, tandis qu'il atteint  $\sim 1.25$  eV pour le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , dans le canal de spin-down. Il convient de noter que les deux

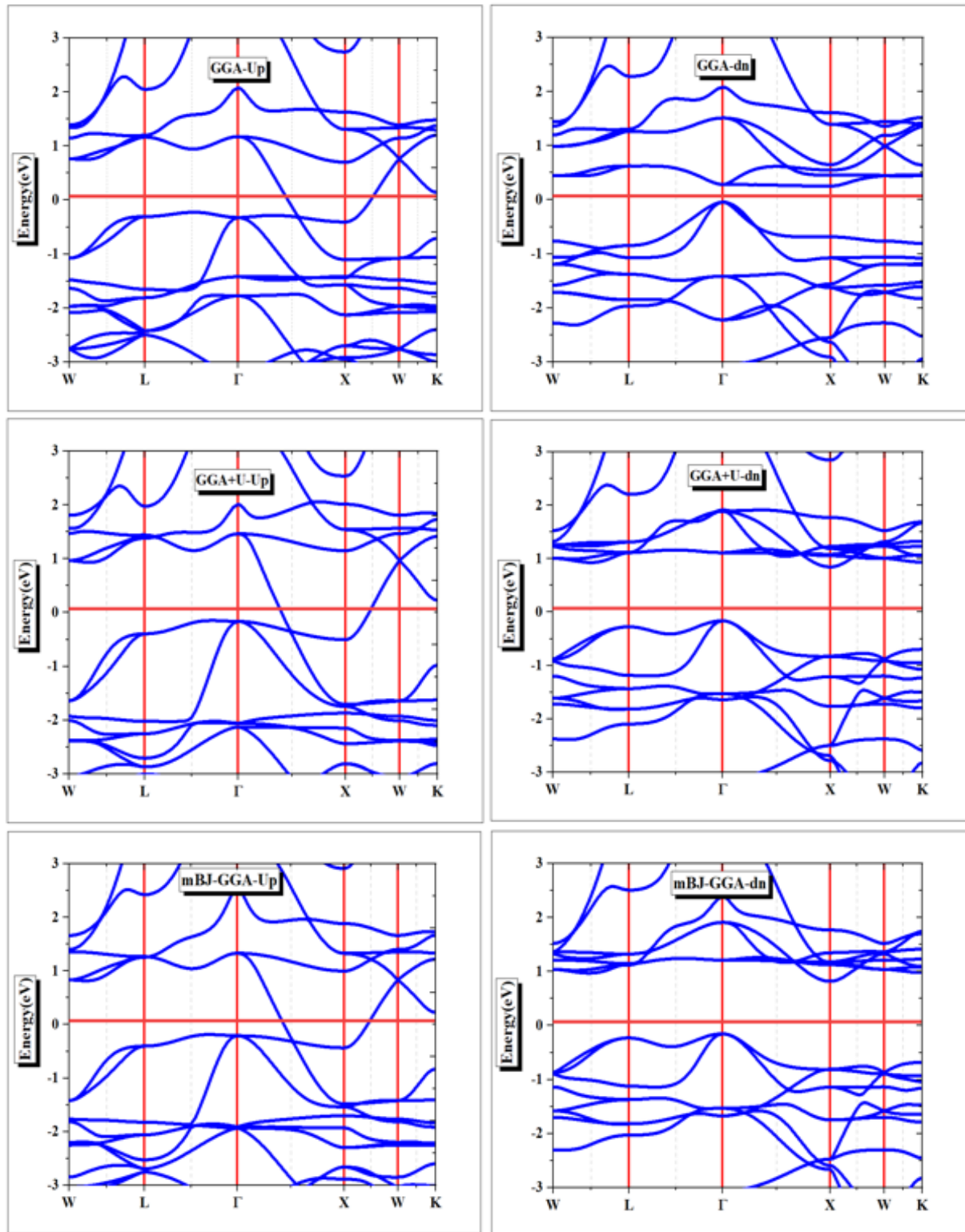
composés présentent un gap direct le long de la direction X. En revanche, dans le canal de spin-up, le composé conserve sa nature métallique, comme le confirment les résultats de la densité des états (DOS) illustrés dans la figure III.23.

Tandis que l'approximation GGA+U préserve également le caractère demi-métallique des deux composés, ce qui est confirmé par les résultats présentés dans les figures III.17 et 18 ainsi que par la densité d'états électroniques (DOS).

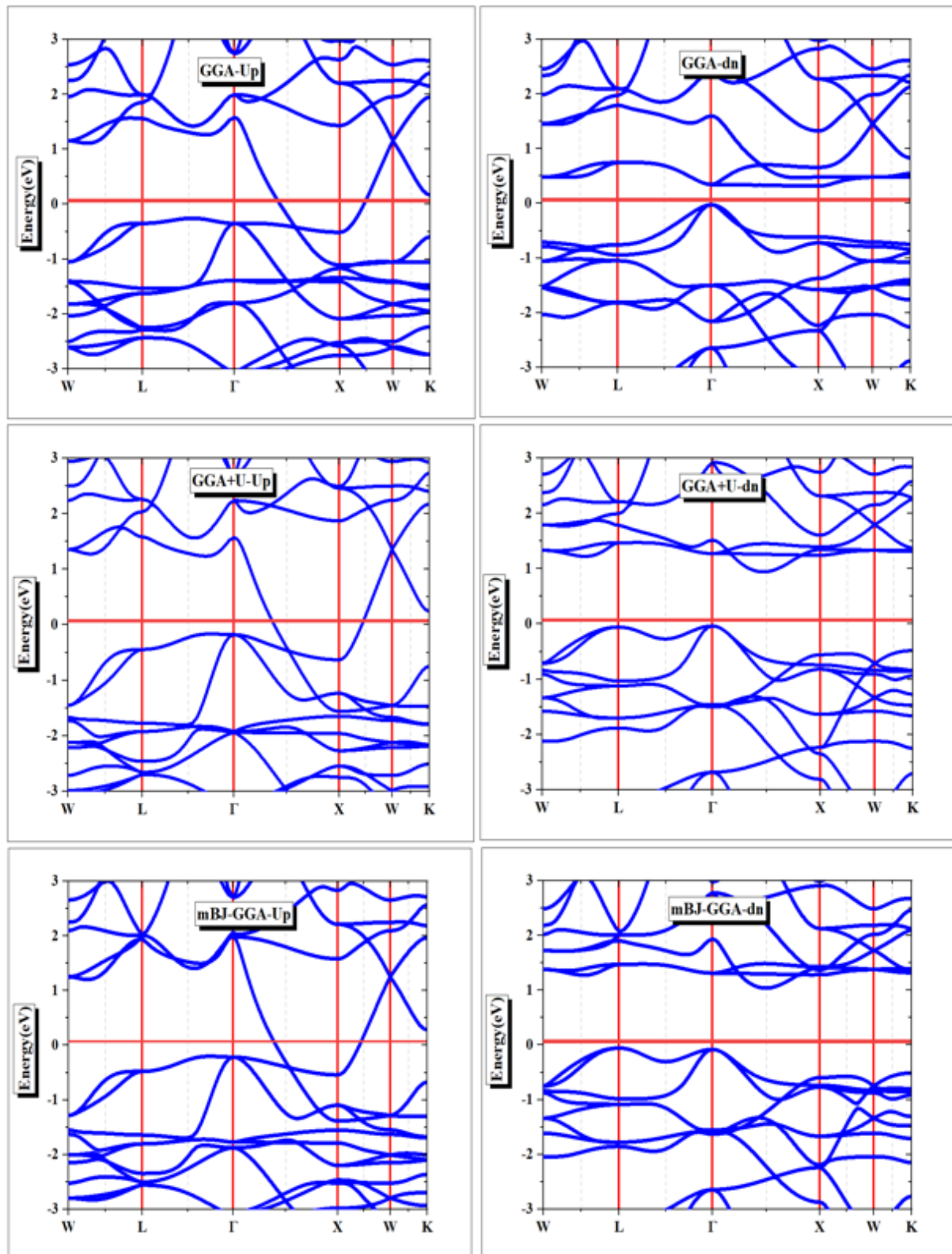
D'après ces résultats, nous avons constaté que les composés  $K_2TaSi$  et  $Rb_2TaSi$  présentent un comportement demi-métallique, sur la base des résultats de l'approximation mBJ-GGA, qui ont révélé une différence nette dans le comportement électronique entre les deux canaux de spin, l'un montrant un caractère semi-conducteur, tandis que l'autre présente un caractère métallique.



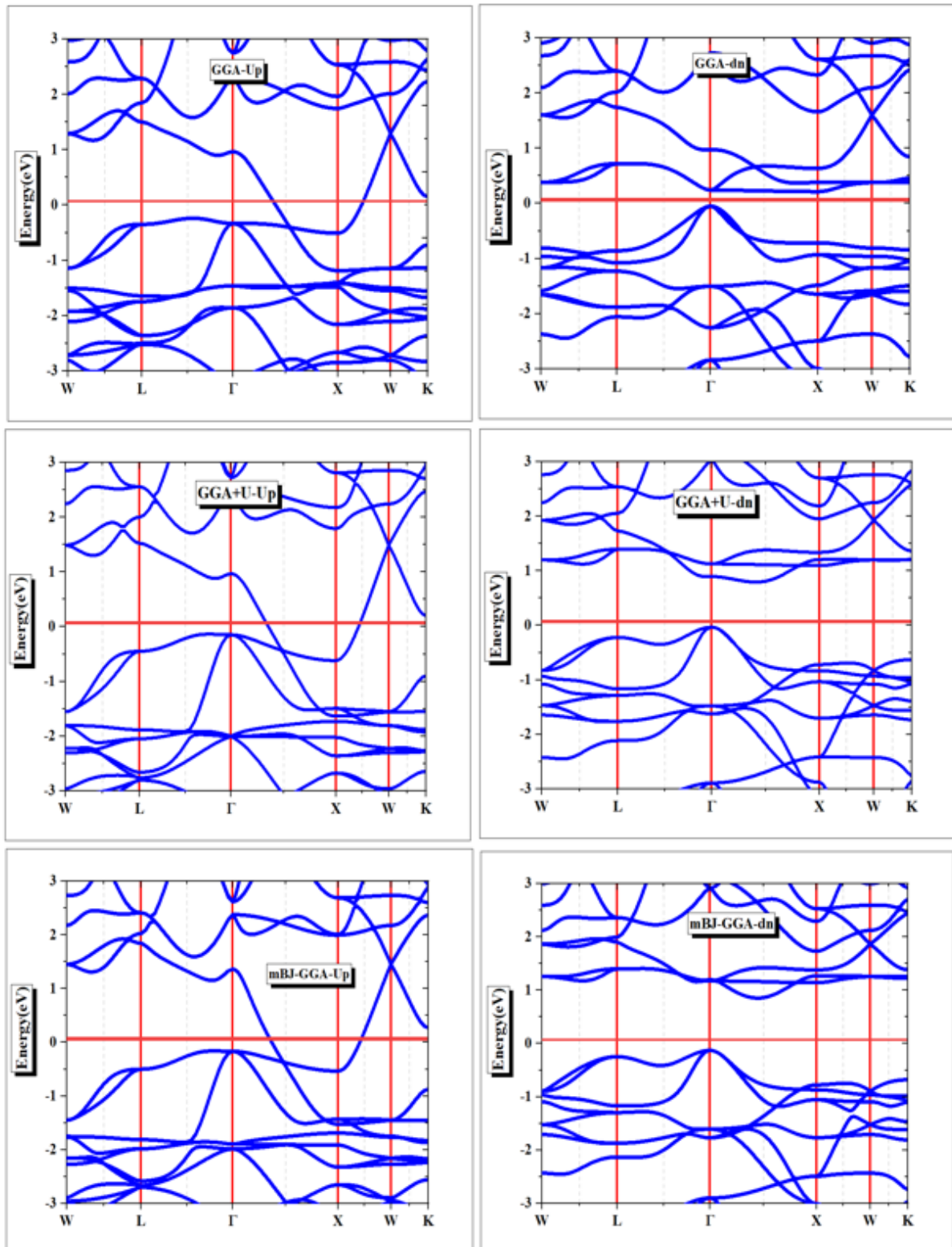
**Figure III. 13:** La structure de bande du composé Heusler  $\text{Co}_2\text{TcPb}$  a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA, GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).



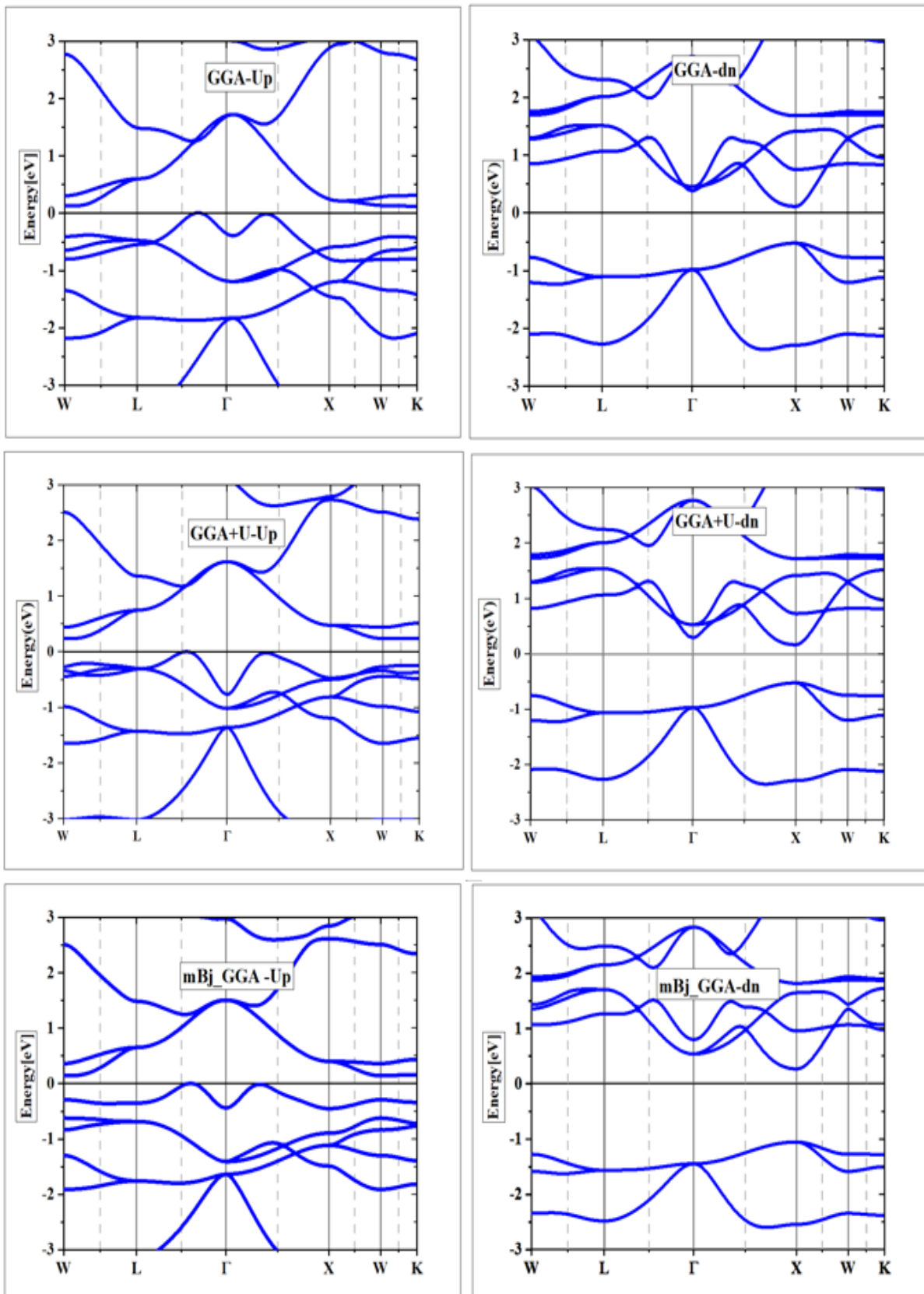
**Figure III. 14:** La structure de bande du composé Heusler  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA , GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).



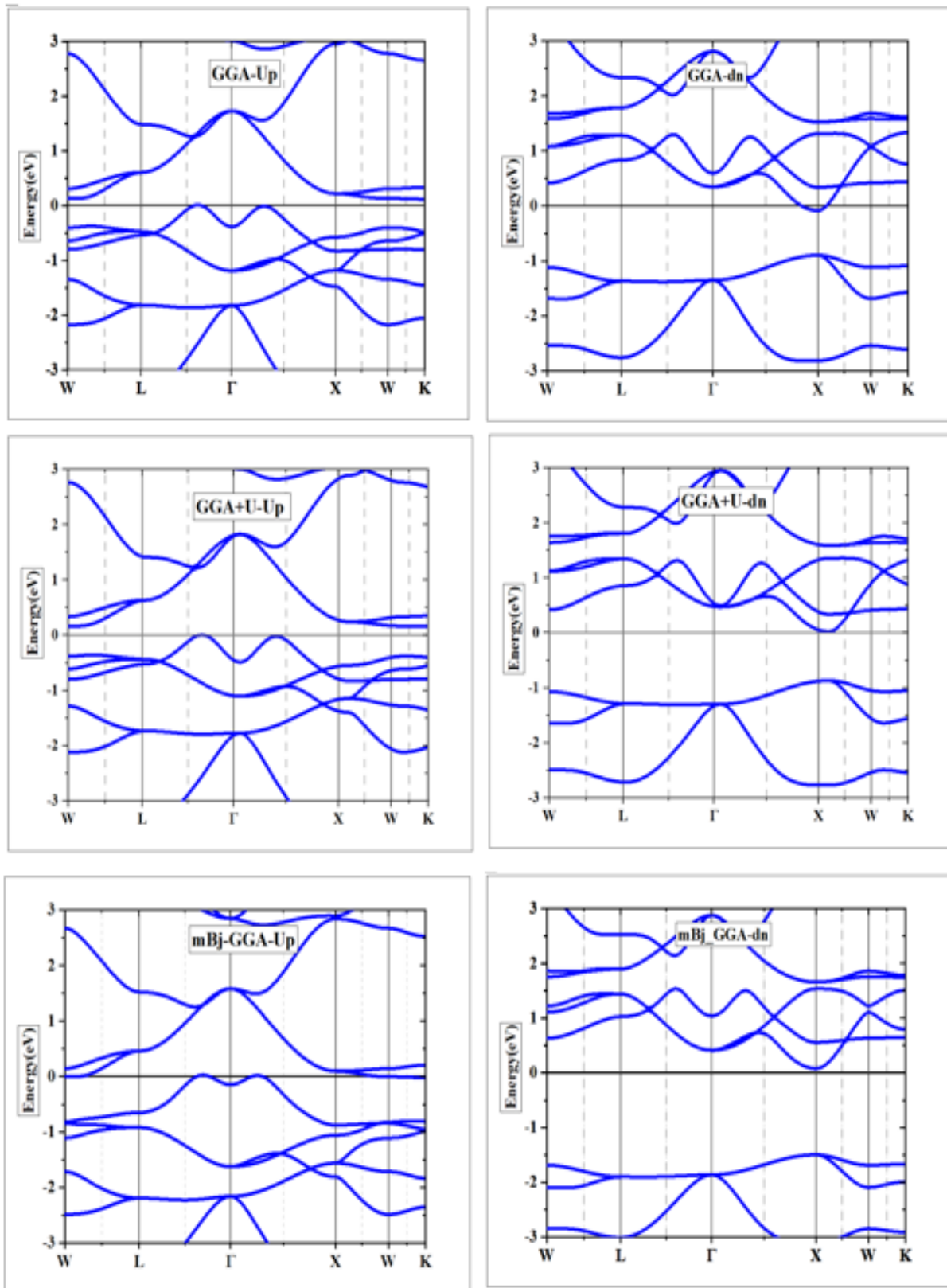
**Figure III. 15:** La structure de bande du composé Heusler  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA , GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).



**Figure III. 16:** La structure de bande du composé Heusler  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  a été calculées en utilisant les deux approximations : GGA, GGA+U et le potentiel de Beck-Johnson modifié (mBJ-GGA).



**Figure III. 17 :** La structure de bande des alliages full-Heusler Rb<sub>2</sub>TaSi a été calculée en utilisant les approximations GGA , GGA+U et mBJ-GGA.



**Figure III. 18:** La structure de bande des alliages full-Heusler  $K_2TaSi$  a été calculée en utilisant les approximations GGA , GGA+U et mBj-GGA.

Matériaux	GGA	GGA+U	mBJ-GGA
Co <sub>2</sub> TcPb	métal	0.5eV	0.8eV
Co <sub>2</sub> TiPb	0.2eV	0.8eV	0.9eV
Co <sub>2</sub> ZrPb	0.3eV	0.9eV	1eV
Co <sub>2</sub> HfPb	0.2eV	0.6eV	0.8eV
Rb <sub>2</sub> TaSi	0.6eV	0.7eV	1.25eV
K <sub>2</sub> TaSi	Métal	0.9eV	1.57eV

**Tableau III. 6:** Les bandes interdites calculées de Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf) et X<sub>2</sub>TaSi (X= Rb et K) en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.11.2. Densité d'état

Pour comprendre pleinement la transition entre la bande de conduction et la bande de valence, il est essentiel de représenter la densité d'états totale et projetée (DOS) des alliages Heusler complets X<sub>2</sub>YZ.

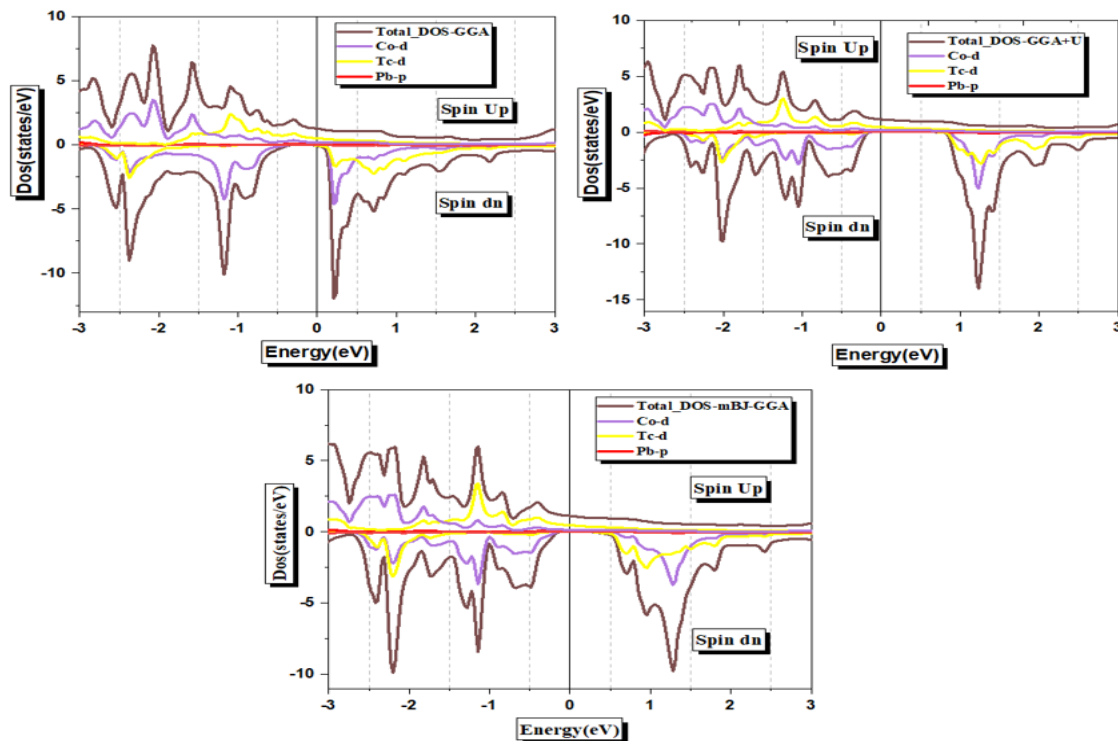
Dans les Figure.III. (18, 19, 20, 21 et 22) nous montrons la DOS totale et partielle spin-polarisée afin d'illustrer l'hybridation orbitale dans les alliages Co<sub>2</sub>YPb et X<sub>2</sub>TaSi (Y= Tc, Ti, Zr, Hf et X= Rb, K).

Le canal spin-down présente un comportement semi-conducteur à travers le niveau de Fermi, tandis que le canal spin-up montre des propriétés métalliques. Les courbes de ces figures indiquent que les bandes de valence et de conduction sont principalement composées des états Co<sub>-d</sub> et des états d des atomes Tc, Ti et Zr, avec une contribution mineure des états Pb<sub>-p</sub>. Avec l'approximation GGA, Co<sub>2</sub>TiPb, Co<sub>2</sub>ZrPb et Co<sub>2</sub>HfPb présentent un caractère demi-métallique, tandis que Co<sub>2</sub>TcPb montre un comportement métallique. Lorsque l'approximation GGA+U est appliquée, tous les composés présentent un comportement semi-conducteur à travers le niveau de Fermi.

Les bandes de conduction et de valence dans les deux canaux spin autour du niveau de Fermi sont principalement formées par les états Co(d), qui s'hybrident fortement avec les états Tc(d), Ti<sub>-d</sub>, Zr<sub>-d</sub> et Hf<sub>-d</sub> par rapport aux états Pb<sub>-p</sub>. Dans les approximations mBJ-GGA et GGA+U, cette hybridation est responsable du comportement demi-métallique observé dans Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf).

Les études orbitales partielles des deux composés X<sub>2</sub>TaSi (X= Rb et K) mettent en évidence le rôle prépondérant des orbitales Ta-d à proximité du niveau de Fermi, ainsi qu'une

contribution notable des orbitales Si-p dans la structure électronique. Avec l'approximation mBJ-GGA, la forme générale de la densité des états électroniques (DOS) reste similaire à celle obtenue avec GGA+U et GGA, mais l'écart énergétique apparaît légèrement plus large, ce qui indique que mBJ-GGA fournit un traitement plus précis des interactions d'échange. Les orbitales Ta-d continuent de dominer près du niveau de Fermi, avec des décalages observés dans les positions et les intensités des pics par rapport aux résultats de GGA, comme le confirme l'analyse détaillée de la DOS résolue en orbitales illustrée dans la figure III.(23 et 24). Ces orbitales contribuent fortement aux bandes de valence et de conduction, soulignant le rôle central de l'élément Ta dans la détermination des propriétés électroniques telles que la conductivité et le comportement magnétique potentiel. Quant aux orbitales Si-p, leur contribution se concentre principalement dans la bande de valence, influençant les réponses optiques et électriques du matériau. En revanche, les contributions de Rb et K restent très faibles dans les deux approximations et n'ont aucun impact significatif sur les interactions entre les composants. Dans l'ensemble, bien que les tendances générales des contributions orbitales soient similaires dans les deux approximations, mBJ-GGA fournit une description plus précise de la structure électronique, en particulier en ce qui concerne l'écart énergétique et les caractéristiques des pics associés aux orbitales Ta-d.



**Figure III. 19:** Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler  $\text{Co}_2\text{TcPb}$  en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA

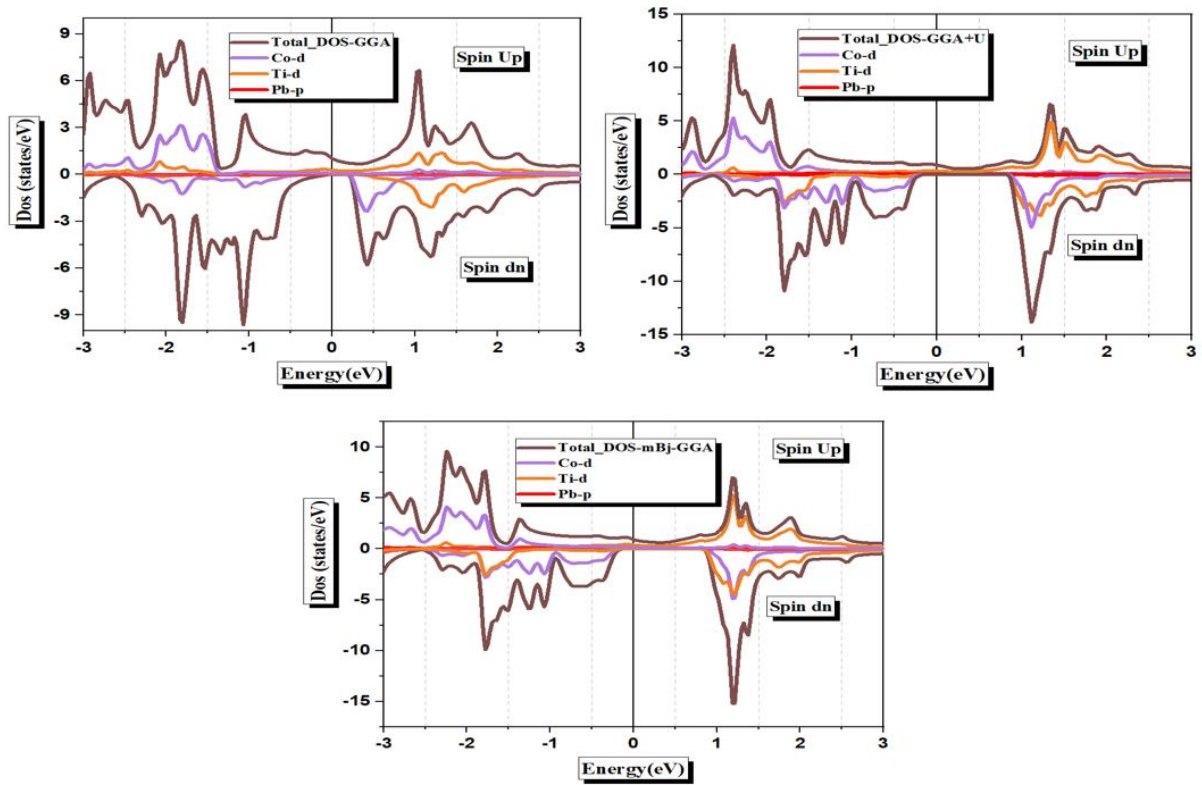


Figure III. 20: Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

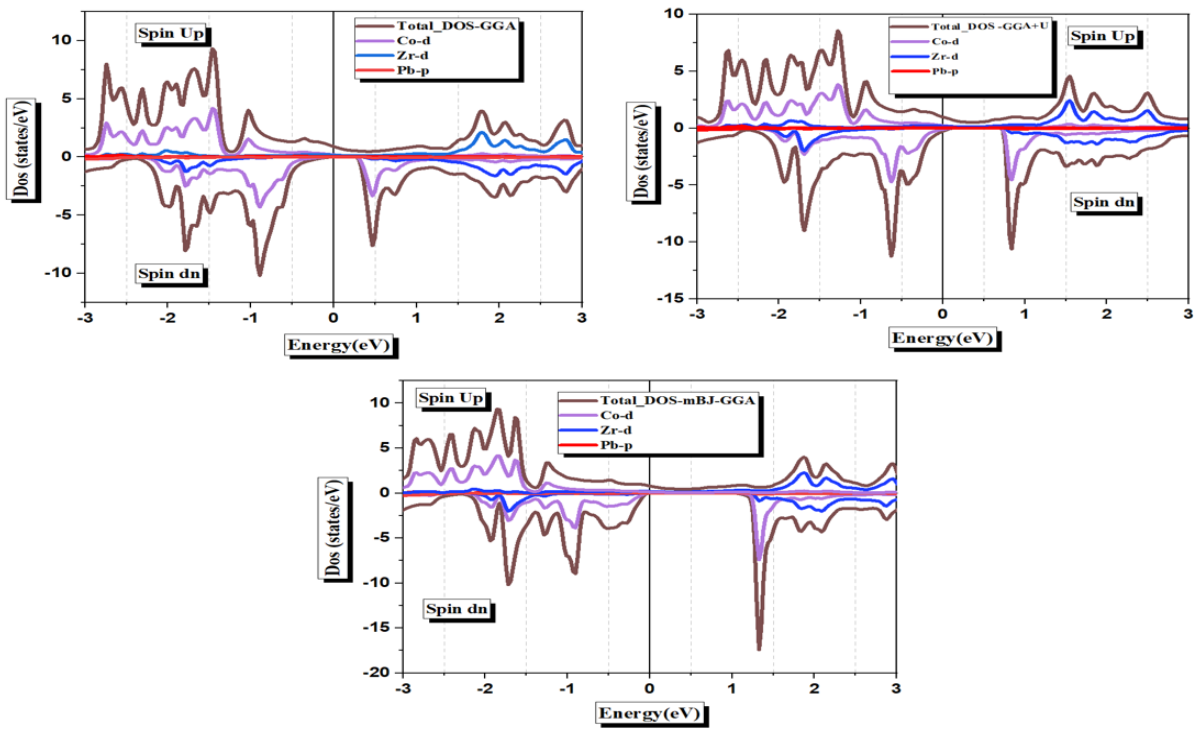
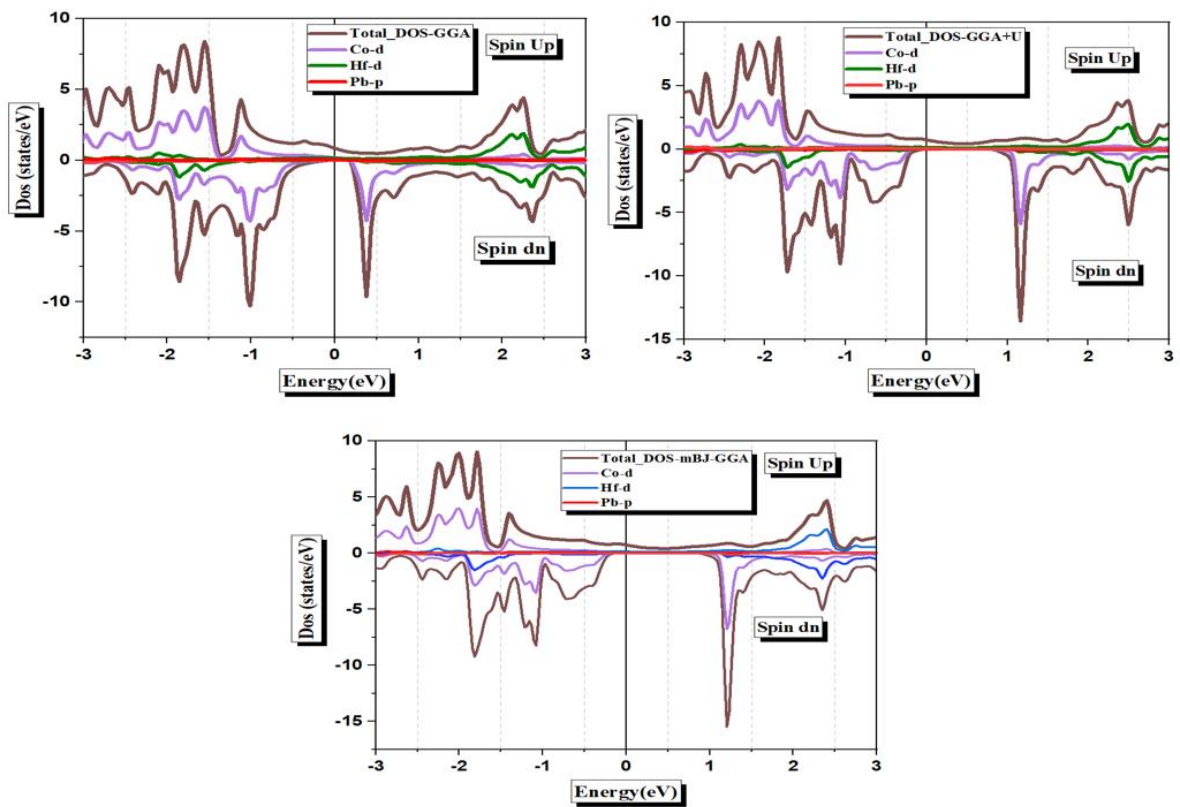


Figure III. 21: Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage heusler  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.



**Figure III. 22:** Les densités d'états totale et partielle calculées de l'alliage Heusler  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

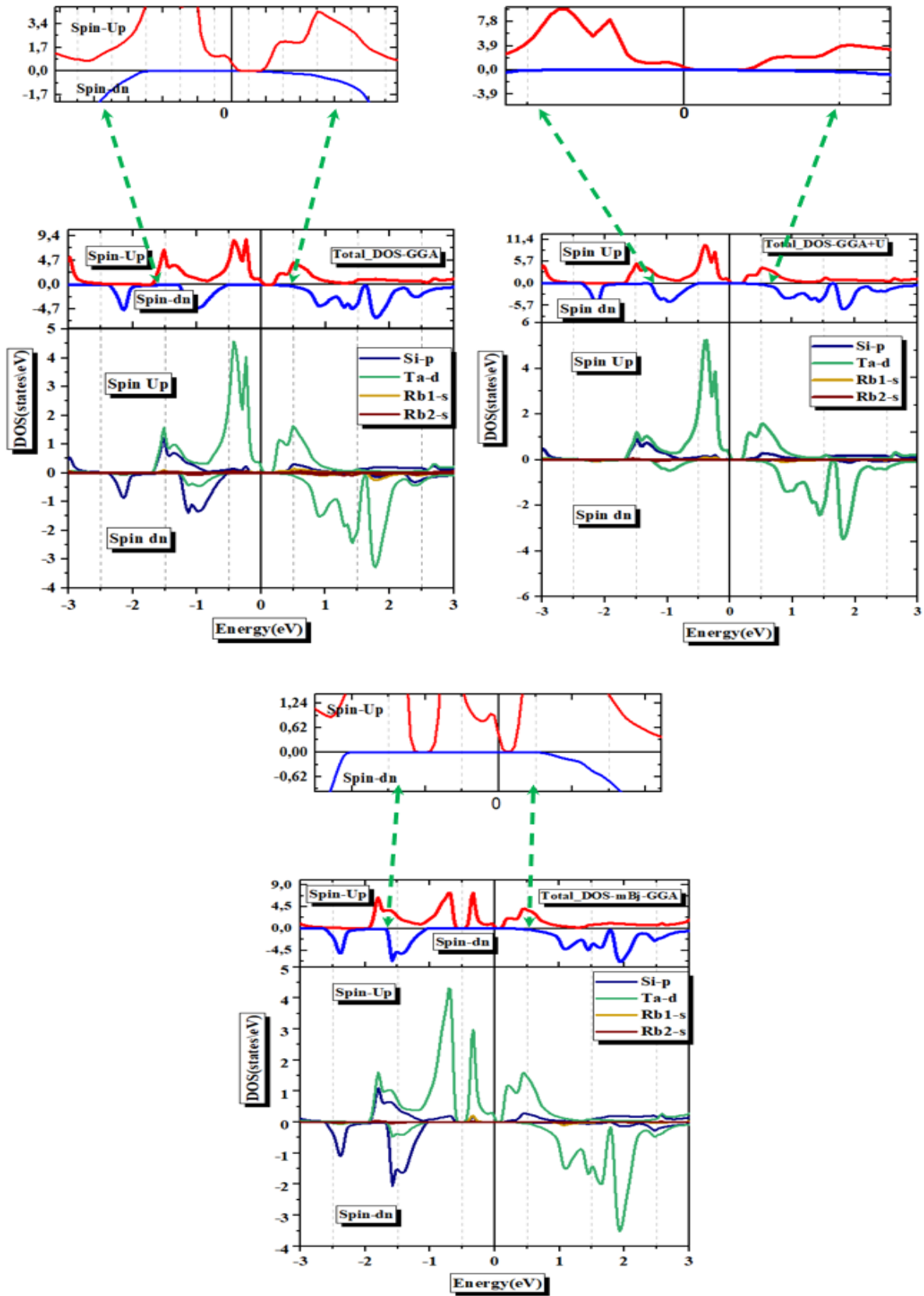


Figure III. 23 : Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour alliage full-Heusler  $Rb_2TaSi$  en utilisant l'approximation GGA ,GGA+U et mBJ-GGA.

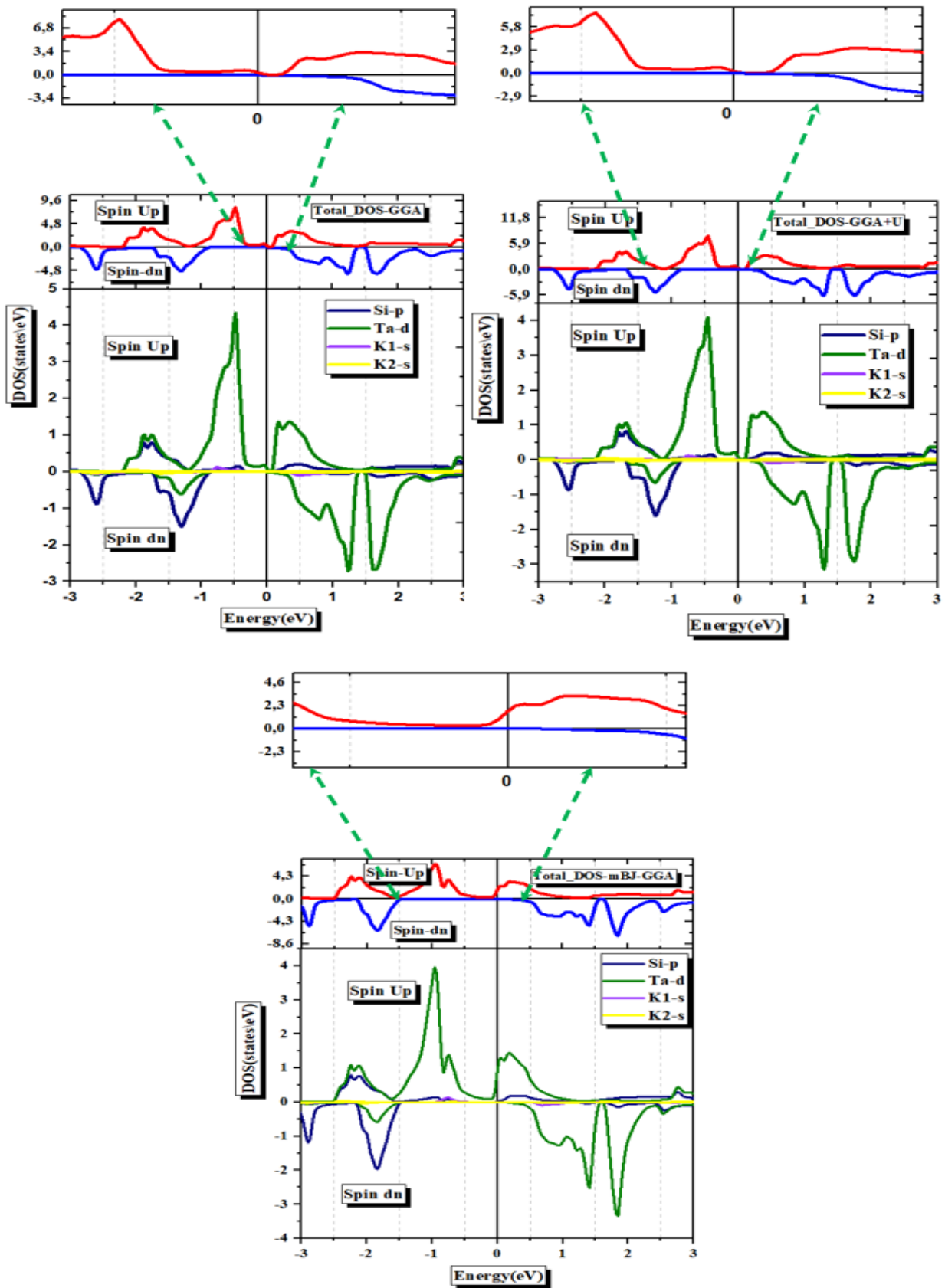


Figure III. 24 :Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) pour alliage full-Heusler  $K_2TaSi$  en utilisant l'approximation GGA ,GGA+U et mBJ-GGA.

### III.12. Propriétés Magnétiques

Nous avons étudié les propriétés magnétiques de nos matériaux dans le but de prédire leur nature magnétique, ainsi que de déterminer les moments magnétiques total, partiel et atomique pour chaque composé. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.6.

Le tableau 6 présente les moments magnétiques totaux et partiels calculés pour les alliages Full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{et Hf}$ ), en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA dans l'état ferromagnétique d'une structure de type  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ . Les résultats sont en accord avec les conclusions de Galanakis et al., qui ont démontré que le moment magnétique total de spin des alliages Full-Heusler suit la règle de Slater-Pauling. Cette règle s'exprime par :  $\mu_{\text{tot}} = N_v - 24$ , où  $\mu_{\text{tot}}$  est le moment magnétique total et  $N_v$  représente le nombre total d'électrons de valence par cellule unitaire.

Pour les alliages  $\text{Co}_2\text{YPb}$ , le nombre total d'électrons de valence ( $N_v$ ) est de 26 pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ , 26 pour  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ , et 29 pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ , ce qui donne un moment magnétique total de 2  $\mu\text{B}$  pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ , et 5  $\mu\text{B}$  pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ . Les contributions au moment magnétique des sites Co et Tc sont nettement plus prononcées par rapport aux sites Pb dans  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ . Pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  et  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ , le moment magnétique provient principalement des sites Co. Le fait que le moment magnétique total soit une valeur entière soutient encore davantage la nature semi-métallique des composés.

Ces résultats soulignent que le composé  $\text{Co}_2\text{TcPb}$  présente un comportement semi-métallique plus marqué, son moment magnétique étant principalement influencé par les éléments Co et Tc. Les résultats pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  confirment également leurs propriétés semi-métalliques, avec Co dominant la contribution au moment magnétique dans ces alliages.

En ce qui concerne les deux composés des alliages  $\text{K}_2\text{TaSi}$  et  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , les propriétés magnétiques révèlent plusieurs tendances notables influencées par les contributions des éléments constitutifs et par le choix de la méthode de calcul. De manière générale, le potentiel modifié Becke–Johnson (mBJ-GGA) et GGA+U augmente les moments magnétiques du tantalum (Ta) tout en réduisant ceux du potassium (K) et du rubidium (Rb) par rapport à l'approximation du gradient généralisé (GGA).

De plus, mBJ-GGA accroît l'amplitude du moment magnétique négatif du silicium (Si), indiquant un couplage antiferromagnétique plus fort. Parmi les éléments, Ta joue un rôle dominant dans la détermination du comportement magnétique en raison de son moment magnétique positif substantiel, tandis que Si contribue négativement par interaction

antiferromagnétique. Les moments magnétiques de Rb et K sont relativement faibles, suggérant une polarisation de spin plus faible.

Les résultats montrent que les deux alliages présentent des moments magnétiques totaux proches de 3.0  $\mu_B$ , reflétant un quasi-saturation de la magnétisation, avec des résultats cohérents entre les deux méthodes de calcul, ce qui souligne leur fiabilité

Matériau	Méthode	$\mu^{X1}$	$\mu^{X2}$	$\mu^{Ta}$	$\mu^{Si}$	$\mu^{int}$	$\mu^{tot}$
K <sub>2</sub> TaSi	GGA	0.038	0.086	1.860	-0.182	1.200	3.002
	GGA+U	0.036	0.075	1.873	-0.187	1.204	3.001
	mBj-GGA	0.036	0.082	1.973	-0.289	1.197	3.000
Rb <sub>2</sub> TaSi	GGA	0.033	0.064	1.913	-0.208	1.203	3.005
	GGA+U	0.030	0.056	1.929	-0.217	1.202	3.001
	mBj-GGA	0.028	0.058	2.035	-0.289	1.188	3.000

**Tableau III. 7 :** Valeurs calculées des moments magnétiques totaux et partiels ( $\mu_B$ ) des alliages Full-Heusler X<sub>2</sub>TaSi (X = Rb et K) utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

Matériau	Méthode	$\mu^{Co}$	$\mu^Y$	$\mu^{Pb}$	$\mu^{int}$	$\mu^{tot}$
Co <sub>2</sub> TcPb	GGA	1.49570	1.86151	-0.01251	0.15799	4.99412
	GGA+U	1.49036	2.042036	-0.05847	0.03650	5.00172
	mBJ-GGA	1.61058	1.88563	-0.05397	-0.05342	4.99940
Co <sub>2</sub> TiPb	GGA	1.09834	-0.10476	0.15725	-0.10386	1.99354
	GGA+U	1.34542	-0.45886	-0.00194	-0.22710	2.00294
	mBJ-GGA	1.31567	-0.37316	0.00016	-0.25864	1.99969
Co <sub>2</sub> ZrPb	GGA	1.11153	-0.10832	0.01009	-0.12771	1.99713
	GGA+U	1.28734	-0.26972	-0.00465	-0.30453	1.99577
	mBJ-GGA	1.28000	-0.26057	0.00262	-0.31637	1.99968
Co <sub>2</sub> HfPb	GGA	1.09460	-0.09202	-0.01509	-0.11487	1.99740
	GGA+U	1.24826	-0.22576	0.00031	-0.29077	1.98029
	mBJ-GGA	1.24768	-0.21242	0.01017	-0.29340	1.99970

**Tableau III. 8:** Moments magnétiques partiels, totaux et interstitiels pour chaque composé en utilisant les approximations GGA, GGA+U et mBJ-GGA.

### III.13. Propriétés Élastiques

La multiplicité des propriétés élastiques des matériaux solides revêt une grande importance et une nécessité, car elle nous fournit des informations sur la stabilité, la ductilité ainsi que sur la dureté du matériau sous l'effet d'une force externe importante qui modifie sa forme et sa taille. Étant donné que la structure cristalline de nos composés est cubique, seulement trois constantes élastiques, à savoir  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont suffisantes pour satisfaire aux critères de stabilité mécanique (III.1).

Il convient également de noter qu'il existe d'autres propriétés mécaniques importantes des matériaux, telles que le module de Young ( $E$ ), le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ), le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) et le facteur d'anisotropie ( $A$ ), qui peuvent être obtenus à partir des constantes élastiques en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill, comme mentionné précédemment dans les équations (III.2) ... (III.8).

Les principales propriétés mécaniques des matériaux solides peuvent être calculées, notamment le module de compressibilité ( $B$ ), le module de cisaillement ( $G$ ) et le module d'Young, qui sont définis à partir de la mesure de la compressibilité et de la rigidité.

Le module de compressibilité ( $B$ ) évalue la résistance du matériau à la fracture, tandis que le module de cisaillement ( $G$ ) détermine la résistance du matériau à la déformation plastique (ductile).

Le rapport du module de compressibilité au module de cisaillement ( $B/G$ ) est utilisé pour décrire les propriétés plastiques des matériaux et, selon le critère de Pugh, ce rapport constitue également un indicateur important de la ductilité et de la résistance du matériau à la déformation. Si le module de compressibilité ( $B$ ) est significativement plus grand que le module de cisaillement ( $G$ ), avec un rapport  $B/G > 1.75$ , le matériau est plus ductile. En revanche, si le module de compressibilité ( $B$ ) est beaucoup plus petit que le module de cisaillement ( $G$ ), avec un rapport  $B/G < 1.75$ , le matériau est plus fragile.

Pour le cas de nos composés  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $Y = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}$  et  $\text{Hf}$ ), les valeurs de  $B/G$  sont respectivement égales à 7.60, 3.44, 2.25 et 2.00 (voir Tableau 8). Ainsi, tous les composés sont prédits comme étant ductiles. Les valeurs de  $B/G$ , soit 1.615 pour  $\text{K}_2\text{TaSi}$  et 1.584 pour  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , indiquent que le matériau est fragile. Ces conclusions sont basées sur l'approximation GGA.

$\nu$  : Le coefficient de Poisson  $\nu$  indique la réponse du matériau dans les directions perpendiculaires à la direction de chargement. Selon la règle de Frantsevich, si le coefficient de Poisson.  $\nu > 1/3$  le matériau est ductile, tandis que si  $\nu < 1/3$  le matériau est fragile. Nos valeurs calculées (Tableau 8) suggèrent également une ductilité pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  et

$\text{Co}_2\text{ZrPb}$  ( $\nu > 1/3$ ) tandis que  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  ( $\nu = 0.28$ ) et  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $\text{X} = \text{Rb}$  et  $\text{K}$ ) est à la limite ou potentiellement fragile selon ce seul critère.

**E :** Cela se réfère à la relation entre la contrainte et la déformation d'un matériau, connue sous le nom de module de Young (Young's modulus), qui reflète la rigidité du matériau ; plus la valeur de  $E$  est élevée, plus le matériau est rigide. Les valeurs indiquées dans le tableau montrent que les composés  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $\text{Y} = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}$  et  $\text{Hf}$ ) possèdent des valeurs élevées du module de Young, indiquant une grande rigidité, tandis que les deux composés  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $\text{X} = \text{Rb}$  et  $\text{K}$ ) présentent des valeurs faibles, reflétant une rigidité moindre.

**A :** Le rapport anisotrope ( $A$ ) est une mesure du degré d'anisotropie dans les matériaux élastiques. L'anisotropie fait référence à la propriété d'un matériau d'avoir des propriétés mécaniques différentes selon les directions cristallographiques. En d'autres termes, le matériau présente des réponses différentes aux forces externes lorsqu'elles sont appliquées le long de différents axes.

Lors de l'étude des matériaux, il est essentiel de déterminer s'ils sont isotropes ou anisotropes. Un matériau isotrope présente les mêmes propriétés mécaniques dans toutes les directions, ce qui signifie que le rapport anisotrope ( $A$ ) est égal à 1. En revanche, les matériaux anisotropes ont un rapport anisotrope ( $A$ ) supérieur à 1, ce qui indique que leur réponse mécanique varie en fonction de la direction de la contrainte appliquée.

Le facteur d'anisotropie en cisaillement ( $A$ ) pour les composés étudiés dépasse la valeur critique ( $A = 1$ ) pour  $\text{Co}_2\text{YPb}$  ( $\text{Y} = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}$ , et  $\text{Hf}$ ), Par conséquent, nous pouvons conclure que ces composés sont de nature anisotrope.

En ce qui concerne les deux composés  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $\text{X} = \text{Rb}$  et  $\text{K}$ ), leur valeur est proche de 1, ce qui indique qu'ils tendent vers des propriétés isotropes.

Alliages	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>44</sub>	B(GPa)	G(GPa)	B/G	E(GPa)	A	$\nu$
Co <sub>2</sub> TcPb	178.51	162.19	41.77	167.63	22.05	7.60	63.38	5.11	0.43
Co <sub>2</sub> TiPb	175.27	140.09	81.72	151.82	44.08	3.44	120.58	4.64	0.36
Co <sub>2</sub> ZrPb	204.36	118.3	86.01	147.03	65.11	2.25	170.22	2.00	0.61
Co <sub>2</sub> HfPb	210.99	117.89	101.60	148.92	74.23	2.00	190.96	2.41	0.28
Rb <sub>2</sub> TaSi	51.76	14.34	15.82	26.81	16.92	1.58	41.96	0.84	0.24
K <sub>2</sub> TaSi	55.05	19.12	20.16	31.09	19.24	1.61	47.87	1.12	0.24

**Tableau III. 9:** Les constantes élastiques calculées C<sub>ij</sub> (GPa), le module de masse B(GPa), le module de cisaillement G(GPa), le rapport de Paugh B/G, le module de Young E(GPa), le coefficient de Poisson  $\nu$  et le facteur d'anisotropie A au volume d'équilibre des l'alliages Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf) et X<sub>2</sub>TaSi (X= Rb et K) de Heuslers complet.

### III.14. Propriétés Thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir la chaleur en énergie électrique, ou inversement. Leur objectif principal est de contribuer à la production d'électricité à partir de la chaleur résiduelle (énergie perdue) sans générer de gaz à effet de serre, ainsi qu'au développement de systèmes de réfrigération sans utiliser de fluides cryogéniques [18]. Pour atteindre cet objectif, des recherches doivent être menées pour identifier les matériaux thermoélectriques les plus adaptés. Le principal défi pour les chercheurs en matériaux est d'améliorer les performances de ces matériaux, qui sont exprimées par le facteur de mérite sans dimension  $ZT = (S^2(\sigma/\tau) T/k)$ , en fonction du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique ( $\sigma/\tau$ ), de la température (T) et de la conductivité thermique totale ( $k = k_e + k_l$ ).

Pour calculer les propriétés de transport des alliages Heusler Co<sub>2</sub>YPb (Y = Tc, Ti, Zr et Hf) et X<sub>2</sub>TaSi (X= Rb et K) nous avons utilisé le code BoltzTraP [1], tel qu'il est mis en œuvre dans le progiciel WIEN2k. Le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), le coefficient de Hall (RH) et les facteurs de puissance (ZT) ont été déterminés en fonction de la température, comme le montre les figures (23-27) dans la plage de température de 50 à 1000 K, en utilisant un maillage K plus dense de 120 000 points K.

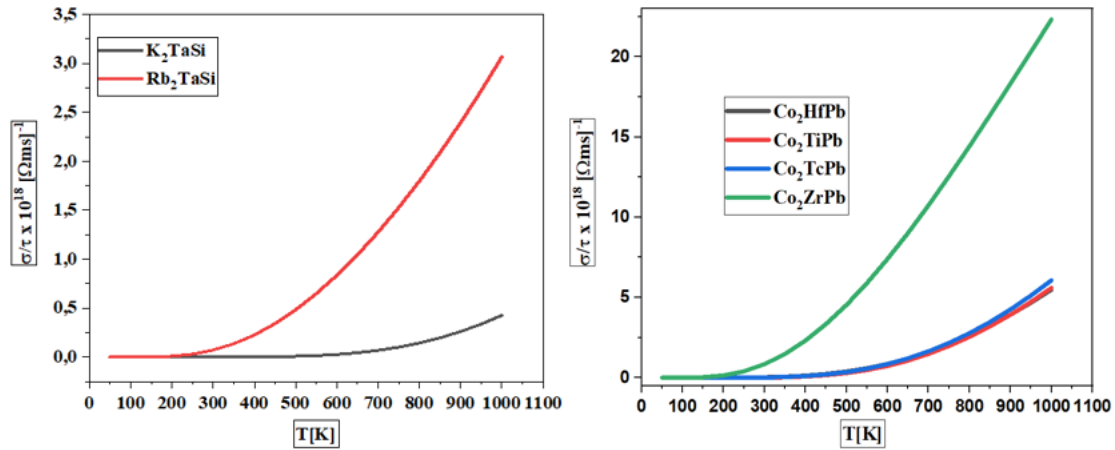
#### III.14.1. Conductivité Electrique

La conductivité électrique est la mesure de la capacité d'un matériau à conduire le courant électrique, qui est généralement transporté par des électrons ou des ions.

Le graphique de la figure 23 montre l'évolution de la conductivité électrique par temps de relaxation  $t$  à différentes températures pour nos composés. Entre 50 K et 300 K, la conductivité électrique reste presque constante, à partir de 350 K, la conductivité de ces matériaux augmente significativement avec la température, confirmant leur nature semi-conductrice. La conductivité atteint son maximum à 1000 K et sa valeur est de  $6 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $5.5926315 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$ ,  $22.31759 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  et  $5.4919641 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ , respectivement. Les composés présentent une conductivité électrique élevée, ce qui indique une excellente conduction et une faible résistivité pour un transport efficace des charges électriques avec des pertes minimales dues à l'effet Joule. Nous remarquons également que la conductivité de  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  est la plus élevée, ce qui pourrait être lié à des détails de sa structure de bandes près du niveau de Fermi (malgré la présence d'une grande bande interdite dans le canal minoritaire).

En ce qui concerne les deux composés  $\text{K}_2\text{TaSi}$  et  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , nous remarquons qu'aux basses températures (de 50 K à 200 K), les deux matériaux présentent des valeurs stables de  $\sigma/\tau$ , ce qui indique que la conductivité électrique n'est pas significativement affectée par la température dans cette plage. Ce comportement peut être expliqué par la mobilité limitée des porteurs de charge dans ces conditions, à partir de 200 K, la valeur de la conductivité électrique  $\sigma$  commence à augmenter de manière significative. Le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  présente une évolution exponentielle marquée de  $\sigma/\tau$ , tandis que  $\text{K}_2\text{TaSi}$  montre une augmentation progressive de la conductivité électrique. Cette observation met en évidence la tendance de  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  à exhiber un comportement de type semi-conducteur, contrairement au caractère métallique caractéristique de  $\text{K}_2\text{TaSi}$ . À 1000 K, la valeur de  $\sigma/\tau$  atteint environ  $3.5 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , alors qu'elle est de l'ordre de  $2.5 \times 10^{18} (\Omega\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{K}_2\text{TaSi}$ , ce qui reflète une conductivité électrique élevée à des températures élevées, en particulier pour  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ .

Ces différences sont attribuées aux propriétés électroniques et structurales des éléments constitutifs de chaque matériau, qui influencent à la fois la densité des porteurs de charge et leur mobilité.



**Figure III. 25:** Évolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

### III.14.2. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck est une mesure de l'ampleur d'une force électromotrice  $V_{emf}$  générée dans un matériau lorsqu'il est traversé par un gradient de température ( $\Delta T$ ). Il est donné comme suit :  $S = V_{emf} / \Delta T$ , La figure 24 présente les changements du coefficient Seebeck en fonction de l'évolution de la température et de l'analyse de l'état de spin-down.

Après les valeurs initiales pour  $Co_2TcPb$ ,  $Co_2TiPb$ ,  $Co_2ZrPb$  et  $Co_2HfPb$  qui étaient respectivement de  $1787.7866 \mu VK^{-1}$ ,  $1778.3802 \mu VK^{-1}$ ,  $804.96002 \mu VK^{-1}$  et  $1474.8736 \mu VK^{-1}$ , à la température de 100K, la courbe des composés commence à diminuer rapidement jusqu'à un minimum de leur valeur à ( $306.73698 \mu VK^{-1}$ ) et ( $376.3802 \mu VK^{-1}$ ) pour  $Co_2TcPb$ ,  $Co_2TiPb$  et ( $267.15629 \mu VK^{-1}$  et  $366.17864 \mu VK^{-1}$ ) pour  $Co_2ZrPb$ ,  $Co_2HfPb$  à une température de 1000k. La diminution du coefficient de Seebeck avec l'augmentation de la température est liée à l'augmentation des collisions entre les porteurs de charge et les phonons, à l'augmentation de la conductivité thermique électronique, ainsi qu'aux changements dans les processus de diffusion et la densité des états électroniques, ce qui entraîne une réduction de la tension thermoélectrique générée pour un même gradient de température. De plus, les valeurs obtenues de  $S$  étaient positives pour tous les composés, ce qui indique que les porteurs de charge sont principalement de type P (trous) sur l'ensemble de la plage de températures.

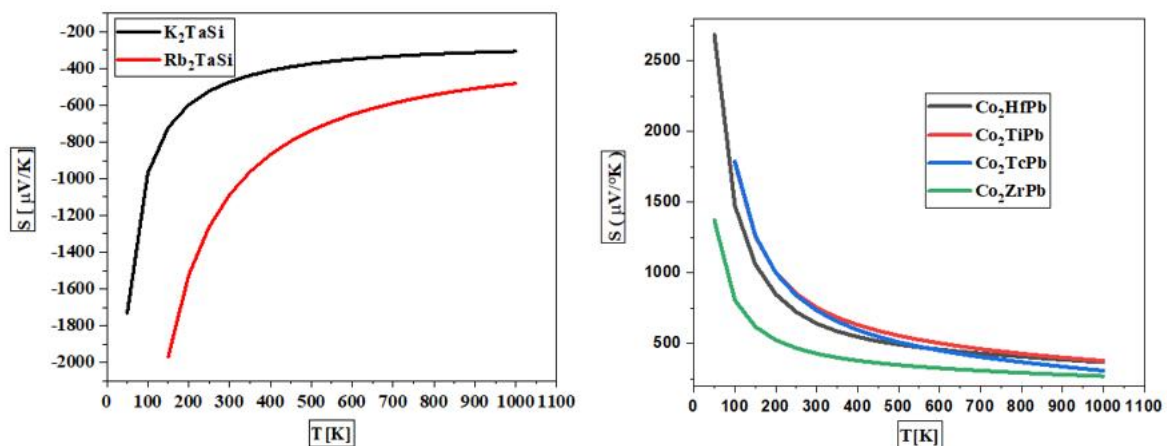
En revanche, les deux courbes des composés ( $Rb_2TaSi$  et  $K_2TaSi$ ) montrent un comportement similaire, caractérisé par une augmentation rapide du coefficient de Seebeck aux basses températures. Le coefficient Seebeck, utilisé pour mesurer la réponse électrique d'un matériau lorsqu'il est soumis à un chauffage, s'est révélé négatif pour les deux matériaux. Cela indique

que les électrons sont les porteurs de charge dominants dans ces matériaux, contrairement aux semi-conducteurs de type p où les trous prédominent.

À basses températures (de 0 à 200 K), les valeurs absolues du coefficient Seebeck sont élevées, atteignant environ  $-2000 \mu\text{V/K}$ . Par la suite, avec l'augmentation de la température, le coefficient subit une forte diminution attribuée à l'activation successive des porteurs de charge.

Dans l'intervalle de température compris entre 200 K et 600 K, le coefficient Seebeck présente une augmentation régulière, bien qu'à un rythme plus faible. Il est à noter que le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  montre de meilleures performances par rapport à  $\text{K}_2\text{TaSi}$ .

Avec la poursuite de l'élévation de la température de 600 K à 1000 K, les valeurs se stabilisent progressivement et deviennent quasi constantes, le coefficient Seebeck atteignant environ  $-450 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$ , tandis qu'il est d'environ  $-480 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{K}_2\text{TaSi}$ . Cela indique que les mécanismes de transport thermoélectrique dans ces composés tendent vers un état quasi stable aux températures élevées.



**Figure III. 26:** Evolution coefficient de Seebeck en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

### III.14.3. Conductivité Thermique Totale

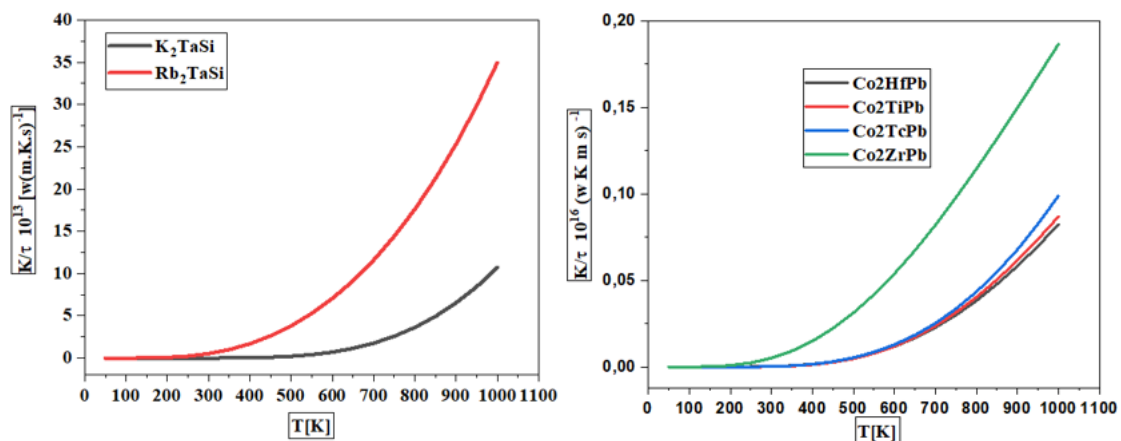
La conductivité thermique électronique ( $\kappa/\tau$ ) d'un matériau désigne sa capacité à transférer l'énergie sous forme de chaleur. Elle peut être mesurée à l'aide de l'équation  $\kappa/\tau = \kappa_e + \kappa_l$ , où  $\kappa_e$  et  $\kappa_l$  représentent les vibrations électriques et de réseau de la conductivité thermique totale  $\kappa/\tau$ .

Les courbes de la figure 25 montrent la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e/\tau$ ) en fonction de la température dans la plage de 50 à 1000 K. La conductivité thermique électronique de  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{HfPb}$  et  $\text{Co}_2\text{TiPb}$  reste relativement faible et constante entre 50 et 350 K, tandis que pour  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ , elle est constante dans la plage de 50 à 200 K. Ensuite, on observe une augmentation rapide de la conductivité thermique avec la température.

À 1000 K,  $\kappa_e/\tau$  atteint environ  $0.09 \times 10^{16} \text{ W}(\text{K}\cdot\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $0.07 \times 10^{16} \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $0.19 \times 10^{16} \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$ , et  $0.07 \times 10^{16} \text{ W}(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$  pour  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ . L'augmentation observée de la conductivité thermique électronique avec la température suit dans une certaine mesure la loi de Wiedemann-Franz ( $\kappa_e \propto \sigma T$ ), reflétant l'augmentation de la conductivité électrique.

Pour les deux composés  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  et  $\text{K}_2\text{TaSi}$ , aux basses températures (0–200 K), les valeurs de la conductivité thermique restent très faibles. Ce comportement peut être attribué aux vibrations limitées des phonons, ainsi qu'au faible nombre de porteurs de charge effectifs, ce qui entraîne une contribution réduite de la composante réseau à la conductivité thermique. Avec l'élévation de la température entre 200 K et 600 K, les courbes de la conductivité thermique ( $\kappa/\tau$ ) présentent une augmentation rapide ; le composé  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  montre une croissance exponentielle marquée, tandis que  $\text{K}_2\text{TaSi}$  n'affiche qu'une augmentation progressive. Ce comportement est attribué à l'activation graduelle des porteurs de charge et à l'intensification des vibrations des phonons, ce qui améliore collectivement la conductivité thermique globale du matériau.

Aux hautes températures (600 K – 1000 K), la courbe de  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  présente une tendance ascendante, dépassant la valeur de  $35 \times 10^{13} \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$ , tandis que  $\text{K}_2\text{TaSi}$  n'atteint qu'environ  $10 \times 10^{13} \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})^{-1}$  et enregistre une diminution progressive. Ainsi,  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  présente une conductivité thermique plus élevée que  $\text{K}_2\text{TaSi}$  sur l'ensemble de la plage de températures étudiée. Ce comportement est attribué à sa structure électronique, qui favorise le transport des électrons, tandis que les performances thermiques plus faibles de  $\text{K}_2\text{TaSi}$  peuvent être liées à des caractéristiques structurales qui entravent le transfert de chaleur.



**Figure III. 27:** Evolution de la conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

### III.14.4. Facteur de mérite ZT

La figure de mérite ZT est utilisée pour évaluer la performance thermoélectrique d'un matériau. Elle est calculée à l'aide de la formule :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{k} \quad (\text{III.10})$$

Étant donné que nous avons calculé  $\sigma/\tau$  et  $\kappa_e/\tau$  et que nous ne disposons pas de  $\kappa_l$  ni de  $\tau$ , le ZT calculé ici, probablement en utilisant :

$$ZT = \frac{S^2(\sigma/\tau)T}{\kappa_e/\tau} \quad (\text{III.11})$$

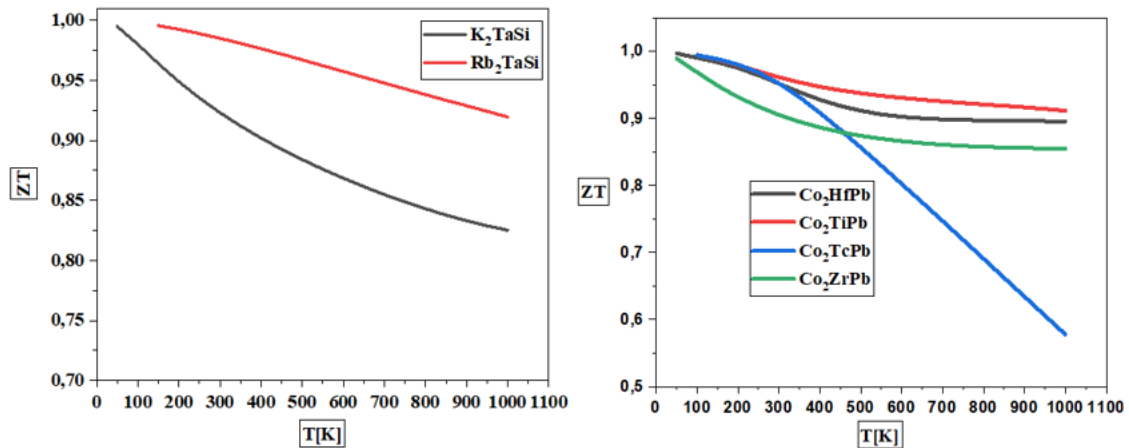
Représente une limite supérieure en supposant que  $\kappa_l = 0$  et nécessite l'annulation du temps de relaxation  $\tau$ . Cela fournit une comparaison relative entre les matériaux, mais pas la valeur absolue de ZT.

La figure 26 montre comment ce facteur de mérite calculé ZT varie avec la température. À 100 K, Co<sub>2</sub>TcPb présente une valeur élevée de ZT approchant 0.99, qui diminue rapidement à mesure que la température augmente, atteignant une valeur minimale d'environ 0.57 à 1000 K. Nous avons également observé que les trois autres alliages de Heusler, Co<sub>2</sub>TiPb, Co<sub>2</sub>ZrPb et Co<sub>2</sub>HfPb, présentent une légère diminution du facteur de mérite lorsque la température augmente de 100 K à 1000 K. La valeur maximale de ZT est d'environ 0.99, 0.98 et 0.99 à 100 K, tandis que la valeur minimale est de 0.91, 0.85 et 0.89 à 1000 K pour Co<sub>2</sub>TiPb, Co<sub>2</sub>ZrPb et Co<sub>2</sub>HfPb, respectivement.

Les alliages de Heusler Co<sub>2</sub>YPb (Y = Ti, Zr et Hf) présentent des valeurs élevées de ZT (sous les hypothèses de calcul), proches de l'unité, particulièrement à basse température, ce qui en fait des candidats potentiellement intéressants dans le domaine de la thermoélectricité. La faible variation observée du facteur de mérite ZT pour Co<sub>2</sub>TiPb, Co<sub>2</sub>ZrPb et Co<sub>2</sub>HfPb avec l'augmentation de la température suggère des changements relativement équilibrés entre S<sup>2</sup> et  $\kappa_e$  dans cette plage.

En ce qui concerne les deux matériaux X<sub>2</sub>TaSi (X = Rb et K), nous remarquons qu'aux basses températures (0 K – 200 K), les valeurs du facteur de mérite ZT sont relativement élevées, avec une légère supériorité du composé Rb<sub>2</sub>TaSi par rapport à K<sub>2</sub>TaSi. Cette supériorité est attribuée à un meilleur équilibre entre la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique, dans la plage de températures moyennes (200 K – 600 K), le facteur de mérite (ZT) continue de diminuer progressivement, avec Rb<sub>2</sub>TaSi conservant un léger avantage par rapport à K<sub>2</sub>TaSi, ce qui reflète une meilleure stabilité des performances thermoélectriques. Aux températures plus élevées (600 K – 1000 K), les valeurs de ZT poursuivent leur baisse de manière régulière. Néanmoins, Rb<sub>2</sub>TaSi reste supérieur à K<sub>2</sub>TaSi, atteignant environ 0,92 contre

0,85. Ce résultat indique que les deux matériaux conservent leur efficacité dans les applications à haute température, Les valeurs de  $ZT$  restent significatives et prometteuses, aussi bien aux basses qu'aux hautes températures, ce qui fait des deux composés de bons candidats pour les applications thermoélectriques, avec un léger avantage en faveur de  $Rb_2TaSi$  sur l'ensemble de la plage de températures étudiée.



**Figure III. 28:** Variation de facteur de mérite  $ZT$  en fonction de la température pour les matériaux étudiés.

### III.15. Conclusion

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés électroniques, structurales, magnétiques, élastiques et thermoélectriques des composés Full-Heusler  $Co_2YPb$  ( $Y = Tc, Ti, Zr$  et  $Hf$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb$  et  $K$ ) en utilisant la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation, nous avons utilisé différentes approximations telles que le gradient généralisé (GGA), GGA+U, mBJ-GGA et, où  $U$  représente le paramètre de Hubbard, afin d'obtenir des résultats précis sur les propriétés électroniques.

Les résultats structurels montrent que les composés  $Co_2YPb$  ( $Y = Tc, Ti, Zr$  et  $Hf$ ) sont stables dans une configuration ferromagnétique avec une structure de type  $Cu_2MnAl$ , Quant aux deux composés  $X_2TaSi$  ( $X = Rb$  et  $K$ ), ils sont stables dans la configuration ferromagnétique (FM) avec une structure de type  $Hg_2CuTi$ .

Les dispersions des structures de bandes et les densités d'états (DOS) indiquent que les composés  $Co_2YPb$  présentent un comportement demi-métallique avec des bandes interdites indirectes, tandis que les deux composés  $X_2TaSi$  ( $X = Rb$  et  $K$ ) présentent des caractéristiques semi-métalliques avec des bandes interdites directes.

Pour confirmer la stabilité de ces composés, nous avons calculé leurs constantes et modules élastiques. Les résultats montrent que tous les composés  $\text{Co}_2\text{YPb}$  sont ductiles, tandis que pour les composés  $\text{X}_2\text{TaSi}$ , les résultats révèlent une nature relativement fragile.

Les résultats de cette étude indiquent que les alliages Full-Heusler  $\text{Co}_2\text{YPb}$  (où  $\text{Y} = \text{Tc}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) et  $\text{X}_2\text{TaSi}$  ( $\text{X}=\text{Rb}, \text{K}$ ) présentent des propriétés thermoélectriques prometteuses. En effet, le coefficient de Seebeck de  $\text{Co}_2\text{YPb}$  est positif, ce qui les classe parmi les semi-conducteurs de type P, tandis que le coefficient de Seebeck de  $\text{X}_2\text{TaSi}$  est négatif, ce qui les classe parmi les semi-conducteurs de type N.

De plus, les alliages  $\text{Co}_2\text{TcPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{TiPb}$ ,  $\text{Co}_2\text{ZrPb}$  et  $\text{Co}_2\text{HfPb}$ , ainsi que les composés  $\text{Rb}_2\text{TaSi}$  et  $\text{K}_2\text{TaSi}$ , présentent des valeurs élevées du facteur de mérite  $ZT$  (calculées sur la base des contributions électroniques), en particulier à basses et moyennes températures. Ces résultats mettent en évidence le potentiel d'utilisation efficace de ces alliages dans les systèmes embarqués des véhicules, grâce à leur capacité à améliorer la gestion de l'énergie thermique et à accroître l'efficacité énergétique des voitures modernes.

## Références

- [1] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Comput Phys Commun*, vol. 175, no. 1, pp. 67–71, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [2] T. J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. V Badding, and J. O. Sofo, "Transport coefficients from first-principles calculations," *Phys Rev B*, vol. 68, no. 12, p. 125210, Sep. 2003, doi: [10.1103/PhysRevB.68.125210](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.125210).
- [3] Q. Mahmood, S. A. Ali, M. Hassan, and A. Laref, "First principles study of ferromagnetism, optical and thermoelectric behaviours of AVO<sub>3</sub> (A= Ca, Sr, Ba) perovskites," *Mater Chem Phys*, vol. 211, pp. 428–437, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.019>.
- [4] M. Born and K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices*. Oxford university press, 1996.
- [5] A. Zitouni et al., "Insight into Structural, Electronic, Magnetic, and Elastic Properties of Full-Heusler Alloys Co<sub>2</sub>YPb (Y = Ti, V, Fe, and Mo): Ab Initio Study," *JETP Lett*, vol. 112, no. 5, pp. 290–298, 2020, doi: [10.1134/S0021364020170026](https://doi.org/10.1134/S0021364020170026).
- [6] D. H. Chung and W. R. Buessem, "The voigt-reuss-hill approximation and elastic moduli of polycrystalline MgO, CaF<sub>2</sub>,  $\beta$ -ZnS, ZnSe, and CdTe," *J Appl Phys*, vol. 38, no. 6, pp. 2535–2540, 1967. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1709944>.
- [7] O. T. Bruhns, "The Prandtl-Reuss equations revisited," *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 94, no. 3, pp. 187–202, 2014. doi: <https://doi.org/10.1002/zamm.201300243>.
- [8] S. F. Pugh, "XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, no. 367, pp. 823–843, 1954. doi: <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [9] J. P. Watt and L. Peselnick, "Clarification of the Hashin-Shtrikman bounds on the effective elastic moduli of polycrystals with hexagonal, trigonal, and tetragonal symmetries," *J Appl Phys*, vol. 51, no. 3, pp. 1525–1531, 1980. doi: <https://doi.org/10.1063/1.327804>.
- [10] A. Šimůnek, "How to estimate hardness of crystals on a pocket calculator," *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 75, no. 17, p. 172108, 2007. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.172108>.
- [11] D. Vasileska, H. R. Khan, S. S. Ahmed, G. Kannan, and C. Ringhofer, "Quantum and Coulomb effects in nano devices," *Nano-Electronic Devices: Semiclassical and Quantum Transport Modeling*, pp. 97–181, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8840-92>.

- [12] T. Maekawa, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Physical properties of polycrystalline SrVO<sub>3</sub>- $\delta$ ," *J Alloys Compd*, vol. 426, no. 1–2, pp. 46–50, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.026>.
- [13] T. Takeuchi, "Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials," *Mater Trans*, vol. 50, no. 10, pp. 2359–2365, 2009. doi: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009143>.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Perdew, Burke, and Ernzerhof Reply:," *Phys Rev Lett*, vol. 80, no. 4, p. 891, Jan. 1998, doi: [10.1103/PhysRevLett.80.891](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.891).
- [15] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys Rev Lett*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: [10.1103/PhysRevLett.102.226401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401).
- [16] F. Tran and P. Blaha, "Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential," *Phys Rev Lett*, vol. 102, no. 22, p. 226401, Jun. 2009, doi: [10.1103/PhysRevLett.102.226401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401).
- [17] G. Pagare, S. S. Chouhan, P. Soni, S. P. Sanyal, and M. Rajagopalan, "First principles study of structural, electronic and elastic properties of lutetium mono-pnictides," *Comput Mater Sci*, vol. 50, no. 2, pp. 538–544, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.09.016>.
- [18] R. Hill, "First-principles elastic constants for the hcp transition metals Fe, Co, and Re at high pressure," in *Proc. Phys. Soc*, 1952, p. 350. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.791>.
- [19] A. Wederni, J. Daza, W. Ben Mbarek, J. Saurina, L. Escoda, and J.-J. Suñol, "Crystal Structure and Properties of Heusler Alloys: A Comprehensive Review," *Metals (Basel)*, vol. 14, no. 6, 2024, doi: [10.3390/met14060688](https://doi.org/10.3390/met14060688).
- [20] O. Addou, A. Touia, and K. Benyahia, "Calculation of Structural, Electronic, Optical, and Thermoelectric Properties of XPdBi (X = La, Sc, Y): Materials for Optoelectronic Devices," *Acta Phys Pol A*, vol. 143, no. 3, p. 252, Apr. 2023, doi: [10.12693/APhysPolA.143.252](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.143.252).

# Conclusion Générale

### Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur une étude systématique des oxydes pérovskites à base de métaux de transition (Vanadium, Fer et Chrome) de formule générale  $SrYO_3$  ( $Y = V, Fe, Cr$ ) et des alliages Full-Heusler à base de métaux de transition (Hafnium, Titane, Zirconium, Technétium, Rubidium, Potassium, Tantale et Silicium) de formule générale  $Co_2YPb$  (où  $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ), avec un accent particulier sur leur utilisation potentielle dans les systèmes embarqués automobiles.

L'étude théorique des propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastiques et thermoélectriques de ces matériaux a été réalisée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), mise en œuvre dans le code WIEN2k.

Tout d'abord, nous avons déterminé les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, élastique et thermoélectriques des oxydes pérovskites  $SrYO_3$  (où  $Y = V, Fe, Cr$ ) et des alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  ( $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ).

Dans un premier temps, nous avons analysé les états d'équilibre de ces matériaux en optimisant leur énergie en fonction du volume. Pour les oxydes pérovskites  $SrYO_3$ , nous avons étudié les phases ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM). Concernant les alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  et  $X_2TaSi$ , nous avons examiné leurs structures selon les types  $Cu_2MnAl$  et  $Hg_2CuTi$ , en analysant leurs phases FM et NM. L'ajustement des courbes volume-énergie à l'équation d'état de Birch-Murnaghan nous a permis de déterminer les structures les plus stables de ces matériaux.

Nous avons trouvé que les oxydes pérovskites  $SrYO_3$  (où  $Y = V, Fe, Cr$ ) sont les plus stables dans la phase ferromagnétique (FM), tandis que Les alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  ( $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) sont les plus stables lorsqu'ils adoptent la structure de type  $Cu_2MnAl$  en phase ferromagnétique (FM), Alors que les composés  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ) présentent une stabilité en adoptant la structure de type  $Hg_2CuTi$  dans la phase ferromagnétique (FM).

Ensuite, nous avons étudié les propriétés électroniques et magnétiques des matériaux examinés dans cette thèse, à savoir les oxydes pérovskites  $SrYO_3$  ( $Y = V, Fe, Cr$ ) et les alliages Full-Heusler  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ) et  $Co_2YPb$  ( $Y = Tc, Ti, Zr, Hf$ ).

Le terme d'échange-corrélation a été traité en utilisant les approches GGA et mBJ, ainsi qu'en introduisant le paramètre de Hubbard  $U$  dans ces méthodes

L'analyse des structures de bande révèle que ces composés présentent un comportement demi-métallique avec un gap dans la composante de spin down, Les densités d'états totale (DOS) confirment ce caractère demi-métallique et montrent que l'hybridation des états  $Sr_{-d}$  et

## Conclusion générale

$Y_{-d}$  dans les oxydes pérovskites, ainsi que celle des états  $Co_{-d}$ ,  $Y_{-d}$ ,  $Ta_{-4}$  et  $Si_{-p}$  dans les alliages Full-Heusler, est responsable de la formation des bandes interdites.

Pour les propriétés magnétiques, les oxydes pérovskites  $SrYO_3$ , le moment magnétique est principalement porté par l'atome de transition (V, Cr, Fe), avec un alignement antiparallèle de l'oxygène. Dans les alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$ , le cobalt (Co) domine le moment magnétique total, tandis que l'élément Y (Hf, Ti, Zr, Tc) contribue faiblement, souvent avec des valeurs négatives, pour les composés  $X_2TaSi$ , le moment magnétique est principalement porté par l'atome du métal de transition (Ta).

Nous avons ensuite étudié les propriétés élastiques de ces composés dans leurs états les plus stables. Les paramètres élastiques calculés indiquent que tous nos composés sont stables. Les alliages Full-Heusler  $Co_2TiPb$ ,  $Co_2ZrPb$  et  $Co_2HfPb$ , ainsi que les oxydes pérovskites  $SrVO_3$  et  $SrCrO_3$ , sont considérés comme ductiles, tandis que  $Co_2TcPb$ ,  $SrFeO_3$ ,  $Rb_2TaSi$  et  $K_2TaSi$  sont plus fragiles.

Enfin, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des oxydes pérovskites  $SrYO_3$  ( $Y = Fe, Cr$ ) et des alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  ( $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ) en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann, implémentée dans le code BoltzTraP.

Enfin, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des oxydes pérovskites  $SrYO_3$  ( $Y = Fe, Cr$ ) et des alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  ( $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) et  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ) en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. À cette fin, nous avons commencé par analyser les propriétés de transport de ces composés en fonction de la température, notamment la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, la conductivité thermique totale et le facteur de mérite ZT. Les matériaux étudiés présentent de bonnes valeurs du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique, associées à de faibles valeurs de conductivité thermique, ce qui les rend particulièrement adaptés à la fabrication de dispositifs thermoélectriques.

Enfin, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des oxydes pérovskites  $SrYO_3$  (où  $Y = Fe, Cr$ ) et des alliages Full-Heusler  $Co_2YPb$  (où  $Y = Hf, Ti, Zr, Tc$ ) et Full-Heusler  $X_2TaSi$  ( $X = Rb$  et  $K$ ) en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code BoltzTraP. Pour ce faire, nous avons d'abord analysé les propriétés de transport de ces composés en fonction de la température, notamment la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, la conductivité thermique totale et le facteur de mérite ZT. Les matériaux étudiés présentent de bonnes valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, ainsi que de faibles valeurs de conductivité thermique, en plus de valeurs du facteur de mérite ZT proches de l'unité à basses et moyennes températures.

## Conclusion générale

---

---

À l'issue de cette étude, nos résultats ont montré que ces composés présentent des propriétés prometteuses qui les rendent particulièrement intéressants pour les systèmes embarqués automobiles (Systèmes Embarqués Automobiles), où ils peuvent être exploités dans les domaines suivants : Capteurs magnétiques et électroniques, Unités de génération thermoélectrique.

### Productions scientifiques

#### 1. Publications Internationales:

**N. Saidi**, W. Benstaali, A. Abbad, H. Bentahar and S. Bentata “Insight into Electronic, Optoelectronic and Thermoelectric Properties of Full-Heusler  $X_2TaSi$  ( $X = Rb, K$ ): First-Principles Calculations” *Acta Physica Polonica A*, vol. 148, no. 2, p. 136 (2025).

K. Bahnes, S. Rezini, A. Abbad, W. Benstaali, **N. Saidi** and O. Belarbi, “Magnetic and thermoelectric properties of  $RbCaYF$  ( $Y = C$  and  $N$ ) Heusler alloys: Promising candidates for embedded systems in telecommunications,” *East European Journal of Physics*, vol. 3, pp. 365–374 (2025).

#### 2. Communications Nationales et Internationales:

**N. Saidi**, W. Benstaali, A. Abbad, K. Bahnes and O. Belarbi, “Structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of  $Co_2VPb$  Heusler by first-principles calculations,” National Conference of Applied Sciences and Engineering (NCASE’24), Online Conference, 17–18 November 2024, ENSTA, Algeria.

**N. Saidi**, W. Benstaali, K. Bahnes and A. Abbad, “Structural, elastic and electronic properties of full-Heusler  $Co_2FePb$  alloy by first-principles calculation,” 3rd International Conference on Energy, Materials and Environment (ICEME 2024), University of Djilali Bounaama, Khemis Miliana, Algeria, 6–7 May 2024.

**N. Saidi**, “First-principle calculations to investigate structural, electronic and magnetic properties of  $SrCrO_3$ ,” 3rd National Conference on Applied Physics and Chemistry (NCAPC’23), Laghouat, Algeria, 12–13 March 2023.

**N. Saidi**, W. Benstali, B. Hkeira, A. Abbad, K. M. Abdeljabbar, A. Guesmia, O. Belarbi, “Electronic, Thermoelectric and Magnetic Properties of the Cubic Perovskite Oxide  $CaFeO_3$ ,” 2nd National Conference on Materials, Energy & Environment (NCMEE 2024), 13–14 February 2024, Biskra, Algeria.