

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hadj Lakhdar – Batna 1



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Physique

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

Par : **Mohamed DIAF**

Thème :

Étude par le premier principe des propriétés physiques des alliages Heuslers et double Heuslers destinés aux applications photovoltaïques.

Domaine : Sciences de la Matière.

Filière : Physique.

Spécialité : Matériaux et énergie photovoltaïque.

Laboratoire de recherche : Laboratoire d'Études Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM).

Soutenue à **Batna**, le : **09/05/2024**

Devant le jury composé de :

Président :	Lakhdar DHIMI	Prof.	Université de Batna 1
Rapporteur :	Haroun RIGHI	Dr. (MC-A)	Université de Batna 1
Examinateurs :	Yassine DJABALLAH	Prof.	Université de Batna 1
	Habib RACHED	Prof.	Université Hassiba Benbouali de Chlef
	Salah Eddine BENALIA	Prof.	Université de Tissemsilt

Remerciements

Un programme de recherche doctorale est le premier pas vers une vie d'exploration des mystères de la Nature, et comme toute forme d'exploration, on connaît le point de départ mais pas la fin du voyage. Depuis **Avril 2021**, j'ai eu la chance de travailler sur la simulation numérique des propriétés de plusieurs matériaux intéressants en collaboration avec de nombreuses personnes. J'ai eu l'occasion de comprendre et de connaître non seulement des faits importants sur mon domaine d'investigation, mais aussi le bon état d'esprit pour affronter la physique de manière professionnelle. Alors que je ne trouvais pas toujours des résultats concluants, j'avais la possibilité d'explorer librement et de manière créative de nombreuses voies et solutions possibles.

Placé en première position du manuscrit bien que ce soit le dernier rédigé, le chapitre des remerciements est sans nul doute le plus agréable à rédiger mais pas forcément le plus facile.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Dr. RIGHI Haroun, pour avoir encadré ce travail de thèse et sans lequel rien n'aurait été possible.

Je remercie le directeur du Laboratoire d'Études Physico-Chimiques des Matériaux (LEPCM), Pr. Aissa Belgacem Bouzida, au sein duquel j'ai été bien accueillis.

Je tiens aussi à remercier le président et les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. D'abord, je remercie Pr. DHIMI Lakhdar d'avoir accepté d'être le président du jury de ce travail de thèse, mais également les autres membres, Pr. DJABALLAH Yassine, Pr. RACHED Habib ainsi que Pr. BENALIA Salah Eddine, d'avoir accepté de faire partie du jury.

Enfin, je clôturerai ce chapitre en remerciant mes parents. Ils m'ont toujours suivie dans cette direction, et m'ont aidée autant qu'ils pouvaient.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, l'étude se concentre sur les quatre composés Double Half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. Nous avons effectué des calculs DFT théoriques en utilisant le code Quantum ESPRESSO afin d'étudier leurs propriétés structurales, mécaniques, électroniques, thermodynamiques, optiques et thermoélectriques. À notre connaissance, notre étude est la première qui porte sur ces quatre composés. Nos calculs prédisent des phases semi-conductrices non magnétiques et stables avec des gaps indirects allant de 0.4eV à 0.9eV. Les résultats obtenus concernant leur conductivité thermique du réseau et le facteur ZT suggèrent que ces composés sont très adaptés à des applications thermoélectriques. Comme les quatre matériaux ont aussi un coefficient d'absorption et une conductivité optique élevés, ils peuvent être considérés comme des candidats prometteurs pour une utilisation dans des dispositifs optoélectroniques (cellules solaires). Une étude expérimentale serait très intéressante pour mieux comprendre leur comportement optique et thermoélectrique.

Mots clés : Alliages Double half-Heusler, semi-conducteurs, optoélectronique, ab-initio, propriétés électroniques et optiques.

Abstract

Our study focuses on the four Double Half-Heusler compounds $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ and $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. We carried out DFT calculations using the Quantum ESPRESSO code to study their structural, mechanical, electronic, thermodynamic, optical and thermoelectric properties. To our knowledge, our study is the first to focus on these four compounds. Our calculations predict non-magnetic and stable semiconductor phases with indirect gaps ranging from 0.4eV to 0.9eV. The results obtained regarding their lattice thermal conductivity and ZT factor suggest that these compounds are very suitable for thermoelectric applications. As all four materials also have high absorption coefficient and optical conductivity, they can be considered promising candidates for use in optoelectronic devices (solar cells). An experimental study would be very interesting to better understand their optical and thermoelectric behavior.

Keywords: Double half-Heusler alloys, semiconductors, optoelectronics, ab-initio, electronic and optical properties.

ملخص

تنقسم هذه الرسالة إلى ثلاثة فصول، يعرض أحدها (الأخير) النتائج النظرية. تركز الدراسة على مركبات نصف هوسلر المزدوجة الأربعة $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ ، $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ ، $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ و $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. أجرينا حسابات نظرية باستخدام كود Quantum ESPRESSO لدراسة خصائصها الهيكلية والميكانيكية والإلكترونية والبصرية والكهروحرارية. وعلى حد علمنا، فإن دراستنا هي الأولى التي ركزت على هذه المركبات الأربعة. تتنبأ حساباتنا بمراحل أشباه الموصلات غير المغناطيسية والمستقرة مع وجود فجوات غير مباشرة تتراوح من 0.4 فولت إلى 0.9 فولت. تشير النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالتوصيل الحراري الشبكي وعامل ZT إلى أن هذه المركبات مناسبة جدًا للتطبيقات الكهروحرارية. نظرًا لأن جميع المواد الأربعة تتمتع أيضًا بمعامل امتصاص عالي وموصلية بصرية، فيمكن اعتبارها مرشحات واعدة للاستخدام في الأجهزة الإلكترونية الضوئية (الخلايا الشمسية).

ستكون الدراسة التجريبية مثيرة للاهتمام للغاية لفهم سلوكها البصري والكهروحراري بشكل أفضل.

الكلمات المفتاحية: سبائك نصف هوسلر المزدوجة، أشباه الموصلات، الإلكترونات الضوئية، البداية، الخواص الإلكترونية والبصرية.

Table des matières

Liste des figures	4
Liste des tableaux	13
Introduction générale	1
I Composés Heuslers : Étude bibliographique	7
I.1 Introduction	7
I.2 Théorie des composés Half-Heusler, Full-Heusler et Double Half-Heusler	8
I.2.1 Composés Semi-Heusler (Half-Heusler)	9
I.2.2 Composés Full-Heusler et Full-Heusler Inverse	10
I.2.3 Composés Double half-Heusler	12
I.2.4 Composés Triple et Quadruple half-Heusler	17
I.3 Propriétés des composés Half-Heusler, Full-Heusler et Double Half-Heusler	18
I.3.1 Propriétés électroniques	18
I.3.1.1 Heuslers semiconducteurs	18
I.3.2 Propriétés thermo- et opto-électroniques	20
I.3.3 Composés Heusler magnétiques	22
I.3.4 Étude de différentes formes de désordre survenant dans les composés Heuslers	24
I.3.4.1 Structure half-Heusler	24
I.3.4.2 Structure Full Heusler	25
I.3.4.3 Composés Heusler à distorsion tétragonale	27
I.3.4.4 Composés Heusler à distorsion hexagonale	28
I.3.4.5 Relation entre les composés Heusler et les pérovskites	28
I.4 Méthodes de synthèse expérimentale	30
I.5 Applications	32
I.5.1 Cellules solaires	33

I.5.2	Matériaux thermoélectriques	36
I.5.2.1	Stratégies pour améliorer le rendement thermoélectrique	38
I.5.3	Spintronique	40
I.5.4	Alliage à mémoire de forme magnétique	42
I.5.5	Supraconductivité	45
II	Bases théoriques (DFT)	47
II.1	Introduction	47
II.2	Équation de Schrödinger	47
II.2.1	L'interaction de Coulomb	47
II.2.2	Équation de Schrödinger à plusieurs corps	48
II.2.3	Approximation des noyaux fixés	50
II.2.4	Approximation des électrons indépendants	51
II.2.5	Approximation du champ moyen	52
II.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	53
II.3.1	Énergie totale de l'état fondamental électronique	53
II.3.1.1	Théorème de Hohenberg-Kohn	54
II.3.2	Équations de Kohn-Sham	55
II.3.3	Approximations standards de la fonctionnelle d'échange et corrélation	57
II.3.4	Calculs auto-cohérents (self-consistent)	60
II.3.5	Résolution des équations de Kohn-Sham grâce à une méthode d'ondes planes	63
II.3.5.1	Méthode projector augmented wave (PAW)	63
II.3.5.2	Pseudopotentiels	63
II.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les matériaux magnétiques	66
II.4.1	Le spin dans la théorie de la fonctionnelle de la densité	66
II.5	Le code Quantum ESPRESSO (QE)	67
III	Résultats et discussions	71
III.1	Introduction	71
III.2	Méthodes et paramètres de calcul	72
III.2.1	Tests de convergence et types de fonctionnelle XC	74
III.2.1.1	Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation	74
III.2.1.2	Convergence avec l'énergie de coupure (<i>ecutwfc</i>)	75

III.2.1.3	Convergence avec le nombre de points k (k -mesh)	77
III.2.2	Constantes élastiques et paramètres thermodynamiques	81
III.2.2.1	Anisotropie élastique	84
III.2.2.2	Vitesses des ondes élastiques	85
III.2.2.3	Température de Debye (Θ_D) et de fusion (T_m)	85
III.2.2.4	Dureté (Hardness)	86
III.2.3	Optique	86
III.2.4	Thermoélectricité	88
III.3	Propriétés structurales	89
III.4	Propriétés élastiques	95
III.4.1	Anisotropie	97
III.4.2	Paramètres thermodynamiques	98
III.5	Propriétés électroniques	99
III.5.1	Structures de bandes	99
III.5.2	Densités d'états	101
III.6	Propriétés optiques	106
III.7	Propriétés thermoélectriques	111
III.7.1	κ_{ph} , ZT	114
	Conclusions générales et perspectives	117
	Bibliographie	118

Liste des figures

1	Structure du Cu_2MnAl	1
2	Cellules solaires : Remplacer le CdS par un composé half-Heusler.	3
3	La structure du CuInSe_2 est étroitement liée à la structure half-Heusler.	4
4	Performance de quelques matériaux thermoélectriques dont les half-Heusler.	5
5	La conductivité thermique du réseau κ_L de quelques composés half-Heusler et double half-Heusler.	5

I Composés Heuslers : Étude bibliographique

I.1	Tableau périodique des éléments. Les nombreux matériaux Heusler peuvent être formés par combinaison de différents éléments selon la palette de couleurs. [25]	8
I.2	Différence entre la structure Half-Heusler, Full-Heusler et Full-Heusler Inverse. [52]	9
I.3	Structure half-Heusler. [80]	9
I.4	Les composés half-Heusler peuvent être dérivés en combinant un réseau de type NaCl et un réseau de type zinc blende.. [25]	10
I.5	Structure de type NaCl, structure de type zinc blende et leurs relations avec la structure du composé Full-Heusler. [25]	11
I.6	(a) Structure Heusler inverse ternaire , (b) Structure Heusler inverse quaternaire . [25]	11
I.7	(a) Structure CsCl , (b) Structure Heusler décalée de $(\mathbf{1/4}, \mathbf{1/4}, \mathbf{1/4})$ par rapport à la cellule conventionnelle pour mieux voir la superstructure CsCl . [25]	12

I.8	Tableau périodique représentant les éléments occupant divers sites (X, violet; Y, rouge; Z, vert) de la structure cubique half-Heusler (voir Fig. ci-dessous). [3]	13
I.9	La structure double half-Heusler $X_2Y'Y''Z_2$	14
I.10	Nombre de composés half-Heusler ternaires et quaternaires possibles. [3]	15
I.11	Composés triple et quadriple half-Heusler.	17
I.12	Structure du composé triple half-Heusler.	17
I.13	Comparaison de la conductivité thermique du réseau de $Mg_2VNi_3Sb_3$ avec d'autres matériaux HH haute performance tels que NbCoSn, ZrNiSn, VFeSb, TiCoSb, ZrCoSb, NbFeSb, ScNiSb et DHH $Ti_2FeNiSb_2$ à 300K et 700K. [38]	18
I.14	Bandes interdites en fonction de leur charge nucléaire moyenne pour divers composés Half-Heusler.	19
I.15	κ_L calculé par rapport au paramètre de Grüneisen (γ).	20
I.16	(a) Structure cristalline des composés magnétiques half-Heusler. Les sphères rouges indiquent Pt, vertes-Bi, bleues-Mn (ou l'élément de terre rare). Schéma DOS (Densité des états) pour (b) GdNiSn, (c) PtMnBi. La couleur bleue indique les états <i>d</i> et <i>f</i> . [22]	22
I.17	Structure cristalline des composés magnétiques Full-Heusler (a) Fe_2VAI , (b) Co_2FeSi et (c) Mn_2VAI . Les sphères rouges indiquent la position X, bleue —Y, verte —Z, de la stœchiométrie X_2YZ . Les schémas de la densité d'états (DOS) sont présentés sous les structures cristallines correspondantes. [22]	23
I.18	Illustration schématique de la densité d'états de (a) un métal, (b) un métal (résolu en spin), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique et (e) un ferrimagnétique semi-métallique complètement compensé. [25]	24
I.19	Aperçu des types de désordres les plus importants survenant dans la structure Half-Heusler. [25]	25
I.20	Aperçu des différents types de désordres survenant dans la structure Full-Heusler. [25]	26

I.21	La conversion d' (a) une structure Heusler cubique en (b) une phase dérivée tétragonale est affichée en termes de transformation non displasive pour un système avec la composition générale de $XX'YZ$ (X, X', Y sont des métaux de transition et Z est le principal élément de groupe, marqué respectivement en rouge, orange, bleu et vert) dans le réseau FCC. (c) Relation des paramètres de réseau comme $a_{tet} = a_{cub}/\sqrt{2}$. [77]	27
I.22	(a) Structure Heusler cubique régulière et (c) structure inverse. (b) Structure Heusler tétragonale régulière et (d) inverse. [21]	27
I.23	L'arbre généalogique des composés Heusler cubiques, à partir de la structure du diamant en comparaison avec ses analogues hexagonaux. [25]	28
I.24	Une déformation le long d'une des directions cubiques $\langle 111 \rangle$ donne une structure hexagonale avec le groupe d'espace $P63mc$. [52]	29
I.25	La structure cristalline des composés Heusler et des pérovskites est comparée. [25]	29
I.26	Vue d'ensemble sur les différentes applications des composés Heusler.	32
I.27	Similitudes structurelles entre la chalcopyrite ($CuInSe_2$) et les Half-Heuslers ($LiZnP$). (a) et (b), structure chalcopyrite. (c) et (d), structure Half-Heusler. [27]	33
I.28	Le carré dans le graphique ($E_{gap} < 3.2$ eV, $5.3 \leq a \leq 7$) inclus les potentiels Half-Heuslers utilisables comme couche tampon dans les cellules solaires. [27]	34
I.29	Énergies de limite de bande de valence et de conduction pour les composés Si, GaAs, CaZnC, ScAgC, NaAgO, YCuC et LiCuS. Ils sont alignés via l'énergie du point de branchement E_{BP} . [5]	35
I.30	Les tracés de Tauc pour $LiMgZ$ ($Z = P, As, Sb$) en tant que semi-conducteurs directs. Les lignes marquent la partie linéaire utilisée pour estimer la bande interdite. [4]	35
I.31	Paramètres de maille des Heusler cubiques et hexagonaux, et comparaison avec les substrats et les couches tampons épitaxiales commerciales disponibles. [42]	36
I.32	Module thermoélectrique montrant la direction du flux de charge sur le refroidissement et la production d'énergie. [74]	37

I.33	Illustration des critères requis pour les matériaux TE pour la production d'électricité à grande échelle. [46]	37
I.34	État de l'art en matière d'efficacité thermoélectrique des composés Half-Heusler. [10]	38
I.35	Schéma illustrant la mise à l'échelle de la production de matériaux semi-Heusler, du contact électrique, du module TEG et de l'incorporation du sous-système TEG dans le flux d'échappement d'un véhicule lourd. [81] .	39
I.36	Concept de spintronique. [35]	40
I.37	Liste des techniques permettant de générer des électrons polarisés en spin dans un milieu non magnétique. [34]	41
I.38	Relations schématiques entre les dispositifs spintroniques et leurs exigences d'utilisation de films en alliage Heusler semi-métalliques. [35]	42
I.39	Représentation schématique de l'effet de mémoire de forme. [63]	43
I.40	Représentation schématique de l'effet superélastique. [63]	43
I.41	Représentation schématique de l'effet de mémoire de forme magnétique. [63]	44
I.42	Représentation schématique de l'effet superélastique magnétique. (a) L'application d'un champ déplace la transition vers une température plus élevée, induisant ainsi la transition martensitique direct. (b) L'application d'un champ déplace la transition vers une température plus basse, induisant ainsi la transition martensitique inverse. [63]	44
I.43	(a) La structure fcc $L2_1$ Heusler de Ni_2MnGa . (b) Cellule tétragonale centrée réduite dans la direction $[110]$. Les cercles noirs, gris et blancs sur les images représentent respectivement les atomes de Ni, Mn et Ga. [59]	45

II Bases théoriques (DFT)

II.1	Deux électrons dans un atome d'hélium, où r_i ($i = 1, 2$) sont les positions du i -ème électron, et $ r_1 - r_2 $ est la distance entre deux électrons.	49
------	--	----

II.2	Le mouvement d'un électron avec un spin "up" dans un système est affecté par trois interactions, y compris les potentiels Hartree V_H , d'échange V_x et de corrélation V_c . V_H est l'interaction de Coulomb entre un électron et la densité de charge totale, qui est générée par tous les électrons du système. V_x est dû au principe d'exclusion de Pauli, dans lequel les électrons à spins parallèles ne peuvent pas exister à la même position en même temps. V_c est dû au fait que les électrons avec des spins anti-parallèles se tiennent également à distance pour abaisser leur répulsion coulombienne mutuelle.	56
II.3	Énergies d'échange et de corrélation par électron, E_X/N et E_C/N , respectivement dans le gaz d'électrons homogène en fonction de la densité électronique.	58
II.4	Représentation schématique de la densité électronique, $n(r)$, dans un solide ou une molécule le long d'une direction donnée (trait épais). Dans ce cas, nous pouvons diviser le système en trois régions, I, II et III. Pour chaque région, nous approchons E_{xc} , en considérant des gaz d'électrons homogènes de densités n_I , n_{II} et n_{III} , respectivement (fonction en escalier). En l'absence de meilleures approximations, l'énergie d'échange et de corrélation de l'ensemble du système peut être obtenue en additionnant les contributions de chacune de ces régions. Cette idée est au cœur de l'approximation de la densité locale de la théorie fonctionnelle de la densité.	59
II.5	Comparaison schématique de la fonction d'onde (en bleu), de la pseudo-fonction d'onde (en rouge) du potentiel et du pseudo-potentiel, en fonction du rayon r pour un exemple arbitraire.	64
II.6	Le panneau de gauche montre les fonctions d'onde radiales, $u_{nl}(r)$, calculées pour l'atome de Si en utilisant DFT/LDA. Le noyau est situé à $r = 0$. À titre de comparaison, nous montrons la longueur de la liaison Si - Si dans le silicium (structure en diamant). Le panneau de droite montre les densités de charge totales (radiales) des électrons de cœur et des électrons de valence. Nous voyons que la densité de charge de valence culmine à un rayon correspondant approximativement à la moitié de la longueur de la liaison Si-Si dans le silicium, tandis que les électrons du noyau sont localisés près du noyau.	65
II.7	Organisation des programmes dans Quantum ESPRESSO.	67
II.8	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée dans Quantum ESPRESSO pour résoudre l'équation de Schrödinger des matériaux.	68

II.9 Comparaison de la valeur Δ pour chaque élément entre le code QE (5.1) et le code Wien2K (13.1). [47]	69
--	----

III Résultats et discussions

III.1 Schéma du plan (110) de l'alliage Heusler idéal $X_2YY'Z_2$ [17].	73
III.2 Étude de la convergence du nombre d'ondes planes utilisé <i>ecutwfc</i> avec la pression hydrostatique P et l'énergie totale E_{tot}	77
III.3 Étude de la convergence du facteur de multiplication du paramètre <i>ecutrho</i> avec la pression hydrostatique P et l'énergie totale E_{tot}	78
III.4 Étude de la convergence du <i>k-mesh</i> avec la pression hydrostatique P et l'énergie totale E_{tot}	80
III.5 Types de déformation et les distorsions qui en résultent pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} dans les systèmes tétragonaux.	81
III.6 Représentation schématique des propriétés élastiques directionnelles des matériaux : module d'Young E , compressibilité linéaire β , module de cisaillement G et coefficient de Poisson ν . Les flèches rouges représentent la direction du stress exercé, les flèches vertes l'axe le long duquel la réponse est mesurée.	82
III.7 Optimisation du volume ($\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$)	92
III.8 Optimisation du volume ($\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$)	93
III.9 Optimisation du volume ($\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$)	93
III.10 Optimisation du volume ($\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$)	94
III.11(a) Module de Young E pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ à 3D. (b) Module de Young E pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ à 3D.	98
III.12 Module d'Young E dépendant de la direction pour $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ dans différents plans (a1, a2, a3) et à trois dimensions (a4). (b) Module d'Young dépendant de la direction pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ dans différents plans (b1, b2, b3) et à trois dimensions (b4).	98
III.13 Structure de bande ($\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$)	100
III.14 Structure de bande ($\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$, $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$)	101

III.15	Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	103
III.16	Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	103
III.17	Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	104
III.18	Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	105
III.19	Variation de la (a) partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la conductivité optique $\sigma(\omega)$ pour $\mathbf{V}_2\mathbf{FeNiGe}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E	107
III.20	Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\mathbf{V}_2\mathbf{FeNiGe}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E	108
III.21	Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\mathbf{Hf}_2\mathbf{FeNiSb}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E	109
III.22	Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\mathbf{Hf}_2\mathbf{FeNiSb}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E	110
III.23	$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ - Coefficients de transport calculés (S , σ/τ , κ_e/τ , PF) avec le potentiel chimique moins le niveau de Fermi ($\mu - E_f$) à différentes températures (300, 500 et 900K). (a) Coefficient de Seebeck S . (b) Conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ . (c) Conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ . (d) Facteur de puissance par temps de relaxation (PF).	112
III.24	$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ - Coefficients de transport calculés (S , σ/τ , κ_e/τ , PF) avec le potentiel chimique moins le niveau de Fermi ($\mu - E_f$) à différentes températures (300, 500 et 900K). (a) Coefficient de Seebeck S . (b) Conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ . (c) Conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ . (d) Facteur de puissance par temps de relaxation (PF).	113

III.25(a) Variation de la conductivité thermique du réseau (κ_{ph}) avec la température (T) pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ (ligne rouge) et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ (ligne bleue). (b) Variation du facteur de mérite **ZT** avec T de $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$. (c) Variation du facteur de mérite **ZT** avec T de $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ 115

Liste des tableaux

I Composés Heuslers : Étude bibliographique

I.1	Classement selon leur classe des composés double half-Heusler prédits stables et rapportés dans la littérature. \mathbf{G} : Valeur du gap (eV).	16
I.2	Conductivité thermique du réseau (κ_L) et ZT calculées et mesurées pour certains doubles half-Heuslers.	21
I.3	Comparaison des conductivité thermique du réseau (κ_L) de composés half-Heusler et double half-Heusler basés sur des éléments couramment utilisés. [3]	21
I.4	Comparaison des types de liaisons pouvant exister dans les semi-conducteurs classiques, les composés Heusler et les pérovskites. [25]	30

III Résultats et discussions

III.1	Coordonnées fractionnaires et positions de Wyckoff des double half-Heuslers de la classe $X_2YY'Z_2$	73
III.2	Étude de la convergence de l'énergie de coupure <i>ecutwfc</i> avec l'énergie totale E_{tot} , la pression hydrostatique \mathbf{P} et le temps CPU (<i>ecutrho</i> = $4 \times$ <i>ecutwfc</i> , $k = 13 \times 13 \times 13$).	76
III.3	Étude de la convergence du facteur de multiplication avec la pression hydrostatique \mathbf{P} , l'énergie totale E_{tot} et le temps CPU (<i>ecutwfc</i> = 95Ry).	76
III.4	Étude de la convergence du <i>k-mesh</i> avec la pression hydrostatique \mathbf{P} , l'énergie totale E_{tot} et le temps CPU.	79
III.5	Pour chaque composé, nous listons le paramètre de maille optimisé $a(\text{\AA})$, le ratio c/a , le volume à l'état fondamental $V_0 (\text{\AA}^3)$, l'énergie totale $E_0(\text{eV})$, le module de masse $B(\text{GPa})$ et la dérivée du module de masse B' . Les rapports théoriques précédents de l'OQMD sont mis en rouge sous nos valeurs calculées [1, 2].	91

III.6	Pour chaque composé, nous listons la distance de Hull ΔE_H (eV/atome) et l'énergie de formation du composé ΔE_f (eV/atome). Les rapports théoriques précédents de l'OQMD sont mis en rouge sous nos valeurs calculées. Les valeurs des distances de Hull sont extraites de la base de données OQMD.	92
III.7	Les constantes élastiques C_{ij} sont données en GPa.	95
III.8	Les modules ($B_V, B_R, G_V, G_R, B, G, E$) sont donnés en GPa.	95
III.9	Comportement Fragile-Ductile des composés selon différents critères.	96
III.10	Le coefficient de <i>Phug</i> k et le coefficient de Poisson ν sont sans dimension. Le module de cisaillement tétragonal C' et la pression de Cauchy C_p sont en GPa ⁻¹ . La dureté de Vicker H_V est en GPa.	96
III.11	Les rapports B_V/B_R et G_V/G_R ainsi que l'indice d'anisotropie universelle A_U sont sans dimension.	97
III.12	Pour chaque composé, nous listons les vitesses du son longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m , la température acoustique de Debye Θ_D^{ac} , la température de fusion T_m et le paramètre acoustique de Grüneisen γ^{ac} . Θ_D^{ac} et T_m sont donnés en K. γ^{ac} est sans dimension. Tous les v sont donnés en ms ⁻¹	99
III.13	Énergie et type du gap (I : Indirect, D : Direct) pour les 4 matériaux étudiés.	100
III.14	Pour chaque composé, nous listons la densité ρ , la température de Debye Θ_D^{ac} , le paramètre de Grüneisen γ , le coefficient de <i>Slack</i> A , la masse atomique moyenne M , le volume par atome δ^3 et le nombre d'atomes par cellule unitaire n . ρ est donné en kg/m ³ . Θ_D^{ac} est donné en K. γ est sans dimension. A est une constante. M est donné en unités de masse atomique (amu). δ est en Å.	111
III.15	Pour chaque composé, nous listons les conductivités thermiques calculées du réseau κ_{ph} à différentes températures T . κ_{ph} est donné en Wm ⁻¹ K ⁻¹ . T est donné en K.	111

Introduction générale

En **1903**, Friedrich Heusler, ingénieur des mines Allemand découvre un composé, ayant une structure inconnue jusqu'alors, et qui est ferromagnétique alors qu'aucun des éléments le constituant n'est magnétique [1, 2]. Ce n'est qu'en **1934** qu'Otto Heusler, le fils de Heusler, détermina la structure cristalline du Cu_2MnAl [3].

Ces matériaux remarquables sont désormais connus sous le nom de composés Heusler. Ils forment une classe spéciale de matériaux situés à la frontière entre les composés et les alliages et qui combinent les caractéristiques des deux, à savoir la stabilité chimique d'un réseau covalent à partir duquel le composé Heusler est construit, tandis que des sites uniques au sein du réseau peuvent être substitués par différentes espèces et se comporter ainsi comme des alliages [4]. La covalence (covalency) et l'accordabilité (tunability) décrivent le mieux le caractère unique de cette classe de matériaux. Les composés Heusler ont une pléthore de propriétés exotiques et inattendues, qui ne proviennent pas uniquement des propriétés des atomes de la structure cristalline [5]. Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence.

Les composés half-Heusler ne sont stables que si le nombre d'électrons de valence atteint 18 (Règle des 18 électrons). Cependant, la règle des 18 électrons (qui concerne les composés half-Heusler stœchiométriques) ne nous permet pas de comprendre la stabilité des composés à 19 électrons. La stabilité des half-Heusler à 19 électrons ne peut être comprise que si les lacunes sur le sous-réseau de l'atome électropositif sont prises en compte. En d'autres termes, ces composés n'ont pas en fait un nombre d'électrons de valence de 19, mais les lacunes réduisent effectivement le nombre d'électrons. On constate une concentration de sites vacants qui réduit le nombre d'électrons de valence (VEC) à 18. **X** (l'élément le plus électropositif) transfère ses électrons de valence vers les éléments plus électronégatifs **Y** et **Z**. Ils deviennent des ions stables à couche électronique fermée, c'est-à-dire une configuration d^{10} pour **Y** et une configuration s^2p^6 pour **Z**. Cette procédure nécessite 18 électrons de valence et vide formellement les orbitales atomiques de valence de **X**. Les états d^{10} remplis de l'atome **Y** ne sont pas considérés comme des électrons de valence et ignorés pour le comptage. La description de la liaison chimique dans les matériaux half-Heusler correspond donc à un sous-réseau covalent zinc blende $[\text{YZ}]^{n-}$, rempli d'ions positifs X^{n+} [6].

Cependant, les composés hHs semiconducteurs à 18 électrons sont rares et mélanger des composés hHs à 17 et 19 électrons peut former des composés double half-Heusler à configuration de valence équilibrée qui ont plusieurs avantages [7] :

- Un vaste espace de composition pour rechercher de nouveaux matériaux thermoélectriques et optoélectroniques.
- Un électron de la bande de conduction dans le composé hH à 19é remplira le trou de la bande de valence dans le composé hH à 17é, ce qui rend tous les composés double half-heusler semiconducteurs.

Les double half-Heusler sont donc des composés quaternaires stables basés sur une substitution aliovalente (**Y** et **Y'** ne sont pas isovalents). Deux atomes aliovalents (isovalents) sont deux atomes ayant des charges / valences différentes (similaires). En appliquant la règle de la configuration de valence équilibrée aux combinaisons élémentaires du tableau périodique, Anand *et al.* ont trouvé un énorme espace de **7719** compositions possibles de hHs quaternaires [8]. Ce nombre est plus de 10 fois supérieur à celui des systèmes ternaires sans défauts (**715** compositions possibles) basés sur le même ensemble d'éléments. Nous estimons que la fraction des compositions explorées pour les systèmes ternaires sans défauts est de **64%**. À l'opposé, seulement **0.07%** des compositions possibles de demi-Heusler quaternaire ont été explorées.

La **1ère problématique** à laquelle nous nous sommes intéressés était de savoir s'il était possible de substituer au CdS (Sulfure de Cadmium), toxique et utilisé comme couche tampon dans les cellules solaires CIS et CIGS, par un composé double half-Heusler. Cette idée a été soulevé récemment par des chercheurs, encouragé dans cette voie par la similarité qui existe entre les structures de bandes des half-Heusler et le CdS [9, 10].

Un bon matériau de couche tampon doit répondre à plusieurs exigences en ce qui concerne sa structure électronique et son interaction avec les matériaux adjacents. Il doit avoir :

- Une bonne correspondance géométrique entre l'absorbeur et la couche tampon afin d'éviter toute interface défauts.
- Un gap d'au moins **2eV** afin que l'absorption de la lumière dans la couche tampon soit raisonnablement faible.

Les composés double half-Heusler pourraient remplir les conditions nécessaires pour remplacer le CdS comme matériau tampon dans les cellules solaires à couches minces CIGS [$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$] (Sélénure de cuivre, d'indium et de gallium) et CISe [CuInSe_2].

La **2ème problématique** à laquelle nous nous sommes intéressés était de savoir si les composés double half-Heusler ferait de bons matériaux thermoélectriques. Les half-Heusler présentait déjà des avantages par rapport aux matériaux thermoélectriques conventionnels : [11]

- Moins toxiques que les matériaux thermoélectriques à base de plomb (tellure de plomb TePb).
- Faible coût et abondance (par rapport à la rareté et le prix élevé du Germanium élémentaire) [alliage silicium-germanium].
- Haute stabilité thermique et robustesse mécanique.

Cependant, une faible conductivité thermique κ_L est généralement associée aux cristaux contenant de grandes mailles primitives complexes et à cause de leur structure cubique simple, les half-Heuslers ont une conductivité thermique du réseau κ_L élevée qui limite leur zT au contraire des double half-Heusler qui possèdent une conductivité thermique du réseau κ_L intrinsèquement inférieure aux half-Heusler ternaires traditionnels, en raison de leur chimie cristalline complexe [12].

C'est dans ce contexte que se situe notre projet de thèse dont le but est d'exploiter les résultats qu'on a pu obtenir afin de répondre à ces deux problématiques [13].

La présente thèse est structurée comme suit :

- Une **introduction générale** qui expose la motivation du travail envers la problématique du sujet et son intérêt dans la recherche scientifique.
- Le **premier chapitre** concerne les alliages Heusler dont les nouvelles structures "double half-Heusler" avec leurs impacts dans plusieurs domaines technologiques et leurs différentes propriétés.
- Le **deuxième chapitre** est consacré au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Quantum ESPRESSO.
- Le **troisième chapitre** abordera les résultats qu'on a obtenus concernant quatre double half-Heusler étudiés ainsi qu'une interprétation de ces résultats dans le cadre de nos deux problématiques de recherche.
- Dans le **dernier** chapitre, nous aborderons les conclusions générales qui ont été déduites sur tout le travail qui été fait dans le cadre de cette thèse et les perspectives qu'ouvre ce travail de recherche.

Chapitre I

Composés Heuslers : Étude bibliographique

I. Composés Heuslers

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous prévoyons de donner une description détaillée de toutes les règles empiriques connues sur les composés Heusler afin de donner un aperçu de cette classe exceptionnelle de matériaux. Les relations structure-propriété ainsi que les propriétés exceptionnelles des composés Heusler sont examinées dans le contexte de diverses applications possibles.

L'histoire de l'une des classes de matériaux les plus passionnantes remonte à l'année **1903**, lorsque Fritz Heusler a découvert qu'un alliage de composition **Cu₂MnAl** se comporte comme un ferromagnétique, bien qu'aucun de ses éléments constitutifs ne soit magnétique en soi. Ce matériau remarquable et ses parents, qui constituent désormais une vaste collection de plus de **1 000** composés, sont désormais connus sous le nom de composés Heusler. Ce sont des matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec une stœchiométrie **1 :1 :1** (également connue sous le nom de « Half-Heusler ») ou **2 :1 :1**. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles d'éléments formant ces matériaux.

Étonnamment, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence. Par exemple, les composés Heusler **non magnétiques** comportant environ **27** électrons de valence sont supraconducteurs. Les **semi-conducteurs** constituent une autre sous-classe majeure avec plus de **250** représentants et sont considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques. Leurs bandes interdites peuvent facilement être ajustées de **0** à **4eV** en modifiant leur composition chimique. Ainsi, ils ont attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels pour les applications de **cellules solaires** et **dispositifs thermoélectriques**.

Depuis sa naissance, la théorie fonctionnelle de la densité (**DFT**) est une référence en physique et chimie des matériaux grâce au développement de méthodes informatiques efficaces pour calculer plusieurs propriétés de l'état fondamental des matériaux (à température nulle), prenant en compte les effets quantiques avec une charge de travail de calcul modeste. Parmi ces propriétés, dans la présente thèse, nous nous concentrerons sur :

X_2YZ Composés Heusler

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

FIGURE I.1. – Tableau périodique des éléments. Les nombreux matériaux Heusler peuvent être formés par combinaison de différents éléments selon la palette de couleurs. [14]

- Les propriétés **structurales**.
- Les **constantes élastiques** et **propriétés mécaniques** : elles décrivent la force des liaisons chimiques entre les atomes et déterminent d'autres propriétés telles que la stabilité cristalline, la dureté des matériaux et la vitesse du son. La DFT est utilisée depuis plusieurs décennies pour estimer les CE des matériaux à température nulle et fournit généralement des valeurs comprises entre 10% des expériences.
- Les propriétés **électroniques**.
- Les propriétés **optiques**.
- Les propriétés **thermoélectriques**.

I.2. Théorie des composés Half-Heusler, Full-Heusler et Double Half-Heusler

Dans cette partie, tout d'abord, nous présentons des discussions générales sur les composés Heusler et expliquons à la fois la nomenclature et la structure cristalline de ces derniers.

I.2.1. Composés Semi-Heusler (Half-Heusler)

Les composés half-Heusler ont une composition typique XYZ, où X est un métal de transition précoce (groupes Sc, Ti, V), Y est un métal de transition tardif (groupes Fe, Co, Ni) et Z est un métal lourd du groupe principal (généralement Sn ou Sb, occasionnellement

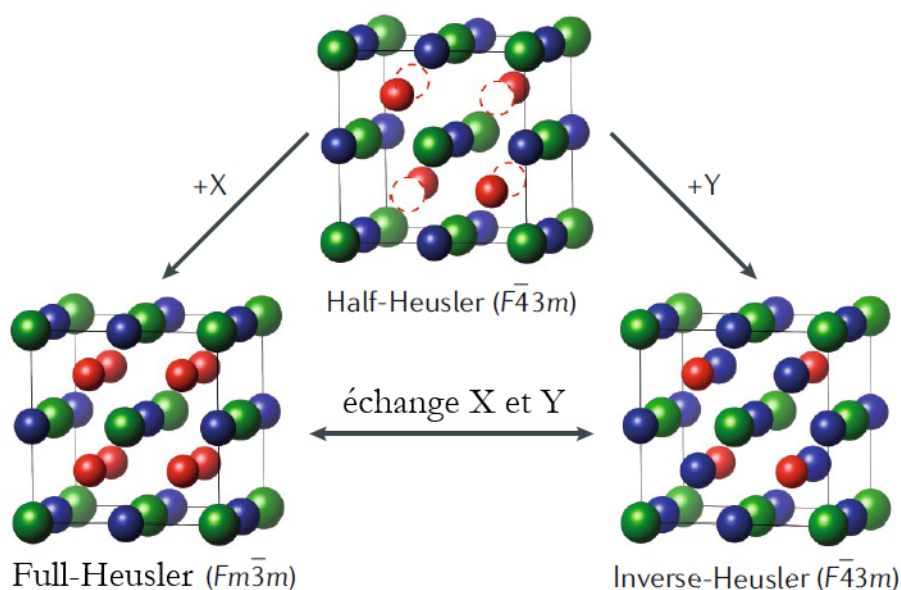


FIGURE I.2. – Différence entre la structure Half-Heusler, Full-Heusler et Full-Heusler Inverse. [15]

Ge, Pb ou Bi). La structure peut être décrite comme une combinaison de structures de zinc blende (YZ) et de NaCl (XZ), avec un groupe d'espace cubique $F43m$ (216), comme le montre la Fig I.3.

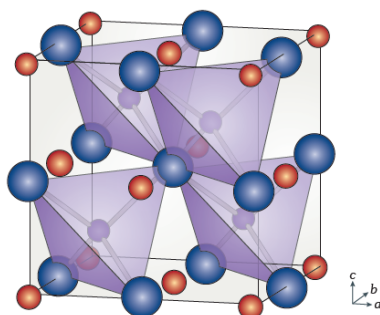


FIGURE I.3. – Structure half-Heusler. [12]

Généralement, les phases half-Heusler cristallisent dans une structure non centrosymétrique correspondant au groupe spatial $F43m$ (N°216). Dans le réseau, les atomes des positions Wyckoff $4a$ (0, 0, 0) et $4b$ (1/2, 1/2, 1/2) forment la sous-structure ionique de type NaCl, tandis que les atomes des positions $4a$ et $4c$ (1/4, 1/4, 1/4) construisent celui covalent de type ZnS. Au sein de ce type de structure, on trouve les deux distributions atomiques différentes et non équivalentes.

MgCuSb est un exemple d'arrangement atomique « normal » que l'on retrouve dans la plupart des composés half-Heusler. L'élément le plus électronégatif Sb et l'élément le plus électropositif Mg forment la sous-structure de type NaCl, et le sous-réseau de type ZnS est construit par l'élément à électronégativité intermédiaire Cu et l'élément le

plus électronégatif Sb. Par conséquent, les éléments les plus électronégatifs et les plus électropositifs coordonnent l'atome à électronégativité intermédiaire sous la forme d'un cube idéal.

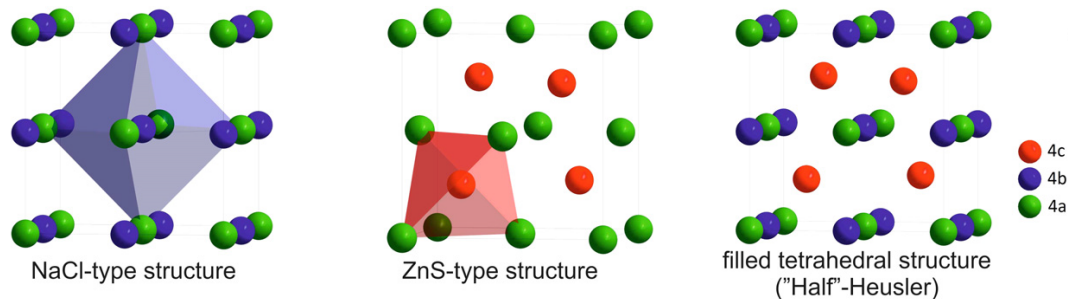


FIGURE I.4. – Les composés half-Heusler peuvent être dérivés en combinant un réseau de type NaCl et un réseau de type zinc blende.. [14]

I.2.2. Composés Full-Heusler et Full-Heusler Inverse

Les composés de Heusler X_2YZ cristallisent dans le groupe spatial cubique $Fm\bar{3}m$ (groupe d'espace n°225) avec Cu_2MnAl (L21) comme prototype. Les atomes X occupent la position Wyckoff **8c** ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes Y et Z sont situés en **4a** ($0, 0, 0$) et **4b** ($1/2, 1/2, 1/2$), respectivement. Semblable aux matériaux Half-Heusler, cette structure se compose de quatre sous-réseaux fcc interpénétrés, dont deux sont également occupés par X. Un réseau de type **NaCl** est formé par l'élément le moins et le plus électropositif (Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments sont coordonnés de manière octaédrique. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont remplis par l'élément X. Cette structure peut également être comprise comme un sous-réseau de type zinc blende, construit par X et Z, le second X occupe les sites tétraédriques restants, tandis que Y est situé dans les sites octaédriques. Ces relations sont illustrées sur la figure ci-dessous.

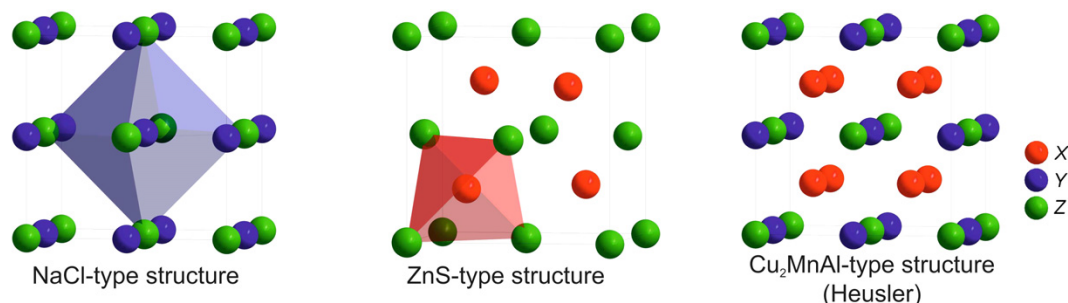


FIGURE I.5. – Structure de type NaCl, structure de type zinc blende et leurs relations avec la structure du composé Full-Heusler. [14]

Outre les composés Full-Heusler habituels, il existe également ce que l'on appelle les

composés Full-Heusler inverses. Ces derniers composés ont également la formule chimique X_2YZ mais dans leur cas, la valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que la valence de l'atome du métal de transition Y. En conséquence, les composés de Heusler inverses cristallisent dans la structure dite XA ou X_α , où la séquence des atomes est X-X-Y Z et le prototype est Hg_2TiCu . Plusieurs Heusler inverses ont été étudiés à l'aide de calculs de structure électronique selon les premiers principes de la littérature. Dans tous les cas, la structure XA est énergétiquement préférée à la structure L21 des composés de Heusler complets habituels où la séquence des atomes est X-Y-X-Z. Ce dernier a également été confirmé par des expériences sur des films de Mn_2CoGa et de Mn_2CoSn ainsi que sur des échantillons de Mn_3Ga dopés au Co, mais des expériences sur Mn_2NiSb ont révélé que la disposition réelle des atomes sur les différents sites peut être influencée par la méthode de préparation. Les Heusler inverses sont intéressants pour les applications puisqu'ils combinent une croissance cohérente sur semi-conducteurs avec des températures de Curie élevées pouvant dépasser les 1000K comme dans le cas du Cr_2CoGa .

Dans le cas des composés Heusler quaternaires, il existe deux éléments différents X et X'. Ils sont situés respectivement aux positions 4a et 4d, Y est placé sur 4b et Z sur 4c. Cette structure possède le prototype $LiMgPdSn$.

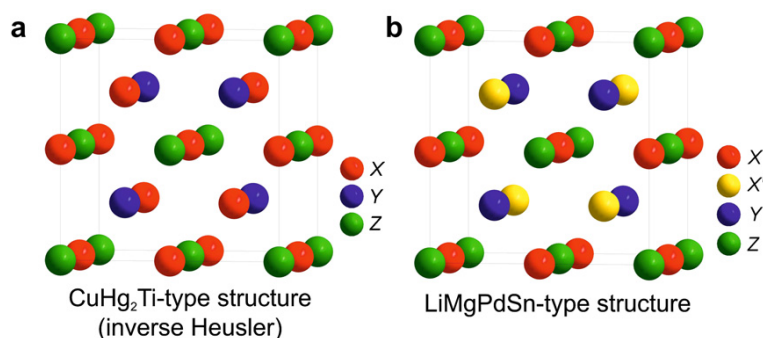


FIGURE I.6. – (a) Structure Heusler inverse **ternaire**, (b) Structure Heusler inverse **quaternaire**. [14]

Souvent, on utilise une superstructure de type CsCl pour décrire les composés Heusler, ce qui est cohérent et compréhensible sous l'hypothèse d'un désordre sur les sites Y et Z, ainsi que si les bords de la cellule conventionnelle Heusler sont inférieurs de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule $Fm\bar{3}m$. Un réseau cubique simple est créé en combinant les deux réseaux fcc du site X. Les centres du réseau cubique simple sont occupés par les atomes Y et Z, créant une superstructure similaire au CsCl. Ce type de désordre entre les sites Y et Z est fréquemment observé dans les systèmes Heusler semi-métalliques, mais heureusement, il n'a pas d'impact significatif sur les propriétés (Fig. I.7).

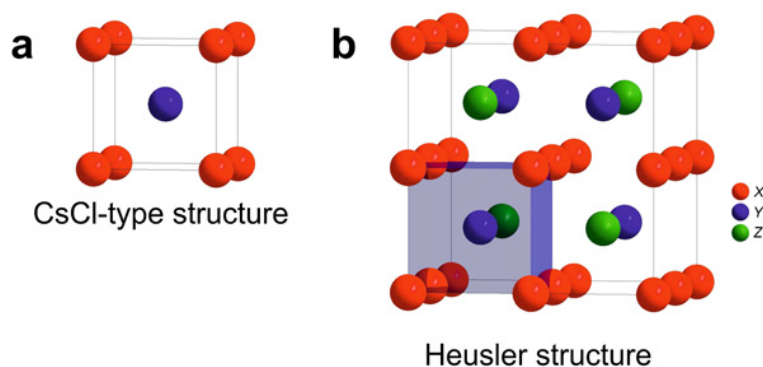


FIGURE I.7. – (a) Structure **CsCl**, (b) Structure Heusler décalée de $(1/4, 1/4, 1/4)$ par rapport à la cellule conventionnelle pour mieux voir la superstructure **CsCl**. [14]

I.2.3. Composés Double half-Heusler

Un exemple bien connu de famille de composés avec différentes tailles de cellules est basé sur la structure pérovskite. Les structures à haute symétrie des pérovskites ternaires (ABO_3) ont $\mathbf{N} = 5$, tandis que les pérovskites doubles quaternaires ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$) ont $\mathbf{N} = 10$. Les doubles pérovskites présentent un certain nombre d'avantages par rapport aux pérovskites simples en termes d'ajustement de leurs fonctionnalités pour les applications de cellules solaires, leurs propriétés magnétorésistives, etc. Avec les possibilités supplémentaires d'un nouvel élément, le nombre de doubles pérovskites est également plusieurs fois supérieur à celui des composés de pérovskite simples.

Comme les pérovskites, les half-Heuslers peuvent être fabriqués à partir d'une variété d'éléments, chaque site étant occupé par des éléments dans différentes régions du tableau périodique (Fig. I.8).

Les compositions ternaires half-Heusler possibles (XYZ) basées sur ces éléments peuvent être choisies en attribuant une valence à chaque élément du composé et en imposant la règle de valence équilibrée (une généralisation de la règle bien connue des $\mathbf{18}$ électrons pour les demi-Heusler), selon lequel la valence nette (\mathbf{NV}) des trois composants totalise $\mathbf{0}$ pour les composés les plus stables.

Bien que les compositions quaternaires des phases demi-Heusler soient étudiées régulièrement, celles-ci sont presque toujours basées sur une substitution isovalente entre des systèmes ternaires sans composition unique équilibrée en valence (par exemple, $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$ et $\text{Ti}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{NiSn}$) et ne le font donc pas. favorisent la formation de composés ordonnés comme les doubles pérovskites. En conséquence, ces compositions d'alliages forment souvent des solutions désordonnées, stabilisées par la température. La substitution aliovalente, cependant, peut donner lieu à une composition équilibrée en valence unique (par exemple, substitution Fe et Ni sur le site atomique Y dans $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$), qui est également caractéristique du composé formant 18 électrons. demi-Heuslers ternaires.

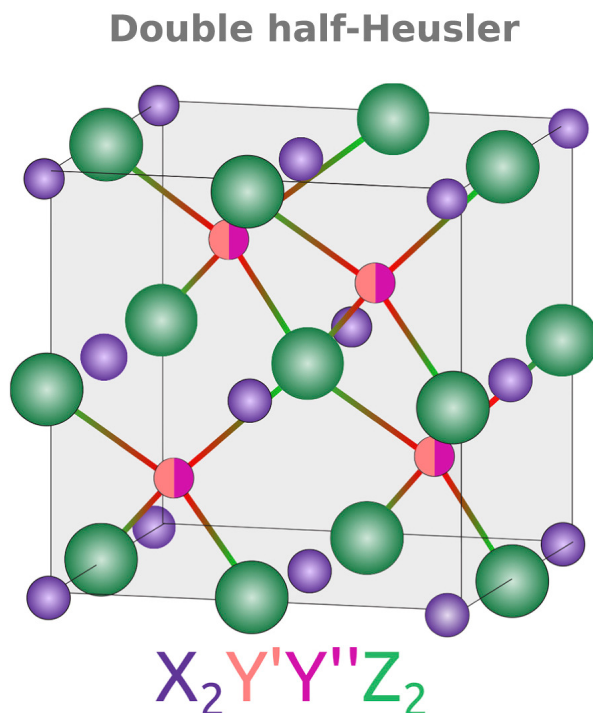


FIGURE I.9. – La structure double half-Heusler (désordonnée) de formule générale $X_2Y'Y''Z_2$ a une occupation égale sur le site Y (en moitié orange/moitié magenta) de telle sorte que la composition globale est équilibrée en valence (valence nette $NV = 0$). [8]

(**126** compositions $XX'Y_2Z_2$, **81** $X_2YY'Z_2$ et **108** X_2Y_2ZZ') en fonction du site de substitution. dans la structure XYZ. Ils ont constaté que leurs calculs sont en accord avec les rapports expérimentaux antérieurs sur la phase double demi-Heusler.

Ils ont prédit **48** $XX'Y_2Z_2$, **36** $X_2YY'Z_2$ et **27** X_2Y_2ZZ' nouveaux composés doubles demi-Heusler stables, suggérant que la substitution sur l'un ou l'autre des trois sites atomiques est assez favorable.

Anand *et al.* [8] ont aussi trouvé un énorme espace de phase de **7.719** compositions quaternaires doubles demi-Heusler possibles (Fig. I.10). Ce nombre est plus de **10** fois supérieur à celui des systèmes ternaires sans défauts (**715** compositions possibles) basés sur le même ensemble d'éléments. Ils ont estimé que la fraction des compositions explorées pour les systèmes ternaires sans défauts est de **64%** (Fig. I.10). À l'opposé, seulement **0.07%** des compositions possibles de double demi-Heusler quaternaire ont été explorées, avec 4 rapports ($Ti_2FeNiSb_2$, $ScNbNi_2Sn_2$, Zr_2Ni_2InSb et Hf_2Ni_2InSb) de la phase half-Heusler dans des expériences antérieures. Il n'existe aucun rapport antérieur (mesures ou calculs) sur la conductivité thermique de telles compositions quaternaires dans la littérature.

Cependant, le nombre de composés HH à **18** électrons est rare. En plus des composés HH à **18** électrons, il existe de nombreux HH à **17** ou **19** électrons : le niveau de Fermi

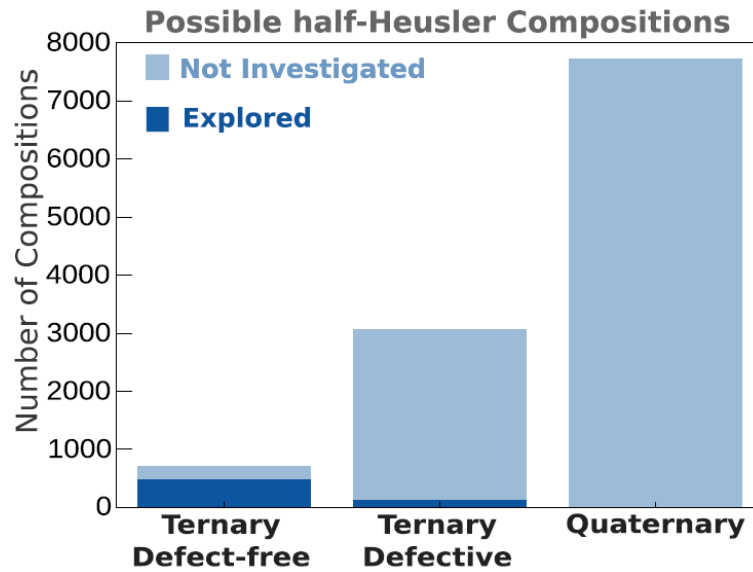


FIGURE I.10. – Nombre de composés half-Heusler ternaires et quaternaires possibles. [8]

se déplace respectivement vers la bande de valence ou la bande de conduction. Ainsi, les composés HH correspondants se transforment en métaux et les états liants ou anti-liants partiellement occupés affaiblissent les interactions de liaison.

Par conséquent, sur la base de la règle des 18 électrons, le mélange de systèmes HH à 17 et 19 électrons peut former nominalement des composés doubles demi-Heusler quaternaires à 18 électrons ($X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, $X_2Y_2Z'Z''$), qui pourrait présenter un espace de phase beaucoup plus grand pour la découverte de matériaux par rapport aux compositions ternaires.

I.2.4. Composés Triple et Quadruple half-Heusler

Anand *et al.* ont également découvert des compositions half-Heusler supplémentaires « **triples** » (par exemple, $\text{Nb}_2\text{MgCo}_3\text{Sb}_3$) et « **quadruples** » (par exemple, $\text{Nb}_3\text{LiCo}_4\text{Sb}_4$), qui obéissent à la règle d'équilibre de valence ($\text{NV} = 0$). Sur **54** compositions possibles de triple half-Heusler ($\text{X}_2'\text{X}''\text{Y}_3\text{Z}_3$) et quadruple half-Heusler ($\text{X}_3'\text{X}''\text{Y}_4\text{Z}_4$), ils ont prédit, respectivement, **13** et **7** nouveaux composés de chaque sous-type (Fig. I.11).

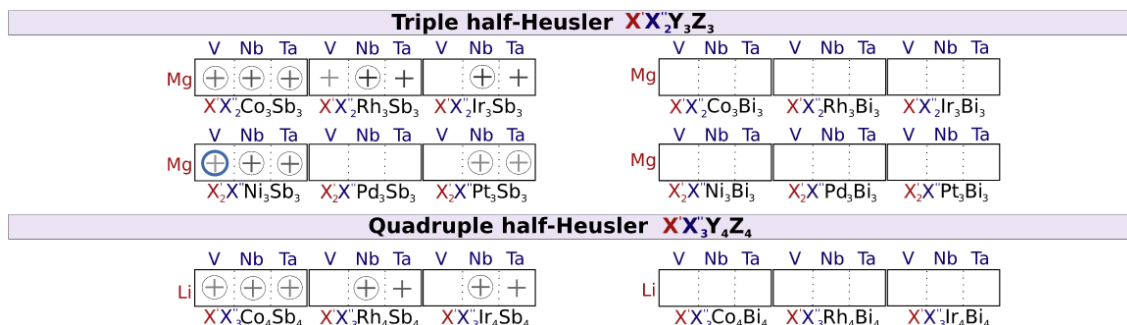


FIGURE I.11. – Composés **triple** et **quadruple** half-Heusler prédits stable par Anand *et al.* [8]

Pour le moment, une seule équipe a pu synthétiser expérimentalement par la technique de fusion à l'arc un triple half-Heusler, celle de Imasato *et al.* ($\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$, qui peut être considéré comme un mélange des composés ternaires MgNiSb et VNiSb) [16]. Aucun quadruple half-Heusler n'a pu être observé expérimentalement pour le moment.

Triples half Heusler : $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$

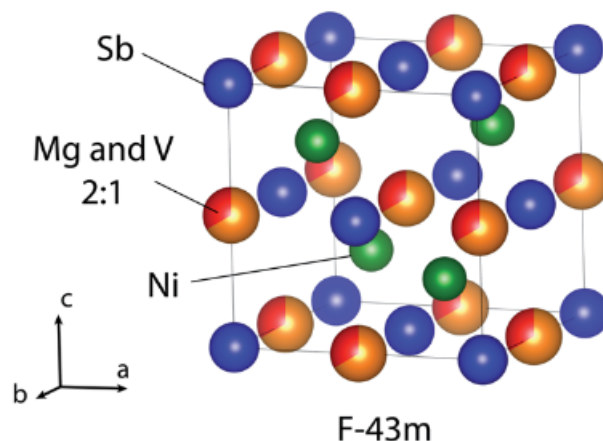


FIGURE I.12. – Structure du composé **triple** half-Heusler ($\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$) synthétisé expérimentalement par Imasato *et al.* [16]

$\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ possède un comportement semi-conducteur avec une petite bande interdite de **0.12eV**. Sa conductivité thermique de réseau ($\kappa_L = 2.0\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 300K) est beaucoup plus petite que les κ_L des matériaux half-Heusler et double half-Heusler

conventionnels. Les performances thermoelectriques des THH sont encore meilleures que les HHs et les DHHs [16] (Fig. I.13).

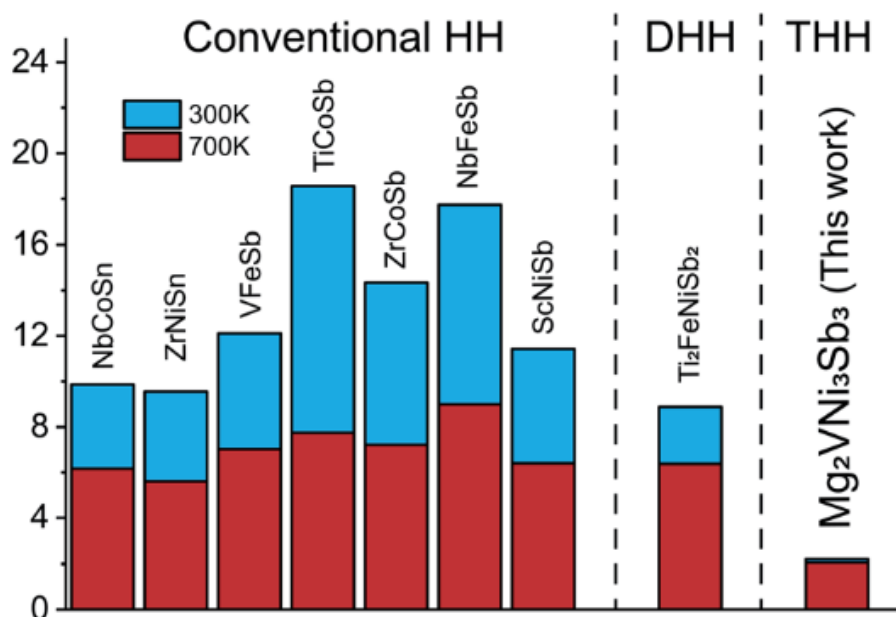


FIGURE I.13. – Comparaison de la conductivité thermique du réseau de $\text{Mg}_2\text{VNi}_3\text{Sb}_3$ avec d'autres matériaux HH haute performance tels que NbCoSn, ZrNiSn, VFeSb, TiCoSb, ZrCoSb, NbFeSb, ScNiSb et DHH $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ à 300K et 700K. [16]

I.3. Propriétés des composés Half-Heusler, Full-Heusler et Double Half-Heusler

I.3.1. Propriétés électroniques

I.3.1.1. Heuslers semiconducteurs

Le mécanisme central bien connu responsable de la formation de bande interdite dans les composés de Heusler est l'interaction d'échange inter-sites. Il est directement proportionnel aux chevauchements orbitaux correspondants qui évoluent inversement avec la constante de réseau. De plus, le couplage spin-orbite (SOC) divise les bandes portant la symétrie p en $p_{1/2}$ et $p_{3/2}$ (ou de type d en $d_{3/2}$ et $d_{5/2}$). Plus les éléments constitutifs sont lourds, plus la division du SOC au sein des bandes de valence/conduction est forte, ce qui diminue la largeur de l'espace. Ce mécanisme est illustré sur la Fig. I.14 où la bande interdite directe (c'est-à-dire la distance entre le haut de la valence et le bas de la bande de conduction au point Γ) est calculée en utilisant la version entièrement relativiste de la méthode LMTO.

Comme le montre la Fig. I.14, la bande interdite évolue linéairement avec le numéro atomique moyen (N — le nombre d’atomes dans une cellule), ce qui est une bonne estimation de la force du SOC. En effet, le groupe contenant du Li avec de faibles valeurs Z présente les bandes interdites les plus grandes et par ex. fournit la source des composants des cellules solaires.

La grande accordabilité des composés semi-conducteurs Half-Heusler est illustrée sur la Fig. I.14 qui affiche la taille de la bande interdite en fonction du couplage spineorbite moyen exprimé par la charge nucléaire moyenne sur les atomes de la cellule unitaire. Cela semble être un paramètre d’ordre approprié, qui trie les matériaux presque le long d’une ligne droite.

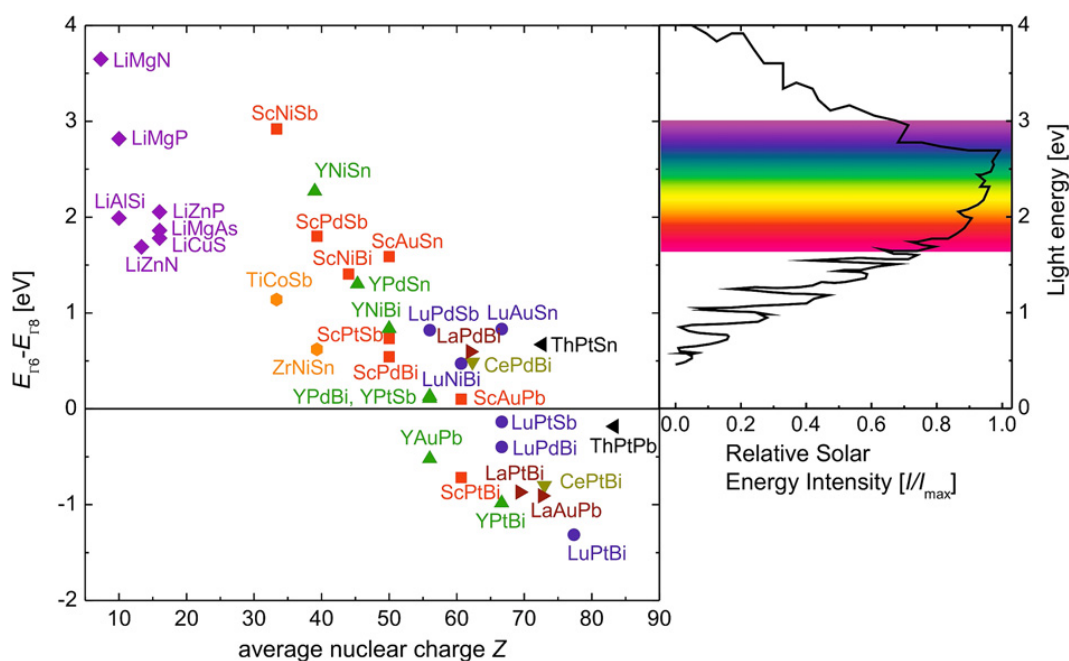


FIGURE I.14. – Bandes interdites en fonction de leur charge nucléaire moyenne pour divers composés Half-Heusler. Le spectre de l’énergie solaire met en évidence le grand potentiel de ces matériaux pour les applications de cellules solaires. [17]

I.3.2. Propriétés thermo- et opto-électroniques

Pour les applications thermoélectriques, les composés half-Heusler sont régulièrement signalés avec des facteurs de puissance thermoélectriques élevés (ZT). Cependant, l'efficacité thermoélectrique des half-Heusler souffre de conductivités thermiques intrinsèquement élevées. Les composés double half-Heusler sont contraints par la chimie cristalline à présenter des conductivités thermiques de réseau beaucoup plus faibles (κ est dominé par des phonons à vitesse de groupe plus petite et limité par la diffusion de désordre).

La tendance à la baisse de κ_L pour les doubles half-Heusler par rapport aux half-Heusler ternaires a été reproduite par Anand *et al.* dans une étude de **35** composés calculés, ce qui a confirmé que le double half-Heusler avec une chimie cristalline plus complexe aurait en général des conductivités thermiques de réseau inférieures à celles du half-Heusler ternaire traditionnel.

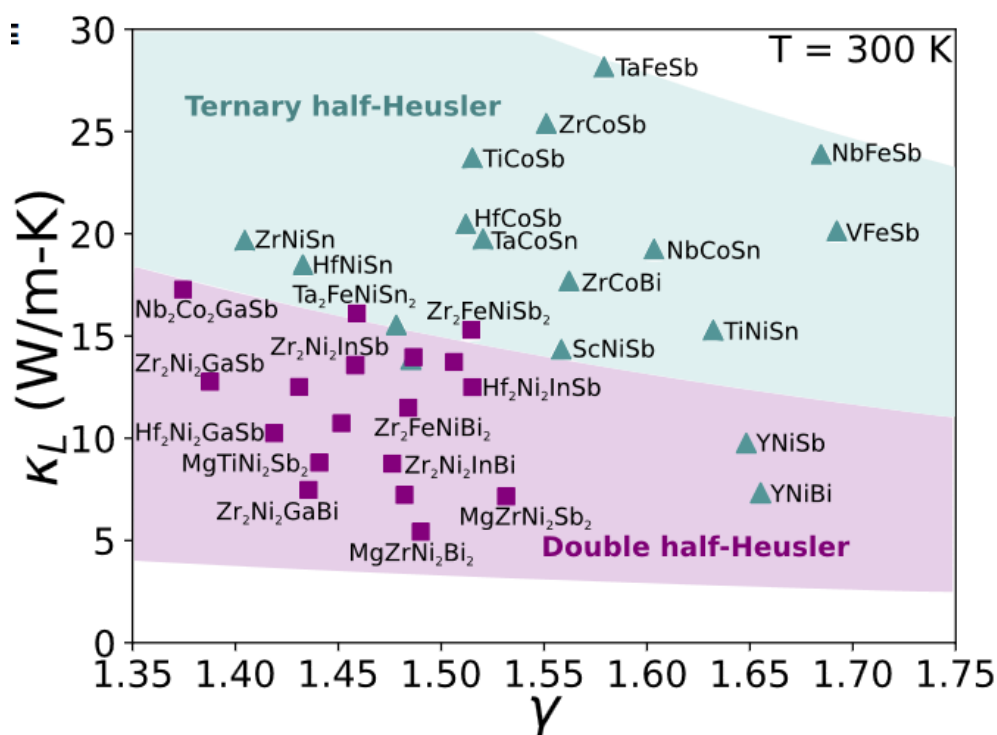


FIGURE I.15. – κ_L calculé par rapport au paramètre de Grüneisen (γ) pour les composés half-Heusler (triangle) et double half-Heusler (carrés) basés sur des éléments couramment utilisés. [8]

TABLE I.1. – Conductivité thermique du réseau (κ_L) et ZT calculées et mesurées pour certains doubles half-Heuslers.

Composé	type n/p	κ_L (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ZT [1000K]	Réf.
Ti ₂ FeNiSb ₂	p	12.5 [300K]	1.75	[18]
V ₂ FeNiGe ₂	p	16.6 [300K]	1.33	[19]
ZrFe _{0.35} Ni _{0.65} Sb	n	-	0.43	[20]
ZrFe _{0.55} Ni _{0.45} Sb	p	-	0.06	[20]
Ti ₂ NiCoSnSb	n	1.9 [823K]	0.29	[21]

 TABLE I.2. – Comparaison des conductivité thermique du réseau (κ_L) de composés half-Heusler et double half-Heusler basés sur des éléments couramment utilisés. [8]

Composé	κ_L	Composé	κ_L
HfCoSb	20.48	Hf ₂ Ni ₂ GaSb	10.24
HfNiPb	15.55	Hf ₂ Ni ₂ InSb	12.5
HfNiSn	18.50	MgHfNi ₂ Sb ₂	7.22
NbCoSn	19.25	MgTiNi ₂ Sb ₂	8.81
NbFeSb	23.90	MgZrNi ₂ Bi ₂	5.42
ScNiSb	14.35	MgZrNi ₂ Sb ₂	7.16
TaCoSn	19.75	Nb ₂ Co ₂ GaSb	17.28
TaFeSb	28.15	Ta ₂ Co ₂ GaSb	13.96
TiCoSb	23.71	Ta ₂ FeNiSn ₂	16.11
TiNiSn	15.29	Ti ₂ FeNiSb ₂	13.73
VFeSb	20.15	Ti ₂ Ni ₂ GaSb	12.51
YNiBi	7.34	Zr ₂ FeNiBi ₂	11.48
YNiSb	9.76	Zr ₂ FeNiSb ₂	15.30
ZrCoBi	17.70	Zr ₂ Ni ₂ AlSb	10.74
ZrCoSb	25.40	Zr ₂ Ni ₂ GaBi	7.48
ZrNiPb	13.87	Zr ₂ Ni ₂ GaSb	12.76
ZrNiSn	19.69	Zr ₂ Ni ₂ InBi	8.75
		Zr ₂ Ni ₂ InSb	13.58

I.3.3. Composés Heusler magnétiques

Les matériaux half-Heusler présentent un seul sous-réseau magnétique puisque seuls les atomes sur les sites octaédriques peuvent porter un moment magnétique, comme indiqué sur la Fig. I.16. Ils n'existent que pour $\mathbf{X} = \mathbf{Mn}$, et les terres rares [terres rares (rare earths, RE)]. Ce fait résulte de la nature localisée des quatre électrons $3d$ de Mn^{3+} et des électrons $4f$, respectivement, qui portent le moment magnétique. Expérimentalement, un petit moment magnétique induit est également trouvé sur le nickel et les métaux de transition tardifs. Étant donné que les ions magnétiques occupent le sous-réseau de NaCl, leur distance est grande, ce qui suggère une interaction magnétique basée sur un mécanisme de super-échange. Seuls très peu de composés ferromagnétiques Half-Heusler sont décrits dans la littérature, par exemple NdNiSb et VCoSb . Les composés Half-Heusler contenant du Mn sont des ferromagnétiques semi-métalliques avec des températures de Curie élevées.

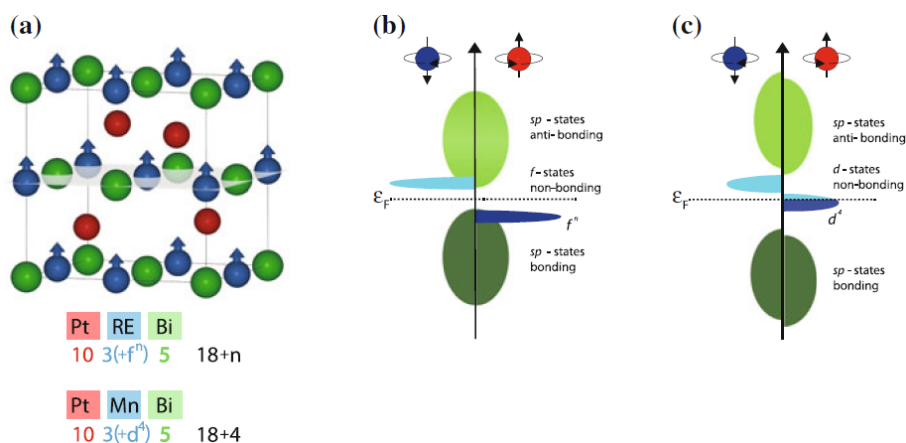


FIGURE I.16. – (a) Structure cristalline des composés magnétiques half-Heusler. Les sphères rouges indiquent Pt, vertes-Bi, bleues-Mn (ou l'élément de terre rare). Schéma DOS (Densité des états) pour (b) GdNiSn, (c) PtMnBi. La couleur bleue indique les états d et f . [22]

Dans les composés de Heusler X_2YZ la situation est complètement différente car les deux atomes X occupent les sites tétraédriques ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (Fig. I.16 et comparez la Fig. I.17). En raison des deux sous-réseaux magnétiques différents, les composés de Heusler X_2YZ peuvent montrer toutes sortes de phénomènes magnétiques, et en fait, on connaît aujourd'hui le **ferromagnétisme**, le **ferrimagnétisme** et le **ferromagnétisme semi-métallique**.

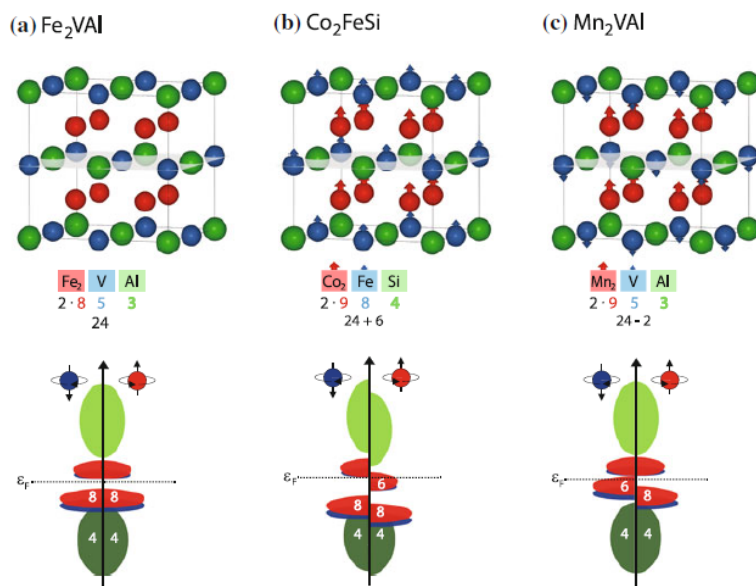


FIGURE I.17. – Structure cristalline des composés magnétiques Full-Heusler (a) Fe_2VAI , (b) Co_2FeSi et (c) Mn_2VAI . Les sphères rouges indiquent la position X, bleue —Y, verte —Z, de la stœchiométrie X_2YZ . Les schémas de la densité d'états (DOS) sont présentés sous les structures cristallines correspondantes. [22]

Dans les années 80, les propriétés magnéto-optiques inhabituelles de plusieurs composés Heusler ont motivé l'étude de leur structure électronique, ce qui a conduit à un résultat inattendu : en fonction de la direction de rotation, certains matériaux Heusler présentent à la fois des propriétés métalliques et isolantes, un caractère appelé ferromagnétisme semi-métallique. De Groot *et al.* ont conçu un mode de classification montrant trois types différents de ferromagnétisme semi-métallique. La figure I.18 montre la densité d'états (DOS) de (a) un métal avec une densité finie d'états à l'énergie de Fermi, et (b) la représentation résolue en spin d'un métal : les deux canaux de spin sont identiques et également occupés. La figure I.18(c) montre la DOS d'un ferromagnétique, dans lequel les états majoritaires et minoritaires sont déplacés les uns contre les autres, conduisant à une magnétisation nette mesurable du matériau. Un ferromagnétique semi-métallique (HMF) se comporte comme un métal pour un sens de rotation et comme un isolant pour l'autre sens de rotation (Fig. I.18(d)). Formellement, la polarisation complète du spin des porteurs de charge dans un HMF n'est atteinte que dans le cas limite d'une température nulle et de disparition des interactions spine-orbite. Étant donné que la plupart des composés de Heusler contenant uniquement des éléments 3D ne présentent aucun couplage spin-orbite, ils sont des candidats idéaux pour présenter un ferromagnétisme semi-métallique.

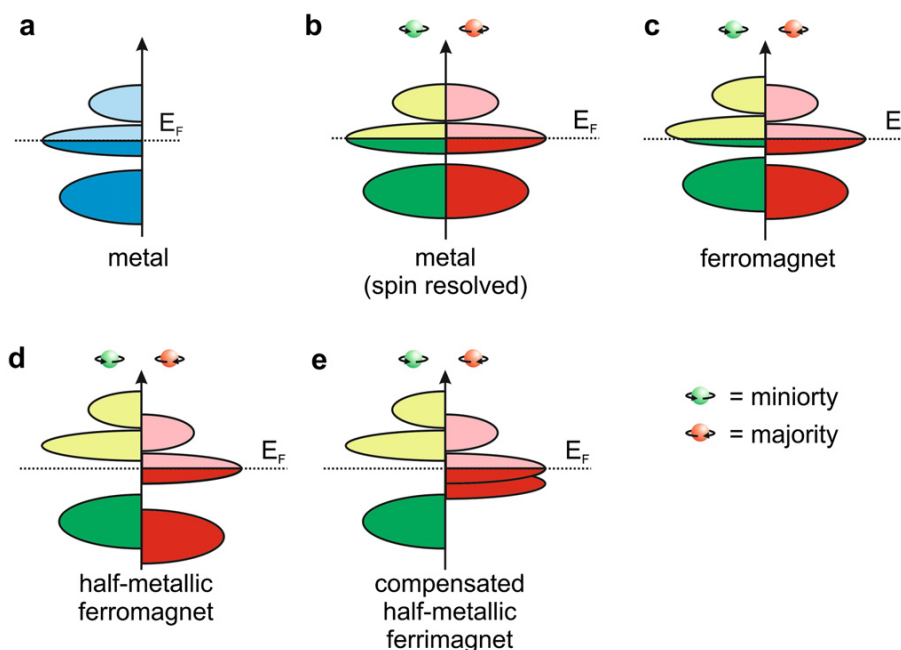


FIGURE I.18. – Illustration schématique de la densité d'états de (a) un métal, (b) un métal (résolu en spin), (c) un ferromagnétique, (d) un ferromagnétique semi-métallique et (e) un ferrimagnétique semi-métallique complètement compensé . [14]

I.3.4. Étude de différentes formes de désordre survenant dans les composés Heuslers

I.3.4.1. Structure half-Heusler

Dans la structure half-Heusler, différents types de désordre atomique sont possibles. Un aperçu des types de désordres potentiels est présenté dans la Fig. I.19.

Un mélange des atomes sur les positions de Wyckoff **4a** et **4b** conduit à une structure de type CaF_2 (C1, groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, n°**225**). Au contraire, les sites vacants peuvent être partiellement occupés, tandis que dans le même temps, des vacances sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites **4d** accompagnée de vides sur les sites **4c** donne une structure de type Cu_2MnAl (L21, groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, no°**225**), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions **4a** et **4b** conduit à un CsCl- type de trouble (B2, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$, n°**221**). En revanche, si le site vacant du réseau est partiellement occupé par des atomes du site **4b** accompagné d'un brassage des positions **4a** et **4c**, on obtient une structure de type NaTl (B32a, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, n°**227**).

Enfin, une répartition complètement aléatoire des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, $\text{Im}\bar{3}\text{m}$, n°**229**).

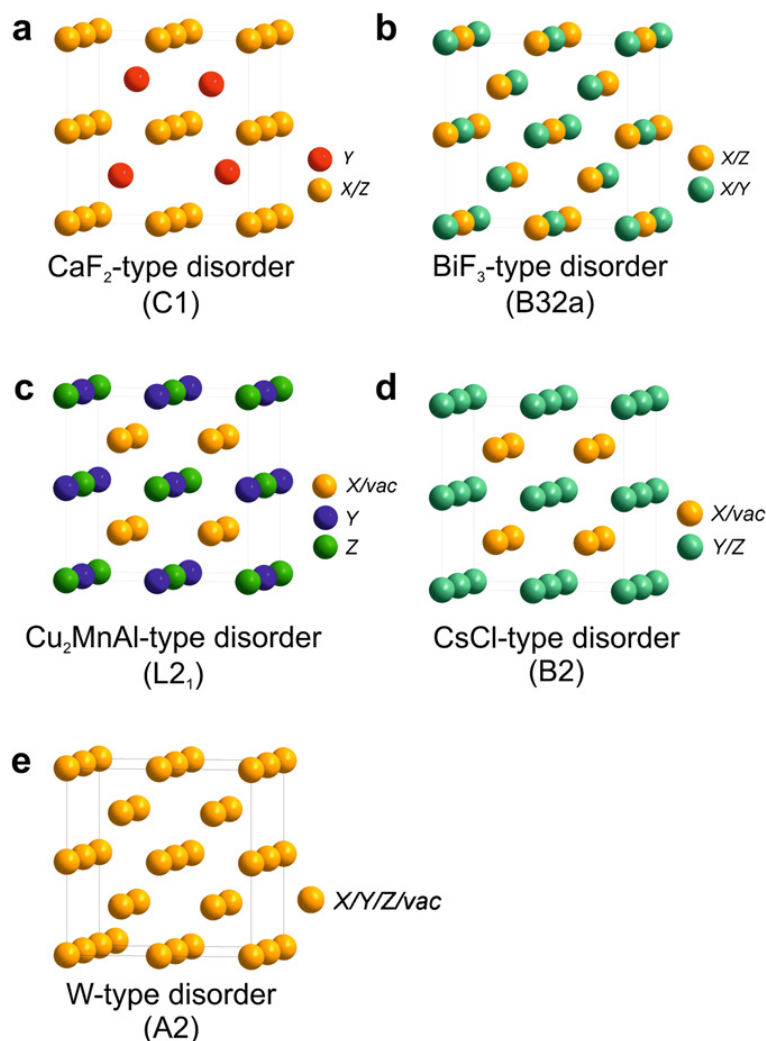


FIGURE I.19. – Aperçu des types de désordres les plus importants survenant dans la structure Half-Heusler. [14]

I.3.4.2. Structure Full Heusler

Semblables aux matériaux Half-Heusler, les propriétés des composés Full-Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique. Les calculs de structure de bande montrent que déjà de faibles quantités de désordre dans la distribution des atomes sur les sites du réseau provoquent des changements distincts dans leur structure électronique, et donc aussi dans leurs propriétés magnétiques et de transport. Par conséquent, une analyse minutieuse de leur structure cristalline est essentielle pour comprendre la relation structure-propriété des composés Full-Heusler.

La figure I.20 montre la transition des structures Full-Heusler ordonnées aux structures désordonnées les plus importantes.

Si les atomes Y et Z sont répartis uniformément, les positions $4a$ et $4b$ deviennent équivalentes. Cela conduit à une structure de type CsCl. En conséquence, la symétrie est réduite et le groupe spatial résultant est $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. En revanche, la distribution aléatoire

de X et Y ou de X et Z conduit à un désordre de type BiF_3 (Groupe spatial n°216 : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, DO_3). A la différence de ces types de désordres, la structure de type NaTl est observée très rarement. Dans ce type de structure, les atomes X, qui occupent l'un des sous-réseaux fcc, sont mélangés aux atomes Y, tandis que les atomes X du deuxième sous-réseau sont mélangés aux atomes Z. Ce type de trouble est également connu sous le nom de désordre B32a (Groupe Espace n°227, $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Ici, les atomes X sont placés en position Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que Y et Z sont distribués aléatoirement en position 8b (1/2, 1/2, 1/2). Contrairement à ces phénomènes de désordre partiel, toutes les positions deviennent équivalentes dans la structure de type tungstène avec un réseau bcc et une symétrie réduite [$\text{Im}\bar{3}\text{m}(\text{A}2)$].

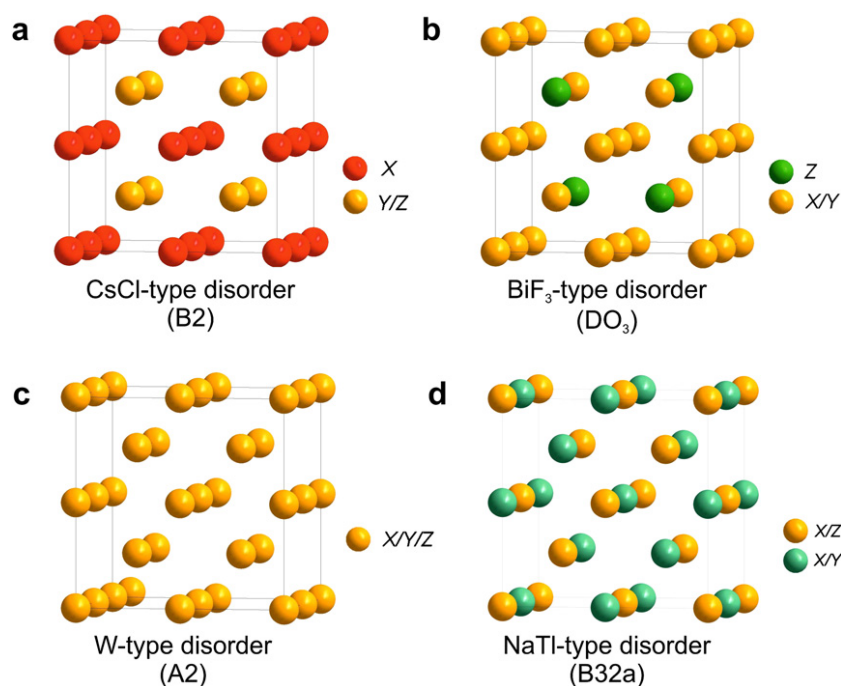


FIGURE I.20. – Aperçu des différents types de désordres survenant dans la structure Full-Heusler. [14]

I.3.4.3. Composés Heusler à distorsion tétragonale

Les composés Heusler cristallisent dans un réseau cubique à faces centrées (fcc). Ils se distinguent en deux groupes : composés Heusler réguliers ou inverses. Les composés Heusler réguliers appartiennent à la symétrie **Fm3m** (groupe d'espace n°**225**) et les composés Heusler inverses appartiennent à la symétrie **F43m** (groupe d'espace n°**216**). Les deux phases cubiques peuvent subir une transition de phase cubique-tétragonale, dans laquelle les composés Heusler réguliers se transforment de la symétrie **Fm3m** vers la symétrie tétragonale **I4/mmm** (n°**139**), et les composés Heusler inverses se transforment de la symétrie F43m vers la symétrie tétragonale **I4m2** (n°**119**).

La figure I.21 illustre la relation entre la cellule tétragonale et la cellule cubique. La cellule tétragonale peut être dérivée de la cellule cubique, par rotation des bords de la cellule de 45°. On peut y voir (Fig. I.21) qu'une cellule cubique conventionnelle peut être décrite en termes d'un réseau tétragonal présentant un rapport c/a de $\sqrt{2}$. Les paramètres de maille sont interdépendants, avec $c_{tet} = c_{cub}$ et $a_{tet} = a_{cub}/\sqrt{2}$.

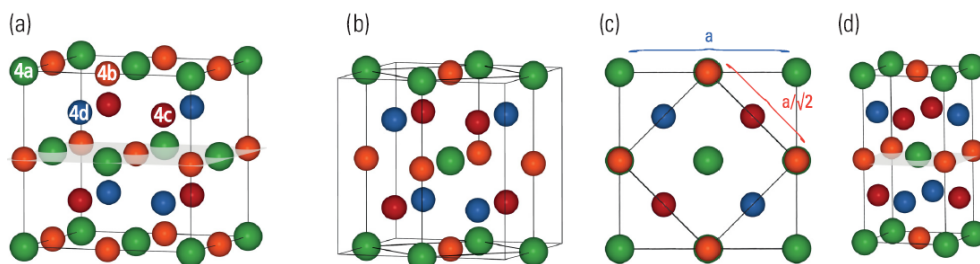


FIGURE I.21. – La conversion d' (a) une structure Heusler cubique en (b) une phase dérivée tétragonale est affichée en termes de transformation non displasive pour un système avec la composition générale de $XX'YZ$ (X, X', Y sont des métaux de transition et Z est le principal élément de groupe, marqué respectivement en rouge, orange, bleu et vert) dans le réseau FCC. (c) Relation des paramètres de réseau comme $a_{tet} = a_{cub}/\sqrt{2}$. [23]

Semblable à la structure Heusler cubique, une variante régulière et une variante inverse de la structure tétragonale des Heusler sont connues (voir Fig. I.22).

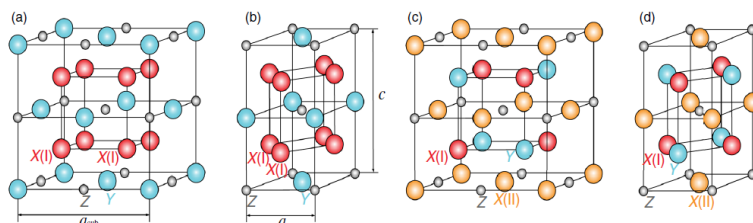


FIGURE I.22. – (a) Structure Heusler cubique régulière et (c) structure inverse. (b) Structure Heusler tétragonale régulière et (d) inverse. [24]

L'une des principales conclusions de Faleev *et al.* [24] est que, et contrairement à ce que l'on pourrait croire, la distorsion tétragonale est courante parmi les composés Heusler.

Sur 286 composés considérés, ils ont trouvé que 62% sont tétragonaux (à température nulle) et 43% des 286 composés sont tétragonaux avec une stabilité élevée.

I.3.4.4. Composés Heusler à distorsion hexagonale

Les composés Heusler hexagonaux XYZ, X étant un métal de terre rare (RE), ont suscité un intérêt considérable au cours des 20 dernières années en raison de leurs propriétés physiques exceptionnelles. Sur le côté droit de la Fig. I.23, les analogues hexagonaux des structures cubiques décrites ci-dessus sont affichés.

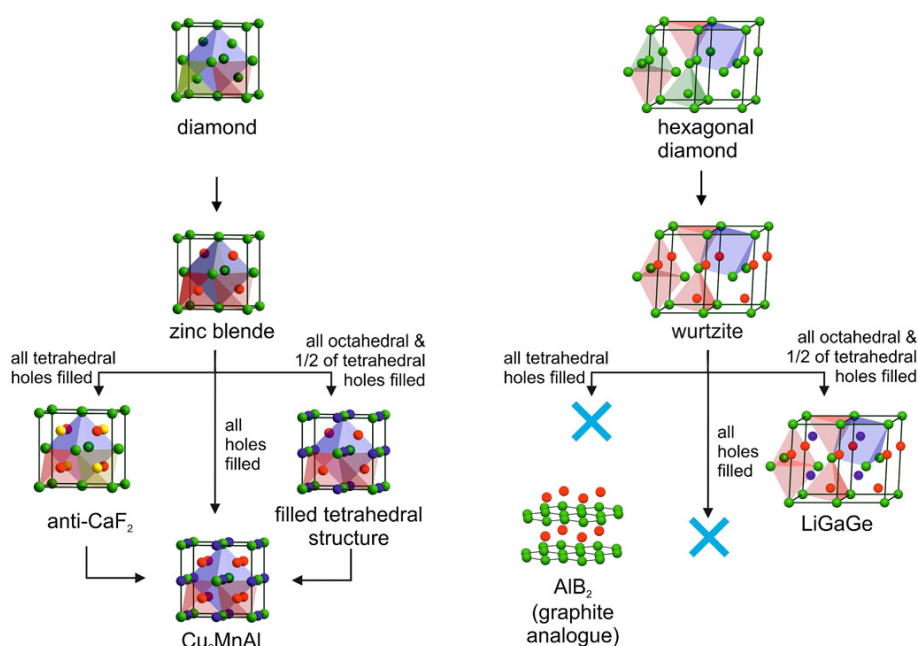


FIGURE I.23. – L'arbre généalogique des composés Heusler cubiques, à partir de la structure du diamant en comparaison avec ses analogues hexagonaux. [14]

A partir de la modification hexagonale du diamant, la structure wurtzite peut être déduite en plaçant les anions S sur le réseau hcp et en remplissant périodiquement la moitié des sites tétraédriques avec les cations Zn. Ainsi, la wurtzite représente l'analogue hexagonal du zinc-blende. Dans le réseau hexagonal, cependant, aucune structure avec des sites tétraédriques entièrement occupés n'est connue. Des atomes supplémentaires peuvent être placés sur les sites octaédriques, ce qui donne la structure de type LiGaGe . Ce type de structure est fréquemment observé si des éléments de terres rares sont contenus dans des composés Half-Heusler.

I.3.4.5. Relation entre les composés Heusler et les pérovskites

Les familles de composés Heusler et de pérovskites comprennent de nombreux composés aux propriétés multiples puisque les deux familles sont exceptionnelles en raison de leur

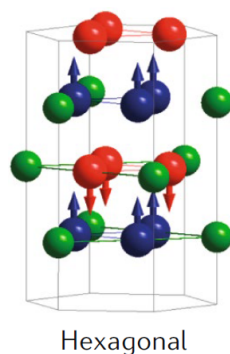


FIGURE I.24. – Une déformation le long d’une des directions cubiques $\langle 111 \rangle$ donne une structure hexagonale avec le groupe d’espace $P63mc$. [15]

large gamme d’accordabilité. Les similitudes structurelles des composés Heusler et des pérovskites sont illustrées dans la Fig. I.25.

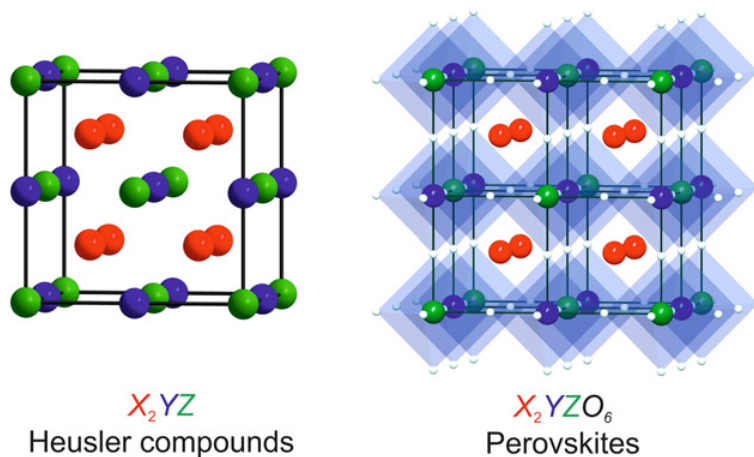


FIGURE I.25. – La structure cristalline des composés Heusler et des pérovskites est comparée. [14]

Ils contiennent tous deux des composés constitués d’éléments du groupe principal ou de métaux de transition. De plus, des transitions métal-isolant sont observées dans les deux cas, et une grande variété de propriétés magnétiques peut être trouvée en raison de deux sous-réseaux magnétiques différents.

Malgré toutes ces analogies, des différences caractéristiques apparaissent dans l’analyse de la liaison chimique. Alors que les composés Heusler combinent une interaction covalente et ionique, les pérovskites sont des matériaux purement ioniques. Ils sont dominés par la coordination octaédrique des métaux par l’oxygène, alors que dans les composés Heusler les sphères de coordination octaédriques et tétraédriques jouent un rôle majeur pour leurs propriétés génériques. Les effets de corrélation doivent être pris en compte dans les pérovskites pour décrire leurs propriétés électroniques de manière appropriée. Dans le cas des composés Heusler, les corrélations ne doivent être considérées que dans les matériaux contenant du manganèse (Mn) et terres rares (RE).

Le tableau I.3 fournit un aperçu sur les points centraux concernant la comparaison des semi-conducteurs classiques, des composés Heusler et des pérovskites.

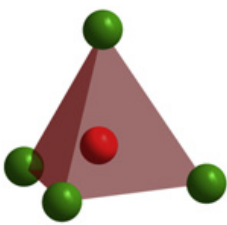
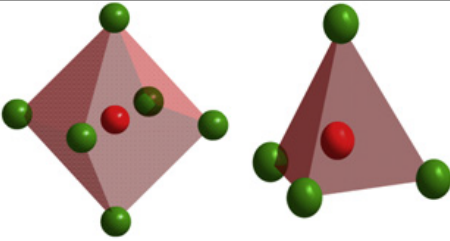
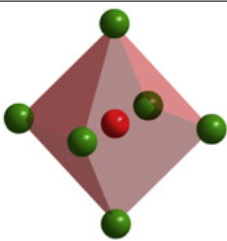
	Semiconducteurs	Composés Heusler	Pérovskites
Liaison	Covalente	Covalente/ionique	ionique
			

TABLE I.3. – Comparaison des types de liaisons pouvant exister dans les semi-conducteurs classiques, les composés Heusler et les pérovskites. [14]

I.4. Méthodes de synthèse expérimentale

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des composés Heuslers. Des méthodes basées sur la **fusion** (Melt-based routes) comme la fusion à l'arc (**Arc melting**), la fusion par lévitation (**Levitation melting**) et la fusion par induction (**Induction melting**), et aussi des méthodes basées sur la **poudre** (Powder-based routes).

Les matériaux half-Heusler sont des composés intermétalliques et sont généralement préparés à partir de précurseurs élémentaires, qui couvrent une gamme de points de fusion, par ex. **1855°C** pour Zr et **232°C** pour Sn. Compte tenu de la présence d'éléments réfractaires, la fusion a toujours été la voie privilégiée pour la réaction initiale. Le plus souvent, cela se fait par fusion à l'arc de pièces élémentaires dans une atmosphère d'argon, bien que la fusion par lévitation soit devenue plus courante ces dernières années. Le principal avantage de la fusion par lévitation est que l'échantillon ne touche pas l'environnement de l'échantillon (généralement une plaque de Cu en fusion à l'arc) et la présence de courants de Foucault qui améliorent l'homogénéité de la masse fondue. Il a été noté que la fusion à l'arc contient différentes microstructures dans différentes sections du lingot final. Un avantage pratique lié aux voies basées sur la fusion est que des pièces élémentaires plus grandes peuvent être utilisées en évitant les problèmes d'oxydation de surface qui peuvent être importants dans la métallurgie des poudres. Néanmoins, les voies à base de poudre peuvent donner des échantillons performants, mais il faut faire attention aux précurseurs, et les températures plus basses limitent également la croissance des grains. D'autres moyens d'obtenir une réaction comprennent la synthèse par micro-ondes et la synthèse par combustion auto-propagée.

Après la réaction initiale, il est courant de recuire l'échantillon, généralement entre **900** et **1000°C**, pour équilibrer l'échantillon et augmenter l'homogénéité. Cependant, au cours des deux dernières années, ce que l'on peut appeler le traitement «hors équilibre» a pris beaucoup d'importance. Ici, la fusion est suivie d'un broyage à billes et d'une consolidation rapide à haute température et sous pression appliquée, souvent à l'aide d'un frittage par plasma d'étincelle (SPS), mais aucun chauffage de longue durée n'est utilisé. Cela peut être une voie favorable qui maintient des nanostructures intégrées qui seraient recuites à des températures élevées. Dans certains cas, notamment pour le ZrCoBi, l'étape de fusion est complètement supprimée, ce qui conduit à un protocole de synthèse efficace. Par rapport à la littérature initiale du début des années 2000, le broyage à boulets après la formation de la phase HH a pris de l'importance et est maintenant presque toujours utilisé. Les raisons incluent la promotion de l'homogénéité de l'échantillon et l'obtention d'une bonne distribution granulométrique qui facilite la consolidation en lingots denses, tandis que de très petites tailles de grains sont également bénéfiques pour la réduction de kl. L'utilisation d'un alliage mécanique direct de précurseurs élémentaires s'est avérée réduire la distribution granulométrique dans une gamme de matériaux HH, les alliages HH et FH se formant pendant l'étape de broyage. Le broyage à billes doit être effectué sous une atmosphère inerte, y compris la manipulation des poudres fines résultantes, pour protéger les échantillons à grande surface de l'oxydation.

Qu'il y ait ou non une étape de recuit, tous les échantillons doivent être sous une forme très dense avant la mesure des propriétés. Bien que les échantillons puissent être découpés à partir d'une pièce fondue à haute densité, il est plus courant que l'échantillon en poudre soit consolidé à l'aide d'un pressage à chaud ou d'un SPS, une grande partie de l'amélioration des performances thermoélectriques ces dernières années étant due à une consolidation plus soignée de échantillons. En particulier, le SPS a pris de l'importance et permet une densification très rapide. Dans le pressage à chaud classique, une pression uniaxiale est appliquée à l'échantillon dans une matrice en graphite qui est chauffée indirectement, par exemple à l'aide d'une bobine d'induction. Le SPS applique un courant directement à travers la matrice en graphite, permettant un chauffage beaucoup plus rapide de l'échantillon. Dans certaines méthodes, telles que le flash-SPS, des temps de consolidation très courts de l'ordre de quelques minutes sont possibles. Le choix de la méthode de pressage devrait avoir un effet sur les propriétés de l'échantillon, avec des comparaisons de la littérature dans d'autres systèmes de matériaux. montrant des différences significatives dans les propriétés optiques, thermiques et mécaniques.

I.5. Applications

Les composés Heusler constituent une classe impressionnante de matériaux dotés d'un énorme potentiel pour différentes applications telles que les futures applications énergétiques et la spintronique. Les composés semi-conducteurs Heusler peuvent être identifiés par le nombre d'électrons de valence. La bande interdite peut être ajustée entre 0 et 4eV. Le magnétisme peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique. [17]

Ainsi, les domaines de la **thermoélectricité**, des **cellules solaires** et des **semi-conducteurs magnétiques dilués** suscitent un grand intérêt. La combinaison de différentes propriétés telles que la supraconductivité et les états de bord topologiques conduit à de nouveaux matériaux multifonctionnels, susceptibles de révolutionner les applications technologiques.

Nous passons ici en revue les fonctionnalités des composés Heusler semi-conducteurs.

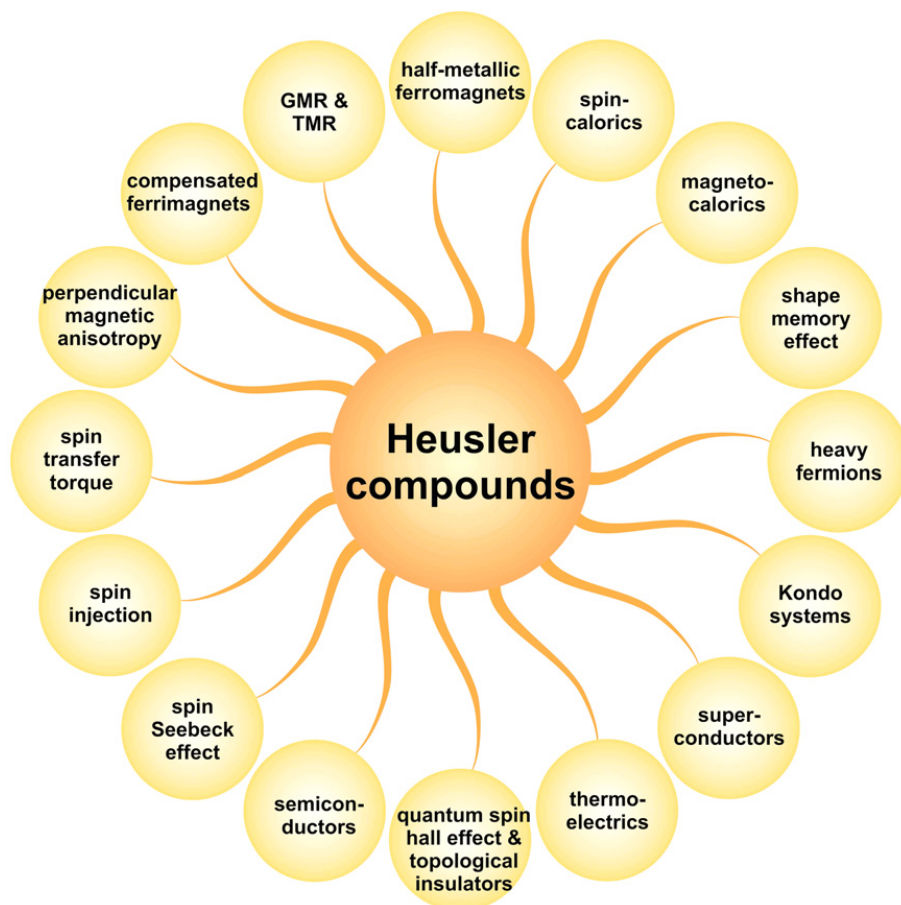


FIGURE I.26. – Vue d'ensemble sur les différentes applications des composés Heusler.

I.5.1. Cellules solaires

Dans la plupart des cellules solaires à haut rendement, la couche absorbante de chalcopyrite est séparée de la couche fenêtre à base de **ZnO** par une fine couche tampon. Le **CdS** est fréquemment utilisé comme matériau de couche tampon. Cependant, le cadmium, un métal lourd, est nocif pour l'environnement. Comme de plus en plus de cellules solaires de grande taille sont fabriquées, la nécessité de trouver un substitut au cadmium augmente.

Le CdS, un matériau de couche tampon classique, peut exister dans la structure wurtzite ainsi que dans la structure zinc-blende. La modification cubique du CdS est étroitement liée à la structure half-Heusler dans laquelle les composants Y et Z forment une structure zinc-blende, qui est remplie par le composant X.

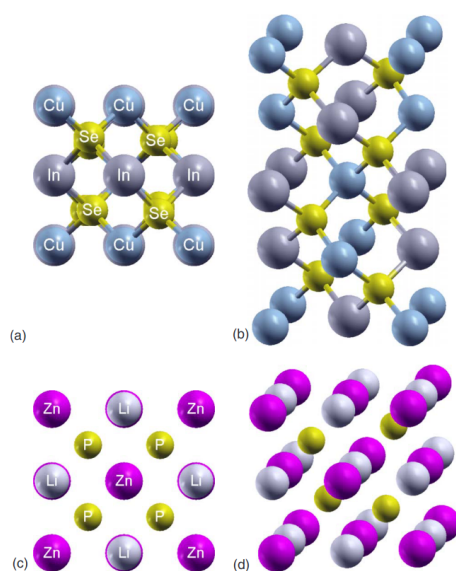


FIGURE I.27. – Similitudes structurelles entre la chalcopyrite (CuInSe_2) et les Half-Heuslers (LiZnP). (a) et (b), structure chalcopyrite. (c) et (d), structure Half-Heusler. [25]

Un matériau tampon alternatif approprié doit répondre à plusieurs critères :

- Il doit y avoir une bonne adaptation géométrique entre l'absorbeur et la couche tampon afin d'éviter les défauts d'interface (Si le paramètre de maille du matériau tampon diffère de celui de l'absorbeur, une déformation de la géométrie du réseau peut se produire à proximité de la zone de contact.).
- Le matériau qui constitue la couche tampon doit avoir une énergie de gap d'au moins **2eV** afin que l'absorption de la lumière dans la couche tampon soit raisonnablement faible.

- La bande de conduction de l'absorbeur doit être proche du niveau de Fermi (interface inversée).
- Les recombinaisons de porteurs de charge à l'interface doivent être minimisées.

Après une étude approfondie de plusieurs half-Heuslers (en ne prenant en compte que les éléments qui ne sont ni rares, ni toxiques, ni radioactifs ou technologiquement défavorables, Fig. I.28), *Gruhn et al.* [25, 26] ont trouvés plusieurs half-Heuslers qui satisfont à ces conditions et qui peuvent donc constituer de potentiels remplaçants au CdS dans les cellules solaires basées sur des couches absorbantes de chalcopyrite telles que le CuInSe_2 (CiSe) ou le $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGSe).

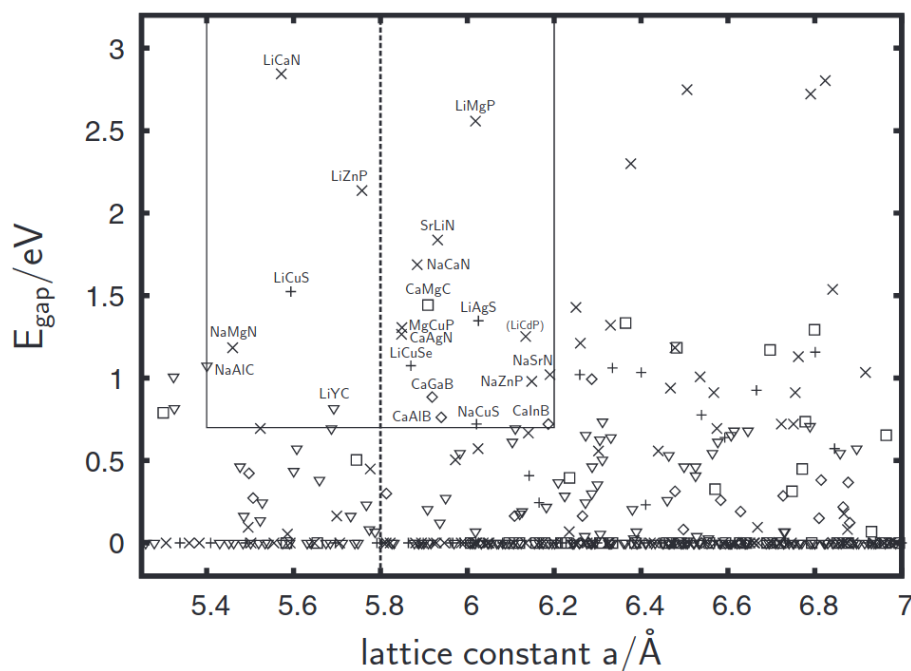


FIGURE I.28. – Le carré dans le graphique ($E_{\text{gap}} < 3.2$ eV, $5.3 \leq a \leq 7$) inclus les potentiels Half-Heuslers utilisables comme couche tampon dans les cellules solaires. [25]

N. Belmiloud *et al.* [27] ont étudiés cinq composés ternaires demi-Heusler ScAgC , YCuC , CaZnC , NaAgO et LiCuS . Ils ont trouvé un gap direct pour ScAgC , YCuC , CaZnC et NaAgO dans la plage de **0.91** à **1.18 eV**, tandis que LiCuS s'avère être un semi-conducteur à plus large gap direct de **1.88 eV**. De plus, les matériaux ScAgC , YCuC , CaZnC , NaAgO (LiCuS) correspondent presque au réseau de GaAs (Si). (Fig. I.29). Ces half-Heusler pourraient alors être de bons candidats pour des applications photo-voltaïques dans des dispositifs multi-jonctions.

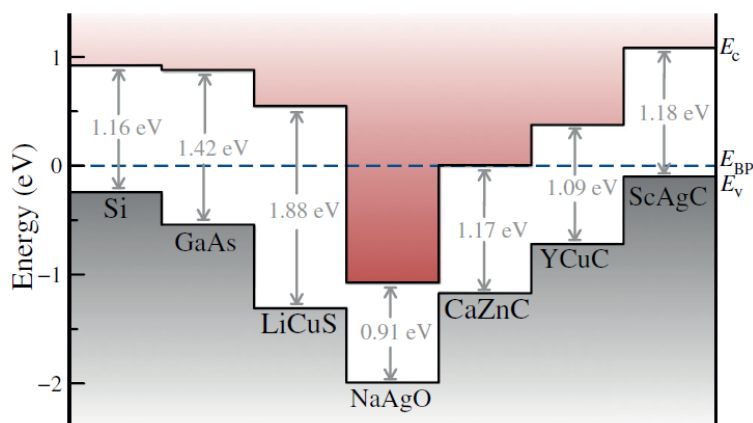


FIGURE I.29. – Énergies de limite de bande de valence et de conduction pour les composés Si, GaAs, CaZnC, ScAgC, NaAgO, YCuC et LiCuS. Ils sont alignés via l'énergie du point de branchement E_{BP} . [27]

Les composés ternaires LiMgZ ($Z = \text{P, As, Sb}$) ont été synthétisés par Beleanu *et al.* [28]. La nature de leur gap a été déterminée à l'aide de la spectrophotométrie UV-Vis-NIR à travers les tracés de T_{auc} . La figure I.30 montre les tracés de T_{auc} pour LiMg(P, As, Sb) en tant que semi-conducteurs à gap direct. Les écarts énergétiques obtenus sont de **2.3eV** pour LiMgP, **1.8eV** pour LiMgAs et **0.9eV** pour LiMgSb.

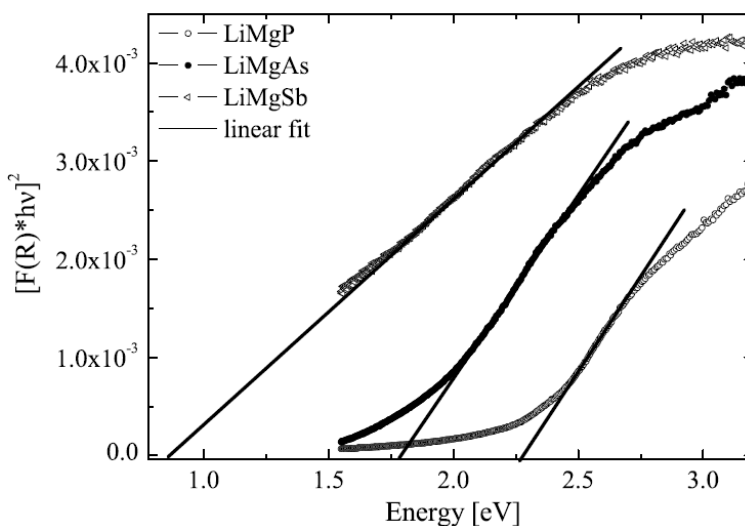


FIGURE I.30. – Les tracés de T_{auc} pour LiMgZ ($Z = \text{P, As, Sb}$) en tant que semi-conducteurs directs. Les lignes marquent la partie linéaire utilisée pour estimer la bande interdite. [28]

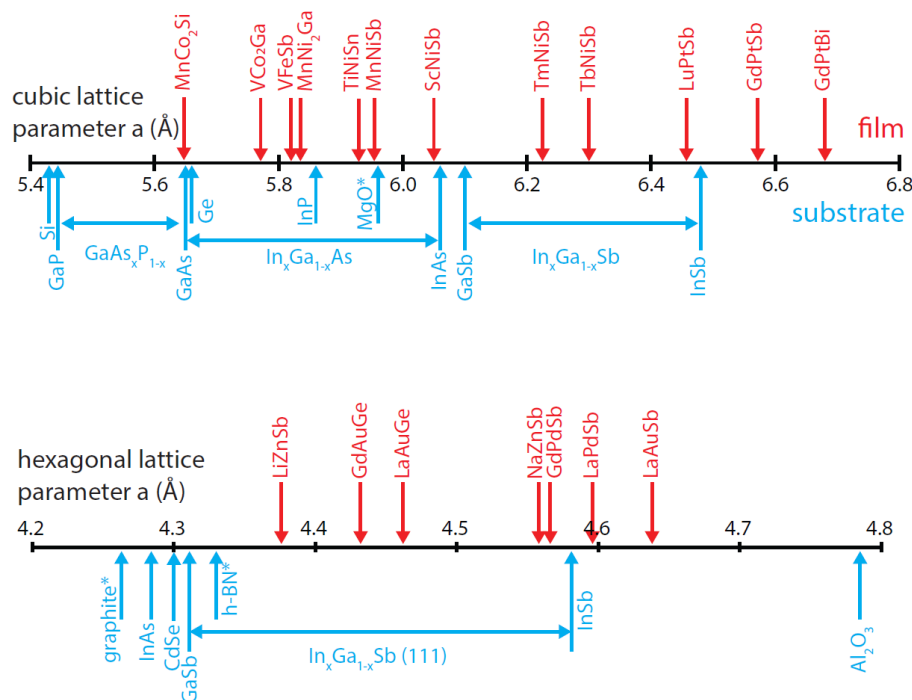


FIGURE I.31. – Paramètres de maille des Heusler cubiques et hexagonaux, et comparaison avec les substrats et les couches tampons épitaxiales commerciales disponibles. [29]

I.5.2. Matériaux thermoélectriques

Les effets thermoélectriques surviennent parce que les porteurs de charge dans les métaux et les semi-conducteurs sont libres de se déplacer un peu comme les molécules de gaz, tout en transportant des charges ainsi que de la chaleur. Lorsqu'un gradient de température est appliqué à un matériau, les porteurs de charge mobiles à l'extrémité chaude ont tendance à diffuser vers l'extrémité froide. L'accumulation de porteurs de charge se traduit par une charge nette (négative pour les électrons, e^- , positive pour les trous, h^+) à l'extrémité froide, produisant un potentiel électrostatique (tension). Un équilibre est ainsi atteint entre le potentiel chimique de diffusion et la répulsion électrostatique due à l'accumulation de charge. Cette propriété, connue sous le nom d'effet Seebeck, est à la base de la production d'énergie thermoélectrique.

Pour qu'un matériau TE devienne viable pour des applications futures, il doit remplir un ensemble de critères (Fig. I.33), au-delà de ceux d'être un matériau TE efficace. Une application commerciale d'un matériau TE doit répondre aux exigences d'être non toxique, bon marché et abondante en terre, mécaniquement et thermiquement stable et en outre fournir la possibilité d'une fabrication en grand volume pouvant être traitée et reproductible.

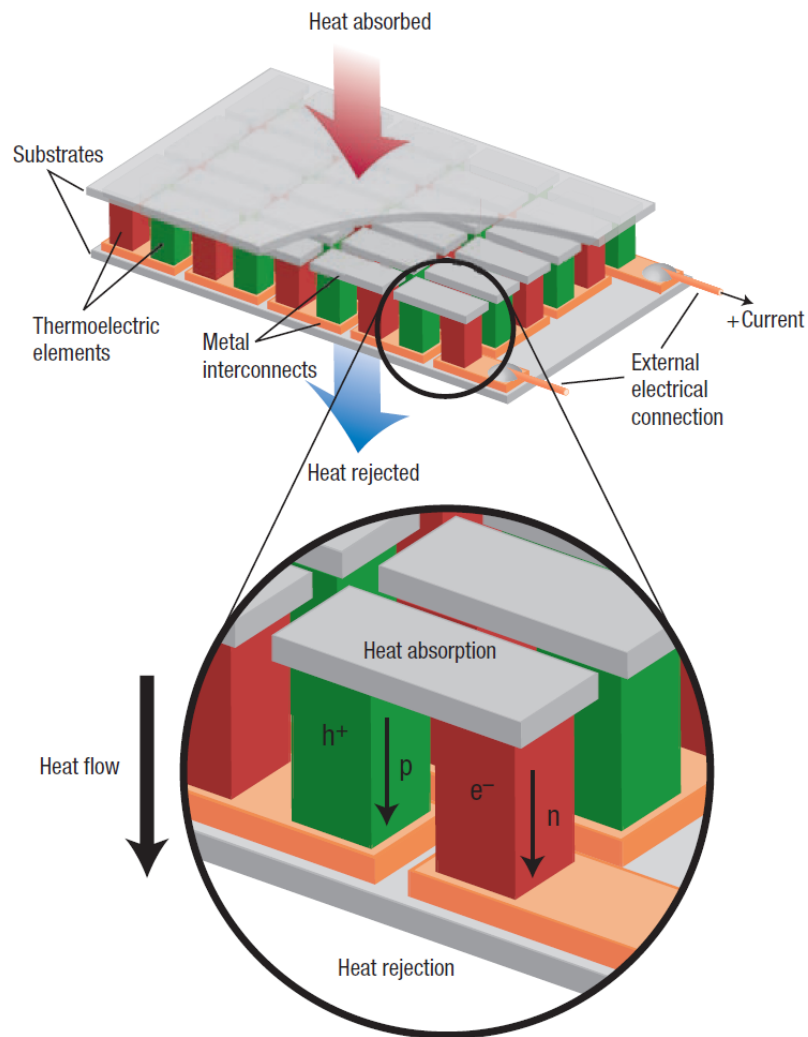


FIGURE I.32. – Module thermoélectrique montrant la direction du flux de charge sur le refroidissement et la production d'énergie. [30]

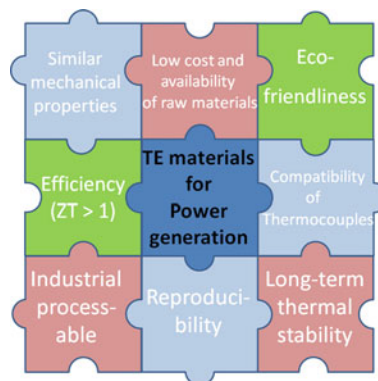


FIGURE I.33. – Illustration des critères requis pour les matériaux TE pour la production d'électricité à grande échelle. [31]

Ces dernières années, les composés Heusler ont suscité un grand intérêt scientifique en raison de leur application possible dans le domaine de la thermoélectricité. Les matériaux

Semi-Heusler à 18 électrons de valence présentent des propriétés semi-conductrices. Les calculs de la structure de bandes ont révélé des bandes étroites, conduisant à une masse effective élevée et à une grande thermopuissance. Un grand avantage des composés Heusler est la possibilité de doper chacun des trois sous-réseaux fcc occupés individuellement afin d'optimiser les propriétés thermoélectriques. Par exemple, il est possible de modifier le nombre de porteurs de charge par dopage sur la position Z, et d'introduire simultanément un désordre par dopage sur la position X et Y, entraînant des fluctuations de masse, qui peuvent diminuer la conductivité thermique κ .

De nombreux composés Half-Heusler différents ont été étudiés dans le passé en ce qui concerne l'amélioration de leurs propriétés thermoélectriques. La figure I.34 donne un aperçu des matériaux les plus prometteurs.

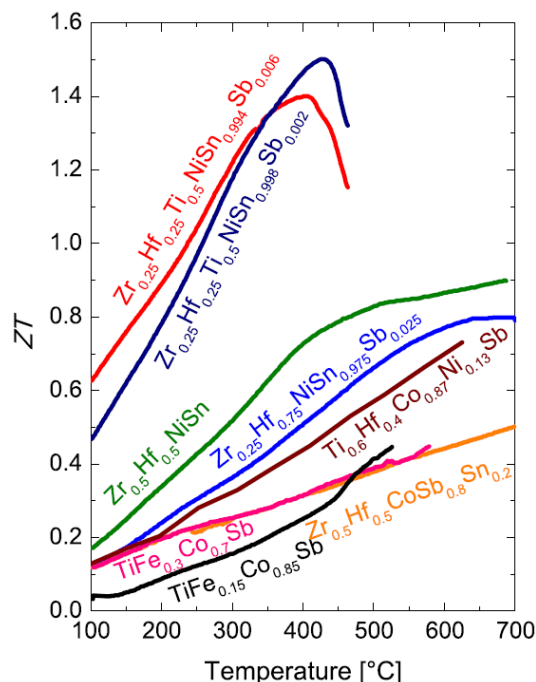


FIGURE I.34. – État de l'art en matière d'efficacité thermoélectrique des composés Half-Heusler. [17]

Des progrès significatifs ont été réalisés dans le développement des thermoélectriques HH. L'application de ces matériaux dans les modules TEG a conduit à la démonstration de puissances et d'efficacités prometteuses. Zhang *et al.* ont démontré un TEG de 1kW pour une utilisation dans des applications automobiles. Le processus de production et les différentes étapes du développement du module TEG sont illustrés dans la Fig. I.35.

I.5.2.1. Stratégies pour améliorer le rendement thermoélectrique

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique est régie par son "facteur de mérite", appelé ZT . Ce facteur dépend du coefficient de Seebeck (thermopuissance), S , de la

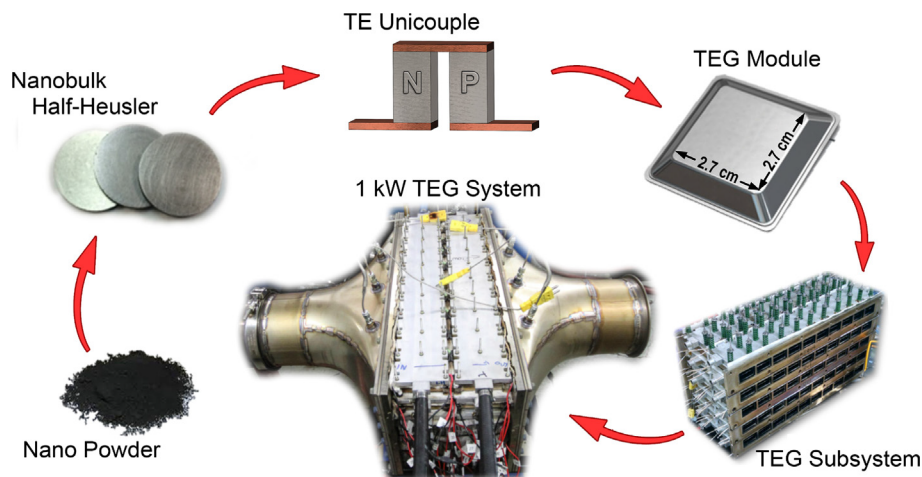


FIGURE I.35. – Schéma illustrant la mise à l'échelle de la production de matériaux semi-Heusler, du contact électrique, du module TEG et de l'incorporation du sous-système TEG dans le flux d'échappement d'un véhicule lourd. [32]

conductivité électrique, σ , de la conductivité thermique, κ , et de la température de fonctionnement, T . La conductivité thermique elle-même est une somme de sa contribution thermique et électronique, κ_L et κ_{el} , respectivement.

Bien que bon nombre de ces paramètres soient fortement interdépendants - par exemple, un grand α entraîne généralement un faible σ , ou un grand σ augmente κ - il existe des moyens d'optimiser ou de découpler ces différents paramètres. Par exemple, l'optimisation peut être obtenue en contrôlant la concentration en porteurs d'un matériau (panneau *a*), car chacun de ces paramètres dépend de la quantité de porteurs mobiles. Une faible conductivité thermique (panneaux *b*, *c* et *d*) peut être obtenue en inhibant le transport de chaleur à travers les vibrations du réseau appelées phonons. Une approche courante consiste à introduire des frontières à partir de microstructures à l'échelle nanométrique (panneau *b*) qui diffusent les phonons aux interfaces. Une faible vitesse moyenne des phonons peut être obtenue avec des structures cristallines très complexes (panneau *c*) de différents environnements de liaison et de grandes cellules unitaires. Les matériaux superioniques présentent une diffusion désordonnée élevée et un comportement de phonon de type liquide (panneau *d*). Simultanément, une thermopuissance élevée et une conductivité électrique élevée peuvent être obtenues par de multiples vallées dégénérées dans la structure de bande (panneau *e*) qui sont améliorées par la convergence de bande.

I.5.3. Spintronique

La spintronique est l'une des disciplines émergentes qui continuent de révolutionner le domaine florissant des technologies de l'information.

La spintronique est basée sur une combinaison de trois supports d'informations conventionnels représentés schématiquement sur la Fig. I.36 : les charges électroniques, les spins électroniques et les photons. Ces transporteurs représentent trois domaines majeurs des technologies de l'information et des communications (TIC) ; traitement de données avec transport d'électrons, stockage de données avec un assemblage de spins et transfert de données via des connexions optiques.

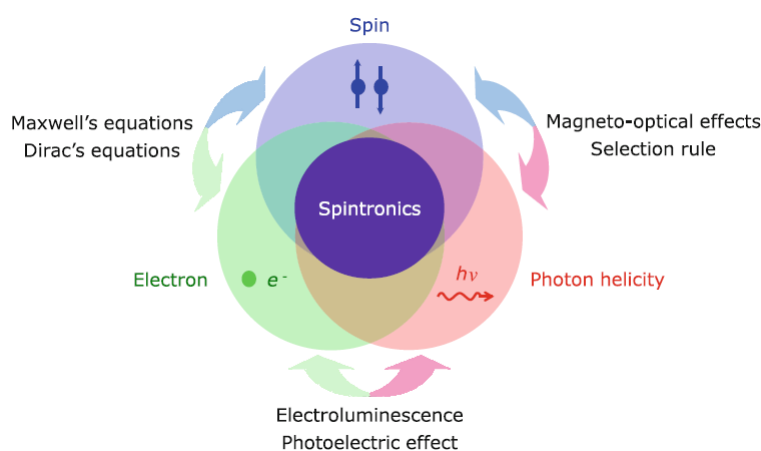


FIGURE I.36. – Concept de spintronique. [33]

Dans les dispositifs spintroniques, la génération efficace d'un courant polarisé en spin est une question essentielle pour laquelle aucune solution pratique n'a encore été trouvée. À ce jour, six méthodes ont été utilisées pour générer des électrons polarisés en spin dans des matériaux non magnétiques, illustrées schématiquement sur la Fig. I.37 : (1) injection de spin à partir d'un ferromagnétique, (2) champs magnétiques, (3) champs électriques, (4) photoexcitation polarisée circulairement, (5) gradients thermiques et (6) division de Zeeman.

Afin de satisfaire aux exigences ci-dessus, des ferromagnétiques semi-métalliques (HMF) ont été rigoureusement étudiés pour exploiter la polarisation de spin à 100% induite par la magnétisation spontanée. Parmi les nombreux HMF théoriquement proposés, les alliages Heusler détiennent le plus grand potentiel pour réaliser une demi-métallité à température ambiante (RT) en raison de leurs températures de Curie élevées (au-dessus de RT), de leur correspondance constante de réseau avec les principaux substrats et de leur θ généralement élevé à E_F .

Au cours des 50 dernières années, le seul moyen de commuter ou d'exciter des moments magnétiques était d'utiliser un champ magnétique, mais les champs magnétiques sont extrêmement préjudiciables du point de vue des appareils. Le problème est qu'à mesure

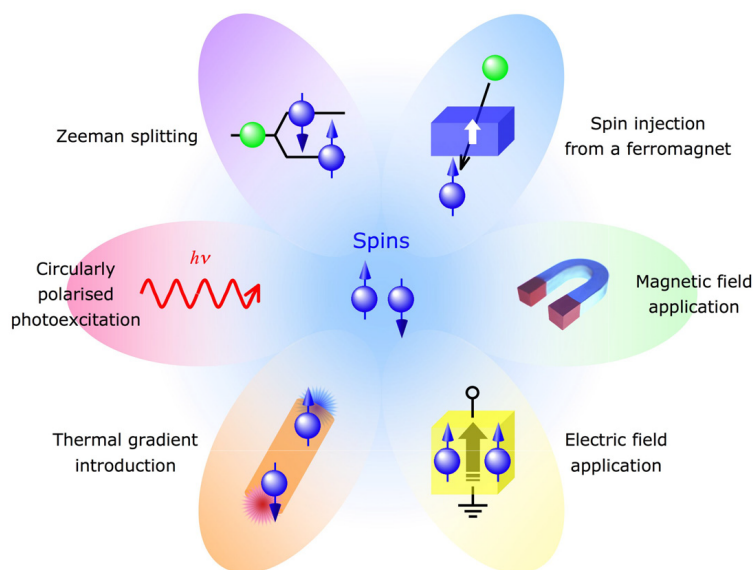


FIGURE I.37. – Liste des techniques permettant de générer des électrons polarisés en spin dans un milieu non magnétique. [34]

que la taille des dispositifs diminue, des anisotropies magnétiques de plus en plus grandes sont nécessaires pour éviter qu'ils ne soient perturbés par les fluctuations thermiques à l'approche de la limite superparamagnétique, ce qui signifie que des champs magnétiques plus grands sont également nécessaires pour les écrire et les commuter. Une nouvelle méthode de commutation des jonctions tunnel magnétiques consiste à explorer les effets du couple de transfert de spin, ce qui permet la mise à l'échelle de la mémoire vive magnétique (MRAM). Ces phénomènes auront probablement un impact technologique dans un avenir proche.

Cependant, les développements dans le domaine de la spintronique restent fortement dépendants de l'exploration et de la découverte de nouveaux systèmes de matériaux. Ces dernières années, de nombreuses entreprises ont remarqué les résultats de recherche exceptionnels et la grande adaptabilité des matériaux Heusler. C'est pourquoi de plus en plus d'entreprises se lancent dans le domaine des composés Heusler et développent de nouveaux produits. Le nombre croissant de brevets délivrés sur les découvertes basées sur Heusler reflète l'impact des composés Heusler pour la recherche industrielle et le développement de produits.

L'utilisation de couches minces en composés Heusler en tant que couches ferromagnétiques fortement polarisées en spin nécessite plusieurs conditions à remplir, comme indiqué dans la Figure I.38. Aujourd'hui, les composés Heusler sont principalement étudiés dans le cadre de l'enregistrement magnétique. En dehors de cela, les composés Heusler sont également étudiés de manière intensive pour développer de nouveaux dispositifs d'injection de spin, métal vers semi-conducteur.

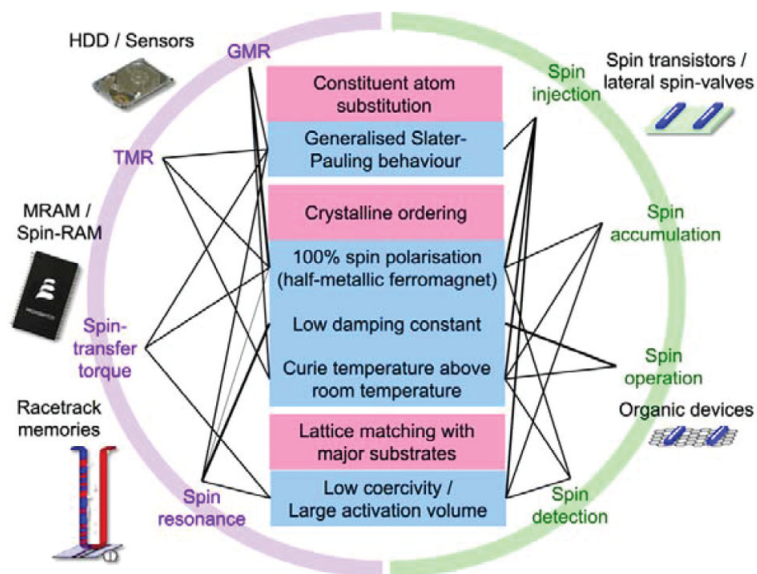


FIGURE I.38. – Relations schématisées entre les dispositifs spintroniques et leurs exigences d'utilisation de films en alliage Heusler semi-métalliques. [33]

I.5.4. Alliage à mémoire de forme magnétique

Il existe des matériaux capables de récupérer leur forme à la suite d'une grande déformation lorsqu'ils sont chauffés au-dessus d'une certaine température. La déformation peut être de toute nature (tension, flexion, compression, etc.) et des déformations pouvant atteindre 10% peuvent être récupérées. Étant donné que l'échantillon est capable de retrouver la forme d'origine avant d'être déformé, la propriété présentée par ce type de matériau est connue sous le nom de mémoire de forme, et ils sont classés sous le nom générique de matériaux à mémoire de forme. Étant donné que les matériaux à mémoire de forme peuvent fonctionner comme des capteurs et des actionneurs, ils ont reçu une attention considérable en tant que matériaux intelligents.

La propriété sous-jacente aux caractéristiques des alliages à mémoire de forme est la transition de phase structurelle : la transition martensitique, une transition de phase du premier ordre sans diffusion à l'état solide. La distorsion du réseau associée au changement structurel est essentiellement décrite par un mécanisme de cisaillement. Lors du refroidissement, la transition se produit d'une phase cubique à haute symétrie, appelée phase mère ou austénite, à une phase à symétrie inférieure appelée phase produit ou martensite.

Le mécanisme responsable de la mémoire de forme est schématisé en figure I.39.

En plus d'être induite thermiquement, la transition martensitique peut également être induite en appliquant une contrainte externe. La possibilité d'induire la transition martensitique par application d'une contrainte conduit à une autre propriété intéressante dans les alliages à mémoire de forme : la superélasticité, également schématisée sur la

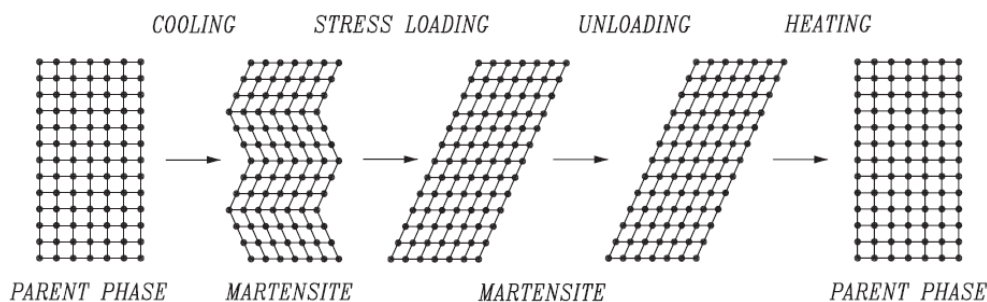


FIGURE I.39. – Représentation schématique de l'effet de mémoire de forme. [35]

figure I.40.

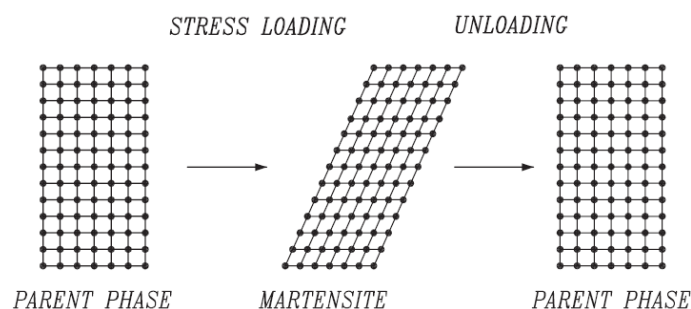


FIGURE I.40. – Représentation schématique de l'effet superélastique. [35]

Une percée majeure dans la recherche sur les matériaux à mémoire de forme a eu lieu avec la découverte des alliages magnétiques à mémoire de forme. Les alliages magnétiques à mémoire de forme sont des alliages à mémoire de forme de manière conventionnelle. Leur particularité est qu'il existe un degré de liberté supplémentaire (le champ magnétique) en plus de la température et de la contrainte qui peut être réglé pour obtenir les effets fonctionnels souhaités.

Un inconvénient majeur pour l'application pratique de l'effet à mémoire de forme était la lenteur de réponse des dispositifs inhérents au contrôle thermique de l'effet. La possibilité de contrôler la mémoire de forme au moyen d'un champ magnétique appliqué ouvre un champ de recherche visant à concevoir une nouvelle génération de capteurs et d'actionneurs pouvant fonctionner à des fréquences relativement élevées. De plus, comme il est plus facile de contrôler le champ magnétique plutôt que la température, les dispositifs potentiels basés sur cet effet devraient être technologiquement beaucoup plus simples.

Le mécanisme donnant lieu à la mémoire de forme magnétique est esquissé dans la figure I.41.

En poursuivant le parallélisme avec les alliages à mémoire de forme conventionnels, l'équivalent magnétique de la superélasticité est la superélasticité magnétique. Cet effet est schématisé sur la figure I.42 et il correspond à l'obtention de grandes déformations par l'apparition de la transition martensitique induite par l'application d'un champ

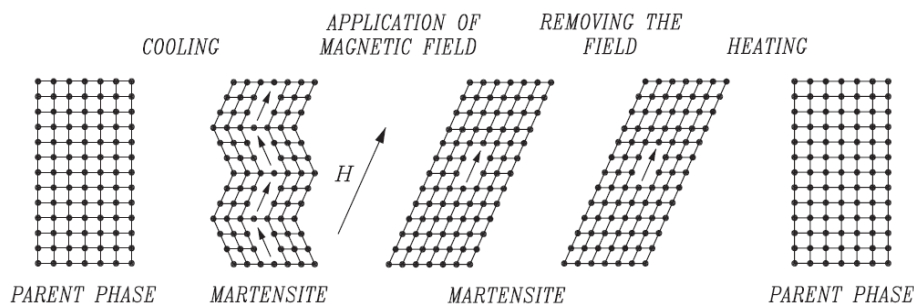


FIGURE I.41. – Représentation schématique de l’effet de mémoire de forme magnétique. [35]

magnétique. Lors de la suppression du champ, la transition inverse a lieu avec la récupération consécutive de la déformation.

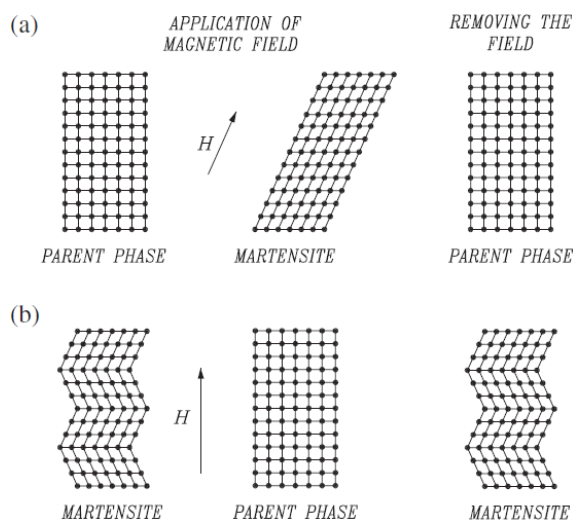


FIGURE I.42. – Représentation schématique de l’effet superélastique magnétique. (a) L’application d’un champ déplace la transition vers une température plus élevée, induisant ainsi la transition martensitique direct. (b) L’application d’un champ déplace la transition vers une température plus basse, induisant ainsi la transition martensitique inverse. [35]

L’intérêt pour les alliages Heusler s’est accru depuis l’observation d’une transformation de phase martensitique (MT) dans le Ni_2MnGa ferromagnétique. Cette transformation structurelle est responsable de l’effet de mémoire de forme magnétique dans le Ni_2MnGa avec une réponse plus rapide par rapport aux alliages à mémoire de forme conventionnels entraînés par la température et une sortie (réaction) de déformation réversible plus importante par rapport aux matériaux magnéto-restrictifs ordinaires.

La plupart des travaux antérieurs sur les alliages Heusler ont été consacrés aux propriétés structurales, magnétiques et électroniques des MSMA par des méthodes de simulation ab-initio, dont seulement quelques-unes ont été menées sur les propriétés mécaniques. Dans le but de développer une compréhension microscopique du comportement MSM du

Ni_2MnGa , Kart *et al.* [36] ont effectué des calculs ab-initio de l'énergie totale. Ils ont calculé les constantes élastiques de la phase martensitique pour la première fois.

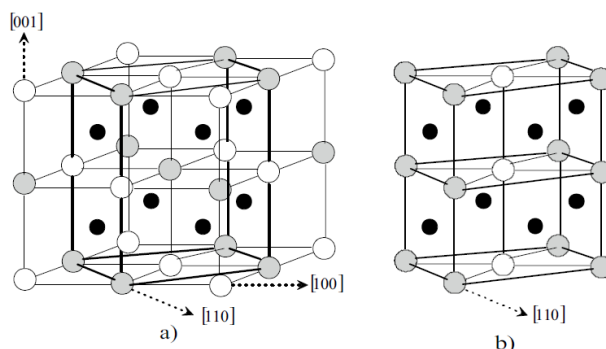


FIGURE I.43. – (a) La structure fcc $L2_1$ Heusler de Ni_2MnGa . (b) Cellule tétragonale centrée réduite dans la direction $[110]$. Les cercles noirs, gris et blancs sur les images représentent respectivement les atomes de Ni, Mn et Ga. [36]

I.5.5. Supraconductivité

L'image d'un supraconducteur (probablement une céramique YBaCuO), immergé dans de l'azote liquide et en lévitation un réseau d'aimants est sans aucun doute familier à quiconque a déjà assisté à une démonstration scientifique. Ces céramiques détiennent toujours le record de température de transition supraconductrice (T_c) la plus élevée à pression ambiante (autour de **133K** pour $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{1+x}$), mais d'autres matériaux à haute T_c ont été trouvés dans des dernières décennies, par ex. MgB_2 ($T_c = \mathbf{39K}$), des fullerures comme Cs_3C_{60} ($T_c = \mathbf{38K}$), des couches minces de FeSe ($T_c > \mathbf{100K}$), etc. Plus récemment, des hydrures à températures critiques exceptionnellement élevées ont également été découverts, mais à très haute pression.

Malgré ces progrès remarquables, à ce jour, les matériaux contenant du niobium découverts dans les années **1950** et **1960** sont toujours le choix incontournable pour les applications commerciales, dont les plus pertinentes sont les alliages niobium-titane (Nb-Ti). Notamment, cela se produit malgré leur température critique maximale de **9.8K** à **24%** en poids de Ti, qui fait pâle figure par rapport aux exemples précédents. NbSn_3 est un autre supraconducteur commercial, présentant non seulement une température critique plus élevée de **18.5K**, mais surtout un champ critique plus important de **30T**. À cause de ceci, il trouve une utilisation dans des applications nécessitant des champs magnétiques de fonctionnement beaucoup plus grands que ceux pouvant être atteints par Nb – Ti alliages. L'exemple prototypique en sont les électroaimants de fonctionnement de l'International Thermonuclear Réacteur expérimental (ITER), où les câblages Nb-Ti sont complété par des enroulements internes Nb_3Sn .

Les composés Heusler possèdent une large gamme de compositions et de propriétés de matériaux accordables, ce qui en fait une famille idéale pour rechercher des supraconducteurs. Les premiers composés Heusler supraconducteurs, découverts par Ishikawa *et al.* en **1982**, étaient de la forme **Pd₂RE**Pb****, où RE est un métal de terre rare. Peu de temps après, en **1983**, Wernick *et al.* ont découvert la supraconductivité dans les systèmes à base de **Ni**. Depuis, plusieurs composés de Heusler se sont révélés supraconducteurs. Cela inclut même les composés avec un état magnétique et supraconducteur coexistant, par ex. **Pd₂YbSn** ou **Pd₂ErSn**. Jusqu'à présent, l'enregistrement **T_c** appartient à **Pd₂YSn** avec **4.7K**, suivi de **Au₂ScAl** avec **4.4K**.

Chapitre II

Bases théoriques (DFT)

II. Bases théoriques (DFT)

II.1. Introduction

Nous allons, dans ce chapitre, nous attacher à présenter en détails les techniques théoriques employées durant cette thèse afin d'étudier les divers alliages introduits précédemment. Ces méthodes *ab-initio* visent à calculer numériquement les états électroniques d'un système quantique, afin d'en extraire les principales propriétés. Nous allons, dans un premier temps, décrire les théories physiques et approximations qui régissent ces calculs, puis nous discuterons de la pertinence de leur emploi dans l'étude des composés qui nous intéressent.

II.2. Équation de Schrödinger

II.2.1. L'interaction de Coulomb

Le point de départ pour comprendre les propriétés des matériaux à l'échelle atomique est de reconnaître qu'ils ne sont que des collections compliquées d'électrons et de noyaux. À cette fin, il est utile de garder à l'esprit l'équation symbolique suivante :

$$\text{matériaux} = \text{électrons} + \text{noyaux}$$

Les matériaux tiennent ensemble grâce à un équilibre fin entre, d'une part, les interactions coulombiennes répulsives entre paires d'électrons et paires de noyaux, et, d'autre part, les interactions coulombiennes attractives entre électrons et noyaux. Si nous avons deux électrons à distance d_{ee} , alors de l'électrostatique classique on sait que l'énergie associée à leur répulsion coulombienne est [37] :

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{ee}} \quad (\text{II.1})$$

e étant la charge de l'électron et ϵ_0 la permittivité du vide. L'énergie de répulsion entre deux noyaux de numéro atomique Z à une distance d_{nn} se lit de la même manière :

$$E_{nn} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 d_{nn}} \quad (\text{II.2})$$

L'énergie associée à l'attraction coulombienne entre un électron et un noyau à une distance d_{en} est :

$$E_{en} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 d_{en}} \quad (\text{II.3})$$

et porte évidemment un signe négatif puisque l'interaction est attractive. Les interactions décrites par les équations II.1 à II.3 forment l'épine dorsale de la théorie quantique des matériaux.

II.2.2. Équation de Schrödinger à plusieurs corps

L'équation de Schrödinger indépendante du temps prend la forme symbolique suivante :

$$(\text{énergie cinétique} + \text{énergie potentielle})\psi = E\psi \quad (\text{II.4})$$

Lorsque nous parlons de nombreux électrons et de nombreux noyaux, nous devons introduire une fonction d'onde dite à plusieurs corps, Ψ , qui dépend des positions de chaque électron et chaque noyau du système. On peut revenir à l'équation II.4 et simplement remplacer ψ par Ψ quand on a beaucoup de particules :

$$(\text{énergie cinétique} + \text{énergie potentielle})\Psi = E_{tot}\Psi \quad (\text{II.5})$$

où la valeur propre, E_{tot} , représente maintenant l'énergie totale du système dans l'état quantique spécifié par la fonction d'onde à plusieurs corps Ψ . L'énergie cinétique nécessaire dans l'équation II.5 peut s'écrire comme dans le cas à une particule, sauf qu'il faut maintenant prendre en compte N électrons et M noyaux :

$$\text{énergie cinétique} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (\text{II.6})$$

Tout d'abord, nous avons la répulsion de Coulomb entre paires d'électrons :

$$(\text{énergie potentielle})_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.7})$$

Ici les indices i et j vont de 1 à N . Les termes $i = j$ sont exclus car un électron ne se repousse pas, et on divise par 2 pour ne compter qu'une contribution par paire.

Deuxièmement, nous avons la répulsion coulombienne entre paires de noyaux :

$$(\text{énergie potentielle})_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.8})$$

Troisièmement, nous avons l'attraction de Coulomb entre les électrons et les noyaux :

$$(\text{énergie potentielle})_{en} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{II.9})$$

Les indices I et J vont de 1 à M et les Z_I représentent les numéros atomiques. On peut combiner les équations II.5 à II.9 et écrire l'équation de Schrödinger à plusieurs corps :

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad (\text{II.10})$$

Si nous pouvons résoudre l'équation II.10 et trouver l'état propre avec la plus faible énergie, qui est appelé l'état fondamental du système, alors nous serions capables de calculer de nombreuses propriétés d'équilibre des matériaux, des propriétés élastiques aux enthalpies de formation, propriétés thermiques, et les diagrammes de phase. Le problème est que la solution de l'éqn. II.10 pour tous les systèmes sauf les plus simples (par exemple les petites molécules) est très difficile, et dans la plupart des cas, elle est encore pratiquement impossible.

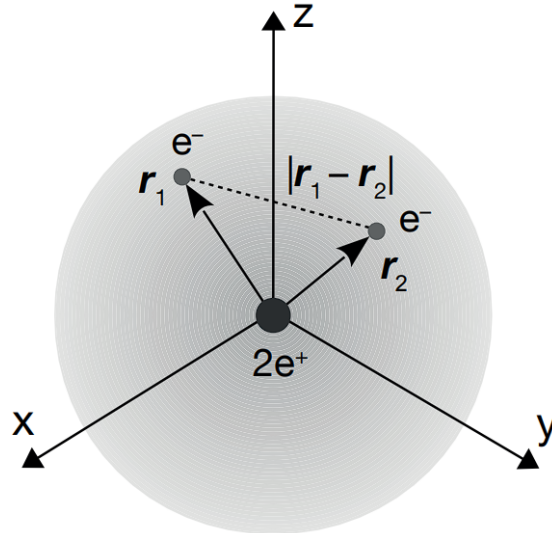


FIGURE II.1. – Deux électrons dans un atome d'hélium, où r_i ($i = 1, 2$) sont les positions du i -ième électron, et $|r_1 - r_2|$ est la distance entre deux électrons.

Au cours du siècle dernier, de nombreux chercheurs ont fait des efforts substantiels pour contourner ce mur exponentiel. En conséquence, il existe aujourd'hui une hiérarchie spectaculaire d'approximations de l'éqn. II.10, qui nous permet d'étudier les matériaux au

niveau atomistique avec plus ou moins de sophistication et de précision. Presque tous les problèmes rencontrés dans l'étude des matériaux à partir des premiers principes à partir de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps proviennent de la répulsion coulombienne entre électrons, éqn. II.1.

Dans l'équation II.10, les seules quantités qui doivent être déterminées expérimentalement sont la constante de Planck réduite, \hbar , la masse de l'électron, m_e , les masses nucléaires, M_I , la charge de l'électron, e , et la permittivité du vide, ϵ_0 . Les masses nucléaires d'éléments naturels sont connus et varient entre 1(H) et 236.3(238U) fois la masse du proton, m_p .

Toutes ces quantités sont des constantes physiques fondamentales et ne dépendent pas du matériau particulier considéré. Étant donné que l'éqn. II.10 ne contient aucun paramètre empirique, comme cela pourrait être obtenu par exemple à partir de mesures, d'estimations ou de procédures d'ajustement des données, l'étude des propriétés des matériaux à partir de l'éqn. II.10 est appelée «**approche des premiers principes**».

Dans les unités atomiques de **Hartree**, l'équation de Schrödinger à plusieurs corps (éq. II.10) acquiert la forme suivante :

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad (\text{II.11})$$

Il s'agit de la forme la plus couramment utilisée de l'équation de Schrödinger à plusieurs corps dans la modélisation des matériaux selon les premiers principes. Cette équation montre très clairement que les seuls paramètres externes nécessaires dans cette approche sont les numéros atomiques, Z_I , et les masses atomiques, M_I .

II.2.3. Approximation des noyaux fixés

Dans l'état actuel des choses, l'éq. II.11 est trop générale, car elle décrit presque tout, des gaz aux liquides en passant par les solides. Cela signifie que la solution sera non seulement extrêmement compliquée, mais aussi plutôt inutile. Il convient de réduire l'éventail des possibilités et de considérer les molécules et les solides. Alors que dans l'étude des liquides, des gaz et des plasmas, les noyaux peuvent parcourir de longues distances, dans le cas des solides et des molécules adsorbés sur des surfaces solides, les noyaux restent généralement à ou près de certaines positions. Par conséquent, comme point de départ, nous pouvons supposer que les noyaux sont maintenus immobiles (bridés) dans des positions connues. Les noyaux peuvent former un réseau cristallin ordonné, ou une structure amorphe, ou une structure moléculaire. Indépendamment de la forme réelle, ce qui

compte, c'est que les noyaux ne peuvent pas beaucoup bouger, de sorte que nous pouvons nous concentrer pleinement sur les électrons. Cette situation paraît contraignante mais il s'agit en réalité d'un scénario typique. Par exemple, dans le cas des cristaux, les noyaux sont quasiment immobiles et des informations très précises sur leurs positions sont fournies par la cristallographie aux rayons X.

On peut penser que les noyaux sont si lourds qu'en pratique ils ne peuvent pas bouger. Par conséquent, nous pouvons définir $M_{\mathbf{I}} = \infty$ dans l'équation II.11. Ce choix implique que l'on peut négliger l'énergie cinétique des noyaux dans l'équation II.11, et que la répulsion coulombienne entre noyaux est simplement une constante.

$$\left[-\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_i V_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \right] \Psi = E\Psi \quad (\text{II.12})$$

$V_n(r)$ est défini comme le potentiel de Coulomb des noyaux subi par les électrons :

$$V_n(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - R_i|} \quad (\text{II.13})$$

L'équation II.12 est l'équation fondamentale de la théorie de la structure électronique. Cette équation ressemble quelque peu à l'équation de Schrödinger à une seule particule. La principale différence est que nous avons maintenant plusieurs électrons et aussi leur répulsion mutuelle de Coulomb.

II.2.4. Approximation des électrons indépendants

Afin de résoudre l'équation II.12, les chercheurs ont développé des méthodes d'approximation depuis la fin des années 1920 [38, 39, 40, 41]. On peut tenter de simplifier le problème et imaginer qu'il nous a été permis d'éliminer de l'équation II.12 le terme décrivant la répulsion coulombienne entre électrons. Puisque ce terme est la seule forme d'interaction possible entre les électrons, s'il était absent, les électrons ne se "verraient" pas. Cette simplification plutôt spectaculaire du problème est appelée l'approximation des électrons indépendants.

L'équation de Schrödinger dans l'approximation des électrons indépendants devient :

$$\sum_i \hat{H}_0(r_i) \Psi = E\Psi \quad (\text{II.14})$$

Les électrons étant désormais indépendants, la probabilité $|\Psi(r_1, \dots, r_N)|^2$ de trouver l'électron numéro 1 en r_1 et l'électron numéro 2 en r_2 et . . . le nombre d'électrons N à r_N doit être donné par le produit des probabilités individuelles $|\phi_i(r_i)|^2$ de trouver le i -ième électron à la position r_i . A ce stade nous ne connaissons pas encore les fonctions ϕ_i , mais au moins pouvons-nous deviner qu'il devrait être possible d'écrire la solution de

l'équation II.14 sous la forme d'un produit :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) \quad (\text{II.15})$$

L'approximation des électrons indépendants telle qu'écrite dans l'équation II.15 comporte deux inconvénients importants. La première concerne le fait que la fonction d'onde, Ψ , doit obéir au principe d'exclusion de Pauli [42], qui exige que la fonction change de signe chaque fois que nous échangeons deux électrons, par ex. si nous échangeons r_1 et r_2 . En général, l'équation II.15 n'obéit pas à cette règle. Le deuxième problème est que le terme de Coulomb éliminé de l'équation II.11 est en fait de la même grandeur que les autres termes, et donc il ne peut pas être ignoré.

II.2.5. Approximation du champ moyen

L'approximation consistant à ignorer la répulsion de Coulomb entre les électrons dans l'équation de Schrödinger à plusieurs corps est trop drastique. En même temps, la notion de particules indépendantes et l'expression de la densité de charge font appel à notre intuition et sont pratiques pour les calculs pratiques. La question est alors de savoir si l'on peut maintenir une description à une seule particule et prendre en compte la répulsion coulombienne sous une forme ou une autre. Si nous oublions complètement la mécanique quantique pour un moment, et revenons à la place à l'électrostatique classique, nous devons nous rappeler qu'une distribution de charge électronique, $n(r)$, générera un potentiel électrostatique $\phi(r)$ par l'équation de Poisson [37] :

$$\nabla^2 \phi(r) = 4\pi n(r) \quad (\text{II.16})$$

Les électrons plongés dans ce potentiel électrostatique ont, en unités Hartree, une énergie potentielle $V_H(r) = \phi(r)$, que l'on appelle le **potentiel Hartree**. Par définition, le potentiel de Hartree satisfait également l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad (\text{II.17})$$

La solution formelle de cette équation est la suivante :

$$V_H(r) = \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|} \quad (\text{II.18})$$

Étant donné que chaque électron de notre système subit le potentiel Hartree, nous pouvons améliorer l'éq. des électrons libres en tenant compte de ce terme supplémentaire :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_n(r) + V_H(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.20})$$

$$\nabla^2 V_{\mathbf{H}}(r) = -4\pi n(r) \quad (\text{II.21})$$

La nouveauté par rapport à l'équation ?? est que dans l'équation ?? nous avons ajouté $V_{\mathbf{H}}$. Puisque le potentiel $V_{\mathbf{H}}$ est le potentiel "moyen" subi par chaque électron, nous appelons cette approche l'approximation du champ moyen. Les équations ??-?? doivent être résolues simultanément, c'est-à-dire que les solutions ϕ_i de l'équation ?? doivent être telles que, si on les utilise pour calculer $V_{\mathbf{H}}$ à travers les équations ?? et ??, alors le potentiel résultant inséré dans l'équation ?? restitue les mêmes solutions ϕ_i . Pour cette raison, nous appelons cette approche une méthode de champ auto-cohérente. Cette méthode a été introduite par Hartree (1928), d'où l'indice "H" dans le potentiel.

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

Le problème de la détermination des états quantiques d'un système à N électrons est extrêmement complexe car il implique 3N coordonnées cartésiennes dans la fonction d'onde à plusieurs corps, $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. En partant de l'approximation des électrons indépendants, il est possible de simplifier la description du système à plusieurs électrons en utilisant des produits de fonctions d'onde à une particule, $\phi_i(r)$, au lieu de la fonction d'onde Ψ . Trois questions restent à résoudre : premièrement, comment lier rigoureusement les fonctions d'onde à une particule, ϕ_i , avec la fonction d'onde à plusieurs corps, Ψ ; deuxièmement, à quelles équations les fonctions d'onde ϕ_i satisfont ; et troisièmement, comment déterminer l'énergie totale du système, E. La DFT fournit un cadre très général pour répondre à ces questions.

II.3.1. Énergie totale de l'état fondamental électronique

L'énergie totale, E, du système à plusieurs électrons s'obtient par l'équation :

$$E = \int dr_1 \dots dr_N \Psi^*(r_1, \dots, r_N) H \Psi(r_1, \dots, r_N)$$

La structure de l'Hamiltonien dans cette équation ne dépend pas du matériau particulier considéré ; par conséquent, tout changement dans E doit être associé à des changements dans la fonction d'onde à plusieurs corps, Ψ . Dans le jargon technique cette observation simple s'exprime en disant que E est une fonctionnelle de Ψ ; nous indiquons cette propriété entre crochets :

$$E = F[\Psi]$$

Le concept central de la théorie de la fonctionnelle de la densité est l'observation que, si E est l'énergie la plus basse possible du système, c'est-à-dire l'énergie de l'état fondamental, alors E est une fonctionnelle de la densité électronique uniquement :

$$E = F[n]$$

Cette observation est tout à fait remarquable car, alors que l'énergie de tout état quantique est généralement une fonctionnelle de la fonction d'onde entière, $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$, qui contient $3N$ variables, l'énergie de l'état fondamental ne dépend que de $n(r)$, qui est une fonction de trois variables seulement. Cette observation est due à Hohenberg et Kohn [43]. La principale conséquence de l'observation ci-dessus est que tout ce qui est nécessaire pour calculer l'énergie totale E dans l'état fondamental est la densité électronique, n . La situation est plus compliquée pour les états « excités », c'est-à-dire tous les états quantiques sauf celui dont l'énergie est la plus faible. Pour les états excités, nous avons besoin de la fonction d'onde complète à plusieurs corps, Ψ , afin de calculer l'énergie. En résumé :

$$\mathbf{E \text{ est l'énergie de l'état fondamental : } } n(r) \xrightarrow{F} E \quad E = F[n(r)]$$

$$\mathbf{E \text{ est l'énergie d'un état excité : } } \Psi(r_1, \dots, r_R) \xrightarrow{F} E \quad E = F[\Psi(r_1, \dots, r_R)]$$

II.3.1.1. Théorème de Hohenberg-Kohn

L'affirmation selon laquelle l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle de la densité électronique porte le nom de **théorème de Hohenberg-Kohn** [43]. Comme la preuve de ce théorème est assez instructive et simple, nous la décrivons ici. La preuve repose sur les trois prémisses suivantes :

1. Dans l'état fondamental, la densité électronique détermine uniquement le potentiel externe des noyaux, $V_n : n \longrightarrow V_n$.
2. Dans tout état quantique, le potentiel externe, V_n , détermine de manière unique la fonction d'onde à plusieurs électrons : $V_n \longrightarrow \Psi$.
3. Dans tout état quantique, l'énergie totale, E , est une fonctionnelle de la fonction d'onde à plusieurs corps : $\Psi \longrightarrow E$.

En combinant ces prémisses on en déduit que, dans l'état fondamental, la densité détermine uniquement l'énergie totale : $n \longrightarrow V_n \longrightarrow \Psi \longrightarrow E$. Cela indique que l'énergie totale doit être une fonctionnelle de la densité : $E = F[n]$.

II.3.2. Équations de Kohn–Sham

Le théorème de Hohenberg-Kohn nous dit que l'énergie totale de nombreux électrons dans leur état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, ce théorème ne dit rien sur la manière de construire une telle fonctionnelle. Bien que la forme exacte de cette fonctionnelle soit encore inconnue, depuis les travaux originaux de Hohenberg et Kohn, un certain nombre d'approximations très utiles ont été développées. On peut écrire cette fonctionnelle comme suit :

$$F[n] = \int dr n(r) V_n(r) + \langle \Psi[n] | T + W | \Psi(n) \rangle \quad (\text{II.22})$$

Ici, nous voyons que le premier terme de la fonctionnelle dépend déjà explicitement de la densité, n ; cependant, il existe deux termes supplémentaires (énergie cinétique et énergie de Coulomb) pour lesquels la dépendance à la densité n est qu'implicite. L'idée de Kohn et Sham [44] était de diviser ces termes implicites en énergie cinétique et coulombienne d'électrons indépendants, plus un terme supplémentaire qui explique la différence :

$$E = F[n] = \underbrace{\int dr n(r) V_n(r)}_{\text{Potentiel externe}} - \underbrace{\sum_i \int \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(r)}_{\text{Énergie cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}}_{\text{Énergie de Hartree}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{Énergie XC}} \quad (\text{II.23})$$

Le terme supplémentaire, E_{xc} , contient tout ce qui est omis et s'appelle l'énergie d'échange et de corrélation. L'équation II.3.4 décompose simplement la fonctionnelle inconnue de la densité, F , en la somme des contributions connues tirées de l'approximation des électrons indépendants, et d'une contribution inconnue, l'énergie d'échange et de corrélation. En pratique la stratégie consiste à rassembler tout ce que l'on ne sait pas en un seul endroit, en espérant que cette part inconnue ne soit pas trop importante. Si nous connaissions l'énergie d'échange et de corrélation, $E_{xc}[n]$, alors nous pourrions calculer l'énergie totale du système dans son état fondamental, $E = F[n]$, en utilisant la densité électronique. La question restante est donc de savoir comment déterminer réellement la densité électronique. Il s'avère que la densité de l'état fondamental, n_0 , est précisément la fonction qui minimise l'énergie totale, $E = F[n]$. Cette propriété est appelée « **principe variationnel de Hohenberg-Kohn** » et peut être exprimée comme suit [43] :

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0 \quad (\text{II.24})$$

Affirmer qu'une dérivée fonctionnelle doit être nulle conduit à une équation pour les fonctions d'onde, $\phi_i(r)$, qui peut être utilisée pour construire la densité. En fait,

si nous exigeons que ces fonctions d'onde soient orthonormées, le principe variationnel de Hohenberg-Kohn conduit à :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (\text{II.25})$$

Le terme supplémentaire, V_{xc} , est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \Big|_{n(r)} \quad (\text{II.26})$$

et s'appelle le potentiel d'échange et de corrélation.

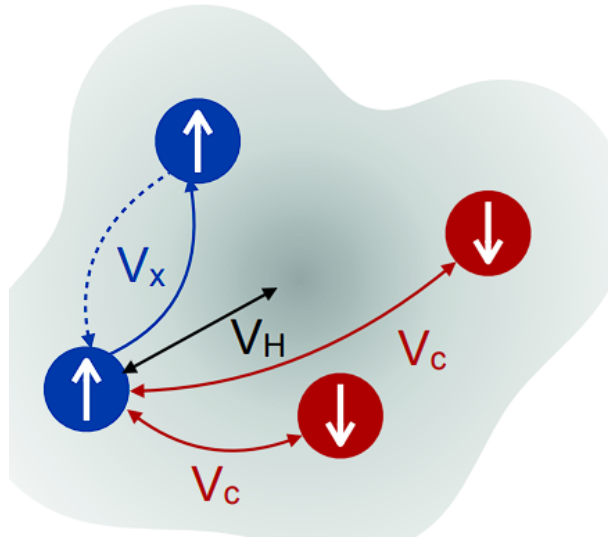


FIGURE II.2. – Le mouvement d'un électron avec un spin "up" dans un système est affecté par trois interactions, y compris les potentiels Hartree V_H , d'échange V_x et de corrélation V_c . V_H est l'interaction de Coulomb entre un électron et la densité de charge totale, qui est générée par tous les électrons du système. V_x est dû au principe d'exclusion de Pauli, dans lequel les électrons à spins parallèles ne peuvent pas exister à la même position en même temps. V_c est dû au fait que les électrons avec des spins anti-parallèles se tiennent également à distance pour abaisser leur répulsion coulombienne mutuelle.

L'ensemble des équations donné par l'équation II.25 est appelé les équations de **Kohn-Sham** et constitue la base de la théorie de Kohn-Sham [44]. Cet ensemble d'équations constitue un outil très puissant pour calculer de nombreuses propriétés des matériaux à partir des premiers principes de la mécanique quantique. En d'autres termes, nous savons qu'il doit y avoir une fonctionnelle $E_{xc}[n]$ qui donne l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental en utilisant les équations II.25 et II.26 ; cependant, nous ne savons pas quelle est cette fonctionnelle. Le problème est donc de construire des approximations utiles de $E_{xc}[n]$.

II.3.3. Approximations standards de la fonctionnelle d'échange et corrélation

Depuis l'introduction de la théorie de Kohn-Sham, de nombreux efforts ont été consacrés à la construction de fonctionnelles d'échange et de corrélation précises, $E_{\text{xc}}[n]$, afin de résoudre les équations de Kohn-Sham. L'expression analytique de cette fonctionnelle reste malheureusement inconnue. Il est donc indispensable d'en donner une forme approchée. Plusieurs fonctionnelles approximatives sont disponibles. Nous allons présenter deux célèbres approximations permettant d'estimer ce fameux potentiel : l'approximation de la densité locale (**LDA**) et l'approximation du gradient généralisé (**GGA**).

Énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons

Le gaz d'électrons libres est le modèle le plus simple d'électrons dans un solide. Dans ce modèle on suppose que les électrons n'interagissent pas entre eux, que le potentiel dû aux noyaux est simplement une constante (qui peut être mise à zéro par commodité) et que les N électrons sont contenus dans une grande boîte de volume V . L'énergie d'échange, E_{x} , du gaz d'électrons peut être obtenue à partir de la densité électronique en utilisant l'expression suivante (en unités **Hartree**) :

$$E_{\text{x}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} V \quad (\text{II.27})$$

Ce résultat simple est très important car il constitue la base de l'approximation de la densité locale [45, 46].

Contrairement à l'énergie d'échange, pour l'énergie de corrélation du gaz d'électrons, nous n'avons pas d'expression analytique simple telle que l'équation II.27. Néanmoins, il a été possible de calculer l'énergie de corrélation pour ce modèle simple en résolvant directement l'équation de Schrödinger à plusieurs particules à l'aide de méthodes numériques stochastiques [47]. L'énergie de corrélation du gaz d'électrons peut être extraite des données de **Ceperley** et **Alder** en supprimant les contributions cinétique, Hartree et d'échange connues des énergies totales calculées. Les données calculées par Ceperley et Alder ont ensuite été paramétrées par **Perdew** et **Zunger** [48], et l'expression résultante de l'énergie de corrélation est la suivante (dans le cas d'un moment magnétique net nul) :

$$E_C = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0480 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s & \text{si } r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1+1.0529\sqrt{r_s}} & \text{si } r_s > 1 \end{cases} \quad (\text{II.28})$$

Le rayon de Wigner-Seitz, r_s , est simplement défini comme le rayon de la sphère occupée en moyenne par chaque électron :

$$\frac{V}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n} \quad (\text{II.29})$$

La Figure II.3 montre les énergies d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène pour des densités typiques trouvées dans les semi-conducteurs. Nous notons que l'énergie de corrélation est systématiquement inférieure d'un ordre de grandeur à l'énergie d'échange dans toute la gamme de densités d'électrons illustrée à la figure II.3. Si l'on compare $E_X + E_C$ à l'énergie cinétique totale d'un gaz d'électrons libres, on découvre que ces contributions sont du même ordre de grandeur, et ne peuvent donc pas être négligées.

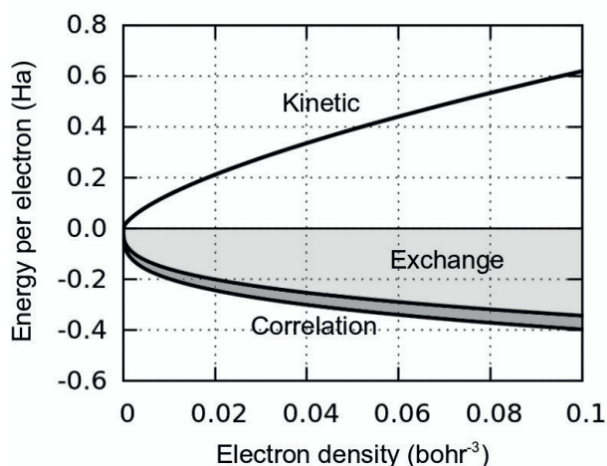


FIGURE II.3. – Énergies d'échange et de corrélation par électron, E_X/N et E_C/N , respectivement dans le gaz d'électrons homogène en fonction de la densité électronique.

Approximation de la densité locale (Le gaz d'électrons comme approximation locale d'un matériau réel)

L'approximation de la densité locale (Local density approximations : **LDA**) est une approximation dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation en un point donné de l'espace est uniquement fonction de la densité locale.

Nous avons vu que l'ingrédient clé pour utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[n]$ (éq. II.26), et nous avons indiqué que cette fonctionnelle est encore inconnue. Nous avons calculé l'énergie d'échange du modèle le plus simple d'électrons en interaction, le gaz d'électrons homogène (éqs. II.27 et II.28). Dans cette section, nous voulons utiliser les résultats obtenus pour le gaz d'électrons afin d'obtenir une approximation pratique pour l'étude des électrons dans les matériaux réels. Bien que la densité électronique dans les matériaux ne ressemble pas du tout au gaz d'électrons homogène, nous pouvons utiliser ce modèle simple pour décrire l'énergie d'échange et de corrélation dans les régions où la densité varie lentement. Ce

concept est illustré à la Figure II.4. En diminuant la largeur des régions rectangulaires de la Figure II.4 à des éléments de volume infinitésimaux, il devient naturel d'associer chaque élément de volume dr à un gaz d'électrons homogène ayant une densité locale $n(r)$ au point r . Par analogie avec la représentation schématique de la figure II.4, chaque élément de volume dr apportera une énergie d'échange et de corrélation :

$$dE_{xc} = \frac{E_{xc}^{\text{HEG}}[n(r)]}{V} dr \quad (\text{II.30})$$

L'énergie d'échange et de corrélation de l'ensemble du système peut alors être obtenue en additionnant les contributions individuelles de chaque élément de volume :

$$E_{xc} = \int_V dE_{xc} = \int_V \frac{E_{xc}^{\text{HEG}}[n(r)]}{V} dr \quad (\text{II.31})$$

En utilisant l'équation II.27, nous pouvons calculer l'énergie d'échange de l'ensemble du système comme suit :

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int_V n^{4/3}(r) dr \quad (\text{II.32})$$

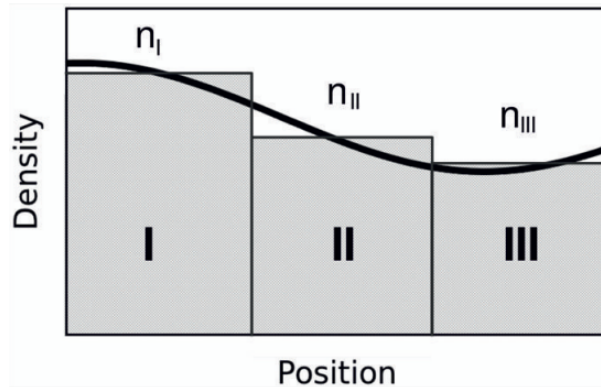


FIGURE II.4. – Représentation schématique de la densité électronique, $n(r)$, dans un solide ou une molécule le long d'une direction donnée (trait épais). Dans ce cas, nous pouvons diviser le système en trois régions, I, II et III. Pour chaque région, nous approchons E_{xc} , en considérant des gaz d'électrons homogènes de densités n_{I} , n_{II} et n_{III} , respectivement (fonction en escalier). En l'absence de meilleures approximations, l'énergie d'échange et de corrélation de l'ensemble du système peut être obtenue en additionnant les contributions de chacune de ces régions. Cette idée est au cœur de l'approximation de la densité locale de la théorie fonctionnelle de la densité.

Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (Generalized gradient approximations : **GGA**) permet, par rapport à l'approximation **LDA**, de calculer des énergies caractéristiques (énergie totale, énergies d'atomisation, énergies de barrière,..) de certains systèmes modèles plus proches des valeurs expérimentales. L'approximation est en général plus précise quand il s'agit de calculer des paramètres de maille; elle surestime néanmoins légèrement ces derniers.

La fonctionnelle GGA la plus employée dans le reste de cette thèse sera la PBE.

II.3.4. Calculs auto-cohérents (self-consistent)

Les questions auxquelles il reste à répondre maintenant sont : comment résoudre réellement les équations de Kohn-Sham; et une fois obtenues les solutions des équations de Kohn-Sham, comment calcule-t-on l'énergie totale?

Afin de répondre à la première question, il convient de réécrire ici les équations de Kohn-Sham et chaque terme y figurant :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{tot}(r)\right]\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (\text{II.33})$$

$$V_{tot}(r) = V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (\text{II.34})$$

$$V_n(r) = \sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|} \quad (\text{II.35})$$

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r) \quad (\text{II.36})$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(n)}{\delta n}(r) \quad (\text{II.37})$$

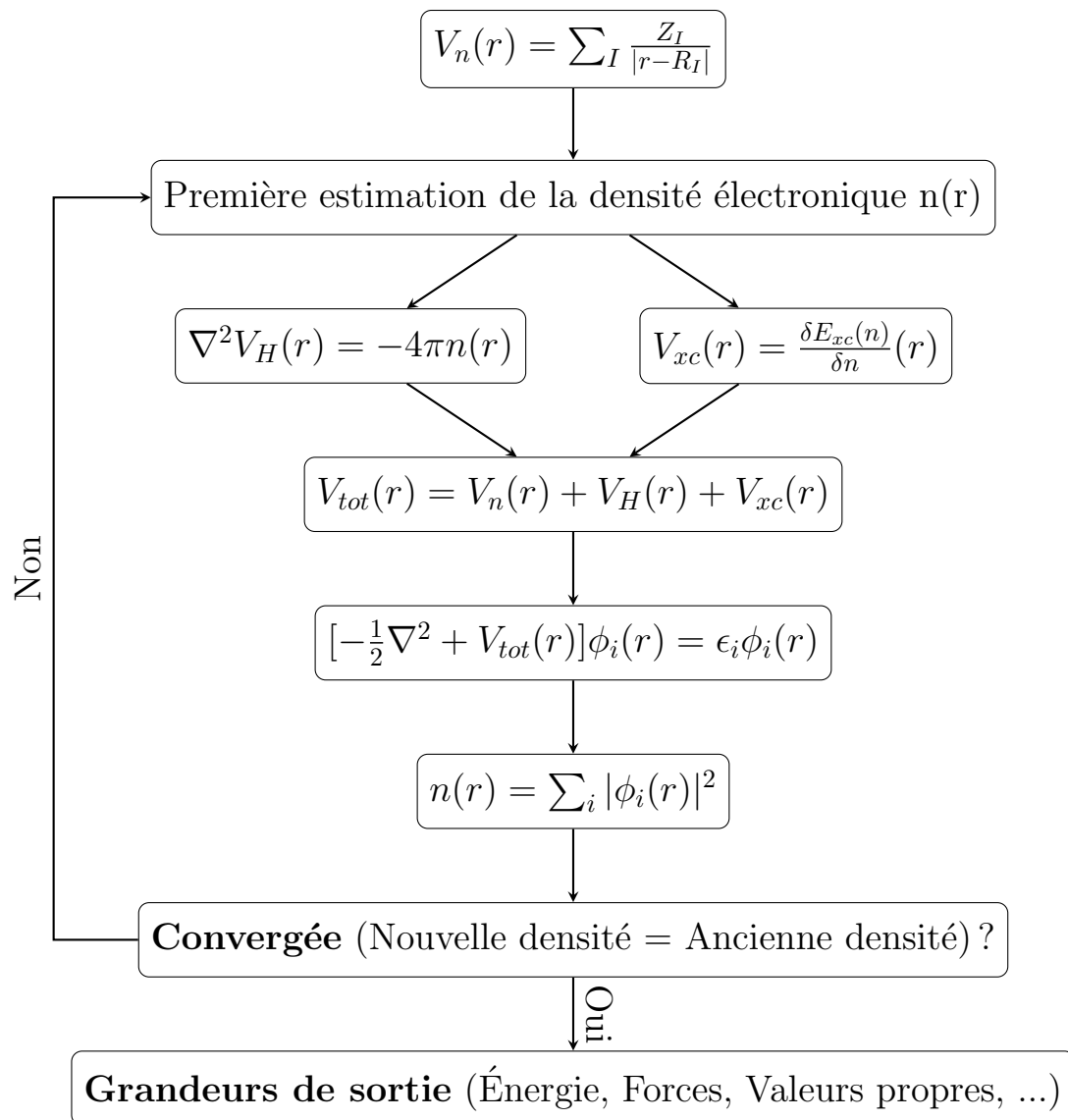
$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2 \quad (\text{II.38})$$

La procédure pratique pour résoudre les équations de Kohn-Sham (II.33–II.38), est la suivante :

Nous commençons par spécifier les coordonnées nucléaires, de manière à pouvoir calculer le potentiel nucléaire, V_n , à partir de l'éq. II.35. Généralement, ces informations sont disponibles à partir des données cristallographiques. En principe on pourrait essayer de résoudre l'équation ? en utilisant V_n comme première approximation de V_{tot} ; cependant,

c'est une approximation trop grossière, et il est plus pratique de "deviner" une densité électronique possible, $n(\mathbf{r})$, afin de déterminer une approximation préliminaire du Hartree et des potentiels d'échange et de corrélation. Une approximation simple mais très utile consiste à construire la première estimation de la densité électronique en additionnant les densités correspondant à des atomes complètement isolés, mais disposés dans les positions atomiques correspondant au matériau considéré. En utilisant la densité, nous obtenons des estimations initiales des potentiels Hartree et d'échange et de corrélation, $V_{\mathbf{H}} + V_{\mathbf{xc}}$, et à partir de là, le potentiel total, $V_{\mathbf{tot}}$, nécessaire dans l'équation II.33. À ce stade, nous pouvons procéder à la résolution numérique des équations de Kohn-Sham. Cela peut être fait par exemple en discrétisant l'espace en un maillage de points et en représentant l'opérateur de Laplace à l'aide de formules aux différences finies. En résolvant les équations de Kohn-Sham, nous obtenons les nouvelles fonctions d'onde, ϕ_i , qui peuvent à leur tour être utilisées pour construire une meilleure estimation de la densité, n , et du potentiel total, $V_{\mathbf{tot}}$. Ce processus est ensuite répété jusqu'à ce que la nouvelle densité corresponde à l'ancienne densité dans une tolérance souhaitée, à quel point nous disons que nous avons « atteint l'auto-cohérence ». Cette procédure est illustrée dans l'organigramme ci-dessous.

Organigramme schématique pour trouver des solutions auto-cohérentes des équations de Kohn–Sham



Une fois que nous avons obtenu la densité électronique dans l'état fondamental, $n(r)$, il est possible de calculer l'énergie totale \mathbf{E} du système à l'aide de l'équation :

$$E = F[n] = \underbrace{\int dr n(r) V_n(r)}_{\text{Potentiel externe}} + \underbrace{\sum_i \int \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(r)}_{\text{Énergie cinétique}} + \underbrace{\frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{n(r)n(r')}{|r - r'|}}_{\text{Énergie de Hartree}} + \underbrace{E_{xc}[n]}_{\text{Énergie XC}}$$

Énergie totale dans l'approximation des électrons indépendants

II.3.5. Résolution des équations de Kohn-Sham grâce à une méthode d'ondes planes

II.3.5.1. Méthode projector augmented wave (PAW)

Les méthodes de calcul dites "tous électrons" (all electrons : **AE**) peuvent rapidement devenir extrêmement coûteuses numériquement lorsque le nombre et le numéro atomique des atomes augmentent : plus d'électrons sont à prendre en compte dans les calculs et le caractère localisé de certaines orbitales, solutions de l'équation de Kohn-Sham, ralentit considérablement les opérations. C'est par exemple le cas des orbitales d des métaux de transitions qui nous intéressent. Nous devons rappeler qu'ici les fonctions d'onde "tous électrons" représentent les fonctions d'onde des pseudo-particules de Kohn-Sham, et non la fonction d'onde à N -électrons résultant de la résolution directe de l'équation de Schrödinger.

Afin de diminuer le temps de calcul des méthodes *ab-initio*, l'idée de traiter séparément les électrons de coeur et les électrons de valences a été proposée. Cette distinction se base sur le fait que les électrons de valence sont responsables, via la création des liaisons chimiques, de la majorité des caractéristiques physiques d'un matériau. Dans ce cadre, les électrons de coeur sont alors regroupés et inclus dans un pseudopotentiel, afin d'éviter le traitement individuel coûteux de ces fermions. Cette opération est appelée approximation du coeur gelé. Les pseudopotentiels sont calculés pour des atomes isolés. Pour une espèce chimique donnée, le pseudopotentiel doit contenir l'interaction entre le noyau et les électrons de coeur, la composante d'échange-corrélation résultant de l'interaction entre les électrons de coeur et les électrons de valence, le potentiel de Hartree dû aux électrons de coeur et si nécessaire, une composante liée aux effets relativistes.

Sur la figure II.5, la fonction d'onde et le potentiel sont tracés, pour un système arbitraire, en fonction du rayon r (pour $r < r_c$ et $r > r_c$) et calculés avec une approche "tous électrons" et une approche de type pseudopotentiel. Nous pouvons clairement voir que l'utilisation d'un pseudopotentiel supprime la partie de la fonction d'onde difficile à calculer car présentant plusieurs noeuds.

II.3.5.2. Pseudopotentiels

Dans de nombreux cas, il est pratique d'effectuer des calculs DFT en décrivant explicitement les électrons de valence uniquement. Cette simplification peut être obtenue en introduisant ce que l'on appelle des "pseudopotentiels". Dans cette section, nous discutons brièvement des principes sous-jacents à l'utilisation des pseudopotentiels dans les calculs DFT.

La figure II.6 montre les fonctions d'onde électroniques de Kohn-Sham d'un atome de Si isolé, telles que calculées à l'aide de DFT/LDA. Dans cette figure, nous voyons à la fois

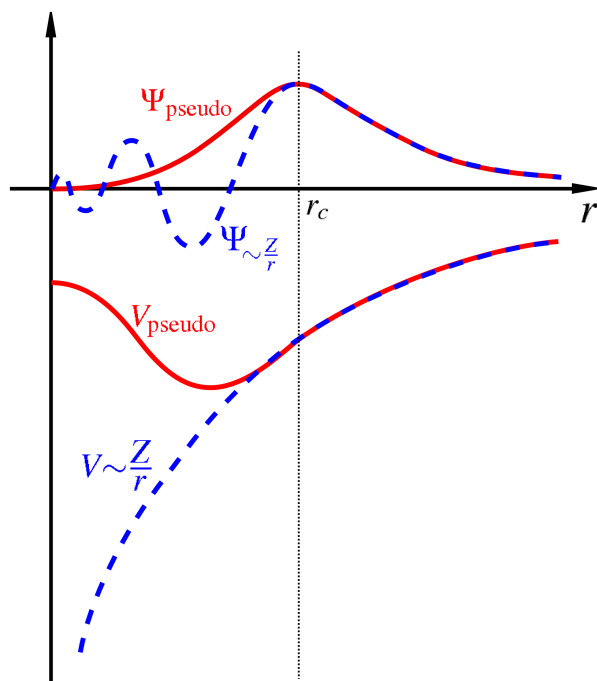


FIGURE II.5. – Comparaison schématique de la fonction d’onde (en bleu), de la pseudo-fonction d’onde (en rouge) du potentiel et du pseudo-potential, en fonction du rayon r pour un exemple arbitraire.

les états de base, 1s, 2s et 2p, et les états de valence, 3s et 3p. Lorsque l’on considère les densités de charge électronique associées à tous les états de cœur ou à tous les états de valence (panneau de droite), on se rend compte que les électrons du cœur sont étroitement liés au noyau Si, tandis que les électrons de valence ont tendance à se localiser plus loin. Dans cet exemple, la densité électronique de valence atteint un maximum près d’un rayon correspondant à la moitié de la longueur d’une liaison Si–Si dans le silicium (structure en diamant). De plus, la densité de cœur est négligeable là où la densité de valence est grande et vice versa.

La distribution spatiale des densités d’électrons dans la Figure II.6 suggère que les électrons de valence seront les plus sensibles aux changements dans l’environnement de liaison chimique, tandis que les électrons de cœur (qui sont situés près de la singularité de Coulomb) seront relativement immunisés contre de tels changements. Cette observation intuitive est souvent exprimée en affirmant que, dans une certaine approximation, seuls les électrons de valence participent à la liaison chimique, tandis que les électrons du cœur sont inertes. Il s’agit évidemment d’un fait empirique bien établi, connu depuis les premiers travaux de **Lewis** [49], c’est-à-dire bien avant le développement de la DFT. La séparation des états de cœur des états de valence suggère que nous devrions être capables d’effectuer des calculs DFT sur des systèmes polyatomiques en conservant les électrons du cœur tels qu’ils apparaissent dans l’atome isolé. Ce choix correspond à faire

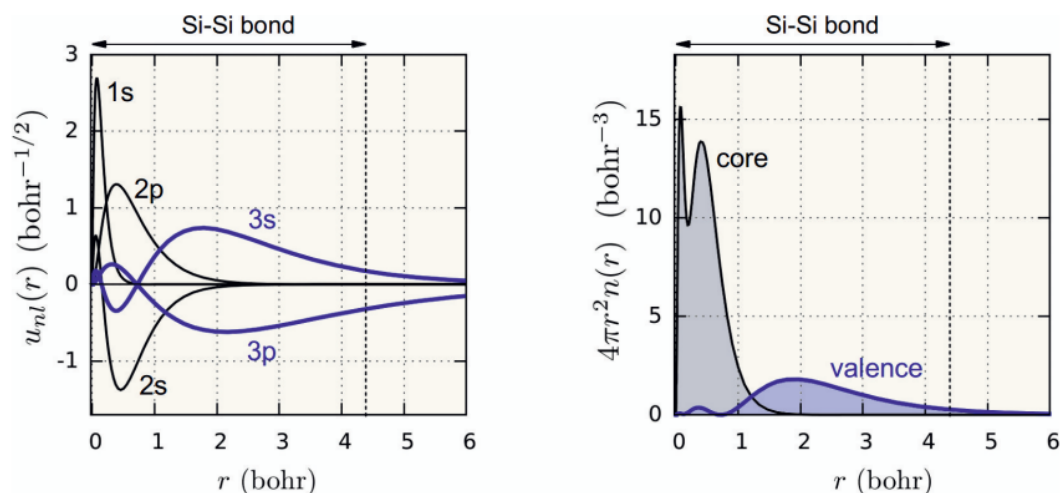


FIGURE II.6. – Le panneau de gauche montre les fonctions d’onde radiales, $u_{nl}(r)$, calculées pour l’atome de Si en utilisant DFT/LDA. Le noyau est situé à $r = 0$. À titre de comparaison, nous montrons la longueur de la liaison Si – Si dans le silicium (structure en diamant). Le panneau de droite montre les densités de charge totales (radiales) des électrons de cœur et des électrons de valence. Nous voyons que la densité de charge de valence culmine à un rayon correspondant approximativement à la moitié de la longueur de la liaison Si-Si dans le silicium, tandis que les électrons du noyau sont localisés près du noyau.

l’approximation du noyau gelé.

Si le noyau doit être maintenu ”gelé”, alors il n’y a pas grand intérêt à décrire les fonctions d’onde de Kohn-Sham des états du noyau. La prochaine étape consiste donc à supprimer complètement les électrons du cœur de notre description. Ce choix conduit à une économie de calcul substantielle. Par exemple, dans le cas du tungstène, nous ne décrivons que six électrons de valence au lieu de **74** électrons au total. Comment décidons-nous quelles fonctions d’onde doivent être considérées comme « centrales » et quelles sont les états de « valence » ? En règle générale, dans le contexte des calculs DFT, la « valence » correspond à la couche la plus externe de l’atome dans le tableau périodique ; par exemple, pour le tungstène, nous aurions $6s^25d^4$. Cependant, il existe des cas où l’on pourrait avoir besoin d’inclure plus d’états électroniques dans l’ensemble des « électrons de valence ». Par exemple, dans le cas du bismuth, il est important de décrire sur un pied d’égalité à la fois la couche de valence nominale, $6s^26p^3$, et la couche ”semi-core”, $5d^{10}$. En pratique, la distinction entre noyau et valence n’est pas stricte et dépend du niveau de précision que l’on essaie d’atteindre. En cas de doute, une inspection de l’étendue spatiale de toutes les fonctions d’onde atomiques comme dans la Figure II.6 représente le premier point d’appel pour identifier les états de noyau et de valence.

II.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les matériaux magnétiques

II.4.1. Le spin dans la théorie de la fonctionnelle de la densité

La généralisation de la DFT au magnétisme passe par l'inclusion de la relativité restreinte. La densité électronique (scalaire) de la DFT standard sera remplacée dans la DFT relativiste par une fonction à quatre composantes. **Rajagopal** et **Callaway** (1973) ont formulé la DFT à partir de l'équation de Dirac, et ont pu prouver que l'énergie totale d'un système d'électrons dans leur état fondamental est une unique fonctionnelle du « $J_\mu(\mathbf{r})$ relativiste à 4 courants ». Le point clé est que $J_\mu(\mathbf{r})$ recèle en lui-même trois quantités, à savoir la densité électronique, $n(\mathbf{r})$, la densité de spin électronique, $s(\mathbf{r})$, ainsi que la densité de courant électronique.

Dans les calculs DFT contemporains pour les matériaux magnétiques, il est courant de négliger la densité de courant électronique, qui peut être traitée séparément lorsque l'on s'intéresse aux effets diamagnétiques ou à la polarisation électrique. Lorsque l'on se limite à ne considérer que la densité électronique et la densité de spin, en négligeant le courant et les petites composantes des spineurs de Dirac, on parle généralement de « théorie fonctionnelle de la densité de spin » (spin-DFT). L'extension du théorème de Hohenberg-Kohn au spin-DFT peut être résumée schématiquement comme suit [44] :

$$\text{Sans magnétisme : } n(\mathbf{r}) \xrightarrow{F} E \quad E = F[n(\mathbf{r})]$$

$$\text{Avec magnétisme : } n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r}) \xrightarrow{G} E \quad E = G[n(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})]$$

L'énergie totale est maintenant une fonctionnelle de la densité électronique (comme dans le cas non magnétique) et de la densité de spin. En spin-DFT, nous pouvons associer un moment dipolaire magnétique infinitésimal, $s(\mathbf{r})d\mathbf{r}$, à chaque point de l'espace où la densité électronique est non nulle.

Les équations de **Kohn–Sham** pour la **spin-DFT** sont :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) + \mu_{\mathbf{B}}\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{B}_{\mathbf{xc}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.39})$$

La présence de nombreux électrons génère un champ magnétique effectif, $\mathbf{B}_{\mathbf{xc}}(\mathbf{r})$, appelé « champ magnétique d'échange et de corrélation ». Ce champ supplémentaire a tendance à aligner le spin des électrons et peut entraîner un ordre magnétique. On pourrait penser à cette interaction supplémentaire comme un outil conceptuel pour inclure, dans le cadre de la DFT, la notion de spin et le principe d'exclusion.

II.5. Le code Quantum ESPRESSO (QE)

Généralités

Le code QUANTUM ESPRESSO (opEn Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization), employé durant ce travail, est un programme développé à Trieste (Italie) par le centre national de simulation CNR-IOM DEMOCRITOS en partenariat avec différents centres à travers le monde (MIT, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, ...). Il est écrit en **FORTRAN** et **C**, et permettant de calculer les propriétés des solides cristallins (en 2 ou 3 dimensions) grâce au formalisme décrit en amont.

La distribution complète de Quantum ESPRESSO contient des packages de base (PWscf, Car-Parrinello Molecular Dynamics) pour le calcul des propriétés de la structure électronique dans la théorie de la DFT, en utilisant un ensemble de base à ondes planes (Plane-Wave basis set) et des pseudopotentiels. Quantum ESPRESSO comprend également des packages plus spécialisés, des codes auxiliaires et des packages supplémentaires qui exploitent les données produites par Quantum ESPRESSO.

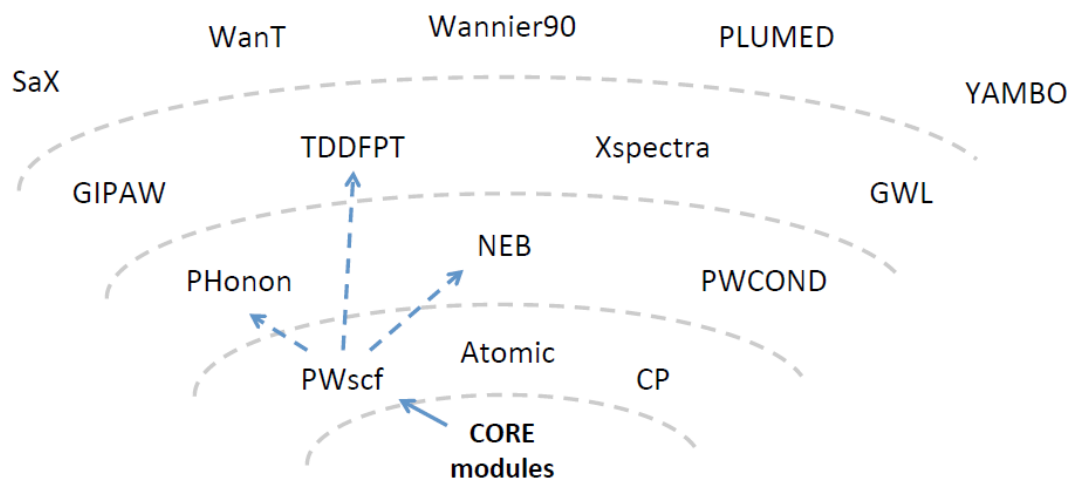


FIGURE II.7. – Organisation des programmes dans Quantum ESPRESSO.

PWscf

Pour effectuer un calcul avec Quantum ESPRESSO, nous avons besoin d'un fichier d'entrée (input) pour le code **pw.x**. Ce fichier d'entrée nécessite principalement cinq informations :

- Le réseau de Bravais.
- La position des atomes à l'intérieur de la maille élémentaire.

II. Bases théoriques (DFT)

- Le type d'atomes et les fichiers de pseudopotentiels que nous souhaitons utiliser.
- Les énergies de coupure (cut-off).
- Le maillage k-point utilisé pour faire l'intégration sur la zone de Brillouin.
- Le paramètre d'étalement (smearing) pour les métaux.

Le réseau de Bravais est spécifié par un nombre entier **ibrav** et par les paramètres cristallins **celldm** (jusqu'à six nombres). Les positions des atomes à l'intérieur de la maille unitaire sont définies par un nombre entier **nat** (le nombre d'atomes) et par des vecteurs tridimensionnels. Nous pouvons utiliser plusieurs unités, donner les coordonnées dans la base cartésienne ou cristalline ou nous pouvons donner le numéro du groupe d'espace et les coordonnées cristallines des atomes non-équivalents. Le nombre de différents types d'atomes est donné par un nombre entier **ntyp** et pour chaque type atomique, nous devons spécifier un fichier de pseudopotentiel. Les fichiers de pseudopotentiels dépendent de la fonctionnelle d'échange et de corrélation. Les coupures des énergies cinétiques dépendent des pseudopotentiels et de la précision de notre calcul. Le maillage à k-points est donné par trois nombres entiers et des décalages possibles (0 ou 1) dans les trois directions. La convergence des résultats avec ce maillage doit être testée. Pour les métaux, nous devons également spécifier une méthode d'étalement (par exemple `occupations='smearing'`, `smearing='mp'`) et une valeur du paramètre d'étalement (en Ry). Pour plus de détails, le lecteur pourra consulter le manuel de Quantum ESPRESSO.

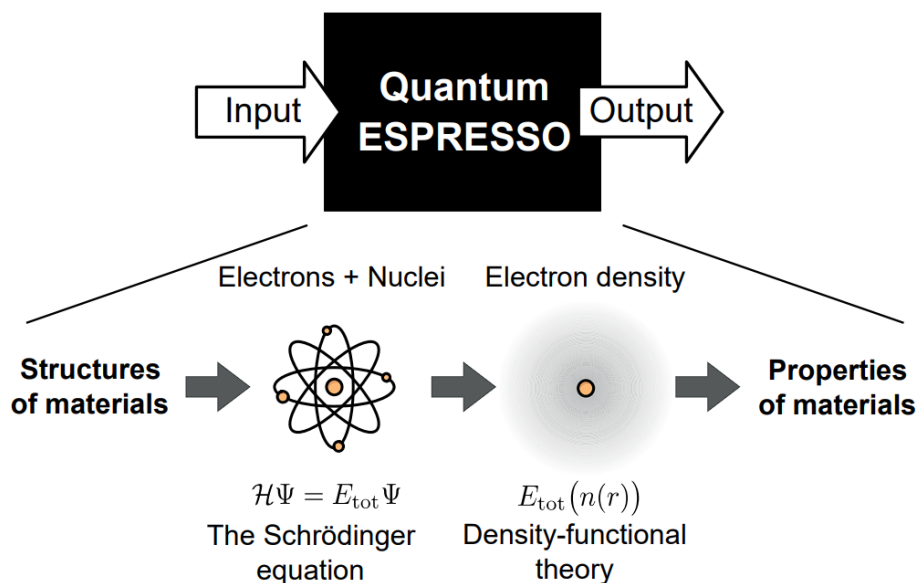


FIGURE II.8. – La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée dans Quantum ESPRESSO pour résoudre l'équation de Schrödinger des matériaux.

Chapitre III

Résultats et discussions

III. Résultats et discussions

Ce chapitre a pour but de présenter une étude complètement *ab-initio* des propriétés des alliages double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, ainsi qu’une interprétation des résultats obtenus en vue d’une application de ces composés dans des dispositifs opto-électroniques ou thermo-électriques. Nous avons opté pour le code Quantum ESPRESSO (QE) pour nos calculs. Ce chapitre est organisé comme suit : Nous présentons la structure cristalline des composés double half-Heusler et les détails de nos calculs *ab-initio* dans la section III.2. Dans la section III.3, les résultats obtenus concernant la **stabilité énergétique** et l’optimisation géométrique de ces structures seront présentés. Les résultats pour les constantes élastiques, les **propriétés mécaniques** et les **propriétés thermodynamiques** seront discutés dans la section III.4. Les **propriétés électroniques** et la **semiconductivité** de ces matériaux seront abordées dans la section III.5. Les **propriétés optiques** sont discutées dans la section III.6 et finalement, les **propriétés thermoélectriques** seront discutées dans la section III.7. Pour finir, dans la section ??, nous résumerons nos résultats et présenterons les conclusions déduites de ces derniers.

III.1. Introduction

Les remarquables matériaux intermétalliques Heusler ont été découverts pour la première fois par Heusler *et al.* en **1903** et la première étude *ab-initio* sur ces composés a été réalisée en **1983** par De Groot *et al.*. Les composés semi-conducteurs stables half-Heusler (HH), lorsqu’un métal de transition se trouve sur le site atomique Y, suivent généralement la règle bien connue du comptage d’électrons à 18 valences (VEC). De tels composés HH forment une structure particulièrement stable et présentent des propriétés semi-conductrices, avec diverses constantes de réseau et bandes interdites, adaptées aux applications optoélectroniques et thermoélectriques. Cependant, le nombre de composés HH à 18 électrons est rare et les valeurs κ_L intrinsèquement élevées provenant de leur structure cristalline simple ont limité leur large application dans les dispositifs TE. Récemment, Anand *et al.*, inspirés des doubles pérovskites quaternaires qui présentent de nombreux avantages par rapport aux simples pérovskites dans l’ajustement de leurs propriétés ($\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{X}_6$ versus ABX_3), ont proposé le concept de composés double half-

Heusler quaternaire ($\mathbf{X}_2\mathbf{Y}\mathbf{Y}'\mathbf{Z}_2$ versus \mathbf{XYZ}). Sur la base de la règle des **18** électrons, le mélange de systèmes HH à **17** et **19** électrons peut former des composés DHH stables à 18 électrons. En passant des HH semi-conducteurs simples ternaires aux DHH quaternaires, le nombre de composés possibles est plusieurs fois plus grand, offrant une grande variété de propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques qui pourraient être utilisées dans des dispositifs optoélectroniques pour la récupération d'énergie solaire renouvelable. Les composés DHH ont également un énorme potentiel pour être des candidats prometteurs pour les matériaux thermoélectriques en raison de leur conductivité thermique de réseau κ_L intrinsèquement faible induite par la complexité de leur structure cristalline avec de grandes cellules unitaires.

Jusqu'à présent, très peu de compositions possibles de DHH ont été explorées. Récemment, Guo *et al.* [19] ont découvert deux composés DHH thermodynamiquement stables ($\mathbf{Ti}_2\mathbf{FeNiSb}_2$, $\mathbf{V}_2\mathbf{FeNiGe}_2$) et ont prédit des valeurs élevées de figure de mérite (ZT) de type p de **1.75** et **1.33** à **1000K**, respectivement. Sahni *et al.* [51] ont rapporté des valeurs élevées de ZT de type n de **2.46** pour $\mathbf{Zr}_2\mathbf{Ni}_2\mathbf{InSb}$ et **2.0** pour $\mathbf{Hf}_2\mathbf{Ni}_2\mathbf{InSb}$ et des valeurs de ZT de type p de **2.19** pour $\mathbf{Zr}_2\mathbf{Ni}_2\mathbf{InSb}$ et **1.35** pour $\mathbf{Hf}_2\mathbf{Ni}_2\mathbf{InSb}$, à haute température. Uğur *et al.* ont étudié certains composés DHH de la classe $\mathbf{XX}'\mathbf{Y}_2\mathbf{Z}_2$ ($\mathbf{ScXC}_2\mathbf{Sb}_2$ [52], $\mathbf{ScNbNi}_2\mathbf{Sn}_2$ [53]) et de la classe $\mathbf{X}_2\mathbf{Y}_2\mathbf{ZZ}'$ ($\mathbf{Ti}_2\mathbf{Ni}_2\mathbf{InSb}$) [18]. Ils ont trouvé des propriétés optiques et thermoélectriques intéressantes. Le DHH le plus étudié à ce jour est le $\mathbf{Ti}_2\mathbf{FeNiSb}_2$. Rached *et al.* [54], ont également étudié les performances optique et TE du $\mathbf{Ti}_2\mathbf{RuPtSb}_2$ pour explorer ses applications potentielles. Les alliages DHH sont également des matériaux prometteurs pour les dispositifs spintroniques. Ding *et al.* [55] ont étudié le magnétisme et l'effet du désordre du $\mathbf{Mn}_2\mathbf{FeCoSi}_2$ et ont trouvé des propriétés magnétiques intéressantes.

En utilisant ces idées, nous avons trouvé deux DHH semi-conducteurs stables ($\mathbf{Ti}_2\mathbf{PdFeSb}_2$, $\mathbf{Ti}_2\mathbf{PdRuSb}_2$) basés sur les HH \mathbf{TiFeSb} , \mathbf{TiPdSb} et \mathbf{TiRuSb} . Même si \mathbf{TiRuSb} est signalé comme instable dans **Materials Project** [56] (\mathbf{TiRuSb} se décomposera thermodynamiquement en $\frac{1}{4} \mathbf{TiSb}_2 + \frac{1}{4} \mathbf{Sb}_2\mathbf{Ru} + \frac{1}{2} \mathbf{TiRu}$), Evers *et al.* [57] ont pu le synthétiser expérimentalement. \mathbf{TiFeSb} et \mathbf{TiPdSb} sont rapportés stables dans l'**Open Quantum Materials Database** (OQMD) [58, 59]. Nous avons étudié leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques (de transport). Nous avons également discuté en détail les résultats obtenus. Ce travail, on l'espère, pourra aider les recherches futures sur ces matériaux.

III.2. Méthodes et paramètres de calcul

Les DHH sont des composés quaternaires stables basés sur une substitution aliovalente ($\mathbf{X}_2\mathbf{Y}\mathbf{Y}''\mathbf{Z}_2$ versus \mathbf{XYZ}), où \mathbf{Y} et \mathbf{Y}' ne sont pas isovalents, \mathbf{X} est un métal de

transition et \mathbf{Z} est un élément du groupe principal. Ces structures peuvent se former en ajoutant deux composés structurés demi-Heusler avec un arrangement cristallin spécial. Ils cristallisent dans une structure tétragonale centrée sur le corps avec le groupe d'espace $\mathbf{I42d}$ (N°.122). Les atomes sont situés sur les positions Wyckoff **8d**, **4b** et **4a** (Tab. III.1). La structure cristalline de base des composés DHH est illustrée à la Fig. III.1.

Élément	Wyckoff pos.	x	y	z
X	8d	-0.25	0.25	0.125
Y	4b	0.00	0.00	0.50
Y'	4a	0.00	0.00	0.00
Z	8d	0.25	0.25	0.125

TABLE III.1. – Coordonnées fractionnaires et positions de Wyckoff des double half-Heuslers de la classe $X_2YY'Z_2$.

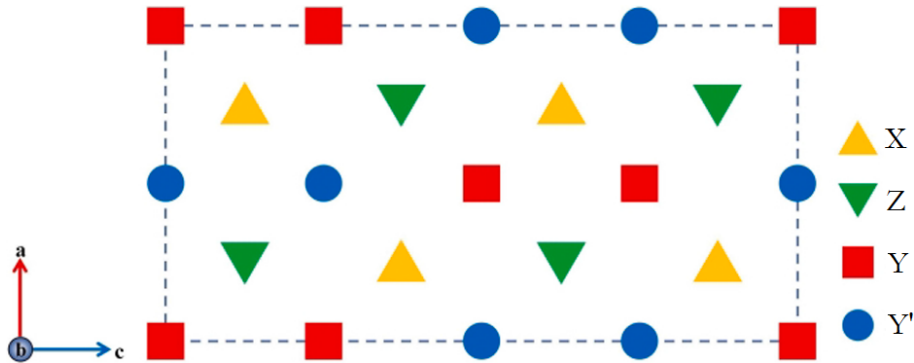


FIGURE III.1. – Schéma du plan (110) de l'alliage Heusler idéal $X_2YY'Z_2$ [55].

Les calculs ab-initio ont été effectués à l'aide du package **Quantum ESPRESSO** (QE). La fonctionnelle d'échange et de corrélation **PBEsol** (XC) a été prise dans l'approximation du gradient généralisée (PBEsol-GGA) [60]. La fonctionnelle XC-PBEsol fonctionne bien pour les solides (donne des paramètres de réseau et des constantes élastiques améliorés) et est plus précise que la fonctionnelle PBE [61, 62]. La cellule unitaire conventionnelle (12 atomes) a été entièrement optimisée en géométrie pour cette fonctionnelle XC. La coupure d'énergie des ondes planes a été réglée sur 550eV et le maillage décalé des points k (k -mesh) a été réglé sur $11 \times 11 \times 11$. Le critère de convergence pour l'optimisation structurale était un changement d'énergie inférieur à 110^{-8} eV entre les étapes successives. L'état magnétique des composés a également été étudié. Il a été constaté que l'état fondamental non magnétique a l'énergie totale la plus faible. Les structures et propriétés électroniques ont été calculées en utilisant les pa-

ramètres de réseau optimisés avec la méthode GGA alternative proposée par Engel et Vosko (**EV-GGA**) [63]. Selon Gruhn *et al.* [9], EV-GGA fournit des résultats plus précis pour la bande interdite des semi-conducteurs. L'effet de couplage spin-orbite (SOC) a également été inclus dans tous les calculs liés à l'électronique, en raison de l'élément lourd Sb. Concernant le choix des pseudopotentiels, nous avons utilisé ceux entièrement relativistes de la librairie *pslibrary 1.0* [64].

Pour qu'un composé soit énergétiquement stable, l'énergie de formation ΔE_f , doit satisfaire la condition $E_{\text{composé}} < E_{\text{éléments}}$ ($\Delta E_f < 0$). ΔE_f a été évaluée en utilisant l'équation ci-dessous.

$$\Delta E_f = E(\text{Ti}_2\text{PdXSb}_2) - [2E(\text{Ti}) + E(\text{Pd}) + E(\text{X}) + 2E(\text{Sb})] \quad (\text{III.1})$$

ΔE_f est donc la différence entre l'énergie totale du composé et la somme des énergies des éléments dans leur structure à l'état fondamental.

III.2.1. Tests de convergence et types de fonctionnelle XC

Les tests décrits ci-dessous pour le **maillage** k et la **taille de l'ensemble de base** doivent être effectués pour chaque nouveau type de calculs que nous effectuerons. Sans de tels tests, nous pouvons soit calculer du bruit plutôt que des valeurs stables, soit avoir des résultats précis mais passer 10 fois plus de temps de calcul que nécessaire. C'est ce qu'on appelle les «**tests de convergence**».

Notes sur le temps CPU

- Le temps CPU est proportionnel au **nombre d'ondes planes** utilisées pour le calcul. Le nombre d'ondes planes est proportionnel au $(ecutwfc)^{3/2}$.
- Le temps CPU est proportionnel au nombre de k-points inéquivalents.
- Le temps CPU augmente comme N^3 , où N est le **nombre d'atomes dans le système**.

III.2.1.1. Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Dans le fichier input pour **QE**, nous avons dans le bloc **&SYSTEM** une ligne comme celle-ci :

```
input_dft = 'LDA',
```

C'est là que nous choisissons la fonctionnalité **XC**. La ligne au-dessus sélectionne l'approximation de la densité locale (LDA). Pour prendre la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), nous utilisons :

```
input_dft = 'PBE',
```

Dans cette thèse, nous utiliserons toujours la fonctionnelle d'échange-corrélation **PBE**, sauf mention explicite.

III.2.1.2. Convergence avec l'énergie de coupure (*ecutwfc*)

De nombreux codes DFT utilisent un "ensemble de base" : les orbitales de Kohn-Sham sont exprimées dans une base de dimensionnalité infinie (tout comme on peut exprimer n'importe quelle fonction périodique dans une base infinie de fonctions cosinus, par exemple). Dans un ordinateur, un tel ensemble infini doit être tronqué quelque part. Cela limitera la précision de notre calcul. Idéalement, nous devrions tronquer l'ensemble de base seulement après le point où l'ajout de fonctions de base n'influence plus notablement notre résultat.

Dans **QE**, la taille de l'ensemble de base est spécifiée par le mot clé *ecutwfc* dans le bloc **&SYSTEM**.

Techniquement parlant, cela détermine la taille de l'ensemble de base pour décrire les fonctions d'onde. Afin de décrire la densité, un autre ensemble de base est utilisé, dont la taille est déterminée par *ecutrho*. Par défaut, *ecutrho* est **4x** *ecutwfc*. Ce facteur **4** pourrait devoir être un peu plus grand pour les pseudopotentiels **PAW**, et beaucoup plus grand (**8-12**) pour les pseudopotentiels **ultrasoft**. Une bonne stratégie consiste à tester la valeur de *ecutwfc* dont nous avons besoin (en gardant *ecutrho* 4 fois plus grand), puis, une fois que nous avons trouvé notre *ecutwfc* final, à augmenter encore ce facteur jusqu'à ce que rien ne change plus longtemps.

Parfois, l'en-tête du fichier pseudopotentiel contient une suggestion pour la taille de l'ensemble de base pour les fonctions d'onde (*ecutwfc*) et la taille de l'ensemble de base pour la densité (*ecutrho*). Si cette information est présente, nous en faisons usage.

Cela signifie que *ecutwfc* = **75** et *ecutrho* = **496** (pour les deux paramètres, le **maximum** des deux valeurs suggérées) serait un choix raisonnable pour les tailles d'ensemble de base. Nous utiliserons ces valeurs comme point de départ.

Le temps de calcul augmente avec la valeur de *ecutwfc*, donc pour ce paramètre, il est important de sélectionner la valeur minimale qui nous donne en toute sécurité le résultat convergé.

Il est généralement acceptable de conserver *ecutrho* comme un multiple de *ecutwfc*. Nous pouvons donc d'abord faire varier *ecutwfc*, en gardant *ecutrho* au même facteur fois *ecutwfc*. Une fois qu'une bonne valeur pour *ecutwfc* a été trouvée, le processus peut être répété pour ce facteur de multiplication.

<i>ecutwfc</i>	<i>ecutrho</i>	E_{tot} (Ry)	P (kbar)	Temps CPU
15	60	-2225.16290233	-55503.86	5m58.09s
25	100	-2458.30649976	-18781.29	7m3.59s
35	140	-2495.04919715	-3166.06	23m43.14s
45	180	-2499.32584804	-410.69	36m44.97s
55	220	-2499.73090139	-22.51	33m44.19s
65	260	-2499.75498166	37.72	56m30.82s
75	300	-2499.81137335	3.38	27m38.01s
85	340	-2499.82502271	-2.36	24m14.77s
95	380	-2499.83179588	3.02	27m35.58s
105	420	-2499.83366630	4.28	35m26.35s

TABLE III.2. – Étude de la convergence de l'énergie de coupure *ecutwfc* avec l'énergie totale E_{tot} , la pression hydrostatique \mathbf{P} et le temps CPU (*ecutrho* = $4 \times \text{ecutwfc}$, $k = \mathbf{13} \times \mathbf{13} \times \mathbf{13}$).

Facteur	<i>ecutrho</i>	E_{tot} (Ry)	P (kbar)	Temps CPU
2	190	-2499.83347926	20.21	51m5.93s
3	285	-2499.84831137	73.07	53m33.98s
4	380	-2499.83179588	3.02	27m35.58s
5	475	-2499.83123282	2.46	27m37.42s
6	570	-2499.83121276	2.55	27m40.01s
7	665	-2499.83120444	2.50	27m33.53s
8	760	-2499.83118147	2.50	27m37.03s
9	855	-2499.83118011	2.51	27m39.65s
10	950	-2499.83116786	2.49	27m38.45s
11	1045	-2499.83117089	2.50	28m3.18s
12	1140	-2499.83115836	2.50	28m7.29s

TABLE III.3. – Étude de la convergence du facteur de multiplication avec la pression hydrostatique \mathbf{P} , l'énergie totale E_{tot} et le temps CPU (*ecutwfc* = **95Ry**).

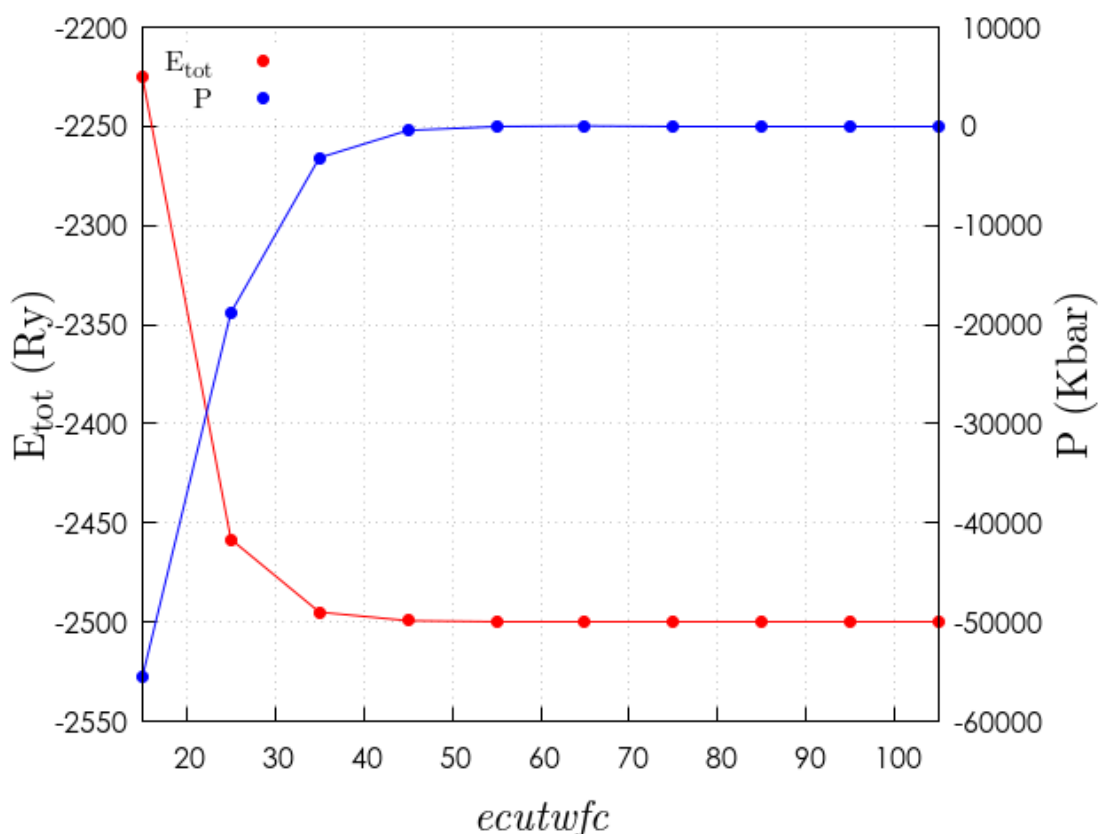


FIGURE III.2. – Étude de la convergence du nombre d’ondes planes utilisé $ecutwfc$ avec la pression hydrostatique P et l’énergie totale E_{tot} .

III.2.1.3. Convergence avec le nombre de points k (k-mesh)

De nombreuses propriétés dans un code DFT sont obtenues à partir d’une intégrale sur la première zone de Brillouin. Afin de résoudre numériquement cette intégrale, il est remplacé par une somme sur quelques points d’échantillonnage. L’intégrande doit être évaluée uniquement pour les points d’échantillonnage. Plus il y a de points d’échantillonnage, plus la solution numérique se rapproche de la solution exacte. Par conséquent, pour chaque calcul DFT, il est obligatoire de vérifier si nous avons utilisé un nombre suffisant de points d’échantillonnage. Nous pouvons le faire en traçant les quantités calculées en fonction du nombre de points d’échantillonnage. Lorsque ce tracé sature, nous savons que notre échantillonnage est assez bon.

Le nombre de points d’échantillonnage est exprimé sous la forme d’une grille tridimensionnelle dans l’espace réciproque (" k -mesh") et est défini dans le bloc `&ELECTRONS` avec le mot-clé `K_POINTS`. La valeur par défaut est un maillage $1 \times 1 \times 1$.

L’objectif est d’exécuter plusieurs calculs DFT, avec des k -mesh de plus en plus denses. Nous suivons une ou plusieurs propriétés observables expérimentalement, et verrons comment celles-ci évoluent en fonction de la densité de k -mesh. Dès que ces propriétés

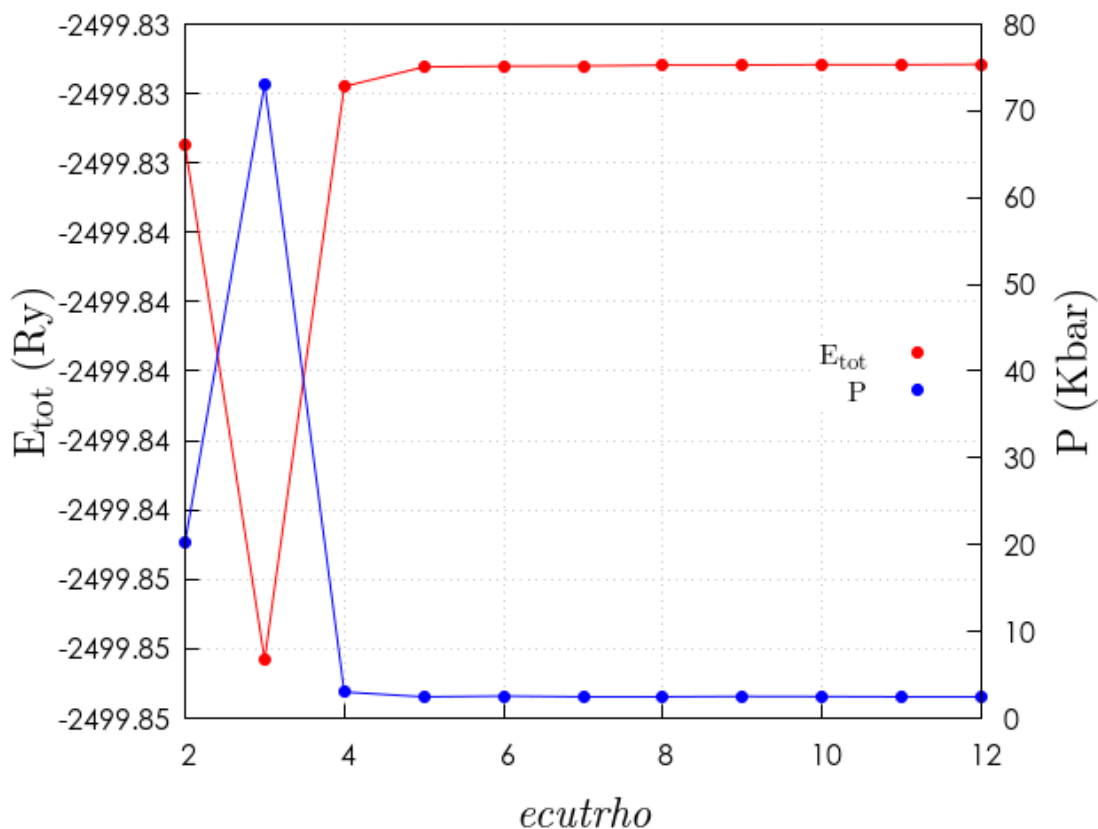


FIGURE III.3. – Étude de la convergence du facteur de multiplication du paramètre *ecutrho* avec la pression hydrostatique P et l'énergie totale E_{tot} .

ne dépendent plus de la densité du maillage, nous avons atteint le résultat qui correspond à un maillage "infiniment" dense (c'est-à-dire que nous avons atteint le résultat numériquement correct). On dit alors que cette propriété expérimentale est convergée par rapport à la densité du *k-mesh*.

La **pression hydrostatique** sur une cellule unitaire donnée est une propriété observable expérimentalement qui est plutôt sensible à la précision numérique. Si cette propriété est convergée par rapport au maillage k , de nombreuses autres propriétés moins sensibles seront également convergées. Par conséquent, il est judicieux de surveiller la pression hydrostatique.

Nous obtenons un tableau avec les résultats ci-dessous (Tab. III.4). De ce tableau, nous voyons que le temps de calcul augmente avec l'augmentation de *k-mesh*. C'est pourquoi on ne peut pas simplement prendre par défaut un *k-mesh* très dense et sûr : les calculs prendraient beaucoup trop de temps. Si votre maillage k est trop grossier (par exemple, le maillage $1 \times 1 \times 1$), notre calcul est ultrarapide (8 secondes seulement), mais la pression hydrostatique prévue est complètement erronée. Si nous ne faisons que ce seul calcul, nous ne saurons pas que c'est erroné, cependant. Nous ne voyons cela que si nous essayons un maillage k plus dense : la pression prédite passe de **244** à **3kbar**. Si nous continuons à

III. Résultats et discussions

augmenter la densité de k -*mesh*, la pression hydrostatique se stabilise autour de **1.1kbar**. Pour rester du bon côté, nous sélectionnons un maillage **7 x 7 x 7** comme compromis.

k - <i>mesh</i>	E_{tot} (Ry)	Pression hydrostatique (kbar)	Temps CPU
3 x 3 x 3	-2499.80249678	-10.13	56.73s
5 x 5 x 5	-2499.80411560	-10.53	2m15.20s
7 x 7 x 7	-2499.80423157	-10.58	4m45.98s
9 x 9 x 9	-2499.80424330	-10.59	9m6.12s
11 x 11 x 11	-2499.80424338	-10.47	15m10.04s
13 x 13 x 13	-2499.80424159	-10.49	22m22.54s
15 x 15 x 15	-2499.80423723	-10.44	34m21.88s
17 x 17 x 17	-2499.80423837	-10.45	46m2.03s
19 x 19 x 19	-2499.80423937	-10.48	1h5m
21 x 21 x 21	-2499.80423682	-10.49	1h26m
23 x 23 x 23	-2499.80423564	-10.57	1h51m
25 x 25 x 25	-2499.80423455	-10.42	2h20m

TABLE III.4. – Étude de la convergence du k -*mesh* avec la pression hydrostatique **P**, l'énergie totale E_{tot} et le temps **CPU**.

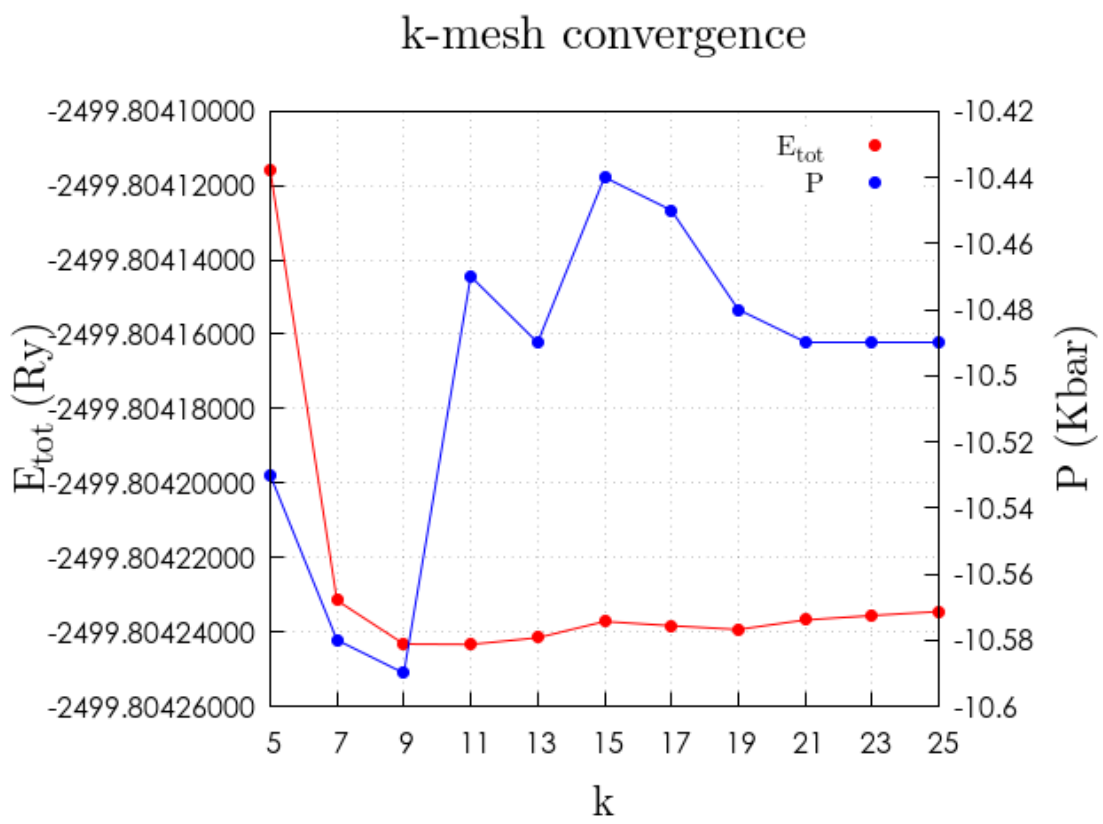


FIGURE III.4. – Étude de la convergence du k -mesh avec la pression hydrostatique P et l'énergie totale E_{tot} .

III.2.2. Constantes élastiques et paramètres thermodynamiques

Les comportements élastiques d'un réseau sont décrits par sa matrice de constantes élastiques du second ordre (Éq. III.2), où E est l'énergie du cristal, V_0 son volume d'équilibre, et ϵ désigne une déformation. Cette matrice élastique (appelée aussi matrice de rigidité) est de taille 6×6 et est symétrique : elle est donc composée de **21** composantes indépendantes. La classe cristalline du matériau considéré apporte des contraintes de symétrie supplémentaires, réduisant encore le nombre de constantes élastiques indépendantes.

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \right) \quad (\text{III.2})$$

Pour une déformation infinitésimale (Fig. III.5), l'énergie du cristal est donc donnée par la forme quadratique suivante :

$$E = E_0 + \frac{1}{2} V_0 \sum_{i,j=1}^6 C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j + O(\epsilon^3) \quad (\text{III.3})$$

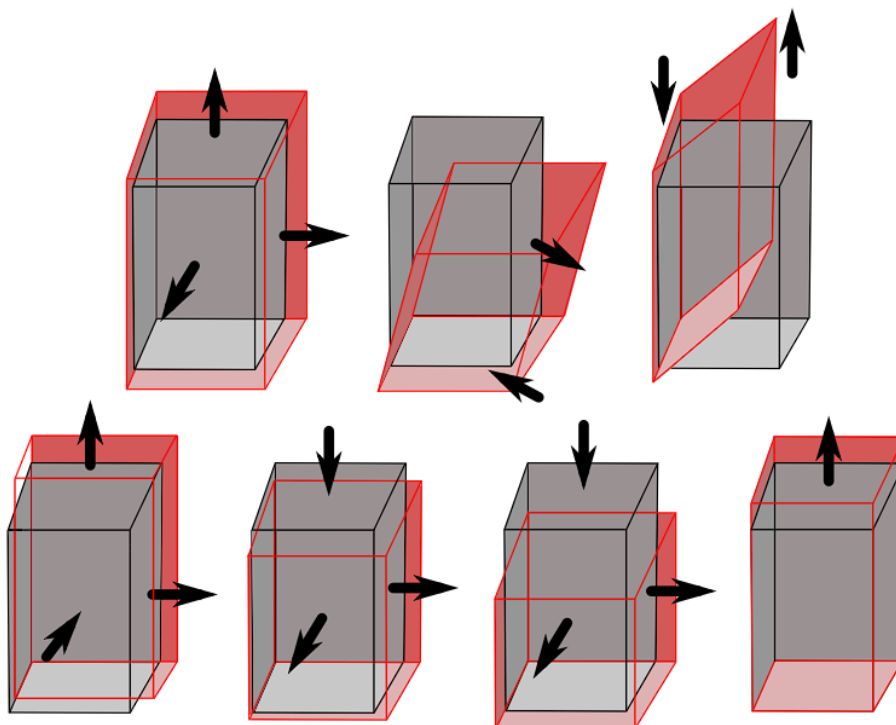


FIGURE III.5. – Types de déformation et les distorsions qui en résultent pour le calcul des constantes élastiques C_{ij} dans les systèmes tétraonaux.

Les constantes élastiques rapportées dans cette thèse ont été calculées avec le code *Thermo_pw*, en utilisant l'approche **énergie-déformation**. *Thermo_pw* utilise QE comme moteur sous-jacent. Les constantes élastiques calculées ont ensuite été utilisées

pour vérifier la stabilité mécanique des alliages et analyser leurs propriétés élastiques. Pour un cristal tétragonal, il n'y a que six constantes élastiques indépendantes : $C_{11} = C_{22}$, C_{33} , $C_{44} = C_{55}$ et C_{66} . Les cristaux de la classe tétragonale ont la forme suivante pour la matrice élastique :

$$C_t = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & C_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{III.4})$$

Un matériau peut être considéré comme mécaniquement stable s'il satisfait aux critères de stabilité mécanique de **Born-Huang** [65]. Mouhat et Coudert [66] ont généralisé les conditions de stabilité mécanique de Born-Huang pour toutes les classes de cristaux. Pour les cristaux tétragonaux, quatre conditions sont nécessaires :

$$C_{11} > C_{12} \quad ; \quad 2C_{13}^2 > C_{12}(C_{11} + C_{12}) \quad ; \quad C_{44} > 0 \quad ; \quad C_{66} > 0 \quad (\text{III.5})$$

Une fois les constantes C_{ij} calculées, les modules d'élasticité isostatique (B) et de cisaillement (G) peuvent être obtenus en utilisant des relations entre les constantes (Éqs. III.6-III.11). Le module d'élasticité isostatique (B) d'un matériau caractérise sa résistance à la rupture, tandis que le module de cisaillement (G) caractérise sa résistance aux déformations plastiques.

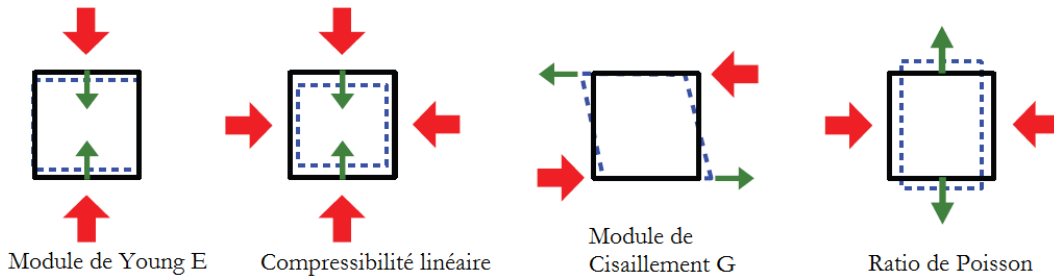


FIGURE III.6. – Représentation schématique des propriétés élastiques directionnelles des matériaux : module d'Young E , compressibilité linéaire β , module de cisaillement G et coefficient de Poisson ν . Les flèches rouges représentent la direction du stress exercé, les flèches vertes l'axe le long duquel la réponse est mesurée.

Pour les cristaux tétragonaux, les modules de Voigt (B_V , G_V) sont donnés en fonc-

tion des constantes élastiques C_{ij} . Les modules de Reuss (B_R, G_R) sont calculés à partir des constantes élastiques de compliance S_{ij} . Les relations pour les systèmes cristallins tétragonaux dans les approximations de Voigt et Reuss peuvent être trouvées dans la réf. [67]. Les équations de Voigt et Reuss représentent les limites supérieure et inférieure des vraies constantes polycristallines. Hill a recommandé qu'une estimation pratique des modules d'élasticité isostatique et de cisaillement soit la moyenne arithmétique des extrêmes. La moyenne de Hill pour le module d'élasticité isostatique est $B = \frac{1}{2}(B_V + B_R)$ et pour le module de cisaillement, elle est $G = \frac{1}{3}(G_V + G_R)$.

$$B_V = \frac{1}{9} (2 (C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}) \quad (\text{III.6})$$

$$G_V = \frac{1}{30} (M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}) \quad (\text{III.7})$$

$$B_R = \frac{C^2}{M} \quad (\text{III.8})$$

$$G_R = 15 \left(\frac{18B_V}{C^2} + \frac{6}{C_{11} - C_{12}} + \frac{6}{C_{44}} + \frac{3}{C_{66}} \right)^{-1} \quad (\text{III.9})$$

$$M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} \quad (\text{III.10})$$

$$C^2 = (C_{11} + C_{12}) C_{33} - 2C_{13}^2 \quad (\text{III.11})$$

À partir de la connaissance des constantes élastiques C_{ij} , et des modules B et G, on peut estimer divers autres paramètres spécifiques au matériau, comme indiqué ci-dessous.

$$\text{Module de Young : } E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{III.12})$$

$$\text{Ratio de Poisson : } \nu = \frac{3B - E}{6B} = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (\text{III.13})$$

$$\text{Rapport de Pugh : } k = \frac{B}{G} \quad (\text{III.14})$$

$$\text{Pression de Cauchy : } C_p = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.15})$$

$$\text{Le paramètre de Kleinman : } \zeta = \frac{C_{11} + 8C_{12}}{7C_{11} + 2C_{12}} \quad (\text{III.16})$$

Le rapport de *Pugh* B/G (k) définit la ductilité ou la fragilité d'un matériau donné. La valeur critique du rapport de *Pugh* est de **1.75**. Les matériaux avec un rapport B/G > **1.75** sont **ductiles**, tandis que ceux avec un rapport B/G < **1.75** sont de nature **fragile**. La pression de Cauchy (C_p) est associée à la caractéristique angulaire de la liaison atomique dans un matériau donné. Une valeur positive de C_p dicte la dominance de la liaison **ionique**, tandis qu'une valeur négative de C_p dicte la dominance de la liaison **covalente**. Le paramètre de *Kleinman* (ζ) décrit la stabilité d'un matériau sous flexion ou

étirement. Une valeur faible/élevée de ζ indique que le système est moins/plus résistant à la flexion de la liaison. $\zeta = \mathbf{0}$ implique que la flexion des liaisons serait dominée, tandis que $\zeta = \mathbf{1}$ implique que l'étirement des liaisons serait dominé.

III.2.2.1. Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique est une propriété importante à caractériser pour une compréhension globale des propriétés physiques et mécaniques des cristaux. Même les cristaux cubiques hautement symétriques montrent une dépendance directionnelle substantielle des propriétés élastiques. Diverses méthodes différentes, énumérées ci-dessous, ont été rapportées dans la littérature pour quantifier l'anisotropie élastique à partir de la connaissance des modules élastiques et du tenseur C_{ij} . L'anisotropie de Zener A_U (Éq. III.17) a été la première tentative de quantification de l'anisotropie dans les cristaux cubiques.

$$A_Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.17})$$

L'évolution de la définition de l'anisotropie élastique a finalement conduit à la nécessité de sa généralisation pour tout système cristallin. L'indice universel d'anisotropie (Éq. III.18) a été proposé à cet effet. L'indice universel d'anisotropie de **Ranganathan** et **Ostoja-Starzewski** A_U définit la valeur limite des cristaux isotropes comme étant nulle, et tout écart positif par rapport à zéro indiquerait l'anisotropie élastique.

$$A_U = \frac{B_V}{B_R} + 5\frac{G_V}{G_R} - 6.0 \quad (\text{III.18})$$

L'anisotropie du module de masse tétragonal est définie par l'équation suivante.

$$A_B = \frac{S_{33} + 2S_{13}}{S_{11} + S_{12} + S_{13}} \quad (\text{III.19})$$

Les facteurs anisotropes de cisaillement fournissent une mesure de la degré d'anisotropie dans la liaison entre les atomes en différents plans. Le nombre d'anisotropies de cisaillement différentes dépend du système cristallin. Dans le système tétragonal, les facteurs anisotropes de cisaillement A_{100} (ou équivalent A_{010}) pour les plans de cisaillement $\{100\}$ entre les directions $\langle \mathbf{011} \rangle$ et $\langle \mathbf{010} \rangle$ et A_{001} pour le $\{001\}$ les plans entre $\langle \mathbf{110} \rangle$ et $\langle \mathbf{010} \rangle$ sont :

$$A_{100} = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad (\text{III.20})$$

$$A_{001} = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.21})$$

Pour les cristaux isotropes, tous les facteurs A doivent être l'unité, tandis que toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal.

III.2.2.2. Vitesses des ondes élastiques

Les vitesses des ondes élastiques longitudinales (v_l), transversales (v_t) et moyennes (v_m) peuvent être estimées à partir de la connaissance des modules d'élasticité isostatique (B) et de cisaillement (G), et de la densité du matériau (ρ). Le module d'élasticité isostatique (B) et le module de cisaillement (G) peuvent être évalués à partir des constantes élastiques, qui peuvent être obtenues sur la base de calculs précis des premiers principes.

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad (\text{III.22})$$

$$v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (\text{III.23})$$

$$v_m = \left(\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.24})$$

Les équations ci-dessus impliquent également que l'on peut déterminer les modules élastiques et les constantes de rigidité élastique en mesurant les vitesses des ondes élastiques à l'aide d'ondes ultra-soniques.

III.2.2.3. Température de Debye (Θ_D) et de fusion (T_m)

La température de Debye (Θ_D) est un paramètre thermodynamique important qui peut être estimé à partir de la connaissance de la vitesse moyenne des ondes élastiques v_m et de la densité de matériau ρ . Aux basses températures, Θ_D estimé à partir des constantes élastiques est approximativement le même que la Θ_D obtenue à partir des mesures de chaleur spécifique. Ceci est dû au fait qu'aux basses températures les phonons acoustiques sont les seules excitations vibrationnelles contribuant à la chaleur spécifique du matériau. On calcule Θ_D à l'aide de l'expression suivante :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3q N \rho}{4\pi M} \right)^{\frac{1}{3} v_m} \quad (\text{III.25})$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, q est le nombre total d'atomes dans la cellule, N est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité et M est le poids moléculaire.

Le paramètre de Grüneisen γ fait le lien entre les paramètres thermiques et mécaniques. Comme les calculs de phonons complets sont des tâches exigeantes en calcul, nous avons utilisé la relation de Belomestnykh pour estimer γ (Éq. III.26) [68]. Belomestnykh l'a appelé acoustique γ^{ac} (versus thermodynamique).

$$\gamma^{ac} = \frac{3}{2} \left(\frac{3v_l^2 - 4v_t^2}{v_l^2 + 2v_t^2} \right) \quad (\text{III.26})$$

La température de fusion (T_m) est estimée à l'aide de la relation empirique obtenue par Fine *et al.* (Éq. III.27) [69], qui est une approximation et sa validité doit être soigneusement vérifiée pour le matériau étudié.

$$T_m = 354 + \frac{4.5(2C_{11} + C_{33})}{3} \pm 300\text{K} \quad (\text{III.27})$$

III.2.2.4. Dureté (Hardness)

Puisque la dureté est une propriété fondamentale qui est essentielle pour décrire complètement le comportement mécanique d'un solide, diverses relations semi-empiriques ont été proposées pour estimer la dureté à l'aide des modules élastiques communément connus. Singh *et al.* [70] ont constaté que la meilleure méthode pour calculer la dureté des semi-conducteurs tétraédriques est la formule obtenue par Chen *et al.* [71] (Éq. III.28).

$$H_V = 2(k^2G)^{0.585} - 3 \quad (\text{III.28})$$

Le paramètre k dans H_V correspond à l'inverse du rapport de Pugh (G/B).

Hoffmann *et al.* [72] ont trouvé que la formule de Mazhnik's *et al.* [73] donne de meilleurs résultats pour la dureté de Vicker H_V (Éq. III.29). Cette formule est basée sur le meilleur choix des deux variables élastiques que sont le module d'Young \mathbf{E} et le coefficient de Poisson ν , car ces propriétés sont moins corrélées entre elles, contrairement au module de compressibilité \mathbf{B} et au module de cisaillement \mathbf{G} qui ont une forte corrélation entre eux (Éq. III.28).

$$H = \gamma_0 E_{\text{eff}} = \gamma_0 \chi(\nu) E \quad ; \quad \gamma_0 = 0.096 \quad (\text{III.29})$$

$$\chi = \frac{1 - 8.5\nu + 19.5\nu^2}{1 - 7.5\nu + 12.2\nu^2 + 19.6\nu^3} \quad (\text{III.30})$$

III.2.3. Optique

Le code *Quantum ESPRESSO* prend en charge nativement le calcul moins coûteux (mais aussi moins précis) de la fonction diélectrique complexe, $\epsilon(\omega)$, dans l'approximation

indépendante des particules et des dipôles. Les sorties de calcul sont la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, où ω est la fréquence des photons. La constante diélectrique réelle ($\epsilon_1(\omega)$) est une mesure de la polarisation, tandis que la partie imaginaire est une mesure des pertes diélectriques ($\epsilon_2(\omega)$). La fonction diélectrique complexe est la somme des parties réelles et imaginaires.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 \quad (\text{III.31})$$

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.32})$$

$\tilde{n}(\omega)$ est connu sous le nom d'indice de réfraction complexe.

La partie réelle de la conductivité électrique $\sigma_1(\mathbf{k}, \omega)$ peut être obtenue en utilisant la formulation **Kubo-Greenwood** (Éq. III.33).

$$\sigma_1(\mathbf{k}, \omega) = \frac{2\pi}{3\omega\Omega} \sum_{n_b}^{j=1} \sum_{n_b}^{i=1} \sum_3^{\alpha=1} (F(\epsilon_{i,k}) - F(\epsilon_{j,k})) \times | \langle \Psi_{j,k} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,k} \rangle |^2 \delta(\epsilon_{i,k} - \epsilon_{j,k} - \omega) \quad (\text{III.33})$$

Ici, ω est la fréquence de la lumière. La constante de Planck \hbar , la charge de l'électron e et la masse de l'électron m_e sont toutes définies sur un en unités atomiques.

Il est également possible de calculer la partie imaginaire dépendante de la fréquence de la conductivité optique $\sigma_2(\omega)$ en utilisant $\sigma_1(\omega)$ à partir de la relation de **Kramers-Kronig** (Éq. III.34).

$$\sigma_2(\omega) = \frac{-2P}{\pi} \int \frac{\sigma_1(\nu)\omega}{(\nu^2 - \omega^2)} \quad (\text{III.34})$$

Dans l'expression ci-dessus, P indique la valeur de principe de Cauchy de l'intégrale de contour. De plus, ν est lié à la contribution de la fréquence le long de l'axe réel dans le contour. Les parties réelles $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaires $\epsilon_2(\omega)$ dépendantes de la fréquence de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ peuvent être écrites en utilisant les deux parties de $\sigma(\omega)$, qui est donnée ci-dessous,

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \sigma_2(\omega) \quad (\text{III.35})$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma_1(\omega) \quad (\text{III.36})$$

Avec les résultats calculés de $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, des grandeurs optiques telles que la réflectivité (capacité d'un matériau à réfléchir le rayonnement), l'absorption, la fonction de perte et l'indice de réfraction peuvent être obtenues. La réflectivité (Éq. III.37),

la fonction de perte (Éq. III.38), l'indice de réfraction (Éq. III.39), le coefficient d'extinction (Éq. III.40) et le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ (Éq. III.41) sont obtenus à l'aide des relations suivantes :

$$r(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)^2] + k(\omega)^2}{[1 + n(\omega)^2] + k(\omega)^2} \quad (\text{III.37})$$

$$l(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (\text{III.38})$$

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}[|\epsilon(\omega)| + \epsilon_1(\omega)]} \quad (\text{III.39})$$

$$k(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2}[|\epsilon(\omega)| - \epsilon_1(\omega)]} \quad (\text{III.40})$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n(\omega) \times c} \sigma_1(\omega) \quad (\text{III.41})$$

Où c est la vitesse de la lumière.

$\epsilon_1(\omega)$ représente la capacité d'un matériau à retenir ou à stocker de l'énergie électrique à travers un champ électrique appliqué. $\epsilon_1(\omega)$ est lié à la polarisation des matériaux dans lesquels le déplacement des charges se produit en raison du champ électrique appliqué. $\epsilon_2(\omega)$ mesure la perte d'énergie ou la capacité des matériaux à dissiper l'énergie sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Cette composante de la constante diélectrique est liée à la perte d'énergie due à la conversion de l'énergie électrique en d'autres formes d'énergie.

III.2.4. Thermoélectricité

Les équations semi-classiques de transport de Boltzmann sont utilisées pour obtenir les coefficients thermoélectriques (TE) qui peuvent être représentés par les équations suivantes :

$$S = \frac{e}{\sigma T} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[\frac{-\partial f_{mu}(T, \epsilon)}{\partial \epsilon} \right] \quad (\text{III.42})$$

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) [-\partial f_{mu}(T, \epsilon)] d\epsilon \quad (\text{III.43})$$

Où, Ω , μ , σ , S , T et f représentent le volume de cellule unitaire, le potentiel chimique, la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck, la température absolue et la fonction de distribution de Fermi-Dirac, respectivement. De plus, α et β sont les indices tensoriels et e est le porteur de charge.

Un bon composé TE doit avoir de bonnes propriétés de transport électrique, qui sont

mesurées par le facteur de puissance PF (Éq. III.44). Un bon matériau TE doit aussi avoir une valeur élevée du facteur de mérite ZT (Éq. III.45).

$$PF = S^2\sigma \quad (\text{III.44})$$

$$ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_e + \kappa_{ph}} = \frac{S^2\sigma T}{\kappa} \quad (\text{III.45})$$

La conductivité thermique totale d'un matériau est appelée $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$, où κ_e est la conductivité thermique électrique et κ_{ph} est la conductivité thermique du réseau. Le modèle de *Slack* a été utilisé pour calculer la conductivité thermique du réseau κ_{ph} [74] (Éq. III.46). Pour obtenir une prédiction précise de κ_{ph} , nous avons utilisé le coefficient optimisé A trouvé par Qin *et al.* [75] (Éq. III.47). Pour être des matériaux thermoélectriques prometteurs, une faible conductivité thermique du réseau κ_{ph} est nécessaire.

$$\kappa_{ph} = \frac{AM\delta n^{\frac{1}{3}}\Theta_D^3}{\gamma^2 T} \quad (\text{III.46})$$

$$A = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{8.3 \times 10^5}{\gamma^{2.4}}} \quad (\text{III.47})$$

M est la masse atomique moyenne, δ est la racine cubique du volume moyen par atome, n est le nombre d'atomes dans la cellule primitive qui détermine le nombre de branches de phonons, Θ_D^c est la température de Debye acoustique, γ est le paramètre de Grüneisen, et T est la température absolue.

Dans la présente thèse, les coefficients TE, S , σ et κ_e , ont été obtenus via une équation de transport de Boltzmann semi-classique sous une approximation de temps de relaxation constant (τ) (RTA) et une approximation de bande rigide telle qu'implémentée dans le code *BoltzTraP2* [76], une implémentation moderne du code *BoltzTraP* d'origine [77]. Nous avons utilisé un k-mesh très dense de $53 \times 53 \times 53$.

III.3. Propriétés structurales

Avant de modéliser les propriétés opto-électroniques et thermo-électroniques associées aux matériaux $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, nous allons étudier dans un premier temps leurs propriétés structurales et ainsi définir les conditions calculatoires des autres propriétés. Ces matériaux cristallisent dans une structure tétragonale centrée du groupe d'espace **I42d** (No. **122**). La cellule conventionnelle, illustrée sur la Fig. III.1, contient **12** atomes, et a été décrite dans la section III.2. Pour

trouver le minimum d'énergie de nos structures, non seulement le volume va changer mais aussi le rapport c/a . Sur la base de la règle des 18 électrons (valence electron counting rule of 18), nos matériaux devraient être stables **énergiquement**. Les énergies de formation calculées par DFT pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ sont respectivement de **-0.542** et **-0.721**eV/atome. Ils sont en excellent accord avec ceux rapportés dans la base de données OQMD [78, 79].

Les énergies de formation négatives ΔE_f obtenues ne suffisent cependant pas à tenir pour acquise la stabilité thermodynamique à l'état fondamental de nos matériaux par rapport à d'autres phases concurrentes ou mélanges de phases avec les mêmes éléments constitutifs. Ainsi, la distance de Hull ΔE_H doit être examinée pour voir si ces matériaux sont thermodynamiquement stables et susceptibles d'être synthétisés expérimentalement. La différence d'énergie entre la phase étudiée et le mélange de phases le plus stable tout en maintenant la stoechiométrie est définie comme la coque convexe. Pour obtenir la coque convexe d'un système de quatre éléments X-Y-Y'-Z, on étudierait idéalement tous les composés imaginables qui peuvent être obtenus à partir d'une combinaison des éléments X, Y, Y' et Z, ce qui prend beaucoup de temps et difficile. Une meilleure approche consiste à construire l'enveloppe convexe en tenant compte de toutes les phases (phases binaire, ternaire et quaternaire) qui ont été rapportées dans l'OQMD et qui sont composées des éléments X, Y, Y' et Z. Puisque nous utiliser les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) OK dans notre analyse, une phase qui est au-dessus de la coque convexe peut être stabilisée (c'est-à-dire déplacée vers la coque convexe, donc pourrait être synthétisable expérimentalement) en raison de contributions de température finies ou d'autres conditions externes telles sous forme de pression ou de défauts. De plus, les structures qui ont une petite distance positive par rapport à l'enveloppe convexe théorique pourraient en fait être stables et n'apparaître qu'au-dessus de l'enveloppe convexe en raison d'erreurs inhérentes à la DFT ou de toute erreur dans la construction des pseudopotentiels. Une phase avec $\Delta E_H = \mathbf{0}$ est la phase la plus stable contre la décomposition et une phase avec $\Delta E_H > \mathbf{0}$ est également considérée comme plausiblement stable (métastable) jusqu'à une valeur seuil. Dans ce travail, nous avons choisi une tolérance (valeur seuil) de $\Delta E_H \leq \mathbf{100}$ meV/atome. Nous avons fixé cette plage de seuil car elle est considérée dans diverses études. La valeur de la distance de coque convexe pour le composé $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ est de **0.038**eV/atome et de **0.068**eV/atome pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ (Tab. III.6). Nos calculs prédisent que les deux composés DHH se situent dans ce seuil, ce qui signifie qu'ils sont thermodynamiquement stables et sont donc des candidats prometteurs pour la synthèse expérimentale.

L'état magnétique a également été étudié. Pour les deux alliages, nous avons constaté que l'état fondamental non magnétique a l'énergie totale la plus faible. Il existe plusieurs façons de calculer le module de compressibilité B à partir de la relation énergie-volume

$E_{tot}(V)$. Les modules de d'élasticité isostatique (B, B') sont trouvés en ajustant la relation énergie-volume calculée à l'équation d'état (EoS) de Birch-Murnaghan (Éq. III.48) [80, 81]. Selon ce modèle, la dépendance de l'énergie à la variation du volume cristallin V sous la pression hydrostatique P est donnée par :

$$E = E_0(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0(B'_0 - 1)} \left(B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right) \quad (\text{III.48})$$

Les résultats de l'optimisation structurale sont obtenus comme indiqué dans les tableaux III.5-III.6. Les rapports c/a obtenus sont de **2.0** pour les deux composés. Ces valeurs montrent le peu de distorsion subie par ces doubles structures. Nos volumes calculés à l'état fondamental (V_0) sont surestimés de **1.02%** pour **Ti₂PdFeSb₂** et de **0.70%** pour **Ti₂PdRuSb₂** par rapport aux valeurs théoriques rapportées dans l'OQMD [78, 79]. Puisqu'un atome de Ru est plus grand qu'un atome de Fe, on s'attendrait à ce que la constante de réseau du **Ti₂PdRuSb₂** soit plus grande que celle du **Ti₂PdFeSb₂**, ce qui est bien le cas. Les paramètres de réseau optimisés sont ensuite utilisés pour calculer les propriétés élastiques, électroniques et de transport de l'état fondamental des alliages.

Composé		a	c/a	V_0	E_0	B	B'
Ti ₂ PdFeSb ₂	Notre travail	6.069	2.00	447.08	-30274.567705	-	-
	Autres travaux	6.079	1.97	442.55		-	-
Ti ₂ PdRuSb ₂	Notre travail	6.176	2.00	471.14	-28750.424448	-	-
	Autres travaux	6.172	1.99	467.88		-	-
V ₂ FeNiGe ₂	Notre travail	6.054	2.00	682.4	-2499.82114	169.6	5.00
	Autres travaux	-	2.00	-	-5692.89777	-	-
Hf ₂ FeNiSb ₂	Notre travail	6.084	2.00	450.4	-	136.4	5.00
	Autres travaux	6.082	1.997	449.3	-	-	-

TABLE III.5. – Pour chaque composé, nous listons le paramètre de maille optimisé $a(\text{Å})$, le ratio c/a , le volume à l'état fondamental V_0 (Å^3), l'énergie totale $E_0(\text{eV})$, le module de masse B(GPa) et la dérivée du module de masse B'. Les rapports théoriques précédents de l'OQMD sont mis en rouge sous nos valeurs calculées [78, 79].

Composé		ΔE_H	ΔE_f
Ti ₂ PdFeSb ₂	Notre travail	0.038	- 0.542
	Autres travaux		- 0.612
Ti ₂ PdRuSb ₂	Notre travail	0.068	- 0.721
	Autres travaux		- 0.657
V ₂ FeNiGe ₂	Notre travail	0.027	- 0.591
	Autres travaux		- 0.470
Hf ₂ FeNiSb ₂	Notre travail	0.048	- 0.573
	Autres travaux	-	- 0.624

TABLE III.6. – Pour chaque composé, nous listons la distance de Hull ΔE_H (eV/atome) et l'énergie de formation du composé ΔE_f (eV/atome). Les rapports théoriques précédents de l'OQMD sont mis en rouge sous nos valeurs calculées. Les valeurs des distances de Hull sont extraites de la base de données OQMD.

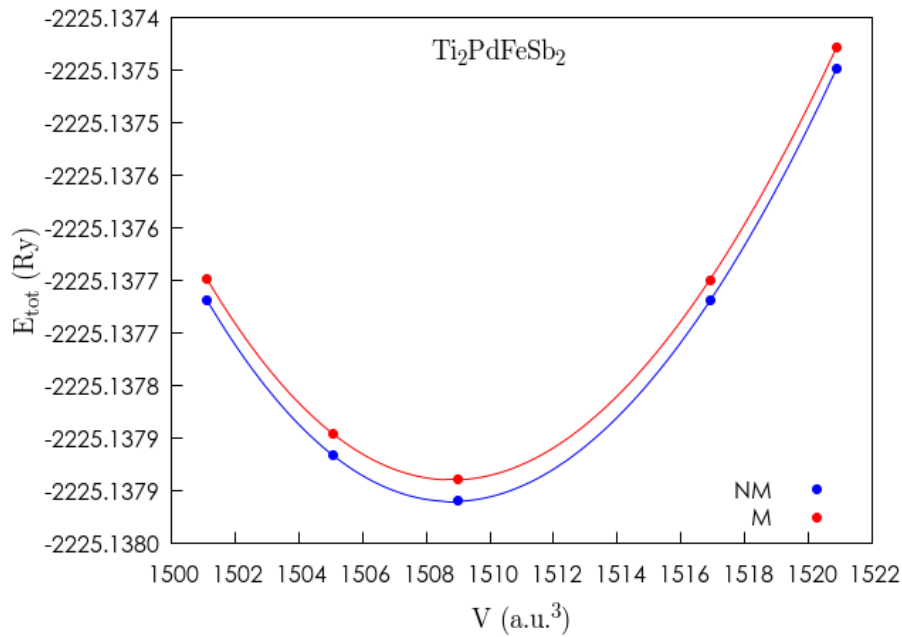


FIGURE III.7. – Optimisation du volume dans les états magnétique (M) et non magnétique (NM) pour Ti₂PdFeSb₂. (Les lignes solides résultent d'un ajustement de **Birch-Murnaghan**.)

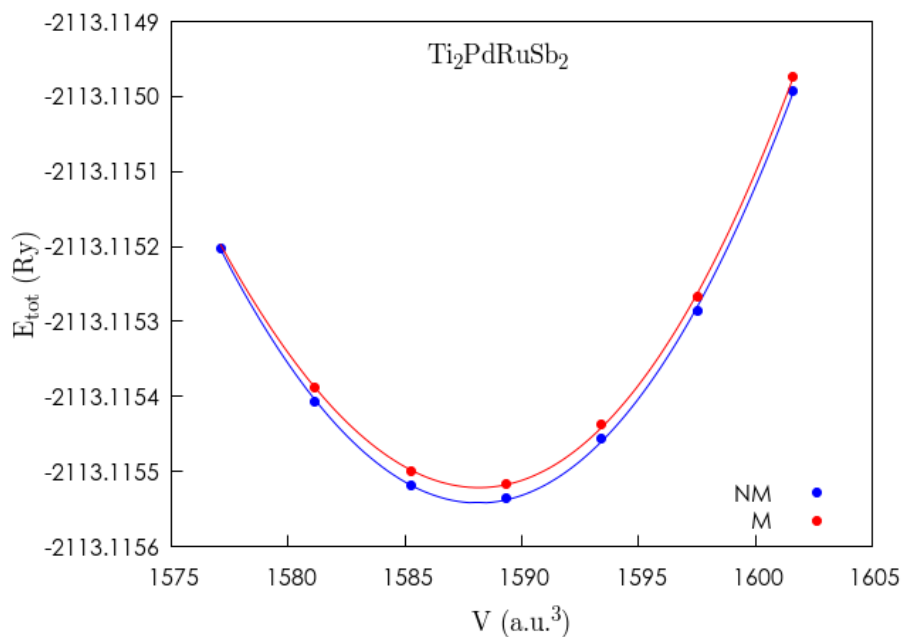


FIGURE III.8. – Optimisation du volume dans les états magnétique (**M**) et non magnétique (**NM**) pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$. (Les lignes solides résultent d'un ajustement de **Birch-Murnaghan**.)

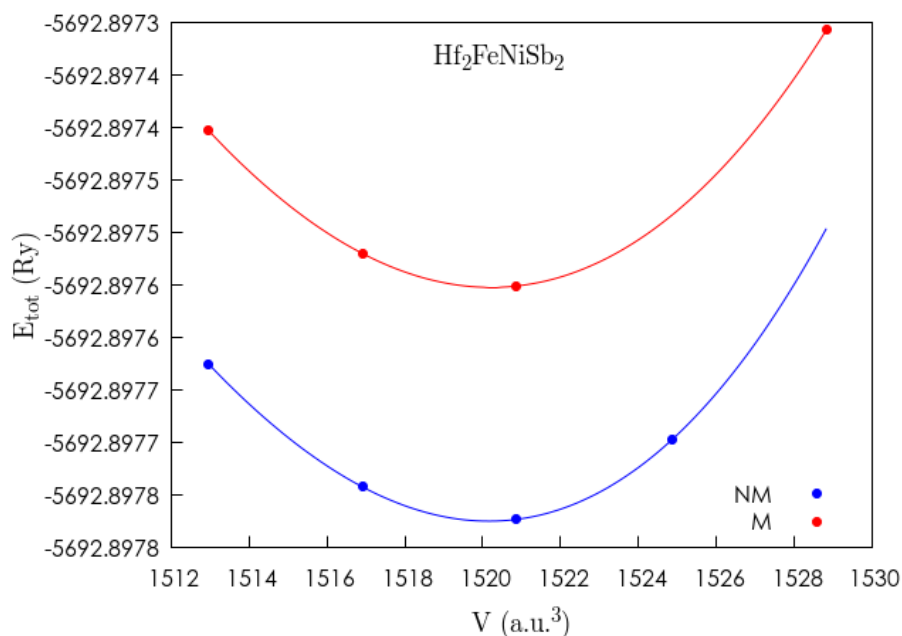


FIGURE III.9. – Optimisation du volume dans les états magnétique (**M**) et non magnétique (**NM**) pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. (Les lignes solides résultent d'un ajustement de **Birch-Murnaghan**.)

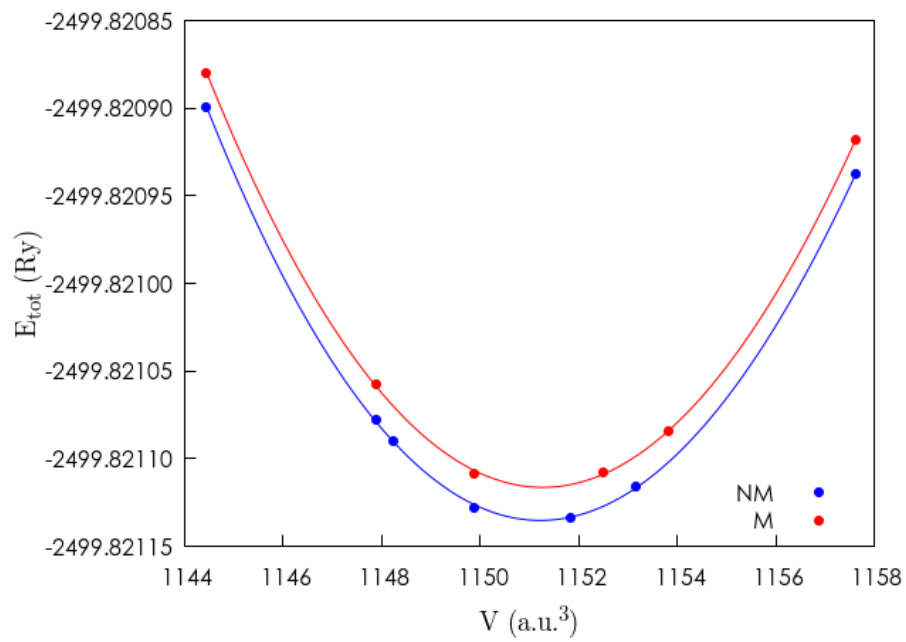


FIGURE III.10. – Optimisation du volume dans les états magnétique (**M**) et non magnétique (**NM**) pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. (Les lignes solides résultent d'un ajustement de **Birch-Murnaghan**.)

III.4. Propriétés élastiques

La détermination des constantes élastiques est essentielle pour des applications telles que les alliages magnétiques à mémoire de forme. Les constantes élastiques fournissent également des informations précieuses sur la stabilité structurale, le caractère anisotrope (Sec. III.4.1) et la liaison chimique d'un matériau. De plus, d'autres propriétés mesurables peuvent être estimées à l'aide des constantes élastiques, telles que la vitesse du son, la température de Debye, le point de fusion et la dureté (Sec. III.4.2). Ces informations sont indispensables tant pour les applications industrielles que pour la recherche fondamentale.

Pour les quatre composés tétragonaux étudiés, nous avons constaté qu'ils réussissent le test de stabilité mécanique de **Born-Huang** pour les systèmes tétragonaux et peuvent donc être considérés comme mécaniquement stables [65].

Composé	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
Ti ₂ PdFeSb ₂	204.75	90.33	83.91	197.06	87.61	86.65
Ti ₂ PdRuSb ₂	191.92	101.43	104.47	193.13	88.76	88.44
V ₂ FeNiGe ₂	274	121	122	274	114	114
Hf ₂ FeNiSb ₂	264	73	74	262	78	77

TABLE III.7. – Les constantes élastiques C_{ij} sont données en GPa.

Les valeurs calculées du module d'élasticité isostatique B sont de **122.84GPa** pour Ti₂PdFeSb₂, **133.92GPa** pour Ti₂PdRuSb₂, **173GPa** pour V₂FeNiGe₂ et **137GPa** pour Hf₂FeNiSb₂. Les valeurs calculées du module de cisaillement sont de **73.84GPa** pour Ti₂PdFeSb₂, **67.3GPa** pour Ti₂PdRuSb₂, **97GPa** pour V₂FeNiGe₂ et **84GPa** pour Hf₂FeNiSb₂ (Tab. III.8). Pour les quatre composés, G et $c' < B$ et $c_{44} < c_{11}$. Cela nous permet de conclure que les quatre composés ont la plus faible résistance contre les déformations de cisaillement. En outre, une valeur plus élevée de E dans Ti₂PdFeSb₂ (**184.55GPa**) montre un plus grand degré de liaison covalente par rapport à Ti₂PdRuSb₂ (**172.84GPa**).

Composé	B_V	B_R	B	G_V	G_R	G	E
Ti ₂ PdFeSb ₂	124.76	120.91	122.84	75.60	72.09	73.84	184.55
Ti ₂ PdRuSb ₂	133.08	134.76	133.92	70.96	63.63	67.30	172.84
V ₂ FeNiGe ₂	173	173	173	99	95	97	245
Hf ₂ FeNiSb ₂	137	137	137	84	84	84	209

TABLE III.8. – Les modules (B_V , B_R , G_V , G_R , B, G, E) sont donnés en GPa.

Les valeurs de k pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ (**1.66**) et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ (**1.99**), indiquent un comportement presque ductile (très faible fragilité) pour le premier et un comportement nettement ductile pour le second. Les deux composés présentent aussi une pression positive de Cauchy ($c_p > 0$). $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ c_p (**12.67GPa**) suggère un plus grand degré de liaison métallique et de ductilité. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus en analysant le rapport de Pugh k des deux composés. Les valeurs du coefficient de Poisson ν indiquent un caractère fragile et une liaison métallique pour les deux alliages, avec un plus grand degré de métallicité dans $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, ce qui est cohérent avec l'analyse précédente du type de liaisons chimiques utilisant la pression de Cauchy c_p .

Comportement Fragile-Ductile			
Composé	Critère de <i>Christensen</i>	Critère de <i>Pugh</i>	Critère de <i>Frantsevich</i>
$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	Fragile	Fragile	Ductile
$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	Fragile	Fragile	Fragile
$\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	Fragile	Ductile	Fragile
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	Fragile	Fragile	Fragile

TABLE III.9. – Comportement **Fragile-Ductile** des composés selon différents critères.

Composé	C_p	C'	k	ν	H_V
$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	2.72	57.21	1.66	0.25	41.88
$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	12.67	45.25	1.99	0.28	49.49
$\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	7	76.5	1.78	0.26	54.05
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	-5	95.5	1.63	0.25	44.31

TABLE III.10. – Le coefficient de *Phug* k et le coefficient de Poisson ν sont sans dimension. Le module de cisaillement tétragonal C' et la pression de Cauchy C_p sont en GPa^{-1} . La dureté de Vicker H_V est en GPa.

Les valeurs observées de H_V déterminent clairement que $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ (**54.05GPa**) est plus dur que $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ (**41.82GPa**), $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ (**49.49GPa**) et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ (**44.31GPa**).

III.4.1. Anisotropie

Nos valeurs A_U calculées (Éq. III.18) indiquent un degré mineur d'anisotropie cristalline pour les quatre composés ($\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$, $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$), comme on peut s'y attendre en raison de la petite différence fractionnelle entre les modules d'élasticité isostatique et de cisaillement estimés par les approches de *Voigt* et *Reuss* (B_V/B_R et G_V/G_R , Tab. III.11) . L'indice d'anisotropie A_U augmente lorsque nous remplaçons l'élément Fe par l'élément Ru dans le composé $\text{Ti}_2\text{PdXSb}_2$.

Composé	B_V/B_R	G_V/G_R	A_U
$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	1.03	1.05	0.275
$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	0.99	1.12	0.564
$\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	1.00	1.04	0.20
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	1.00	1.00	0.05

TABLE III.11. – Les rapports B_V/B_R et G_V/G_R ainsi que l'indice d'anisotropie universelle A_U sont sans dimension.

Le module de Young est la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la longueur initiale d'un matériau. Un matériau dont le module de Young est très élevé est dit rigide. E peut être exprimé en fonction du module de cisaillement G et du coefficient de Poisson ν .

Une représentation spatiale de E pour les deux composés $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ est montrée sur la Fig. III.11. On peut y voir que les deux composés sont très faiblement anisotropes et présentent presque les mêmes réponses à la contrainte et à la déformation. Le composé $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ présente un plus grand degré d'anisotropie.

Une représentation spatiale de E pour les deux composés $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ est montrée sur la Fig. III.12. On peut y voir que le module de Young E des cristaux tétragonaux n'est pas isotrope et une différence d'anisotropie de E entre les deux composés $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ est clairement visible. Le passage de la forme ronde à la forme allongée indique une augmentation de l'anisotropie élastique.

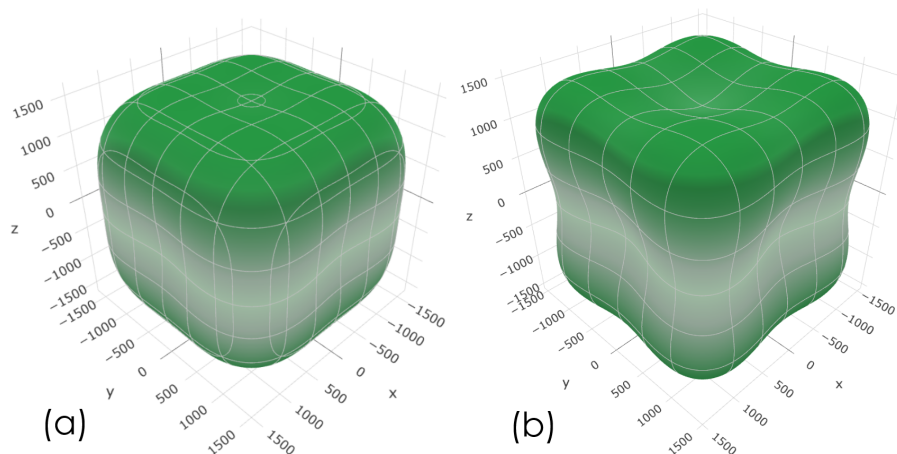


FIGURE III.11. – (a) Module de Young E pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ à 3D. (b) Module de Young E pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ à 3D.

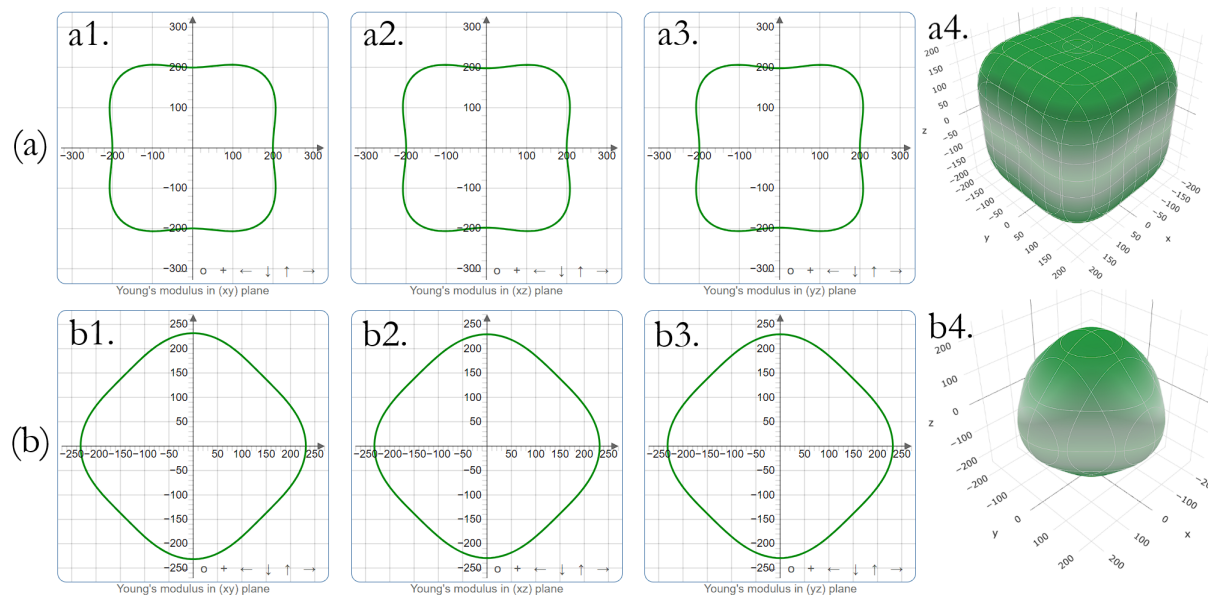


FIGURE III.12. – Module d'Young E dépendant de la direction pour $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ dans différents plans (a1, a2, a3) et à trois dimensions (a4). (b) Module d'Young dépendant de la direction pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ dans différents plans (b1, b2, b3) et à trois dimensions (b4).

III.4.2. Paramètres thermodynamiques

Pour le composé $\text{Ti}_2\text{PdXSb}_2$, le facteur dominant conduisant à des vitesses de son plus faibles dans $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ par rapport à $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ est la masse plus lourde de l'élément Ru par rapport à l'élément Fe (Tab. III.12). La plus petite vitesse du son dans $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ conduit directement à une température de Debye plus petite. Les températures de Debye acoustiques calculées Θ_D^{ac} sont toutes supérieures à la température ambiante (**475.3K** pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, **360.1K** pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$).

Nous avons trouvé une température de fusion de **1263.84K** pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, **1219.46K** pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, **1219.46K** pour $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et **1219.46K** pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. Ces grandes valeurs suggèrent la rétention de leurs structures cristallines à l'état fondamental à des températures élevées.

Composé	v_l	v_t	v_m	γ^{ac}	Θ_D^{ac}	T_m
$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	5449.77	3148.49	4231.942	1.49	475.3	1263.84
$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	5385.65	2954.32	3262.113	1.38	360.1	1219.46
$\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	6545	3707	4109	1.57	505	-
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	4854	2819	3126	1.48	351	-

TABLE III.12. – Pour chaque composé, nous listons les vitesses du son longitudinale v_l , transversale v_t et moyenne v_m , la température acoustique de Debye Θ_D^{ac} , la température de fusion T_m et le paramètre acoustique de Grüneisen γ^{ac} . Θ_D^{ac} et T_m sont donnés en K. γ^{ac} est sans dimension. Tous les v sont donnés en ms^{-1} .

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structures de bandes

La connaissance de la structure électronique de bande est nécessaire pour l'étude des propriétés optiques et de la performances TE des matériaux à étudier. Pour étudier la structure électronique des alliages $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, les structures de bande sont calculées et illustrées aux Fig. III.13 et III.14. Il est clair que le niveau de Fermi (E_F) se situe dans le gap pour les quatres composés. Comme on peut s'y attendre à partir de la règle VEC de 18 (18-electron Rule), les quatres composés sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites indirectes de **0.9** et **0.7eV**, respectivement. La bande interdite de $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ est supérieure à celle de $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$. Les profils de bande, pour les quatres composés, sont similaires (Fig. III.13-III.14). Concernant le DHH $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$, Guo *et al.* ont trouvé un gap indirect de **0.51eV** [19]. Malheureusement, aucune mesure expérimentale de la valeur de la bande interdite n'est disponible pour ce composé afin de comparer nos résultats.

Ma *et al.*, ont émis l'hypothèse que le fait d'avoir un gap pourrait contribuer à cette stabilité structurelle particulière des composés de Heusler et suffirait à éliminer le moment magnétique sur les atomes qui se révèlent généralement magnétiques (Fe), ce qui peut expliquer la stabilité de ces doubles structures et l'absence de magnétisme dans le composé $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ [82]. Selon Yu *et al.*, les matériaux à interstice indirect pourraient s'avérer

Composé	Énergie du gap (eV)	Type du gap
$\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$	0.9	I
$\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$	0.7	I
$\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$	0.42	I
	0.41	I
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	0.43	I

TABLE III.13. – Énergie et type du gap (I : Indirect, D : Direct) pour les 4 matériaux étudiés.

efficaces pour les cellules photovoltaïques [83]. De plus, les deux composés ont des bandes interdites inférieures à 2eV et des bandes de valence et de conduction plates proches de E_f , ce qui suggère qu'ils peuvent être utilisés comme matériaux thermoélectriques, car les matériaux à large gap ne conviennent pas aux applications TE en raison de la nécessité d'un dopage important pour obtenir un ZT élevé.

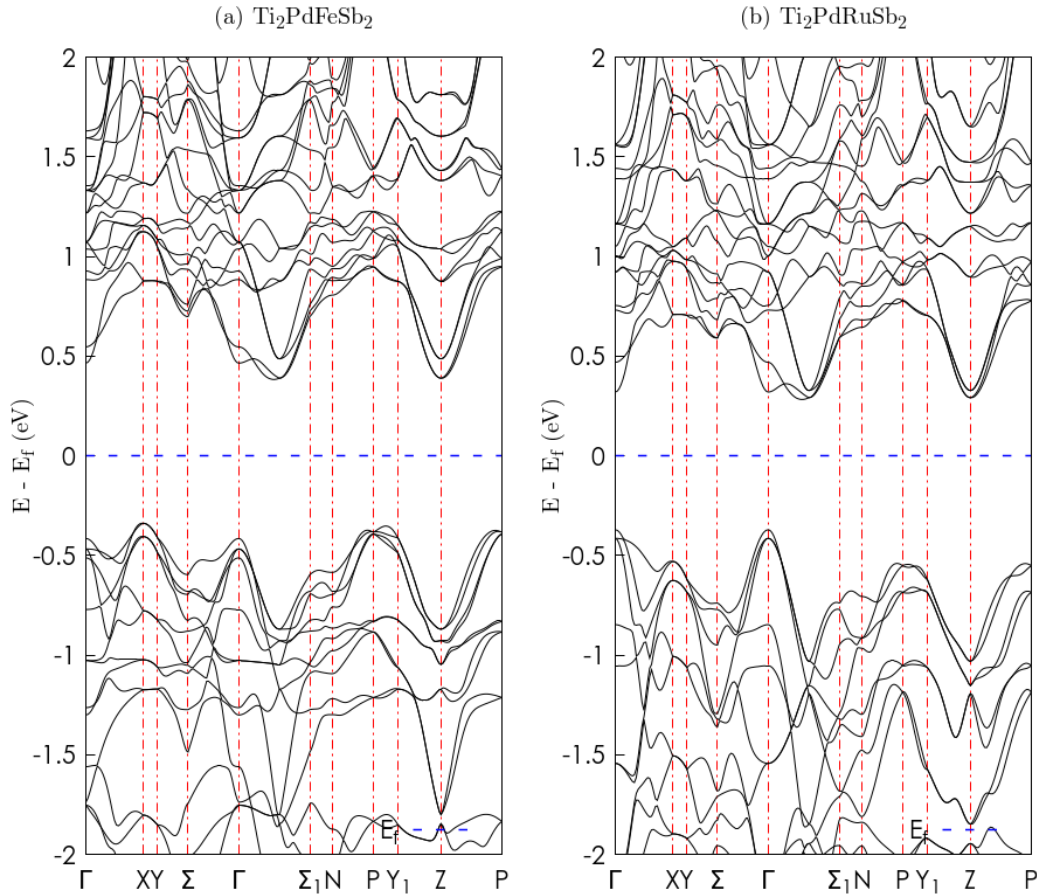


FIGURE III.13. – Structure de bande électronique des double half-Heusler (a) $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ et (b) $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$.

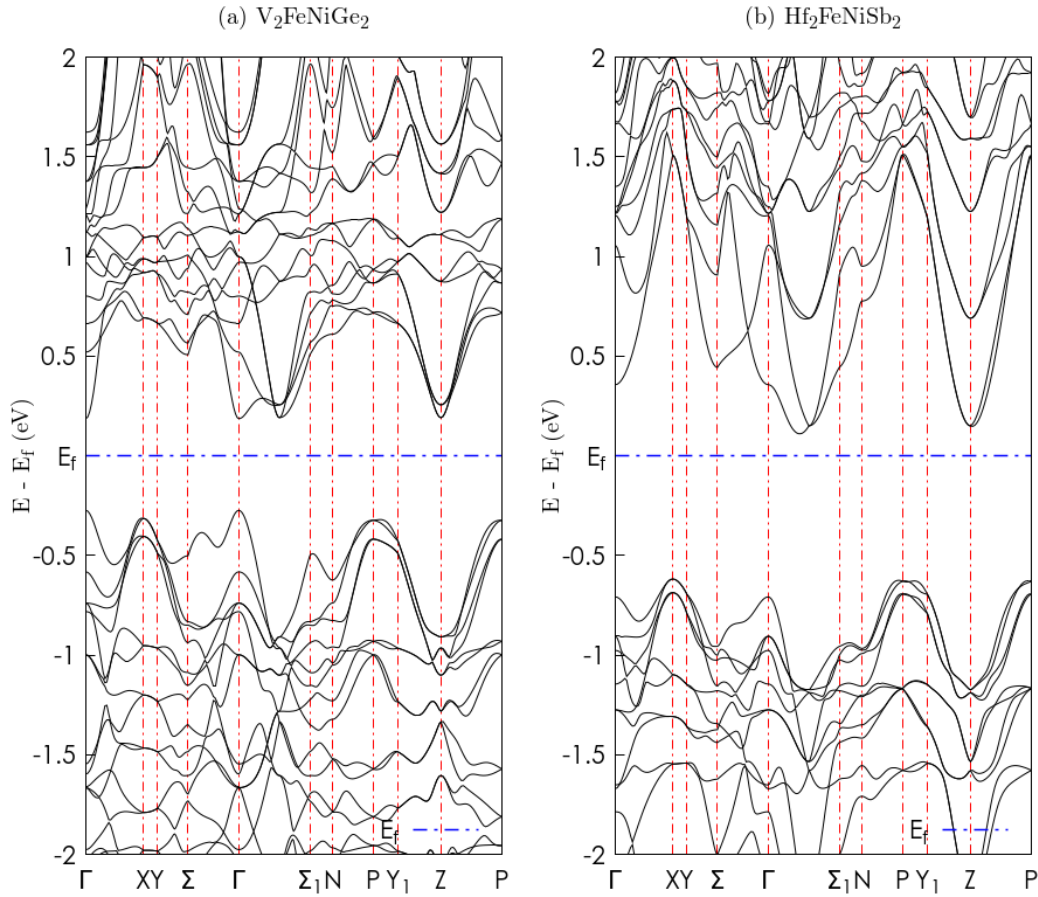


FIGURE III.14. – Structure de bande électronique des double half-Heusler (a) $V_2FeNiGe_2$ et (b) $Hf_2FeNiSb_2$.

III.5.2. Densités d'états

Le descripteur le plus simple de la structure électronique d'un matériau est la densité d'états, qui condense de nombreuses propriétés électriques et optiques fondamentales en un seul diagramme informatif. Des caractéristiques telles que la bande interdite et la masse effective des porteurs sont directement liées aux propriétés de transport du matériau, tandis que les pics aigus (c'est-à-dire les singularités de Van Hove) fournissent des informations essentielles sur les propriétés optiques telles que la constante diélectrique.

$Ti_2PdFeSb_2$, $Ti_2PdRuSb_2$

La Fig. III.15 illustre la contribution des différentes orbitales à la bande de valence (VB) et à la bande de conduction (CB) pour le composé $Ti_2PdFeSb_2$. Les états Fe- p et Ti- p se trouvent principalement près de E_f . La VB se situe dans la plage d'énergie de $-6.0/-0.2$ eV. Dans la VB, il y a principalement quatre pics entre les énergies de -0.2 et 2.6 eV. Ces pics respectifs sont situés à ~ -2.4 eV, ~ -1.8 eV, ~ -0.9 eV et \sim

-0.4eV. Les principales contributions au VB proviennent des orbitales d des atomes de Fe, des orbitales d des atomes de Pd et des orbitales p des atomes de Sb. Les orbitales d des atomes de Ti ont une légère influence. Le disjoncteur se situe dans la plage d'énergie de **0.43/3.0eV**. Il montre également deux pics intenses entre les énergies de **1.0** et **2.0eV**. Ces pics sont situés respectivement à $\sim 1.1\text{eV}$ et $\sim 1.9\text{eV}$. Les principales contributions à la bande de conduction (CB) proviennent des orbitales d des atomes de Ti. De petites contributions des orbitales d des atomes de Fe ont également lieu. Les contributions des autres orbitales restantes des quatre atomes sont négligeables et ont donc un rôle mineur dans la détermination des propriétés du matériau.

La Fig. III.16 illustre la contribution des différentes orbitales à la bande de valence (VB) et à la bande de conduction (CB) pour le composé **Ti₂PdRuSb₂**. Les états Sb- p et Ti- d se trouvent principalement près de E_f . Le VB se situe dans la plage d'énergie de **-5.8/-0.4eV**. Les principales contributions proviennent des orbitales d des atomes de Pd et de Ru et des orbitales p des atomes de Sb. Les orbitales d des atomes de Ti ont une légère influence. Le disjoncteur se situe dans la plage d'énergie de **0.4/3.0eV**. Les principales contributions proviennent des orbitales d des atomes de Ti. De petites contributions des orbitales p des atomes de Fe ont également lieu. Les contributions des autres orbitales restantes des quatre atomes sont négligeables. Mekki *et al.* ont également utilisé la fonctionnelle **EV-GGA** pour étudier le DHH semi-conducteur **ScNbNi₂Sn₂** qui a montré une bande interdite indirecte de **0.47eV** [53]. Pour les deux composés, les densités totales d'états obtenues ont les mêmes profils que ceux rapportés dans l'OQMD, et montrent également, comme déduit précédemment, que les deux composés sont semi-conducteurs et non magnétiques.

V₂FeNiGe₂, Hf₂FeNiSb₂

La Fig. III.17 illustre la contribution des différentes orbitales à la BV et à la BC pour le composé **V₂FeNiGe₂**. Les états Fe- p et Ti- p se trouvent principalement près de E_f . Le VB se situe dans la plage d'énergie de **-6.0/-0.2eV**. Dans le VB, il y a principalement quatre pics entre les énergies de **-0.2** et **2.6eV**. Ces pics respectifs sont situés à $\sim -2.4\text{eV}$, $\sim -1.8\text{eV}$, $\sim -0.9\text{eV}$ et $\sim -0.4\text{eV}$. Les principales contributions au VB proviennent des orbitales d des atomes de Fe, des orbitales d des atomes de Pd et des orbitales p des atomes de Sb. Les orbitales d des atomes de Ti ont une légère influence. Le disjoncteur se situe dans la plage d'énergie de **0.43/3.0eV**. Il montre également deux pics intenses entre les énergies de **1.0** et **2.0eV**. Ces pics sont situés respectivement à $\sim 1.1\text{eV}$ et $\sim 1.9\text{eV}$. Les principales contributions au CB proviennent des orbitales d des atomes de Ti. De petites contributions des orbitales d des atomes de Fe ont également lieu. Les contributions des autres orbitales restantes des quatre atomes sont

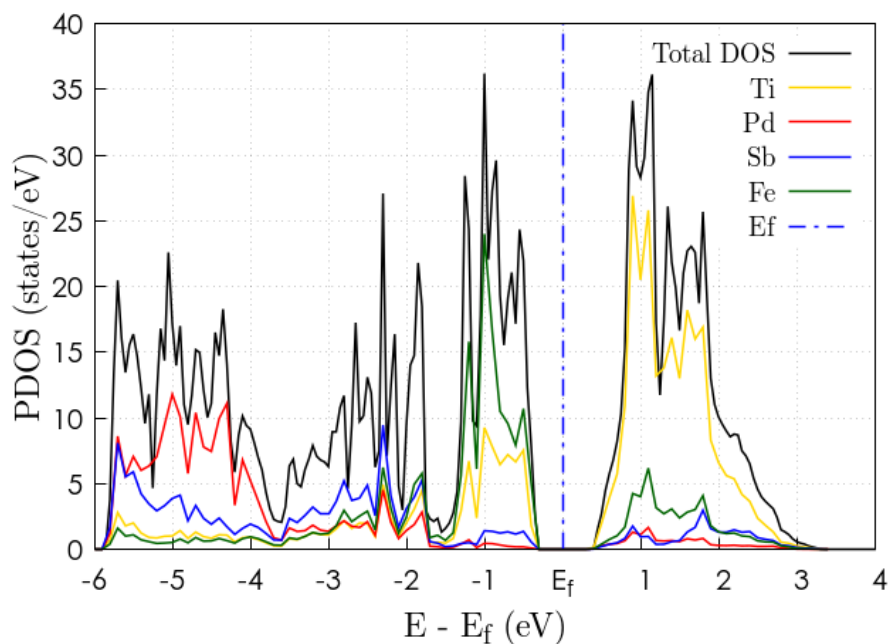


FIGURE III.15. – Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$.

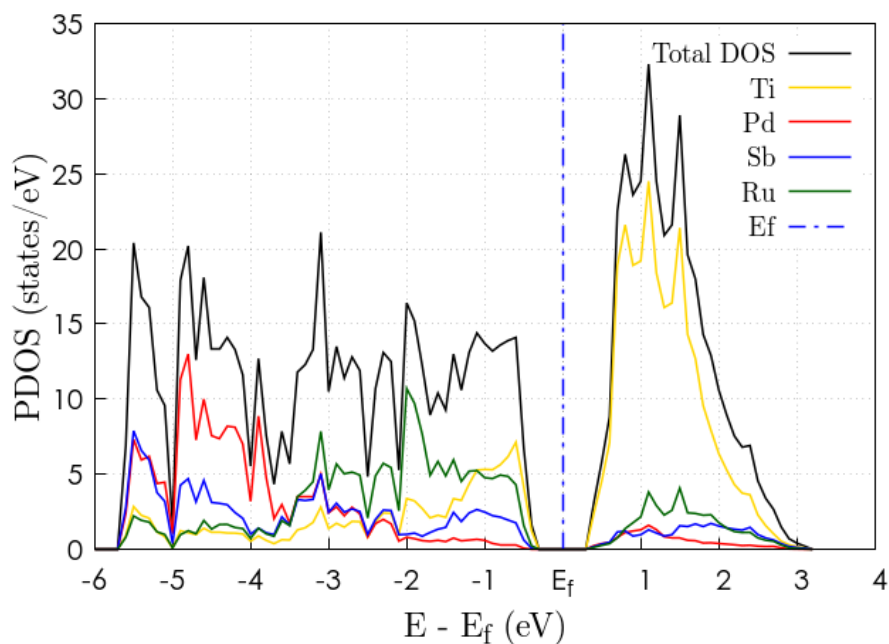


FIGURE III.16. – Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$.

négligeables et ont donc un rôle mineur dans la détermination des propriétés du matériau.

La Fig. III.18 illustre la contribution des différentes orbitales à la BV et à la BC pour

le composé $\mathbf{Hf}_2\mathbf{FeNiSb}_2$. Les états Sb- p et Ti- d se trouvent principalement près de E_f . Le VB se situe dans la plage d'énergie de $-5.8/-0.4\text{eV}$. Les principales contributions proviennent des orbitales d des atomes de Pd et de Ru et des orbitales p des atomes de Sb. Les orbitales d des atomes de Ti ont une légère influence. Le disjoncteur se situe dans la plage d'énergie de $0.4/3.0\text{eV}$. Les principales contributions proviennent des orbitales d des atomes de Ti. De petites contributions des orbitales p des atomes de Fe ont également lieu. Les contributions des autres orbitales restantes des quatre atomes sont négligeables. Mekki *et al.* ont également utilisé la fonctionnelle **EV-GGA** pour étudier le DHH semi-conducteur $\mathbf{ScNbNi}_2\mathbf{Sn}_2$ qui a montré une bande interdite indirecte de 0.47eV [53]. Pour les deux composés, les densités totales d'états obtenues ont les mêmes profils que ceux rapportés dans l'OQMD, et montrent également, comme déduit précédemment, que les deux composés sont semi-conducteurs et non magnétiques.

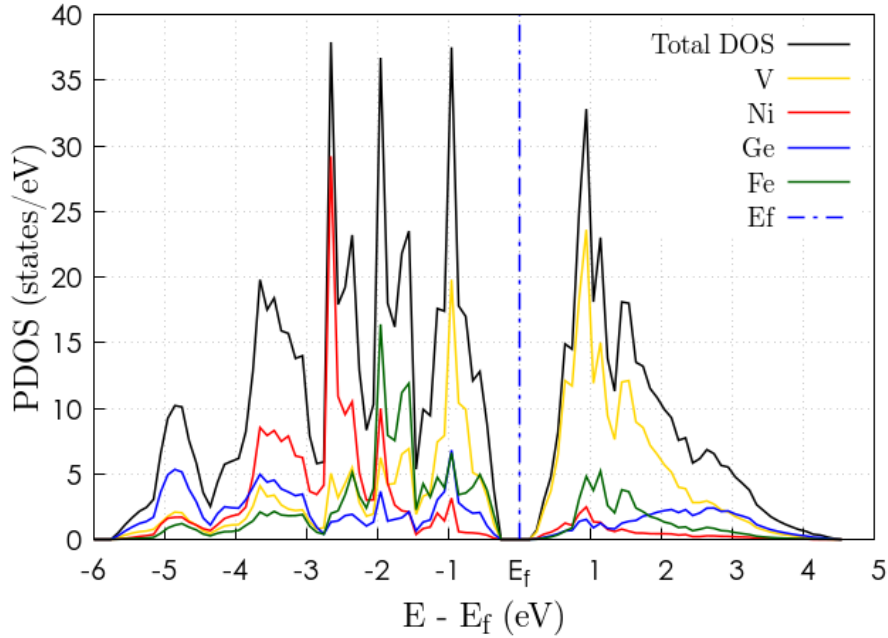


FIGURE III.17. – Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\mathbf{V}_2\mathbf{FeNiGe}_2$.

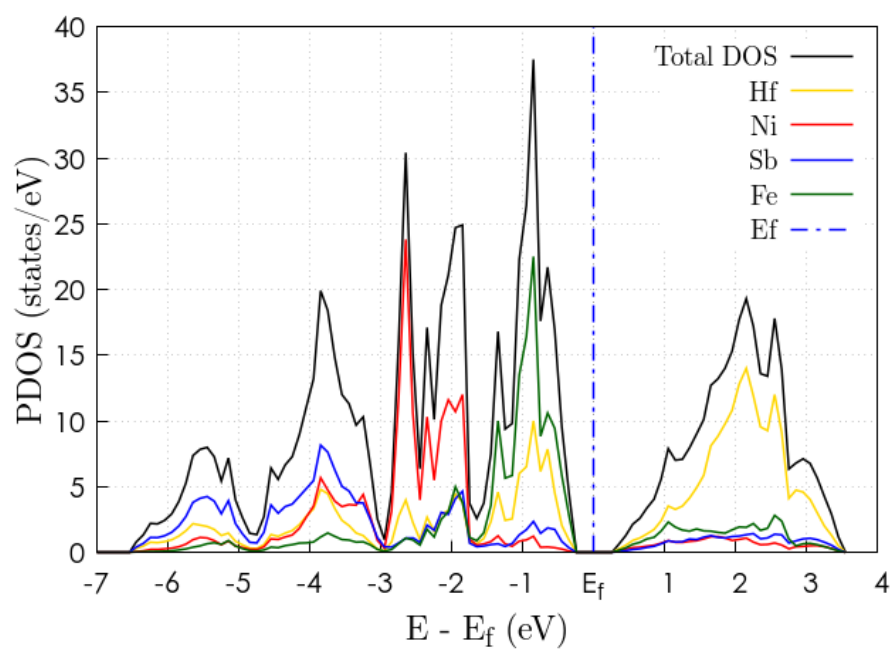


FIGURE III.18. – Densité d'états électroniques partielle (PDOS) du double half-Heusler $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$.

III.6. Propriétés optiques

Pour explorer les propriétés optiques, nous avons calculé les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, de l'indice de réfraction $n(\omega)$, de la réflectivité $R(\omega)$, des spectres d'absorption $\alpha(\omega)$ et de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ des quatre composés jusqu'à l'énergie photonique de **12eV** pour souligner la réponse des matériaux à l'énergie solaire et les radiations de haute énergie.

Les propriétés optiques ont été simulées à l'aide de la fonctionnelle **EV-GGA** ainsi que le sous-code *epsilon.x* tel qu'implémenté dans QE. Nous avons utilisé des pseudopotentiels **SG15 NCPP** générés par le code **ONCVSP** (Optimized Norm-Conserving Vanderbilt Pseudopotential) [84, 85] sous sa version **2.1.1**.

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, représentées par ϵ_1 et ϵ_2 sont représentées sur la figure III.19.

Tous les paramètres ont été calculés selon une direction parallèle a ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy}$) et une direction perpendiculaire c (ϵ_{zz}) en raison de la structure tétragonale des composés ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} \neq \epsilon_{zz}$).

La constante diélectrique statique à fréquence nulle, $\epsilon_1(0)$ du **V₂FeNiGe₂** est de **10.37** le long de l'axe a et de **7.37** le long de l'axe c . Cette valeur est inversement proportionnelle au gap.

Pour des énergies photoniques supérieures à **12eV**, la partie imaginaire de la fonction diélectrique (ϵ_2) tend vers zéro. Cela indique que les rayonnements avec des énergies plus élevées se transmettent à travers les matériaux sans perte d'énergie significative.

La partie réelle de l'indice de réfraction $n(\omega)$ montre une tendance similaire à celle de la fonction diélectrique.

Il est bien connu que le coefficient d'absorption optique signifie l'épaisseur du matériau jusqu'à laquelle la lumière incidente peut pénétrer avant d'être complètement absorbée. Il donne des informations sur l'efficacité de conversion de l'énergie solaire, ce qui est important pour une application en tant que dispositifs opto-électroniques. Les spectres d'absorption calculés sont représentés sur la figure III.20(c) pour **V₂FeNiGe₂**.

L'analyse des paramètres optiques calculés suggère que les composés **V₂FeNiGe₂** et **Hf₂FeNiSb₂** sont des candidats potentiels pour les applications de dispositifs optoélectroniques. Malheureusement, nous n'avons pas pu comparer nos résultats optiques car il n'y a pas d'études expérimentales ni théoriques.

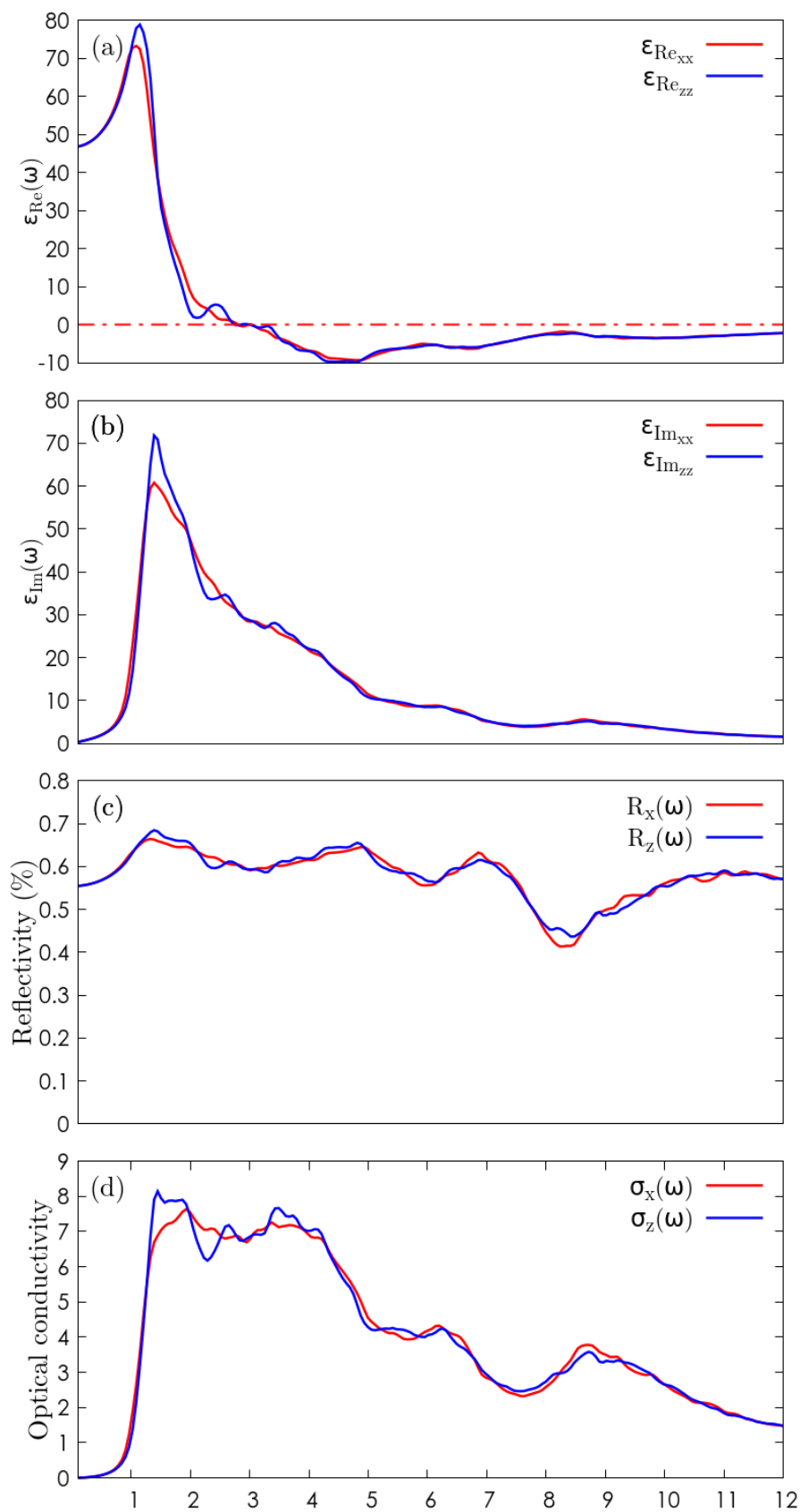


FIGURE III.19. – Variation de la (a) partie réelle $\epsilon_1(\omega)$, et (b) imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique, (c) la réflectivité $R(\omega)$ et (d) la conductivité optique $\sigma(\omega)$ pour $V_2FeNiGe_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E .

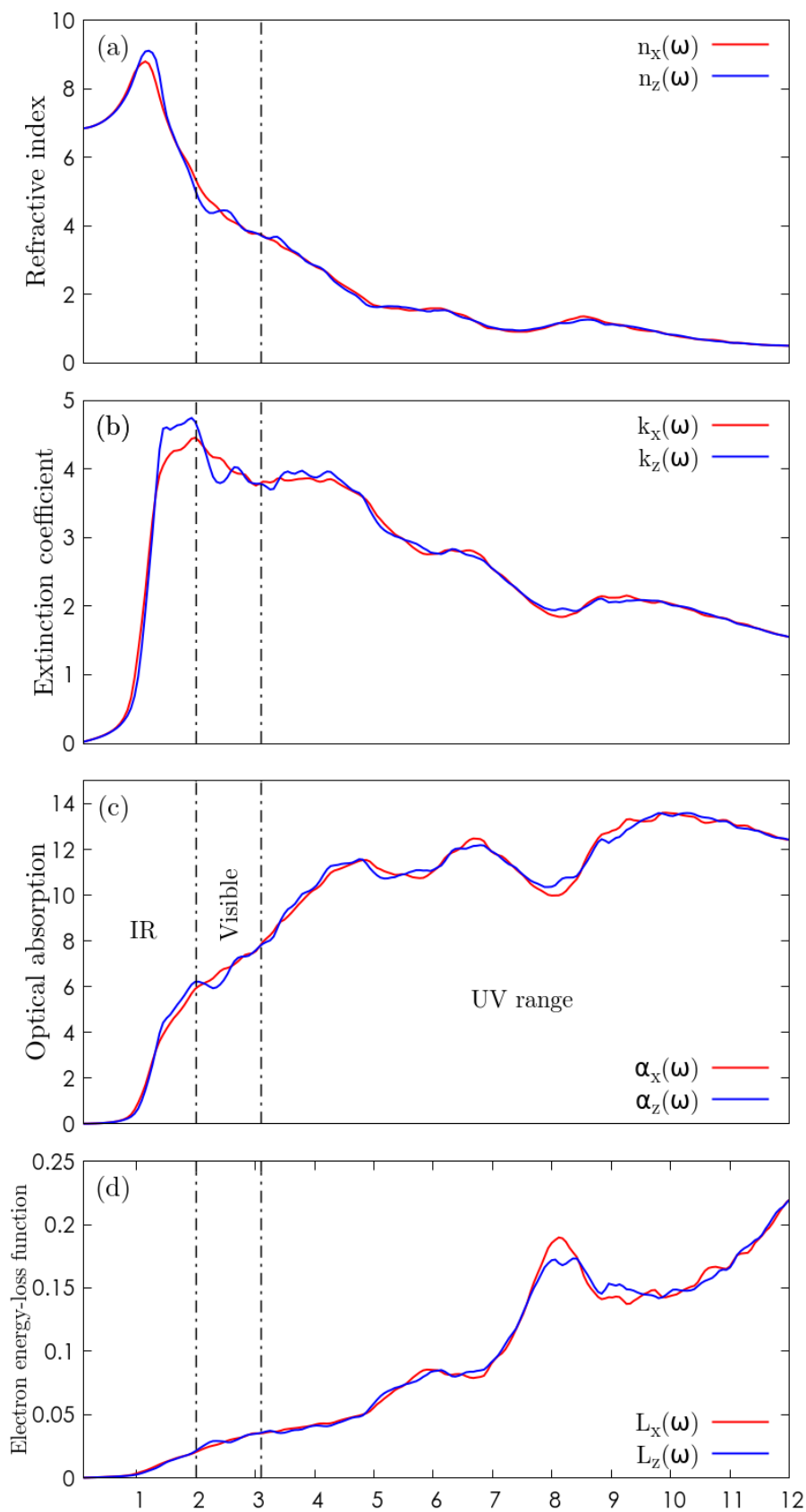


FIGURE III.20. – Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $V_2FeNiGe_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E .

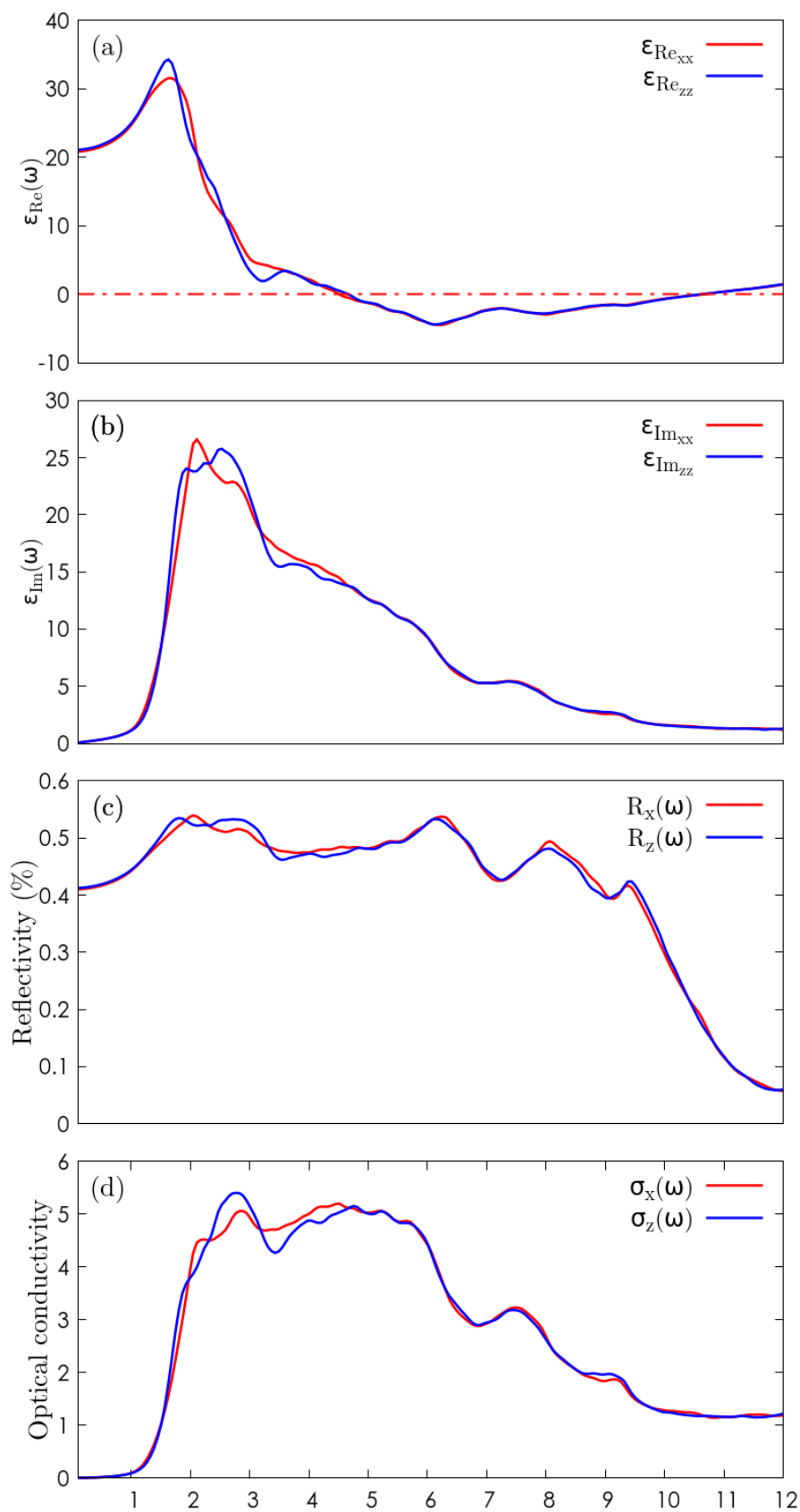


FIGURE III.21. – Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E .

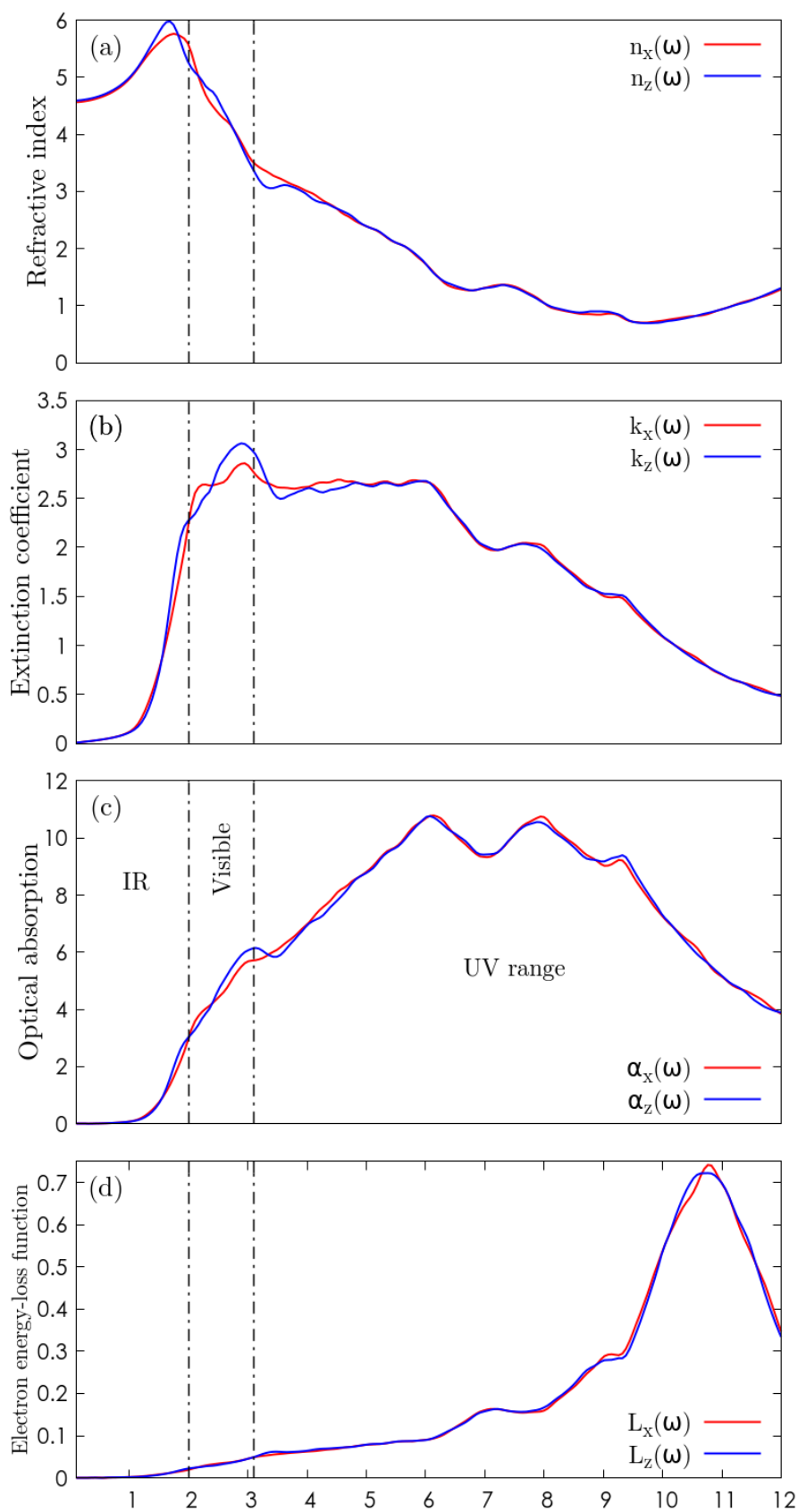


FIGURE III.22. – Variation de (a) l'indice de réfraction $n(\omega)$, (b) coefficient d'extinction $k(\omega)$, (c) coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la (d) perte d'énergie $L(\omega)$ pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents E .

III.7. Propriétés thermoélectriques

Les Fig. III.23-III.24 montrent la variation de PF en termes de μ de -1eV à 1eV à trois températures (**300, 600, 900K**). Pour les deux composés, les valeurs positives de μ représentent un dopage de type n et les valeurs négatives représentent un dopage de type p . On peut observer que le facteur de puissance (PF) augmente significativement avec l'augmentation de la température (T). Nous pouvons également voir sur les Fig. III.23-III.24 que le PF pour le dopage de type p est supérieur au dopage de type n dans ces matériaux. Cela indique que le comportement de type p des composés pourrait avoir des performances thermoélectriques supérieures à celles de type n .

Une réponse TE détaillée en fonction du potentiel chimique (μ) a été représentée pour les deux composés dans les Fig. III.23-III.24. S , σ/τ , κ_e/τ et $S^2\sigma/\tau$ sont représentés à trois températures différentes, 300, 600 et 900K. Il ressort des tracés supérieurs (Figs. III.23(a)-III.24(a)) qu'il y a deux pics de coefficient Seebeck (S) obtenus près de $\mu = E_f$. La valeur maximale de S se situe dans la plage $-0.50/0\text{eV}$ de μ pour le type n et $0/+0.5\text{eV}$ pour le type p . La valeur maximale de S pour le type p est de $2151\mu\text{VK}^{-1}$ et de $-2286.2\mu\text{VK}^{-1}$ pour le comportement de type n à 300K. Dans la gamme de $0.5/1(-1/-0.5)\text{eV}$ de μ , σ/τ augmente rapidement.

Composé	ρ	Θ_D^{ac}	γ^{ac}	$A(\times 10^{-6})$	M	δ	n
Ti ₂ PdFeSb ₂	7448.57	475.3	1.49	2.082	83.59	3.34	6
Ti ₂ PdRuSb ₂	7710.80	360.1	1.68	4.185	91.124	3.40	6

TABLE III.14. – Pour chaque composé, nous listons la densité ρ , la température de Debye Θ_D^{ac} , le paramètre de Grüneisen γ , le coefficient de Slack A, la masse atomique moyenne M, le volume par atome δ^3 et le nombre d'atomes par cellule unitaire n. ρ est donné en kg/m^3 . Θ_D^{ac} est donné en K. γ est sans dimension. A est une constante. M est donné en unités de masse atomique (amu). δ est en Å.

T	300	400	500	600	700	800	900
Ti ₂ PdFeSb ₂	28.38	21.29	17.03	14.19	12.16	10.64	09.46
Ti ₂ PdRuSb ₂	21.66	16.24	12.99	10.83	09.28	08.12	07.22

TABLE III.15. – Pour chaque composé, nous listons les conductivités thermiques calculées du réseau κ_{ph} à différentes températures T. κ_{ph} est donné en $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. T est donné en K.

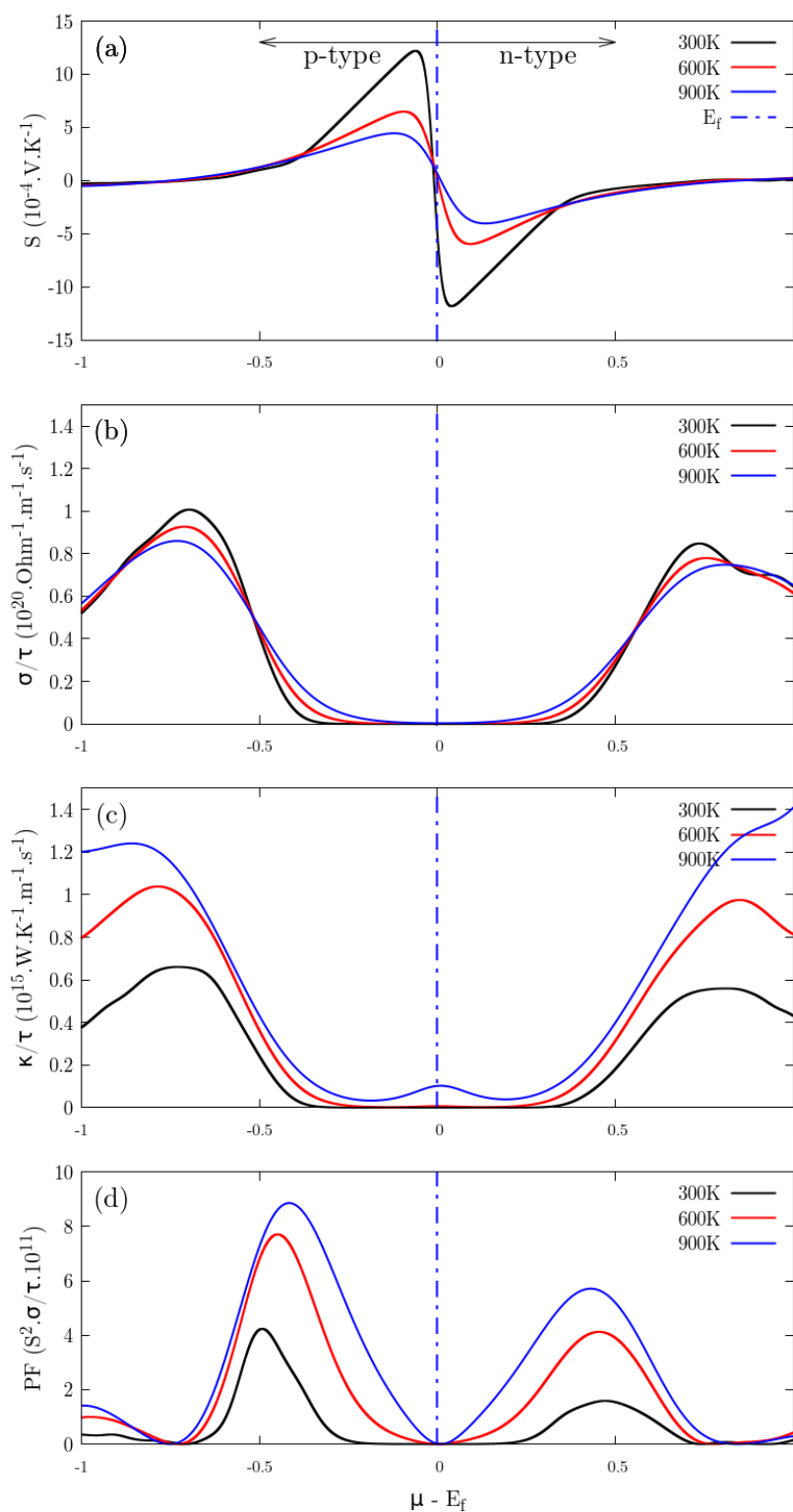


FIGURE III.23. – $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ - Coefficients de transport calculés (S , σ/τ , κ_e/τ , PF) avec le potentiel chimique moins le niveau de Fermi ($\mu - E_f$) à différentes températures (300, 500 et 900K). (a) Coefficient de Seebeck S . (b) Conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ . (c) Conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ . (d) Facteur de puissance par temps de relaxation (PF).

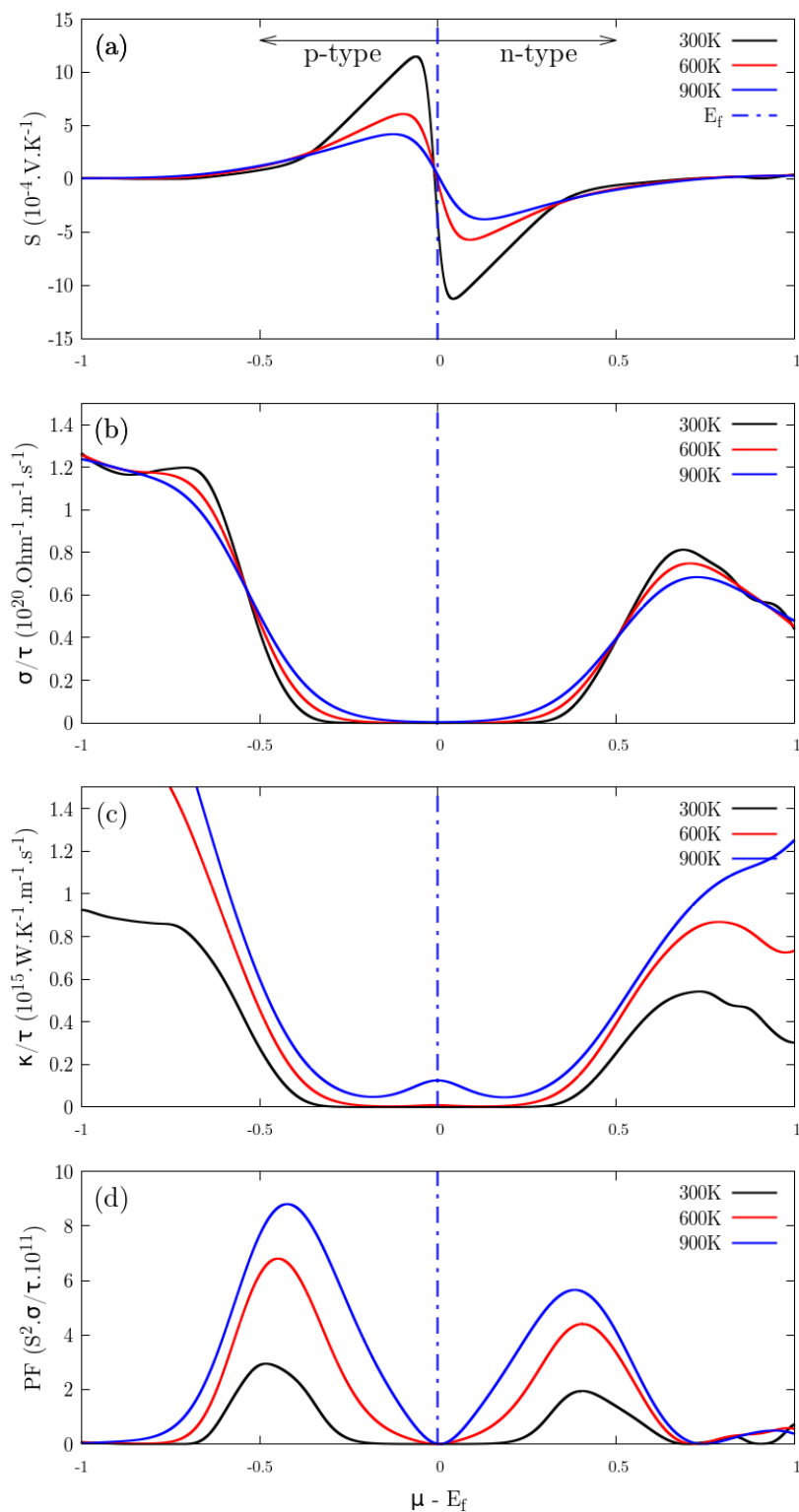


FIGURE III.24. – $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ - Coefficients de transport calculés (S , σ/τ , κ_e/τ , PF) avec le potentiel chimique moins le niveau de Fermi ($\mu - E_f$) à différentes températures (300, 500 et 900K). (a) Coefficient de Seebeck S . (b) Conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ . (c) Conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ . (d) Facteur de puissance par temps de relaxation (PF).

III.7.1. κ_{ph} , ZT

Les valeurs numériques des différents paramètres utilisés pour calculer (κ_L) pour $\text{Ti}_2\text{FePdSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{RuPdSb}_2$ sont résumées dans le Tab. III.14. Les conductivités thermiques de réseau κ_L obtenues à différentes températures T sont résumées dans le Tab. III.15. Un graphique de κ_L en fonction de T est présenté sur la Fig. III.25 (a). Il est clair que κ_L diminue avec T. Dans la gamme considérée de T (**300-900K**), la valeur maximale (minimale) de κ_L est de **28.38(9.46)** $Wm^{-1}K^{-1}$ à **300(900)K** pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, et **21.66(7.22)** $Wm^{-1}K^{-1}$ à 300(900)K pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$. Lorsque la température augmente, le réseau devient moins rigide, abaissant la vitesse du son et donc la conductivité thermique du réseau. En raison de la masse lourde de Ru, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ a la conductivité thermique de réseau la plus faible à température ambiante.

Pour les deux composés, pour évaluer le facteur de mérite ZT et en raison d'un manque d'études expérimentales et de données sur cette classe de matériaux Heusler nouvellement découverte, nous avons opté pour la valeur du temps de relaxation constant (τ) de 1×10^{-4} s, souvent utilisé dans la littérature, pour estimer $S^2\sigma$ et κ_e . Les valeurs ZT calculées en fonction de la température (300-900K) en tenant compte de l'effet de κ_L sont présentées à la Fig. III.25 (b, c) pour le dopage de type n et p . On peut observer que pour les deux composés, les valeurs ZT pour le dopage de type p sont supérieures à celles du dopage de type n . En effet, la valeur de κ_e est considérablement plus grande pour le comportement de type p de $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ que pour celui de type n . Pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, à 900K, les valeurs maximales de ZT sont \sim **0.71** pour le type p et \sim **0.44** pour le type n . Pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, à 900K, les valeurs maximales de ZT sont \sim **0.80** pour le type p et \sim **0.57** pour le type n . Comme prévu, et en raison d'un fort DOS au voisinage du niveau de Fermi E_f et de la présence de caractéristiques de bande favorables telles qu'une structure de bande plate près des bandes de valence et de conduction, les DHH $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ ont un facteur de mérite ZT élevé.

L'une des stratégies pour améliorer leur ZT est d'utiliser le dopage, manipulant ainsi leur structure de bande de manière chimique simple et améliorant ainsi leurs performances thermoélectriques. Les résultats de He *et al.* ont révélé le rôle du dopage dans l'amélioration du facteur de puissance PF (power factor) des composés DHH [86]. Hasan *et al.* ont pu synthétiser le DHH $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ de type n et ont découvert que le dopage avec l'élément Co ($\text{Ti}_2[\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y]\text{NiSb}_2$) et l'élément Bi ($\text{Ti}_2\text{FeNi}[\text{Sb}_{1-x}\text{Bi}_x]_2$) aux sites Fe et Sb du $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, respectivement, améliore le facteur de puissance PF, ainsi, les performances thermoélectriques du matériau [87]. À **1000K**, le $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ co-dopé ($y = \mathbf{0.1}$) a montré une valeur ZT d'environ **0.69**, qui a été améliorée de plus de **6** fois par rapport au $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ DHH pur ($ZT = \mathbf{0.12}$). Récemment, Kahiu *et al.* ont synthétisé avec succès le DHH $\text{ZrFe}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{Sb}$, théoriquement prédit stable, qui a montré une valeur ZT de **0.001** [20]. En faisant varier le rapport Fe/Ni, ils ont amélioré

le facteur de mérite et obtenu des valeurs ZT de **0.43** pour $\text{ZrFe}_{0.35}\text{Ni}_{0.65}\text{Sb}$ et **0.06** pour $\text{ZrFe}_{0.55}\text{Ni}_{0.45}\text{Sb}$. Guo *et al.* ont trouvé des valeurs ab-initio de ZT de type p/n à **1000K** de **1.75/0.64** pour $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ et de **1.33/0.95** pour $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$. Sahni *et al.* ont obtenu des valeurs ZT de type p/n de **2.19/2.46** à 900K pour $\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$ et de **1.35/2.00** à 800K pour $\text{Hf}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$. Wang *et al.*, en dopant avec l'élément Sn sur le site de l'élément Sb et l'élément Hf sur le site de l'élément Ti, ont obtenu une valeur ZT de **0.52** à 923K pour $\text{Ti}_{1.6}\text{Hf}_{0.4}\text{FeNiSb}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}$ [88]. Mekki *et al.* ont obtenu une valeur ZT de **0.64** à 900K pour le DHH $\text{ScNbNi}_2\text{Sn}_2$ DHH de type p . Comme la recherche sur les DHH en est encore à ses débuts, des moyens efficaces pour améliorer les performances thermoélectriques des DHH, tels que le dopage sélectif de site, doivent être étudiés en profondeur.

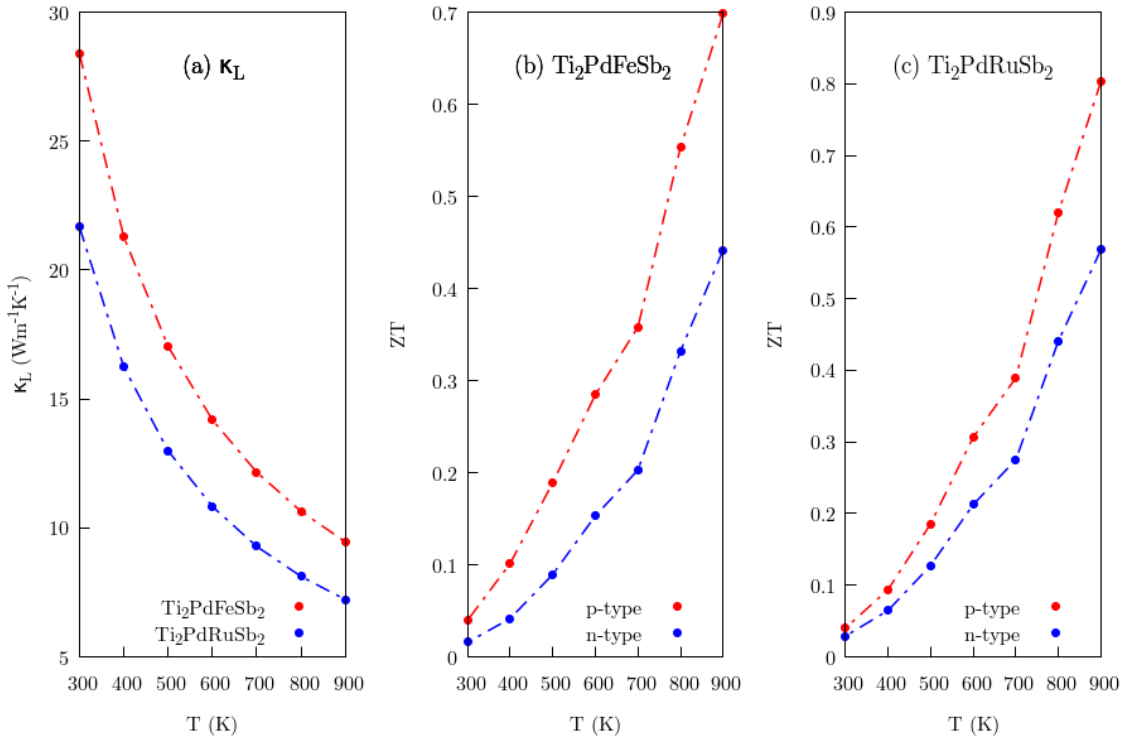


FIGURE III.25. – (a) Variation de la conductivité thermique du réseau (κ_{ph}) avec la température (T) pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$ (ligne rouge) et $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$ (ligne bleue). (b) Variation du facteur de mérite ZT avec T de $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$. (c) Variation du facteur de mérite ZT avec T de $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$.

Conclusions générales et perspectives

Dans ce travail, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermoélectriques des alliages double half-Heusler $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) telle qu'implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Nos conclusions sont les suivantes :

- Il a été constaté que les quatre alliages sont des semi-conducteurs à gap indirect et non magnétiques stables avec **0.9eV** pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, **0.7eV** pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, **0.42eV** pour $\text{V}_2\text{FeNiGe}_2$ et **0.43eV** pour $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$.
- Les gaps et les constantes de réseau calculées montrent qu'ils peuvent être utilisés comme matériaux de substitution potentiels au CdS dans la couche tampon de divers types de cellules solaires.
- Leurs propriétés mécaniques sont aussi très intéressantes, vu qu'on peut obtenir des composés très malléables comme des composés très rigides, ce qui peut être très utile dans beaucoup de domaines (comme la supraconductivité).
- En raison de son coût de calcul raisonnable, nous avons utilisé le modèle *Slack* pour calculer la partie réseau de la conductivité thermique totale (κ_L) de 300K à 900K. Nous avons également prédit la limite supérieure du facteur de mérite ZT pour deux des quatre alliages, pour le comportement de type n et p .
- Pour $\text{Ti}_2\text{PdFeSb}_2$, à 900K, les valeurs maximales de ZT sont \sim **0.71** pour le type p et \sim **0.44** pour le type n . Pour $\text{Ti}_2\text{PdRuSb}_2$, à 900K, les valeurs maximales de ZT sont \sim **0.80** pour le type p et \sim **0.57** pour le type n . Les double half-Heusler peuvent être facilement dopés avec d'autres éléments, optimisant ainsi les propriétés de transport électronique pour obtenir un ZT plus élevé.
- Cette recherche suggère que les quatre alliages peuvent être utilisés dans les applications thermoélectriques pour les technologies énergétiques alternatives et

confirme le rôle de la complexité de la maille élémentaire dans l'amélioration des propriétés thermoélectriques des composés Heusler. Il reste encore beaucoup à apprendre sur ces matériaux et nos travaux pourront contribuer à enrichir d'autres investigations théoriques et expérimentales.

Cependant, un point reste à éclaircir :

- Étonnement, toutes les études expérimentales qui ont pu être menées jusqu'à ce jour sur ces composés rapportent une structure cubique. Or, les études *ab-initio* confirment qu'une meilleure stabilité est obtenue dans une structure tétragonale.

Bibliographie

- [1] Fr HEUSLER, W STARCK et E HAUPT. “Magnetisch-chemische studien”. In : *Verh. Dtsch. Phys. Ges* 5 (1903), p. 219-232.
- [2] F Heusler VERH. “Ueber magnetische Manganlegierungen”. In : *Verh. Dtsch. Phys. Ges.* 5 (1903), p. 219.
- [3] Otto HEUSLER. “Kristallstruktur und Ferromagnetismus der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen”. In : *Annalen der Physik* 411.2 (1934), p. 155-201.
- [4] Claudia FELSER et Atsufumi HIROHATA. *Heusler alloys*. Springer, 2015.
- [5] Lukas WOLLMANN et al. “Heusler 4.0 : tunable materials”. In : *Annual Review of Materials Research* 47 (2017), p. 247-270.
- [6] Wolfgang G ZEIER et al. “Using the 18-electron rule to understand the nominal 19-electron half-Heusler NbCoSb with Nb vacancies”. In : *Chemistry of Materials* 29.3 (2017), p. 1210-1217.
- [7] Shashwat ANAND et al. “An enormous class of double half-heusler compounds with low thermal conductivity”. In : *arXiv preprint arXiv :1901.09800* (2019).
- [8] Shashwat ANAND et al. “Double half-heuslers”. In : *Joule* 3.5 (2019), p. 1226-1238.
- [9] Thomas GRUHN. “Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications”. In : *Phys. Rev. B* 82 (12 sept. 2010), p. 125210. DOI : [10.1103/PhysRevB.82.125210](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125210). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.125210>.
- [10] D. KIEVEN et al. “Preparation and properties of radio-frequency-sputtered half-Heusler films for use in solar cells”. In : *Thin Solid Films* 519.6 (2011), p. 1866-1871. ISSN : 0040-6090. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.10.045>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609010014781>.
- [11] Lihong HUANG et al. “Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials”. In : *Materials Research Bulletin* 76 (2016), p. 107-112.
- [12] Wolfgang G ZEIER et al. “Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry”. In : *Nature Reviews Materials* 1.6 (2016), p. 1-10.

- [13] Tiejun ZHU et al. “High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting”. In : *Advanced Energy Materials* 5.19 (2015), p. 1500588.
- [14] Tanja GRAF, Claudia FELSER et Stuart SP PARKIN. “Simple rules for the understanding of Heusler compounds”. In : *Progress in solid state chemistry* 39.1 (2011), p. 1-50.
- [15] Kaustuv MANNA et al. “Heusler, weyl and berry”. In : *Nature Reviews Materials* 3.8 (2018), p. 244-256.
- [16] Kazuki IMASATO et al. “Discovery of triple half-Heusler $Mg_2VNi_3Sb_3$ with low thermal conductivity”. In : *J. Mater. Chem. A* 10 (36 2022), p. 18737-18744. DOI : [10.1039/D2TA04593A](https://doi.org/10.1039/D2TA04593A). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA04593A>.
- [17] F CASPER et al. “Half-Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications”. In : *Semiconductor Science and Technology* 27.6 (avr. 2012), p. 063001. DOI : [10.1088/0268-1242/27/6/063001](https://doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>.
- [18] G. UĞUR et al. “Electronic structure, optical and vibrational properties of $Ti_2FeNiSb_2$ and Ti_2Ni_2InSb double half heusler alloys”. In : *Materials Science in Semiconductor Processing* 123 (2021), p. 105531. ISSN : 1369-8001. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105531>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800120314645>.
- [19] Shuping GUO et al. “Prediction of improved thermoelectric performance by ordering in double half-Heusler materials”. In : *J. Mater. Chem. A* 8 (44 2020), p. 23590-23598. DOI : [10.1039/D0TA08364J](https://doi.org/10.1039/D0TA08364J). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D0TA08364J>.
- [20] Joseph Ngugi KAHIU et al. “Asymmetric Thermoelectric Performance Tuning in Low-Cost $ZrFexNi_{1-x}Sb$ Double Half-Heusler Materials”. In : *ACS Applied Energy Materials* 6.8 (2023), p. 4305-4316. DOI : [10.1021/acsaem.3c00253](https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00253). eprint : <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00253>. URL : <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00253>.
- [21] Soumya Ranjan MISHRA et al. “Low-Lattice Thermal Conductivity in Zr-Doped $Ti_2NiCoSnSb$ Thermoelectric Double Half-Heusler Alloys”. In : *ACS Applied Energy Materials* (2023).
- [22] C. FELSER et al. “Basics and Prospectives of Magnetic Heusler Compounds”. In : *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*. Sous la dir. de Claudia FELSER et Atsufumi HIROHATA. Cham : Springer International Publishing, 2016, p. 37-48. ISBN : 978-3-319-21449-8. DOI : [10.1007/978-3-319-21449-8_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_2). URL : https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_2.

- [23] Lukas WOLLMANN et al. “Magnetism in tetragonal manganese-rich Heusler compounds”. In : *Phys. Rev. B* 92 (6 août 2015), p. 064417. DOI : [10.1103/PhysRevB.92.064417](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.064417). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.064417>.
- [24] Sergey V FALIEV et al. “Origin of the tetragonal ground state of Heusler compounds”. In : *Physical Review Applied* 7.3 (2017), p. 034022.
- [25] Thomas GRUHN. “Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications”. In : *Phys. Rev. B* 82 (12 sept. 2010), p. 125210. DOI : [10.1103/PhysRevB.82.125210](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125210). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.125210>.
- [26] David KIEVEN et al. “I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations”. In : *Phys. Rev. B* 81 (7 fév. 2010), p. 075208. DOI : [10.1103/PhysRevB.81.075208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075208). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.075208>.
- [27] N. BELMILOUD et al. “Half-Heusler compounds with a 1eV (1.7eV) direct band gap, lattice-matched to GaAs (Si), for solar cell application : A first-principles study”. In : *physica status solidi (b)* 253.5 (2016), p. 889-894. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssb.201552674>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201552674>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201552674>.
- [28] Andreea BELEANU et al. “Systematical, experimental investigations on LiMgZ (Z = P, As, Sb) wide band gap semiconductors”. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 44.47 (nov. 2011), p. 475302. DOI : [10.1088/0022-3727/44/47/475302](https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/47/475302). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/47/475302>.
- [29] Jason K. KAWASAKI. “Heusler interfaces—Opportunities beyond spintronics?” In : *APL Materials* 7.8 (août 2019), p. 080907. DOI : [10.1063/1.5099576](https://doi.org/10.1063/1.5099576). URL : <https://doi.org/10.1063/1.5099576>.
- [30] G Jeffrey SNYDER et Eric S TOBERER. “Complex thermoelectric materials”. In : *Nature materials* 7.2 (2008), p. 105-114.
- [31] Julia KREZ et Benjamin BALKE. “Thermoelectric Heusler Compounds”. In : *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*. Sous la dir. de Claudia FELSER et Atsufumi HIROHATA. Cham : Springer International Publishing, 2016, p. 249-267. ISBN : 978-3-319-21449-8. DOI : [10.1007/978-3-319-21449-8_10](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_10). URL : https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_10.

- [32] Yanliang ZHANG et al. “High-temperature and high-power-density nanostructured thermoelectric generator for automotive waste heat recovery”. In : *Energy Conversion and Management* 105 (2015), p. 946-950. ISSN : 0196-8904. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.051>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890415008055>.
- [33] Atsufumi HIROHATA et al. “Heusler Alloy Films for Spintronic Devices”. In : *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*. Sous la dir. de Claudia FELSER et Atsufumi HIROHATA. Cham : Springer International Publishing, 2016, p. 219-248. ISBN : 978-3-319-21449-8. DOI : [10.1007/978-3-319-21449-8_9](https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_9). URL : https://doi.org/10.1007/978-3-319-21449-8_9.
- [34] Atsufumi HIROHATA et Koki TAKANASHI. “Future perspectives for spintronic devices”. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* 47.19 (avr. 2014), p. 193001. DOI : [10.1088/0022-3727/47/19/193001](https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/19/193001). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/47/19/193001>.
- [35] Antoni PLANES, Lluís MAÑOSA et Mehmet ACET. “Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 21.23 (mai 2009), p. 233201. DOI : [10.1088/0953-8984/21/23/233201](https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/23/233201>.
- [36] S ÖZDEMİR KART et al. “DFT studies on structure, mechanics and phase behavior of magnetic shape memory alloys : Ni₂MnGa”. In : *physica status solidi (a)* 205.5 (2008), p. 1026-1035.
- [37] John David JACKSON. *Classical electrodynamics*. 1999.
- [38] John C SLATER. “The theory of complex spectra”. In : *Physical Review* 34.10 (1929), p. 1293.
- [39] Enrico FERMI. “Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente”. In : *Zeitschrift für Physik* 48.1-2 (1928), p. 73-79.
- [40] Douglas 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*. T. 24. 1. Cambridge university press. 1928, p. 89-110.
- [41] Linus PAULING. “The shared-electron chemical bond”. In : *Proceedings of the national academy of sciences* 14.4 (1928), p. 359-362.
- [42] Eugen MERZBACHER. *Quantum mechanics*. John Wiley & Sons, 1998.
- [43] Pierre HOHENBERG et Walter KOHN. “Inhomogeneous electron gas”. In : *Physical review* 136.3B (1964), B864.

- [44] Walter KOHN et Lu Jeu SHAM. “Self-consistent equations including exchange and correlation effects”. In : *Physical review* 140.4A (1965), A1133.
- [45] JC SLATER. “Magnetic effects and the Hartree-Fock equation”. In : *Physical Review* 82.4 (1951), p. 538.
- [46] Paul Adrien Maurice DIRAC. “A theory of electrons and protons”. In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing papers of a mathematical and physical character* 126.801 (1930), p. 360-365.
- [47] David M CEPERLEY et Berni J ALDER. “Ground state of the electron gas by a stochastic method”. In : *Physical review letters* 45.7 (1980), p. 566.
- [48] John P PERDEW et Alex ZUNGER. “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems”. In : *Physical Review B* 23.10 (1981), p. 5048.
- [49] Gilbert N LEWIS. “The atom and the molecule.” In : *Journal of the American Chemical Society* 38.4 (1916), p. 762-785.
- [50] Kurt LEJAEGHERE et al. “Reproducibility in density functional theory calculations of solids”. In : *Science* 351.6280 (2016), aad3000. DOI : [10.1126/science.aad3000](https://doi.org/10.1126/science.aad3000). URL : <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aad3000>.
- [51] Bhawna SAHNI et Aftab ALAM. *Double Half-Heusler Alloys X_2Ni_2InSb ($X= Zr/Hf$) with promising Thermoelectric Performance : Role of varying structural phases*. 2023. arXiv : [2301.00598](https://arxiv.org/abs/2301.00598) [[cond-mat.mtrl-sci](https://arxiv.org/abs/2301.00598)].
- [52] Z CHARIFI et al. “Prediction of the electronic structure, optical and vibrational properties of $ScXCo_2Sb_2$ ($X= V, Nb$ and Ta) double half-Heusler alloys : a theoretical study”. In : *Indian Journal of Physics* 97.2 (2023), p. 413-428.
- [53] H. MEKKI et al. “Properties of the double half-heusler alloy $ScNbNi_2Sn_2$ with respect to structural, electronic, optical, and thermoelectric aspects”. In : *Solid State Communications* 363 (2023), p. 115103. ISSN : 0038-1098. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2023.115103>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109823000406>.
- [54] Youcef RACHED et al. “A comprehensive computational investigations on the physical properties of $TiXSb$ ($X : Ru, Pt$) half-Heusler alloys and $Ti_2RuPtSb_2$ double half-Heusler”. In : *International Journal of Quantum Chemistry* 122.9 (2022), e26875. DOI : <https://doi.org/10.1002/qua.26875>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/qua.26875>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/qua.26875>.

- [55] Haonan DING et al. “Electronic structure, magnetism and disorder effect in double half-Heusler alloy Mn₂FeCoSi₂”. In : *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 555 (2022), p. 169367. ISSN : 0304-8853. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169367>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885322003067>.
- [56] Anubhav JAIN et al. “Commentary : The Materials Project : A materials genome approach to accelerating materials innovation”. In : *APL Materials* 1.1 (juill. 2013), p. 011002. ISSN : 2166-532X. DOI : [10.1063/1.4812323](https://doi.org/10.1063/1.4812323). eprint : https://pubs.aip.org/aip/apm/article-pdf/doi/10.1063/1.4812323/13163869/011002_1_online.pdf. URL : <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [57] Christoph B.H. EVERS et al. “Ternary transition metal antimonides and bismuthides with MgAgAs-type and filled NiAs-type structure1Dedicated to Professor Riccardo Ferro on the occasion of his 70th birthday.1”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 252.1 (1997), p. 93-97. ISSN : 0925-8388. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02616-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02616-3). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838896026163>.
- [58] James E SAAL et al. “Materials design and discovery with high-throughput density functional theory : the open quantum materials database (OQMD)”. In : *Jom* 65 (2013), p. 1501-1509.
- [59] Scott KIRKLIN et al. “The Open Quantum Materials Database (OQMD) : assessing the accuracy of DFT formation energies”. In : *npj Computational Materials* 1.1 (2015), p. 1-15.
- [60] John P. PERDEW et al. “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces”. In : *Phys. Rev. Lett.* 100 (13 avr. 2008), p. 136406. DOI : [10.1103/PhysRevLett.100.136406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [61] Andrea Dal CORSO. “Elastic constants of beryllium : a first-principles investigation”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 28.7 (jan. 2016), p. 075401. DOI : [10.1088/0953-8984/28/7/075401](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/075401). URL : <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/7/075401>.
- [62] M. RÅSANDER et M. A. MORAM. “On the accuracy of commonly used density functional approximations in determining the elastic constants of insulators and semiconductors”. In : *The Journal of Chemical Physics* 143.14 (oct. 2015). DOI : [10.1063/1.4932334](https://doi.org/10.1063/1.4932334). URL : <https://doi.org/10.1063/1.4932334>.

- [63] E. ENGEL et S. H. VOSKO. “Accurate optimized-potential-model solutions for spherical spin-polarized atoms : Evidence for limitations of the exchange-only local spin-density and generalized-gradient approximations”. In : *Phys. Rev. A* 47 (4 avr. 1993), p. 2800-2811. DOI : [10.1103/PhysRevA.47.2800](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.47.2800). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.47.2800>.
- [64] Andrea DAL CORSO. “Pseudopotentials periodic table : From H to Pu”. In : *Computational Materials Science* 95 (2014), p. 337-350. ISSN : 0927-0256. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.07.043>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025614005187>.
- [65] Max BORN, Kun HUANG et M. LAX. “Dynamical Theory of Crystal Lattices”. In : *American Journal of Physics* 23.7 (oct. 1955), p. 474-474. ISSN : 0002-9505. DOI : [10.1119/1.1934059](https://doi.org/10.1119/1.1934059). eprint : https://pubs.aip.org/aapt/ajp/article-pdf/23/7/474/12115493/474_1_online.pdf. URL : <https://doi.org/10.1119/1.1934059>.
- [66] Félix MOUHAT et François-Xavier COUDERT. “Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems”. In : *Phys. Rev. B* 90 (22 déc. 2014), p. 224104. DOI : [10.1103/PhysRevB.90.224104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [67] Shuchun WU et al. “A Critical Study of the Elastic Properties and Stability of Heusler Compounds : Phase Change and Tetragonal Compounds”. In : *Journal of Modern Physics* 09.04 (2018), p. 775-805. DOI : [10.4236/jmp.2018.94050](https://doi.org/10.4236/jmp.2018.94050). URL : <https://doi.org/10.4236/jmp.2018.94050>.
- [68] Vladimir Nikolaevich BELOMESTNYKH. “The acoustical Grüneisen constants of solids”. In : *Technical Physics Letters* 30 (2004), p. 91-93.
- [69] M.E. FINE, L.D. BROWN et H.L. MARCUS. “Elastic constants versus melting temperature in metals”. In : *Scripta Metallurgica* 18.9 (1984), p. 951-956. ISSN : 0036-9748. DOI : [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(84\)90267-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(84)90267-9). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0036974884902679>.
- [70] Sobhit SINGH et al. “MechElastic : A Python library for analysis of mechanical and elastic properties of bulk and 2D materials”. In : *Computer Physics Communications* 267 (2021), p. 108068. ISSN : 0010-4655. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108068>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465521001806>.

- [71] Xing-Qiu CHEN et al. “Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses”. In : *Intermetallics* 19.9 (2011), p. 1275-1281. ISSN : 0966-9795. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.026>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979511000987>.
- [72] Noah HOFFMANN et al. “Searching for ductile superconducting Heusler X₂YZ compounds”. In : *arXiv preprint arXiv :2306.04439* (2023).
- [73] Efim MAZHNIK et Artem R. OGANOV. “A model of hardness and fracture toughness of solids”. In : *Journal of Applied Physics* 126.12 (sept. 2019), p. 125109.
- [74] G.A. SLACK. “Nonmetallic crystals with high thermal conductivity”. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 34.2 (1973), p. 321-335. ISSN : 0022-3697. DOI : [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(73\)90092-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90092-9). URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369773900929>.
- [75] Guangzhao QIN et al. “High-throughput computational evaluation of lattice thermal conductivity using an optimized Slack model”. In : *Mater. Adv.* 3 (17 2022), p. 6826-6830. DOI : [10.1039/D2MA00694D](https://doi.org/10.1039/D2MA00694D). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D2MA00694D>.
- [76] Georg K.H. MADSEN, Jesús CARRETE et Matthieu J. VERSTRAETE. “BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients”. In : *Computer Physics Communications* 231 (2018), p. 140-145. ISSN : 0010-4655. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.05.010>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465518301632>.
- [77] Georg K.H. MADSEN et David J. SINGH. “BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities”. In : *Computer Physics Communications* 175.1 (2006), p. 67-71. ISSN : 0010-4655. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465506001305>.
- [78] In : (). URL : <https://oqmd.org/analysis/calculation/2590776>.
- [79] In : (). URL : <https://oqmd.org/analysis/calculation/2589803>.
- [80] Francis BIRCH. “Finite Elastic Strain of Cubic Crystals”. In : *Phys. Rev.* 71 (11 juin 1947), p. 809-824. DOI : [10.1103/PhysRev.71.809](https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [81] F. D. MURNAGHAN. “The Compressibility of Media under Extreme Pressures”. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 30.9 (1944), p. 244-247. DOI : [10.1073/pnas.30.9.244](https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244). eprint : <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.30.9.244>. URL : <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.30.9.244>.

- [82] Jianhua MA et al. “Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications”. In : *Phys. Rev. B* 95 (2 jan. 2017), p. 024411. DOI : [10.1103/PhysRevB.95.024411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.024411). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.024411>.
- [83] Liping YU et Alex ZUNGER. “Identification of Potential Photovoltaic Absorbers Based on First-Principles Spectroscopic Screening of Materials”. In : *Phys. Rev. Lett.* 108 (6 fév. 2012), p. 068701. DOI : [10.1103/PhysRevLett.108.068701](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.068701). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.068701>.
- [84] D. R. HAMANN. “Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials”. In : *Phys. Rev. B* 88 (8 2013), p. 085117. DOI : [10.1103/PhysRevB.88.085117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.085117). URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.085117>.
- [85] Martin SCHLIPF et François GYGI. “Optimization algorithm for the generation of ONCV pseudopotentials”. In : *Computer Physics Communications* 196 (2015), p. 36-44. ISSN : 0010-4655. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.05.011>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465515001897>.
- [86] Shiyang HE et al. “Improving the thermoelectric performance of ZrNi(In,Sb)-based double half-Heusler compounds”. In : *J. Mater. Chem. A* 10 (25 2022), p. 13476-13483. DOI : [10.1039/D2TA02413F](https://doi.org/10.1039/D2TA02413F). URL : <http://dx.doi.org/10.1039/D2TA02413F>.
- [87] Rahidul HASAN et al. “Atomic site-targeted doping in Ti₂FeNiSb₂ double half-Heusler alloys : zT improvement via selective band engineering and point defect scattering”. In : *Journal of Alloys and Compounds* 938 (2023), p. 168572. ISSN : 0925-8388. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168572>. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822049635>.
- [88] Qingmei WANG et al. “Enhanced Thermoelectric Properties in p-Type Double Half-Heusler Ti₂yHfyFeNiSb₂xSnx Compounds”. In : *physica status solidi (a)* 217.11 (2020), p. 2000096. DOI : <https://doi.org/10.1002/pssa.202000096>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.202000096>. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.202000096>.