جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UNIVERSITÉ SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES

كلية العلوم ظهر المهراز فاس
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MAHRAZ FES

N° d'ordre : 72/2024

Centre des Etudes : **Sciences et Techniques et Sciences Médicales**
Formation Doctorale : **Sciences et Techniques**
Discipline : **Physique**
Spécialité : **Sciences des matériaux pour l'énergie et l'environnement**
Laboratoire : **Laboratoire Physique de Solide (LPS)**

Thèse de DOCTORAT

Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Mg, Al, Ca et Z = Si, Ge, N) et des métaux de transition XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb)

Présentée par **: Youssef TOUAL**

Directeur de thèse : **Pr. BENZAKOUR Najib**

Co-Directeur de thèse : **Feu Pr. HOURMATALLAH Ahmed**

Soutenue le 19/12/2024 devant le jury :

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	Qualité
Pr. REZZOUK Abdellah	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	Président
Pr. FAKRACH Brahim	PES	Faculté des Sciences, Meknès	Rapporteur
Pr. CHAHBOUN Adil	PES	Faculté des Sciences et Techniques, Tanger	Rapporteur
Pr. MASROUR Rachid	PES	Faculté des Sciences, Fès	Rapporteur
Pr. KHARBACH Jaouad	MCH	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	Examinateur
Pr. RAHMOUNI Abdelaali	MCH	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	Examinateur
Pr. LEMZIOUKA Hamane	MCH	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	Examinateur
Pr. BENZAKOUR Najib	PES	Faculté des Sciences Dhar El Mahraz, Fès	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2024-2025

Remerciement

À l'issue de ce projet de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de manière directe ou indirecte, à sa réalisation.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères au ***Professeur Najib BENZAKOUR***, mon directeur de thèse, pour son soutien indéfectible et ses conseils précieux tout au long de ce travail. Son encouragement constant et sa confiance en moi ont constitué des sources essentielles de motivation.

Je tiens également à rendre hommage à mon co-directeur, feu le ***Professeur Ahmed HOURMATALLAH***, dont la présence bienveillante et les recommandations judicieuses ont considérablement enrichi cette expérience académique. Son influence a été déterminante dans l'approfondissement de mes recherches, et je lui en suis profondément reconnaissant.

Mes sincères remerciements vont également au ***Professeur Abdelouahid AZOUAOUI*** ainsi qu'à mon ami ***Slimane MOUCHOU*** pour leurs suggestions pertinentes, leur soutien indéfectible et leurs échanges scientifiques stimulants. Grâce à eux, j'ai pu corriger mes erreurs conceptuelles et faire progresser mes travaux de manière significative.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury pour leurs évaluations rigoureuses, leurs critiques constructives et leur bienveillance, qui ont joué un rôle essentiel dans l'amélioration et la validation de ce travail.

Je remercie tout particulièrement le ***Professeur Abdellah REZZOUK*** pour l'immense honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger et présider ce jury.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble des membres du jury qui ont bien voulu participer à l'évaluation de cette thèse. Je remercie chaleureusement ***Monsieur Brahim FAKRACH***, Professeur à la Faculté des Sciences de Meknès, ainsi que ***Monsieur Adil CHAHBOUN***, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, et ***Monsieur Rachid MASROUR***, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, d'avoir accepté la charge de rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent également à ***Monsieur Jaouad KHARBACH***, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, à ***Monsieur Abdeaali RAHMOUNI***, également Professeur à la même faculté, ainsi qu'à ***Monsieur Hamane LEMZIOUKA***, Professeur à la Faculté des Sciences Dhar El Mahraz de Fès, pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse. Leur engagement et leurs précieux retours ont grandement contribué à la qualité de ce travail.

Je ne saurais oublier de mentionner le soutien inestimable de mon père trop tôt disparu, ***Ahmed TOUAL***, ainsi que celui de mes frères, de mon épouse ***Btissame NEBACHE***, de ma fille ***Meryem TOUAL*** et de mon fils ***Ahmed Amine TOUAL***. Leur présence constante, leur amour et leur soutien ont été une source d'inspiration et de motivation tout au long de mon parcours doctoral.

Enfin, si ce travail marque un accomplissement personnel, il s'accompagne d'une profonde tristesse due à la perte de notre cher ***Professeur Ahmed HOURMATALLAH*** et mon père ***Ahmed TOUAL***. Que leur âme repose en paix.

Dédicace

À la mémoire de mon père, dont l'amour, les valeurs et les enseignements continuent d'éclairer ma vie. Cette thèse lui est dédiée en hommage à son soutien précieux et à l'héritage inestimable qu'il m'a transmis.

À la mémoire de feu mon co-directeur de thèse, dont les conseils avisés et le soutien constant ont profondément marqué mon parcours académique. Que ce travail reflète ma gratitude pour son engagement et sa vision exceptionnelle.

À ces deux figures inoubliables, je dédie cette thèse avec un profond respect et une immense reconnaissance.

Table des matières

Table des matières v

Liste des figures 1

Liste des tableaux 6

Liste des abréviations 8

Résumé 9

Abstract 10

Introduction générale 11

Chapitre 1 : Alliages Heusler 13

1 Introduction . . . 13
2 Différents types des alliages Heusler . . . 13
2.1 Alliages demi-Heusler . . . 13
2.2 Alliages Full-Heusler . . . 15
3 Applications des alliages Heusler . . . 16
3.1 Spintroniques . . . 16
3.2 Thermoélectriques . . . 16
3.3 Optoélectroniques . . . 19
4 Fondamentaux de la physique des matériaux . . . 20
4.1 Propriétés électroniques . . . 20
4.1.1 Structure de bandes . . . 20
4.1.2 Densité d'états électroniques . . . 21
4.2 Propriétés optiques . . . 23
4.3 Propriétés de transport . . . 25
4.4 Propriétés mécanique . . . 27
4.4.1 Tenseur d'élasticité . . . 27
4.4.2 Symétries des cristaux et critères de stabilité . . . 28
4.4.3 Module de Young E et coefficient de Poison, module de compressibilité B et de cisaillement G . . . 29
4.4.4 Vitesses des ondes acoustiques . . . 30
4.4.5 Température de Debye et de fusion . . . 30

4.5 Propriétés thermodynamiques . . . 31
5 Conclusion . . . 32

Chapitre 2 : Théorie de la fonctionnelle de la densité et les outils de calcul 33
1 Introduction . . . 33
2 Résolution d'équation de Schrödinger pour N corps . . . 33
2.1 L'équation de Schrödinger . . . 33
2.2 Les différents approximations . . . 35
2.2.1 L'approximations de Born-Oppenheimer . . . 35
2.2.2 L'approximations de Hartree-Fock . . . 35
3 La théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 37
3.1 La densité électronique . . . 37
3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn . . . 38
3.3 Théorème de Kohn-Sham . . . 39
4 Les fonctionnelles d'échange-corrélation . . . 40
4.1 L'approximation LDA . . . 40
4.2 L'approximation LSDA . . . 41
4.3 L'approximation GGA . . . 41
4.4 L'approximation GGA+U . . . 42
4.5 L'approximation meta-GGA . . . 42
5 Résolution de l'équation de Kohn-Sham . . . 43
5.1 Méthode du champ auto-cohérent . . . 43
5.2 Pseudo-potentiels . . . 43
6 Outils de calcul . . . 44
6.1 Quantum ESPRESSO . . . 45
6.2 Code de calcul thermo_pw . . . 45
6.3 Code de calcule BoltzTraP . . . 45
7 Conclusion . . . 46

Chapitre 3 : Magnétisme et méthode de simulation Monte Carlo 47
1 Introduction . . . 47
2 Propriétés magnétique des matériaux . . . 48
2.1 Moment magnétique . . . 48
2.2 Différents états magnétiques . . . 50
2.2.1 Diamagnétisme . . . 50
2.2.2 Paramagnétisme . . . 50
2.2.3 Ferromagnétisme . . . 51
2.2.4 Antiferromagnétisme . . . 51
2.2.5 Ferrimagnétisme . . . 52
2.3 Transition de phase ferromagnétique-paramagnétique . . . 53
3 Méthode de simulation Monte Carlo . . . 53
3.1 Magnétisme local et Hamiltonien de Heisenberg . . . 53

3.2 Modèle d'Ising ou modèle de spin . . . 54
3.3 Simulation Monte Carlo . . . 55
3.3.1 Modèle d'Ising . . . 55
3.3.2 Algorithme de Métropolis . . . 56
4 Conclusion . . . 57

Chapitre 4 : Étude des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermiques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) 59

1 Introduction . . . 59
2 Méthodologie . . . 61
3 Résultat et discussion . . . 62
3.1 Propriétés structurales . . . 62
3.2 Propriétés électroniques . . . 64
3.3 Propriétés thermiques . . . 66
3.3.1 Calculs des phonons . . . 66
3.3.2 Propriétés thermodynamique . . . 67
3.3.3 Propriétés thermo-élastique . . . 71
3.4 Propriétés thermoélectrique . . . 78
4 Conclusion . . . 82

Chapitre 5 : Étude des propriétés optiques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Ga, In et Z = C, Si) 83

1 Introduction . . . 83
2 Méthodologie . . . 85
3 Résultat et discussion . . . 86
3.1 Stabilités structurale, mécanique et dynamique . . . 86
3.1.1 L'alliage LiGaC . . . 86
3.1.2 L'alliage LiInSi . . . 90
3.2 Propriétés électroniques . . . 93
3.2.1 L'alliage LiGaC . . . 93
3.2.2 L'alliage LiInSi . . . 94
3.3 Propriétés optiques et photovoltaïques . . . 95
3.3.1 L'alliage LiGaC . . . 96
3.3.2 L'alliage LiInSi . . . 100
4 Conclusion . . . 105

Chapitre 6 : Étude des alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ (X= Ni, Co et Z = Se, Te et Sb) 107

1 Introduction . . . 107
2 Méthode de calcul . . . 108
3 Résultats et discussion . . . 109

3.1 La stabilité structurale, chimique et thermodynamique . . . 109
3.1.1 La stabilité structurale et magnétique . . . 109
3.1.2 La stabilité chimique et thermodynamique . . . 114
3.2 Propriétés électroniques et magnétiques . . . 117
3.2.1 Structure de bandes et densité d'états . . . 117
3.2.2 Polarisation de spin . . . 122
3.2.3 Propriétés magnétiques . . . 123
3.3 Propriétés mécaniques et thermodynamiques . . . 131
3.3.1 Propriétés mécaniques . . . 131
3.3.2 Propriétés thermodynamiques . . . 136
3.4 Étude Monte Carlo des alliages XMnZ (X = Co, Ni and Z = Se, Sb) . . . 139
4 Conclusion . . . 143

Conclusion générale et perspectives **145**

Bibliographie **148**

Liste des publications **163**

Liste des figures

1 Évolution historique du domaine des alliages Heusler [1, 2]. 11

1.1 Les élément colorés dans le tableau périodique représentent les constituant chimiques de base des alliages Heusler [3]. 14
1.2 Structure cristalline des alliages demi-Heusler XYZ. 14
1.3 Structure cristalline des alliages Full-Heusler X_2YZ. 15
1.4 Schéma montrant le mode de génération d'énergie par l'effet Seebeck. 18
1.5 schéma illustrant les gaps de bande directe et indirecte. 22
1.6 Représentation schématique de la densité d'états de (a) semi-conducteurs, (b) demi-métal, (c,d) semi-conducteurs spin gapless. Les flèches (↑) et (↓) indiquent respectivement le canal de spin vers le haut (spin-up) et vers le bas (spin-down). La partie colorée désigne la bande de valence et la partie non colorée désigne la bande de conduction. . 23

2.1 L'organigramme de la méthode du champ auto-cohérent. 44

3.1 (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau diamagnétique. 50
3.2 (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétisme. 51
3.3 (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétisme. 52
3.4 (a) Réseaux de spins, (b) l'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau antiferromagnétisme. 52
3.5 (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau ferrimagnétisme. 53

4.1 Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) pour LiAlSi et (b) pour LiAlGe. 62
4.2 Structure cristalline de α-LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge, N). 64
4.3 Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) pour LiMgN et (b) pour LiCaN. 64

4.4 Structures de bande, densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) : (a) pour l'alliage LiAlSi, (b) pour l'alliage LiAlGe. 65
4.5 Structures de bande, densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) : (a) pour l'alliage LiMgN, (b) pour l'alliage LiCaN. 66
4.6 Courbes de dispersion des phonons de LiAlSi et LiAlGe. 67
4.7 Paramètre de réseau a (a), expansion thermique volumique β (b) et densité ρ (c) en fonction de la température pour les alliages LiAlSi et LiAlGe. 69
4.8 Capacité calorifique électronique (a) et vibrationnelle (b) à volume constant en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe. 69
4.9 Entropie électronique (a) et vibrationnelle (b) en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe. 70
4.10 Les énergies libres électronique (a), configurationnelle et vibrationnelle (b) en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe. 70
4.11 Variation de la capacité calorifique isochore et de l'entropie des alliages LiYN (Y = Mg, Ca) en fonction de la température. 71
4.12 Variation des constantes d'élasticité des demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe en fonction de la température. 73
4.13 Module de compressibilité B, module de Young E, module de cisaillement G, coefficient de Poisson ν et paramètre d'anisotropie A des alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe en fonction de la température. 73
4.14 Variation relative des constantes micro-élastiques des alliages demi-Heusler LiMgN et LiCaN en relation avec la température. 75
4.15 Variation relative des constantes macro-élastiques (B, E et G) des alliages demi-Heusler LiMgN et LiCaN en fonction de la température. 76
4.16 Vitesses ultrasonores dans différentes directions en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe. 77
4.17 Coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs de charge S(n,p) tracé à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN. 79
4.18 Conductivité électrique en fonction de la concentration de porteurs de charge σ (n, p) tracée à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN. 79
4.19 Conductivité thermique électronique en fonction de la concentration de porteurs de charge κ_{el}(n,p) tracée à différentes températures (600K, 900K, 1200K et 1400K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN. 80
4.20 Facteur de puissance PF en fonction de la concentration de porteurs de charge tracé à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN. 81
4.21 Figure du facteur de mérite zT en fonction de la concentration de porteurs tracée à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN 82

5.1 Structure cristalline (à gauche) et énergie totale en fonction du paramètre de réseau (à droite) pour LiGaC dans les trois phases structurelles (I, II et III) 87
5.2 Énergie totale en fonction du paramètre de réseau dans trois configurations (NM, FM et AFM) pour LiGaC. 87
5.3 Les courbes de dispersion des phonons pour LiGaC à 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa pour LiGaC. 88
5.4 Structure cristalline de l'alliage demi-Heusler LiInSi avec le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N°.216) utilisant le code VESTA-3D 90
5.5 (a) Énergie totale en fonction du paramètre de réseau et (b) enthalpie en fonction de la pression de LiInSi. 91
5.6 Constantes élastiques C_{ij} et modules d'élasticité (B, G et E) en fonction de la pression. 92
5.7 Courbes de dispersion des phonons de LiInSi. 92
5.8 Structure de bande électronique, TDOS et PDOS de LiGaC à 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa. 94
5.9 La structure de bande et la densité d'états (DOS) de LiInSi. 95
5.10 Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions. 96
5.11 Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions. 97
5.12 Réflectivité et coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions. 99
5.13 Parties réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions. 100
5.14 Fonction optique statique de LiAlSi, LiGaSi et LiInSi. 101
5.15 Fonction diélectrique complexe de LiInSi (a) et Indice de réfraction complexe de LiInSi (b). 102
5.16 (a) Réflectivité R(ω) et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) conductivité optique complexe $\sigma(\omega)$ du LiInSi. 103
5.17 Schématisation d'une cellule photovoltaïque. 104
5.18 L'efficacité quantique externe EQE (a) et la responsivité spectrale SR (b) du LiInSi varient en fonction des changements d'épaisseur d'échantillon. 105

6.1 Structure cristalline de CoMnSe. 110
6.2 (a) Énergie totale en fonction du paramètre de réseau de l'alliage CoMnSe dans les trois état magnétiques (FM, AFM et NM) dans l'approximation GGA, (b) Relation entre le ratio c/a et l'énergie totale $E_{Tetragonal} - E_{Cubic}$ ($E_T - E_C$) de CoMnSe sous approximation GGA. 111
6.3 (a) La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau de CoMnTe dans trois états magnétiques (FM, AFM et NM) et dans trois configurations structurales (α, β et γ), (b) Relation entre le ratio c/a et l'énergie totale $E_{Tetragonal} - E_{Cubic}$ ($E_T - E_C$) de CoMnTe en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U. 112
6.4 Structure cristalline de NiMnSb 113

6.5 (a) Différence entre l'énergie totale et l'énergie de l'état fondamental en fonction de la variation du paramètre de réseau (b) différence entre l'énergie de l'état fondamental martensitique et l'énergie de l'état fondamental austénitique de NiMnSb utilisant GGA et GGA+U. . . . 113
6.6 La variation d'enthalpie en fonction de la pression dans les trois phases structurales (α, β et γ) de l'alliage CoMnSe. . . . 116
6.7 Comparaison des paramètres de réseau et des énergies de cohésion de trois alliages demi-Heusler étudiés CoMnSe, CoMnTe et NiMnSb . . . 117
6.8 La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées. . . . 118
6.9 La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de CoMnSe obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U. . . . 119
6.10 La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de CoMnTe obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U. . . . 120
6.11 La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de NiMnSb obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U. . . . 121
6.12 Dépendance de la polarisation de spin et des bandes interdites en fonction du changement de paramètre de réseau. . . . 123
6.13 Changement relatif des moments magnétiques totaux et partiels et de la polarisation de spin de l'alliage demi-Heusler CoMnSe en fonction du paramètre de réseau et du rapport c/a. . . . 127
6.14 Les moments magnétiques total et locaux en fonction du paramètre de réseau pour CoMnTe. . . . 128
6.15 Les moments magnétiques total et locaux en fonction de la distorsion tétragonale c/a pour CoMnTe. . . . 129
6.16 Les moments magnétiques en fonction de la variation du paramètre de réseau pour l'alliage NiMnSb. . . . 129
6.17 Moment magnétique en fonction du rapport c/a pour l'alliage NiMnSb. . . . 130
6.18 Le parametre du réseau, le moment local et total et la polarisation de spin en fonction de paramètre de Hubbard U pour CoMnTe avec les données expérimentales. . . . 130
6.19 Comportement thermique des constantes élastiques C_{ij} de NiMnSb. . . . 136
6.20 Courbes de dispersion phononique : (a) pour CoMnTe, (b) pour CoMnSe et (c) pour NiMnSb. . . . 137
6.21 (a) Capacité calorifique électronique, (b) capacité calorifique vibrationnelle et (c) capacité calorifique totale en fonction de la température de l'alliage CoMnTe. . . . 138
6.22 (a) Entropie électronique et (b) entropie vibrationnelle en fonction de la température de l'alliage CoMnTe. . . . 138
6.23 (a) Énergie libre électronique et (b) énergie libre vibrationnelle en fonction de la température de l'alliage CoMnTe. . . . 139
6.24 Comportement thermique du paramètre de Grüneisen et de la conductivité thermique du réseau de l'alliage NiMnSb. . . . 140

6.25 La variation de la magnétisation totale et locale en fonction de la température T de l'alliage CoMnSe pour h = 0. 142
6.26 La variation de la magnétisation totale et partielle en fonction de la température T de l'alliage CoMnSe pour $h_{ext} = 0$. 142
6.27 La magnétisation et la susceptibilité totale de l'alliage NiMnSb en fonction de la température. 143

Liste des tableaux

1.1 Les sites de Wyckoff dans les trois phases structurales (I ; II ; III). 14

4.1 Les positions de Wyckoff des atomes dans les trois phases structurelles sont 4a(0.5, 0.5, 0.5), 4b (0.25, 0.25, 0.25), et 4c(0,0,0). 62
4.2 Paramètres structurals de LiAlZ (Z = Si, Ge) à T = 0K et P = 0 GPa. 63
4.3 Les paramètres de réseau optimisés dans trois phases structurales (α, β et γ) et le module de compression. 63
4.4 La bande interdite optimisée de LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N). 65
4.5 Propriétés thermiques des alliages LiAlZ (Z = Si, Ge) pour différentes températures T(K) : paramètre de réseau a($\AA$), expansion thermique volumique β($\times 10^{-5} K^{-1}$), densité ρ ($g.cm^{-3}$), capacité thermique électronique C_v^{ele} ($J/K/mol$), capacité thermique vibrationnelle C_v^{ele} ($J/K/mol$), entropie configurationnelle S_{conf} ($J/K/mol$), entropie électronique S_{ele} ($J/K/mol$), entropie vibrationnelle S_{vib} ($J/K/mol$), énergie libre configurationnelle F_{conf} (kJ/mol), énergie libre électronique F_{ele} (kJ/mol), énergie libre vibrationnelle F_{vib} (kJ/mol) [4]. 68
4.6 Propriétés mécaniques calculées : constantes micro et macro-élastiques (C_{ij}, B, G et E), coefficient de Poisson ν, rapport de Pugh B/G et paramètre d'anisotropie A des alliages LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) pour différentes températures. . . 74
4.7 Vitesses ultrasonores longitudinales v_l(km/s) et transversales v_t(km/s) pour les deux alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe dans chaque direction de propagation à différentes températures T(K) [4]. 78
4.8 Résumé des propriétés TE à haute température : Les valeurs absolues du coefficient de Seebeck | S |, du facteur de puissance PF et de la concentration de porteurs correspondante pour le dopage p(n), ainsi que le facteur de mérite zT de LiYN (Y = Ma, Ca) [5]. 81

5.1 Les positions de Wyckoff dans les trois phases structurelles (I ; II ; III). 86
5.2 Paramètre de réseau optimisé, contrainte de compression et énergie totale minimale dans les trois configurations magnétiques (NM, FM et AFM). 86
5.3 Propriétés élastiques calculées de LiGaC à 0 K et à 0 GPa dans la phase structurale stable. 89
5.4 Le paramètre de réseau calculé a, l'énergie totale de l'état fondamental E_0, le module de compression B_0 et son dérivé $B_0{}'$, ainsi que l'énergie de cohésion E_c de LiInSi. . . . 90

5.5 Constantes élastiques C_{ij}, module de compression B, module de cisaillement G, module de Young E, rapport de Pugh B/G et coefficient de Poisson pour LiInSi [6]. 92
5.6 Gaps de bande calculés de LiGaC pour différentes pressions 93
5.7 Constantes statiques calculées $\varepsilon_1(0)$, n(0) et R(0) de LiGaC pour différentes pressions. 98
5.8 Constantes statiques $\varepsilon_1(0)$, n(0) et R(0) de LiInSi. 103

6.1 Les positions de Wyckoff des atomes et le groupe d'espace de XMnZ. 109
6.2 Les paramètres de réseau optimisés a_0, le volume d'équilibre V_0, le minimum de l'énergie totale E_{tot}, le module de compressibilité isotrope B_0 et son dérivé B'_0, les énergies de formation ΔE_f et de cohésion E_c de l'alliage CoMnSe. 111
6.3 Estimation des énergies minimales totales E_{tot} et de cohésion E_c pour CoMnTe dans les trois phases structurales (α, β et γ) et dans les deux état magnétiques (FM et NM) [7].112
6.4 Le paramètre de réseau a, l'énergie totale de l'état fondamentale E_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0, ainsi que l'énergie de cohésion E_c de l'alliage NiMnSb en utilisant les approximations GGA et GGA+U 114
6.5 Écarts d'énergie de bande calculés, densité totale des états au niveau de Fermi pour les deux spins ($\rho_\uparrow$, $\rho_\downarrow$), et polarisation de spin de XMnZ obtenus avec les approximations GGA et GGA+U. 122
6.6 La comparaison des moment totaux et locaux de CoMnSe, CoMnTe et NiMnSb. . . . 125
6.7 Constantes élastiques C_{ij}, module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young E, rapport de Pugh k, coefficient de Poisson ν, paramètre d'anisotropie A, pression de Cauchy C_p et température de fusion T_m pour CoMnSe dans la phase structurale stable. 132
6.8 Constantes élastiques C_{ij}(GPa), B(GPa), G(GPa), E(GPa), dureté de Vickers H_v, longueur diagonale d(Å) et la charge appliquée correspondante F(nN) de CoMnTe. . . 133
6.9 Constantes élastiques micro et macro calculées (C_{ij}, B, G et E), rapport de Poisson ν, et rapport de Pugh B/G de NiMnSb à différentes températures utilisant la méthode GGA. 135
6.10 Les interactions d'échange J_{Mn-Mn}, J_{Co-Mn} et J_{Ni-Mn} et la température de Curie T_C des alliages XMnZ pour $h_{ext} = 0$. 141

Liste des abréviations

- DFT : Density Functional Theory
- DFPT : Density Functional Perturbation Theory
- PW : Plane-Wave
- FL-APW : Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave
- PAW : Projector Augmented Wave
- APW : Augmented Plane Wave
- LAPW : Linearized Augmented-Plane-Wave
- QHA : Quasi-Harmonic Approximation
- GMR : Giant Magnetoresistance
- SCAN : Strongly Constrained and Appropriately Normed
- rSCAN : regularized Strongly Constrained and Appropriately Normed
- r^2SCAN : restored regularezid Strongly Constrained and Appropriately Normed
- CRTA : Constant Relaxation Time Approximation
- LDA : Local-Density Approximation
- GGA : Generalized Gradient Approximation
- GGA+U : Generalized Gradient Approximation + Hubbard correction
- meta-GGA : meta Generalized Gradient Approximation
- PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof
- GMR : Giant Magnetoresistance
- HSE : Heyd-Scuseria-Ernzerhof
- EQE : External Quantum efficiency
- SR : Spectral Responsivity

Résumé

Une investigation des propriétés physiques des alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb), ainsi que des alliages à base de lithium LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N), a été réalisée en utilisant la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité, implémentée dans le code Quantum ESPRESSO. Le code thermo_pw a été utilisé pour estimer les propriétés élastiques et thermodynamiques, tandis que le code BoltzTraP a permis de calculer les propriétés thermoélectriques. La température de Curie de CoMnSe et NiMnSb a été déterminée par simulation Monte Carlo. Les propriétés thermodynamiques ont été obtenues en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye.

Les résultats des propriétés thermiques révèlent que les alliages examinés sont stables du point de vue thermodynamique. Les constantes élastiques, C_{11}, C_{12} et C_{44} calculées pour tous les alliages examinés satisfont aux critères de Born pour la stabilité mécanique, indiquant ainsi que les alliages étudiés sont mécaniquement stables. Les structures de bandes électroniques et les densités d'états montrent que les alliages demi-Heusler à base de lithium LiYZ sont des semi-conducteurs non magnétiques, tandis que les alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ présentent des bandes interdites dans la région de spin-down, ce qui montre leur demi-métallicité et leur éventuelle applicabilité dans les dispositifs spintroniques.

Les alliages LiGaC (LiInSi) ont des bandes interdites électroniques de 0.96 eV (0.25 eV), et présentent la meilleure absorption de la lumière dans les régions ultraviolette et visible, ce qui va améliorer leur efficacité pour les cellules solaires et autres technologies optoélectroniques. Le coefficient de Seebeck élevé et la conductivité électrique des alliages LiMgN et LiCaN rendent ces matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques.

Les températures de transition ferromagnétique-paramagnétiques des alliages NiMnSb et CoMnSe, obtenues par simulation Monte Carlo, sont respectivement de 720 K et 420 K. Ces résultats sont en bon accord avec les données théoriques et expérimentales. De plus, avec des températures de Curie (T_C) supérieures à la température ambiante, ces alliages sont particulièrement adaptés aux dispositifs de spintronique fonctionnant à température ambiante.

Mots clés : DFT ; Heusler ; Demi-métal ; Correction de Hubbard correction Spintronique ; Opto-électronique ; Photovoltaïque ; Thermoélectrique.

Abstract

A first-principles study was conducted to examine the structural, electronic, magnetic, elastic, thermodynamic, thermoelectric, and optoelectronic properties of transition metal-based half-Heusler alloys, XMnZ (X = Co, Ni and Z = Se, Te, Sb), as well as lithium-based alloys, LiYZ (Y = Al, Mg, Ca and Z = Si, Ge, N). This investigation utilized the plane-wave pseudopotential method based on Density Functional Theory (DFT) implemented in the Quantum ESPRESSO (QE) code. Elastic and thermodynamic properties were estimated using the thermo_pw code, while the BoltzTraP code was employed to calculate thermoelectric properties. The Curie temperatures of CoMnSe and NiMnSb were determined through Monte Carlo simulations within the Ising model. The structural stability of all the studied alloys was assessed using the Birch-Murnaghan equation of state, and thermodynamic properties were derived from the quasi-harmonic Debye model, taking phonon effects into account.

The results of the thermal properties indicate that the alloys examined are thermodynamically stable. The independent elastic constants C_{ij} for all the alloys studied meet the Born criteria for mechanical stability, confirming their mechanical stability. The electronic band structures and density of states reveal that the lithium-based half-Heusler alloys LiYZ are non-magnetic semiconductors, whereas the transition metal-based half-Heusler alloys XMnZ show band gaps in the spin-down region, suggesting their demi-metallic nature and potential for use in spintronic devices.

The alloys LiGaC and LiInSi have electronic band gaps of 0.96 eV and 0.25 eV, respectively, and exhibit excellent light absorption in the ultraviolet and visible regions, enhancing their effectiveness for solar cells and other optoelectronic technologies. Additionally, the high Seebeck coefficient and electrical conductivity of LiMgN and LiCaN alloys make these materials promising for thermoelectric applications.

The ferromagnetic-paramagnetic transition temperatures of NiMnSb and CoMnSe alloys, obtained through Monte Carlo simulations, are 720 K and 420 K, respectively. These results are in good agreement with theoretical and experimental results. Moreover, with Curie temperatures (T_C) above ambient temperature, these alloys are particularly suitable for spintronic devices operating at ambient conditions.

Keywords : DFT ; Heusler ; Half-metal ; Hubbard correction Spintronic ; Optoelectronic ; Photovoltaic ; Thermoelectric.

Introduction générale

Le progrès le plus rapide du monde est lié à la bonne utilisation des matériaux dans de nombreux domaine de vie, nécessitant la création d'un domaine spécialisé pour la recherche des matériaux en les caractérisant et en les modélisant, à savoir la physique de solide. La physique des solides est considérée comme une discipline riche et diversifiée de la physique, ainsi qu'un aspect important du progrès scientifique et industriel dans le monde scientifique. Le premier objectif majeur de la physique des solides est d'étudier les propriétés des matériaux comme la capacité de stockage d'énergie par exemple les alliages spinelle utilisés dans les cellules électrochimiques [8, 9], les alliages pérovskites et anti-pérovskites pour les applications photovoltaïques [10–13], nanomatériaux ferroélectriques [14, 15], matériaux de graphène 2D pour les applications spintroniques [16, 17].

Les alliages Heusler furent identifies a la fin du $19^{éme}$ siècle, mais ils demeurent longtemps une curiosité scientifique en raison de leur ferromagnétisme exceptionnelle, malgré leur composition en élément traditionnellement non ferromagnétiques. En effet, seuls quatre éléments à savoir le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le gadolinium Gd, présentent naturellement des propriétés ferromagnétiques. Le nombre de travaux scientifiques publies sur les alliages dépasse les 6000 travaux, mais la grande majorité des ces publications sont postérieures à la découverte significative de leur demi-métallicité en 1983 par Groot [18], caractérisé à la fois par des propriétés demi-métalliques et semi-conducteurs. Cette particularité les rend particulièrement adaptes pour des applications en spintronique, notamment suite à la découverte de l'effet de magnétorésistance géante (GMR) en 1988 (voir la figure 1).

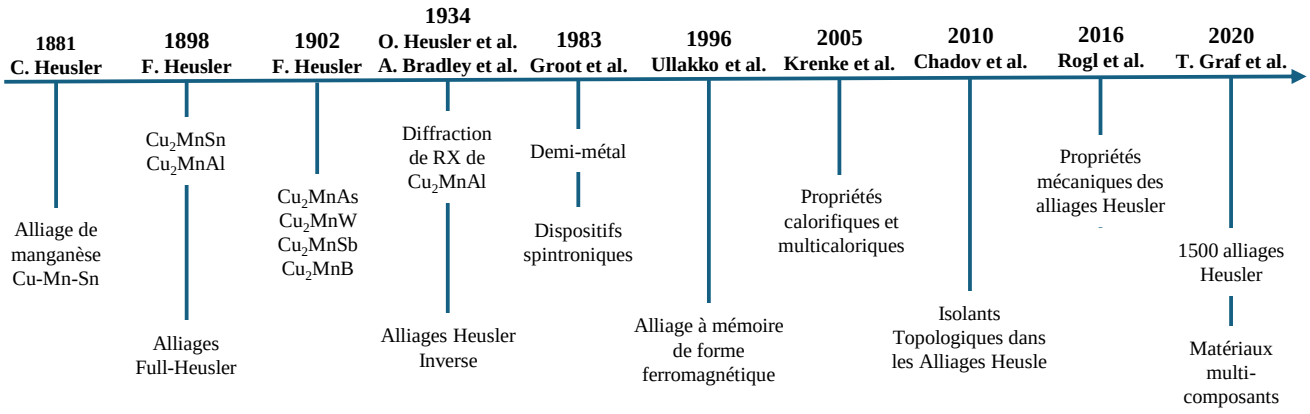


Figure 1 – Évolution historique du domaine des alliages Heusler [1, 2].

Ces matériaux n'ont été explorés que récemment en raison de leurs applications technologiques potentielles, en particulier dans le domaine de la spintronique [19–21], thermoélectrique [22, 23] et optoélectroniques. Les distorsions structurelles que ces composés peuvent générer à basse température

ou sous pression, ainsi que leur caractérisation par une température de Curie T_C très élevée, haut degré de flexibilité, haut magnétisation et demi-métallicité présentent un intérêt particulier.

Les alliages Heusler ont une grande variété de caractéristiques physico-chimiques après avoir explore les divers combinaisons chimiques possibles, allant d'un semi-métal ferromagnétique [24] ou antiferromagnétique [25] jusqu'aux semi-conducteurs avec des grandes ou des petites gaps. De plus, ils présentent d'autres propriétés physiques importantes concernant l'instabilité structurale et magnétique telles que la transition structurale [26] de structure cubique à structure tétragonale sous l'effet de la pression axiale externe, ainsi que la transition magnétique [27] de ferromagnétique à paramagnétique phase sous l'effet de la température.

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique ou nous utilisons la méthode ab initio pour examiner les propriétés structurales, élastiques électroniques, magnétiques, optoélectroniques, thermodynamiques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler a base de métaux de transitions et a base de lithium. De plus, nous examinons les effets de la température et de la pression sur ces propriétés.

Actuellement, l'emploi des méthodes informatiques rapides (méthodes de simulations) pour les études ab initio permet une réduction significative de l'effort requis pour évaluer les propriétés physico-chimiques des systèmes complexes, tels que les alliages Heusler, diminuant ainsi la nécessite d'entreprendre des expériences coûteuses. Les méthodes ab initio, également connues sous le nom de méthodes de premiers principes, sont des approches puissantes pour examiner la structure électronique des solides en se basant sur les principes fondamentaux de la mécanique quantique. Elles se démarquent par leur capacité à calculer les propriétés électroniques et structurales des matériaux en ne prenant en compte que les constantes atomiques et les lois essentielles de la mécanique quantique. Parmi ces méthodes, on peut citer la méthode Hartree [28], la méthode Hartree-Fock [29], la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que la DFT avec correction de la corrélation électronique (DFT+U) développée par Hohenberg-Kohn [30] et Kohn-Sham [31].

Ces alliages ont une formule générale X_nYZ (n = 1 pour les demi-Heusler et n = 2 pour les full-Heusler), où X, et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

La structure de cette thèse est la suivante :

– Dans le chapitre I, nous présenterons une étude bibliographique exhaustive sur les différents types d'alliages Heusler et leurs diverses applications technologiques. Ce chapitre explorera également les principes fondamentaux de la physique des matériaux, en mettant l'accent sur les propriétés étudiées dans ce travail.

– Dans le chapitre II, nous présenterons les bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi qu'une description des codes de calcul utilisés dans ce travail.

– Le chapitre III sera consacré à une étude bibliographique sur le magnétisme et la méthode de simulation Monte Carlo.

– Les résultats obtenus au cours de ce travail seront exposés et discutés dans les trois derniers chapitres.

Chapitre 1

Alliages Heusler

1 Introduction

En 1903, Fritz Heusler a réalise une découverte exceptionnelle au cours de ses recherches sur un alliage compose de manganèse, de cuivre et d'aluminium, formulé comme Cu_2MnAl. Il a observé que cet alliage pressentait des caractéristiques propres aux matériaux ferromagnétiques, bien que les constituants individuels n'étaient pas magnétiques par nature [32–34]. Ces alliages sont appelés les alliages Heusler, du nom de Fritz Heusler.

Dans ce chapitre, nous aborderons la définition des alliages Heusler en détaillant leurs types, leurs structures cristallines, ainsi que leurs applications. Enfin, nous terminerons cette section en explorant les applications de ces matériaux dans les domaines de la spintronique, de la thermoélectrique et de l'optoélectronique, les fondamentaux de la physique des matériaux, à savoir, les propriétés électroniques, de transport, mécaniques et thermodynamiques.

La variété des éléments constituant les alliages Heusler, tels que les métaux de transition, les métaux alcalino-terreux, etc., est principalement responsable de la diversité des propriétés électroniques et magnétiques de ces composés, comme illustré dans la figure 1.1 du tableau périodique. Ils peuvent être répartis en deux catégories en fonction de leur composition chimique : Full-Heusler, caractérisés par une composition chimique X_2YZ, et les demi-Heusler, caractérisés par une composition chimique XYZ. [35].

2 Différents types des alliages Heusler

2.1 Alliages demi-Heusler

Il s'agit d'alliages caractérisé par la composition stœchiométrique XYZ . En général, on les comprend comme des alliages composés de deux éléments distincts, l'un étant cavalent et l'autre ionique. Les atomes X et Y ont des propriétés cationiques, tandis que Z peut être considéré comme ayant un caractère anionique équivalent. En 1983, de Groot et ses collaborateurs ont fait la première

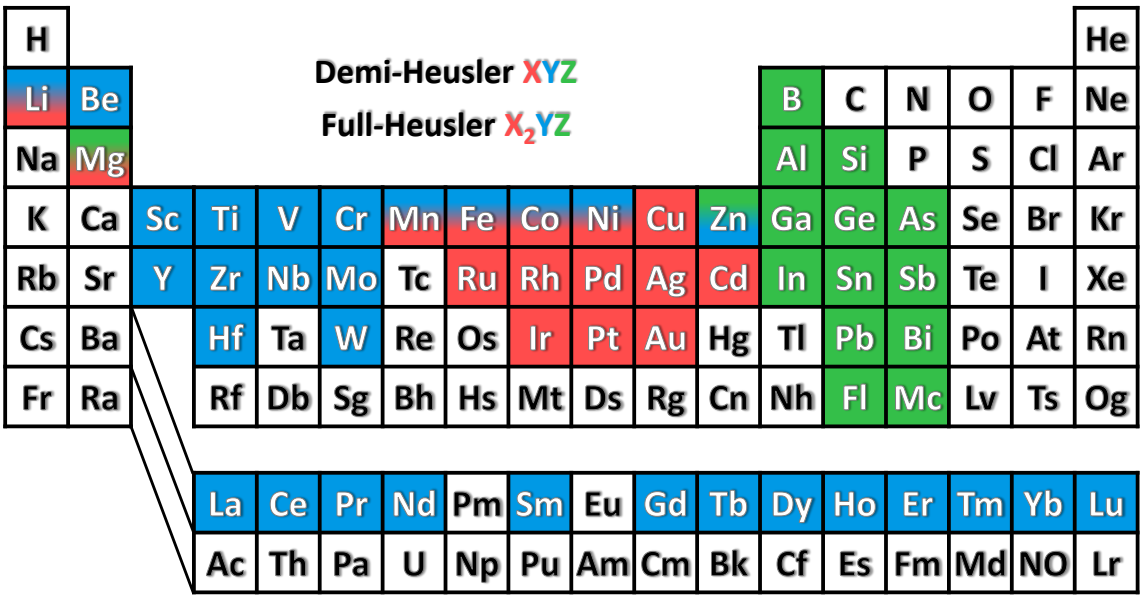


Figure 1.1 – Les élément colorés dans le tableau périodique représentent les constituant chimiques de base des alliages Heusler [3].

Tableau 1.1 – Les sites de Wyckoff dans les trois phases structurales (I ; II ; III).

Phases structurales	4a(0,0,0)	4b(0.5,0.5,0.5)	4c(0.25,0.25,0.25)
Type I	Y	X	Z
Type II	Z	Y	X
type III	X	Z	Y

découverte de ce type d'alliage, explorant les propriétés exceptionnelles des alliages NiMnSb en ce qui concerne leur demi-métallicité [18].

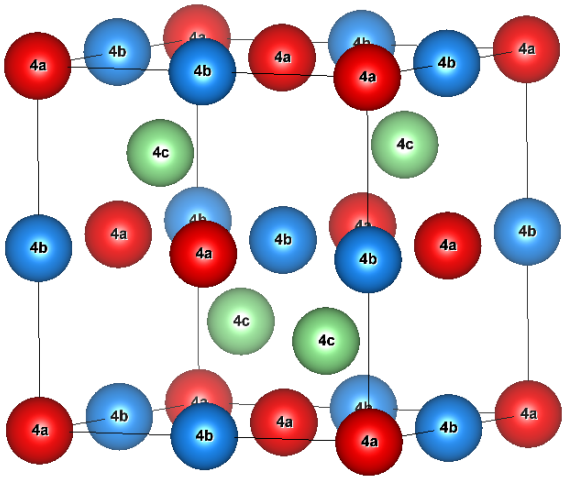


Figure 1.2 – Structure cristalline des alliages demi-Heusler XYZ.

Ces alliages cristallisent dans une structure cubique de type C_{1b} avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (N° 216) [36]. Ici, X et Y sont des atomes de métaux de transition ou des atomes de terres rares (Voir la figure 1.1), tandis que Z est un élément du bloc sp [37]. La structure de type C_{1b} est formée par l'interconnexion de quatre sous structure cubique à faces centrées (CFC). La cellule unitaire de cette structure contient trois atomes X, Y et Z, ces atomes occupent les sites de Wyckoff indiqués dans le tableau 1.1. La représentation de la structure cristalline de cet alliage est illustrée dans la figure 1.2.

2.2 Alliages Full-Heusler

Les alliages Full-Heusler, également appelés des alliages Heusler complets, sont un type particulier de composés intermétalliques ternaires. Il s'agit d'un alliage caractérisé par la composition stœchiométrique X_2YZ, avec X et Y représentent des atomes de métaux de transitions, tandis que Z est généralement un élément du bloc p ou un élément du bloc sp du tableau périodique. Ces alliages ont une structure cristalline de type $L2_1$ avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (N° 225). Cette structure est caractérisée par quatre sous structure cubique à faces centrées (CFC) qui interpénètrent pour former la structure cristalline complexe $L2_1$ (voir la figure 1.3). Les alliages Full-Heusler sont réputés pour leurs propriétés électroniques et magnétiques, les rendant intéressants pour diverses applications, notamment en électronique et en magnétisme. En tant que semi-conducteurs magnétiques et demi-métaux, ils sont étudiés pour leur potentiel dans les domaines de la spintronique et de la technologie de stockage de l'information.

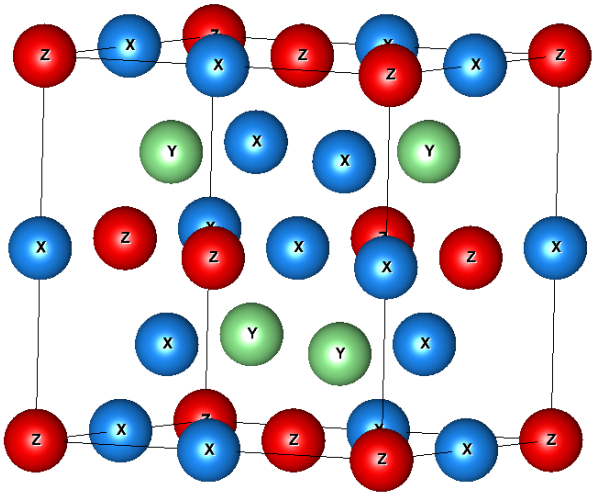


Figure 1.3 – Structure cristalline des alliages Full-Heusler X_2YZ.

3 Applications des alliages Heusler

3.1 Spintroniques

La spintronique (électronique de spin) est une branche de la science des matériaux qui exploite la propriété quantique du spin des électrons en plus de leur charge électrique. Le spin est une propriété intrinsèque des particules élémentaires, telles que les électrons, qui leur confère un moment magnétique intrinsèque. En utilisant le spin des électrons, la spintronique vise à développer de nouvelles technologies pour le stockage de l'information, le traitement de l'information, la détection des champs magnétiques, etc. Par exemple, les dispositifs de mémoire magnétique à effet tunnel MRAM (Magnetic Random Access Memory) exploitent la polarisation du spin pour stocker des données de manière non volatile, offrant des avantages de vitesse, de densité et de faible consommation d'énergie par rapport aux mémoires RAM traditionnelles.

Les alliages Heusler occupent une position cruciale dans l'avancement des matériaux intelligents, destinés à une large gamme d'applications potentielles. Leur exploration est particulièrement étendue dans le domaine de la spintronique. Ceci est dû au fait que ces alliages affichent à la fois un ferromagnétisme demi-métallique, un antiferromagnétisme demi-métallique, une faible conductivité thermique, un effet de mémoire magnétique de forme, une température de Curie élevée T_C, ainsi qu'une polarisation de spin de 100 % [38–40]. Heusler a découvert aussi qu'il était possible d'obtenir des alliages ferromagnétiques à partir d'élément non ferromagnétiques [41,42]. Les matériaux ferromagnétiques tels que le fer, le cobalt et le nickel ont été les premiers choix pour les applications en spintronique. Ils ont été utilisés pour la fabrication des jonctions tunnel magnétiques [21] en raison de leur disponibilité aisée et de leur coût modéré. La plupart des alliages Heusler répertoriés sont des matériaux ferromagnétiques, tandis que la plupart des matériaux ferromagnétiques ne sont pas classifiés comme des alliages Heusler. Les matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques demi-métalliques sont considérés comme les candidats les plus prometteurs pour les applications de spintronique [43–45]. L'alliage NiMnSb a été le premier alliage Heusler ferromagnétique demi-métallique [46].

Grâce à leur polarisation de spin élevée (100%), les alliages Heusler sont idéaux pour les contacts de spin avec les semi-conducteurs [47]. Les propriétés magnétiques des alliages Heusler dépendent principalement de l'appariement de réseau avec les substrats, ce qui est crucial pour l'injection de spin, le transport de spin et le fonctionnement dans les dispositifs spintroniques [48]. Les caractéristiques uniques des structures de type Heusler, telles que le comportement méta-magnétique et la récupération de forme, ont récemment attiré une attention croissante des chercheurs, en particulier pour les alliages à mémoire de forme magnétique.

3.2 Thermoélectriques

Il y a presque 200 ans que le phénomène thermoélectrique a été découvert. En 1821, T. J. Seebeck a observé qu'une différence de tension se manifeste dans un circuit constitué de deux conducteurs différents soumis à un gradient de température. Ce phénomène, appelé effet Seebeck, qui peut être

utilisé pour produire de l'énergie électrique à partir de l'énergie thermique [49–51]. En 1834, J. C. Peltier a découvert que le passage d'un courant électrique à travers une jonction entre deux conducteurs différents peut entraîner la production ou l'absorption de chaleur à cette jonction. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Peltier, est le contraire de l'effet Seebeck [49, 51, 52]. En 1855, W. Thomson a examiné la relation entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier en appliquant la théorie thermodynamique. Il a alors proposé l'existence d'un troisième effet dans les conducteurs homogènes ; lorsqu'un courant passe à travers un conducteur uniforme soumis à un gradient de température, il peut entraîner une absorption ou une libération de chaleur réversible, en plus de la chaleur irréversible de Joule [53, 54]. Ces trois effets réunis constituent le fondement théorique de la thermoélectricité. Les premières recherches en thermoélectricité se concentraient souvent sur les métaux, mais aucun résultat significatif n'a été obtenu car le coefficient Seebeck des métaux est trop faible (quelques millivolts par kelvin) [55]. Jusqu'aux années 1950, grâce aux avancées dans le domaine des semi-conducteurs, des progrès importants ont été réalisés dans les matériaux thermoélectriques semi-conducteurs, et certains matériaux thermoélectriques remarquables tels que Bi_2Te_3, PbTe et SiGe ont été développés pendant cette période [56]. Ces dernières années, avec les préoccupations croissantes concernant l'environnement et l'énergie, l'intérêt des chercheurs pour les nouvelles énergies et la conversion de l'énergie s'est intensifié, entraînant des avancées significatives dans le domaine des matériaux thermoélectriques. Pour une future société de l'Internet des objets (IoT), l'utilisation généralisée de capteurs pourrait créer une forte demande pour des solutions d'alimentation sans nécessité de remplacer les batteries. Les matériaux thermoélectriques représentent une solution prometteuse, car ils permettent de convertir la chaleur dissipée en électricité. En outre, ces matériaux trouvent des applications importantes dans les générateurs thermoélectriques portables et flexibles, les systèmes de récupération de chaleur résiduelle, les dispositifs de gestion thermique, ainsi que dans les technologies économes en énergie.

On peut envisager un avenir où la chaleur résiduelle d'une voiture servirait à chauffer ou rafraîchir les sièges, où un téléphone mobile se rechargerait simplement en immergeant une tasse dans de l'eau chaude, ou une montre fonctionnerait en permanence grâce à la température corporelle sans batterie. De plus, les matériaux thermoélectriques sont également utilisés dans des applications telles que les dispositifs de refroidissement électronique, les systèmes de gestion thermique dans les équipements industriels, et les générateurs thermoélectriques pour les satellites et les équipements spatiaux. Bien que certains de ces concepts soient déjà en cours de réalisation, ils mettent en lumière l'importance des recherches dans le domaine de la thermoélectricité.

Les applications actuelles de la thermoélectricité incluent une variété de domaines et de technologies, comme :

- Générateurs thermoélectriques (TEGs) : Utilisés pour convertir la chaleur résiduelle en électricité dans des environnements tels que les installations industrielles, les moteurs automobiles, et les centrales électriques. Ils sont également utilisés dans les satellites et les sondes spatiales pour générer de l'énergie à partir de la chaleur radioactive.
- Dispositifs de refroidissement thermoélectrique : Employés dans des systèmes de refroidissement pour des équipements électroniques, des boissons, ou des applications médicales, comme les

réfrigérateurs portables ou les dispositifs de refroidissement pour les composants informatiques.
- Applications dans les équipements portables : Intégrés dans les appareils électroniques portables pour la gestion thermique et la génération d'énergie, comme les montres, les capteurs portables et les dispositifs médicaux portables.
- Systèmes de récupération de chaleur : Utilisés pour capturer et réutiliser la chaleur perdue dans les processus industriels et les véhicules, contribuant ainsi à l'efficacité énergétique globale.
- Technologies de gestion thermique : Employés pour réguler la température des équipements électroniques sensibles, des batteries, et des composants dans divers dispositifs technologiques.
- Dispositifs de production d'énergie Autonome : Pour les systèmes IoT (Internet des Objets), où les thermoélectriques peuvent alimenter des capteurs sans nécessiter de remplacement de batteries, en utilisant la chaleur ambiante ou les variations de température.

Ces applications montrent l'importance croissante de la thermoélectricité dans divers domaines, allant de l'optimisation énergétique à la gestion thermique et à l'alimentation autonome des dispositifs.

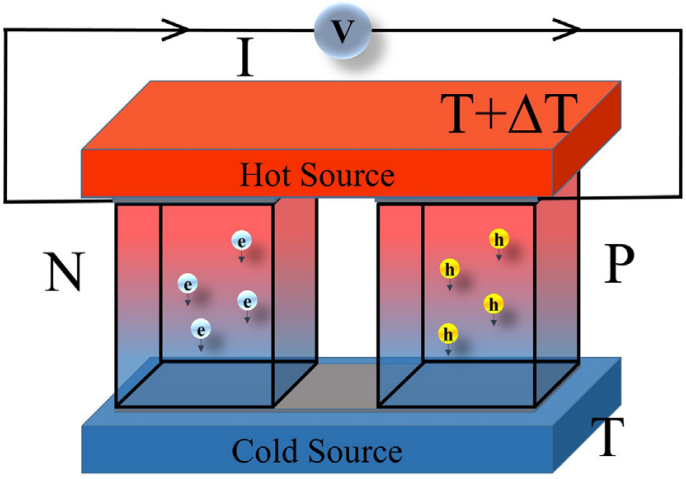


Figure 1.4 – Schéma montrant le mode de génération d'énergie par l'effet Seebeck.

Les principes de base de la génération d'énergie thermoélectrique reposent sur la conversion directe de la chaleur en électricité grâce à l'utilisation de matériaux thermoélectriques. Les éléments essentiels de ce processus :

- Effet Seebeck : Lorsque deux conducteurs ou semi-conducteurs différents sont réunis pour former une jonction et qu'un gradient de température est appliqué, une tension électrique est générée. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Seebeck, est la base de la production d'électricité à partir de la chaleur.
- Facteur de mérite élevé (idéalement zT>1) indique un matériau efficace pour les applications thermiques, comme la conversion d'énergie thermique en énergie électrique (générateurs thermoélectriques) ou la réfrigération. Les recherches actuelles visent à développer des matériaux avec zT proche de 3 ou plus pour améliorer leur utilisation pratique.
- Modules thermoélectriques : Les générateurs thermoélectriques sont constitués de modules composés de matériaux thermoélectriques disposés en série ou en parallèle. Chaque module est formé de paires de matériaux de type n (négatif) et de type p (positif) pour optimiser le rendement électrique (voir la figure 1.4).

– Production d'électricité : Lorsque le gradient de température est maintenu, les électrons ou les trous dans les matériaux thermoélectriques se déplacent du côté chaud vers le côté froid, générant ainsi une tension électrique. Cette tension est ensuite utilisée pour alimenter des dispositifs électriques ou peut être stockée pour une utilisation ultérieure.

3.3 Optoélectroniques

Les dispositifs optoélectroniques transforment les signaux électriques en signaux optiques (et vice versa) en utilisant l'interaction des ondes électromagnétiques de la lumière avec la matière [57]. Ils jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications, telles que, la télécommunication, le diagnostic médical et la production d'énergie. Les dispositifs optoélectroniques les plus utilisés sont :

– Diodes électroluminescentes (LEDs) : Ce sont des dispositifs semi-conducteurs qui émettent de la lumière lorsqu'un courant électrique les traverse. Les LEDs sont largement utilisées dans les écrans d'affichage, l'éclairage, et les indicateurs.
– Photodiodes : Ce sont des dispositifs semi-conducteurs qui convertissent la lumière en courant électrique. Les photodiodes sont utilisées dans des applications telles que les cellules solaires, les photomètres, et les systèmes de communication optique.
– Diodes laser : Ces dispositifs sont similaires aux LEDs mais produisent une lumière cohérente (lumière d'une seule longueur d'onde). Les diodes laser sont utilisées dans des applications comme la communication par fibre optique, les lecteurs de codes-barres, et les pointeurs laser.
– Cellules solaires (Cellules photovoltaïques) : Ces dispositifs convertissent directement la lumière du soleil en électricité grâce à l'effet photovoltaïque. Les cellules solaires sont une technologie clé dans le domaine des énergies renouvelables.
– Optocoupleurs (Opto-isolateurs) : Ces dispositifs transfèrent les signaux électriques entre deux circuits isolés en utilisant la lumière. Les optocoupleurs sont utilisés pour protéger les composants sensibles des hautes tensions et pour empêcher le bruit électrique de passer d'un circuit à l'autre.
– Écrans à cristaux liquides (LCDs) : Ce sont des écrans plats qui utilisent des cristaux liquides pour moduler la lumière. Les écrans LCD sont couramment utilisés dans les téléviseurs, les moniteurs d'ordinateurs, et les panneaux d'instruments.
– Phototransistors : Ces dispositifs sont similaires aux photodiodes mais ont une sensibilité plus élevée et peuvent amplifier le signal électrique généré par la lumière. Les phototransistors sont utilisés pour la détection de lumière et le commutateur optique.
– Dispositifs à transfert de charge (CCDs) : Ils sont utilisés dans les technologies d'imagerie numérique, telles que les caméras et les scanners. Les CCDs convertissent la lumière en signaux électroniques pouvant être traités pour former des images.
– Diodes électroluminescentes organiques (OLEDs) : Ce sont des LEDs fabriquées avec des composés organiques qui émettent de la lumière lorsqu'un courant électrique est appliqué. Les OLEDs sont utilisées dans les écrans de haute qualité pour smartphones, télévisions, et autres dispositifs.

4 Fondamentaux de la physique des matériaux

4.1 Propriétés électroniques

4.1.1 Structure de bandes

Les électrons d'un atome isolé occupent des orbitales atomiques, créant un ensemble discret de niveaux d'énergie. Lorsque plusieurs atomes se regroupent pour former une molécule, leurs orbitales atomiques se combinent pour donner des orbitales moléculaires, chacune ayant une énergie distincte. Autrement dit, n orbitales atomiques se combinent pour former n orbitales moléculaires. À mesure que le nombre d'atomes augmente, les orbitales moléculaires s'étendent de plus en plus, et les niveaux d'énergie deviennent de plus en plus denses. En fin de compte, cette collection d'atomes constitue une molécule géante, ou un solide. Pour ce solide, les niveaux d'énergie sont si rapprochés qu'ils peuvent être considérés comme formant un continuum appelé bandes d'énergie, bandes autorisées, ou simplement bandes disponibles pour les électrons dans le solide. Les bandes ont des largeurs variées, déterminées par le degré de chevauchement des orbitales atomiques à partir desquelles elles sont issues. Deux bandes adjacentes peuvent ne pas être suffisamment larges pour couvrir toute la plage d'énergie, créant ainsi un écart entre elles. Cet écart est appelé bande interdite. Les bandes interdites représentent des plages d'énergie non couvertes par aucune bande, en raison des largeurs finies des bandes d'énergie. L'ensemble des bandes d'énergie et des bandes interdites dans un solide est connu sous le nom de structure de bande électronique ou simplement structure de bande.

En physique de l'état solide, la structure de bande décrit les plages d'énergie accessibles aux électrons dans le solide, ainsi que celles qui leur sont interdites. Selon la mécanique quantique, ce phénomène résulte de la diffraction des ondes électroniques quantiques dans le réseau cristallin périodique. La théorie des bandes permet de déterminer ces bandes et les bandes interdites en analysant les fonctions d'onde quantiques permises pour un électron dans un vaste réseau périodique d'atomes, de molécules ou de solides.

Les calculs de structure de bande exploitent la nature périodique d'un réseau cristallin en utilisant sa symétrie. L'équation de Schrödinger pour un électron dans un potentiel périodique du réseau est résolue, donnant comme solutions les ondes de Bloch :

$$\Psi_{nk} = e^{ikr} u_{nk}(r) \tag{1.1}$$

où k est appelé le vecteur d'onde. Pour chaque valeur de k, il existe plusieurs solutions de l'équation de Schrödinger, identifiées par n l'indice de bande, qui numérote simplement les bandes d'énergie. Chacun de ces niveaux d'énergie évolue de manière continue avec les variations de k, formant ainsi une bande. Pour chaque bande, nous pouvons définir une fonction $\mathrm{E}_n(\mathrm{k})$, qui est la relation de dispersion des électrons dans cette bande. Le vecteur d'onde peut prendre n'importe quelle valeur à l'intérieur de la zone de Brillouin, qui est un polyèdre dans l'espace des vecteurs d'onde associé au réseau du cristal. Les vecteurs d'onde situés en dehors de la zone de Brillouin correspondent simplement à des

états physiquement identiques à ceux situés à l'intérieur de la zone de Brillouin. Dans une structure cubique de type demi-Heusler, les points de haute symétrie dans la zone de Brillouin sont étiquetés X, K, Γ, L, W et X.

Visualiser la forme d'une bande en fonction du vecteur d'onde est complexe, car cela nécessiterait un graphique en quatre dimensions : E en fonction de k_x, k_y et k_z. Dans la littérature scientifique, il est courant de voir des graphiques de structure de bandes montrant les valeurs de $E_n(k)$ pour k le long de lignes droites reliant des points de symétrie. Une autre méthode pour visualiser la structure de bandes consiste à tracer une isosurface d'énergie constante dans l'espace des vecteurs d'onde, représentant tous les états ayant une énergie égale à une valeur spécifique. L'isosurface des états dont l'énergie est égale au niveau de Fermi est connue sous le nom de surface de Fermi.

Un solide possède un nombre infini de bandes autorisées, tout comme un atome a un nombre infini de niveaux d'énergie. Cependant, la plupart de ces bandes ont une énergie trop élevée et sont généralement ignorées dans des circonstances ordinaires [58]. À l'inverse, il existe des bandes d'énergie très basse associées aux orbitales de cœur (comme les électrons 1s). Ces bandes de cœur à basse énergie sont également négligées car elles restent toujours remplies d'électrons et sont donc inertes [59]. De même, les matériaux ont plusieurs bandes interdites dans leur structure de bandes. Les bandes et les bandes interdites les plus importantes, celles pertinentes pour l'électronique et l'optoélectronique, sont celles dont les énergies sont proches du niveau de Fermi. Les bandes et les bandes interdites proches du niveau de Fermi portent des noms spécifiques, en fonction du matériau :

- Dans un semi-conducteur ou un isolant, le niveau de Fermi est entouré par un gap de bande. La bande la plus proche au-dessus du gap de bande est appelée la bande de conduction, et la bande la plus proche en dessous du gap est appelée la bande de valence. Le nom 'bande de valence' a été inventé par analogie avec la chimie, car dans de nombreux semi-conducteurs, la bande de valence est constituée des orbitales de valence.
- Dans un métal, le niveau de Fermi se situe à l'intérieur d'une ou plusieurs bandes permises où il y a un chevauchement entre les bandes de conduction et les bandes de valence.
- Dans un demi-métal, le chevauchement entre les bandes de conduction et de valence s'effectue seulement dans un seul canal de spin, up ou down. Ce canal se comporte comme un métal, tandis que l'autre canal se comporte comme un semi-conducteur.

Les gaps énergétiques peuvent être classés en deux types (voir la figure 1.5) :

- Gap directe : l'état d'énergie la plus basse au-dessus du gap a le même k que l'état d'énergie la plus élevée en dessous du gap.
- Gap indirecte : les états les plus proches au-dessus et en dessous du gap n'ont pas la même valeur de k.

4.1.2 Densité d'états électroniques

En physique de l'état solide et de la matière condensée, la densité d'états électroniques (density of states DOS) d'un système décrit le nombre d'états par intervalle d'énergie à chaque niveau d'énergie disponibles pour être occupés par les électrons. Une densité d'états électroniques élevée à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'il y a de nombreux états disponibles pour l'occupation. Une densité

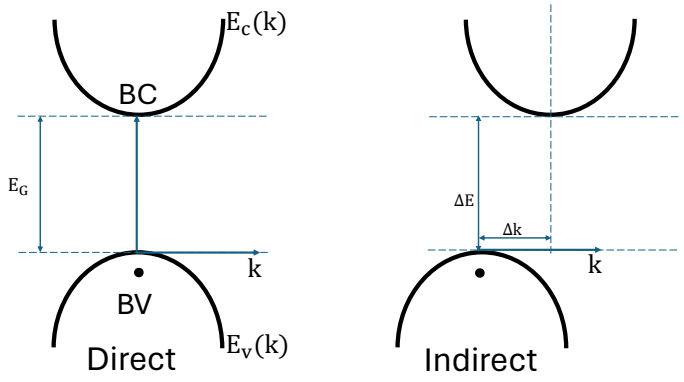


Figure 1.5 – schéma illustrant les gaps de bande directe et indirecte.

d'états électroniques nulle indique qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. En général, la densité d'états électroniques est une moyenne sur les domaines spatial et temporel occupés par le système.

La densité d'états électroniques pour une bande donnée n, N_n, est définie comme suit :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} \delta(E - E_n(k)) \tag{1.2}$$

où $E_n(k)$ décrit la dispersion de la bande donnée et l'intégrale est effectuée sur la zone de Brillouin. Une représentation alternative de la densité d'états repose sur le fait que $N_n dE$ est proportionnelle au nombre de vecteurs d'onde autorisés dans la bande n dans la gamme d'énergie de E à E+dE.

La densité d'états totale $N_{tot}(E)$ est obtenue par sommation sur toutes les bandes :

$$N_{tot}(E) = \sum_n N_n(E) \tag{1.3}$$

L'intégrale de $N_{tot}(E)$ de moins l'infini jusqu'au niveau de Fermi donne le nombre total d'électrons dans la cellule unitaire :

$$N_{cu}(E) = \int_{-\infty}^{E_F} N_{tot}(E) \tag{1.4}$$

Dans un système à spin polarisé, on peut définir des densités d'états distinctes pour les électrons à spin vers le haut (spin-up) et à spin vers le bas (spin-down). La densité d'états totale est obtenue en additionnant ces deux composantes, et leur différence est appelée la densité d'états de spin.

La densité d'états partielle (PDOS) et la densité d'états locale (LDOS) sont des outils semi-qualitatifs essentiels pour l'analyse de la structure électronique. La densité d'états locale identifie les atomes du système qui contribuent aux états électroniques dans différentes parties du spectre énergétique. La densité d'états partielle approfondit cette analyse en décomposant les contributions selon le moment angulaire des états. Savoir si les principaux pics de la DOS ont un caractère s, p ou d est souvent pertinent. Les analyses de LDOS et de PDOS fournissent des informations qualitatives sur la nature de l'hybridation électronique dans le système et sur l'origine des principales caractéristiques observées dans la spectroscopie photoélectronique aux rayons X et les spectres optiques.

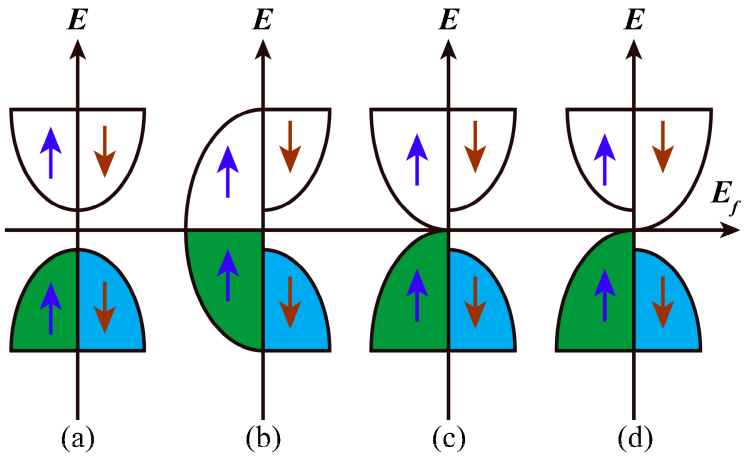


Figure 1.6 – Représentation schématique de la densité d'états de (a) semi-conducteurs, (b) demi-métal, (c,d) semi-conducteurs spin gapless. Les flèches (↑) et (↓) indiquent respectivement le canal de spin vers le haut (spin-up) et vers le bas (spin-down). La partie colorée désigne la bande de valence et la partie non colorée désigne la bande de conduction.

4.2 Propriétés optiques

Étant donné que la lumière se propage sous forme d'onde électromagnétique dans le vide et dans les milieux matériels, l'analyse des propriétés optiques de tout milieu, qu'il s'agisse d'un semi-conducteur ou non, débute par l'exposition des quatre équations de Maxwell en l'absence de charges et de courants, qui sont résumées ci-dessous [60] :

$$div\,\overrightarrow{E} = 0 \tag{1.5}$$

$$div\,\overrightarrow{B} = 0 \tag{1.6}$$

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{E} = -\frac{\partial \overrightarrow{B}}{\partial t} \tag{1.7}$$

$$\overrightarrow{rot}\,\overrightarrow{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \overrightarrow{E}}{\partial t} \tag{1.8}$$

Ces équations décrivent la propagation des ondes électromagnétiques dans le vide. Les solutions de ces équations prennent la forme d'ondes planes :

$$\overrightarrow{E} = \overrightarrow{E}_0 e^{j(k.r-\omega t)} \tag{1.9}$$

$$\overrightarrow{B} = \overrightarrow{B}_0 e^{j(k.r-\omega t)} \tag{1.10}$$

où $\overrightarrow{E}_0$ et $\overrightarrow{B}_0$ sont les amplitudes du champ électrique et magnétique, respectivement, k est le vecteur d'onde, et ω est la pulsation de l'onde.

Pour simplifier, nous considérons une onde électromagnétique plane qui se propage suivant l'axe (oz) et polarisé suivant l'axe (ox). On peut montrer facilement à partir des quatre équations de Maxwell que la composante E_x du vecteur champ électrique satisfait l'équation de propagation suivante :

$$-c^2 \frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} + 4\pi\mu\sigma \frac{\partial E_x}{\partial t} + \mu\varepsilon \frac{\partial^2 E_x}{\partial t^2} = 0 \tag{1.11}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide, μ la permittivité magnétique ($\mu = 1$ pour les milieu non magnétique), ε la constante diélectrique et σ la conductivité du matériau. La solution de cette équation peut se mettre sous la forme :

$$E_x = E_0 e^{i(\frac{\overline{n}\omega z}{c} - \omega t)} \tag{1.12}$$

où :

$$\overline{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega) \tag{1.13}$$

avec $n(\omega)$ est la partie réelle de l'indice, représentant le changement de vitesse de la lumière dans le milieu par rapport à la vitesse de la lumière dans le vide ($n(\omega) = \mathrm{c}/v(\omega)$), il est souvent appelé indice de réfraction. $k(\omega)$ est la partie imaginaire de l'indice, représentant l'absorption du matériau, c'est-à-dire la perte d'énergie de l'onde électromagnétique lors de son passage à travers le matériau.

A partir de l'équation 1.13, on trouve les deux équations :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \tag{1.14}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \tag{1.15}$$

avec $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ présentent la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique respectivement ($\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + \varepsilon_2(\omega)$). La théorie de la réponse linéaire lie la partie réelle de la constante diélectrique à sa partie imaginaire par les relations de Kramers-Kronig suivantes [61] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi k}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} \langle \Psi_k^c | \, u.r \, | \Psi_k^v \rangle \, |^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \tag{1.16}$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \tag{1.17}$$

où ω est la pulsation de la lumière, e est la charge électronique, u est le vecteur définissant la polarisation du champ électrique incident, P représente l'intégrale principale, et Ψ_k^c et Ψ_k^v sont respectivement les fonctions d'onde de la bande de conduction et de la bande de valence à k.

En utilisant les équations 1.14 et 1.15, il est possible d'exprimer n et k en fonction de ε_1 et ε_2 :

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \tag{1.18}$$

$$k = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \tag{1.19}$$

En utilisant l'équation 1.12, nous pouvons formuler l'équation du champ électrique à l'intérieur du milieu conducteur de la manière suivante :

$$E_x = E_0 e^{i(\frac{\overline{n}\omega z}{c} - \omega t)} = E_0 e^{(\frac{-k\omega z}{c})} e^{i(\frac{n\omega z}{c} - \omega t)} \tag{1.20}$$

Le facteur $e^{(\frac{-k\omega z}{c})}$ représente le facteur d'atténuation de l'onde dans le matériau, et le reste

représente l'onde de pulsation ω se propageant à la vitesse $v = c/n$.

En pratique, l'intensité lumineuse est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique de l'onde électromagnétique. Alors le coefficient d'absorption α est déterminé par :

$$I = e^{(\frac{-2k\omega z}{c})} = e^{-\alpha z} \tag{1.21}$$

donc :

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{1.22}$$

avec λ est la longueur d'onde dans le vide.

Le coefficient de réflexion R, qui quantifie la portion de la lumière réfléchie par le matériau est établi par la relation suivante :

$$R = \frac{I_r}{I_i} \tag{1.23}$$

En imposant les conditions aux limites à z=0, la composante tangentielle du champ électrique demeure reste continue. Par conséquent, le coefficient de réflexion R est calculé en divisant le flux incident par le flux réfléchi :

$$R(\omega) = \left|\frac{1 - \overline{n}(\omega)}{1 + \overline{n}(\omega)}\right| = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \tag{1.24}$$

Selon le principe de conservation de l'énergie, nous avons l'énergie de l'onde incident équivalent à la somme de l'énergie réfléchie, transmise et absorbée :

$$R + A + T = 1 \tag{1.25}$$

4.3 Propriétés de transport

La théorie semi-classique du transport de Boltzmann est une approche intermédiaire entre la physique classique et la physique quantique pour étudier le transport des particules dans un milieu. Elle est souvent utilisée pour décrire le mouvement des particules dans des systèmes où des effets quantiques et classiques interagissent. Elle combine les principes de la mécanique classique avec ceux de la mécanique quantique. Elle est souvent appliquée dans des domaines tels que la physique des semi-conducteurs, la physique des plasmas, la physique des solides.

Pour comprendre la méthode de calcul et l'approche de la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, nous pouvons d'abord définir le courant électrique des porteurs comme suit :

$$J = e\sum_{\overrightarrow{k}} f_{\overrightarrow{k}} v_{\overrightarrow{k}} \tag{1.26}$$

où $f_{\overrightarrow{k}}$ définit la population de l'état quantique $\overrightarrow{k}$ associé à la vitesse de groupe $v_{\overrightarrow{k}}$ définie par :

$$v_{\overrightarrow{k}} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon_{\overrightarrow{k}}}{\partial \overrightarrow{k}} \tag{1.27}$$

Les divers mécanismes qui altèrent la nature de la fonction de distribution résultent de l'influence de champs externes, tels que les champs électriques et magnétiques, ou encore d'un gradient de température, ainsi que des variations de concentration dues à la diffusion. De plus, la diffusion des porteurs par des phonons, des impuretés, et autres perturbations dans le réseau cristallin joue également un rôle significatif dans ces modifications. L'équation de transport de Boltzmann donne une idée de l'interaction entre différents mécanismes, et sa solution définit la population de l'état quantique avec une équation générale définie comme suit :

$$\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t} + v_{\vec{k}}.\nabla_{\vec{r}} f_{\vec{k}} + \frac{e}{\hbar}\left(\vec{E} + \frac{1}{c} v_{\vec{k}} \wedge \vec{H}\right).\nabla_{\vec{k}} f_{\vec{k}} = \left(\frac{\partial f_{\vec{k}}}{\partial t}\right)_{coll} \tag{1.28}$$

L'équation ci-dessus, en l'absence de champ externe, donne sa solution en utilisant la fonction de distribution de Fermi f_0 dans le cadre de l'approximation de relaxation de temps constante (CRTA) et de la méthode de linéarisation. La fonction de distribution, exprimée en termes de la fonction de distribution de Fermi, est définie comme suit :

$$f_{\vec{k}} = f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + e\left(\frac{\partial f_0}{\partial t}\right)\tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}}.\vec{E} \tag{1.29}$$

où τ représente le temps de relaxation. Ici, nous définissons, pour simplifier, la fonction de distribution de transport Ξ :

$$\Xi = \sum_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} v_{\vec{k}} \tag{1.30}$$

En utilisant cette distribution, les différents coefficients de transport, à savoir, la conductivité électrique :

$$\sigma = e^2 \int_{\varepsilon} \Xi(\varepsilon)(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon})d\varepsilon \tag{1.31}$$

Le coefficient de Seebeck, qui est défini comme la différence de tension électrique par rapport à la différence de température entre deux points ($S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$), et peut être déterminé en utilisant la distribution de transport de la manière suivante :

$$S = \frac{e k_B}{\sigma} \int_{\varepsilon} \Xi(\varepsilon)(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon})\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T} d\varepsilon \tag{1.32}$$

Ce coefficient peut aussi calculé en utilisant la formule de Mott pour les métaux :

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2}{3e}\frac{d(ln\sigma)}{d\varepsilon} \tag{1.33}$$

La conductivité thermique électronique :

$$\kappa_e = \frac{1}{T}\int_{\varepsilon} \Xi(\varepsilon)(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon})(\varepsilon - \varepsilon_F)^2 d\varepsilon \tag{1.34}$$

4.4 Propriétés mécanique

4.4.1 Tenseur d'élasticité

Pour assurer une intégration adéquate des matériaux dans les nouvelles technologies, il est essentiel d'examiner en détail leurs propriétés élastiques et mécaniques. Une approche courante pour analyser ces caractéristiques consiste à effectuer des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La relation constitutive entre les déformations et les contraintes décrit le comportement élastique d'un matériau. Une approximation fréquemment utilisée est la réponse linéaire, introduite par Hook, et applicable lorsque les déformations sont faibles. Selon cette approximation, il est supposé que la contrainte et la déformation sont proportionnelles, et sont respectivement décrites par des tenseurs symétriques du seconde ordre σ_{ij} et ε_{ij}.

Lors de la déformation homogène d'un cristal, la loi de Hooke peut être exprimée mathématiquement comme suit [62] :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \tag{1.35}$$

où, σ_{ij} représente les composantes du tenseur de contrainte, C_{ijkl} sont les composantes du tenseur de rigidité élastique, et ε_{kl} représente les composantes du tenseur de déformation.

Dans cette équation 1.35, i et j sont des indices représentant les directions des composantes de contrainte et de déformation (par exemple, i, j = 1, 2, 3 pour un espace tridimensionnel), k et l sont des indices représentant les directions spatiales dans lesquelles la déformation se produit. Aussi cette équation représente un ensemble de neuf équations comportant un total de 81 coefficient C_{ijkl} dans une forme compacte. Lorsque les tenseurs de contrainte et de déformation sont symétriques, cela implique $\sigma_{ij} = \sigma_{ji} \Longrightarrow C_{ijkl} = C_{jikl}$ et $\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \Longrightarrow C_{ijkl} = C_{ijlk}$. Ce qui réduisent le nombre total de coefficient C_{ijkl} indépendants de 81 à 36.
En utilisant la notation de Voigt, le tenseur d'élasticité peut être exprimé de la manière suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \tag{1.36}$$

La symétrie $C_{ijkl} = C_{ijlk}$ donne à la matrice d'élasticité C une symétrie par rapport à sa diagonale

principale, ce qui ramène le nombre de constantes indépendantes à 21.

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \tag{1.37}$$

si la densité d'énergie libre du cristal est représentée par E, alors la contrainte nécessaire pour déformer le cristal peut être calculée de la manière suivante :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \tag{1.38}$$

selon l'équation 1.35 :

$$C_{ijkl} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}} \Longrightarrow C_{ijkl} = \frac{\partial^2 \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \tag{1.39}$$

4.4.2 Symétries des cristaux et critères de stabilité

En fait, les deux réductions évoquées précédemment sont universelles et s'appliquent à tous les matériaux. Un matériau qui possède 21 constantes d'élasticité indépendantes est considéré comme totalement anisotrope et ne présente aucune symétrie opérationnelle. Les symétries des cristaux influent sur le nombre de constantes d'élasticité indépendantes, lequel diminue avec l'augmentation de la symétrie cristalline. Cette relation entre le nombre de constantes d'élasticité indépendantes et leur anisotropie est liée à la structure cristalline, qu'il s'agisse de structure monocliniques, orthorhombiques, trigonales et tétragonales ou cubiques. Pour cette étude, nous concentrons notre attention sur la structure cubique, étant donné que la plupart des matériaux examinés cristallisent dans cette même structure.

Un matériau isotrope ne possède que deux constantes d'élasticité indépendantes C_{11} et C_{12}, étant donné que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$; $C_{12} = C_{13} = C_{23}$, et $C_{44} = C_{55} = C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$, donc le tenseur d'élasticité peut être exprime de la manière suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & [C_{11} - C_{12}]/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & [C_{11} - C_{12}]/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & [C_{11} - C_{12}]/2 \end{pmatrix} \tag{1.40}$$

Les matériaux qui possèdent une symétrie cubique se définissent par trois constantes d'élasticité indépendantes C_{11}, C_{12} et C_{44}. Cela découle du fait que $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, et $C_{44} =$

$C_{55} = C_{66}$, tandis que les autres constantes sont nulles [63]. Ainsi, le tenseur d'élasticité est exprimé par :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \tag{1.41}$$

4.4.3 Module de Young E et coefficient de Poison, module de compressibilité B et de cisaillement G

Les modules élastiques sont des paramètres qui définissent la manière dont un matériau répond à une force externe, en détaillant sa rigidité et sa capacité à subir des déformations sous contrainte.

Le module de Young E, également connu sous le nom de module de rigidité est une mesure de la résistance d'un matériau à la déformation uni-axiale due à la tension ou à la compression. Il est défini comme le rapport entre la contrainte de traction et la déformation longitudinale. Il est généralement exprimé en (Pa) ou en (GPa) pour des valeurs plus pratiques. Ce module peut exprimer de la manière suivante :

$$E = \frac{\sigma_i}{\varepsilon_i} \tag{1.42}$$

avec, σ_i désigne la contrainte de traction appliquée dans la direction (i), et ε_i représente la déformation dans la direction de traction.

Supposons un solide de longueur L_0 soumis à une force de traction F qui entraîne une élongation ΔL, la contrainte de traction σ_i est calculée par :

$$\sigma_i = \frac{F}{S} \tag{1.43}$$

avec, S représente la section transversale de solide, alors, la déformation résultante est donnée par :

$$\varepsilon_i = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.44}$$

En utilisant les deux équations précédentes, le module de Young peut être exprimé de la manière suivante :

$$E = \frac{F\Delta L}{SL_0} \tag{1.45}$$

Le coefficient de Poison ν est défini comme la rapport de la déformation transversale à la déformation longitudinale dans une direction donnée, lorsque le matériau est soumis à une contrainte uni-axiale. Il est utilisé pour caractériser le comportement élastique des matériaux. Le coefficient de Poisson est donné par :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{tr}}{\varepsilon_{log}} \tag{1.46}$$

Le module de compressibilité évalue la résistance d'un matériau aux changements de volume, offrant ainsi une estimations de la réponse élastique d'un matériau sous une contrainte isotrope. Ce module est défini comme l'inverse de la compressibilité isentropique β ($B = \beta^{-1}$) :

$$\beta = -\frac{1}{V}\frac{dV}{dP} \tag{1.47}$$

à T = 0 K, l'entropie du système est constante, alors la variation d'énergie associée à un changement de volume de dV est $dU = TdS - PdV = -PdV$, donc le module de compressibilité est calculé par l'équation suivante :

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{d^2U}{dV^2} \longrightarrow B = V\frac{d^2U}{dV^2} \tag{1.48}$$

où, V le volume et U l'énergie interne et P la pression.

Le module de cisaillement G évalue la résistance à la déformation tout en conservant le volume constant.

4.4.4 Vitesses des ondes acoustiques

Les vitesses des ondes élastiques longitudinales v_l, transversales v_t, et moyenne v_m peuvent être estimées à partir des connaissances des modules de compressibilité et de cisaillement, ainsi que de la densité du matériau ρ [64, 65] :

$$v_l = \sqrt{\frac{3B + 4G}{3\rho}} \quad , \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad , \quad v_m = \sqrt[3]{\frac{2}{v_t^3} + \frac{3}{v_l^3}} \tag{1.49}$$

4.4.5 Température de Debye et de fusion

La température de Debye θ_D est un paramètre thermodynamique essentielle qui peut être estimé de la vitesse moyenne des ondes élastiques et de la densité du matériau. À noter qu'à basses températures, θ_D calculée à partir des constantes élastiques est approximativement égale à celle obtenue par les mesures de la chaleur spécifique. Ceci s'explique par le fait qu'aux basses températures, seuls les phonons acoustiques contribuent aux excitations vibrationnelles affectant la chaleur spécifique du matériau. Nous calculons θ_D en utilisant la formule suivante [64] :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B}\sqrt[3]{\frac{3n}{4\pi}\frac{\rho N_A}{M}} \times v_m \tag{1.50}$$

où k_B, h, n, ρ, N_A et M représentent respectivement la constante de Boltzmann, la constante de Planck, le nombre d'atomes dans la cellule, la densité du matériau, le nombre d'Avogadro et la masse moléculaire de la cellule.

La température de fusion T_f désigne la température à laquelle une substance passe de l'état solide à l'état liquide. Elle est estimée en utilisant le relation empirique suivante :

$$T_f = (553 + 5.911 \times C_{11}) \tag{1.51}$$

4.5 Propriétés thermodynamiques

Le modèle de Debye quasi-harmonique basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [66], qui prend en compte la contribution des phonons, il est appliqué pour étudier les propriétés thermodynamiques des solides. Selon la thermodynamique standard, si le système est maintenu à une température fixe T et soumis à une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre est celui qui minimise l'énergie de Gibbs non-équilibrée de la phase cristalline [67] :

$$G^*(x, P, T) = E(x) + PV(x) + A_{vib}[x, T] \tag{1.52}$$

Par rapport à tous les paramètres de configuration internes, ces paramètres, regroupés dans le vecteur de configuration x, incluent toutes les informations géométriques pertinentes pour une structure cristalline donnée. Sur le côté droit de l'équation 1.52, $E(x)$ représente l'énergie totale du cristal. Le deuxième terme, PV, correspond à la condition de pression hydrostatique constante. Enfin, le troisième terme, A_{vib}, est l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle, qui inclut les contributions des vibrations du réseau à l'énergie interne et au changement d'entropie. Le calcul statistique rigoureux de A_{vib} dépend de la connaissance des niveaux vibratoires exacts, obtenue par l'approximation quasi-harmonique [67] :

$$A_{vib}[x, T] = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2}\hbar\omega + k_B T \left(1 - exp\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] g(x, \omega)dx \tag{1.53}$$

où $g(x, \omega)$ est la densité d'états des phonons ou des vibrations. En appliquant la condition statique, l'équation 1.52 peut être modifiée sous la forme suivante :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta_D(V), T] \tag{1.54}$$

Le modèle de Debye de la densité d'états des phonons nous permet d'écrire l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle comme suit :

$$A_{vib}[\theta_D, T] = nk_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3ln\left(1 - exp\frac{-\theta_D}{T}\right) - D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\right] \tag{1.55}$$

où θ_D est la température de Debye, n est le nombre d'atomes par unité de formule, et $D(\frac{\theta_D}{T})$ est l'intégrale de Debye, qui est définie comme suit :

$$D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = \frac{3}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \left(\frac{x^3}{e^x - 1}\right) dx \tag{1.56}$$

La chaleur spécifique à volume constant C_v, qui tient compte de la contribution du réseau, peut être dérivée comme suit :

$$C_v = 3nk_B T \left[4D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - \left(\frac{3\frac{\theta_D}{T}}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1}\right)\right] \tag{1.57}$$

Pour obtenir les valeurs de toutes les propriétés thermodynamiques telles que l'entropie, la capacité

à volume constant, et d'autres, la fonction de Gibbs non-équilibrée G^* et l'énergie E doivent être prédéterminées.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différents types d'alliages Heusler et leurs applications dans divers domaines, tels que la spintronique, les dispositifs thermoélectriques et optoélectroniques.

Nous avons également présenté certains fondamentaux de la physique des matériaux, telles que, les propriétés électroniques (a densité d'état et la structure de bandes), les propriétés thermoélectriques (comme le coefficient Seebeck ainsi que la conductivité thermique et électronique), les propriétés optoélectroniques (comme l'indice de réfraction, la réflectivité) et les propriétés mécaniques telles que, le tenseur d'élasticité et les modules d'élasticité. Nous avons également abordé les propriétés thermodynamiques, telles que la chaleur spécifique à volume constant et l'entropie.

Chapitre 2

Théorie de la fonctionnelle de la densité et les outils de calcul

1 Introduction

Les propriétés physiques des systèmes solides sont déterminées par trois approches distinctes. La première repose entièrement sur des méthodes empiriques, impliquant la réalisation de mesures expérimentales et l'exploitation des résultats obtenus. La deuxième approche est semi-empirique, basée sur des modélisations théoriques mais nécessitant des études expérimentales pour ajuster les paramètres du modèle. Enfin, la troisième approche utilise des lois théoriques intégrées dans des programmes informatiques, constituant ainsi l'approche ab initio.

Au sein des approches ab initio, on peut citer la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory (DFT)), élaborée par Hohenberg et Kohn [68]. Il s'agit d'une méthode de calcul de la structure électronique dans laquelle la densité électronique $\rho(\mathrm{r})$ joue un rôle central, contrairement à la méthode Hartree-Fock [28, 69], qui se base sur la fonction d'onde à N corps. Son origine remonte au modèle élaboré par Thomas et Fermi [70, 71] à la fin des années 1920. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W. Kohn d'une part, et de W. Kohn et L.J. Sham [72], lauréats du prix Nobel en 1998, d'autre part, ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. C'est une théorie rigoureusement exacte dans son principe, capable de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental, ainsi que de déterminer les caractéristiques électroniques, optiques et magnétiques des systèmes atomiques ou moléculaires.

2 Résolution d'équation de Schrödinger pour N corps

2.1 L'équation de Schrödinger

La résolution numérique de l'équation de Schrödinger à N corps représente une tâche complexe. Cependant, en la simplifiant en un système d'équations mono-corps, sa résolution numérique devient

plus accessible, en particulier grâce à certaines approximations. Ce document expose la méthode utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger en employant divers niveaux d'approximations, ce qui permet de traiter des systèmes de grande taille tels que ceux à N corps. D'un point de vue microscopique, un cristal peut être considéré comme composé d'un nombre considérable de particules en interaction (noyaux + électrons). Il représente un défi théorique fondamental en physique du solide, nécessitant la résolution de l'équation de Schrödinger pour représenter le cristal dans un système quantique et expliquer ainsi ses propriétés physico-chimiques.

L'équation de Schrödinger indépendante du temps s'écrit comme suit :

$$H\Psi(R_I, r_i) = E\Psi(R_I, r_i) \tag{2.1}$$

Avec, $\Psi(\mathrm{R}_I\ ,\ \mathrm{r}_i)$ représente la fonction d'onde de l'ensemble des particules (noyaux : $\mathrm{R}_I\{\ I = 1,\ 2,$ ...P$\}$ et électrons : $\mathrm{r}_i\ \{i = 1,\ 2,$ ...N$\}$), et E désignant l'énergie de l'état fondamental du système avec N électrons et P noyaux. H représente l'hamiltonien total associé à ce système et qui traduit les effets d'interaction entre les constituants du cristal, défini comme la somme de l'opérateur des énergies cinétiques totales ($\mathrm{T}_{tot} = \mathrm{T}_N + \mathrm{T}_e$) et des opérateurs des énergies coulombiennes ($\mathrm{V}_{tot} = \mathrm{V}_{N-N} + \mathrm{V}_{e-e} + \mathrm{V}_{N-e}$).

L'énergie cinétique des noyaux est donnée par :

$$T_N = -\frac{1}{2}\sum_{I=1}^{P}\frac{\nabla^2}{M_I} \tag{2.2}$$

L'énergie cinétique des électrons est donnée par :

$$T_e = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2}{m_i} \tag{2.3}$$

L'énergie potentielle d'interaction répulsive électron-électron est donnée par :

$$V_{N-N} = \sum_{I,J\neq I}^{P}\frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0|R_I - R_J|} \tag{2.4}$$

L'énergie potentielle d'interaction répulsive électron-électron est donné par :

$$V_{e-e} = \sum_{i,j\neq i}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_j|} \tag{2.5}$$

L'énergie potentielle d'interaction attractive noyaux-électron est donné par :

$$V_{N-e} = -\sum_{i}^{N}\sum_{I}^{P}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0|R_I - r_i|} \tag{2.6}$$

avec

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.
M : la masse du noyau.
r_i, r_j : définissent les positions des électrons (i) et (j) respectivement.
R_I, R_J : définissent les positions des noyaux (I) et (J) respectivement.
Z_I, Z_J : sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J) respectivement.
ε_0 : permittivité diélectrique du vide.

La résolution exacte et analytique de l'équation de Schrödinger demeure une tâche complexe pour la plupart des systèmes. En pratique, pour un système solide composé de plusieurs atomes, le potentiel influençant chaque électron est déterminé non seulement par ses voisins les plus proches, mais également par tous les autres électrons du système. La complexité analytique de cette équation provient du Hamiltonien H, qui englobe toutes les interactions entre les noyaux et les électrons. À l'exception des atomes d'hydrogène, aucune solution analytique exacte n'est disponible pour cette équation. Cependant, il est possible, en utilisant différentes approximations, de calculer des solutions approximatives.

2.2 Les différents approximations

2.2.1 L'approximations de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer simplifie considérablement le processus de résolution de l'équation de Schrödinger [73]. Cette approximation repose sur la constatation que les noyaux sont significativement plus lourds que les électrons (environ 2000 fois), et que les électrons peuvent se déplacer plus rapidement que les noyaux dans les solides. Ainsi, le déplacement des noyaux est négligeable par rapport à celui des électrons, entraînant une énergie cinétique nulle pour les noyaux et un terme d'interaction constant entre eux. Ceci correspond à l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. Donc les électrons se déplacent dans le champ électrostatique créé par les noyaux considérés comme fixes. L'hamiltonien de ce système peut être formulé comme suit :

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\frac{\nabla^2}{m_i} + \sum_{i,j\neq i}^{N}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_j|} - \sum_{i}^{N}\sum_{I}^{P}\frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0|R_I - r_i|} \tag{2.7}$$

Malgré une réduction de complexité, cette équation reste mathématiquement insoluble, à l'exception de l'atome d'hydrogène et des systèmes hydrogénoïdes.

2.2.2 L'approximations de Hartree-Fock

En 1927, Douglas Hartree a introduit une méthode pour calculer les fonctions d'onde et les énergies propres d'un système électronique [28]. Selon cette méthode, une fonction d'onde multi-électronique peut être exprimée comme le produit des fonctions mono-électroniques, connu sous le nom de produit de Hartree. De plus, l'hamiltonien du système électronique peut être représenté comme la somme des hamiltoniens mono-électroniques.

Cette approche, basée sur l'hypothèse des électrons libres, considère qu'un électron peut se déplacer de manière indépendante par rapport aux autres, leurs mouvements étant décorrélés. Dans cette perspective, Hartree a introduit un potentiel décrivant l'interaction d'un électron de coordonnée r avec le nuage électronique.

La fonction d'onde d'un tel système peut être exprimée comme suit :

$$\Psi(r_1, r_2, ..., r_N) = \Psi(r_1)\Psi(r_2).....\Psi(r_N) \tag{2.8}$$

Par conséquent, l'hamiltonien peut être formulé de la manière suivante :

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i \tag{2.9}$$

avec H_i représente l'hamiltonien associé à l'électron (i), il est défini comme suit :

$$H = -\frac{1}{2}\frac{\nabla^2}{m_i} + U_i(r_i) + V_i(r_i) \tag{2.10}$$

où, $U_i(r_i)$ et $V_i(r_i)$ représentent respectivement l'énergie potentielle d'un électron (i) sous l'influence du champ moyen généré par tous les autres électrons, ainsi que l'énergie potentielle de même électron dans le champ moyen produit par l'ensemble des noyaux du cristal.

$$U_i(r_i) = \sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - r_j|} \tag{2.11}$$

$$V_i(r_i) = -\sum_I \frac{Z_I e^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i - R_I|} \tag{2.12}$$

Cette approximation conduit à des résultats moins précis pour les solides, car la présence des interactions coulombiennes entre les électrons dans l'hamiltonien multi-électronique empêche l'écriture de ce dernier comme la somme des hamiltoniens mono-électroniques. Cela se traduit par l'impossibilité d'exprimer la fonction d'onde poly-électronique d'un tel système comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques.

Le champ de Hartree permet de simplifier l'équation multiple en un système d'équations pour un seul électron. Cependant, étant donné que l'électron est un fermion, la fonction d'onde totale doit demeurer antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques, un aspect négligé par Hartree. Pour résoudre ce problème, Fock a suggéré l'application du principe d'exclusion de

Pauli [69], où la fonction d'onde électronique est formulée sous la forme d'un déterminant de Slater :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & . & . & . & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & . & . & . & \Psi_2(r_N) \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & . & . & . & \Psi_N(r_N) \end{pmatrix} \tag{2.13}$$

où, $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est la constante de normalisation.

3 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La deuxième catégorie majeure des méthodes ab initio, utilisée pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique indépendante du temps, s'appuie sur l'utilisation de la densité électronique. La première formulation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été proposée par L. H. Thomas et E. Fermi en 1927 [70, 74]. Le principe fondamental réside dans le remplacement de la fonction d'onde électronique corrélée du système, dépendant des 4N coordonnées d'espace et de spin décrivant les N électrons du système, par une densité électronique ne dépendant que des trois variables d'espace.

Thomas-Fermi considère le système comme un gaz d'électrons homogène non interagissants, avec une densité égale à la densité locale. Les résultats de cette méthode sont moins précis en raison de la négligence totale de l'effet d'échange et de la corrélation entre les électrons. Trois ans plus tard, P. Dirac propose un nouveau formalisme de DFT dans lequel il prend en compte l'interaction d'échange entre les électrons, conduisant à une énergie fonctionnelle pour les électrons baignant dans le potentiel externe $V_{ext}(r)$.

3.1 La densité électronique

La densité électronique $\rho(r)$ est une mesure de la répartition des électrons dans un système. Elle représente le nombre d'électrons par unité de volume dans l'espace pour un état donné. Elle exprime également la probabilité de trouver un électron dans un volume d'espace autour d'un point spécifique. Mathématiquement, elle est définie comme l'intégrale de la densité de charge électronique sur toutes les coordonnées d'espace et de spin des électrons. Cette intégrale multiple peut être exprimée comme suit :

$$\rho(r) = N \int \cdots \int_V |\Psi(r_1, \ldots, r_N)|^2 \, dr_1 \ldots dr_N \tag{2.14}$$

où, $\Psi(r)$ est la fonction d'onde électronique, qui dépend des coordonnées spatiale r, et $|\Psi(r_1, \ldots, r_N)|^2$ représente la probabilité de présence d'un électron à une position donnée.

Les caractéristiques essentielles de la densité électronique d'un système sont les suivantes :

– $\rho(r)$ est une fonction qui ne peut être négative,dépend seulement de trois variables spatiales, tandis que $\Psi(r)$ nécessite 3N coordonnées spatiales et N coordonnées de spin, Cette différence permet d'accélérer les calculs lors d'utilisation de $\rho(r)$ pour analyser la structure électronique d'un système.
– La densité électronique s'annule à l'infini ($r \to \infty$) et elle s'intègre pour fournir le nombre total d'électrons :

$$\lim_{r\to\infty} \rho(r) = 0 \tag{2.15}$$

$$\int \rho(r)d(r) \ = N \tag{2.16}$$

– La densité électronique est une observable mesurable grâce à la diffraction de rayons X ou de neutrons.

3.2 Théorème de Hohenberg-Kohn

D'un point de vue historique, la DFT a ses racines dans le modèle formulé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de Hohenberg et Kohn [68], d'une part, et de Kohn et Sham [72], d'autre part, ont permis d'établir le formalisme théorique qui forme la base de la DFT utilisée de nos jours. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), élaborée par Hohenberg, Kohn et Sham, trouve son application dans tout système à plusieurs particules interagissantes évoluant dans un potentiel externe. Cette approche repose sur deux théorèmes. La formulation du premier théorème de Hohenberg-Kohn est la suivante :

– Théorème 1 : Le potentiel externe $\mathrm{V}_{ext}(r)$ est (à une constante près) une fonction unique de $\rho(r)$; étant donné que $\mathrm{V}_{ext}(r)$ détermine à son tour le Hamiltonien H, cela signifie que l'état fondamental complet de nombreuses particules est une fonction unique de $\rho(r)$ [75].

Imaginons deux potentiels externes $\mathrm{V}_{ext1}(r)$ et $\mathrm{V}_{ext2}(r)$ qui produisent même densité électronique $\rho(r)$, alors $V_{ext1}(r) \longrightarrow H_1 \longrightarrow \Psi_1(r_1)$ et $V_{ext2}(r) \longrightarrow H_2 \longrightarrow \Psi_2(r_1)$. En appliquant le principe variationnel de Raleigh-Ritz, nous obtenons :

$$E_1 < E_2 + \int \rho(r)(V_{ext1}(r) - V_{ext2}(r))d(r) \tag{2.17}$$

$$E_2 < E_1 + \int \rho(r)(V_{ext2}(r) - V_{ext1}(r))d(r) \tag{2.18}$$

La juxtaposition des deux dernières équations conduit à la contradiction suivante : $E_1 + E_2 < E_2 + E_1$, donc la densité de l'état fondamentale détermine de manière unique le potentiel externe $\mathrm{V}_{ext}(r)$.

L'expression de la fonctionnelle de l'énergie de l'état fondamental est la suivante :

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{e-e}[\rho_0] + E_{n-e}[\rho_0] \tag{2.19}$$

D'une manière générale, pour une densité électronique, la fonctionnelle de l'énergie d'un système

de N électrons en interaction avec un potentiel externe peut être donnée par :

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] + V_{n-e}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d(r) \tag{2.20}$$

où, $F_{HK}[\rho]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, et $V_{ext}(r)$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules. Cependant, on ne connaît pas l'expression précise de la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, ni celle de ses composantes, nous avons seulement :

$$V_{e-e}[\rho] = \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} d(r_1)d(r_2) = V_{cl}[\rho] + V_{noncl}[\rho] \tag{2.21}$$

où, $V_{cl}[\rho]$ représente le potentiel Coulombienne classique, c'est l'énergie de Hartree notée E_H, et $V_{noncl}[\rho]$ représente la contribution non classique de l'énergie d'interaction, et englobe tous les effets non considérés dans le potentiel Coulombienne classique comme la corrélation de Coulomb, et la correction de l'auto-interaction d'échange.

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn stipule la nature variationnelle de la fonctionnelle d'énergie E[ρ], et sa formulation est la suivante :

- Théorème 2 : La fonctionnelle de l'énergie totale E[ρ] de tout système à plusieurs particules présente un minimum qui correspond à l'état fondamental ainsi qu'à la densité de particules associée à cet état fondamental [76] :

$$E_0[\rho_0] = minE[\rho] \tag{2.22}$$

La détermination de la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn permet de calculer l'énergie totale et la densité de l'état fondamentale pour un potentiel externe donné. Cependant, le théorème de Hohenberg-Kohn ne fournit aucune indication sur $F_{HK}[\rho]$. Ainsi la résolution de l'équation de Schrödinger demeure impossible. Il est donc nécessaire de trouver des approximations adéquats pour aborder ce problème.

3.3 Théorème de Kohn-Sham

L'idée principale de l'approche de Kohn-Sham consiste à remplacer le système réel formée par N électrons en interactions, difficile a étudier, par un système fictif de particules indépendants évoluant dans un potentiel effectif, ce qui facilite son analyse. Ce nouveau système possède même densité électronique ρ que le système réel en interaction.

La démarche débute avec l'hamiltonien de référence dans lequel les électrons ne subissent aucune interaction entre eux ($V_{e-e} = 0$), étant soumis uniquement au potentiel de Kohn-Sham $V_{ef}(r)$, dans ce cas l'hamiltonien du système s'appel l'hamiltonien de Kohn-Sham est de la forme suivante :

$$H_{KS} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N} V_{ef}(r_i) = \sum_{i=1}^{N} -\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V_{ef}(r_i) = \sum_{i=1}^{N} H_{KS}^i \tag{2.23}$$

Le potentiel effectif est conçu de maniéré à assurer que la densité obtenue en résolvant les équations

associées à H_{KS} soit équivalente à la densité du système réel. L'équation nanoélectronique de Kohn-Sham s'écrit comme suit :

$$H_{KS}^{i}\psi_i = E_i\psi_i \tag{2.24}$$

avec, H_{KS}^{i} et ψ_i représentent respectivement l'Hamiltonien et les orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham.

Ainsi, à partir des orbitales monoélectroniques de Kohn-Sham, il est possible de calculer avec précision la densité ainsi que l'énergie cinétique fictive du système :

$$\rho(r) = 2\sum_{i=1}^{N/2}|\psi_i(r_i)|^2 \tag{2.25}$$

$$T_{fictif}[\rho] = -\sum_{i=1}^{N/2}\langle\psi_i(r_i)|\,\nabla_i^2\,|\psi_i(r_i)\rangle \tag{2.26}$$

En réécrivant la fonctionnelle de Kohn-Sham, $F_{KS}[\rho]$, de cette façon :

$$F_{KS}[\rho] = T_{fictif}[\rho] + \frac{1}{2}\int\frac{\rho(r_i)\rho(r_j)}{r_{ij}}d(r_i)d(r_j) + E_{XC}[\rho] \tag{2.27}$$

Le premier terme indique l'énergie cinétique fictive, le deuxième terme est l'énergie électrostatique de Hartree, et le dernier terme correspond à l'énergie d'échange-corrélation. Ce dernier terme est souvent décomposé en deux termes distincts, la corrélation cinétique E_C et la contribution non classique d'énergie E_{NC}.

Les équations de Kohn-Sham sont un composant clé de DFT, une méthode utilisée en chimie et en physique de la matière condensée pour déterminer la structure électronique des molécules et des solides qui tient compte des effets d'échange-corrélation. Le défi rencontre les équations de Kohn-Sham réside dans l'impossibilité de les résoudre intégralement, étant donné que la forme analytique du terme d' échange-corrélation E_{XC} demeure inconnue. Ceci entraîne la nécessité d'introduire des approximations. Pour résoudre ce problème, trois approximations ont été développées :

- Approximation de la densité locale (LDA).
- Approximation de la densité de spin locale (LSDA).
- Approximation du gradient généralisé (GGA).
- Approximation méta-GGA.
- Approximation du gradient généralisé avec la correction de Hubbard GGA+U.

4 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

4.1 L'approximation LDA

Ceci est le schéma standard et le plus simple pour exprimer l'énergie d'échange-corrélation, et l'approximation de la densité locale LDA est considéré comme la mère de toutes les approximations [77]. Dans les calcules DFT, c'est l'une des premières méthodes pour approximer la fonctionnelle d'échange-

corrélation. Pour cela, deux hypothèses sont faites :

- L'énergie d'échange-corrélation local par particule dépend de la densité local est égale l'énergie d'échange corrélation par particule.
- L'énergie d'échange-corrélation est égale l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz électronique homogène, qui a la même densité électronique.

L'approximation LDA donne des résultats précis pour les systèmes variant lentement et d'autres propriétés sont prédites correctement [78, 79]. L'énergie vibratoire, les longueurs de liaison dt d'autres propriétés sont prédites correctement.

En considèrent que l'énergie d'échange -corrélation par électron dans le gaz électronique réel, exprimé comme ε_{xc}, est égale a l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène de densité similaire ρ. Avec cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est exprimé sous la forme [80] :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]dr \tag{2.28}$$

avec, ε_{xc}^{LDA} est la somme des deux contributions d'échange ε_{x}^{LDA} et de corrélation ε_{c}^{LDA} :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_{x}^{LDA}[\rho] + \varepsilon_{c}^{LDA}[\rho] \tag{2.29}$$

4.2 L'approximation LSDA

lorsqu'on examine les systèmes magnétiques, il est essentiel de prendre en compte l'effet du spin (spin up et spin down). Ainsi, le potentielle d'échange-corrélation dépend explicitement des deux densités électroniques $\rho_{\uparrow}(r)$ et $\rho_{\downarrow}(r)$, et les équations de Kohn-Sham peuvent être reformulées de manière distincte pour les deux orientations de spin. Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est une fonctionnelle des deux densités de spin up et down, donnée par la formule :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)]dr \tag{2.30}$$

4.3 L'approximation GGA

le défi rencontré par un système de gaz d'électrons réel réside dans le fait que les densité de charge local ne sont pas toujours homogène , elles varient localement. L'approximation de la densité locale incapable de résoudre ce problème, car elle repose sur une fonctionnelle d'échange-corrélation définie pour un gaz d'électrons homogène. Cette fonctionnelle est ensuite appliquée à des cas réels où le potentiel d'échange-corrélation dépend uniquement de la densité local et ne prend pas en compte les variations locales de cette densité. Cela implique l'ajout de termes de gradient $\nabla\rho(r)$ dans l'expression de l'énergie d'échange-corrélation pour traiter l'inconstance de la densité local électronique. Cette méthode, nommé GGA (Generalized Gradient Approximation), prend en compte les variations locales de la densité. Ainsi, l'énergie E_{XC} est reformulé en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]dr \tag{2.31}$$

où f_{xc} c'est une fonctionnelle, la plus utilisé par les physiciens est celle proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof (désignée sous l'acronyme PBE) [81].

4.4 L'approximation GGA+U

Cette approximation repose sur l'idée centrale du modèle de Hubbard, à savoir l'importance de repulsion sur un même site surtout dans les systèmes corrélés. Le principe avantage de cette méthode est qu'elle se situe dans le domaine de la DFT, donc elle ne nécessite pas d'efforts significatifs pour être implémenté dans les codes DFT existants et son coût computationnel n'est que légèrement plus celui des calculs DFT normaux. Cette correction peut être ajoutée aux fonctionnelle de densités locales et semi-locales offrent ainsi des opérations computationnelles LDA+U et GGA+U. Le rôle de base de la correction U est de traiter l'interaction Coulombienne sur site des électrons localisés avec un terme supplémentaires de Hubbard. L'Hamiltonien de Hubbard décrit les états électroniques fortement corrélés (orbitales atomiques d et f), tout en traitant les reste des électrons de valence par les approximation DFT normales. Pour un système à corrélés, l'énergie d'échange-corrélation peut être écrite comme :

$$E_{XC}^{GGA+U} = E_{XC}^{GGA} + E_U \tag{2.32}$$

où, $E_{XC}^{GGA}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation calculée à partir de l'approximation GGA, et E_U est la correction de Hubbard.

4.5 L'approximation meta-GGA

L'approximation de gradient généralisé meta-GGA [82, 83] (SCAN (Stronger Constrained and appropriately Normed) et sa version amélioré r^{2}SCAN) sont une classe de fonctionnelles de densité utilisées en théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour modéliser l'énergie d'échange-corrélation des électrons dans un système. Contrairement aux fonctionnelles GGA standard, qui dépendent uniquement de la densité électronique et de son gradient, les fonctionnelles meta-GGA dépendent également de dérive seconde de la densité électronique par rapport à la densité, ou d'autres grandeurs dérivées :

$$E_{XC}^{meta-GGA} = E_{XC}^{GGA} + E_{XC}^{l} + E_{XC}^{nl} \tag{2.33}$$

E_{XC}^{l} est un terme qui dépend des dérivées de la densité de charge électronique jusqu'au deuxième ordre.

E_{XC}^{nl} est un terme non-local qui prend en compte les interactions électroniques plus complexes qui ne peuvent pas être décrites par les termes locaux. Ainsi, l'énergie d'échange-corrélation totale dans la DFT peut être écrite comme :

$$E_{XC}^{meta-GGA} = E_X + E_C \tag{2.34}$$

avec E_X et E_C sont l'énergie d'échange et de corrélation respectivement, elles sont calculées à l'aide

des équations [82] :

$$E_X^{r^2SCAN}[\rho] = \int \rho(r) f_x^{r^2SCAN}(r) dr \tag{2.35}$$

$$E_C^{r^2SCAN}[\rho] = \int \rho(r) f_c^{r^2SCAN}(r) dr \tag{2.36}$$

où, $f_x^{r^2SCAN}$ et $f_c^{r^2SCAN}$ sont les fonctionnelles d'échange-corrélation de l'approximation r^2SCAN.

5 Résolution de l'équation de Kohn-Sham

5.1 Méthode du champ auto-cohérent

La résolution de équation de Kohn-Sham est une démarche numérique employée en chimie quantique et en physique de la matière condensée. Cette équation, intégrée dans DFT, permet de déterminer les distributions électroniques d'un système en interaction. L'équation de Kohn-Sham est une équation aux valeurs propres couplée non linaire, est résolue de manière itérative conformément au deuxième théorème de Hohenberg et Kohn. Les fonctions d'ondes électroniques (orbitales de Kohn-Sham) sont ajustées itérativement jusqu'à convergence. L'équation employée pour ce calcul est présentée de la manière suivante :

$$\rho_e^{i+1} = (1-\alpha)\rho_e^i + \beta\rho_s^{i+1} \tag{2.37}$$

avec i représente l'ordre d'itération et β est le paramètre de mixage.

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham, nous utilisons la méthode itérative du champ auto-cohérent, comme démontré dans le schéma de la figure 2.1. Le processus démarre par la densité cristalline initiale d'entrée $\rho_e = \rho_{crit} = \sum \rho_{at}$. Cette densité est ensuite utilisée pour estimer le potentiel effectif de Kohn-Sham.

5.2 Pseudo-potentiels

L'utilisation de pseudo-potentiels (PP) dans le cadre de DFT est destinée à simplifier et à accélérer les calculs. Cette méthode repose sur l'idée que les électrons de valence sont les principaux acteurs dans la détermination des propriétés physico-chimique d'un système, tandis que les électrons de cœur, étroitement liés aux noyaux atomiques, ont une contribution minimale aux liaisons chimiques ou à la cohésion du solide. Dans l'approximation des pseudo-potentiels, le potentiel coulombien des noyaux atomiques et des électrons de cœur reste fixe et est substitué par un potentiel effectif qui agit exclusivement sur les électrons de valence. Cette approximation offre un avantage de simplifier considérablement les calculs tout en préservant une précision adéquate lors de la résolution des équations de Kohn-Sham.

Les pseudo-potentiels peuvent prendre différentes formes en fonction de la méthode utilisée pour approximer les interactions entre les électrons et les noyaux atomiques dans un matériau. Quelques types de pseudo-potentiels peuvent être mentionnés :

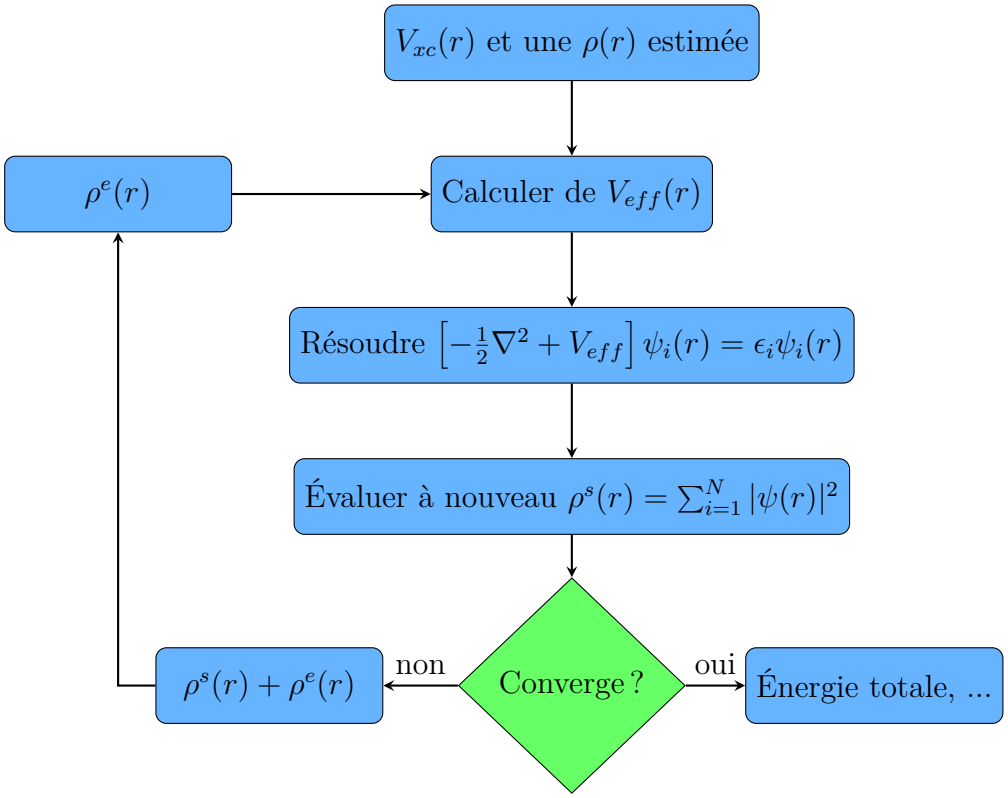


Figure 2.1 – L'organigramme de la méthode du champ auto-cohérent.

- Pseudo-potentiels à norme conservée (NC) : Ces pseudo-potentiels sont conçus pour conserver la norme des fonctions d'onde radiales des électrons de valence, ce qui garantit une représentation précise des interactions électroniques dans la région proche du noyau atomique.
- Pseudo-potentiels ultra-doux (US) : Les pseudo-potentiels ultra-doux sont caractérisés par une décroissance rapide et douce du potentiel effectif vers zéro à mesure que la distance du noyau augmente. Cela permet une description plus précise des électrons de valence loin du noyau sans nécessiter une grille de points très fine.

6 Outils de calcul

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu des divers outils de calcul utilisés dans cette investigation. Nous avons effectué des calculs ab initio pour déterminer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques de certains alliages demi-Heusler en utilisant le code Quantum ESPRESSO (QE). Les propriétés thermodynamiques ont été étudiées à l'aide du programme thermo-pw et de l'équation d'état de Birch-Murnaghan. Les propriétés thermoélectriques ont été évaluées avec le code BoltzTraP. Les principales caractéristiques de ces outils seront détaillées dans la section suivante.

6.1 Quantum ESPRESSO

Il existe plusieurs programmes disponibles pour l'étude des propriétés des matériaux en utilisant DFT. Parmi eux, Quantum ESPRESSO (QE), WINN2K and VASP sont largement utilisés. Quantum ESPRESSO est un logiciel open source, tandis que VASP et WIEN2K sont des logiciels commerciaux.

Quantum ESPRESSO, abrégé en opEn-Source-Package-Research-in-Electronic-Structure-Simulation and Optimization, est distribué sous les termes de la licence publique générale [84]. Il est polyvalent, capable de gérer des super réseaux ou toute structure cristalline, et adapté aussi bien aux isolants qu'aux métaux [85]. Ce logiciel utilise diverses méthodes pour décrire les coeurs atomiques, notamment les pseudo-potentiels NC et US. De plus, il offre une flexibilité dans le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation, allant des méthodes standard telles que LDA ou GGA aux fonctionnelles avancées telles que les corrections de Hubbard GGA+U et méta-GGA [86] et d'autres fonctionnelles hybrides (HSE).

Quantum ESPRESSO est utilisé pour réaliser des calcules quantiques dans le but d'examiner les multiples propriétés des matériaux, telles que leurs propriétés structurales, électriques et magnétiques, etc. Les calculs réalisés avec ce code sont basés sur DFT.

6.2 Code de calcul thermo_pw

Le code thermo_pw est un outil utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques et mécaniques des matériaux à partir de résultats obtenus par des calculs de première principes. Il est souvent utilisé en combinaison avec le code Quantum ESPRESSO (QE) pour analyser les propriétés telles que l'énergie libre de Helmholtz, la chaleur spécifique, et les variations de volume et d'énergie en fonction de la température.

Le programme thermo_pw permet d'explorer les comportements thermodynamiques en utilisant des modèles de vibrations du réseau et en prenant en compte les effets thermiques sur les propriétés électroniques et structurales des matériaux. Il est particulièrement utile pour étudier les transitions de phase et les propriétés à haute température.

6.3 Code de calcule BoltzTraP

BoltzTraP est un code de calcul qui permet d'estimer les propriétés thermoélectriques des matériaux en utilisant les résultats des calculs de structure électronique obtenues par des méthodes de ab initio, telles que celles fournies par Quantum ESPRESSO. Le programme est basé sur la thoérie semi-classique de Boltzmann et permet de calculer des propriétés telles que la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient de Seebeck. Ces propriétés sont déterminées en résolvant l'équation de Boltzmann pour les électrons dans un réseau cristallin, ce qui permet d'évaluer les performances thermoélectriques des matériaux à différentes températures et à différentes concentrations de dopage. BoltzTraP est particulièrement utile pour la conception et l'optimisation de matériaux thermoélectriques.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé la méthodologie qui sera utilisée tout au long de ce travail. Elle implique une approche de calcul de la structure électronique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, mise en œuvre via le code Quantum ESPRESSO (QE). Comme discuté précédemment, cette méthode nécessite plusieurs approximations pour être pratique dans la plupart des simulations. Certaines de ces approximations comprennent LDA (Approximation de la Densité Locale), GGA (Approximation du Gradient Généralisé), LSDA (Approximation de la Densité Locale de Spin), GGA+U, et méta-GGA.

Actuellement, les méthodes de calcul constituent des outils extrêmement puissants pour l'étude des propriétés des matériaux. Elles permettent de valider et d'enrichir les données expérimentales tout en prédisant de nouvelles propriétés encore inconnues. De plus, les simulations offrent la possibilité d'explorer une vaste gamme de conditions et de paramètres sans les contraintes pratiques ni les coûts associés aux expériences. Cela accélère le développement et l'optimisation des matériaux tout en fournissant une compréhension approfondie des mécanismes atomiques et électroniques.

Chapitre 3

Magnétisme et méthode de simulation Monte Carlo

1 Introduction

Les manifestations magnétiques déclenchées par les forces d'attraction magnétique entre la magnétite et le fer ont toujours été une source d'intérêt pour l'humanité, en particulier pour les chercheurs scientifiques dans le domaine des sciences de matériaux. De plus, cet intérêt a été encore renforcé suite à la découverte des phénomènes de paramagnétisme, diamagnétisme et ferromagnétisme par le physicien Pierre Curie en 1895 , ainsi que grâce à la détermination du moment magnétique de spin de l'électron par le physicien Paul Dirac en 1928. La recherche approfondie dans ce domaine nous a conduit à explorer le domaine de la haute technologie, depuis le début de la boussole jusqu'à la découverte de dispositifs électroniques plus intelligents.

La méthode de simulation Monte Carlo est une technique puissante utilisée dans de nombreux domaines, y compris la physique, la finance, la statistique et plus encore. Elle repose sur la génération de nombres aléatoires pour résoudre des problèmes complexes ou effectuer des calculs probabilistes. En physique, notamment dans les modèles de spin, la méthode de Monte Carlo est souvent utilisée pour simuler le comportement des systèmes à l'aide de modèles probabilistes.

Les modèles de spin sont couramment utilisés en physique statistique pour étudier les comportements collectifs de systèmes constitués de particules élémentaires, telles que les spins dans les matériaux magnétiques ou les atomes dans un gaz. Chaque particule est associée à un spin, qui peut être dans un état "up" ou "down" (ou parfois dans d'autres états, selon le modèle). L'interaction entre les spins et leur arrangement spatial détermine les propriétés macroscopiques du système.

Dans le contexte des modèles de spin, la méthode de Monte Carlo peut être utilisée pour simuler le comportement thermodynamique du système en échantillonnant aléatoirement différentes configurations de spins et en calculant les propriétés macroscopiques correspondantes, telles que l'aimantation, l'énergie libre, la susceptibilité magnétique, etc. Ces simulations sont souvent effectuées en utilisant des algorithmes tels que l'algorithme de Metropolis-Hastings [87] ou l'algorithme de recuit simulé.

2 Propriétés magnétique des matériaux

Le magnétisme est un phénomène physique qui donne lieu à des forces d'attraction ou de répulsion entre des objets ou des charges électriques en mouvement. Les substances magnétique, également connues sous le nom de matériaux magnétisables, peuvent répondre à un champ magnetique en changent leur orientation ou en se déplaçant, en fonction de l'intensité de ce champ. cette force magnetique est engendrée par des charges en mouvement ou des aimants. Dans les années 1970, Albert Fert a mené des recherches sur le mouvement des électrons dans une couche magnétique, en tenant compte se leur propre aimantation ou spin . Il a démontré que la résistance rencontrée par électron traversant une telle couche magnétique varie en fonction de l'alignement de son spin par rapport à l'aimantation de la couche. En traversant une couche magnétique, les électrons d'un courant électronique peuvent être séparés en deux catégories : ceux dont le spin est aligné dans le même sens que l'aimantation de la couche, appelés "spin parallèle", et ceux dont le spin est opposé, appelés "spin antiparallèle". Cette division génère deux courants électroniques distincts à travers la couche magnétique. Peu importe l'orientation de la couche, environ de 50 des spins électroniques sont correctement orientés et passant à travers, tandis que les 50 restants sont mal orientés et sont bloqués. Ainsi, une fine couche magnétique placée sur le chemin d'un courant d'électrons agit comme un filtre de spin, permettant principalement le passage d'un seul type de porteur, par exemple ceux dont le spin est parallèle à l'aimantation de la couche, et bloquant principalement les autres. En autre termes, il est possible de polariser en spin un courant en important une fine couche magnétique sur son trajet.

2.1 Moment magnétique

Le moment magnétique représente à la fois la force et l'orientation du champ magnétique d'un objet. Il est déterminé par la répartition des charges électriques à l'intérieur de cet objet et par le mouvement de ces charges, tel que celui des électrons orbitant autour d'un noyau atomique. Ce moment magnétique peut être engendré par le déplacement des charges électriques, comme dans le cas d'un aimant permanent où les moments magnétiques des atomes individuels s'alignent pour former un champ magnétique global. Il peut également être influencé par des phénomènes quantiques, tels que le spin des particules, qui contribue également au moment magnétique.

Dans le cas d'une distribution de courant $\overrightarrow{j}$, le moment magnétique est défini par l'expression suivante :

$$\overrightarrow{\mu} = \frac{1}{2} \int \overrightarrow{r} \wedge \overrightarrow{j}\, d^3r \tag{3.1}$$

Si un moment magnetique est engendrée, cela implique qu'il est crée suite à la présence d'un champ magnétique $\overrightarrow{B}$. Selon la loi de Lenz, tout moment magnétique induit s'oppose au champ $\overrightarrow{B}$ qui l'a engendrée. Certaine atomes présentent des moment magnétique permanents, même en absence d'un champ externe . Cela explique les propriétés ferromagnétiques observées dans certains matériaux.

Dans le domaine de la mécanique classique, il est possible d'établir une corrélation entre le moment

cinétique orbital L et le moment magnétique μ d'un système contenant des charges en mouvement.

$$\overrightarrow{L} = m\overrightarrow{r} \wedge \overrightarrow{v} \tag{3.2}$$

Le moment magnétique lié au courant électrique i provoqué par le déplacement de l'électron est :

$$\overrightarrow{\mu} = \frac{1}{2} q \overrightarrow{r} \wedge \overrightarrow{v} \tag{3.3}$$

En reliant les deux équations précédentes, nous parvenons à :

$$\overrightarrow{\mu} = \frac{q}{2m} \overrightarrow{L} = \gamma \overrightarrow{L} \tag{3.4}$$

avec, γ est le rapport gyromagnétique du dipôle considéré.

En mécanique quantique, les électrons et d'autres particules élémentaires sont considérés comme ayant leur propre moment magnétique. Cette notion repose sur l'idée fondamentale qu'un moment magnétique est attribué à chaque particule chargée dotée d'un moment cinétique dans un système quantique. La relation entre le moment magnétique et le moment cinétique en mécanique classique peut être généralisée à la mécanique quantique. Ainsi, à chaque moment cinétique orbital une particule de charge et de masse m est attribué un moment magnétique orbital $\overrightarrow{\mu_L} = -\mu_B \overrightarrow{L}$. De manière équivalente, on peut définir le moment magnétique de spin $\overrightarrow{\mu_S} = -2\mu_B \overrightarrow{S}$ [88–91].

Avec, μ_B désignant le magnéton de Bohr, le moment magnétique total $\overrightarrow{\mu_{tot}}$ est donné par :

$$\overrightarrow{\mu_{tot}} = \overrightarrow{\mu_L} + \overrightarrow{\mu_S} = -\mu_B(\overrightarrow{L} + 2\overrightarrow{S}) \tag{3.5}$$

Dans le cadre de la physique atomique, le moment cinétique total $\overrightarrow{J}$ d'un atome est en effet le résultat de la combinaison du moment cinétique orbital $\overrightarrow{L}$ et du moment cinétique de spin $\overrightarrow{S}$, via ce que l'on appelle le couplage spin-orbite. Ce processus décrit comment le moment cinétique intrinsèque des électrons individuels interagit avec leur moment cinétique orbital pour produire le moment cinétique total de l'atome. Pour un atone avec n électrons, le moment résultant $\overrightarrow{J}$ est le résultat de cette interaction complexe entre le spin des électrons individuels et leur mouvement orbital dans le champ électromagnétique du noyau atomique. Ce couplage est souvent décrit en termes de nombres quantiques, comme $\overrightarrow{J} = \overrightarrow{L} + \overrightarrow{S}$, où $\overrightarrow{L}$ est le moment cinétique orbital total et $\overrightarrow{S}$ est le moment cinétique de spin total.

Les propriétés magnétiques de la matière sont fondamentalement liées aux moments magnétiques des atomes constitutifs et aux interactions entre ces moment. Ces interactions sont influencées par la structure cristalline du matériau [92]. Chaque atome possède un moment magnétique associé à son spin électronique. Lorsque les atomes sont arrangés dans une structure cristalline, ces moments magnétiques individuels interagissent les uns avec les autres. Ces interactions peuvent être de différentes natures, telles que l'interactions d'échange, l'interaction dipolaire, et autres interactions plus complexes qui peuvent dépendre de la géométrie et de la symétrie de la structure cristalline. Ces interactions magnétiques peuvent conduire à une variété de comportement magnétiques observables à

l'échelle macroscopique, tels que la ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le paramagnétisme. Chacun de ces comportements résulte de différentes configurations des moments magnétiques atomiques et de la manière dont ils s'alignent ou s'opposent mutuellement dans la structure cristalline.

L'aimantation M, servant à décrire le comportement magnétique global d'un matériau à l'échelle macroscopique, est une grandeur largement utilisée dans des domaines variés tels que la physique des matériaux, l'électromagnétisme et la magnétostatique. Elle est définit comme la somme des moments magnétiques par unité de volume [93]. Cette grandeur peut mathématiquement exprimer comme suit :

$$\overrightarrow{M} = \frac{1}{V} \sum \overrightarrow{\mu_i} \tag{3.6}$$

où V est le volume du matériau et $\overrightarrow{\mu_i}$ est le moment magnétique de chaque élément de volume.

2.2 Différents états magnétiques

2.2.1 Diamagnétisme

Les matériaux diamagnétisme sont des matériaux qui à l'échelle microscopique ne présentent pas de moment magnetique net. Cela signifie que chaque moment magnétique atomique est annulé par un autre moment magnétique de sens opposé. Cette propriété découle du principe de la mécanique quantique selon lequel les électrons dans les atomes se trouvent dans des orbitales quantiques, et chaque électron a un moment magnétique intrinsèques associe à son spin. Dans un matériau diamagnétisme, tous les électrons sont appariés de manière à ce que les moment magnétiques individuels s'annulent mutuellement [94, 95]. L'aimantation d'un matériau diamagnétique est très faible et s'oppose au champ magnetique appliqué, leur susceptibilité magnetique est négative et très faible, typiquement de l'ordre de 10^{-5}.

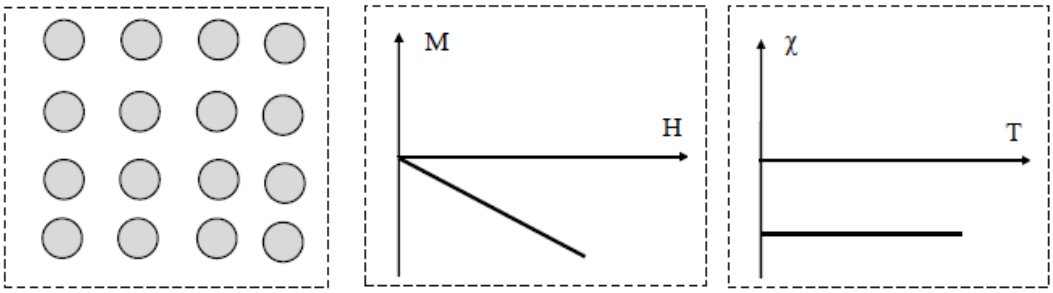


Figure 3.1 – (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau diamagnétique.

2.2.2 Paramagnétisme

Les matériaux paramagnétiques contiennent des atomes magnétiques avec des moments magnétiques permanents, généralement attribués à la présence d'électrons non-appariés, tels que ceux

trouvés dans les métaux de transitions. Bien que chaque atome a un moment magnétique individuel non nul, la somme totale des moments magnétiques de tous les atomes est nulle. Ces moments magnétiques ont une interaction négligeable entre eux et ont la capacité de s'orienter librement dans toutes les directions. Sous l'influence du champ magnetique externe appliqué, ces moment magnétiques fondamentaux, issus du spin et de l'orbite, tendent à s'aligner dans la même direction que le champ extérieur. Cela conduit à une augmentation de l'intensité du champ à l'intérieur du matériau, qui présente une susceptibilité de valeur positive mais de faible amplitude comprise entre 10^{-6} et 10^{-3}. Cette susceptibilité reste constante indépendamment du champ d'excitation et varie inversement avec la température selon la loi de Curie ($\chi = \frac{C}{T}$, Avec C représente la constante de curie). L'aimantation induite s'annule immédiatement lorsque le champ d'excitation est supprimé [96, 97].

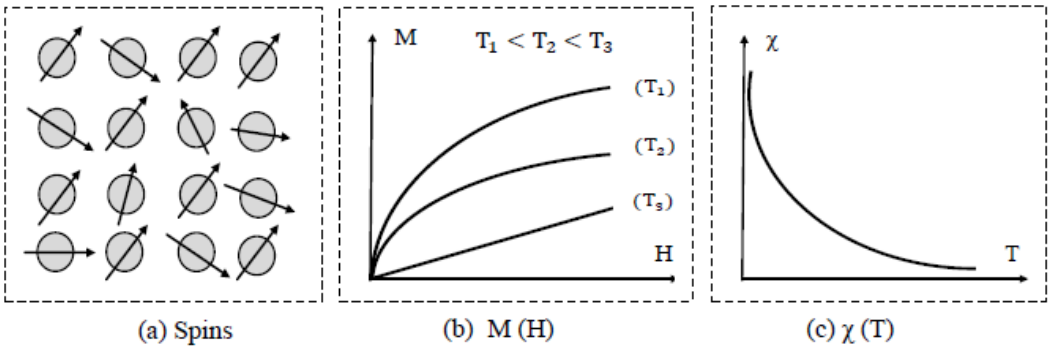


Figure 3.2 – (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau paramagnétisme.

2.2.3 Ferromagnétisme

Le ferromagnétisme est un phénomène magnétique dans lequel les moment magnétiques atomiques se disposent spontanément dans une direction commune, appelée aimantation, même en absence d'un champ magnetique d'excitation extérieur. C'est ce phénomène qui donne aux matériaux ferromagnétiques leur capacité à être aimantés de manière permanente. Dans ces matériaux, les spins de deux électrons adjacents s'orientent de manière à induire une interaction forte entre les atomes les contenant. Cet effet d'ordre quantique, explique l'alignement parallèle des moments magnétiques [98]. Cette interaction mutuelle des moment est nommée interaction d'échange. De plus, la température exerce une forte influence sur les proprietes de ces matériaux. En effet, l'aimantation diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un point critique, définissant ainsi une température de transition de phase ferromagnétique-paramagnétique connue sous le nom de température de Curie T_C [96, 97]. La susceptibilité magnetique des matériaux ferromagnétiques est toujours positive et fortement élevée, comme prédit par la loi de Curie-Weiss [99] ($\chi = \frac{C}{T-T_C}$).

2.2.4 Antiferromagnétisme

Les matériaux antiferromagnétiques se caractérisent par la présence de deux sous-réseaux magnétiques ayant des moment magnétiques orientés en sens inverse (antiparallèle) [96] , ce qui annule l'aimantation globale du matériau. En conséquence, la susceptibilité magnetique de ces matériaux

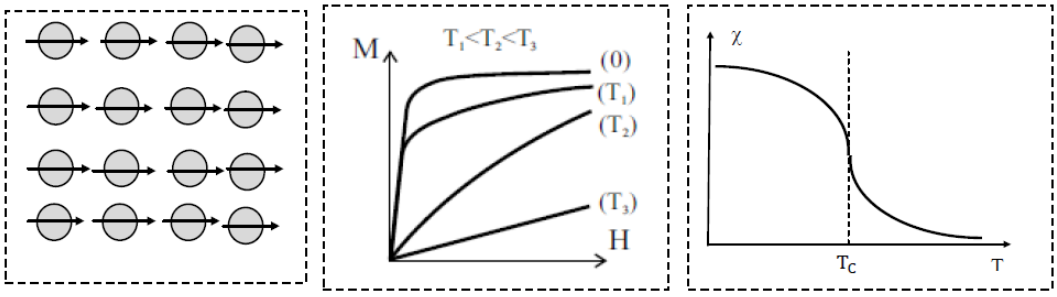


Figure 3.3 – (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau ferromagnétisme.

est faiblement positive, principalement en raison des interactions d'échange entre les atomes voisins. La susceptibilité magnetique atteint son maximum à la température de Néel T_N [95] au-dessus de laquelle ordre antiferromagnétique cesse d'exister et le matériau se comporte comme paramagnétique. De nombreux métaux de transitions bien connus, tels que les oxydes de nickel, de cobalt, de chrome et de manganèse démontrent des proprietes antiferromagnétiques [94].

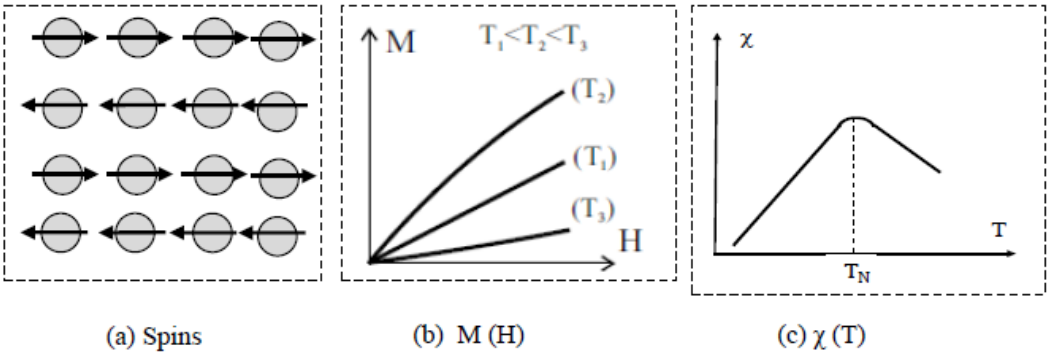


Figure 3.4 – (a) Réseaux de spins, (b) l'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau antiferromagnétisme.

2.2.5 Ferrimagnétisme

Dans les matériaux ferrimagnétiques, la structure cristalline est telle que les atomes sont arrangés en deux sous-réseaux distincts, chacun avec des moments magnétiques différents. Ces moments magnétiques sont orientés antiparallèlement , mais les magnitudes des moments magnétiques des deux sous-réseaux sont différentes, créant ainsi un déséquilibre dans les aimantations [100]. Ce déséquilibre conduit à l'aimantation nette du matériau. Les moment magnétiques des atomes individuels s'alignent de manière antiparallèle , mais en raison de leur magnitudes différentes, l'aimantation résultante n'est pas nulle. Cela confère au matériau ses propriétés magnétiques spécifiques, telles que sa réactivité aux champs magnétiques externes et son comportement non linéaire. En dessous de la température de Curie T_C, l'un des sous-réseaux prédomine sur l'autre, ce qui peut induire une aimantation spontanée, rendant le comportement global du matériau très similaire à celui du ferromagnétisme. À mesure que la température augmente, l'aimantation diminue, et le comportement global devient alors très proche de celui du paramagnétisme [101]. Les ferrites sont classés parmi les matériaux ferromagnétiques [102].

Ils son largement employés en électronique à haute fréquence en raison de leur résistivité.

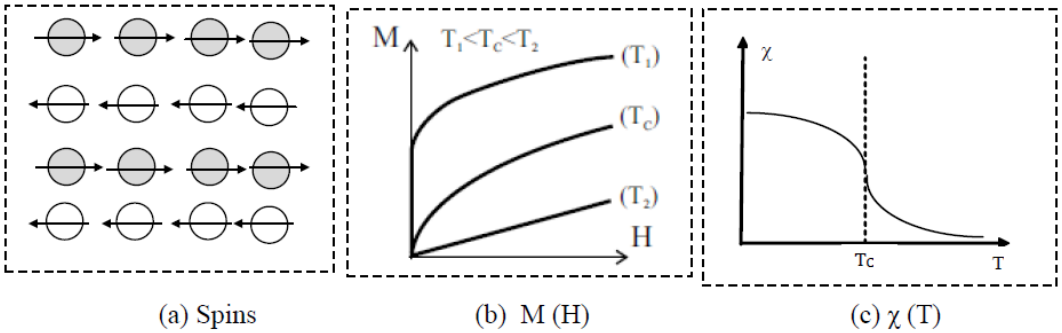


Figure 3.5 – (a) Réseaux de spins, (b) L'aimantation change en réponse au champ magnétique externe H, (c) Le comportement thermique de la susceptibilité magnétique d'un matériau ferrimagnétisme.

2.3 Transition de phase ferromagnétique-paramagnétique

Le ferromagnétisme est affecté par la température et présente une température de Curie spécifique pour chaque matériau. En dessous de cette température, le matériau est ferromagnétique, tandis qu'au-dessus, il devient paramagnétique, marquant une transition de phase. Lorsque la température dépasse la température de Curie, l'agitation thermique perturbe complètement l'arrangement des domaines de Weiss, ce qui entraîne la disparition de l'aimantation. Cependant, cette transition de phase peut être inversée dans certaines conditions : en augmentant la température, le matériau perd son aimantation mais la retrouve lorsque la température diminue et passe en dessous de la température de Curie spécifique du matériau.

3 Méthode de simulation Monte Carlo

La méthode de simulation Monte Carlo est une technique puissante utilisée pour modéliser et simuler le comportement de systèmes complexes en physique, en chimie, en biologie et dans de nombreux autres domaines. Elle tire son nom des célèbres casinos de Monte Carlo à Monaco, évoquant le caractère aléatoire inhérent à cette méthode. En physique de la matière condensée, la méthode de Monte Carlo est utilisée pour simuler divers arrangements de spins dans un matériau magnétique et pour évaluer l'évolution de ces arrangements en fonction de facteurs tels que la température, le champ magnétique externe et d'autres paramètres du système. Cette approche permet de prédire des propriétés magnétiques importantes, notamment l'aimantation, les transitions de phase magnétique et la susceptibilité magnétique.

3.1 Magnétisme local et Hamiltonien de Heisenberg

On peut résoudre un grande nombre de problème de magnétisme classique en se limitant à l'interaction dipolaire entre deux moments magnétiques, $\overrightarrow{\mu_1}$ $\overrightarrow{\mu_2}$, séparés par une distance r. l'énergie

associée à cette interaction peut être exprimée de la manière suivante :

$$H = \frac{\overrightarrow{\mu_1}\overrightarrow{\mu_1}}{r^3} - 3\frac{(\overrightarrow{\mu_1}.\overrightarrow{r})(\overrightarrow{\mu_2}.\overrightarrow{r})}{r^3} \tag{3.7}$$

Cependant, cette généralisation ne s'applique pas à tous les phénomènes physiques lies au magnétisme des matériaux, en particulier lorsqu'il s'agit de comprendre le magnétisme produit par les électrons dans les matériaux isolants, comme celle observé dans les aimants permanents ferromagnétiques. Dans cette situation, l'interaction entre les moments magnétiques de spin des électrons est exclusivement de nature quantique : elle est déterminée par l'interaction d'échange [103].

L'hamiltonien de Heisenberg est un modèle couramment utilisé pour décrire les interactions magnétiques dans les matériaux. Il est basé sur le principe que l'énergie magnétique totale d'un système peut être exprimée comme la somme des interactions d'échange entre les moments magnétiques atomiques voisins. L'hamiltonien de Heisenberg est généralement écrit sous la forme :

$$H = -J \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i}\overrightarrow{S_j} \tag{3.8}$$

avec, J représente la constante de couplage, $\overrightarrow{S_i}$ et $\overrightarrow{S_j}$ désignent les opérateurs de spin respectifs des sites i et j. La sommation ne porte que sur les paires de premiers voisins, chaque paire étant comptabilisée une seule fois. Pour J $>$ 0, les spins ont tendance à s'aligner (Configuration ferromagnétique), tandis que pour J $<$ 0, l'alignement antiparallèle entre les proches voisins est favorisé (Configuration antiferromagnétisme). Lorsqu'un champ magnetique externe $\overrightarrow{H}$ est appliqué, cela modifie l'énergie total comme suit :

$$H_{Heis} = -J \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i}\overrightarrow{S_j} - g\mu_B \overrightarrow{H} \sum_i \overrightarrow{S_i} \tag{3.9}$$

avec, μ_B désignant le magnéton de Bohr et g le facteur de Landé de l'électron.

3.2 Modèle d'Ising ou modèle de spin

Malgré son introduction initiale par Ernst Ising en 1925 [104] dans le but de mieux comprendre la transition ferromagnétique-paramagnétique dans les matériaux aimantés, le modèle d'Ising se révèle être d'une grande généralité, offrant ainsi la possibilité d'explorer divers problèmes en physique statistique. Avant de présenter le modèle d'Ising, il est important de prendre en considération la diversité des modèles de spin développés en physique statistique. Ces modèles varient selon le degré de liberté des spins et les types d'interactions atomiques considérés, et peuvent être traités dans le cadre de la physique classique ou de la physique quantique.

En physique statistique, les modèles de spin jouent un rôle essentiel dans l'étude d'une large gamme de phénomènes, allant des transitions de phase aux caractéristiques de transport. La nature de ces modèles peut varier significativement en fonction des propriétés spécifiques du système étudié et des interactions prises en compte. Ils peuvent être classés en trois grandes catégories :

– Modèles qui utilisent les spins discrets, tels que le modèle d'Ising [105, 106] et le modèle de

Potts [107].

- Modèles qui utilisent des spins continues, tels que le modèle XY avec des vecteurs unitaires bidimensionnels , les vecteurs unitaires tridimensionnels du modèle de Heisenberg [108].
- Modèles qui se fondent sur des configurations de flèches le long des liens du réseau, comme on le retrouve dans les modèles de sommets de Baxter.

Résoudre l'hamiltonien de Heisenberg dans des situations réelles est extrêmement difficile en raison de plusieurs facteurs. D'abord, il y a un grand nombre de paramètres à prendre en compte pour les matériaux macroscopiques. De plus, la complexité est augmentée par la non-commutativité des opérateurs de spins. Afin de simplifier cette problématique, nous nous concentrons uniquement sur la projection des spins dans une direction, ce qui correspond au modèle d'Ising. Dans ce modèle, chaque site d'un réseau cristallin est associé à un spin, qui représente la direction du moment local, S prend les valeurs ± 1, où +1 représente le spin orienté vers le haut "spin-up" et -1 le spin orienté vers le bas "spin-down". L'hamiltonien d'Ising est donné par :

$$H_{Ising} = -\sum_{<i,j>} J_{ij} \overrightarrow{S_i} \overrightarrow{S_j} - g\mu_B \overrightarrow{H} \sum_i \overrightarrow{S_i} \tag{3.10}$$

3.3 Simulation Monte Carlo

3.3.1 Modèle d'Ising

Les configurations des spins dans le modèle d'Ising décrivent les arrangements spécifiques des spins sur un réseau, où chaque spin peut adopter soit l'état "spin-up" soit l'état "spin-down".

En physique statistique, la distribution de Boltzmann exprime la probabilité de trouver le système magnétique dans une configuration spécifique :

$$p_s = \frac{e^{\frac{-E_s}{k_B T}}}{Z} \tag{3.11}$$

où, k_B la constante de Boltzmann et T la température du système, avec $\beta = \frac{-E_s}{k_B T}$.

La fonction de partition Z dans le modèle d'Ising peut être exprimée comme suit :

$$Z = \sum_s e^{-\beta E_s} \tag{3.12}$$

où, s représente l'état de spin, tandis que E_s désigne l'énergie du système dans cet état.

Dans la suite, nous simplifierons en posant H = 0 et considérant que tous les proches voisins ont une couplage d'échange constante J_{ij} = J, nous pouvons exprimer l'hamiltonien d'Ising de la manière suivante :

$$H_{Ising} = -J \sum_{<i,j>} \overrightarrow{S_i} \overrightarrow{S_j} \tag{3.13}$$

La moyenne d'une grandeur G, comme l'aimantation ou l'énergie interne, obtenue en sommant

sur tous les états s du système et en les pondérant par leurs probabilités respectives, est donnée par :

$$\langle G \rangle = \frac{\sum_s G_s e^{-\beta E_s}}{Z} \tag{3.14}$$

avec, G_s représente la valeur de G dans la configuration s.

Le nombre de micro-états dans un système complexe est énorme. Pour illustrer, dans un petit système composé de n particules, chacune pouvant occuper deux états (spin up et spin down), le nombre total de micro-états est de 2^n. Ainsi, calculer cette somme de manière exhaustive en explorant tous les micro-états est totalement impraticable. Les méthodes de Monte Carlo proposent une approche alternative en estimant cette somme à l'aide d'une sélection aléatoire de termes [109].

Considerons que la section se limite à un sous-ensemble $\{s_1, s_1, ..., s_N\}$. L'estimation de la grandeur G peut être formulée comme suit :

$$G_N = \frac{\sum_{i=1}^{N} G_{s_i} p_{s_i}^{-1} e^{-\beta E_{s_i}}}{\sum_{j=1}^{N} G_{s_j} p_{s_j}^{-1} e^{-\beta E_{s_j}}} \tag{3.15}$$

Plus N tend vers l'infini, plus on se rapproche de la vraie valeur de G. Alors $\langle G \rangle = \lim_{N \to +\infty} G_N$.

3.3.2 Algorithme de Métropolis

Une chaîne de Markov se compose d'une séquence d'états générés aléatoirement, où la probabilité de transition entre deux états ne dépend que de ces états. Cette probabilité de transition est notée p(a→ b). L'objective est générer une séquence d'états qui suivent la distribution de Boltzmann, représentée par $p_a = Z^{-1} e^{-\beta E_a}$, où Z est la fonction de partition et E_a est l'énergie de l'état a. La chaîne de Markov doit satisfaire à deux principes essentielles :

- Le principe de l'ergodicité : Ce principe signifie que chaque état du système doit être accessible à partir de n'importe quel autre état initial dans un processus de Markov [110].
- Le principe de l'équilibre détaillé : Ce principe stipule que la moyenne des transitions de l'état (a) à l'état (b) (a → b) est équivalente à la moyenne des transitions de état (b) à (a) (b → a). Cette condition, appliquée à la distribution de Boltzmann, se présente de la manière suivante :

$$\frac{p(a \to b)}{p(b \to a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \tag{3.16}$$

Dans la méthode originale de Métropolis, la sélection des transitions est uniforme : toutes les transitions ont la même probabilité d'être choisies. Une transition correspond à une modification élémentaire du système, comme le déplacement d'un atome unique ou le retournement d'un spin unique dans le modèle d'Ising. Ensuite, il est nécessaire de déterminer des probabilités d'acceptation qui respectent la condition suivante :

$$\frac{p(a \to b)}{p(b \to a)} = \frac{A(a \to b) S(a \to b)}{A(b \to a) S(b \to a)} = \frac{A(a \to b)}{A(b \to a)} = e^{-\beta(E_b - E_a)} \tag{3.17}$$

avec, S signifie la probabilité de choisir un état à partir de l'état précédent , tandis que A indique la probabilité d'accepter la transition.

Il est essentiel que la probabilité d'acceptation soit la plus élevée possible pour minimiser le rejet de nombreuses transitions. Si nous supposons que $E_b - E_a$ la probabilité maximale d'acceptation concerne le passage de l'état (a) vers l'état (b), autrement dit, de l'état d'énergie supérieure vers l'état d'énergie inférieure. Cette probabilité fixée a unité, qui est la valeur maximale. Pr conséquent, la probabilité d'acceptation pour le passage de l'état d'énergie inférieure vers l'état d'énergie supérieure est :

$$A(a \to b) = e^{-\beta(E_b - E_a)} \tag{3.18}$$

Pour utiliser la méthode de Metropolis, il est nécessaire d'avoir un générateur de nombres de pseudo-aléatoire pour les étapes de sélections et d'acceptation lorsque l'énergie augmente. L'algorithme permettant de passer d'un état vers un autre dans la chaîne de Markov est le suivant :

- Choisissez une configuration de départ.
- Choisissez un spin au hasard.
- Inversez ce spin.
- Nous mesurons la variation d'énergie d'interaction ΔE entre la configuration modifiée, avec le spin inversé, et la configuration initiale.
- Si ΔE <0, la transition est accepté : le spin est inversé.
- Sinon, nous sélectionnons un nombre aléatoire x uniformément reparti sur l'intervalle $[0, 1[$: si $x < e^{\Delta E}$, nous considerons la configuration avec le spin inversé comme la nouvelle configuration, sinon, nous conservons la configuration précédente et l'étape suivante utilisera la même configuration.

La moyenne est estimée en effectuant une somme sur les états de la chaîne de Markov. Pour chaque nouvelle configuration, le moment magnetique total M_i est déterminé. Après avoir généré N configurations de spins, l'estimation de la valeur moyenne es calculée par :

$$M = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} M_i \tag{3.19}$$

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail les propriétés magnétiques des matériaux, en mettant l'accent sur les mécanismes fondamentaux qui gouvernent leur comportement magnétique. Nous avons également introduit le concept et les étapes de la méthode de Monte Carlo, une technique de simulation numérique largement utilisée pour étudier des systèmes complexes.

La méthode de Monte Carlo repose sur l'utilisation de tirages aléatoires pour échantillonner l'espace des configurations d'un système et évaluer ses propriétés moyennes. Nous avons également présenté le modèle d'Ising, qui est un modèle simplifié utilisé pour décrire les interactions entre spins dans un réseau, et les algorithmes de Metropolis, qui permettent de générer des configurations du

système de manière à explorer efficacement l'espace de configuration et à obtenir des estimations précises des propriétés physiques.

La méthode de Monte Carlo sera employée dans le chapitre 6 pour analyser des phénomènes physiques complexes, en particulier ceux liés aux matériaux magnétiques. Cette approche est particulièrement utile pour les alliages demi-Heusler à base de métaux de transition, où elle permet de simuler le comportement magnétique à l'échelle atomique et d'étudier les interactions entre les différents constituants du matériau. En utilisant cette méthode, nous pourrons mieux comprendre les propriétés magnétiques et prédire le comportement des matériaux dans diverses conditions.

Chapitre 4

Étude des propriétés structurales, électroniques, thermoélectriques et thermiques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N)

1 Introduction

En raison de la vaste gamme de dispositifs technologiques qui peuvent être utilisés dans les générateurs d'énergie et de refroidissement, soit pour convertir la chaleur en électricité par l'effet Seebeck, soit inversement par l'effet Peltier, la compréhension des matériaux thermoélectriques (TE) est devenue un sujet intéressant pour la physique de la matière condensée en plus de l'ingénierie.

Dans ce sens, les dernières années ont vu un intérêt de recherche significatif pour les composés du système Heusler, en raison de la variété d'utilisations qu'ils offrent. Ils présentent des propriétés importantes, en tant que matériaux thermoélectriques [111–117], optoélectroniques [118, 119] et semi-conductrices [120, 121], et ont des applications potentielles dans les dispositifs optoélectroniques ainsi que dans les équipements pour produire de l'électricité à partir de la chaleur résiduelle. Les alliages demi-Heusler et les alliages full Heusler, qui ont respectivement les compositions chimiques XYZ et X_2YZ, sont deux sous-classes du système Heusler. En général, X et Y sont des éléments métalliques, et Z est un élément de l'atome sp.

Une étude basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, réalisée par Yasemin O et al. [122], a examiné les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, dynamiques et optiques du composé demi-Heusler LiScSi sous pression. Cette étude a été menée pour en savoir plus sur ces composés. Les auteurs de cet article montrent que, sous pression, ce composé est à la fois mécaniquement et dynamiquement stable. De plus, les caractéristiques optiques du composé indiquent qu'il pourrait être un matériau adapté aux applications optoélectroniques et aux cellules solaires. Les caractéristiques structurelles, électroniques, élastiques et vibratoires des nouveaux alliages demi-

Heusler comme LiAlSi, NaAlSi et KAlSi sont également remarquables. Ils présentent également des propriétés semi-conductrices, mécaniquement et dynamiquement stables, et anisotropes sur le plan élastique [123]. Jiu-Long Xiong et al. [124] ont étudié expérimentalement et théoriquement les propriétés thermoélectriques des composés demi-Heusler (HH) LiAlSi et LiAlGe avec un nombre d'électrons de valence de 18, optimisés avec succès en configurant les solutions solides de $LiAlSi_xGe_{1-x}$, et ont démontré que ces composés sont très prometteurs pour les applications thermoélectriques si la conductivité thermique peut être considérablement réduite.

Anuradha et al. [125] ont étudié théoriquement les propriétés électroniques et de transport de LiMgX (X = N, P, As). Les résultats de cette étude ont montré que ces demi-Heusler sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, avec un coefficient Seebeck élevé et un facteur de puissance thermoélectrique élevé, ce qui les rend appropriés pour des applications thermoélectriques. Récemment, Sangeeta et al. ont examiné les performances thermoélectriques des composés demi-Heusler LiCaX (X = As et Sb) par concentration en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité [126]. Les deux demi-Heusler montrent de bonnes performances thermoélectriques pour le dopage de type p comparé au dopage de type n. En utilisant des calculs de premiers principes, une variété de bandes interdites optiques et de constantes de réseau des composés demi-Heusler ont été rapportées par Kieven et al. [118] afin de déterminer que les demi-Heusler LiZnP et LiCuS à base de Li sont des matériaux de couche tampon prometteurs pour les applications optoélectroniques. Selon A. Azouaoui et al. [119], en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, les semi-conducteurs demi-Heusler LiCaX (X = N, P et As) ont une réflectivité plus faible dans la région de la lumière visible, et leur conductivité de réseau diminue à mesure que la température augmente. Le facteur de mérite augmente avec la température et atteint des valeurs maximales de 0,76, 0,497 et 0,57 pour LiCaN, LiCaP et LiCaAs, respectivement. Les auteurs ont conclu que les LiCaX sont des matériaux prometteurs pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques.

À l'aide de calculs de premiers principes, O.R. Jolayemi et al. [127] ont étudié le Lithium-Aluminium-Silicium LiAlSi et ont déclaré qu'il s'agit d'un semi-conducteur à bande interdite indirecte et d'un candidat potentiel pour une utilisation comme matériau thermoélectrique. La théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée par Sinem Erden Gulebaglan et al. [128] pour analyser et prédire les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et dynamiques des cristaux demi-Heusler LiAlGe et LiInGe. Ils ont montré que LiAlGe, un semi-conducteur, et LiInGe, un semi-métal, sont mécaniquement et dynamiquement stables, mais qu'ils deviennent dynamiquement instables sous pression externe. Selon Syed Hatim Shah et al. [129], qui ont étudié les propriétés optoélectroniques et de transport de LiBZ (B = Al, In, Ga et Z = Si, Ge, Sn), LiInGe et LiInSn sont des semi-conducteurs à bande interdite directe, tandis que LiAlSi, LiInGe et LiGaSn présentent une bande interdite indirecte et peuvent être utilisés dans les dispositifs optoélectroniques et les applications thermoélectriques.

Dans ce travail, nous avons utilisé des calculs de premiers principes et la théorie du transport de Boltzmann pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, thermoélectriques et thermo-élastiques des composés demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N). Les investigations précédentes ne se sont pas concentrées sur les propriétés thermiques de

LiAlSi et LiAlGe. Dans cette étude, nous avons examiné les calculs de phonons et les propriétés thermodynamiques de LiAlZ en plus de son module élastique et de ses propriétés élastiques ainsi que les vitesses ultrasonores dans différentes directions dans la gamme de températures de 0K à 1000K. Les demi-Heusler LiYN (Y = Mg et Ca) sont rapportés dans la littérature. Nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages demi-Heusler LiYN. Nous avons, également étudié les propriétés thermoélectriques et mécaniques des alliages à base de Lithium LiYN (Y = Mg et Ca) en fonction de la température.

2 Méthodologie

En utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [130], les propriétés structurales et électroniques ont été calculées. Nous avons utilisé l'algorithme de simulation Quantum ESPRESSO (QE) [84, 85], basé sur l'approche des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet et fournissant une solution itérative de l'équation de Kohn-Sham. Les pseudo-potentiels à norme conservée et ultra-doux [131, 132] dans le système étudié expliquent l'interaction des ions et des électrons. Nous avons utilisé deux approches alternatives, l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [133] et la méthode fonctionnelle hybride combinée Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE) [134]. La méthode Monkhorst-Pack avec une grille de k-points décalée de 8×8×8 est utilisée pour intégrer les points spéciaux échantillonnés sur la zone de Brillouin. Lorsqu'on utilise l'énergie de coupure des ondes planes et une valeur de 10 fois l'énergie cinétique de coupure pour la coupure de densité de charge, fixée à 600 eV, des résultats bien convergé sont produits. En utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [135, 136], les dispersions des phonons ont été analysées. L'équation d'état de Birch-Murnaghan [137] a été employée dans les calculs de structure cristalline.

Pour étudier la stabilité mécanique des demi-Heusler LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N), nous avons utilisé le code thermo_pw [138] pour calculer les constantes élastiques à différentes températures. Basé sur la loi de Hook, nous avons pu déterminer la relation entre la contrainte et la déformation sous forme d'équation matricielle, où la déformation ε, la contrainte σ et les matrices de rigidité élastique C_{ij} sont reliées par $\sigma = C\varepsilon_{ij}$ [62]. Cette approche fournit des informations précieuses sur les propriétés des demi-Heusler LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) et leurs applications potentielles en science des matériaux.

La solution de l'équation de transport de Boltzmann semi-classique (BTE) [139], qui décrit la densité dépendante du temps dans un espace de phase à six dimensions pour une particule unique et est implémentée dans le code BoltzTraP [140, 141], utilisant des solutions approximatives avec un temps de relaxation constant pour les porteurs de charge, a été utilisée pour calculer les propriétés de transport de LiYN (Y = Mg et Ca) et pour les calculs des propriétés thermoélectriques en utilisant un temps de relaxation constant (CRT) de $\tau = 10$ fs [142]. Afin d'obtenir des résultats plus précis pour les propriétés TE, nous avons échantillonné la zone de Brillouin (BZ) en utilisant une grille dense de 30×30×30 k-points.

Le facteur de mérite est utilisé pour décrire la performance d'un matériau thermoélectrique, zT = $\frac{S^2\sigma T}{\kappa}$, où S, κ, σ et T sont respectivement le coefficient Seebeck, la conductivité thermique ($\kappa = \kappa_{el} + \kappa_r$), les composantes électronique et de réseau de la conductivité thermique totale ; nous avons ignoré la conductivité thermique de réseau dans notre étude, la conductivité électrique et la température. Un facteur de puissance élevé est essentiel pour les matériaux thermoélectriques à haute performance, $PF = S^2\sigma$.

3 Résultat et discussion

3.1 Propriétés structurales

Dans des conditions normales de température et de pression, et en nous basant sur les trois phases structurelles potentielles des alliages demi-Heusler décrites dans le tableau 4.1, nous avons d'abord étudiée les paramètres de réseau des alliages demi-Heusler LiAlZ (Z = Si et Ge) optimisé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan pour ajuster la courbe énergie-volume.

Tableau 4.1 – Les positions de Wyckoff des atomes dans les trois phases structurelles sont 4a(0.5, 0.5, 0.5), 4b (0.25, 0.25, 0.25), et 4c(0,0,0).

Phase structurale	Li	Al	Si/Ge
Type I (phase α)	4*a*	4*c*	4*b*
Type II (phase β)	4*b*	4*a*	4*c*
Type III (phase γ)	4*c*	4*b*	4*a*

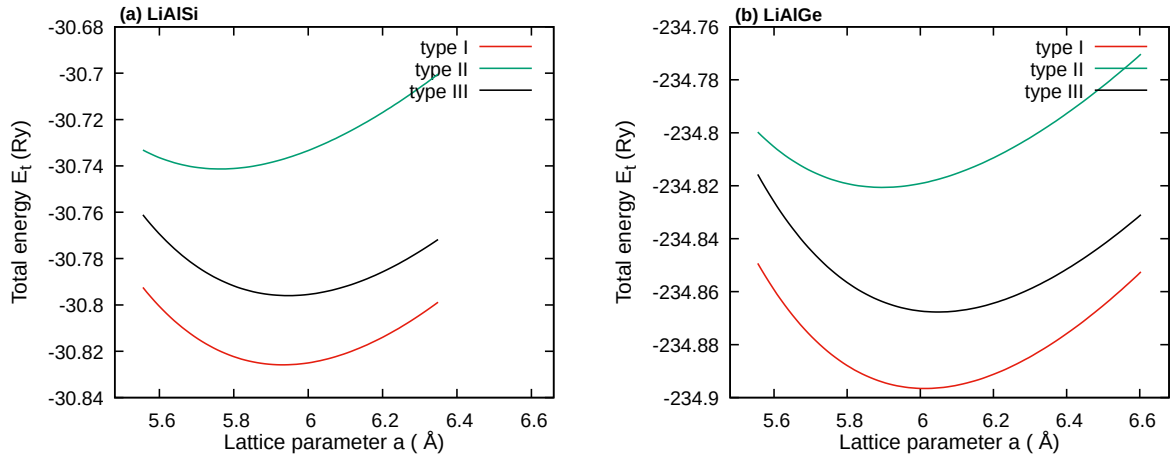


Figure 4.1 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) pour LiAlSi et (b) pour LiAlGe.

Les figures 4.1 (a,b) montrent un graphique des énergies totales en fonction du paramètre de réseau pour les trois phases structurelles. Selon ces figures, la phase structurelle de type I est plus stable pour les deux alliages considérés, car elle correspond aux énergies les plus basses comparées aux types II et III. Le tableau 4.2 montre que les paramètres de maille à l'équilibre obtenus pour les composés LiAlSi et LiAlGe sont respectivement de 5.932 $\AA$ et 6.013 $\AA$. De plus, le paramètre de maille à l'équilibre pour LiAlSi est en excellent accord avec les valeurs expérimentales [145] et

Tableau 4.2 – Paramètres structurals de LiAlZ (Z = Si, Ge) à T = 0K et P = 0 GPa.

Alliage	a ($\AA$)	B(GPa)	B_0'
LiAlSi [4]	5.932	61.7	4.13
[143]	6.020	—	—
[144]	5.937	—	—
[129]	5.910	65.28	5.00
Expt. [145]	5.930	—	—
LiAlGe [4]	6.013	54.1	4.41
[143]	4.920	—	—
[128]	6.030	55.92	4.26
[144]	6.019	—	—
[129]	5.969	59.51	5.00
Expt. [146]	5.960	—	—

théoriques [143, 144]. Pour LiAlGe, il est en bon accord avec les travaux expérimentaux [146] et théoriques [128, 144], et il est plus élevé que ceux obtenus dans l'étude théorique [143]. De plus, la taille de l'atome de Ge est plus grande que celle de l'atome de Si, ce qui montre que le paramètre de réseau de LiAlGe est légèrement plus grand que celui de LiAlSi.

Pour les alliages LiYN, les optimisations structurelles ont été réalisées pour déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre a ($\AA$) pour les trois phases considérées α, β et γ. Les figures 4.3 (a,b) montrent l'énergie totale E_t (Ry) en fonction du paramètre de réseau pour les deux composés LiMgN et LiCaN dans les trois phases. Les résultats montrent que la phase α-LiYN (ligne bleue) est la plus favorable pour le composé demi-Heusler LiYN, car elle est énergétiquement plus favorable que les autres phases, et sa structure cristalline est présentée dans la figure 4.2. Le paramètre de réseau à l'équilibre pour chaque phase des deux composés peut être trouvé dans le tableau 4.3, en tant que résultat de l'ajustement de $E_t(a)$ à l'équation d'état de Murnaghan [147]. Les résultats sont en excellent accord avec les travaux expérimentaux et théoriques précédemment publiés [119, 125, 143]. De plus, nous avons observé que le remplacement de Mg par Ca augmente le paramètre de réseau ($a_{LiMgN} < a_{LiCaN}$), en raison du grand rayon ionique du Ca par rapport à l'atome de Mg ($R_{Mg} < R_{Ca}$).

Tableau 4.3 – Les paramètres de réseau optimisés dans trois phases structurales (α, β et γ) et le module de compression.

Phase structurale	Li	Y	N	a($\AA$)	B(GPa)
α-LiMgN [5]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	5.004	97.8
[143]	(0.5 , 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	5.010	—
[125]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	4.950	97.6
Expt. [143]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	4.955	
β-LiMgN [5]	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	5.074	79.9
γ-LiMgN [5]	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	4.872	89.9
α-LiCaN [5]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	5.541	71.6
[143]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	5.544	—
[119]	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	4.950	—
β-LiCaN [5]	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	5.575	58.7
γ-LiCaN [5]	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	5.275	76.8

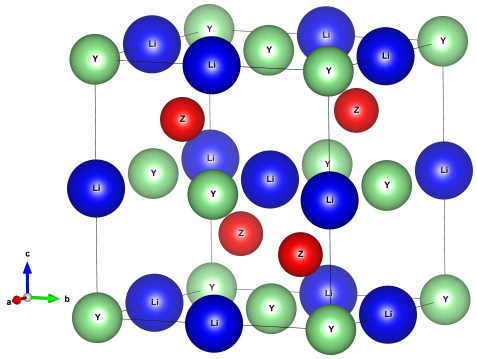


Figure 4.2 – Structure cristalline de α-LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge, N).

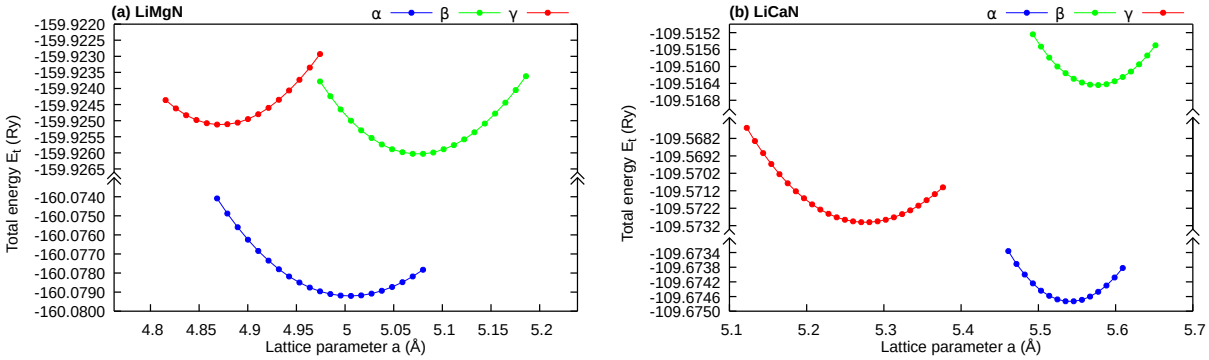


Figure 4.3 – Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau : (a) pour LiMgN et (b) pour LiCaN.

3.2 Propriétés électroniques

Pour décrire les propriétés électroniques des alliages LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) de la famille des demi-Heusler, la structure de bande électronique et la densité d'états électronique (DOS) sont étudiées dans la première zone de Brillouin le long des directions de haute symétrie Γ-X-K-Γ-L-W-X.

Les figures 4.4 (a,b) présentent les structures de bande ainsi que les densités totales et partielles pour les alliages LiAlSi et LiAlGe dans leur phase structurale la plus stable. Il en ressort que LiAlZ (Z = Si et Ge) présente des caractéristiques de semi-conducteur avec des bandes interdites indirectes Γ-X pour LiAlSi et LiAlGe, et les valeurs obtenues de la bande interdite sont répertoriées dans le tableau 4.4. Les valeurs obtenues sont de 0.13 eV pour LiAlSi et 0.08 eV pour LiAlGe. Ces valeurs concordent très bien avec les résultats des études théoriques antérieures. Comme illustré dans les mêmes figures, les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) sont similaires pour les deux composés LiAlSi et LiAlGe sur la plage d'énergie allant de -5 eV à 5 eV. La contribution de l'atome de lithium à l'hybridation, en particulier dans la bande de valence, est négligeable. En revanche, l'hybridation entre les états Al-2p et Si-2p pour LiAlSi et entre les états Al-2p et Ge-3p pour LiAlGe représente le maximum de la bande de valence de -4 eV à 0 eV. La bande de conduction, qui commence à partir de la bande interdite, est principalement dominée par la même hybridation des états que dans la bande de valence.

Les structures de bande calculées, ainsi que les densités d'états totales et partielles (TDOS et

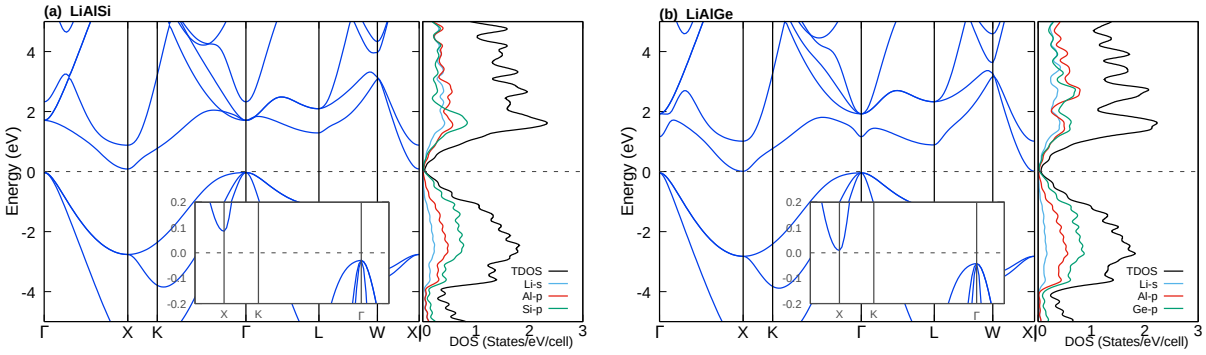


Figure 4.4 – Structures de bande, densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) : (a) pour l'alliage LiAlSi, (b) pour l'alliage LiAlGe.

Tableau 4.4 – La bande interdite optimisée de LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N).

Alliage	E_g(eV)	Méthode	Nature du gap
LiAlSi [4]	0.13	GGA-PBE	Indirect Γ-X
[144]	0.12	GGA-PBE	Indirect Γ-X
[129]	0.48	GGA-PBE	Indirect Γ-X
LiAlGe [4]	0.08	GGA-PBE	Indirect Γ-X
[144]	0.07	GGA-PBE	Indirect Γ-X
[129]	0.52	GGA-PBE	Indirect Γ-X
LiMgN [5]	2.412	GGA-PBE	Direct Γ–Γ
	3.883	HSE	Direct Γ–Γ
[143]	2.291	GGA-PBE	Direct Γ–Γ
[143]	3.677	MBJ	Direct Γ–Γ
[143]	3.230	Expérimental	Direct Γ–Γ
LiCaN [5]	2.340	GGA-PBE	Indirect X–Γ
	3.980	HSE	Indirect X–Γ
[119]	3.360	HSE	Indirect X–Γ
[143]	2.294	GGA-PBE	Indirect X–Γ
[143]	3.671	MBJ	Indirect X–Γ

PDOS) des deux alliages demi-Heusler dans la phase stable α-LiMgN et α-LiCaN, sont représentées dans la figure 4.5 : (a) pour α-LiMgN et (b) pour α-LiCaN. Ces structures de bande montrent que LiMgN et LiCaN ont un minimum de bande de conduction unique au point X de la zone de Brillouin, ainsi qu'un maximum de bande de valence unique, situé au point Γ pour LiMgN et au point X pour LiCaN. Cela indique que les alliages étudiés présentent un comportement semi-conducteur, avec des trous ayant des masses effectives plus élevées que les électrons en raison de la bande de valence plate comparée à la bande de conduction. En conséquence, comme montré plus tard, les composés LiMgN et LiCaN dopés de type p ont un coefficient Seebeck beaucoup plus élevé que ceux dopés de type n. Nous avons également découvert que les bandes de valence de LiMgN au point Γ sont plus dégénérées que celles de LiCaN au point X. Cette dégénérescence entraîne un facteur de puissance élevé. Le tableau 4.3 compare les valeurs calculées des bandes interdites E_g par l'approximation GGA (HSE) aux études théoriques et expérimentales précédentes. Les valeurs obtenues de E_g sont de 2.412 eV (3.833 eV) pour LiMgN et de 2.340 eV (3.890 eV) pour LiCaN, respectivement. Nous avons également observé que $E_g^{GGA} < E_g^{HSE}$ pour les deux alliages. La figure 4.5(a,b) montre les densités d'états totales

et partielles (TDOS et PDOS) des alliages demi-Heusler LiYN (Y = Mg, Ca). Il est clair que la PDOS des atomes de Li et N représente la majorité de la TDOS de la bande de conduction, tandis que la PDOS des atomes de N domine la TDOS de la bande de valence. Nous avons également découvert que la TDOS près du niveau de Fermi (E-E$_F$ = 0 eV) dans la bande de valence pour les deux composés est supérieure à celle de la bande de conduction. En conséquence, nous prévoyons que les composés LiYN dopés de type p auront de meilleures performances thermiques que ceux dopés de type n.

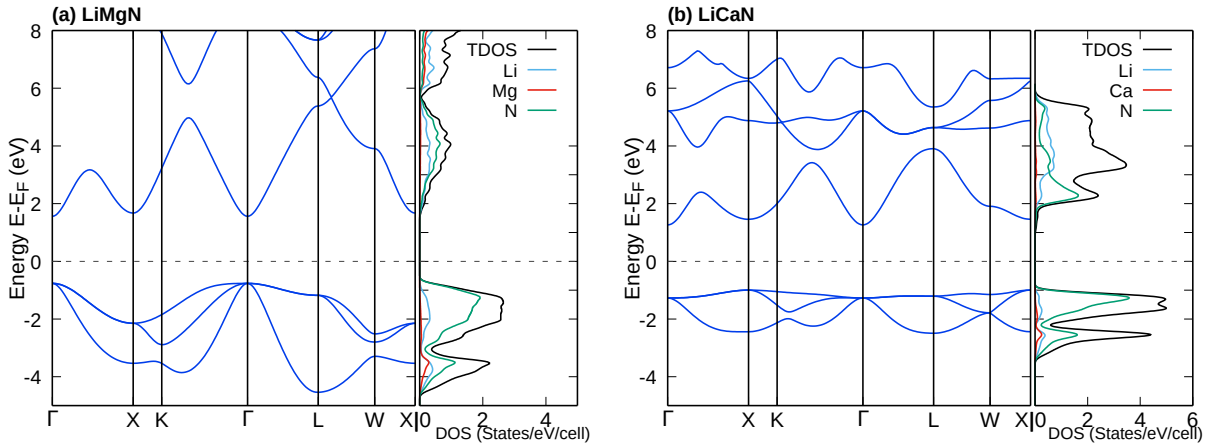


Figure 4.5 – Structures de bande, densité totale et partielle d'états (TDOS et PDOS) : (a) pour l'alliage LiMgN, (b) pour l'alliage LiCaN.

3.3 Propriétés thermiques

3.3.1 Calculs des phonons

L'étude des phonons est importante pour prédire les propriétés des matériaux, en particulier la stabilité thermique et thermodynamique. Les courbes de dispersion des phonons sont étudiées afin de vérifier la stabilité dynamique. La direction de haute symétrie Γ-X-K-Γ-L-W-X dans la première zone de Brillouin est utilisée pour calculer les courbes de dispersion des phonons en utilisant le code thermo_pw (une extension du paquet Quantum Espresso).

En général, nous avons deux types de modes de vibration : les modes optiques et les modes acoustiques. Ainsi, les modes de phonons à fréquence réelle sont liés à la stabilité dynamique, tandis que les modes de phonons à fréquence imaginaire sont liés à l'instabilité dynamique du composé.

Les courbes simulées de dispersion des phonons pour les alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe sont représentées dans les figures 4.6(a,b). Nous observons neuf branches au total avec des fréquences réelles (positives), dont six sont des branches optiques et trois sont des branches acoustiques. Cela démontre que les deux composés, LiAlSi et LiAlGe, sont dynamiquement stables dans la phase structurale de type I.

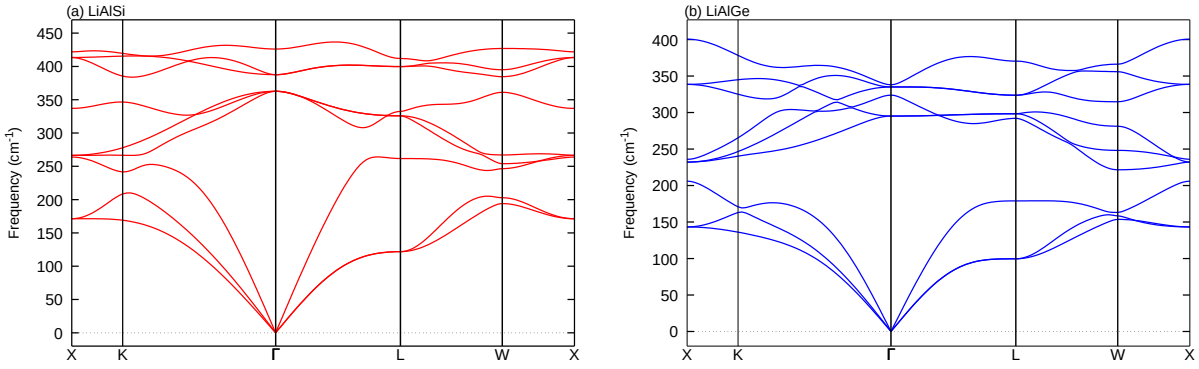


Figure 4.6 – Courbes de dispersion des phonons de LiAlSi et LiAlGe.

3.3.2 Propriétés thermodynamique

Dans le cadre de l'approximation adiabatique, les énergies libres F(V,T), qui dépendent du volume V et de la température T, peuvent être exprimées comme suit :

$$F_{tot}(V,T) = F_{static}(V,T) + F_{vib}(V,T) + F_{ele}(V,T) + F_{conf}(V,T) \tag{4.1}$$

où $F_{static}(V,T)$ est l'énergie du système à 0K, qui peut être calculée en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [137].

$F_{vib}(V,T)$ est l'énergie de Helmholtz vibratoire d'un ensemble d'oscillateurs harmoniques, qui peut être obtenue en utilisant l'approche quasi-harmonique selon l'équation suivante :

$$F_{vib}(T) = \frac{1}{2}\Sigma_{\vec{q},\nu}\hbar\omega(\vec{q},\nu) + k_B T \Sigma_{\vec{q},\nu} ln[1 - exp(\frac{-\hbar\omega(\vec{q},\nu)}{k_B T})] \tag{4.2}$$

Où, k_B est la constante de Boltzmann, T la température thermodynamique du système et $\hbar$ est la constante de Planck.

Pour les systèmes isotropes, $F_{vib}(V,T)$ est donné par l'équation suivante :

$$F_{vib}(V,T) = \frac{1}{2}\Sigma_{\vec{q},\nu}\hbar\omega(\vec{q},\nu,V) + k_B T \Sigma_{\vec{q},\nu} ln[1 - exp(\frac{-\hbar\omega(\vec{q},\nu,V)}{k_B T})] \tag{4.3}$$

La dilatation thermique volumique β est obtenue par l'équation suivante :

$$\beta(T) = \frac{1}{V(T)}\frac{\partial V(T)}{\partial T} \tag{4.4}$$

Comme nous le montrons plus tard, les contributions configurationnelle $F_{conf} = -TS_{conf}$ et électroniques $F_{ele} = E_{ele} - TS_{ele}$ peuvent être négligées.

En utilisant l'approche quasi-harmonique et la théorie DFT, les contributions statiques, vibratoires, électroniques et configurationnelles sont prises en compte lors du calcul des propriétés thermiques des alliages LiAlSi et LiAlGe dans la plage de température de 0 K à 1000 K. Les résultats de ces propriétés à la température ambiante de 300 K, à 600 K et à 900 K sont donnés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 – Propriétés thermiques des alliages LiAlZ (Z = Si, Ge) pour différentes températures T(K) : paramètre de réseau a($\AA$), expansion thermique volumique β($\times 10^{-5} K^{-1}$), densité ρ ($g.cm^{-3}$), capacité thermique électronique C_v^{ele} ($J/K/mol$), capacité thermique vibrationnelle C_v^{ele} ($J/K/mol$), entropie configurationnelle S_{conf} ($J/K/mol$), entropie électronique S_{ele} ($J/K/mol$), entropie vibrationnelle S_{vib} ($J/K/mol$), énergie libre configurationnelle F_{conf} (kJ/mol), énergie libre électronique F_{ele} (kJ/mol), énergie libre vibrationnelle F_{vib} (kJ/mol) [4].

Alliage	T	a	β	ρ	C_v^{ele}	C_v^{vib}	S_{conf}	S_{ele}	S_{vib}	F_{conf}	F_{ele}	F_{vib}
LiAlSi	300	5.965	4.040	1.939	0.044	57.90	9.133	0.030	45.50	-2.739	-0.004	14.168
	600	5.992	4.972	1.913	0.139	70.00	9.133	0.083	90.91	-5.883	-0.021	-6.411
	900	6.023	5.428	1.878	0.312	72.64	9.133	0.169	118.16	-8.786	-0.057	-38.337
LiAlGe	300	6.051	5.051	3.190	0.050	64.90	9.133	0.040	64.10	-2.739	-0.006	6.253
	600	6.084	5.710	3.139	0.154	72.20	9.133	0.103	110.87	-5.883	-0.026	-20.923
	900	6.120	6.206	3.081	0.321	73.65	9.133	0.194	141.57	-8.786	-0.071	-59.709

Les figures 4.7 (a-c) montrent les paramètres de réseau a calculés, l'expansion thermique volumique β, et les densités ρ de LiAlZ (Z = Si et Ge) en fonction de la température. D'après la figure 4.7 (a), nous avons observé qu'avec l'augmentation de la température, les paramètres de réseau augmentent. De plus, le paramètre de réseau de l'alliage LiAlSi est plus petit que celui de LiAlGe ($a^{LiAlSi} < a^{LiAlGe}$), et lorsque la température augmente de 0K à la température ambiante de 300 K, le paramètre de réseau augmente de 0.55 % (0.63 %) pour LiAlSi (LiAlGe).

D'après la figure 4.7 (b), nous avons également observé que les valeurs de β(LiAlGe) sont plus grandes que β(LiAlSi) sur toute la plage de température de 0K à 1000 K, et l'expansion thermique volumique augmente rapidement lorsque T est inférieur à 300 K, puis reste linéaire avec l'augmentation de la température au-dessus de 300 K pour les deux alliages LiAlSi et LiAlGe, ce qui confirme que le paramètre de réseau de LiAlGe augmente plus rapidement que celui de LiAlSi à mesure que la température augmente. La figure 4.7 (c) montre la variation de la densité ρ, à une température donnée, ρ de LiAlGe est plus élevée que celle de LiAlSi, et elle diminue de 0.0499 g.cm^{-3} (0.0959 g.cm^{-3}) lorsque la température augmente de 700 K à partir de la température ambiante de 300K pour LiAlSi (LiAlGe), respectivement.

Les figures 4.8 (a,b) présentent la variation de la capacité calorifique électronique et vibrationnelle à volume constant ($C_v = C_v^{conf} + C_v^{ele} + C_v^{vib}$). Les valeurs nulles de la capacité calorifique configurationnelle ($C_v^{conf} = T(\frac{\partial S_{conf}}{\partial T}) = 0$ J/K/mol) sont dues à la stabilité de la phase structurale de type I. La capacité calorifique électronique à volume constant augmente exponentiellement pour les deux alliages avec l'augmentation de la température, mais elle est presque négligeable par rapport aux contributions vibrationnelles en raison des modes de phonons vibrationnels stables. La capacité calorifique vibrationnelle à volume constant C_v^{vib} a la contribution dominante dans la capacité thermique totale ($C_v^{tot} \approx C_v^{vib}$). La capacité calorifique vibrationnelle des deux composés est similaire, augmentant avec la température de manière proportionnelle à T^3 en dessous de 300 K et se comportant de manière à approcher la limite de Dulong-Petit à des températures plus élevées. Nous avons constaté que la capacité calorifique vibrationnelle C_v^{vib} de LiAlSi atteint une valeur constante de 72.45 K/J/mol à 852.85 K et que pour LiAlGe elle approche cette valeur de 73.44 K/J/mol à 832.78 K (dans la référence [128] C_v^{LiAlGe} = 73.318 K/J/mol à 868.73 K).

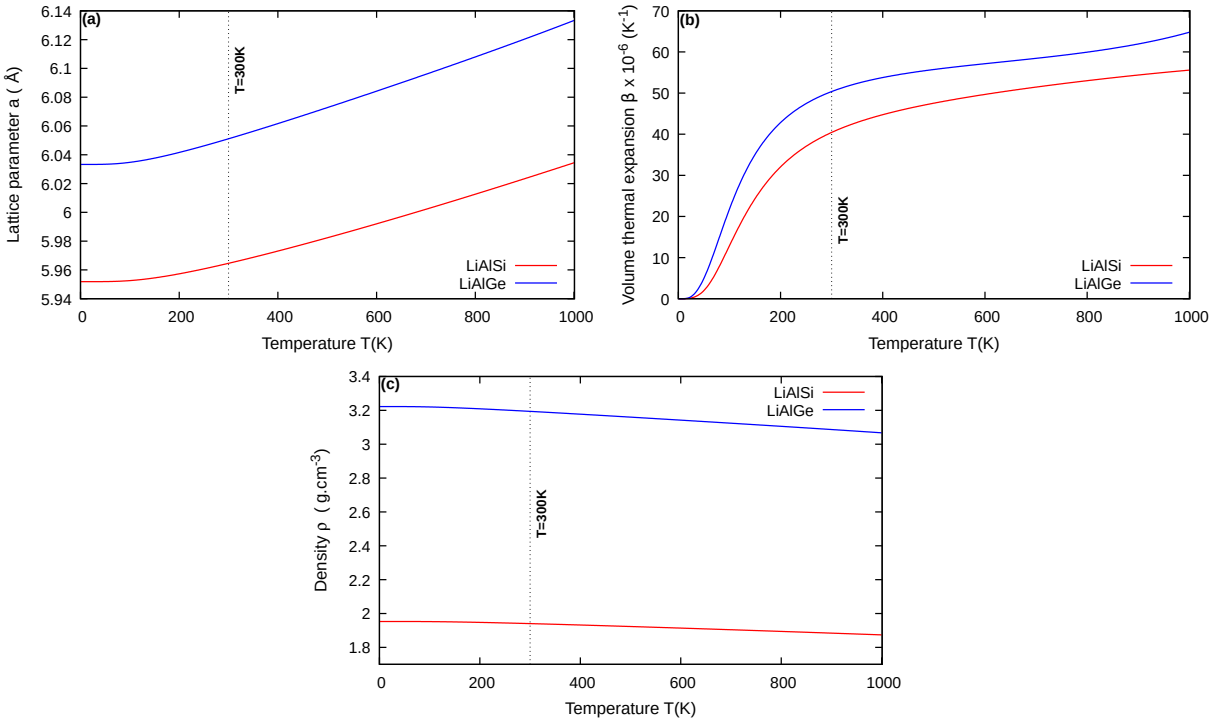


Figure 4.7 – Paramètre de réseau a (a), expansion thermique volumique β (b) et densité ρ (c) en fonction de la température pour les alliages LiAlSi et LiAlGe.

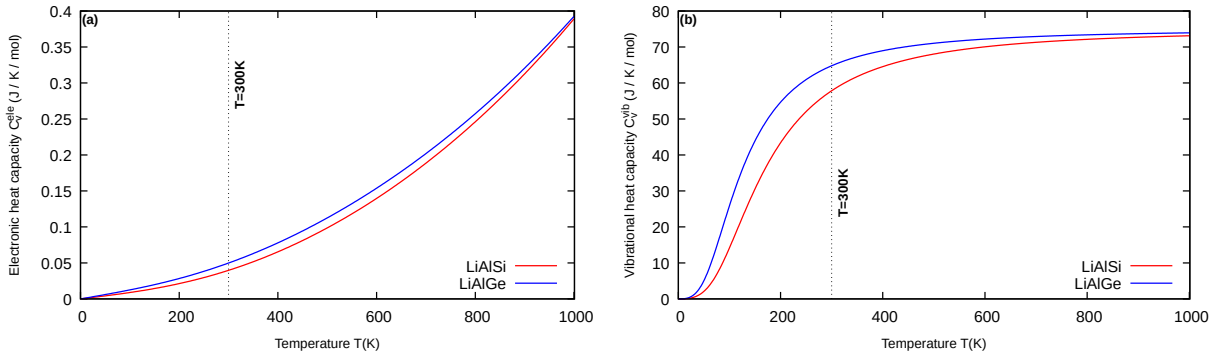


Figure 4.8 – Capacité calorifique électronique (a) et vibrationnelle (b) à volume constant en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe.

Les figures 4.9 (a,b) illustrent l'entropie électronique, configurationnelle et vibrationnelle ($S_{tot} = S_{ele} + S_{conf} + S_{vib}$) en fonction de la température. L'entropie électronique S_{ele} augmente de manière exponentielle à mesure que la température s'élève de 0K à 1000K. Nous avons également constaté que les contributions de S_{ele} et S_{conf} pour les deux alliages LiAlSi et LiAlGe sont très faibles par rapport à la contribution vibrationnelle ($S_{ele} \ll S_{vib}$ et $S_{conf} \ll S_{vib}$), de sorte qu'elles peuvent être négligées ($S_{tot} \approx S_{vib}$) . Nous pouvons conclure que la contribution vibrationnelle de l'entropie est dominante par rapport aux autres. Selon la figure 4.9 (b), S_{vib} augmente avec la température et est également plus faible pour LiAlSi que pour LiAlGe, ce qui implique que LiAlGe est relativement plus stable thermodynamiquement que LiAlSi.

Les figures 4.10 (a,b) illustrent la variation des énergies libres électronique, configurationnelle et vibrationnelle en fonction de la température dans la plage de 0 K à 1000 K ($F_{tot} = F_{ele} + F_{conf} + F_{vib}$). Les résultats montrent que l'énergie libre électronique commence à zéro ($F_{ele} = 0$ kJ/mol) à 0 K pour

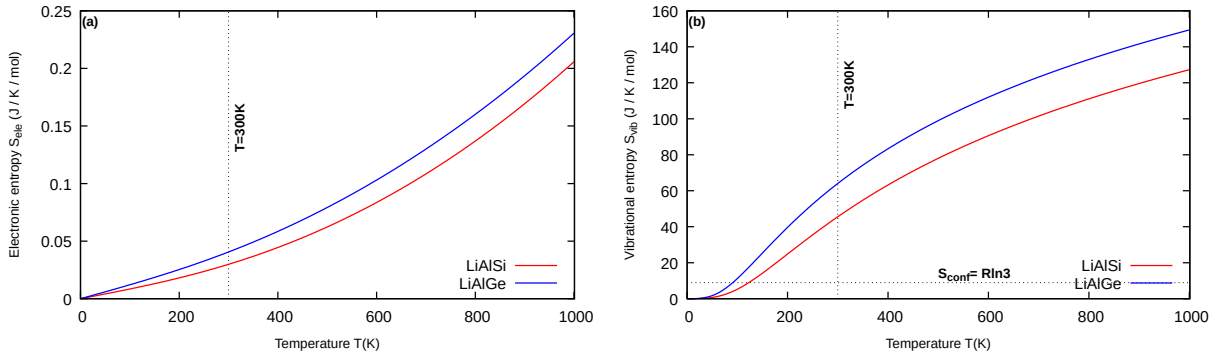


Figure 4.9 – Entropie électronique (a) et vibrationnelle (b) en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe.

les deux alliages demi-Heusler LiAlZ (Z = Si, Ge) et diminue rapidement avec l'augmentation de la température. Les variations de l'énergie libre électronique sont similaires pour LiAlSi et LiAlGe, avec F_{ele}(LiAlGe) légèrement supérieur à F_{ele}(LiAlSi). De plus, l'énergie libre électronique reste relativement faible même à haute température pour les deux alliages. De manière similaire, l'énergie libre configurationnelle débute également à zéro et décroît de façon linéaire. De plus, Lorsque la température augmente de 0 à 1000 K, F_{vib} diminue rapidement pour les deux alliages LiAlSi et LiAlGe, mais leur valeur plus élevée pour LiAlGe suggère qu'il est plus stable que LiAlSi. De plus, F_{vib} est plus dominant que F_{ele} et F_{conf}. Ainsi, les contributions vibrationnelles des ions constituent l'essentiel de l'énergie libre totale de LiAlZ ($F_{tot} \simeq F_{vib}$).

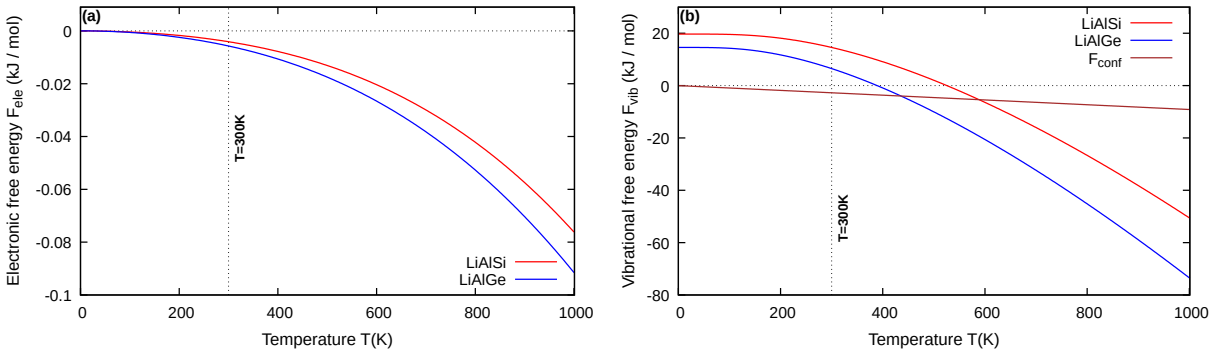


Figure 4.10 – Les énergies libres électronique (a), configurationnelle et vibrationnelle (b) en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe.

Pour les autres alliages LiMgN et LiCaN, nous avons estimé seulement les contributions vibrationnelles de la capacité calorifique à volume constant et de l'entropie, en utilisant l'approximation quasi-harmonique (QHA). Nous avons calculé la capacité calorifique isochore C_v et l'entropie S de LiYN et les courbes obtenues sont montrées dans les figures 4.11(a,b).

La capacité calorifique C_v de LiYN (Y = Mg, Ca) montre une augmentation continue de 0 K à 1200 K pour les deux alliages. À basse température (T < 200 K), la capacité calorifique augmente rapidement, tandis qu'elle croît de manière plus modérée entre 200 K et 500 K. Aux températures élevées, la capacité calorifique présente un comportement monotone, convergeant vers environ 73.11 J/K/mol pour LiMgN et 74.53 J/K/mol pour LiCaN, respectivement, en accord avec la limite de Dulong-Petit. Il est également remarquable que les valeurs de C_v^{LiMgN} sont inférieures à celles de

C_v^{LiCaN} à différentes températures T. La valeur mesurée de C_v^{LiMgN} à 0 GPa et à haute température (74.85 J/K/mol) concorde avec les résultats rapportés dans la référence [148]. La variation de l'entropie en fonction de la température est représentée dans la figure 4.11 (b), montrant une augmentation de S avec la température et indiquant que $S^{LiMgN}(T)$ est inférieur à $S^{LiCaN}(T)$, suggérant ainsi que LiCaN est plus stable thermodynamiquement que LiMgN.

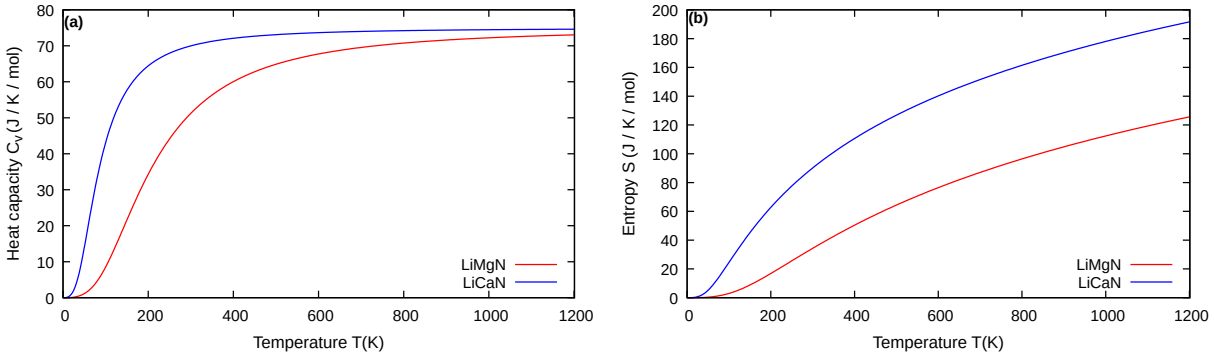


Figure 4.11 – Variation de la capacité calorifique isochore et de l'entropie des alliages LiYN (Y = Mg, Ca) en fonction de la température.

3.3.3 Propriétés thermo-élastique

Les propriétés élastiques des alliages sont déterminées par les forces interatomiques agissant sur les atomes lorsqu'ils sont déplacés de leurs positions d'équilibre. Pour des petites déformations, ces forces sont proportionnelles aux déplacement des atomes u ($F = -ku$) et k est une constante de force interatomique. Ces forces externes appliqués, qui sont décrites en termes de contrainte σ, déterminant les déplacement des atomes qui sont décrits en terme de déformation ε. Elles sont déterminées par la réponse linéaire d'un alliage aux forces externes. Le tenseur élastique (C_{ij}) comporte 36 constantes élastiques indépendantes. Cependant, dans les alliages étudiés LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) , de nombreuses constantes sont les mêmes en raison de leur symétrie cubique, les constantes d'élasticité se réduisent à trois constantes indépendantes : la compression longitudinale $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, l'expansion transversale $C_{12} = C_{13} = C_{21} = C_{31} = C_{32}$ et le module de cisaillement $C_{44} = C_{55} = C_{66}$.

L'approche moyenne de Voigt-Reuss-Hill est utilisée pour évaluer des valeurs significatives supplémentaires pour les propriétés mécaniques, le module de compressibilité B, le module de Young E et le module de cisaillement G en utilisant les formules suivantes [149–152] :

$$B_v = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \tag{4.5}$$

$$\frac{1}{B_r} = \frac{3}{C_{11}} + \frac{6}{C_{12}} \tag{4.6}$$

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \tag{4.7}$$

$$\frac{1}{G_r} = \frac{1}{5}(\frac{4}{C_{11}} - \frac{4}{C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}) \tag{4.8}$$

$$E_v = \frac{9B_vG_v}{3B_v + G_v} \tag{4.9}$$

$$E_r = \frac{9B_rG_r}{3B_r + G_r} \tag{4.10}$$

La moyenne de Voigt-Reuss-Hill des deux approches est définie comme suit [151] :

$$B = \frac{B_v + B_r}{2} \tag{4.11}$$

$$G = \frac{G_v + G_r}{2} \tag{4.12}$$

$$E = \frac{E_v + E_r}{2} \tag{4.13}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \tag{4.14}$$

En raison de leurs nombreuses utilisations technologiques, notamment dans les composés de type demi-Heusler tels que le LiYZ étudié ici, il est crucial de comprendre comment les propriétés mécaniques évoluent avec la température pour évaluer la stabilité mécanique de ces matériaux. Les caractéristiques les plus fréquemment explorées comprennent la dureté, la ténacité à la rupture, la ductilité, la fragilité, la vitesse du son, la température de fusion, le stress thermoélastique, la rigidité et le type de liaison chimique [153–155]. Toutes ces propriétés sont essentielles pour spécifier et identifier les matériaux les plus appropriés pour les dispositifs technologiques. En utilisant les constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température, il est possible d'estimer ces propriétés sur une plage allant de 0K à 1000K.

Les figures 4.12 (a,b) montrent la dépendance en température des constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44} des alliages LiAlSi et LiAlGe. On observe que C_{11}, C_{12} et C_{44} diminuent avec l'augmentation de la température, et que C_{11} est plus élevé que les autres constantes élastiques pour les deux alliages. À mesure que la température augmente, le paramètre de réseau augmente, ce qui entraîne une diminution linéaire de la résistivité à la compression ($C_{11} = C_{22} = C_{33}$) des alliages demi-Heusler LiAlZ (Z = Si, Ge) dans les directions [100], [010] et [001]. De plus, le remplacement du Ge par du Si à une température donnée améliore les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44}. Les critères de stabilité mécanique de Born-Huang [156] ($C_{11} + 2C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$, $C_{11} - C_{12} > 0$.) sont satisfaits par les résultats obtenus pour C_{11}, C_{12} et C_{44}, ce qui indique que LiAlSi et LiAlGe sont mécaniquement stables dans la plage de température considérée.

La dépendance de la température des constantes macro-élastiques (B, G, E), du coefficient de Poisson ν et du paramètre d'anisotropie A pour les deux alliages considérés, LiAlSi et LiAlGe, sur la plage de température de 0 K à 1000 K, est présentée dans les figures 4.13 (a-d). On observe que le module de compressibilité B diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour les deux composés, en raison de l'expansion du paramètre de maille comme illustré dans la figure 4.7, ce qui entraîne une augmentation du volume du demi-Heusler LiAlZ. Le module de Young, indicateur de la rigidité d'un matériau, montre également une légère diminution avec l'augmentation de la température pour les deux alliages LiAlSi et LiAlGe, comme le montrent les figures 4.13 (a,c), indiquant une

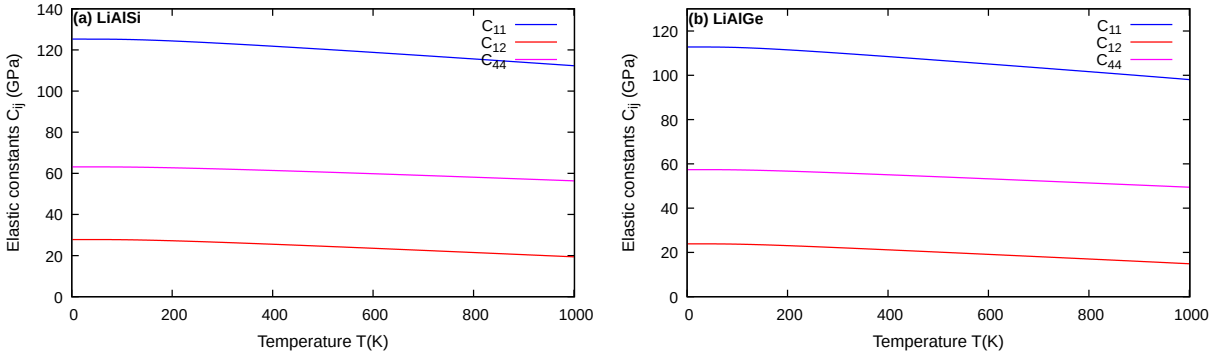


Figure 4.12 – Variation des constantes d'élasticité des demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe en fonction de la température.

diminution relative de la rigidité. Les valeurs du module de Young dans le tableau 4.5 montrent que LiAlSi est plus rigide que LiAlGe.

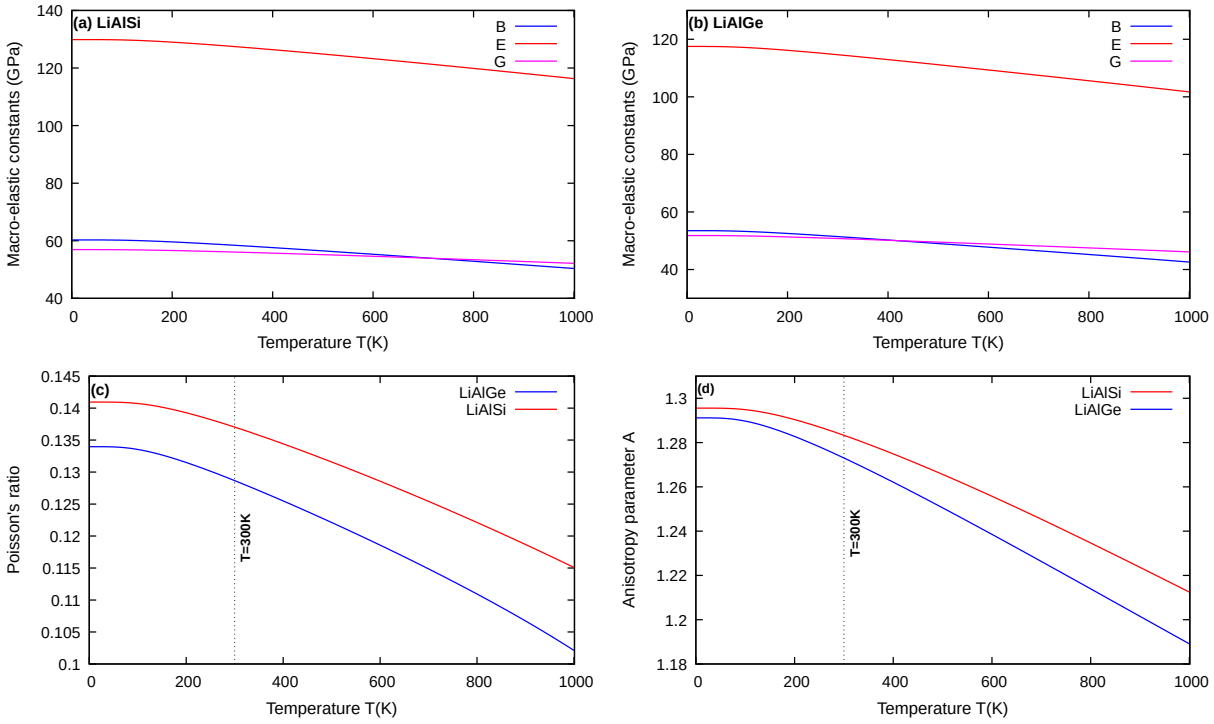


Figure 4.13 – Module de compressibilité B, module de Young E, module de cisaillement G, coefficient de Poisson ν et paramètre d'anisotropie A des alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe en fonction de la température.

Le rapport de Pugh B/G est une quantité importante utilisée pour décrire les propriétés fragiles et ductiles des matériaux. La valeur critique de B/G entre la fragilité et la ductilité est de 1.75. Si cette valeur est supérieure à 1.75, le matériau est ductile ; sinon (inférieure à 1.75), le matériau est fragile [157]. Le tableau 4.6 répertorie les valeurs calculées de B/G pour LiAlSi et LiAlGe à différentes températures. Nous avons découvert que toutes les valeurs de B/G pour les deux alliages demi-Heusler étaient inférieures à la valeur critique, prouvant que les composés demi-Heusler sont fragiles.

Le coefficient de Poisson est une quantité importante qui nous informe sur la nature des forces de liaison présentes dans le matériau. La valeur critique de cette quantité est de 0.25 [158, 159]. Lorsque ν est supérieur à 0.25, cela indique une liaison métallique ; si ν est inférieur à 0.25, cela indique la

Tableau 4.6 – Propriétés mécaniques calculées : constantes micro et macro-élastiques (C_{ij}, B, G et E), coefficient de Poisson ν, rapport de Pugh B/G et paramètre d'anisotropie A des alliages LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) pour différentes températures.

Alliage	T(K)	C_{11}(GPa)	C_{12}(GPa)	C_{44}(GPa)	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	ν	B/G	A
LiAlSi [4]	0	126.60	30.93	64.20	62.82	57.06	131.40	0.151	1.10	1.295
	300	123.19	26.42	62.09	58.67	56.19	127.78	0.137	1.04	1.283
	600	118.82	23.55	59.81	55.30	54.60	123.25	0.128	1.01	1.255
	900	113.99	20.44	57.23	51.62	52.79	118.11	0.118	0.97	1.223
LiAlGe [4]	0	113.68	26.88	58.50	55.82	51.91	118.87	0.145	1.07	1.290
LiAlGe [128]		86.59	30.05	45.10	48.90	37.40	89.40	0.20	1.31	1.590
	300	110.02	22.15	55.93	51.44	50.77	114.62	0.128	1.01	1.272
	600	105.10	19.12	53.24	47.77	48.86	109.32	0.118	0.98	1.238
	900	99.86	15.96	50.40	43.93	46.83	103.66	0.106	0.93	1.201
LiMgN [5]	0	250.55	12.02	62.61	91.53	81.28	188.08	0.1569	1.126	0.524
LiMgN [148]	0	269.00	27.10	72.90	107.7	89.4	264.00	0.0900	1.200	0.600
	300	244.59	8.93	60.47	87.48	79.25	182.53	0.1515	1.283	0.513
	600	235.65	4.41	57.04	81.49	76.01	173.84	0.1435	1.013	0.493
	900	229.94	1.59	54.70	77.71	73.79	168.03	0.1385	1.053	0.479
LiCaN [5]	0	167.65	17.94	6.77	67.84	22.32	58.87	0.3186	3.039	0.090
LiCaAs [126]	0	62.30	28.25	18.22	37.02	—	—	—	—	—
LiCaSb [126]	0	53.73	18.34	24.99	30.13	—	—	—	—	—
	300	165.79	16.64	6.48	66.36	21.96	57.82	0.3162	3.021	0.085
	600	163.31	14.94	6.11	64.41	21.50	56.45	0.3128	2.995	0.082
	900	161.69	13.84	5.88	63.13	21.21	55.59	0.3104	2.976	0.079

force de la liaison covalente. Nous avons remarqué que le coefficient de Poisson diminue à mesure que la température augmente, comme le montre la figure 4.13 (c). Le tableau 4.6 présente les valeurs calculées pour LiAlSi et LiAlGe à différentes températures. Nous avons découvert que ce ratio est inférieur à la valeur critique pour toutes les températures sélectionnées, indiquant que la liaison covalente est dominante.

D'autre propriété physique importante qui décrit le comportement isotrope d'un matériau est le paramètre d'anisotropie A, qui définit l'anisotropie d'un système cristallin. Pour une structure cubique, le paramètre d'anisotropie A fournit des informations sur la direction isotrope ou anisotrope. Si la valeur de A est égale à unité (A=1), cela indique la nature isotrope du solide ; sinon ($A \neq 1$), le solide est anisotrope. Cette grandeur est liée aux constantes élastiques par l'équation suivante :

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{4.15}$$

La figure 4.13 (d) montre que le paramètre d'anisotropie de LiAlSi est plus élevé que celui de LiAlGe, ce qui peut être dû à l'augmentation du rayon atomique de Si à Ge ($R_{Si} < R_{Ge}$). Les valeurs obtenues pour les deux composés sont supérieures à l'unité ($A > 1$), ce qui indique le comportement anisotrope de ces alliages et que leurs propriétés mécaniques changent dans toutes les directions. Nous pouvons également observer sur cette figure que le paramètre d'anisotropie diminue à mesure que la température augmente, avec des valeurs supérieures à l'unité.

Pour les alliages LiMgN et LiCaN, nous avons calculé les variations relatives des constantes micro et macro-élastiques en fonction de la température. Les résultats obtenus sont représentés dans les

figures 4.14 (a,b) et 4.15 (a,b). La variation relative des constantes micro-élastiques et macro-élastiques pour les deux composés diminue avec l'augmentation de la température, de 0 K à 1200 K. À basse température (T < 56 K), les variations relatives de C_{ij} , B, E et G sont presque nulles. Ces variations deviennent presque linéaires au-dessus de 56K. De plus, on observe que les variations des propriétés micro-élastiques et macro-élastiques sont similaires. La dépendance en température de C_{44} est plus élevée que celle C_{11} et C_{12}, et la variation absolue du module de de compressibilité est plus grande que celles du module de Young et du module de cisaillement. À une température définie pour chaque composé, la résistance à la rupture est plus sensible aux variations de température que la rigidité et la résistance à la déformation plastique. De plus, à 1200 K, les changements relatifs absolus de B, G et E pour LiMgN (LiCaN) sont respectivement $|\frac{\Delta B}{B_0}|$ (LiMgN) = 17.36 % ($|\frac{\Delta B}{B_0}|$ (LiCaN) = 8.02 %), $|\frac{\Delta G}{G_0}|$ (LiMgN) = 10.82 % ($|\frac{\Delta G}{G_0}|$ (LiCaN) = 5.70 %), et $|\frac{\Delta E}{E_0}|$ (LiMgN) = 12.45 % ($|\frac{\Delta E}{E_0}|$ (LiCaN) = 6.39 %), ce qui montre que le LiCaN présente une résistance élevée à la rupture et à la déformation plastique, ainsi qu'une rigidité supérieure à celle du LiMgN à haute température.

Les constantes macro et micro-élastiques calculées à différentes températures sont reportées dans le tableau 4.6. Selon ces résultats, il est clair que les constantes macro et micro-élastiques estimées satisfont aux critères de stabilité de Born-Huang, ce qui montre que les alliages examinés sont mécaniquement stables dans la plage de températures de 0 K à 1400 K. De plus, les valeurs obtenues de C_{ij} sont en bon accord avec celles rapportées dans la référence [148]. Cependant, le résultat du module de compressibilité pour l'alliage LiCaN est plus élevé que celui des autres demi-Heusler contenant des métaux alcalins, tels que LiCaAs et LiCaSb [126], ce qui indique que le LiCaN présente une meilleure résistance à la fracture par rapport au LiCaAs et au LiCaSb. De plus, les résultats pour l'alliage LiMgN à T = 0 K sont conformes à ceux rapportés dans la référence [160]. Nous avons également constaté qu'il y a un bon accord entre le module de compressibilité calculé à partir des constantes élastiques et celui obtenu par l'équation d'état de Murnaghan pour les deux alliages étudiés.

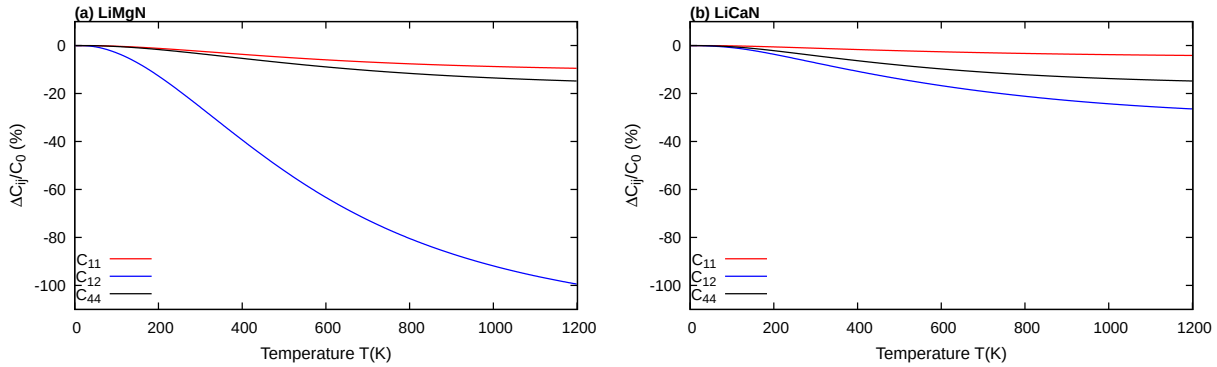


Figure 4.14 – Variation relative des constantes micro-élastiques des alliages demi-Heusler LiMgN et LiCaN en relation avec la température.

Les valeurs obtenues pour ν(T) sont comprises entre $0.13 < \nu(T) < 0.15$ pour LiMgN et $0.30 < \nu(T) < 0.31$ pour LiCaN, ce qui indique que LiCaN présente une contribution ionique plus forte dans les liaisons interatomiques que LiMgN. Les valeurs obtenues de $\frac{B}{G}$ sont présentées dans le tableau 4.6 et variaient entre $1.04 < \frac{B}{G}(T) < 1.12$ pour LiMgN et entre $2.96 < \frac{B}{G}(T) < 3.03$ pour LiCaN, lorsque la température était comprise entre 0 K et 1200 K. Cela indique que LiMgN est

de nature fragile et que LiCaN est de nature ductile. Les valeurs du paramètre d'anisotropie A(T) mentionnées dans le tableau 4.6 variaient entre $0.470 < A(T) < 0.524$ pour LiMgN et entre $0.078 < A(T) < 0.090$ pour LiCaN, lorsque la température était comprise entre 0 K et 1200 K. Ces valeurs étant différentes de l'unité, cela indique que ces alliages demi-Heusler présentent un comportement anisotrope. La valeur estimée du paramètre d'anisotropie de LiMgN est en bon accord avec celle rapportée dans la référence [148].

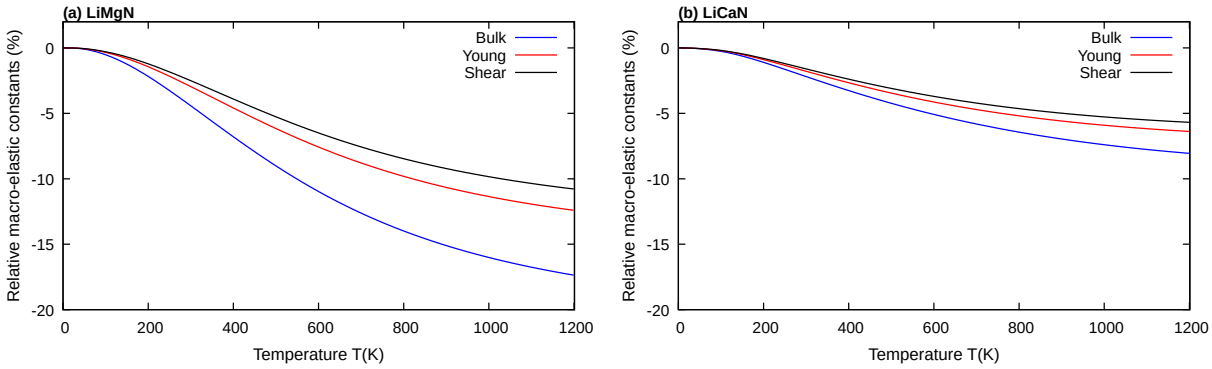


Figure 4.15 – Variation relative des constantes macro-élastiques (B, E et G) des alliages demi-Heusler LiMgN et LiCaN en fonction de la température.

La température de fusion T_m est une autre quantité importante utilisée pour déterminer si ces matériaux peuvent être utilisés à haute température ou non. Pour un cristal cubique, T_m peut être estimée par $T_m = (553 + 5.911 \times C_{11}) \pm 300$. La valeur calculée de la température de fusion pour le demi-Heusler LiMgN est d'environ 2034 K, ce qui est en accord avec le résultat obtenu dans la référence [160]. Pour l'alliage demi-Heusler LiCaN, cette valeur est d'environ 1544 K. Des valeurs élevées de cette grandeur indiquent qu'il n'y a pas de changement d'état de solide à liquide pour les composés LiYN aux températures choisies dans cette étude ($T \leq 1400$ K).

nous avons également examiné la vitesse des ultrasons pour les deux alliages LiAlSi et LiAlGe, la vitesse ultrasonore est une grandeur physique importante pour décrire les propriétés acoustiques des matériaux. Elle peut être facilement quantifiée dans les expériences et utilisée pour caractériser la propagation des ondes acoustiques planes dans chaque direction ainsi que la nature anisotrope ou isotrope des matériaux. Les ultrasons sont employés dans différents domaines tels que l'effet Doppler et la thérapie par ultrasons. De nombreux paramètres physiques, comme la conductivité thermique, la chaleur spécifique, l'énergie thermique, la densité et les constantes d'élasticité, sont fortement corrélés avec une vitesse longitudinale ($v_{l[100]}$, $v_{l[111]}$, $v_{l[110]}$) et trois vitesses transversales ($v_{t1[100]} = v_{t2[100]}$, $v_{t1[111]} = v_{t2[111]}$, $v_{t1[110]} \neq v_{t2[110]}$) données par les formules suivantes [161].

Dans la direction [100] :

$$v_{l[100]} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}} \quad ; \quad v_{t1[100]} = v_{t2[100]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \tag{4.16}$$

Dans la direction [111] :

$$v_{l[111]} = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{3\rho}} \quad ; \quad v_{t1[111]} = v_{t2[111]} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}} \tag{4.17}$$

Dans la direction [110] :

$$v_{l[110]} = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{2\rho}} \quad ; \quad v_{t1[110]} = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \quad ; \quad v_{t2[110]} = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{3\rho}} \tag{4.18}$$

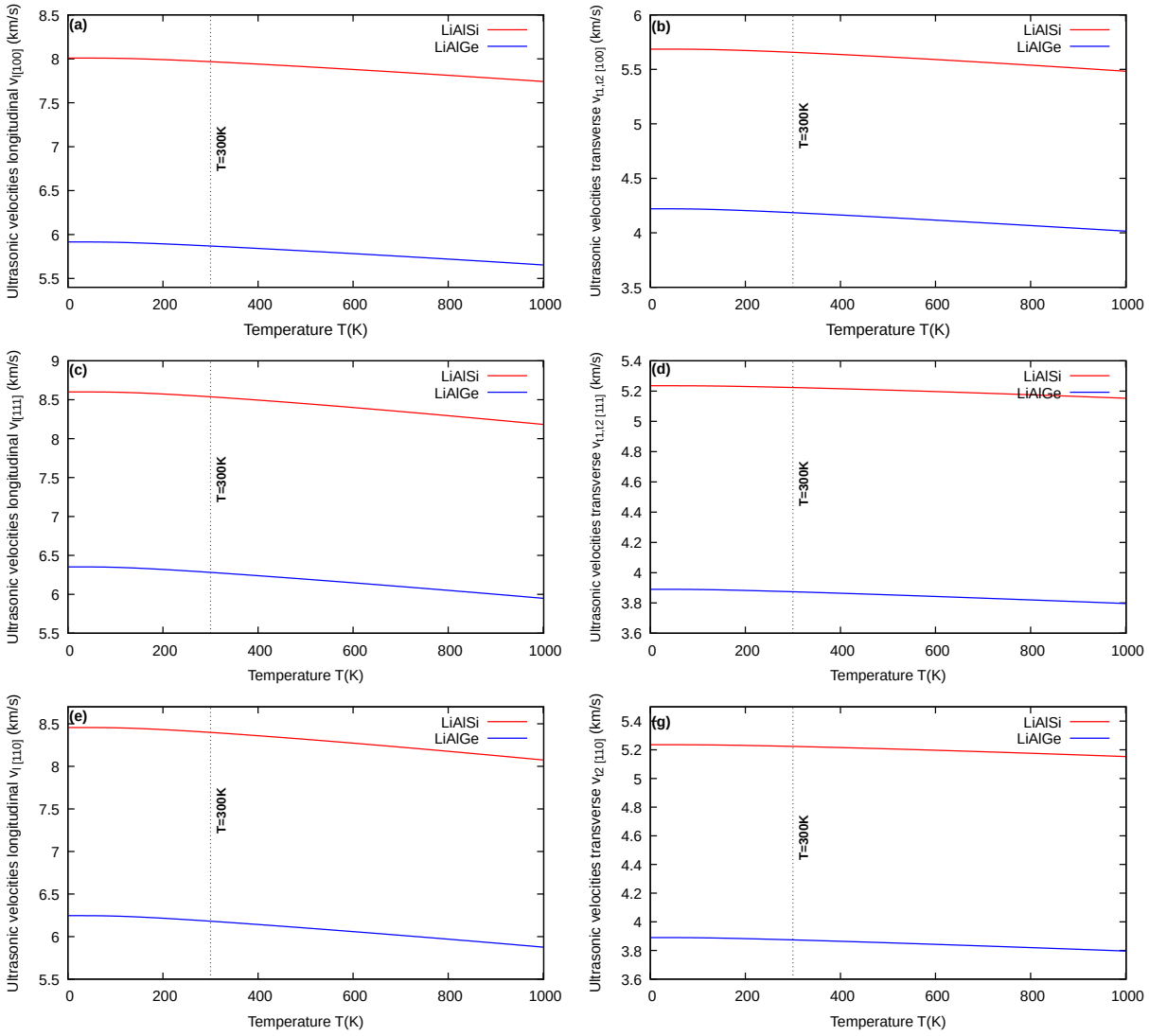


Figure 4.16 – Vitesses ultrasonores dans différentes directions en fonction de la température pour LiAlSi et LiAlGe.

Les vitesses ultrasonores longitudinales et transversales des alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe dans les directions choisies et aux températures choisies (300 K, 600 K et 900 K) sont données dans le tableau 4.7. Les vitesses ultrasonores de LiAlSi sont supérieures à celles de LiAlGe, car LiAlSi a une densité inférieure comparée à LiAlGe ($\rho_{LiAlSi}(T) < \rho_{LiAlGe}(T)$). Les figures 4.16 (a-f) montrent la variation des vitesses ultrasonores en fonction de la température. Nous avons trouvé que les vitesses longitudinales et transversales de LiAlZ (Z = Si et Ge) diminuent légèrement à mesure que la température augmente. Les vitesses ultrasonores longitudinales dans les différentes directions

Tableau 4.7 – Vitesses ultrasonores longitudinales v_l(km/s) et transversales v_t(km/s) pour les deux alliages demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe dans chaque direction de propagation à différentes températures T(K) [4].

Alliages	T(K)	$v_{l[100]}$	$v_{t1,t2[100]}$	$v_{l[111]}$	$v_{t1,t2[111]}$	$v_{l[110]}$	$v_{t1[110]}$	$v_{t2[110]}$
LiAlSi	300	7.966	5.655	8.536	5.222	8.393	5.657	5.224
	600	7.873	5.586	8.392	5.193	8.262	5.588	5.196
	900	7.775	5.508	8.230	5.163	8.122	5.507	5.159
LiAlGe	300	5.861	4.182	6.274	3.870	6.177	4.184	3.869
	600	5.780	4.111	6.145	3.840	6.046	4.115	3.838
	900	5.683	4.035	5.982	3.803	5.919	4.037	3.802

augmentent également dans l'ordre suivant : les valeurs élevées dans la direction v_l[111] sont suivies par celles dans la direction v_l[110] et les valeurs basses dans la direction v_l[100]. En revanche, pour les vitesses transversales, les valeurs élevées se trouvent dans la direction v_t[100] comme indiqué dans le tableau 4.7.

3.4 Propriétés thermoélectrique

Nous avons choisi les deux structures les plus stables, α-LiMgN et α-LiCaN, pour illustrer les propriétés thermoélectriques des deux demi-Heusler LiYN (Y = Mg, Ca). Les résultats pour ces deux demi-Heusler seront fournis en fonction de la concentration des porteurs (trous (p) et électrons (n)) et pour quatre températures considérées (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K).

L'effet Seebeck est défini comme le rapport entre la tension développée et le gradient de température (S=$\frac{\Delta V}{\Delta T}$). Il est très faible pour les métaux (quelques μV/K) et très élevé pour les alliages semi-conducteurs ($\approx$ 150 μV/K) [55], ce qui constitue le critère caractérisant la bonne performance pour les applications thermoélectriques.

La figure 4.17(a,b) montre le coefficient Seebeck S en fonction de la concentration de porteurs pour les régions de dopage de type p et n, variant entre $-2 \times 10^{22} cm^{-3} \leq p(n) \leq +2 \times 10^{22} cm^{-3}$, afin de comprendre les propriétés potentielles de transport électronique. À partir de cette figure, il est évident que le coefficient Seebeck absolu diminue avec l'augmentation de la température, passant de 2010.39 $\mu V/K$ (1947.62 $\mu V/K$) à 600 K à 911.91 $\mu V/K$ (824.03 $\mu V/K$) à 1400 K pour le LiMgN dopé p (LiCaN), et de 1862.56 $\mu V/K$ (1799.76 $\mu V/K$) à 600 K à 814.27 $\mu V/K$ (834.37 $\mu V/K$) à 1400 K pour le LiMgN dopé de type n (LiCaN), comme indiqué dans le tableau 4.8. De plus, il est noté qu'à haute température, le LiMgN dopé de type p et le LiCaN dopé de type p présentent des coefficients Seebeck S élevés.

Les valeurs absolues les plus élevées de S pour LiMgN et LiCaN avec un dopage de type p(n) sont respectivement de 2010.39 $\mu V/K$ (1877.95 $\mu V/K$) et de 1862.53 $\mu V/K$ (1793.49 $\mu V/K$) à 600 K, ce qui démontre la nature semi-conductrice de type p de LiYN, et donc les trous sont les porteurs de charge prédominants pour la conduction, et indiquent également que la tension qui apparaît à 600 K entre les deux extrémités de LiMgN (LiCaN) est de 2010.39 $\mu V/K$ (1862.53 $\mu V/K$) lorsque l'une est maintenue à haute température et l'autre à basse température, respectivement. Ce résultat est

en accord avec les examens précédents de LiMgN par Manoj K et al. [162], ainsi qu'avec une étude récente de LiCaN réalisée par A. Azouaoui et al. [119].

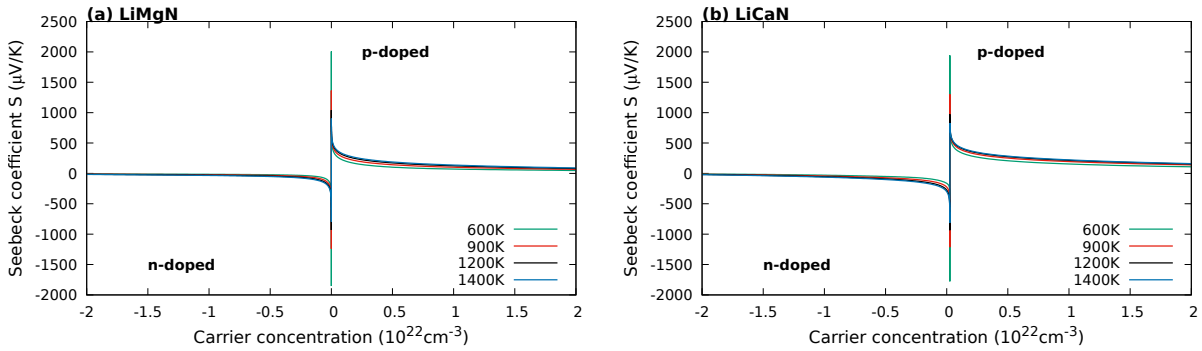


Figure 4.17 – Coefficient de Seebeck en fonction de la concentration de porteurs de charge S(n,p) tracé à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN.

La figure 4.18 (a,b) illustre la conductivité électrique σ en fonction de la concentration de porteurs de charge à différentes températures dans les régions dopées p(n) pour les deux alliages LiMgN et LiCaN. Cette grandeur croît avec la concentration de porteurs de charge, tandis que la température a un effet négligeable. Nous avons également découvert que la conductivité électrique des électrons du LiYN dopé est supérieure à celle des trous ($\sigma_h < \sigma_e$), et nous avons également remarqué que ($\sigma_{LiCaN} < \sigma_{LiMgN}$) pour la même concentration de porteurs et température, car l'électronégativité de l'atome de Mg est plus élevée que celle de l'atome de Ca ($\chi_{Ca} < \chi_{Mg}$).

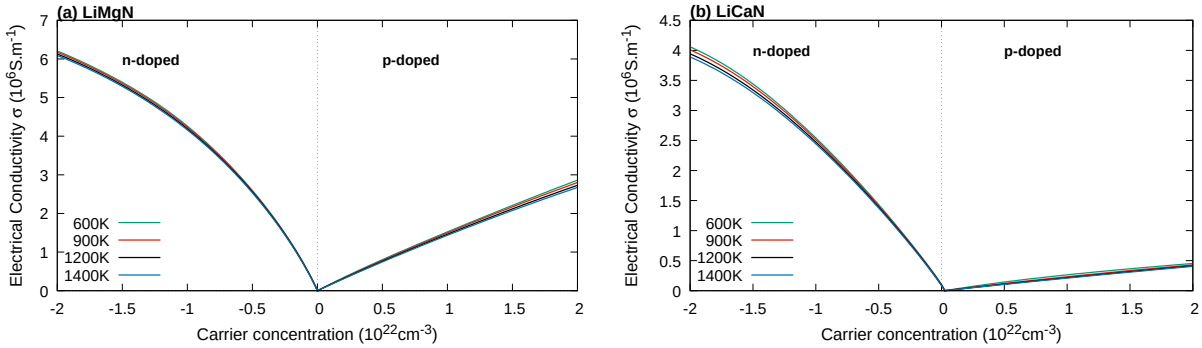


Figure 4.18 – Conductivité électrique en fonction de la concentration de porteurs de charge σ (n, p) tracée à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN.

La conductivité thermique, une quantité importante, peut être exprimée mathématiquement comme la somme de deux contributions : la conductivité électronique et du réseau ($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$). Le code BoltzTraP estime uniquement la partie électronique de la conductivité thermique, κ_e. Dans cette étude, nous avons négligé la contribution du réseau (κ_l). La variation de la conductivité thermique électronique en fonction de la concentration de porteurs à différentes températures est montrée dans la figure 4.19 (a,b). Les résultats pour le dopage p(n) de LiYN montrent que κ_e augmente avec la température dans les régions de dopage de type p et n pour les deux alliages. Nous avons également observé que, à une même température et une même concentration de porteurs (type p et type n), la conductivité thermique électronique de LiMgN est supérieure à celle de LiCaN

($\kappa_e(LiCaN) < \kappa_e(LiMgN)$). Par exemple, à 600 K avec un dopage de type p et une concentration de porteurs de p = 10^{22} cm^{-3}, les valeurs de conductivité thermique électronique sont respectivement de 24.83 W/K · m pour LiMgN et de 6.24 W/K · m pour LiCaN.

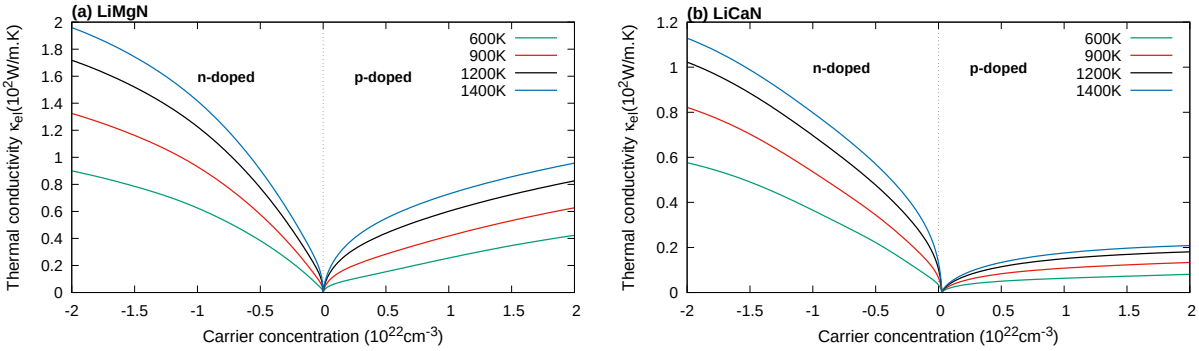


Figure 4.19 – Conductivité thermique électronique en fonction de la concentration de porteurs de charge κ_{el}(n,p) tracée à différentes températures (600K, 900K, 1200K et 1400K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN.

Le facteur de puissance PF est un paramètre crucial qui influence les performances thermoélectriques. La figure 4.20 (a,b) présente le PF en fonction de la concentration de porteurs à différentes températures dans les régions de dopage p(n) de deux alliages demi-Heusler. On observe que les valeurs de PF sont plus élevées dans le LiCaN dopé n que dans le LiMgN dopé n à la même concentration de porteurs et température. En revanche, le PF est plus faible dans le LiCaN dopé p que dans le LiMgN dopé p, en raison de la dispersion parabolique des bandes de conduction et des bords des bandes de valence (voir structures de bandes dans la figure 4.5 (a,b)). De plus, le PF augmente avec l'augmentation de la température pour les deux alliages aux mêmes concentrations de porteurs de type p(n). Le tableau 4.8 résume les valeurs maximales du facteur de puissance et les concentrations de porteurs correspondantes pour le dopage de type p(n) du LiYN. À des concentrations de porteurs de trous (électrons) p = 8,02 $\times 10^{22}$ cm^{-3} (n = 2.73 $\times 10^{22}$ cm^{-3}) et à haute température T = 1400 K, LiMgN (LiCaN) présente des valeurs maximales dans la région de dopage p (région de type n) de 27,32 mW/K ^{2}·m (15,06 mW/K ^{2}·m). De plus, à T = 1200 K, PF_{max} = 23.09 mW/K ^{2}.m à p = 6.66 $\times 10^{22}$ cm^{-3}, dans l'étude réalisée par K. Kaur et al. [125], la valeur maximale du facteur de puissance par temps de relaxation (PF_{max}/τ = 2.31$\times 10^{12}$ W/K^2.m.s à un potentiel chimique μ = -1.01 eV) à la même température était très proche de ce résultat. À 900 K, nous avons obtenu que PF_{max} de 15.81 mW/K^2.m avec une concentration de porteurs de trous de 5.28$\times 10^{22}$ cm^{-3}. Notre résultat est en bon accord avec une autre étude menée par R. Ahmed et al. [163], qui a montré que LiMgN présente le facteur de puissance maximal par temps de relaxation dans la région de type p, et qu'à 900 K il est d'environ 173.0$\times 10^{10}$ W/K^2.m.s au potentiel chimique μ = -0.16 eV.

Un autre paramètre de transport important pour évaluer le potentiel d'un matériau dans les applications thermoélectriques (TE) est le facteur de mérite, zT [55]. Un matériau avec un zT$\geq$ 1 est considéré comme un bon candidat pour les dispositifs thermoélectriques haute performance [164].

La modification de la concentration de porteurs et l'augmentation de la température peuvent conduire à un facteur de mérite élevé. La figure 4.21 (a,b) montre la variation de zT en fonction de la concentration de porteurs à différentes températures choisies pour deux alliages demi-Heusler LiMgN

Tableau 4.8 – Résumé des propriétés TE à haute température : Les valeurs absolues du coefficient de Seebeck $\mid S \mid$, du facteur de puissance PF et de la concentration de porteurs correspondante pour le dopage p(n), ainsi que le facteur de mérite zT de LiYN (Y = Ma, Ca) [5].

Alliages	T(K)	$\mid S \mid (\mu V/K)$	PF(mW/K^2.m)	p ou n ($\times 10^{21} cm^{-3}$)	zT$_{max}$
LiMgN	dopé-p				
	600	2010.93	8.78	2.17	0.994
	900	1370.14	15.81	5.28	0.989
	1200	1050.01	23.09	6.66	0.977
	1400	911.91	27.32	8.01	0.971
	dopé-n				
	600	1862.23	2.67	0.25	—
	900	1253.66	4.79	0.41	—
	1200	946.08	7.57	0.64	—
	1400	814.27	9.45	0.85	—
LiCaN	dopé-p				
	600	1947.62	6.25	6.49	0.995
	900	1307.37	8.79	11.48	0.989
	1200	980.96	10.37	13.25	0.983
	140	824.03	10.75	14.71	0.975
	dopé-n				
	600	1799.76	4.03	0.88	—
	900	1228.55	8.03	1.87	—
	1200	952.36	12.31	2.51	—
	1400	834.37	15.06	2.73	—

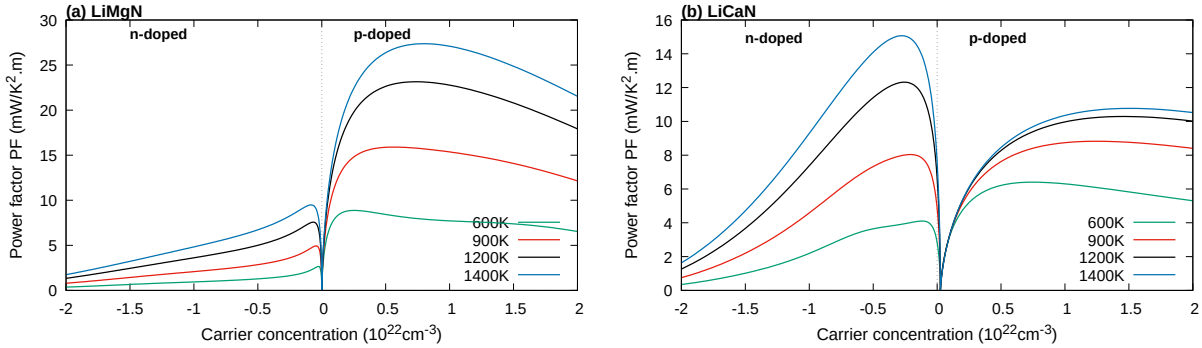


Figure 4.20 – Facteur de puissance PF en fonction de la concentration de porteurs de charge tracé à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN.

et LiCaN. Nous avons observé que les valeurs de zT pour les deux alliages sont plus élevées pour le dopage de type p que pour le dopage de type n. Le tableau 4.8 présente une comparaison entre les valeurs maximales de zT des deux alliages LiMgN et LiCaN. Les valeurs maximales de zT pour les deux alliages diminuent avec l'augmentation de la température et sont comparables à celles observées dans d'autres alliages demi-Heusler à base de métaux alcalins tels que LiCaAs et LiCaSb dans la région de dopage de type p [126].

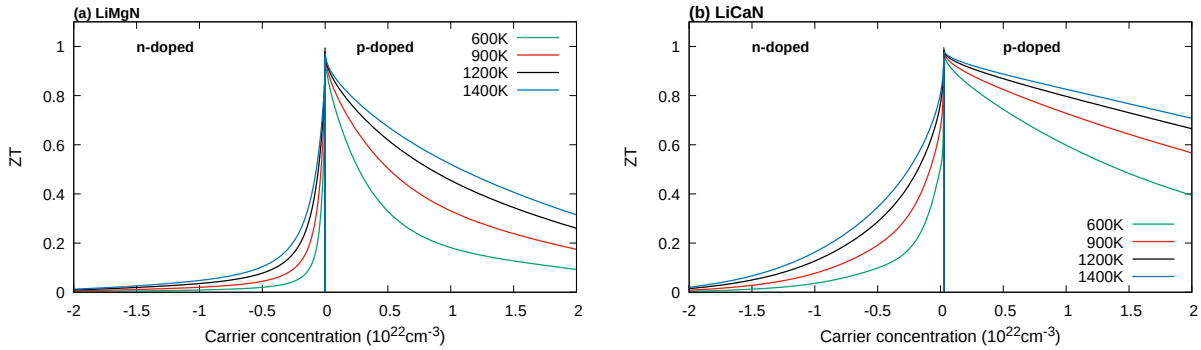


Figure 4.21 – Figure du facteur de mérite zT en fonction de la concentration de porteurs tracée à différentes températures (600 K, 900 K, 1200 K et 1400 K) : (a) pour LiMgN, (b) pour LiCaN

4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons calculé théoriquement la dépendance en température des propriétés thermiques et mécaniques des demi-Heusler LiAlSi et LiAlGe en utilisant la DFT combinée à l'approche QHA. Les changements dans les propriétés thermiques et mécaniques deviennent plus prononcés à mesure que la température augmente. Les propriétés structurales et électroniques montrent que les alliages sont stables dans la phase de type I avec un comportement semi-conducteur et présentent des bandes interdites indirectes étroites Γ-X, avec $E_g = 0.13$ eV et $E_g = 0.08$ eV pour LiAlSi et LiAlGe, respectivement. En ce qui concerne les propriétés thermiques et mécaniques, nous avons constaté que l'augmentation de la température provoque une expansion thermique dans les deux demi-Heusler. Cette expansion améliore le module d'élasticité, démontrant que les demi-Heusler étudiés LiAlSi et LiAlGe sont mécaniquement stables jusqu'à une température de 1000 K. Les courbes de dispersion des phonons des deux alliages présentent des fréquences positives, confirmant ainsi la stabilité dynamique des composés. Les propriétés thermodynamiques, en particulier les énergies libres, la capacité thermique et l'entropie, montrent des changements avec l'augmentation de la température pour les deux composés, et les contributions vibratoires sont plus dominantes par rapport aux contributions électroniques et de configuration. De plus, nous avons combiné l'approche semi-classique de Boltzmann, la théorie de la fonctionnelle de la densité et les calculs de premiers principes pour étudier les propriétés structurelles, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des deux composés demi-Heusler LiMgN et LiCaN. Nous avons calculé la variation relative dépendante de la température des constantes élastiques en utilisant le code thermo_pw, et présenté les propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration des porteurs à haute température en utilisant un temps de relaxation constant $\tau = 10$ fs. Les résultats montrent que LiMgN et LiCaN ont un comportement semi-conducteur avec des bandes interdites indirectes de 2.412 eV (3.883 eV) et 2.340 eV (3.980 eV) respectivement, comme estimé par l'approximation GGA (HSE). La stabilité mécanique de ces demi-Heusler a été confirmée par les valeurs obtenues des constantes élastiques qui satisfont les critères de Born-Huang pour différentes températures. De plus, les calculs des propriétés thermoélectriques démontrent que les deux demi-Heusler sont plus adaptés aux applications thermoélectriques à haute température en raison de leurs températures de fusion élevées et de leurs valeurs élevées du coefficient Seebeck dans la région dopée p.

Chapitre 5

Étude des propriétés optiques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Ga, In et Z = C, Si)

1 Introduction

Au cours des dernières années, la communauté scientifique a montré un intérêt croissant pour la découverte de nouveaux matériaux multifonctionnels avec une haute efficacité de conversion de puissance pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques [165–167]. Ces matériaux sont particulièrement appréciés pour leur rôle dans la conversion d'énergie, transformant efficacement la chaleur résiduelle en énergie électrique pour les applications thermoélectriques et captant l'énergie lumineuse abondante pour des usages photovoltaïques dans les applications optoélectroniques. Par conséquent, ils sont de plus en plus reconnus comme des alternatives respectueuses de l'environnement avec des avantages économiques significatifs. Les dispositifs optoélectroniques, tels que les cellules solaires, les photodétecteurs et les capteurs optiques, sont des dispositifs électroniques qui transforment directement l'énergie lumineuse en électricité grâce à l'effet photovoltaïque.

Les composés de Heusler à base de lithium ont suscité un grand intérêt en tant que semi-conducteurs potentiels pour les dispositifs électroniques de puissance haute performance, en raison de leurs multiples caractéristiques optiques, notamment leurs coefficients d'absorption élevés, leurs coefficients de réflectivité élevés et leur conductivité optique. Les calculs de spin polarisé pour les composés semi-métalliques à base de lithium, LiMnZ (Z= N, P, Si), ont été examinés par Damewood et al. [168]. A. Saini et al. [122] ont étudié l'effet de la déformation isotrope sur les propriétés de transport du composé à demi-Heusler à base de lithium, LiScGe. Ils ont constaté qu'une augmentation de la contrainte en traction entraîne une augmentation globale des valeurs de zT pour le LiScGe de type n, tandis qu'une augmentation de la contrainte en compression augmente les valeurs de zT pour le LiScGe de type p. Dans une autre étude, A. Saini et al. [169] ont utilisé des calculs DFT dans le cadre de la théorie du transport de Boltzmann pour examiner l'effet de la pression sur les propriétés thermoélectriques du composé à demi-Heusler à base de lithium, LiScC. Ils ont démontré

que le LiScC possède une bande interdite semi-conductrice directe à toutes les valeurs de pression, et que la pression appliquée réduit l'énergie de la bande interdite tout en améliorant les propriétés thermoélectriques.

En utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, E. K. Dogan et al. [170] ont examiné les propriétés structurelles, électroniques et dynamiques de l'alliage à demi-Heusler à base de lithium, LiInSi. Ils ont montré que LiInSi est un semi-conducteur dynamiquement stable à l'état fondamental, et ils ont déterminé la valeur de la pression qui rend LiInSi dynamiquement instable lorsqu'elle est appliquée, soit 615,15 kbar. En utilisant la méthode des pseudo-potentiels en ondes planes basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans le cadre de la LDA, H.Y. Wu et al. [160] ont étudié les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et phononiques de la phase α du LiMgN sous pression. Ils ont démontré que la bande interdite indirecte du LiMgN augmente avec la pression et que le LiMgN est stable dynamiquement et mécaniquement jusqu'à une pression de 59 GPa.

A. Azouaoui et al. [119] ont étudié les caractéristiques optoélectroniques et thermoélectriques des semi-conducteurs à demi-Heusler LiCaX (X = N, P, As) en utilisant des méthodes de premiers principes. Les résultats de cette étude montrent que LiCaX est un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques et optoélectroniques. En utilisant la méthode FP-LAPW+lo, S.H. Shah et al. [129] ont examiné les propriétés optiques et de transport des semi-conducteurs LiBZ (B = Al, In, Ga et Z = Si, Ge, Sn). Ces composés présentent un mélange de liaisons ioniques et covalentes ainsi qu'une absorption élevée, une conductivité optique et une réflectivité dans les gammes d'énergie visible et ultraviolette. Le facteur de mérite atteint son maximum pour tous les composés, sauf LiAlGe, à 800 K. A. Azouaoui et al. [119] ont récemment étudié les propriétés structurelles et physiques de LiSrX (X = P et As) afin de fournir plus d'informations sur ces composés. Leur étude, basée sur des calculs de premiers principes et la théorie semi-classique de Boltzmann, démontre que ces composés sont particulièrement appropriés comme absorbeurs pour les cellules solaires et les dispositifs thermoélectriques en raison de leur forte absorption, de leur faible réflectivité dans les régions visible et ultraviolette basse, et de leur coefficient Seebeck élevé dans la région de type n.

S.H. Shah et al. [129] ont étudié les propriétés optoélectroniques et de transport des semi-conducteurs LiBZ (B = Al, In, Ga, et Z = Si, Ge, Sn) et ont démontré la réponse optique de ces alliages dans la région des énergies visibles et ultraviolettes à basse fréquence. Kacimi et al. [143] ont analysé 96 alliages à demi-Heusler pour leurs propriétés optoélectroniques au sein des groupes I-II-V et I-II-IV en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. En comparaison avec les semi-conducteurs III-V et II-VI, ils ont identifié six alliages répondant aux critères pour des applications optoélectroniques. S.E. Gulebaglan et al. [171] ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour prédire les propriétés structurelles, électroniques, élastiques et dynamiques des alliages à demi-Heusler LiAlGe et LiInGe. Leurs résultats démontrent que ces alliages présentent une stabilité dynamique, impliquant leur adéquation pour diverses applications.

2 Méthodologie

Calculs basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) [130], effectués à l'aide du code Quantum Espresso (QE) [84, 85]. Au cours de cette étude, nous avons utilisé un pseudo-potentiel Vanderbilt-Ultra-soft [172, 173], combiné avec le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [133], qui inclut une approximation de gradient généralisée paramétrisée (GGA) pour l'échange-correlation fonctionnel. Les configurations électroniques utilisées pour décrire l'interaction entre les électrons et les ions à travers les pseudo-potentiels sont les suivantes : l'atome de Li avec $[He]\ 2s^1$, l'atome d'In avec $[Kr]\ 4d^{10}5s^25p^1$ (Ga : $[Ar]\ 3d^{10}4s^24p^2$), et l'atome de Si avec $[Ne]\ 3s^23p^2$ (C : $[He]2s^22p^2$).

La méthode de Monkhorst-Pack [174] a été employée avec une grille de points k $8 \times 8 \times 8$ décalée pour intégrer des points spéciaux échantillonnés à travers la zone de Brillouin (BZ). Nous avons utilisé une énergie de coupure en onde plane et une coupure de densité de charge fixées à 600 eV, soit dix fois l'énergie cinétique de coupure, pour obtenir des résultats bien convergé. Le facteur de mélange β a été maintenu constant à $\beta = 0.7$ tout au long du processus de calcul, et une précision de 10^{-10} Ry a été choisie comme seuil de convergence pour le calcul auto-cohérent.

Pour étudier la stabilité mécanique des alliages LiGaC et LiInSi, nous avons utilisé le code thermo_pw [138] pour calculer les constantes élastiques Cij à l'état fondamental. En utilisant la loi de Hooke [62], nous avons établi la relation entre contrainte et déformation sous forme d'équation matricielle, où la déformation ε, la contrainte σ, et la matrice de rigidité élastique (Cij) sont interconnectées comme $\sigma = C_{ij}\varepsilon$. En utilisant la Théorie de la Perturbation Fonctionnelle de la Densité, le spectre phononique est dérivé via une approche de réponse linéaire [175, 176], avec les matrices dynamiques calculées à l'aide d'une grille de points q $2 \times 2 \times 2$.

L'objectif principal de cette étude est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité, mise en œuvre à l'aide du package Quantum Espresso, pour explorer les stabilités structurelle, mécanique et dynamique, ainsi que les propriétés optoélectroniques et photovoltaïques des alliages à demi-Heusler à base de Li (LiInSi et LiGaC). La section introduction comprend une revue approfondie de la littérature pertinente, offrant un aperçu concis de ces composés et de leurs aspects pertinents dans le cadre de notre étude. Dans la section des méthodes computationnelles, nous décrirons en détail les techniques de calcul spécifiques et les packages logiciels utilisés pour les simulations et les calculs. Les résultats seront présentés en trois parties : la première partie traitera de la stabilité structurelle et mécanique, la deuxième partie abordera les propriétés électroniques, et la troisième partie se concentrera sur les propriétés optoélectroniques.

3 Résultat et discussion

3.1 Stabilités structurale, mécanique et dynamique

3.1.1 L'alliage LiGaC

Les propriétés optoélectroniques et la stabilité dynamique du demi-Heusler LiGaC sont influencées par les sites choisis pour les atomes de Li, Ga et C. Pour cette raison, nous avons envisagé trois arrangements structurels possibles, type I, type II et type III comme indiqué dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – Les positions de Wyckoff dans les trois phases structurelles (I ; II ; III).

Phase structurelle	Li	Ga	C
type I	(0.5,0.5,0.5)	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)
type II	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)	(0,0,0)
type III	(0,0,0)	(0.25,0.25,0.25)	(0.5,0.5,0.5)

Pour identifier les phases atomiques de l'état fondamental de LiGaC, nous avons optimisé ces structures en calculant l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau, et les courbes obtenues sont montrées dans la figure 5.1 (à droite). Le paramètre de réseau calculé dans la structure cubique demi-Heusler pour les trois phases structurelles est de a = 4.987 $\AA$, a = 5.089 $\AA$, a = 5.079 $\AA$ pour le type I, le type II et le type III, respectivement. Il est clair d'après cette figure que la phase structurelle de type I présente un minimum d'énergie totale par rapport aux autres, ce qui confirme que LiGaC est stable dans la phase où l'atome de Li est situé en (0.5, 0.5, 0.5), Ga en (0, 0, 0) et C en (0.5, 0.5, 0.5).

La figure 5.1 (à gauche) montre une vue latérale (2D) de la structure cristalline, en particulier la configuration de type I, avec Ga placé au centre entouré par les atomes de Li et de C. La valeur du paramètre de réseau trouvée est en bon accord avec d'autres travaux théoriques [143, 144]. Nous pouvons observer que lorsque la pression est appliquée, le paramètre de réseau diminue. Cette augmentation de la pression jusqu'à 40 GPa entraîne une contrainte de compression de 3.50 % et 3.85 % pour 20 GPa et 40 GPa, respectivement (Voir le tableau 5.2).

Tableau 5.2 – Paramètre de réseau optimisé, contrainte de compression et énergie totale minimale dans les trois configurations magnétiques (NM, FM et AFM).

Pression P(GPa)	a ($\AA$)	Contrainte de compression ($\frac{\Delta a}{a_0}\%$)	E_{NM}(Ry)	E_{FM}(Ry)	E_{AFM}(Ry)
0 [177]	4.987	00.00	-441.2719	-441.2719	-441.2719
[143]	4.998	—	—	—	—
[144]	4.986	—	—	—	—
20 [177]	4.812	– 3.50	—	—	—
40 [177]	4.795	– 3.85	—	—	—

Pour prédire l'effet de la polarisation de spin sur la stabilité structurelle de LiGaC à 0 K et 0 GPa, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau pour trois configurations considérées : la configuration ferromagnétique (FM) où les spins sont alignés dans la même direction,

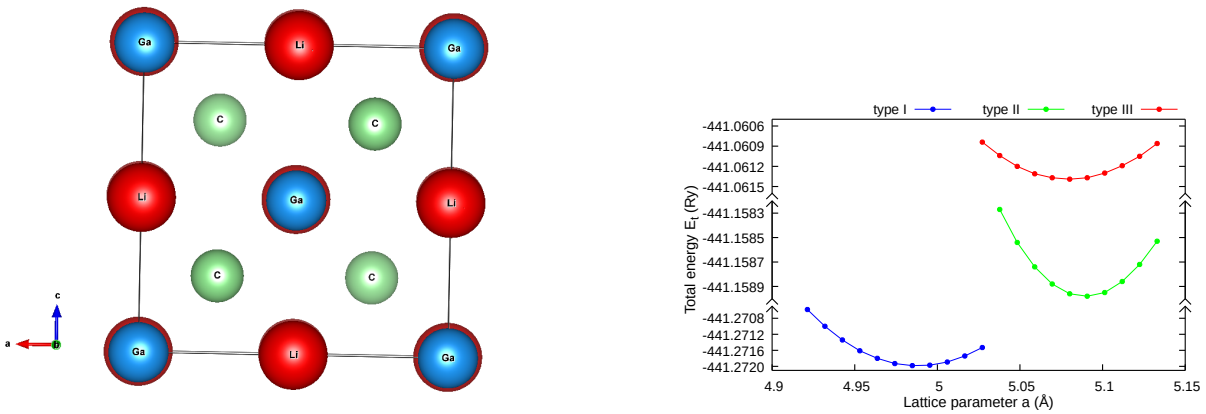


Figure 5.1 – Structure cristalline (à gauche) et énergie totale en fonction du paramètre de réseau (à droite) pour LiGaC dans les trois phases structurelles (I, II et III)

la configuration antiferromagnétique (AFM) où les spins sont alignés de manière antiparallèle, et la configuration non magnétique (NM) où la polarisation des spins n'est pas réalisée. Les courbes obtenues sont montrées dans la figure 5.2. Selon cette figure, nous pouvons voir qu'il n'y a aucun effet de spin sur la stabilité structurale car tous les atomes dans la maille unitaire sont non magnétiques. Pour cette raison, nous avons retenu la configuration NM. Les énergies totales minimales dans la phase structurelle stable pour les trois configurations magnétiques (NM, FM et AFM) sont données dans le tableau 5.2.

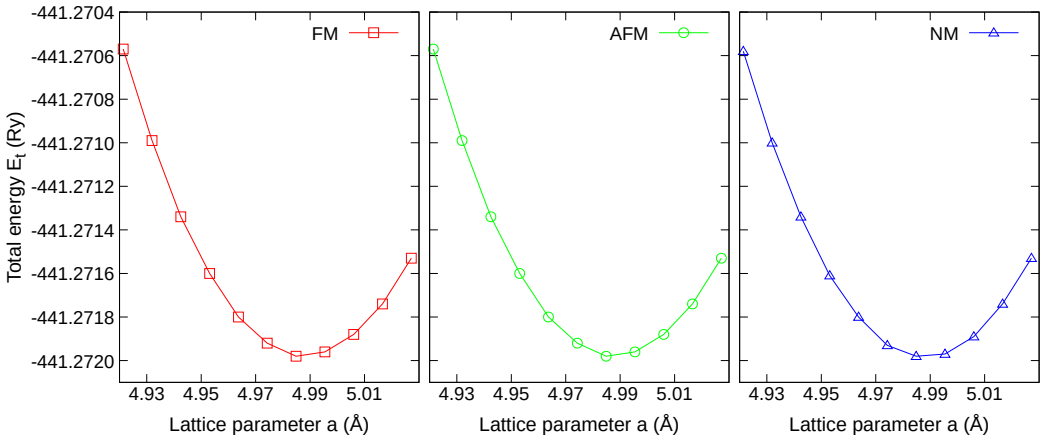


Figure 5.2 – Énergie totale en fonction du paramètre de réseau dans trois configurations (NM, FM et AFM) pour LiGaC.

L'énergie de cohésion ΔE_c et l'enthalpie de formation ΔH_f par atome sont estimées afin de comprendre la stabilité chimique et thermodynamique de l'alliage demi-Heusler LiGaC. Elles peuvent être calculées à l'aide des équations mathématiques suivantes :

$$\Delta E_c = \frac{E_{tot}^{LiGaC} - E_{Li}^{iso} - E_{Ga}^{iso} - E_{C}^{iso}}{3} \tag{5.1}$$

$$\Delta H_f = \frac{E_{tot}^{LiGaC} - E_{Li}^{bulk} - E_{Ga}^{bulk} - E_{C}^{bulk}}{3} \tag{5.2}$$

où E_{tot}^{LiGaC} est l'énergie totale de LiGaC, tandis que E_{atom}^{iso} et E_{atom}^{bulk} sont les énergies des atomes de Li, Ga et C dans leurs états isolés et en massifs (bulk), respectivement.

La valeur de l'énergie de cohésion calculée ΔE_c est de -4.44 eV/atome, ce qui indique que ce composé étudié possède des liaisons chimiques fortes qui contribuent à le maintenir stable. De plus, l'enthalpie de formation par atome de LiGaC est également négative, à -0.136 eV/atome, ce qui confirme que ce demi-Heusler est chimiquement stable. En comparaison avec le demi-Heusler LiScSi (ΔH_f = -1.7909 eV/f.u [178]), LiGaC présente l'enthalpie de formation la plus basse, montrant ainsi qu'il est plus stable chimiquement.

La figure 5.3 (a-c) montre les courbes de dispersion des phonons de LiGaC le long de la direction de haute symétrie Γ-X-K-Γ-L-W-X dans la première zone de Brillouin et à différentes pressions de 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa. On peut remarquer que toutes les branches de dispersion des phonons commencent à environ 0 cm^{-1}, sans branche à fréquence négative pour toutes les pressions sélectionnées, ce qui démontre que l'alliage demi-Heusler LiGaC est dynamiquement stable sous pression. Le composé LiGaC possède trois atomes par maille élémentaire (N = 3 atomes), résultant en neuf branches acoustiques et optiques, les trois premières correspondant aux branches acoustiques de plus basse fréquence et les autres aux branches optiques. Les courbes de dispersion des phonons sous pression jusqu'à 40 GPa maintiennent leurs fréquences positives sur toute la zone de Brillouin. On note également une légère augmentation de la bande interdite entre les branches acoustiques et optiques, ainsi que la séparation complète des branches optiques longitudinales des branches optiques transverses, ce qui indique qu'une bande interdite entre branches optiques-optiques se crée sous pression.

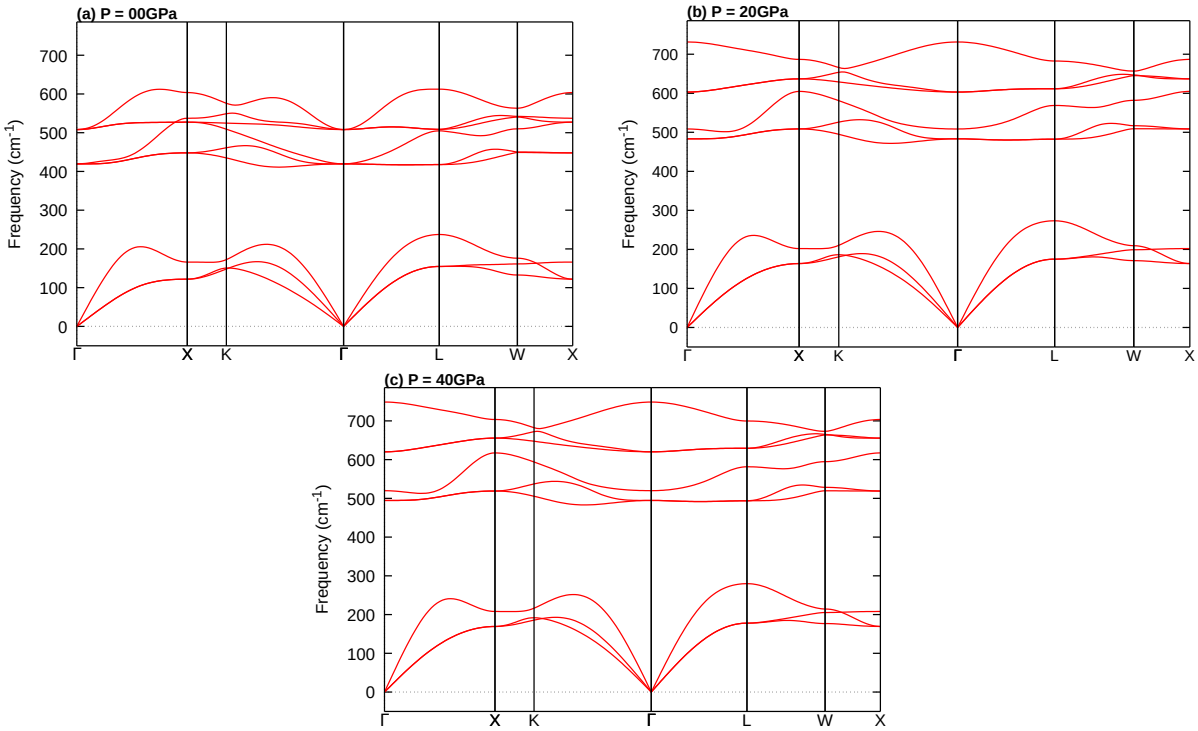


Figure 5.3 – Les courbes de dispersion des phonons pour LiGaC à 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa pour LiGaC.

La compréhension des constantes d'élasticité est crucial pour comprendre les propriétés mécaniques des matériaux, telles que leur stabilité mécanique, leur flexibilité et leur dureté. Dans les cristaux cubiques, les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{14} sont déterminées en utilisant les relations contrainte-déformation dérivées de la loi de Hooke, comme défini par l'équation mathématique suivante [62].

$$E(V,\varepsilon_i) = E_0 + V_0 \sum_{i=1}^{6} \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^{6} C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j + 0(\varepsilon_i^3) \tag{5.3}$$

Ici, E_0, V_0 et V représentent respectivement l'énergie totale minimale, le volume de la structure non contrainte et le volume de la structure contrainte. De plus, σ_i et ε_i désignent les tenseurs de contrainte et de déformation, où leur forme matricielle couple $\sigma = C_{ij}\varepsilon$ (loi de Hooke).

Dans cette étude, les propriétés élastiques de LiGaC sont calculées à l'aide du package thermo_pw [179], incluant les constantes élastiques C_{ij}, le module de compression B, le module de Young E, le module de cisaillement G, le rapport de Poisson ν, le rapport de Pugh ν, et le paramètre d'anisotropie A. Les valeurs de C_{ij} fournissent des informations importantes sur la stabilité mécanique [180, 181], la nature des liaisons chimiques et la dureté du composé étudié.

En utilisant les conditions de stabilité mécanique de Born-Huang pour une structure cubique $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, C_{11}- $C_{12} > 0$, C_{11}+ $2C_{12} > 0$ [182]. Basé sur les résultats calculés, nous pouvons conclure que l'alliage étudié est mécaniquement stable car toutes ces conditions sont satisfaites.

L'approximation moyenne de Voigt-Reuss-Hill [149–152] est utilisée pour évaluer des valeurs importantes supplémentaires pour les propriétés mécaniques telles que le module de compression B, le module de Young E et le module de cisaillement G. Le module de compression mesure la résistance du matériau à une pression externe appliquée [183], le module de cisaillement mesure la résistance à la déformation réversible causée par une force de cisaillement [184], et le module de Young est utilisé pour estimer la rigidité d'un matériau.

Les valeurs calculées de ces grandeurs pour 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa sont répertoriées dans le tableau 5.3. Nous pouvons remarquer que LiGaC présente des valeurs élevées de B, G et E par rapport aux composés demi-Heusler à base de Li tels que LiAlSi et LiAlGe, mais ces valeurs sont presque égales à celles de LiMgN, ce qui indique que le composé étudié présente une résistance plus forte au changement de volume sous pression appliquée et à la déformation par cisaillement par rapport à LiAlSi et LiAlGe. Nous concluons également que LiGaC est plus rigide que LiAlSi et LiAlGe examinés dans le chapitre précédent. Selon le critère de Pugh [183], LiGaC est cassant car sa valeur de B/G est inférieure à 1.75. LiGaC est également un matériau anisotrope car la valeur de A n'est pas égale à l'unité ($A \neq 1$). Selon le critère de Poisson, LiGaC a un coefficient de Poisson ν inférieur à sa valeur critique de 0.25, ce qui montre que les liaisons covalentes sont prédominantes. Les valeurs obtenues des paramètres mécaniques sous pression montrent que l'alliage maintient sa stabilité mécanique et la nature de la liaison.

Tableau 5.3 – Propriétés élastiques calculées de LiGaC à 0 K et à 0 GPa dans la phase structurale stable.

Alliage	P(GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	B/G	A
LiGaC [177]	0	313.65	12.72	99.31	113.03	117.36	261.53	0.114	0.96	1.295
LiMgN [148]		269.00	27.10	72.90	107.70	89.40	264.00	0.090	1.20	0.600
	20	422.28	68.37	141.98	186.34	155.07	364.19	0.174	1.20	0.802
	40	442.76	79.22	149.97	200.40	161.97	382.79	0.181	1.23	0.825

3.1.2 L'alliage LiInSi

L'alliage demi-Heusler LiInSi cristallise dans une structure cubique à faces centrées (CFC), similaire au type MgAgAs, avec le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N°.216), comme illustré dans la figure 5.4 créée à l'aide du code 3D VESTA. Cette structure comprend une maille cubique contenant trois atomes situés aux positions de Wyckoff 4b, 4c et 4a pour les atomes Li, In et Si respectivement. Leurs coordonnées sont (0.50 ; 0.50 ; 0,50), (0.25 ; 0.25 ; 0.25) et (0 ; 0 ; 0). Les variations de l'énergie totale correspondant aux changements du paramètre de réseau de la maille unitaire fournissent des indications précieuses sur la stabilité structurale.

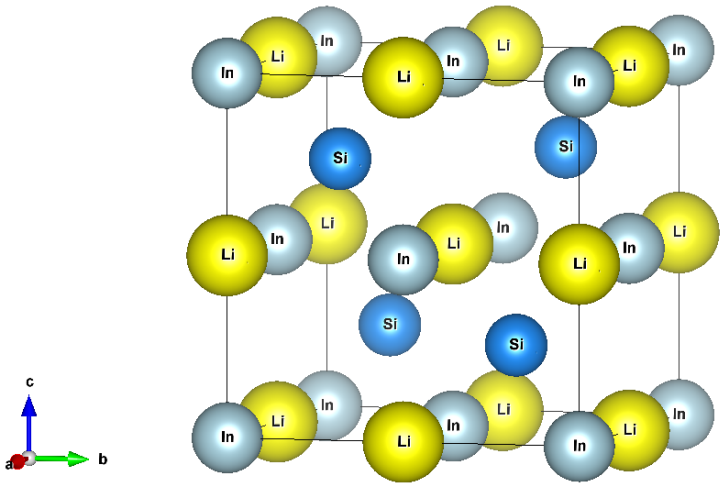


Figure 5.4 – Structure cristalline de l'alliage demi-Heusler LiInSi avec le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N°.216) utilisant le code VESTA-3D .

L'énergie totale optimisée en fonction du paramètre de réseau est représentée dans la figure 5.5 (a). Cette courbe d'optimisation est ajustée en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [62] afin d'obtenir les paramètres structuraux, comme présenté dans le tableau 5.4. On observe une corrélation entre le paramètre de réseau et l'énergie totale : à mesure que le paramètre de réseau augmente, l'énergie totale diminue jusqu'à atteindre une valeur minimale définie comme l'énergie de l'état fondamental. Ensuite, l'énergie totale augmente à mesure que le paramètre de réseau continue d'augmenter, suggérant une instabilité du système dans ces conditions. Le paramètre de réseau calculé est en accord avec la valeur théorique indiquée dans la référence [143].

Tableau 5.4 – Le paramètre de réseau calculé a, l'énergie totale de l'état fondamental E_0, le module de compression B_0 et son dérivé $B_0^{'}$, ainsi que l'énergie de cohésion E_c de LiInSi.

Alliage	$a_0(\AA)$	E_0 (eV)	B_0 (GPa)	$B_0^{'}$	E_f(eV/atom)
LiInSi [6]	6.274	– 2143.085	49.3	4.80	– 2.590
LiInSi [143]	6.281	—	—	—	—

La figure 5.5 (b) illustre la variation de l'enthalpie en fonction de la pression. Il est évident que l'enthalpie augmente avec la pression. De plus, la structure présente une grande stabilité structurale

dans des conditions de pression nulle, comme indiqué par son énergie totale la plus basse dans cet état. De plus, pour utiliser l'alliage demi-Heusler LiInSi dans des dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques, il est crucial d'étudier sa stabilité thermodynamique ainsi que sa stabilité dynamique.

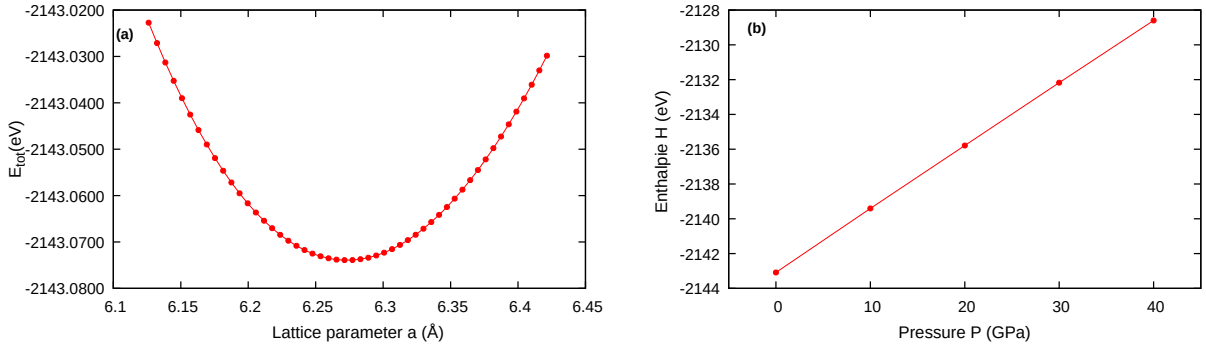


Figure 5.5 – (a) Énergie totale en fonction du paramètre de réseau et (b) enthalpie en fonction de la pression de LiInSi.

Les valeurs des constantes élastiques calculées à l'aide du code Thermo-pw de l'alliage LiInSi pour chaque valeur de pression choisie sont détaillées dans le tableau 5.5 et présentées dans la figure 5.6 (a). Selon cette figure, il est évident que la pression influence les constantes élastiques C_{11}, C_{12} et C_{44}, les faisant augmenter avec la pression croissante. Cela est attribué à la réduction des paramètres de réseau à mesure que la pression augmente, comme mentionné précédemment. Ce comportement des C_{ij} suggère que la structure cristalline cubique reste stable, indiquant qu'une transition de phase structurale ne se produit peut-être même pas sous haute pression.

D'après la même figure, il est apparent que C_{11} dépasse C_{44}, ce qui indique que l'alliage LiInSi présente une plus grande résistance à la déformation uni-axiale qu'à la déformation par cisaillement pur. De plus, il est à noter que C_{11} montre une plus grande sensibilité à la pression par rapport à C_{12} et C_{44}, suggérant que le module de cisaillement est plus réactif que le module de Young. L'analyse des constantes élastiques suggère que l'alliage étudié satisfait le critère de stabilité de Born-Huang mentionné précédemment, ce qui confirme la stabilité mécanique du matériau étudié. De plus, les modules d'élasticité, incluant le module de compression B, le module de cisaillement G et le module de Young E, sont calculés en utilisant l'approximation de Voigt-Reuss-Hill et sont représentés dans la figure 5.6 (b). Le module de compression B mesure la résistance mécanique, en particulier la résistance aux changements de volume, le module de Young E indique la résistance du matériau à la déformation et quantifie sa rigidité, le module de cisaillement G illustre la ténacité du matériau et sa résistance aux changements de forme. D'après les observations de la figure 5.6 (b), il est clair que les valeurs des modules d'élasticité augmentent avec la pression. Ce comportement suggère que l'alliage étudié développe une capacité accrue à résister aux changements de volume et devient plus rigide à mesure que la pression augmente.

Pour évaluer les critères de stabilité dynamique de l'alliage étudié LiInSi, nous avons utilisé le code Thermo-pw pour calculer les courbes de dispersion des phonons le long des points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ) Γ–X–K–Γ–L–W–X de l'alliage LiInSi, comme présenté dans la figure 5.7. Dans une maille unitaire avec N atomes, les branches de dispersion

Tableau 5.5 – Constantes élastiques C_{ij}, module de compression B, module de cisaillement G, module de Young E, rapport de Pugh B/G et coefficient de Poisson pour LiInSi [6].

Pression (GPa)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	B/G
0	95.040	25.93	47.08	48.96	41.59	97.25	1.17
10	119.96	44.14	54.17	69.42	46.95	114.94	1.47
20	123.09	46.57	55.03	72.07	47.57	116.97	1.51
30	125.00	48.05	55.50	73.70	47.92	118.15	1.53
40	126.02	48.88	55.72	74.59	48.08	118.73	1.55

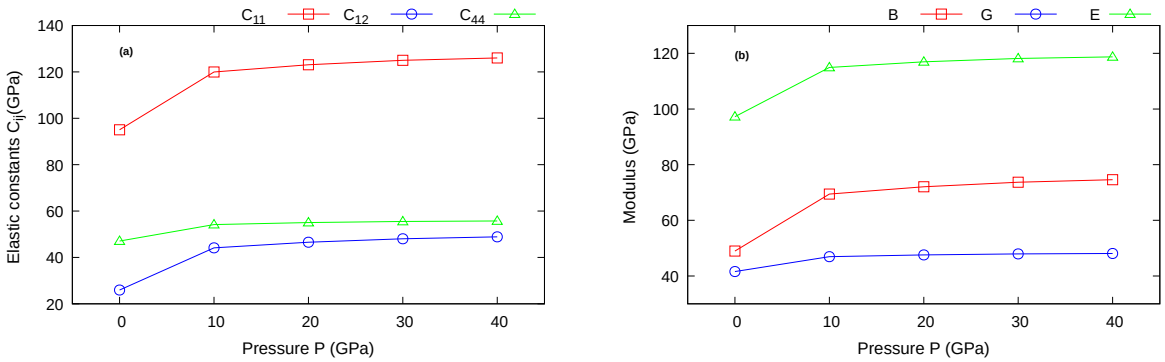


Figure 5.6 – Constantes élastiques C_{ij} et modules d'élasticité (B, G et E) en fonction de la pression.

comprennent 3N branches, dont trois représentent des modes acoustiques et les autres correspondent à des modes optiques [185]. L'analyse de ces résultats indique que l'alliage étudié présente neuf branches de phonons, comprenant trois modes acoustiques et six modes optiques. Il est notable que l'absence de fréquences négatives dans les courbes de dispersion des phonons indique la stabilité dynamique de l'alliage LiInSi.

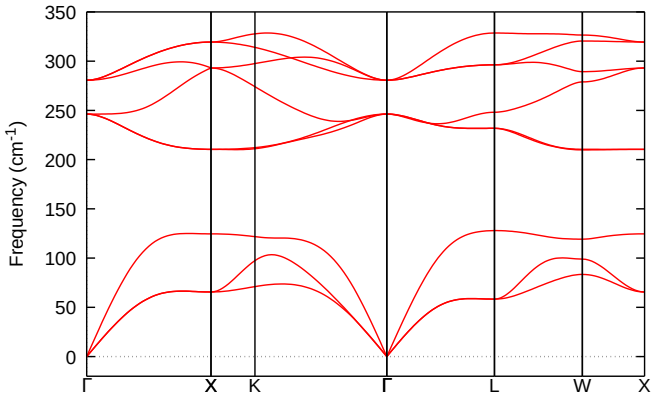


Figure 5.7 – Courbes de dispersion des phonons de LiInSi.

En tenant compte des stabilités structurelle, mécanique et dynamique discutées ci-dessus, on peut conclure que les alliages étudiés, LiInSi et LiGaC, présentent un potentiel significatif pour des applications technologiques sous pression.

3.2 Propriétés électroniques

3.2.1 L'alliage LiGaC

Les figures 5.8 (a-c) montrent les structures de bandes calculées de LiGaC à différentes pressions dans la même direction de la zone de Brillouin (BZ) utilisée dans les courbes de dispersion des phonons avec la méthode GGA. Une ligne noire en pointillés représente le niveau de Fermi E_F et est définie comme une référence d'énergie (E - E_F = 0 eV). Nous remarquons la présence d'un gap entre la bande de conduction et la bande de valence pour chaque pression sélectionnée, et également que le minimum de la bande de conduction est situé au point X et le maximum de la bande de valence est situé au point Γ, indiquant que ce demi-Heusler est un semi-conducteur à gap indirect. Pour toutes les pressions, les résultats des gaps de LiGaC demi-Heusler déterminés en utilisant les méthodes GGA et HSE sont donnés dans le tableau 5.6. Les résultats montrent que le gap de LiGaC augmente de 0.960 eV à 0.986 eV et de 2.158 eV à 2.197 eV lorsque la pression augmente de 0 GPa à 40 GPa obtenus par les deux approches, GGA et HSE, respectivement. Nous avons également découvert que le gap de LiGaC à différentes pressions est plus grand avec la méthode HSE comparé à l'approximation GGA et comparable à l'approche MBJ à 0 GPa obtenue dans la référence [143].

Tableau 5.6 – Gaps de bande calculés de LiGaC pour différentes pressions

Pression P(GPa)	E_g (eV)		Nature de gap
	GGA	HSE	
0 [177]	0960	2.158	indirect Γ-X
[143]	1.022	1.712	indirect Γ-X
20 [177]	0.986	2.193	indirect Γ-X
40 [177]	1.039	2.197	indirect Γ-X

Les densités d'états électroniques totale et partielle (TDOS et PDOS) de LiGaC demi-Heusler dans la phase structurelle stable sont également représentées dans les figures 5.8 (a-c) pour trois pressions considérées : 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa. Les résultats sont conformes aux attentes, les gaps de bande sont plus grands que dans le composé non comprimé. LiGaC conserve sa nature semi-conductrice sous pression avec un gap de bande indirect Γ-X. Nous pouvons remarquer que les états p des atomes de C et de Ga contribuent de manière significative à la densité totale près du niveau de Fermi. Comparé à la bande de valence, les états s des atomes de Li contribuent de manière significative à la bande de conduction, mais ils sont presque inexistants autour du niveau de Fermi E_F. Dans l'énergie de la bande de valence (E < E_F), la TDOS et la PDOS de chaque atome affichent deux pics d'énergie significatifs résultant de l'hybridation entre les états p des atomes de Ga et de C. Au-dessus du niveau de Fermi dans la bande de conduction (E > E_F), trois pics d'énergie significatifs apparaissent, résultant de l'hybridation de tous les états (Li-s, Ga-p et C-p).

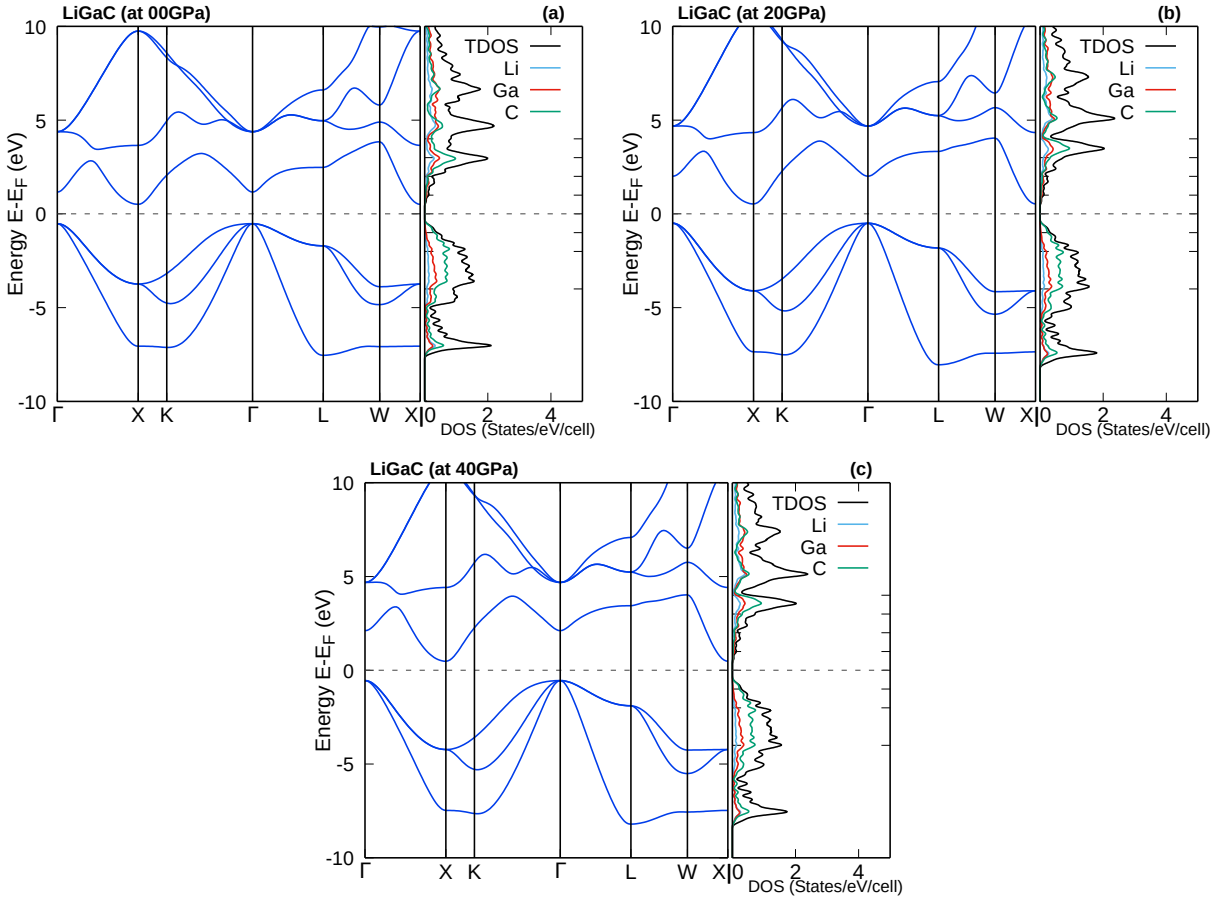


Figure 5.8 – Structure de bande électronique, TDOS et PDOS de LiGaC à 0 GPa, 20 GPa et 40 GPa.

3.2.2 L'alliage LiInSi

La figure 5.9 illustre la structure de bande calculée, ainsi que les densités d'états partielle et totale de LiInSi utilisant la méthode GGA. L'examen de la structure de bande révèle que LiInSi présente un minimum de la bande de conduction unique situé à la direction du point X dans la zone de Brillouin (BZ), tandis que le maximum de la bande de valence est situé à la direction du point Γ de la BZ. La présence d'un gap de bande indirecte entre ces points confirme les caractéristiques semi-conductrices de l'alliage. L'énergie du gap de bande calculée est d'environ $E_g^{\Gamma-X} = 0.251$ eV. Cette valeur du gap déterminée correspond aux résultats théoriques documentés dans la référence [143].

L'examen des densités d'états totale et partielle (TDOS et PDOS) pour l'alliage LiInSi en question révèle des contributions significatives des PDOS des atomes de Li, In et Si à la TDOS de la bande de conduction. À l'inverse, dans la bande de valence, les PDOS des atomes de In et Si dominent largement la TDOS, tandis que les contributions du Li sont négligeables. De plus, la TDOS confirme les caractéristiques semi-conductrices de LiInSi. En outre, il a été observé que la densité d'états totale autour du niveau de Fermi dans la bande de conduction dépasse celle de la bande de valence.

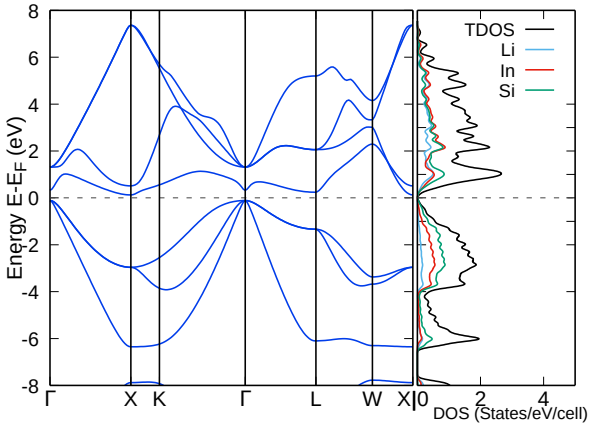


Figure 5.9 – La structure de bande et la densité d'états (DOS) de LiInSi.

3.3 Propriétés optiques et photovoltaïques

En optique physique, une branche de l'optique, les caractéristiques optiques de la matière sont étudiées. Lorsque les ondes électromagnétiques rencontrent un milieu autre que le vide, elles sont modifiées par l'interaction entre les champs électrique et magnétique de l'onde et les champs créés par la réaction du milieu. Les propriétés optiques d'un matériau incluent son indice de réfraction, sa dispersion, sa transmittance, son coefficient de transmission, sa réflectivité, sa conductivité et son absorption.

La polarisation de la matière sous l'influence d'un champ électrique est un concept fondamental en physique. Elle est généralement décrite à l'aide du champ de déplacement ou du vecteur de polarisation. Une équation couramment employée pour illustrer ce phénomène est :

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E = (\varepsilon - \varepsilon_0) E \tag{5.4}$$

Où, P est le vecteur de polarisation, représentant le moment dipolaire par unité de volume induit dans le matériau. ε_0 et ε sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité du matériau. χ_e est la susceptibilité électrique du matériau, indiquant la capacité du matériau à se polariser sous l'effet d'un champ électrique appliqué E.

L'induction électrique, également connue sous le nom de champ de déplacement électrique, est liée au champ électrique et à la polarisation d'un matériau. Elle est souvent représentée par le vecteur D et est donnée par l'équation suivante :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon E \tag{5.5}$$

Où, $\varepsilon(\omega)$ représente la fonction diélectrique complexe, qui décrit la réponse de polarisation du matériau à un champ électrique appliqué de l'extérieur, est définie par l'équation mathématique suivante d'Ehrenreich et Cohen [186] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{5.6}$$

Où, $\varepsilon_1(\omega) = \mathrm{Re}(\varepsilon(\omega))$ est la partie réelle de la fonction diélectrique représente la capacité du matériau à stocker la charge électrique, indiquant ses propriétés de polarisation, et $\varepsilon_2(\omega) = \mathrm{Im}(\varepsilon(\omega))$ est la partie imaginaire de la fonction diélectrique, reflète la dissipation ou la perte d'énergie dans le milieu, analogue à la résistance ohmique dans les circuits électriques, obtenues en utilisant les équations suivantes dans la référence [187].

En utilisant la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$, nous avons calculé les constantes optiques telles que l'indice de réfraction $n(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$.

3.3.1 L'alliage LiGaC

Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

La figure 5.10 (a,b) montre les parties réelle et imaginaire observées de la fonction diélectrique de LiGaC demi-Heusler pour différentes pressions. Les pics des parties réelles sont situés dans la région visible ($\lambda_V \leq \lambda \leq \lambda_R$) et Ultra-Violet (UV) ($\lambda \leq \lambda_V$) lorsque la pression est faible (moins de 30 GPa), et lorsque la pression est élevée (au-dessus de 30 GPa), les pics se déplacent vers la région UV. Pour 0 GPa, 10 GPa, 20 GPa, 30 GPa et 40 GPa, les valeurs calculées de la constante diélectrique statique $\varepsilon_1(0)$ sont respectivement de 9.13, 8.38, 7.97 et 7.94. Ces valeurs de $\varepsilon_1(0)$ sont supérieures à celles obtenues dans la référence [119] et comparables à celles obtenues dans la référence [188].

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ présente une grande valeur dans la région UV. L'augmentation progressive de la pression réduit $\varepsilon_2(\omega)$ dans la plage visible mais l'augmente dans la région UV. Pour toutes les pressions, $\varepsilon_2(\omega)$ est la plus faible dans les régions visible et proche infrarouge ($\lambda \geq \lambda_R$).

Selon la figure 5.10 (a), nous pouvons observer que $\varepsilon_1(\omega)$ devient négatif dans la plage de 70 nm à 226 nm (région à haute énergie), ce qui indique un comportement métallique du composé dans cette région. Cette diminution de l'absorption de la lumière est due à l'augmentation de la bande interdite sous pression. Lorsque $\lambda > 700\ nm$, il n'y a pas d'absorption de lumière.

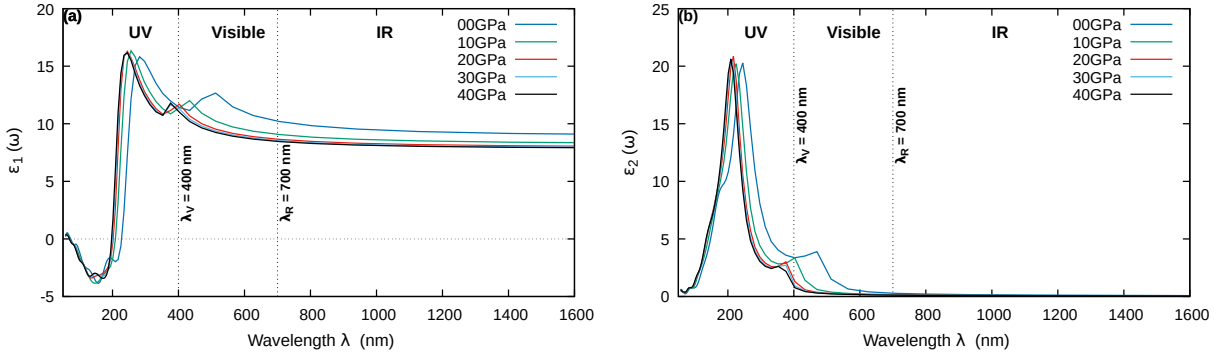


Figure 5.10 – Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions.

Indice de réfraction et coefficient d'extinction

Un autre paramètre important en optique est l'indice de réfraction complexe, qui est lié à la fonction diélectrique complexe par la formule [189] $\overline{n} = \sqrt{\varepsilon(\omega)} = n(\omega) + ik(\omega)$, où les parties réelle et imaginaire de $\overline{n}$ sont respectivement l'indice de réfraction n(ω) et le coefficient d'extinction k(ω). Ainsi, ces quantités sont liées à $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ par les équations suivantes :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \tag{5.7}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \tag{5.8}$$

Les figures 5.11 (a,b) montrent comment les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction complexe $\overline{n}$ varient en fonction de la longueur d'onde et de la pression. Nous avons observé que la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction complexe est identique à celle de la partie réelle de la fonction diélectrique. Les pics les plus prononcés de l'indice de réfraction pour toutes les pressions se situent entre 200 nm et 400 nm ($200\ nm \leq \lambda \leq \lambda_V$), indiquant que le demi-Heusler absorbe le plus de lumière dans la région UV. En dessous de 200 nm, l'indice de réfraction atteint des valeurs minimales pour différentes pressions, ce qui montre que les réflexions de lumière sont maximales dans cette région, comme nous le montrerons plus tard. De plus, nous avons constaté que la variation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est similaire à celle de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et les pics les plus élevés du coefficient d'extinction sont observés dans la plage de 160 nm à 254 nm ($160\ nm \leq \lambda \leq 254\ nm$).

Le tableau 5.7 présente les valeurs calculées de l'indice de réfraction statique à diverses pressions, avec n(0) $\approx \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ de 3.02, 2.88, 2.84, 2.82, and 2.80 pour des pressions de 0 GPa, 10 GPa, 10 GPa, 20 GPa, et 40 GPa, respectivement. Les valeurs de n(0) diminuent avec l'augmentation de la pression et sont comparables à celles révélées dans d'autres composés demi-Heusler à base de métaux alcalins tels que LiCaN, LiCaAs [119], LiZnAs et NaZnP [188].

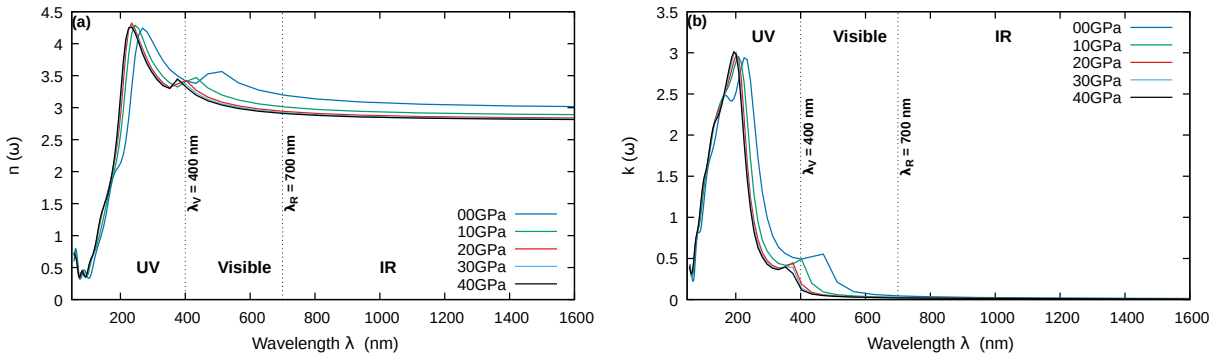


Figure 5.11 – Les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions.

Tableau 5.7 – Constantes statiques calculées $\varepsilon_1(0)$, n(0) et R(0) de LiGaC pour différentes pressions.

Alliage	P(GPa)	$\varepsilon_1(0)$	n(0)	R(0)%
LiGaC [177]	0	9.130	3.020	25.14
LiCaN [119]	0	5.800	2.400	17.05
LiCaAs [119]	0	6.640	2.576	19.43
LiZnAs [188]	0	8.427	2.903	—
NaZnP [188]	0	8.604	2.933	—
	10	8.380	2.880	23.51
LiZnAs [188]	10	8.491	2.914	—
NaZnP [188]	10	7.766	2.787	—
	20	8.040	2.840	23.04
	30	7.970	2.820	22.84
	40	7.940	2.800	22.56

Réflectivité et coefficient d'absorption

La capacité d'un matériau à réfléchir et à absorber la lumière incidente sur sa surface est déterminée par sa réflectivité R et son coefficient d'absorption α. Ces deux qualités optiques fondamentales sont données par les formules suivantes :

$$R(\omega) = \left|\frac{\overline{n}-1}{\overline{n}+1}\right|^2 \tag{5.9}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c}\sqrt{|\overline{n}|^2 - \varepsilon_1(\omega)} \tag{5.10}$$

Dans cette section, les fluctuations de la réflectivité et du coefficient d'absorption de l'alliage LiGaC pour différentes pressions ont été simulées. Nous avons comparé la lumière totale réfléchie et transmise avec l'énergie incidente afin de déterminer le pourcentage de photons incidents qui ont été absorbés ou transmis. Le coefficient d'absorption désigne le pourcentage de lumière absorbée dans un matériau sur une distance particulière.

figure 5.12 (a) montre la réflectivité de LiGaC en fonction de la longueur d'onde. À partir de cette figure, nous avons identifié des pics de réflectivité maximale (R $\geq$ 50 %) dans la région UV entre 90 nm et 254 nm (90 $nm \leq \lambda \leq$ 254 nm), et nous avons remarqué que ces pics maximum diminuaient également avec l'augmentation de la pression. La réflectivité est faible (R $<$ 40 %) dans la région de la lumière visible ($\lambda_V \leq \lambda \leq \lambda_R$) ainsi que dans la région de la lumière infrarouge ($\lambda_R \leq \lambda$) pour toutes les pressions sélectionnées, ce qui est également indiqué par les variations de la partie réelle du coefficient de l'indice de réfraction complexe et de la partie réelle de la fonction diélectrique. Par conséquent, ce demi-Heusler présente une valeur maximale du coefficient de réflectivité dans la région UV. Cette forte réflectivité dans cette région est due au comportement métallique tel qu'indiqué par la partie réelle de $\varepsilon(\omega)$. Cela pourrait être utilisé dans le domaine médical comme matériau anti-ultraviolet et dans l'industrie aéronautique comme matériau réfléchissant sur l'extérieur de l'avion.

figure 5.12 (b) montre le coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Selon cette figure, l'absorption de la lumière commence dans la région visible et augmente rapidement dans la

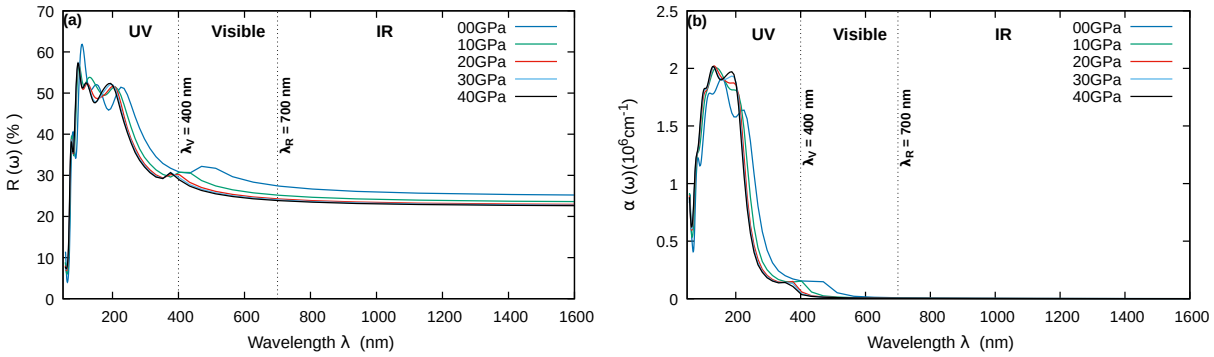


Figure 5.12 – Réflectivité et coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions.

région UV jusqu'à atteindre une valeur maximale d'environ $2.01\times10^6\ cm^{-1}$ à 40 GPa, ce qui indique que LiGaC est un bon absorbeur de photons. Ce composé est donc adapté pour être utilisé dans des photodétecteurs UV et des filtres UV [190]. Le maximum de coefficient d'absorption pour LiGaC correspond bien à celui obtenu dans une étude récente [191] sur un demi-Heusler à base de Rb.

Conductivité optique

En raison du champ électrique dépendant du temps, la fonction de réponse qui mesure la densité de courant à la surface est décrite par la conductivité optique du matériau $\sigma(\omega)$. L'équation suivante relie ce paramètre à la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + i\frac{4\pi}{\omega}\sigma(\omega) \tag{5.11}$$

Elle peut être exprimée comme $\sigma(\omega) = Re(\sigma(\omega)) + iIm(\sigma(\omega))$, où $Re(\sigma(\omega))$ et $Im(\sigma(\omega))$ sont les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique, données par la formule suivante :

$$Re(\sigma(\omega)) = \frac{\alpha(\omega)n(\omega)c}{4\pi}Im(\sigma(\omega)) \qquad = \frac{n(\omega)\alpha(\omega)c}{4\pi\varepsilon_2}[1-\varepsilon_1] \tag{5.12}$$

Les figures 5.8 (a,b) montrent les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde du demi-Heusler LiGaC à diverses pressions. Les parties réelles de la conductivité optique Re($\sigma(\omega)$) convergent vers zéro dans la région visible à différentes pressions, ce qui confirme que LiGaC est un semi-conducteur. Les pics maximums de Re($\sigma(\omega)$) sont obtenus à 244 nm pour 0 GPa et à 208 nm pour 40 GPa. La forme de la courbe de Re($\sigma(\omega)$) à différentes pressions est similaire à celle des parties imaginaires de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$.

Les pics dans les parties réelles de la conductivité optique proviennent principalement des transitions inter-bandes entre les états occupés et inoccupés. La partie imaginaire de la conductivité optique montre la prédominance de valeurs négatives, sauf dans la région $(50nm \leq \lambda \leq 231nm)$ pour 0 GPa et $(50nm \leq \lambda \leq 200nm)$ pour 40 GPa. Nous avons également remarqué que les parties imaginaires ont des valeurs positives lorsque les parties réelles ont des valeurs très élevées, et les valeurs nulles des parties imaginaires correspondent aux valeurs maximales des parties réelles pour les différentes

pressions sélectionnées.

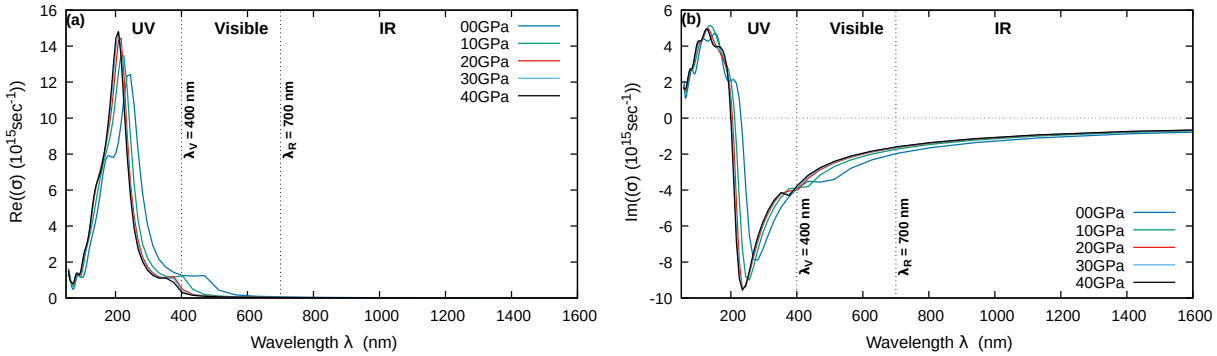


Figure 5.13 – Parties réelle et imaginaire de la conductivité optique en fonction de la longueur d'onde pour LiGaC à différentes pressions.

3.3.2 L'alliage LiInSi

Pour discuter des propriétés optiques et photovoltaïques de l'alliage LiInSi, nous avons divisé le spectre d'énergie des photons en quatre régions spécifiques, définies comme suit (voir les figures ci-dessous) :
Région I : $\hbar\omega < \hbar\omega_{NIR}$.
Région II : $\hbar\omega_{NIR} < \hbar\omega < \hbar\omega_{NUV}$.
Région III : $\hbar\omega_{NUV} < \hbar\omega < \hbar\omega_{FUV}$.
Région IV : $\hbar\omega > \hbar\omega_{FUV}$.

Parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique

La figure 5.15 (a) illustre la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe sur la plage d'énergie des photons de 0 à 7 eV.

Dans la région I ($\hbar\omega \ll \hbar\omega_0$), avec $\hbar\omega_0 = 3.3$ eV, la partie réelle commence à une valeur statique d'environ 19.83 et augmente avec l'augmentation de l'énergie d'excitation photonique. À l'inverse, la partie imaginaire de la fonction diélectrique débute à zéro et connaît une légère augmentation. Par conséquent, on peut en déduire que la partie imaginaire dans cette région est presque négligeable comparée à la partie réelle, ($\varepsilon_2(\omega) \sim \frac{1}{(\hbar\omega_0)^2} \sim 0$), et la valeur statique plus élevée de $\varepsilon_1(\omega)$ observée dans l'alliage examiné LiInSi suggère des propriétés diélectriques favorables pour son application potentielle en optoélectronique. Les valeurs négligeables de la partie imaginaire et les valeurs élevées de la partie réelle dans cette région montrent que l'alliage étudié stocke efficacement la charge et subit une perte d'énergie minimale. La valeur statique $\varepsilon_1(0)$ de la partie réelle de la fonction diélectrique s'aligne étroitement avec la valeur rapportée dans la Réf. [143] lorsqu'on utilise la méthode TB-MBJ. De plus, comme indiqué dans le tableau 5.8, cette valeur $\varepsilon_1(0)$ correspond bien à celles documentées dans la Réf. [129] pour des alliages demi-Heusler analogues comme LiInGe et LiInSn. Le gap optique calculé E_g, d'environ 0.65 eV, concorde étroitement avec la valeur théorique estimée en utilisant

TB-MBJ dans la Réf. [143]. Cette valeur plus petite peut être expliquée par le modèle de Penn [192], qui fournit une relation entre la partie réelle statique $\varepsilon_1(0)$ et le gap optique ($\varepsilon_1(0) \sim 1 + \frac{\hbar\omega}{E_g}$).

Dans la région II ($\hbar\omega_{NIF} < \hbar\omega < \hbar\omega_{NUV}$), nous notons deux extrêmes dans la partie réelle de la fonction diélectrique à proximité de $\hbar\omega_0$: une valeur positive maximale de 30.89 à une énergie photonique de 1.3 eV, située en dessous de $\hbar\omega_0$ exactement dans la région du proche infrarouge, et une valeur négative minimale de 17.58 à une énergie photonique de 3.75 eV, située après $\hbar\omega_0$ exactement dans la région du proche UV. De plus, nous observons que la partie réelle de la fonction diélectrique se comporte comme une fonction décroissante dans cette région et présente deux points d'inflexion, l'un à $\hbar\omega_0$ dans la région du proche UV et l'autre à une énergie photonique de 1.97 eV. À l'inverse, la partie imaginaire augmente à mesure que l'énergie photonique augmente, atteignant sa valeur maximale d'environ 34.58 à l'énergie photonique plasma $\hbar\omega_p = \hbar\omega_0$ dans la région du proche UV, ce qui correspond au zéro de la partie réelle de la fonction diélectrique ($\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{(\omega_p)^2}{(\omega)^2}$, et à l'énergie photonique $\hbar\omega_0$, $\varepsilon_1(0) \sim 0$). De plus, le pic significatif observé dans la partie imaginaire, identifié comme le pic plasmon, indique l'énergie associée aux excitations collectives de la densité de charge électronique dans le matériau. Dans de tels cas, lorsque la fréquence du champ externe correspond précisément à la fréquence spatiale de la structure cristalline du matériau, une résonance électrique parfaite se produit, rendant le matériau entièrement transparent au champ externe. La position de ce pic, comme illustré dans la figure, marque le point de transition des propriétés métalliques aux propriétés diélectriques. Au-dessus de ce seuil, le matériau présente un comportement diélectrique, tandis qu'en dessous, le matériau démontre des propriétés métalliques.

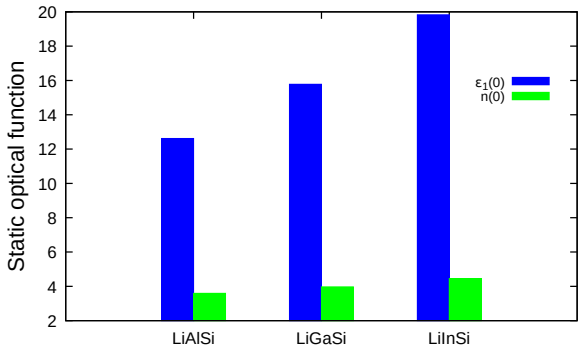


Figure 5.14 – Fonction optique statique de LiAlSi, LiGaSi et LiInSi.

Dans la région III ($\hbar\omega > \hbar\omega_{NUV}$), au-delà de la plage du proche UV, les composantes réelle et imaginaire de la fonction diélectrique évoluent de manière opposée. La partie réelle devient négative et croît avec l'augmentation de l'énergie photonique, finissant par se rapprocher de zéro. En revanche, la partie imaginaire décroît avec les énergies photoniques plus élevées, également tendant vers zéro.

L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction

La figure 5.15 (b) illustre la variation de indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction d'énergie d'excitation photonique $\hbar\omega$. À partir de cette figure, nous observons que l'indice de réfraction statique $n(0)$ présente une valeur élevée dans la région infrarouge, d'environ 4.45. Cette valeur est légèrement supérieure à celles rapportées dans la référence [143] en utilisant la

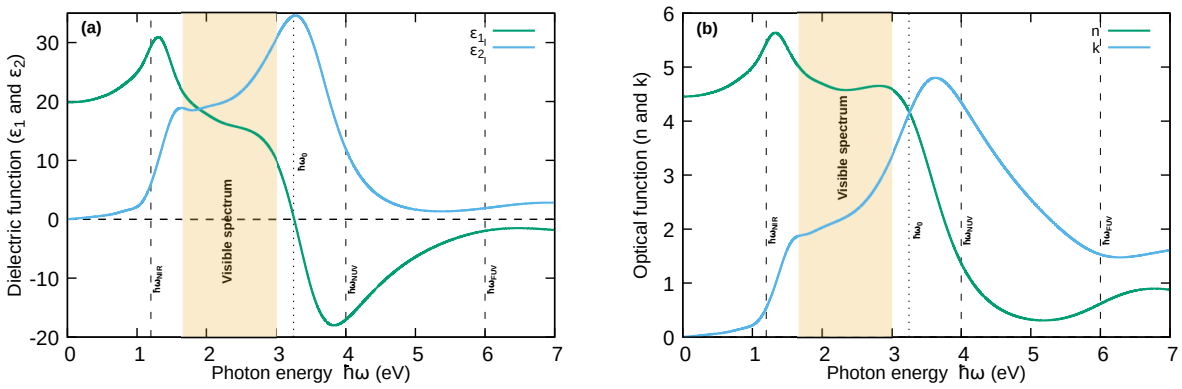


Figure 5.15 – Fonction diélectrique complexe de LiInSi (a) et Indice de réfraction complexe de LiInSi (b).

méthode TB-MBJ. Cependant, elle est en bon accord avec les valeurs théoriques pour des matériaux demi-Heusler similaires tels que LiInGe et LiInSn.

Dans la région I ($\hbar\omega \ll \hbar\omega_0$), nous observons un schéma presque identique dans la variation de la partie réelle de l'indice de réfraction complexe et de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe. L'indice de réfraction montre une augmentation significative dans la région du lointain infrarouge, atteignant sa valeur maximale de 5.63 ($n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$) à une énergie photonique de 1.31 eV dans la région II, puis diminue progressivement. La présence d'un pic dans la région infrarouge indique un comportement non linéaire de l'indice de réfraction. Dans cette région, l'indice de réfraction $n(\omega)$ présente deux points d'inflexion : un dans la région visible et un autre à $\hbar\omega_0$ dans la région du proche UV. La figure fournie illustre le comportement du coefficient d'extinction $k(\omega)$, qui ressemble au motif observé dans la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$. Dans la région I, aucune énergie photonique n'est absorbée en dessous du gap optique de LiInSi. Cela suggère que l'alliage se comporte soit comme un matériau transparent soit comme un isolant pour les énergies photoniques inférieures à son gap optique. Par conséquent, le coefficient d'extinction est attendu pour être faible ou négligeable dans cette plage d'énergie photonique ($k(\omega) \sim 0$). Au-dessus du gap optique, le coefficient d'extinction reste faible, indiquant une absorption minimale de la lumière par l'alliage dans cette région d'énergie photonique. Dans la région II et au-delà du gap optique, le coefficient d'extinction commence à augmenter. Cela suggère que LiInSi commence à absorber la lumière, avec des augmentations rapides de $k(\omega)$ observées dans la région visible. Cela indique que l'alliage commence à absorber fortement la lumière à mesure que l'énergie photonique augmente. De plus, la valeur maximale de $k(\omega)$ est atteinte dans la région du début de l'ultraviolet (UV), suggérant une absorption significative de la lumière par l'alliage dans la plage UV, potentiellement due à des processus tels que les transitions électroniques ou les résonances plasmoniques.

Dans la figure 5.14, une comparaison est présentée entre les propriétés statiques de l'alliage examiné LiInSi et des alliages demi-Heusler similaires tels que LiAlSi [129] et LiGaSi [143]. Nous avons également noté que l'indice de réfraction calculé n de l'alliage étudié LiInSi dépasse celui d'alliages demi-Heusler comparables, tels que LiScSi et LiScGe [193]. De plus, il est conforme aux valeurs théoriques rapportées pour les alliages demi-Heusler similaires LiInGe et LiInSn dans la Réf. [129]. Il est évident que la fonction optique statique est influencée par des facteurs tels que la taille atomique ou

Tableau 5.8 – Constantes statiques $\varepsilon_1(0)$, n(0) et R(0) de LiInSi.

Alliage	$\varepsilon_1(0)$	n(0)	R(0)%
LiInSi [6]	19.83	4.45	40
LiInSi [143]	16.56	4.07	—
LiInGe [129]	19.5	4.35	32
LiInSn [129]	23.3	4.75	39

la configuration électronique. Notamment, à la fois la partie réelle statique de la fonction diélectrique et l'indice de réfraction statique montrent une augmentation avec les rayons atomiques.

Le coefficient de réflectivité et l'absorption et la conductivité optique

La figure 5.16 (a) illustre la variation du coefficient de réflectivité R(ω) en fonction de l'énergie des phonons. On observe que la réflectivité dans la région I commence à augmenter à partir de sa valeur statique, qui est d'environ 40%, atteignant jusqu'à 50 %. Dans la région II, une légère augmentation de la réflectivité est observée, sa valeur dans le domaine visible étant de 50 %. De plus, il y a une augmentation significative de la réflectivité après la fréquence plasmonique, culminant à son maximum de 84.76 % à une énergie photonique de 4.83 eV dans la région III, entre 4 eV et 5.5 eV d'énergie photonique dans la région ultraviolette UV. La forte réflexion de la lumière observée dans cette région suggère que LiInSi possède des capacités de réflexion des photons, ce qui le rend adapté pour une application dans les filtres UV. Ensuite, il y a une diminution de la réflectivité dans la région IV, après avoir atteint la valeur de 50 %. La valeur statique du coefficient de réflectivité de LiInSi est conforme à celle trouvée dans l'étude théorique [129] pour des alliages demi-Heusler similaires tels que LiInGe et LiInSn.

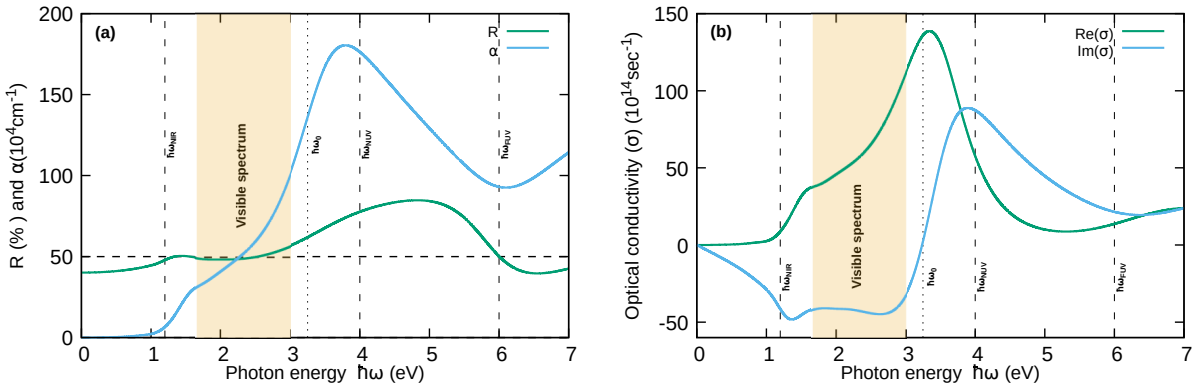


Figure 5.16 – (a) Réflectivité R(ω) et coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, (b) conductivité optique complexe $\sigma(\omega)$ du LiInSi.

La figure 5.16 (b) présente les parties réelle et imaginaire de la conductivité optique pour LiInSi. Le comportement de la partie réelle reflète étroitement celui de la partie imaginaire de la fonction diélectrique. Dans la région I, la partie réelle reste presque négligeable, augmentant progressivement lorsqu'elle entre dans la région II, culminant près de l'énergie photonique $\hbar\omega_0 = 3.3\ eV$. En revanche, la partie imaginaire commence à zéro et diminue dans la région I, atteignant une valeur minimale

négative dans la région II, dans le proche infrarouge. Par la suite, elle augmente dans la région visible, atteignant une valeur maximale positive dans le proche UV. De plus, les parties réelle et imaginaire montrent toutes deux une diminution dans la région IV.

L'éfficacité de LiInSi pour les applications photovoltaïques

Une cellule photovoltaïque est composée de plusieurs matériaux superposés (voir figure 5.17), conçus pour transformer la lumière en électricité. Elle se compose de couches de semi-conducteurs aux compositions variées, formant une jonction. Lorsque des photons franchissent cette jonction, leur énergie entraîne un déplacement d'électrons de la région négative (n) vers la région positive (p). En connectant les deux faces de cette structure à des fils conducteurs, un courant électrique est généré.

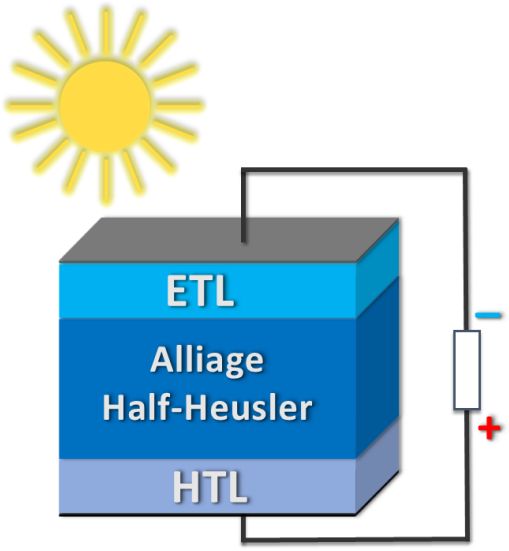


Figure 5.17 – Schématisation d'une cellule photovoltaïque.

Les cellules photovoltaïques à base de matériaux inorganiques, notamment les pérovskites, offrent une alternative prometteuse au silicium traditionnel. Les pérovskites, avec leur structure cristalline spécifique, absorbent efficacement la lumière et présentent des rendements en constante amélioration, dépassant les 25% en laboratoire. Bien que leur fabrication soit potentiellement moins coûteuse, des défis subsistent, notamment en termes de stabilité à long terme et de toxicité potentielle de certains composants. Les recherches actuelles visent à surmonter ces obstacles pour permettre une commercialisation à grande échelle. Cette dernière partie est consacrée à l'examen des performances d'une cellule photovoltaïque à base d'alliages demi-Heusler, en particulier l'alliage LiInSi.

L'estimation de l'efficacité et des performances d'un dispositif pour diverses applications implique le calcul de la responsivité spectrale (SR) et de l'efficacité quantique externe (EQE), qui sont interconnectées par une formule mathématique :

$$EQE(\%) = SR(\lambda).\frac{hc}{q\lambda} = (1 - R(\lambda))(1 - e^{-\alpha(\lambda).t}) \tag{5.13}$$

Avec h la constante de Planck, q la charge élémentaire, R(λ) le coefficient de réflectivité optique, $\alpha(\lambda)$ le coefficient d'absorption optique, t l'épaisseur de l'échantillon, et c et λ la vitesse et la longueur d'onde de la lumière, respectivement.

Les figures 5.18 (a,b) illustrent l'efficacité quantique externe (EQE) et la responsivité spectrale de l'alliage demi-Heusler LiInSi en fonction de la longueur d'onde pour différentes épaisseurs d'échantillon à travers le spectre de longueurs d'onde de 0 à 1400 nm. Notablement, l'EQE montre une évolution significative, particulièrement dans la région UV. À 400 nm, le pourcentage d'EQE pour toutes les épaisseurs d'échantillon est de 43 %. Au-delà de 400 nm, l'EQE augmente, atteignant sa valeur maximale de 51.2 % dans la région visible pour toutes les épaisseurs d'échantillon. Après 800 nm, l'EQE diminue pour les épaisseurs d'échantillon dépassant 1000 nm. Il est également évident que le comportement de la réponse spectrale (SR) suit celui de l'EQE.

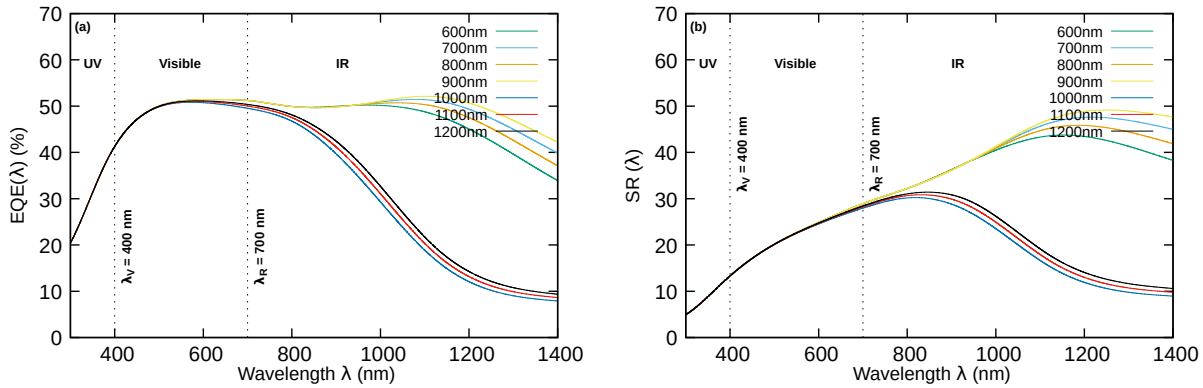


Figure 5.18 – L'efficacité quantique externe EQE (a) et la responsivité spectrale SR (b) du LiInSi varient en fonction des changements d'épaisseur d'échantillon.

4 Conclusion

En résumé, les propriétés optiques et photovoltaïques de LiGaC et LiInSi ont été étudiées à l'aide de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les calculs d'énergie de cohésion, d'enthalpie de formation, de courbes de dispersion phononique et de propriétés mécaniques indiquent que ces alliages présentent une stabilité structurelle, dynamique et mécanique supérieure. Les propriétés électroniques ont montré que LiGaC présente un comportement semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de 0.960 eV en utilisant l'approche GGA et de 2.158 eV avec la méthode HSE, et que la pression appliquée augmente l'énergie de la bande interdite. De plus, les propriétés optiques démontrent que LiGaC a un coefficient de réflectivité élevé (R $\geq$ 50 %) dans la région UV et que la pression appliquée peut améliorer la réflexion et l'absorption dans l'ultraviolet. À partir des calculs de la structure de bande et de la densité d'états de LiInSi, l'alliage présente des caractéristiques de semi-conducteur avec une bande interdite étroite de 0.225 eV. Divers paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, la réflectivité, le coefficient d'absorption, la conductivité optique, la response spectrale et l'efficacité quantique externe ont été évalués sur différentes plages d'énergie photonique et pour différentes épaisseurs d'échantillon. L'alliage présente des propriétés optiques statiques et

dynamiques significatives, notamment un indice de réfraction statique de 4.45 et une réflectivité dépassant 80 % dans la région ultraviolette (UV). De plus, il montre une efficacité quantique externe (EQE) dépassant 40 % , ce qui indique de fortes capacités d'absorption des photons, avantageuses pour les photodétecteurs UV et les filtres. De plus, l'alliage présente une haute EQE dans la région visible, ce qui le rend prometteur pour les applications photovoltaïques. L'analyse théorique présentée dans cette étude sert de référence pour les futures études expérimentales et théoriques dans ce domaine.

Chapitre 6

Étude des alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ (X= Ni, Co et Z = Se, Te et Sb)

1 Introduction

Depuis la découverte des alliages Heusler par Friedrich Heusler en 1903 lors de ses recherches sur les alliages Cu_2MnSn [194–196], ces alliages ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs scientifiques en raison de leurs nombreuses propriétés physiques et chimiques intéressantes. Ces propriétés en font de bons candidats pour de nouvelles applications technologiques telles que le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme [197, 198], la demi-métallicité [199, 200], et la magnétorésistance [201]. Ils peuvent être utilisés dans des dispositifs spintroniques, des dispositifs de calcul quantique, des dispositifs magnéto-mécaniques, des instruments thermoélectriques et des dispositifs optoélectroniques [202–204].

Au cours des dernières années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur les alliages Heusler à base de métaux de transition tels que le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni) dans le domaine de la spintronique. La première étude expérimentale sur la demi-métallicité a été réalisée en 1983 par de Groot et al. [46], qui ont mis en évidence que les alliages à base de métaux de transition NiMnSb et PtMnSb, dans une structure demi-Heusler, sont de véritables alliages à polarisation de spin, également appelés demi-métaux (HMs). L'étude réalisée par O.T. UTO et al. [205] a montré que les alliages CoYSb (Y = Cr, Mo et W) sont stables à l'état ferromagnétique et que tous, à l'exception de CoWSb, présentent un comportement de demi-métal. Les calculs de premiers principes effectués par A.T. Zayak et al. [206] ont confirmé les instabilités structurelles et la nature des transformations martensitiques dans les alliages Heusler complets à base de Co et Mn tels que Ni_2Mn(Ga, Ge, Al) et Co_2Mn(Ga, Ge). H.M. Huang et al. [207] ont prédit, à l'aide de calculs de premiers principes et de la méthode GGA, que les alliages demi/complets Heusler CoMnSb et Co_2MnSb à base de Co et Mn possèdent la propriété de demi-métallicité, avec un gap de demi-métallicité de 0.23 eV pour CoMnTe et de 0,09 eV pour Co_2MnSb à leur paramètre de maille d'équilibre.

Divers travaux se sont concentrés sur l'étude de la demi-métallicité et de la polarisation de spin

en raison de leur grande utilité dans les applications technologiques, notamment en spintronique. B. Xu et al. [208] ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité pour étudier les caractéristiques demi-métalliques des alliages demi-Heusler CoMnZ (Z = P, As, Sb). Ils ont démontré que ces alliages présentent un comportement demi-métallique et peuvent le maintenir sous des distorsions tétragonales. Récemment, A. Azouaoui et al. [209] ont examiné l'impact de la température sur les propriétés physiques du demi-Heusler CoMnSb en utilisant la simulation Monte Carlo et la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils ont découvert que le CoMnSb présente un comportement de ferromagnétisme demi-métallique et maintient sa stabilité mécanique sous l'effet de la température grâce à la méthode DFT. Les simulations Monte Carlo ont montré que la structure subit une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique à la température de Curie T_C = 481 K sous l'effet de la température. Z. Guo et al. [210] ont rapporté dans leur étude expérimentale les effets de la substitution de l'atome de Cu à l'atome de Sn sur les propriétés structurales, magnétiques et magnétocaloriques de l'alliage CoMnSn, montrant que ces alliages présentent un changement élevé d'entropie magnétique sans hystérésis thermique. De plus, la teneur en Cu d'un alliage peut modifier ses propriétés magnétiques ainsi que la valeur de la température de Curie.

Cette étude se focalise sur l'exploration des alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ (X = Ni, Co et Z = Se, Te et Sb). À ce jour, les caractéristiques thermo-élastiques de ces alliages n'ont pas été étudiées de manière exhaustive, et l'application des approximations GGA+U ainsi que des simulations Monte Carlo pour les alliages NiMnSb et CoMnSe reste largement inexplorée dans la littérature. L'objectif de cette recherche est d'analyser la stabilité, les propriétés électroniques, magnétiques et thermiques de ces alliages en utilisant les approximations GGA et GGA+U avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En outre, des simulations Monte Carlo basées sur le modèle d'Ising seront employées pour examiner le comportement magnétique thermique des alliages CoMnSe et NiMnSb.

2 Méthode de calcul

Dans ce travail, les calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [130] ont été réalisés avec le code Quantum ESPRESSO [84, 85]. La paramétrisation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [133], dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA), a été utilisée pour décrire l'énergie d'échange-corrélation. L'interaction, entre les électrons et les ions, a été modélisée à l'aide du pseudo-potentiel ultra-doux de Vanderbilt [172]. Les configurations électroniques de valence considérées dans cette étude étaient Co [Ar] $3d^7 4s^2$, Mn [Ar] $3d^5 4s^2$, Ni [Ar] $3d^8 4s^2$, Se [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$, Te [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^4$ et Sb [Ar] $3d^7 4s^2$. Suite à un test de convergence, les énergies de coupure des ondes planes et de densité de charge pour les alliages demi-Heusler ont été respectivement établies à 60 Ry et 600 Ry. Dans l'espace réciproque d'une cellule élémentaire cubique des alliages demi-Heusler XMnZ, le schéma de Monkhorst-Pack [174] a été employé pour intégrer la première zone de Brillouin en utilisant une grille de points-k de $8 \times 8 \times 8$. Le facteur de mélange β a été maintenu à 0.7 ($\beta = 0.7$) tout au long de la procédure de calcul, et une précision de 10^{-10} Ry a été choisie pour le seuil de convergence des calculs auto-cohérents. Pour les propriétés électroniques, magnétiques, mécaniques

et thermodynamiques, l'approximation GGA+U [211, 212] a été utilisée pour traiter les états d des atomes de métaux de transition Co et Mn. Les paramètres de Hubbard pour Co et Mn ont été optimisés en utilisant la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) avec le code HP, composant du package Quantum ESPRESSO [213], et ont été déterminés à U_{Co} = 6.40 eV et U_{Mn} = 4.22 eV pour l'alliage CoMnSe et U_{Co} = 5.15 eV and U_{Mn} = 3.29 eV pour l'alliage CoMnTe et U_{Ni} = 6.8734 eV and U_{Mn} = 3.9657 eV pour NiMnSb. De plus, les propriétés mécaniques des alliages ont été estimées à l'aide de Thermo-pw code [138]. Basé sur la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité, le spectre des phonons a été calculé en utilisant une méthode de réponse linéaire [175, 176], et les matrices dynamiques ont été calculées avec une grille de points-q de 2 × 2 × 2.

3 Résultats et discussion

3.1 La stabilité structurale, chimique et thermodynamique

3.1.1 La stabilité structurale et magnétique

Cette section se concentre sur l'examen de la stabilité structurale, chimique et thermodynamique de nos alliages demi-Heusler à base de métaux de transition XMnZ (X = Ni, Co et Z = Se, Te et Sb). La stabilité de la structure d'un cristal est déterminée par les positions atomiques individuelles ou par l'application de déformations à la structure (possibles transformations martensitiques), ainsi que par les variations de pression P. Un léger désordre dans les positions atomiques et l'excitation causée par la pression peuvent avoir un effet significatif sur la stabilité de la structure.

Les alliages demi-Heuslers XMnZ (X = Ni, Co et Z = Se, Te et Sb) étudiés dans ce travail sont composés des métaux de transition 3d (Co et Mn et Ni), ainsi que des atomes de tellure Te et de sélénium Se, appartenant tous deux au groupe VI (Chalcogènes) et l'atome Sb. Ces alliages étudiés appartiennent à la famille des alliages demi-Heusler et sont classés dans le groupe d'espace F$\bar{4}$3m (N° 216). Selon le tableau 6.1, tous les atomes sont disposés dans trois arrangements distincts α, β et γ aux sites de Wyckoff.

Tableau 6.1 – Les positions de Wyckoff des atomes et le groupe d'espace de XMnZ.

Phase structurale	X	Mn	Z	Groupe d'espace
α	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	F$\bar{4}$3m (N°.216)
β	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	(0, 0, 0)	F$\bar{4}$3m (N°.216)
γ	(0, 0, 0)	(0.25, 0.25, 0.25)	(0.5, 0.5, 0.5)	F$\bar{4}$3m (N°.216)

Les propriétés de l'état fondamentales de nos alliages sont obtenues en utilisant un calcule ab initio basé sur la méthode des ondes planes augmentées, où l'énergie d'échange et de corrélation est traitée par la GGA et GGA+U. Le calcul de l'énergie totale pour divers paramètres du volume de la maille élémentaire vise à déterminer les propriétés structurales de ces alliages. Les courbes représentatives

de leur évolution sont ajustées à l'aide de l'équations de Murnaghan, exprimée comme suit [62] :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right)^3 B_0' + \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1\right)^2 \left(6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right)\right\} \quad (6.1)$$

Où $E(V_0)$, V_0, B_0 et B_0', représentent respectivement l'énergie totale à l'état fondamentale, le volume de la maille élémentaire à P = 0 GPa, le module de compression et sa dérivée par rapport à la pression.

Les figures 6.2 (a,b) et 6.3 (a,b) illustrent l'évolution de l'énergie totale en fonction du paramètre de la maille élémentaire a pour les alliages CoMnSe et CoMnTe, à température et pression nulles, dans leurs trois états magnétiques : Ferromagnétique (FM), Antiferromagnétique (AFM) et Non magnétique (NM), ainsi que la différence d'énergie calculée (E = $E_{Tetragonale} - E_{Cubic}$) en fonction du rapport c/a et la figure 6.5 (a,b) représente la variation de l'énergie total de l'alliage NiMnSb en fonction de du changement du paramètre de maille $\Delta a/a_{exp}$ dans les mêmes conditions de pression et de température.

Dans le tableau 6.2, nous avons indiqué le paramètre de réseau optimisé a_0, le volume équilibre V_0, l'énergie totale E_{tot}, le module de compressibilité isotrope B_0 ainsi que son dérivé par rapport à la pression B_0' pour le demi-Heusler CoMnSe dans les trois états magnétiques : ferromagnétique, antiferromagnétique et non magnétique, ainsi que dans les trois phases structurales (α, β, γ), incluant des valeurs théoriques et expérimentales précédemment rapportées pour fins de comparaison. À partir de la valeur minimale d'énergie, il est évident que la structure γ-FM est plus stable que les autres structures à 0 K et 0 GPa. Ainsi, les atomes de Co, Mn et Se préfèrent les sites de Wyckoff (0.25, 0.25, 0,25), (0.50, 0.50, 0.50) et (0, 0, 0), respectivement, comme présenté dans la figure 6.1. Comme le montre le tableau 6.2, en particulier pour la structure stable γ-FM, le paramètre de réseau obtenu est en bon accord avec les données expérimentales et théoriques présentées dans les références [36, 214].

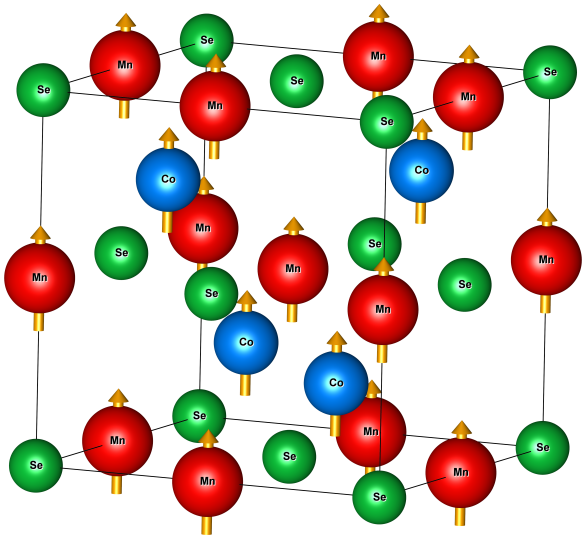


Figure 6.1 – Structure cristalline de CoMnSe.

Selon la figure 6.2 (b), après avoir appliqué une déformation à la phase cubique, il est supposé qu'il n'y aura pas de changement de volume de la cellule. Nous avons découvert que CoMnSe possède une

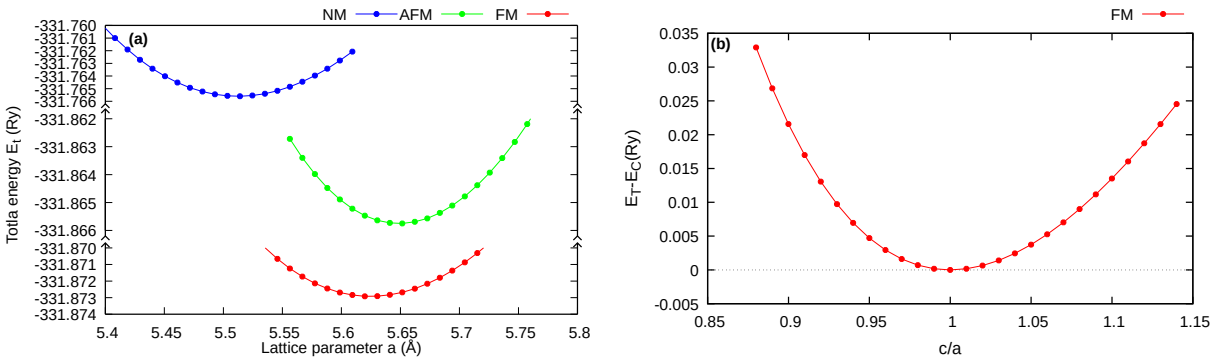


Figure 6.2 – (a) Énergie totale en fonction du paramètre de réseau de l'alliage CoMnSe dans les trois état magnétiques (FM, AFM et NM) dans l'approximation GGA, (b) Relation entre le ratio c/a et l'énergie totale $E_{Tetragonal} - E_{Cubic}$ $(E_T - E_C)$ de CoMnSe sous approximation GGA.

énergie minimale unique pour un rapport c/a = 1, indiquant que cette énergie minimale correspond à la phase la plus stable. Par conséquent, CoMnSe ne subit pas de transformation martensitique.

Tableau 6.2 – Les paramètres de réseau optimisés a_0, le volume d'équilibre V_0, le minimum de l'énergie totale E_{tot}, le module de compressibilité isotrope B_0 et son dérivé B_0', les énergies de formation ΔE_f et de cohésion E_c de l'alliage CoMnSe.

phase structurale	État magnetique	$a_0(Å)$	$V_0(Å^3)$	E_{tot} (Ry)	B_0 (GPa)	B_0'	ΔE_f(eV/atom)	E_c(eV/atom)
α-CoMnSe [215]	FM	5.495	41.48	– 331.8234	110.7	7.21	– 2.357	– 3.893
α-CoMnSe [215]	AFM	5.608	44.11	–331.8293	76.4	6.43	– 2.384	– 3.919
α-CoMnSe [215]	NM	5.428	40.00	– 331.8107	176.7	4.74	– 2.299	– 3.835
β-CoMnSe [215]	FM	5.513	41.90	– 331.8213	137.9	6.65	– 2.347	– 3.883
β-CoMnSe [215]	AFM	5.507	40.58	– 331.8222.	101.6	6.45	– 2.352	– 3.887
β-CoMnSe [215]	NM	5.490	41.38	– 331.8143	158.5	5.74	– 2.316	– 3.852
γ-CoMnSe [215]	FM	5.624	44.49	– 331.8729	118.3	5.21	– 2.581	– 4.117
γ-CoMnSe [215]	AFM	5.649	45.07	– 331.8658	112.5	4.82	– 2.549	– 4.085
γ-CoMnSe [215]	NM	5.512	41.88	– 331.7656	140.0	4.25	– 2.095	– 3.630
CoMnSe [214]	FM	5.620	—	—	126.41	—	—	—
CoMnSe Expt. [36]		5.630	—	—	—	—	—	—

D'après la figure 6.3 (a) et les valeurs obtenues dans le tableau 6.3, il est évident que la phase γ dans une configuration ferromagnétique présente l'énergie la plus basse. Par conséquent, l'alliage étudié CoMnTe est stable dans la configuration γ-ferromagnétique. De plus, la littérature montre que la configuration ferromagnétique est l'état magnétique le plus approprié pour ce composé [216, 217]. Les paramètres de réseau estimés de CoMnTe dans la phase cubique γ-FM sont de 5.88 $Å$ à 5.97 $Å$ en utilisant respectivement les approximations GGA et GGA+U. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales rapportées dans les références [36, 214, 216].

La figure 6.3 (b) présente la différence d'énergie totale entre les phases structurales tétragonale et cubique en fonction de la distorsion tétragonale c/a, estimée en utilisant les méthodes GGA et GGA+U avec des paramètres de Hubbard optimisés, U_{Mn} = 3.29 eV et U_{Co} = 5.15 eV, afin de confirmer la stabilité de CoMnTe dans la phase cubique γ-FM. En utilisant la méthode GGA+U, nous avons découvert que la différence d'énergie totale entre les phases tétragonale et cubique $(E_T - E_C)$ est plus grande que celle prédite par la méthode GGA. Cela pourrait être lié aux différentes dimensions des cellules, comme mentionné ci-dessous. Un indicateur qualitatif de la transformation martensitique potentielle peut être observé dans la différence d'énergie totale $E_T - E_C$ [218]. Le CoMnTe présente

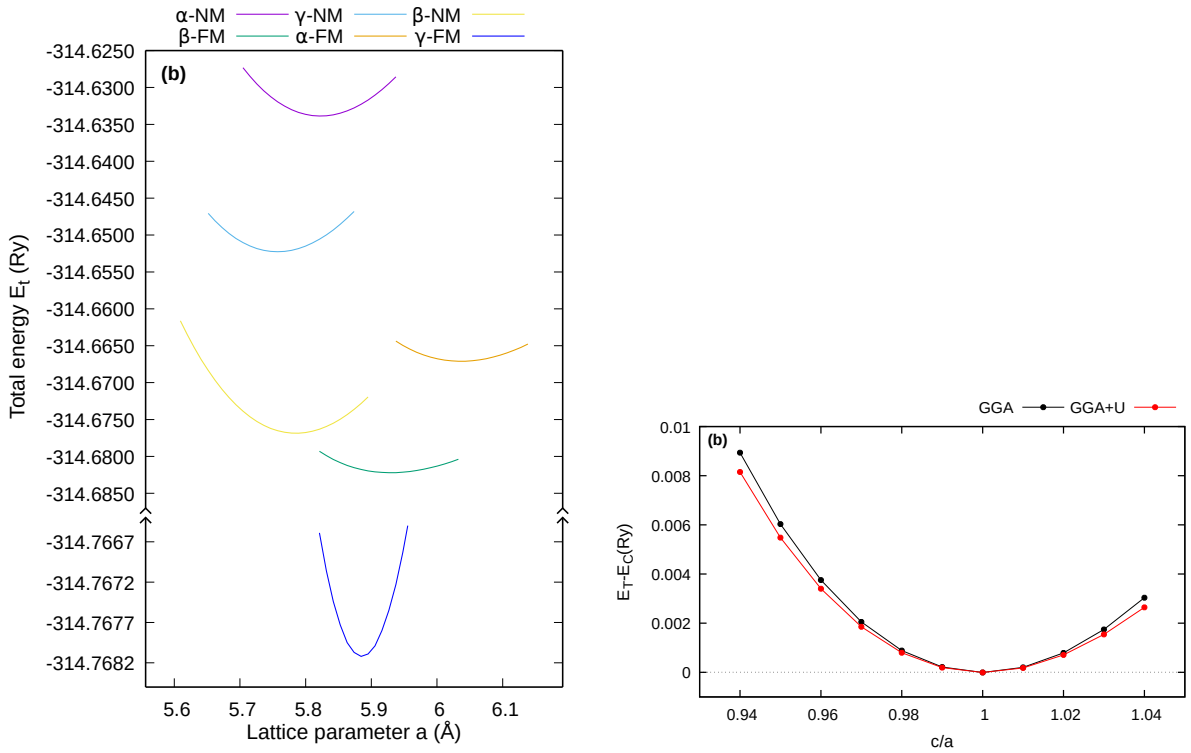


Figure 6.3 – (a) La variation de l'énergie totale en fonction du paramètre du réseau de CoMnTe dans trois états magnétiques (FM, AFM et NM) et dans trois configurations structurales (α, β et γ), (b) Relation entre le ratio c/a et l'énergie totale $E_{Tetragonal} - E_{Cubic}$ ($E_T - E_C$) de CoMnTe en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U.

un unique minimum de $E_T - E_C$ à zéro ($E_T = E_C$), trouvé à a/c = 1 (c = a). Cela suggère qu'il n'y a aucune possibilité de transformation martensitique sous l'effet de la distorsion tétragonale pour les deux méthodes, alors le composé est stable dans la phase cubique.

Tableau 6.3 – Estimation des énergies minimales totales E_{tot} et de cohésion E_c pour CoMnTe dans les trois phases structurales (α, β et γ) et dans les deux état magnétiques (FM et NM) [7].

Phase structurale	État magnétique	E_{tot} (Ry)	E_c(Ry/atome)
α-CoMnTe	FM	– 314.667	– 0.256
α-CoMnTe	NM	– 314.633	– 0.245
β-CoMnTe	FM	– 314.702	– 0.268
β-CoMnTe	NM	– 314.676	– 0.259
γ-CoMnTe	FM	– 314.768	– 0.290
γ-CoMnTe	NM	– 314.652	– 0.251

La structure cristalline et la géométrie de l'alliage demi-Heusler ferromagnétique NiMnSb étudié sont représentées dans la figure 6.4, cristallisées dans le groupe d'espace cubique centré face C_{1b} ($F\bar{4}3m$, N° 216) [36], où les atomes de Ni sont situés aux sites (0.25, 0.25, 0.25), les atomes de Mn aux sites (0, 0, 0) et les atomes de Sb aux sites (0.5, 0.5, 0.5).

Pour estimer les états structuraux fondamentaux de cet alliage avec les méthodes GGA et GGA+U, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du paramètre de réseau, et les résultats obtenus pour la différence entre l'énergie totale et l'énergie de l'état fondamental, ajustés en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan , sont représentés dans la figure 6.5 (a). D'après cette figure, on observe deux courbes paraboliques avec deux valeurs optimales trouvées à 5.91 $\AA$ avec la méthode GGA et à

6.05 $\AA$ avec la méthode GGA+U, en bonne concordance avec l'étude expérimentale rapportée dans le référence [36]. On remarque également que les différences entre les paramètres de réseau calculés et expérimentaux de l'alliage NiMnSb sont de 0.01 $\AA$ (équivalent à $\Delta a = a_{exp} \times 0.17\%$) et 0.15 $\AA$ (équivalent à $\Delta a = a_{exp} \times 2.54\%$), respectivement. Cette différence négligeable dans le changement de paramètre de réseau entre les valeurs théoriques et expérimentales valide l'étude computationnelle des propriétés structurales. De plus, on observe que lorsque le paramètre de réseau varie, l'énergie totale diminue jusqu'à atteindre l'état fondamental, puis augmente à mesure que le paramètre de réseau change. En outre, par rapport à la méthode GGA, la correction de l'hybridation entre les états d des métaux de transition Ni et Mn a entraîné un léger décalage dans le changement du paramètre de réseau ainsi qu'un déplacement de la position de l'état fondamental de NiMnSb.

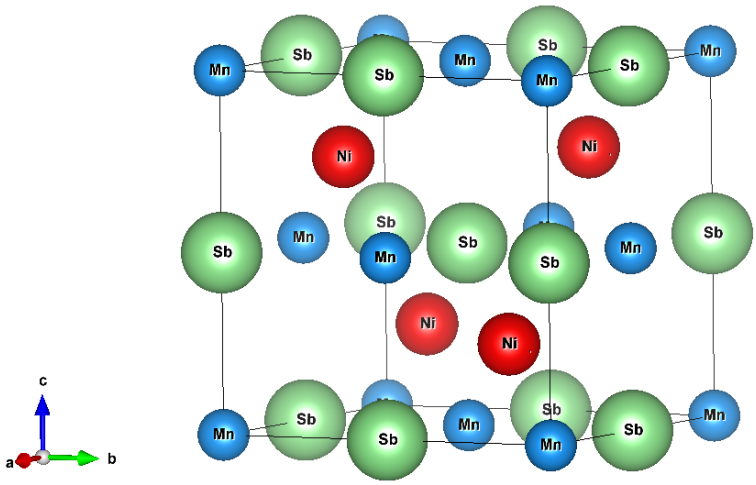


Figure 6.4 – Structure cristalline de NiMnSb

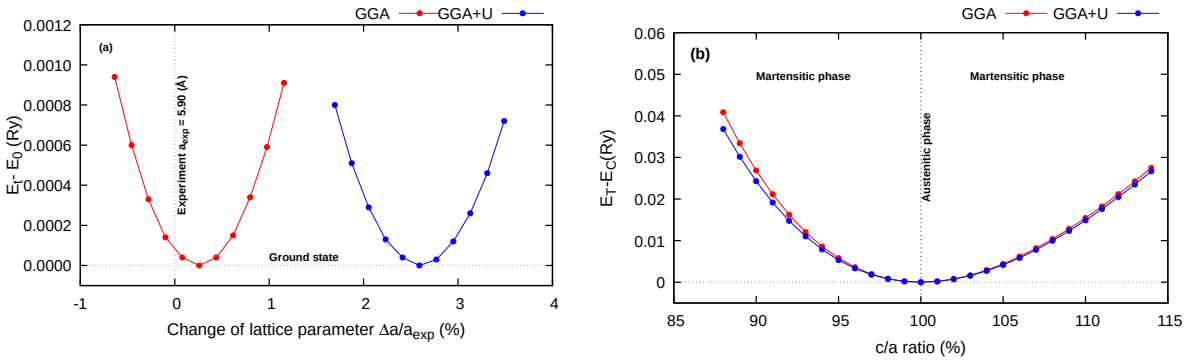


Figure 6.5 – (a) Différence entre l'énergie totale et l'énergie de l'état fondamental en fonction de la variation du paramètre de réseau (b) différence entre l'énergie de l'état fondamental martensitique et l'énergie de l'état fondamental austénitique de NiMnSb utilisant GGA et GGA+U.

Deuxièmement, l'effet de la distorsion tétragonale sur la stabilité structurale de NiMnSb a également été pris en compte. Nous avons calculé l'énergie totale de l'état fondamental de la structure tétragonale en appliquant une contrainte axiale le long de l'axe z, où le rapport c/a varie de 88 % à 114 %. La différence entre l'énergie totale martensitique et l'énergie d'état fondamental austénitique (E_T-E_C) est

Tableau 6.4 – Le paramètre de réseau a, l'énergie totale de l'état fondamentale E_0, le module de compressibilité B_0 et sa dérivée $B_0^{'}$, ainsi que l'énergie de cohésion E_c de l'alliage NiMnSb en utilisant les approximations GGA et GGA+U

NiMnSb	a($\AA$)	E_0 (Ry)	B_0 (GPa)	$B_0^{'}$	E_c(eV/atom)	Stabilité chimique
GGA [7]	5.91	– 319.671	108.3	5.13	– 4.150	Stable
GGA+U [7]	6.05	– 319.440	86.4	4.94	– 3.104	Stable
Expt. [36]	5.90	—	—	—	—	—

représentée dans la figure 6.5 (b) en fonction du rapport c/a. Selon cette figure, nous avons obtenu une courbe parabolique qui présente une valeur minimale lorsque la structure n'est pas contrainte (c = a, appelée phase cubique ou phase austénitique). Nous remarquons également que lorsque le rapport c/a est strictement inférieur à 100% (appelé phase tétragonale ou phase martensitique), l'énergie totale relative est une fonction décroissante de c/a ; sinon (phase tétragonale ou phase martensitique), c'est une fonction croissante, ce qui indique que l'alliage étudié est plus stable dans la structure cubique où l'axe z n'est pas contraint. Ainsi, la transition martensitique n'est pas possible sous une distorsion tétragonale, ce résultat est conforme à ceux rapportés pour le similaire demi-Heusler CoMnTe.

3.1.2 La stabilité chimique et thermodynamique

La stabilité chimique et thermodynamique joue un rôle crucial dans la recherche, le développement et l'application des matériaux. La compréhension de la stabilité chimique est essentielle pour concevoir de nouveaux matériaux avec de propriétés spécifiques, lesquels doivent résister à la dégradation environnementale et maintenir leur activité chimique sur le long terme. De plus, la stabilité chimique est étudie pour évaluer comment les matériaux résistent aux réactions telles que la corrosion et l'oxydation, pouvant alterner leurs propriétés ou leur intégrité structurelle. Dans le choix des matériaux pour les applications technologique, il est primordial de considérer à la fois leur stabilité thermodynamique pour garantir leur durabilité et leur performance à long terme, ainsi que leur stabilité chimique afin d'éviter toute dégradation prématurée.

Dans ce contexte, notre étude a porté sur la stabilité chimique et thermoélectrique de nos composés afin d'évaluer leur potentiel pour des applications technologiques spécifiques. Pour atteindre cet objectif, nous avons calculé les énergies de cohésion et de formation en appliquant les deux expressions mathématiques suivantes :

$$\Delta H_f = \frac{1}{3}\left(E_{tot}^{XMnZ} - \sum_i E_{atom_{(i)}}^{bulk}\right) \tag{6.2}$$

$$E_c = \frac{1}{3}\left(E_{tot}^{XMnZ} - \sum_i E_{atom_{(i)}}^{iso}\right) \tag{6.3}$$

Si l'énergie de cohésion E_c est négative, cela signifie que l'énergie totale de l'état fondamentale de l'alliage XMnZ, lorsque les atomes sont chimiquement liés, est inférieure à la somme des énergies totales de l'état fondamentale de chaque atome isolé. Dans ca cas, la structure est considérée comme plus stable chimiquement. En revanche, si E_c est positive, la structure est considérée comme instable

chimiquement.

Les valeurs calculées de ΔH_f et E_c de l'alliage CoMnSe sont données dans le tableau 6.2. Les énergies de formation des différentes phases structurelles (α, β et γ) et des états magnétiques (FM, AFM et NM) sont toutes négatives, indiquant ainsi que l'alliage étudié est thermodynamiquement stable et que sa synthèse expérimentale est également réalisable. On peut également constater que CoMnSe présente la plus faible énergie de formation ΔH_f à la fois dans la phase structurelle γ et dans l'état ferromagnétique (FM), ce qui suggère que le CoMnSe ferromagnétique en phase γ a une meilleure stabilité thermodynamique que les autres phases structurelles et états magnétiques. De plus, les énergies de cohésion de CoMnSe sont également négatives, indiquant que la force de liaison dans CoMnSe est plus forte pour toutes les phases structurelles et états magnétiques. Nous avons également remarqué que l'état ferromagnétique dans la phase structurelle γ a une énergie de cohésion plus faible que les autres états, indiquant que le CoMnSe ferromagnétique en phase γ a également une force de liaison plus forte par rapport aux autres états.

Les valeurs estimées de l'énergie de cohésion pour l'alliage CoMnTe dans les deux états magnétiques (FM et NM) et dans chaque phase structurelle (α, β et γ) sont données dans le tableau 6.3. Les résultats indiquent que CoMnTe a la valeur d'énergie de cohésion la plus basse dans la phase γ-FM par rapport aux autres phases. De plus, comparé à l'état non magnétique, l'état ferromagnétique dans la phase γ présente la plus grande stabilité chimique et thermique. En conséquence, les atomes de Co, Mn et Te dans les sites γ ont des liaisons fortes et maintiennent leur structure sous diverses forces externes. Ainsi, le résultat est cohérent avec les estimations de l'énergie totale.

L'énergie de cohésion de l'alliage NiMnSb a été calculée et est répertoriée dans le tableau 6.4. Selon ces résultats, l'énergie totale de la structure formée est inférieure à la somme des énergies des atomes isolés ($E_0 < \sum_i E_{atom_{(iso)}}$) en utilisant les deux approximations GGA et GGA+U, ce qui indique que l'alliage NiMnSb formé est plus stable énergétiquement que les atomes non liés chimiquement. Ainsi, l'alliage étudié est considéré comme chimiquement stable et peut être formé expérimentalement. Ces conclusions issues du calcul concordent avec les résultats expérimentaux mentionnés dans [36] concernant l'alliage NiMnSb de type demi-Heusler, et elles sont également en accord avec une étude théorique récente sur les alliages apparentés tels que CoMnSb, NiMnSb, CoMnBi et NiMnBi, comme référencée dans [219].

Nous avons également pris en considération l'effet de la pression P sur la stabilité structurale de l'alliage CoMnSe. Nous avons calculé son énergie libre de Gibbs G en utilisant l'équation 6.4, qui est employée pour prédire la transition de phase structurale de CoMnSe sous l'influence de la pression :

$$G = H - TS \tag{6.4}$$

où H, T et S représentent respectivement l'enthalpie, la température absolue et l'entropie du système. L'enthalpie est définie par l'équation suivante [219] :

$$H = E_{tot} + PV \tag{6.5}$$

où E_{tot}, P et V désignent respectivement l'énergie totale, la pression et le volume de la structure étudiée.

Les calculs théoriques sont effectués à une température absolue nulle (T = 0 K). Une transition d'une structure à une autre est prédite lorsque les enthalpies calculées des phases structurales deviennent égales. À une pression donnée, une structure favorable présente une enthalpie plus faible.

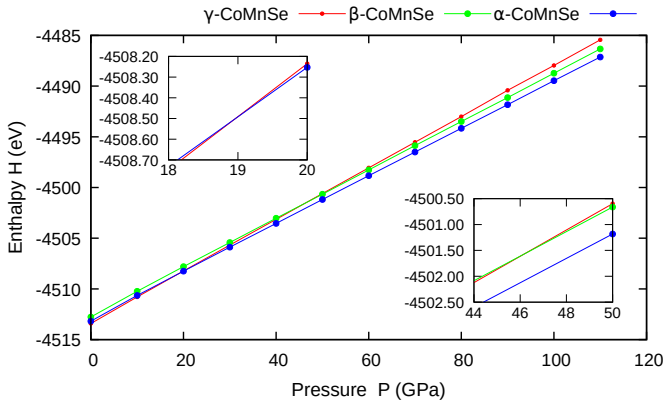


Figure 6.6 – La variation d'enthalpie en fonction de la pression dans les trois phases structurales (α, β et γ) de l'alliage CoMnSe.

La variation de l'enthalpie en fonction de la pressions P à T = 0 K pour les trois phases structurales de l'alliage CoMnSe dans son état ferromagnétique est représentée sur la figure 6.6. À partir de cette figure, on observe que l'enthalpie H dépend de la pression appliquée et que la phase γ est plus stable que les phases α et β dans les conditions normales (P = 0 GPa et T = 0 K). Il est clair que H pour toutes les phases augmente linéairement avec l'augmentation de la pression P. Les enthalpies de deux phases structurales sont égales à la pression de transition P_t. Comme le montre la figure passe de la phase structurale γ à la phase α à environ de P_t = 19 GPa, puis se transforme en phase β à environ de P_t = 40 GPa.

La figure 6.7 représente une comparaison des paramètres de réseau et des énergies de cohésion des trois alliages étudiés. Le paramètre de réseau de CoMnSe est de 5.62 $\AA$, le plus petit des trois alliages, indiquant une structure cristalline plus compacte. CoMnTe a un paramètre de réseau de 5.88 $\AA$, légèrement plus grand, tandis que NiMnSb a le plus grand paramètre de maille à 5.91 $\AA$, suggérant la structure la plus étendue.

En ce qui concerne les énergies de cohésion, CoMnSe a la plus faible à - 2.581 eV/atome, ce qui en fait l'alliage le moins stable. CoMnTe a une énergie de cohésion de - 3.944 eV/atome, supérieure à celle de CoMnSe mais inférieure à celle de NiMnSb, montrant une stabilité modérée. NiMnSb a la plus haute énergie de cohésion à -4.150 eV/atome, ce qui en fait l'alliage le plus stable des trois.

Nos études ainsi que les recherches antérieures indiquent que les alliages étudiés sont chimiquement et thermodynamiquement stables à l'état ferromagnétique. Par conséquent, ils peuvent être fabriqués expérimentalement et utilisés dans diverses applications technologiques. Dans la suite de ce chapitre, nous explorerons les propriétés électroniques, magnétiques, mécaniques et thermodynamiques des alliages XMnZ dans leur état structural et magnétique le plus stable.

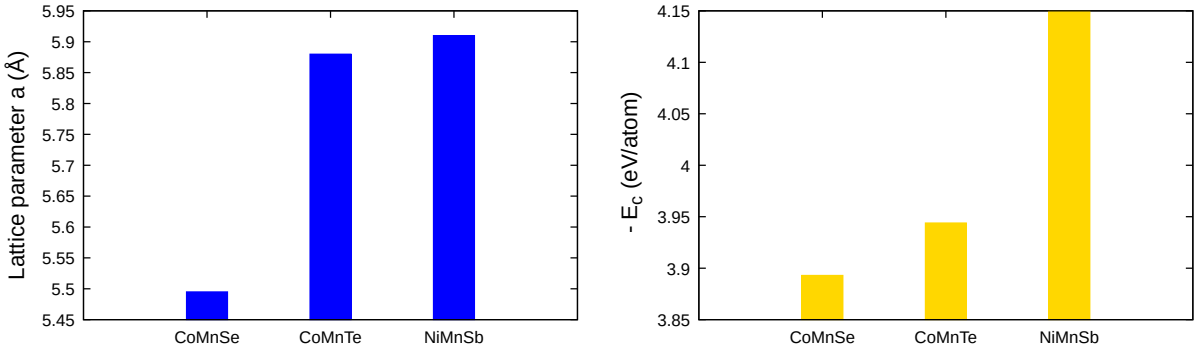


Figure 6.7 – Comparaison des paramètres de réseau et des énergies de cohésion de trois alliages demi-Heusler étudiés CoMnSe, CoMnTe et NiMnSb

3.2 Propriétés électroniques et magnétiques

3.2.1 Structure de bandes et densité d'états

L'évaluation des propriétés électroniques et magnétiques des matériaux revêt une importance capitale pour plusieurs raisons : tout d'abord, elle permet d'analyser le comportement des électrons au sein du matériau, incluant leur mobilité, leur conductivité et leurs interactions magnétiques. De plus, cette compréhension des propriétés électroniques et magnétiques facilite la conception de nouveaux matériaux dotés de fonctionnalités spécifiques adaptées à diverses applications technologiques. En mesurant ces propriétés, il devient envisageable d'améliorer les performances des matériaux existants ou de concevoir des dispositifs plus efficaces. Ces analyses revêtent une importance cruciale dans le développement de composants électroniques, de dispositifs de stockage de données, de capteurs ainsi que d'autres technologies de pointe.

Dans cette section, nous poursuivrons notre analyse des propriétés magnétiques et électroniques des alliages XMnZ (X = Co , Ni et Z = Se, Te, Sb) demi-Heusler dans leurs phases structurales stables, en utilisant les méthodes GGA et GGA+U. Le potentiel d'échange-correlation V_{xc} est crucial dans les calculs électroniques en raison de sa sensibilité aux propriétés électroniques. Nous appliquons spécifiquement l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) pour traiter V_{xc}. De plus, la correction de Hubbard U (GGA+U) est introduite pour améliorer la précision des calculs des propriétés magnétiques et électroniques. Les propriétés électroniques des matériaux sont souvent analysées à l'aide des structures de bande, des densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). Dans cette étude numérique, nous utilisons les approximations GGA et GGA+U pour visualiser les structures de bande polarisées en spin et les densités d'états de XMnZ sur une plage d'énergie allant de -8 eV à +8 eV. Le niveau de Fermi E_F est utilisé comme référence dans ces graphiques, en tenant compte des paramètres de réseau d'équilibre déterminés précédemment dans la section sur les stabilités structurale, chimique et thermodynamique.

Les calcules de la structure de bande de nos alliages ont été réalisés le long des directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin (ZB). Il est important de noter que dans une structure cubique à centrée, la première zone de Brillouin adopte la forme d'un octaèdre tronqué. Le centre de cette zone est symbolisé par Γ, avec trois directions principales de haute symétrie [100] ($\Gamma \longrightarrow X$),

[110] ($\Gamma \longrightarrow L$) et [111] ($\Gamma \longrightarrow K$). Le trajet des points k dans l'espace réciproque, utilisé dans la première zone de Brillouin de la structure cristalline cubique à faces centrées de nos alliages, est représenté dans la figure 6.8.

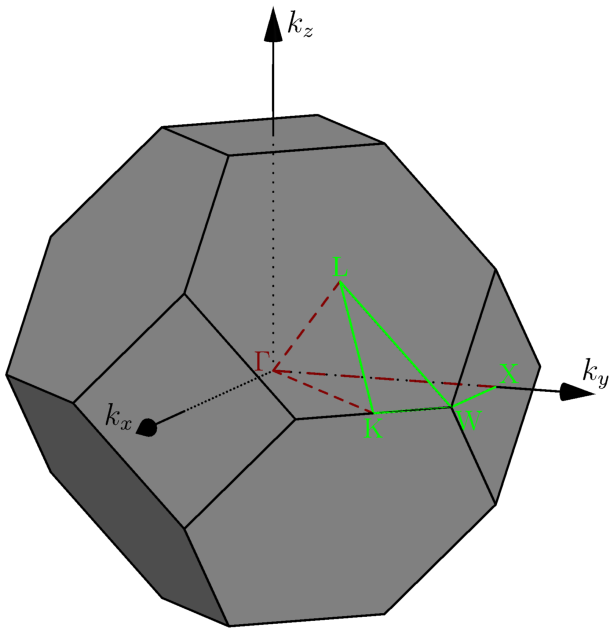


Figure 6.8 – La première zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées.

Les figures 6.9 (a,b) montrent la structure de bande calculée et les densités d'états (DOS) de l'alliage CoMnSe en utilisant la méthode GGA. Il est clair à partir de la figure 6.9 (a) que, dans la région de spin up, il y a une population de niveaux d'énergie allant de la bande de conduction (CB) à la bande de valence (VB) et de (VB) à (CB), avec des bandes de conduction très dispersées traversant le niveau de Fermi (E_F) dans diverses directions k dans la zone de Brillouin (BZ), ce qui démontre le comportement métallique de l'alliage étudié. En revanche, dans la région de spin down, comme le montre la figure 6.9 (b), il est évident que les bandes ne sont pas aussi dispersées qu'en cas de spin up, et qu'il n'y a qu'une seule bande qui coupe le niveau de Fermi dans la direction Γ, allant de la bande de conduction à la bande de valence. Nous avons également noté que la structure de bande présente un faux gap semi-conducteur. Par conséquent, CoMnSe montre un comportement ferromagnétique demi-métal faux avec l'approximation GGA. À partir des structures de bande montrées dans les mêmes figures (c et d) utilisant GGA+U, il peut être noté que les bandes se divisent dans la direction Γ autour du niveau de Fermi dans les deux cas de spin. Cette division est très évidente dans le cas de spin up par rapport au spin down et le comportement métallique est également évident. Dans le cas du spin down, un pseudo gap apparaît dans la même direction près de E_F, indiquant un caractère métallique. Ainsi, la correction de Hubbard conduit à un comportement métallique de l'alliage CoMnSe.

De plus, pour comprendre la contribution électronique de chaque atome dans les densités d'états totales (TDOS), les densités partielles (PDOS) et les TDOS sont estimées en utilisant les deux méthodes à leurs paramètres de réseau d'équilibre (a_0^{GGA} et a_0^{GGA+U}) et présentées dans les mêmes graphes que les structures de bande pour améliorer la clarté et la lisibilité des résultats, ainsi que pour les comparer avec les résultats précédents concernant les structures de bande. À partir des TDOS

dans la région de spin up près de E_F, on peut voir que la densité d'états n'est pas égale à zéro en utilisant les deux méthodes, ce qui confirme le comportement métallique dans ce cas pour CoMnSe. Dans le cas du spin down, la figure 6.9 (b) montre que la TDOS autour de E_F est approximativement égale à zéro, et dans la figure 6.9 (d), CoMnSe présente un pseudo gap de bande.

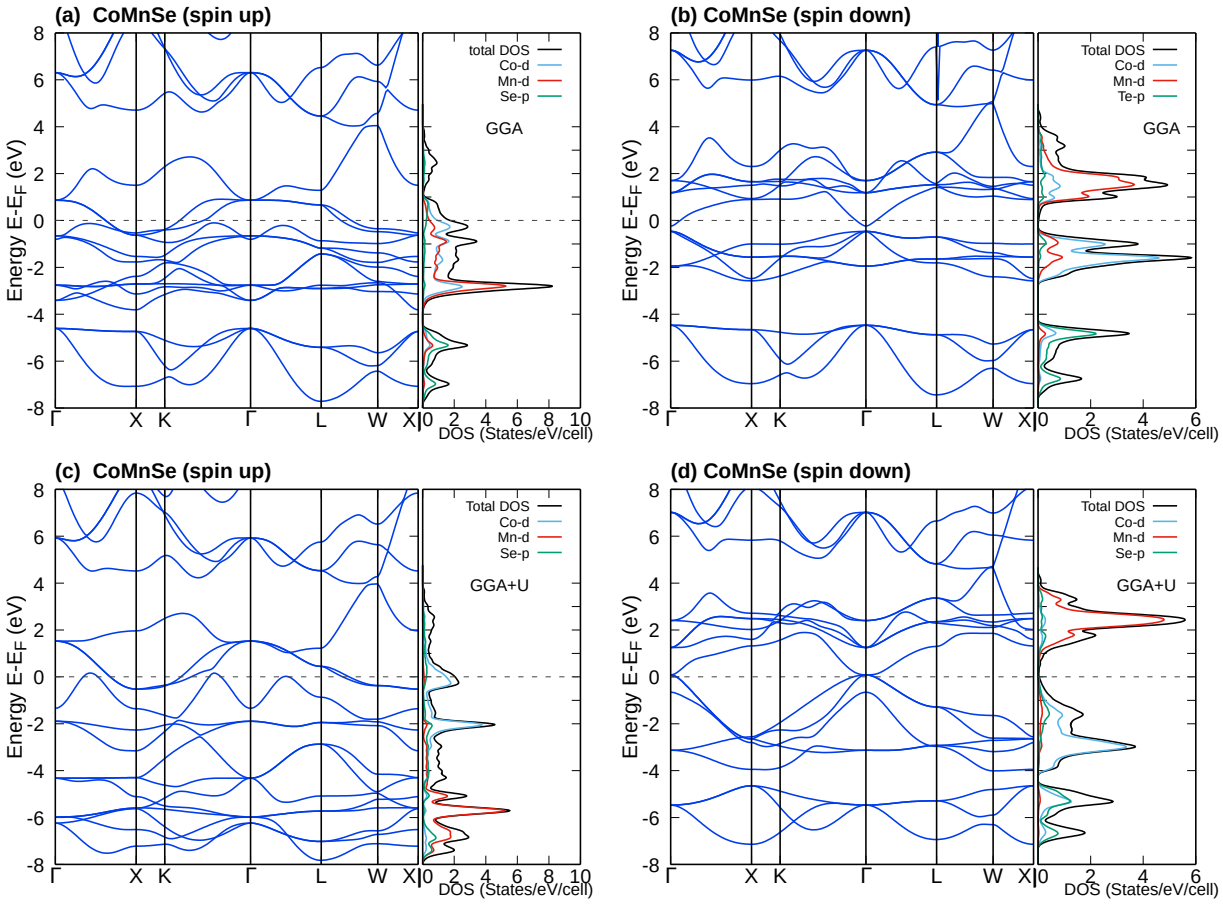


Figure 6.9 – La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de CoMnSe obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U.

Les figures figure 6.10 (a-d) illustrent les structures de bandes et les diagrammes de TDOS et de PDOS du composé CoMnTe pour les deux régions de spin (up et down) et dans la configuration magnétique stable (γ-FM).

En utilisant le calcul GGA, nous avons remarqué que les états d des atomes de Co et de Mn contribuent majoritairement au TDOS, contrairement aux états p de l'atome de Te, qui ont une contribution très faible dans les deux régions de spin autour du niveau de Fermi. De plus, on observe que le niveau de Fermi traverse les bandes partiellement occupées dans la région de spin up, tandis que dans l'autre orientation de spin, il se situe dans un gap entre le maximum de la bande de valence au point Γ et le minimum de la bande de conduction au point X, ce qui montre que le CoMnTe possède une nature demi-métallique avec une bande interdite de 0.94 eV. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus expérimentalement dans le référence [36] et théoriquement dans les références [214, 216], et il est assez similaire à ceux obtenus pour CoMnSb et CoFeTe [36]. Comme illustré dans les figures 6.10 (a,b), le PDOS des états p de l'atome de Te se situe principalement dans la plage d'énergie de -3.8 eV à -8 eV. Étant donné que les PDOS pour les deux spins des états p de Te sont presque

symétriques, la contribution de l'atome Te au moment total est relativement faible. Cependant, le PDOS des états p de Te dans l'orientation de spin down est légèrement plus important que dans la région de spin up, ce qui explique pourquoi le Te a un moment magnétique négatif mineur.

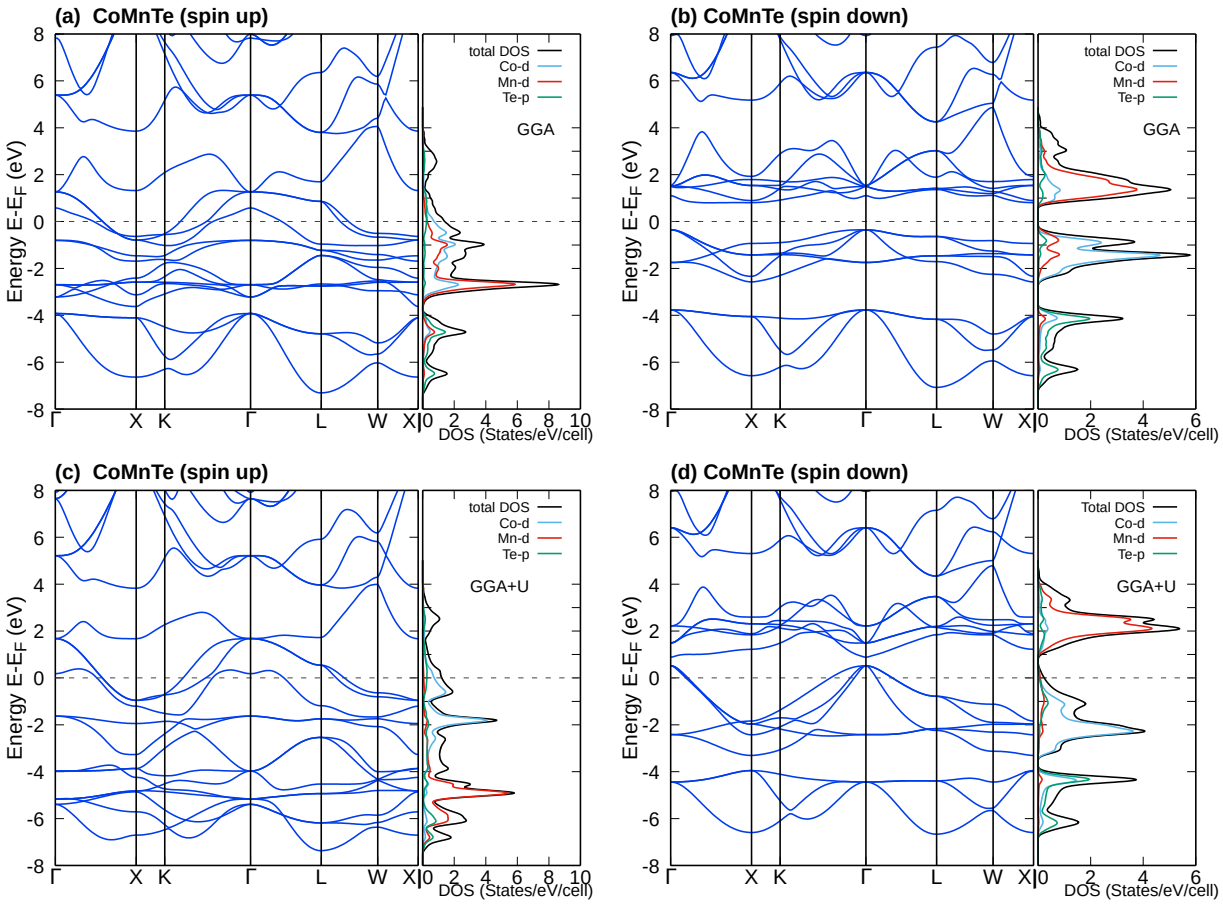


Figure 6.10 – La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de CoMnTe obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U.

Les figures 6.11 (a-c) montrent les structures de bandes et les diagrammes de TDOS et de PDOS du composé NiMnSb pour les deux orientations de spin (up et down) dans la configuration ferromagnétique.

D'après ces figures, nous avons observé, dans le cas de l'état de spin up, que les bandes de valence et de conduction se chevauchent au niveau de Fermi E_F dans les deux approximations (GGA et GGA+U), ce qui montre que l'alliage étudié, NiMnSb, présente un comportement métallique dans la région de spin up. Dans le cas de l'état de spin down, en utilisant l'approximation GGA (figure 6.11 (b)), nous pouvons voir que les bandes de valence et de conduction ne se chevauchent pas et montrent une très petite bande interdite indirecte Γ- X dont la valeur est 0.22 eV. En revanche, la correction Hubbard des états d des atomes de métaux de transition (Ni et Mn) a entraîné une élévation du bas de la bande de valence par rapport à sa position GGA vers une énergie plus petite, pénétrant le niveau de Fermi dans la zone de Brillouin (BZ) dans la direction K (figure 6.11 (d)). Nous pouvons également constater que les structures de bandes pour les deux régions de spin présentent une dispersion élevée par rapport à l'approximation GGA.

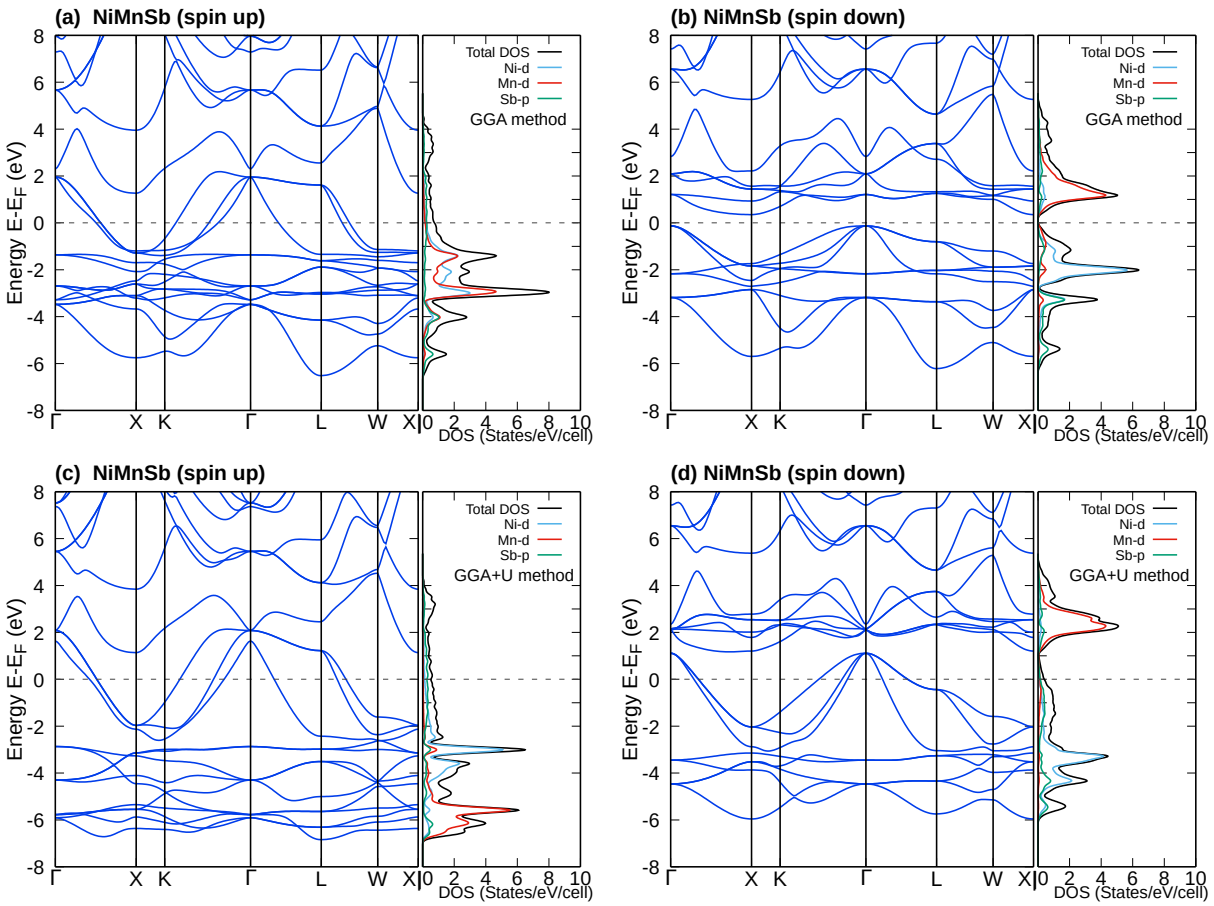


Figure 6.11 – La structure de bande et les densités d'états totale et partielle de NiMnSb obtenues à l'aide des approximations GGA et GGA+U.

Nous avons constaté que les TDOS et PDOS obtenus par les deux approximations dans les deux régions de spin ne sont pas identiques, et que les TDOS autour du niveau de Fermi E_F dans la région de spin-up sont significativement plus élevés que dans le spin opposé. Cela prouve que l'alliage étudié NiMnSb est ferromagnétique. Cette propriété magnétique peut être justifiée par le fait que Ni et Mn sont des métaux de transition, caractérisés par leur couche extérieure insaturée (la configuration électronique de Ni est [Ar] $3d^8 4s^2$ et celle de Mn est [Ar] $3d^5 4s^2$). Nous pouvons également noter que les densités d'états totales près du niveau de Fermi E_F dans la région de spin up de NiMnSb, selon deux approximations, ne sont pas nulles ($\rho^{\uparrow} \neq 0$), et que les TDOS au niveau de Fermi sont dominées par la contribution majeure des états d du Ni et des états p du Sb, avec une contribution mineure des états d du Mn, ce qui montre que le demi-Heusler étudié a un comportement métallique dans la région de spin up. La figure 6.11 (a) montre deux grands pics dans la densité totale dus à une forte hybridation entre les états d des atomes de métaux de transition Ni et Mn. De plus, la correction de Hubbard réduit l'hybridation, déplaçant les pics de position des TDOS vers des valeurs d'énergie plus basses dans la bande de valence, comme montré dans la figure 6.11 (c). Dans la région de spin-down, les TDOS estimés autour du niveau de Fermi sont nuls ($\rho^{\downarrow} = 0$) en utilisant l'approximation GGA (voir la figure 6.11 (b)) et non nuls dans l'approximation GGA+U, comme illustré dans la figure 6.11 (d). Tout cela nous conduit à conclure que l'alliage examiné NiMnSb présente un comportement demi-métallique avec l'approximation GGA et une transition vers un comportement métallique avec la correction de Hubbard.

3.2.2 Polarisation de spin

Dans le domaine de la spintronique, il est crucial de déterminer la polarisation de spin des matériaux, qui désigne le degré d'alignement des spins dans une direction donnée. La génération de courants polarisés en spin implique que les électrons de conduction dans les matériaux magnétiques possèdent un spin et par conséquent un moment magnétique. La polarisation de spin P près du niveau de Fermi est un excellent indicateur pour les applications spintroniques. Elle est liée aux densités d'états de spin-up $n_{\uparrow}(E_F)$ et de spin-down $n_{\downarrow}(E_F)$ par la formule suivante [220] :

$$P = \frac{n_{\uparrow}(E_F) - n_{\downarrow}(E_F)}{n_{\uparrow}(E_F) + n_{\downarrow}(E_F)} \tag{6.6}$$

Selon l'équation (6), les électrons au niveau de Fermi sont complètement polarisés en spin (P = 100 %) lorsque la densité de spin up ou spin down est nulle.

Les calculs de polarisation de spin ont été effectués pour en savoir plus sur les propriétés magnétiques des alliages demi-Heusler XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb). Dans notre étude, nous avons évalué la polarisation de spin des l'alliages XMnZ en utilisant deux approximations GGA et GGA+U. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 – Écarts d'énergie de bande calculés, densité totale des états au niveau de Fermi pour les deux spins ($\rho_{\uparrow}$, $\rho_{\downarrow}$), et polarisation de spin de XMnZ obtenus avec les approximations GGA et GGA+U.

Alliages	$E_g^{\downarrow}$ (eV)	$\rho_{\uparrow}(E_F)$	$\rho_{\downarrow}(E_F)$	P (%)	Approximations
CoMnSe [215]	0.31	1.780	0.017	98.10	GGA
CoMnSe [215]	pseudo-gap	1.880	0.041	95.73	GGA+U
CoMnSe [36]				97.80	Expérimental
CoMnSe [214]	—	—	—	97.90	GGA
CoMnTe [7]	0.94	1.4	0	100	GGA
CoMnTe [7]	0	1.21	0.23	68.00	GGA+U
CoMnTe [214]	1.06			69.50	Expérimental
CoMnTe [36]	1.04	—	—	100	GGA
NiMnSb [221]	0.211	0.742	0.0142	100	GGA
NiMnSb [221]	0.00	0.529	0.399	14	GGA+U
NiMnSb [36]	—	—	—	100	Expérimental

La valeur estimée de la polarisation de spin P de l'alliage ferromagnétique CoMnSe utilisant l'approximation GGA (GGA+U) est de 98.10 % ≈ 100 % (95.73 %), ce qui indique que l'alliage étudié CoMnSe présente des caractéristiques pseudo demi-métalliques (ferrimagnétique métallique avec une haute polarisation de spin). De plus, il est à noter que les valeurs obtenues de P par les deux approximations concordent avec les valeurs théoriques et expérimentales rapportées dans les références [36, 214]. La polarisation de spin de l'alliage ferromagnétique CoMnTe est de 100 % selon l'approximation GGA, mais seulement de 68 % avec l'approximation GGA+U. Ces résultats confirment le comportement demi-métallique et métallique du composé CoMnTe dans les approximations GGA et GGA+U, respectivement. Un comportement similaire est observé dans d'autres alliages demi-Heusler

similaires, tels que CoTiSi [222], CoMnBi [219], CoFeTe [36] et CoMnSb [223]. La polarisation de spin dans l'état fondamental de l'alliage NiMnSb, déterminée à l'aide de la méthode GGA (ou GGA+U), est de 100 % (14 %), ce qui confirme son comportement demi-métallique (ou métallique). En se basant sur ces résultats, on peut également conclure que ces alliages pourraient être efficaces dans les dispositifs spintroniques.

Nous avons également étudié l'influence de la variation du paramètre de réseau $\Delta a/a_{exp}$ de +10 % à -10 % sur la polarisation de spin P de l'alliage NiMnSb. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 6.12 (a) et (b).

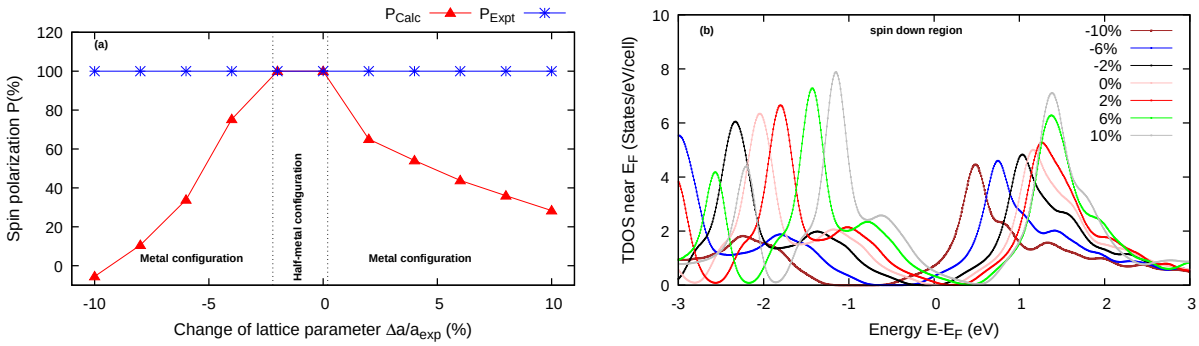


Figure 6.12 – Dépendance de la polarisation de spin et des bandes interdites en fonction du changement de paramètre de réseau.

Basés sur les résultats de la figure 6.12 (a), qui met en évidence l'impact des changements du paramètre du réseau sur la polarisation de spin de l'alliage NiMnSb. Il a été observé que la polarisation de spin diminue à P = 28.37 % lorsqu'une contrainte de traction de $\Delta a/a_{exp}$ = +10 % est appliquée au volume, et à 5.52 % lorsqu'une contrainte de compression de $\Delta a/a_{exp}$ = -10 % est appliquée. De plus, on observe que la polarisation de spin atteint 100 % lorsque $\Delta a/a_{exp}$ se situe entre -2.2 % et 0.2 %. La figure 6.12 (b) montre l'influence de la bande interdite dans la région de spin-down sur cette variation en utilisant un pas de calcul de +2 %. Une découverte notable de notre étude est que la bande interdite résiste à une contrainte de compression du volume allant jusqu'à -2 % de la variation du paramètre de réseau. Au-delà de ce seuil, la structure étudiée subit la perturbation de sa bande interdite, attribuée à un déplacement du niveau de Fermi à l'extérieur de la région de bande interdite. Ce résultat particulier représente un aspect nouveau et jusqu'ici inexploré dans le domaine de la recherche actuelle.

3.2.3 Propriétés magnétiques

L'évaluation des propriétés magnétiques des matériaux est essentielle dans de nombreux domaines scientifiques et techniques en raison de leurs vastes applications. Par exemple, dans l'électronique et les télécommunications, les matériaux magnétiques sont cruciaux pour la fabrication de composants comme les transformateurs, les inducteurs et les mémoires magnétiques. Ils sont également utilisés dans le développement de dispositifs de stockage de données, tels que les disques durs, les bandes magnétiques et les mémoires RAM magnétiques, où leurs propriétés déterminent la densité de stockage, la vitesse d'écriture/lecture et la fiabilité des données. Dans le domaine médical, les techniques d'imagerie

par résonance magnétique (IRM) dépendent des propriétés magnétiques des tissus humains. Une connaissance précise de ces propriétés améliore la qualité des images et la précision des diagnostics. Comprendre les propriétés magnétiques permet de concevoir des composants plus performants et de prévoir leur comportement dans diverses conditions.

Dans cette partie, nous avons calculé les moments magnétiques totaux et partiels des alliages XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb) dans leur état stable en utilisant les deux méthodes d'approximation. Ensuite, nous avons examiné l'impact de certains autres facteurs sur cette propriété, comme les contraintes de traction et de compression ainsi que la distorsion tétragonale. Les alliages Heusler contenant du cobalt Co, du manganèse Mn et du Nickel Ni sont largement reconnus pour obéir aux règles de Slater-Pauling et de Hund [224], qui permettent de prédire leur moment mantiques total M_{tot} .

La règle de Slater-Pauling, qui établit un lien entre le moment magnétique total M_{tot} et le nombre d'électrons de valence par maille élémentaire N_v, a été couramment utilisée pour estimer le moment magnétique total et confirmer l'état magnétique des structures Heusler. L'équation 6.7 exprime la relation entre N_v et M_{tot} pour les deux structures étudiées (Full-Heusler avec n = 0 et demi-Heusler avec n = 1) :

$$M_{tot} = N_v^{X_{2-n}YZ} - (24 - 6n) \tag{6.7}$$

Nos résultats de calcul sont en accord avec les valeurs expérimentales ainsi qu'avec celles issues d'autres études théoriques. Ces résultats sont spécifiquement détaillés dans le tableau 6.6.

Dans l'alliage CoMnSe, l'atome Mn, qui contribue de manière significative à des valeurs élevées dans un état ferromagnétique parallèle, est le contributeur le plus actif au moment magnétique total de CoMnSe, selon les données, en raison de la large séparation d'échange entre les spins up et les spins down des orbitales d de l'atome Mn. En revanche, les atomes Co et Se ont montré des contributions positives parallèles dans l'approximation GGA et des valeurs négatives antiparallèles dans l'approximation GGA+U, avec une contribution négligeable de l'atome Se au moment magnétique total. L'introduction de la correction de Hubbard a conduit à une hybridation réduite, comme illustré dans les figures 6.11 (c,d), améliorant ainsi les moments magnétiques partiels des atomes Mn et Co. Le moment magnétique absolu de l'atome Mn (Co) a augmenté de 3.373 μ_B (0.374 μ_B) à 4.273 μ_B (0.565 μ_B) avec GGA et GGA+U respectivement. Une hybridation moindre entre les états d peut favoriser la localisation de ces orbitales, renforçant ainsi les moments magnétiques absolus. De plus, les résultats des moments magnétiques locaux des éléments de transition (Co et Mn) concordent bien avec ceux rapportés pour d'autres alliages demi-Heusler similaires, en particulier ceux contenant des métaux de transition comme le cobalt (Co) et le manganèse (Mn) [208, 209].

Le moment magnétique total (M_{tot}) par maille élémentaire est défini comme la somme des moments magnétiques par site des atomes individuels ($M_{tot} = M_X + M_{Mn} + M_Z$). La valeur calculée du moment magnétique total à l'aide de la méthode GGA est proche de la valeur entière de $+4.00\mu_B$. Cette valeur de M_{tot} est en accord avec la valeur obtenue en utilisant la règle de Slater-Pauling pour les alliages demi-Heusler XYZ, donnée par l'équation (7). Les valeurs positives des moments magnétiques locaux et la valeur entière de M_{tot} confirment que CoMnSe est un semi-métal ferromagnétique. Il est à

Tableau 6.6 – La comparaison des moment totaux et locaux de CoMnSe, CoMnTe et NiMnSb.

Alliages	Méthodes	M_Z	M_X	M_{Mn}	M_{tot}
CoMnSe [215]	GGA	+ 0.0039	+ 0.374	+ 3.373	+ 4.00
CoMnSe [215]	GGA+U	– 0.0523	– 0.5650	+ 4.273	+ 4.01
CoMnSe [215]	S-P	—	—	—	+ 4.00
[214]	GGA	—	+ 0.410	+ 3.430	+ 4.00
CoMnSe [36]	Expt.	—	—	—	+ 4.00
CoMnTe [7]	GGA	– 0.02	+ 0.380	+ 3.490	+ 4.00
CoMnTe [7]	GGA+U	– 0.05	– 0.170	+ 4.150	+ 4.13
CoMnTe [7]	S-P	—	—	—	+ 4.00
[214]	GGA	—	+ 0.400	+ 3.480	+ 4.00
[216]	GGA	–0.04	+ 0.380	+ 3.50	+ 4.00
[217]	GGA	–0.01	+ 0.390	+ 3.490	+ 4.00
CoMnTe [36]	Expt.	—	—	—	+ 4.00
CoFeTe [36]	Expt.	—	—	—	+ 4.42
CoMnSb [36]	Expt.	—	—	—	+ 3.00
NiMnSb [221]	GGA	– 0.048	+ 0.264	+ 3.644	+ 4.00
NiMnSb [221]	GGA+U	– 0.100	+ 0.005	+ 4.334	+ 4.37
NiMnSb [221]	S-P	—	—	—	+ 4.00
NiMnSb [221]	Hund	—	—	—	+ 4.00
NiMnSb [225]	GGA	–0.060	+ 0.240	+ 3.670	+ 4.00
NiMnSb [36]	Expérimental	—	—	—	+ 4.00

noter que cette valeur de M_{tot} est en bonne concordance avec les valeurs théoriques et expérimentales données dans les références [36,214], et elle est supérieure à celle rapportée dans les références [208,209] pour des alliages demi-Heusler similaires comme CoMnP, CoMnAs et CoMnSb.

En utilisant la méthode GGA+U, la valeur estimée de M_{tot} est d'environ 4.01 μ_B. La valeur non entière, ainsi que les moments magnétiques positifs et négatifs des atomes Mn et Co avec leurs valeurs absolues différentes, indiquent que les spins sont alignés antiparallèles, confirmant que l'état ferrimagnétique est plus favorable que l'état ferromagnétique. Ce résultat est en accord avec la valeur obtenue de la polarisation de spin (P $\approx$ 95%), suggérant que CoMnSe selon la méthode GGA+U présente un comportement métallique avec un état ferrimagnétique.

D'après les valeurs calculées pour l'alliage CoMnTe, telles qu'elles sont rapportées dans le même tableau, les orbitales d du métal de transition Mn contribuent de manière significative au moment magnétique total, tandis que les contributions des orbitales d du Co et des orbitales p du Te sont mineures dans les deux méthodes. Cette observation découle de la séparation d'échange notable entre les états d des atomes Mn pour les spins vers le haut et vers le bas, alors que les états d des atomes Co et les états p des atomes Te montrent des séparations d'échange relativement faibles. En utilisant les deux approximations pour CoMnTe, les moments magnétiques totaux sont très similaires à ce qui est connu pour CoMnTe, CoMnSb et CoFeTe à la fois en théorie et l'expérience [36].

Dans le même tableau (tableau 6.6) , nous présentons les données expérimentales et théoriques antérieures ainsi que le moment magnétique total calculé de NiMnSb (M_{tot}) et les moments magnétiques locaux des atomes Ni, Mn et Sb (M_{Ni}, M_{Mn} et M_{Sb}). Nous observons que l'approximation GGA

donne un moment magnétique total en accord avec celui des études expérimentales et théoriques, tandis que l'approximation GGA+U présente une légère déviation de +0.37 μ_B par rapport à la valeur expérimentale. Les valeurs calculées ainsi que le signe des moments magnétiques locaux des atomes Ni, Mn et Sb diffèrent, ce qui indique que chaque atome contribue de manière distincte aux propriétés magnétiques.

L'approximation GGA (GGA+U) suggère que l'atome Mn possède la valeur la plus élevée du moment magnétique local, contribuant à environ +3.644μ_B (+4.37μ_B) au moment magnétique total. L'atome Ni présente une valeur positive mais plus faible du moment magnétique local, contribuant à environ +0.264 μ_B (+0.005 μ_B) au moment magnétique total, tandis que l'atome Sb affiche une valeur très faible et négative du moment magnétique local, contribuant à environ -0.048 μ_B (-0.100 μ_B). L'atome Sb possède ainsi un moment magnétique local négatif, indiquant que sa polarisation magnétique est opposée à celle de Ni et Mn, démontrant ainsi la présence d'un couplage ferromagnétique dans NiMnSb.

D'autres études sur des alliages similaires de type demi-Heusler contenant des atomes de Mn comme XMnTe (X = Co, Fe) [226] et CoMnSb [209] confirment que l'atome Mn contribue de manière significative au moment magnétique total pour chaque alliage, renforçant ainsi la validité des résultats concernant la contribution importante du moment magnétique local de l'atome Mn dans l'alliage NiMnSb étudié.

En spintronique, les propriétés magnétiques des matériaux et leur répon se à la pression jouent un rôle crucial, étant donné que les dispositifs spintroniques sont souvent soumis à des conditions de pression variables. Pour cette raison, nous avons calculé les moments magnétiques total et locaux des alliages XMnZ à leur paramètre de réseau d'équilibre en utilisant les approximations GGA et GGA+U. De plus, nous avons étudié l'effet des contraintes axiales de traction/compression et des contraintes volumiques de traction/compression sur les moments magnétiques total et locaux.

Après avoir démontré que l'alliage CoMnSe est un pseudo semi-métal ferromagnétique avec une polarisation de spin d'environ 100 % dans son état fondamental, il est nécessaire d'examiner ces propriétés sous contrainte. Comme on le sait, les moments magnétiques et la polarisation de spin peuvent être affectés par la contrainte volumique et la contrainte axiale. Dans ce contexte, les variations relatives des moments magnétiques total et partiel $\frac{M_a - M_{a_0}}{M_{a_0}}\%$ et la variation relative de la polarisation de spin $\frac{P_a - P_{a_0}}{P_{a_0}}\%$ en fonction du paramètre de réseau a (contrainte de dilatation pour $a > a_0$ et contrainte de compression pour $a < a_0$) sont représentées dans la figure 6.13 (a). Pour la phase cubique et en dessous de a_0, la contrainte volumique entraîne une diminution du volume de la maille, ce qui réduit le paramètre de réseau. Au-dessus de a_0, la contrainte volumique augmente le volume de la maille, entraînant un paramètre de réseau plus grand. Les variations du paramètre de réseau modifient les distances atomiques, ce qui peut affecter les moments magnétiques des atomes. D'après cette figure et pour les deux cas, il est clair que les variations relatives du moment magnétique total de CoMnSe, du moment magnétique local de l'atome de Mn et de la polarisation de spin sont négligeables par rapport à la variation relative du moment magnétique local de l'atome de Co, ce qui indique que ces propriétés restent presque inchangées.

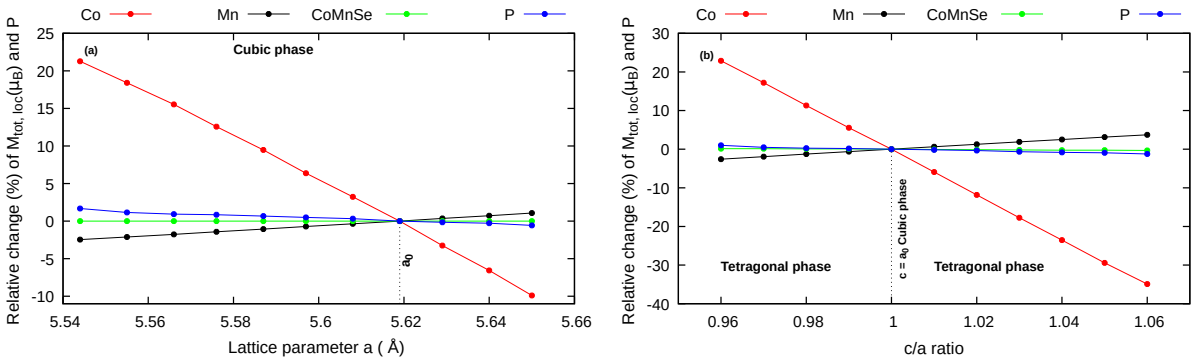


Figure 6.13 – Changement relatif des moments magnétiques totaux et partiels et de la polarisation de spin de l'alliage demi-Heusler CoMnSe en fonction du paramètre de réseau et du rapport c/a.

La variation relative des moments magnétiques total et local $\frac{M_{Tet}-M_{Cub}}{M_{Cub}}$ % et la variation relative de la polarisation de spin $\frac{P_{Tet}-P_{Cub}}{P_{Cub}}$ % en fonction du rapport c/a (phase cubique pour $c = a$ et phase tétragonale pour $c \neq a$) sont représentées dans la figure 6.13 (b). Dans ce cas, la contrainte axiale modifie la distance entre les atomes de Co et Mn le long de l'axe z. À partir de cette figure, nous observons un comportement presque identique dans la variation relative du moment magnétique total, des moments magnétiques locaux des atomes de Co et Mn, et de la polarisation de spin, comme observé précédemment dans le cas de la contrainte volumique.

Les figures 6.14 (a-c) montrent l'évolution des moments magnétiques locaux et totaux de l'alliage CoMnTe en fonction des paramètres de réseau pour étudier l'impact de ces paramètres sur les moments magnétiques totaux et locaux. Les moments magnétiques des atomes de Co diminuent avec l'augmentation des paramètres de réseau, mais en utilisant la méthode GGA+U, M_{Co}^{GGA+U} présente des valeurs négatives, ce qui indique que les atomes de Co et de Mn sont couplés antiferromagnétique (voir la figure 6.14 (a)), comme indiqué par le signe négatif entre eux, et que leurs électrons de valence dans les orbitales Co-d et Mn-d interagissent antiferromagnétique lors de la procédure de séparation des échanges. En revanche, les moments magnétiques des atomes de Mn augmentent avec l'augmentation des paramètres de réseau pour les approximations GGA et GGA+U, comme le montre la figure 6.14 (b). Pour les deux approximations, le moment magnétique total reste presque constant à mesure que le paramètre de réseau change, car l'augmentation des moments magnétiques des Mn et la diminution des moments magnétiques des Co se compensent mutuellement.

L'impact d'une distorsion tétragonale (rapport c/a) allant de 0.94 à 1.04 a également été étudié. Les moments magnétiques totaux et locaux calculés pour l'alliage CoMnTe en structure demi-Heusler avec distorsion tétragonale sont présentés dans les figures 6.15 (a-c). Nous avons observé que les moments magnétiques locaux des atomes de Mn augmentaient avec l'augmentation de la distorsion tétragonale c/a, tandis que ceux des atomes de Co diminuaient lorsque c/a augmentait. Le moment magnétique total reste presque constant lorsque le rapport c/a change, car l'augmentation du moment magnétique des atomes de Mn entraîne une diminution du moment magnétique des atomes de Co, ce qui indique une compensation mutuelle des moments magnétiques. Étant donné que les paramètres de réseau a et b sont constants et que le paramètre c est entièrement relaxé, une hybridation plus faible pourrait entraîner la localisation des électrons Mn-d et Co-d et ainsi améliorer les moments

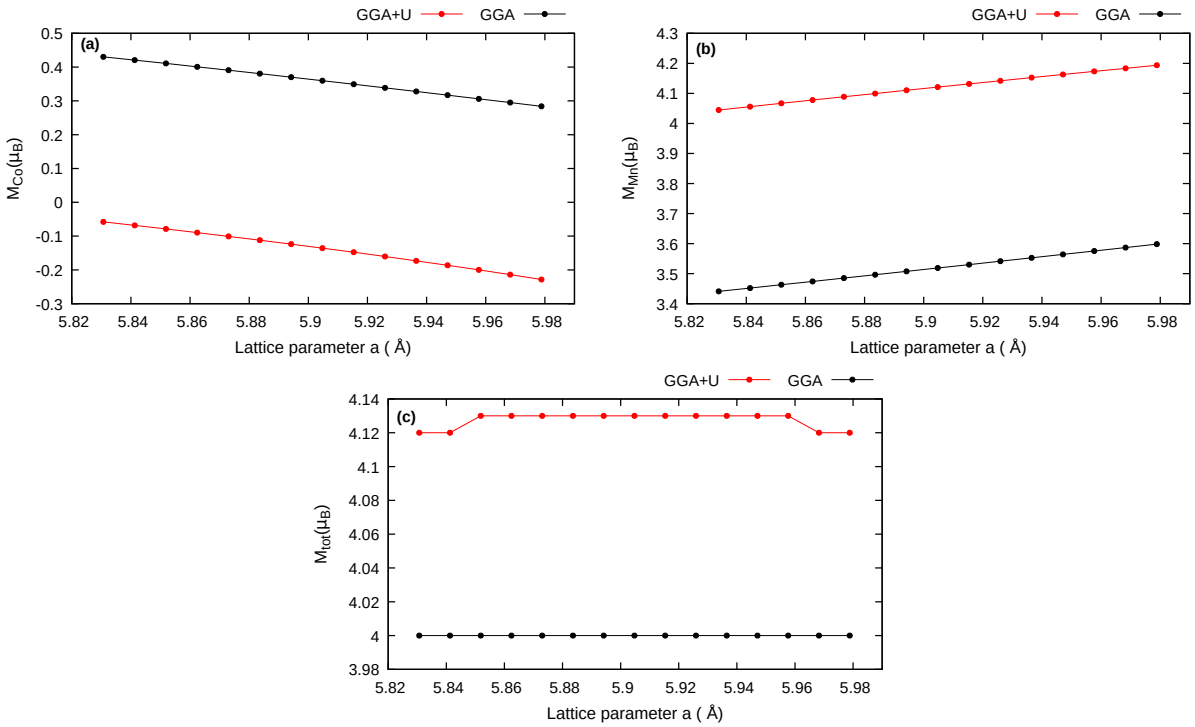


Figure 6.14 – Les moments magnétiques total et locaux en fonction du paramètre de réseau pour CoMnTe.

magnétiques locaux de Mn et Co. Selon les calculs GGA, le moment magnétique total du composé CoMnTe est d'environ $M_{tot}^{GGA} = 4\ \mu_B$ pour toutes les valeurs de c/a. Nous avons également constaté, en utilisant la méthode GGA+U, que le CoMnTe présente un moment magnétique total presque constant d'environ $M_{tot}^{GGA+U} = 4.13\ \mu_B$ lorsque le rapport est inférieur à l'unité, et qu'il commence à diminuer lorsque le rapport de distorsion tétragonale c/a dépasse l'unité (voir figure 6.15 (c)).

Les effets des déformations en volume (traction $\Delta a/a_{exp} > 0$ % et compression $\Delta a/a_{exp} < 0$ %) sur les propriétés magnétiques de NiMnSb sont étudiés en calculant les moments magnétiques totaux et locaux en fonction de la variation des paramètres de réseau en utilisant les deux approximations, et les résultats sont montrés dans les figures 6.16 (a,b). Contrairement aux effets de la déformation en volume compressive, les observations indiquent que la déformation en volume en traction entraîne une légère augmentation du moment magnétique local de l'atome de Mn, selon les deux approximations.

Inversement, le moment magnétique local de l'atome de Ni diminue légèrement sous l'influence de la déformation en volume en traction. Cela est dû à une moindre superposition des orbitales d des atomes de Mn et de Ni lorsque la variation du paramètre de réseau $\Delta a/a_{exp}$ augmente. De plus, il a été observé que le moment magnétique local de Ni ne change pas de signe. En outre, l'augmentation du moment magnétique local de Mn est compensée par une diminution du moment magnétique local de Ni, et ces changements sont d'une magnitude approximativement égale. Cette observation explique le phénomène selon lequel le moment magnétique total de NiMnSb reste presque constant malgré les variations individuelles des moments magnétiques de Ni et Mn.

Les figures 6.17 (a,b) montrent les effets de la distorsion tétragonale sur les moments magnétiques locaux et totaux en utilisant les deux approximations. Contrairement à la contrainte axiale compressive ($c/a < 100$ %), il est intéressant d'observer que l'hybridation entre les orbitales Mn-d et Ni-d diminue

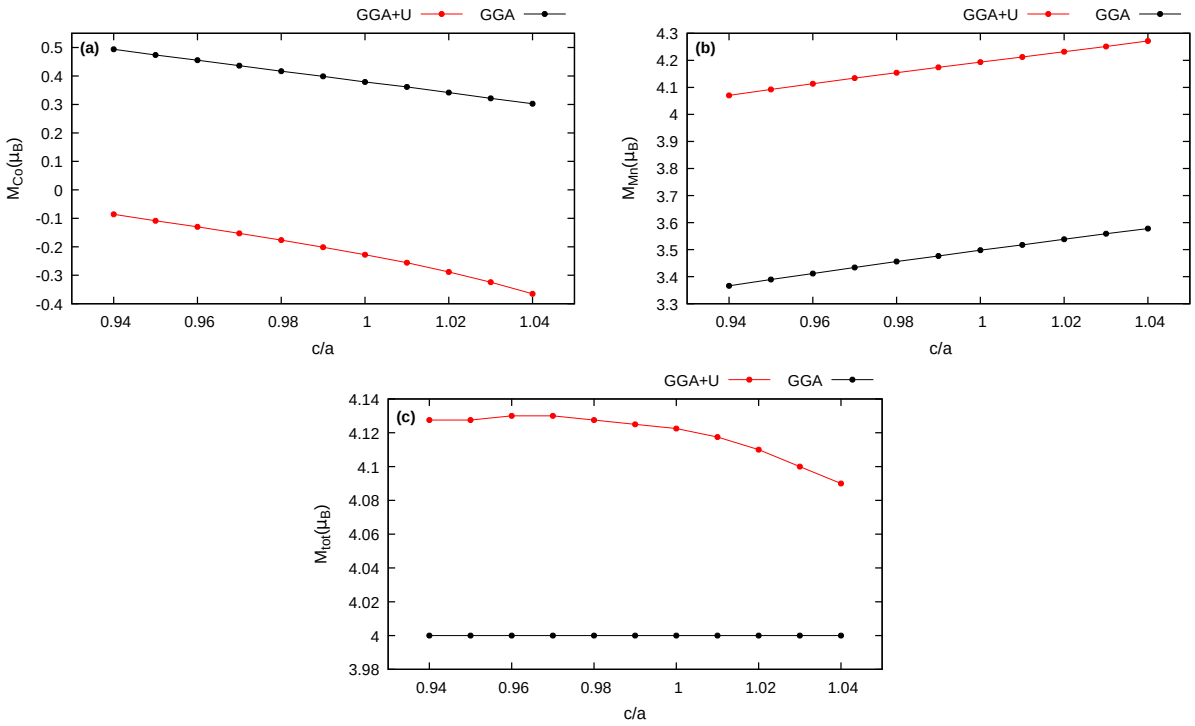


Figure 6.15 – Les moments magnétiques total et locaux en fonction de la distorsion tétragonale c/a pour CoMnTe.

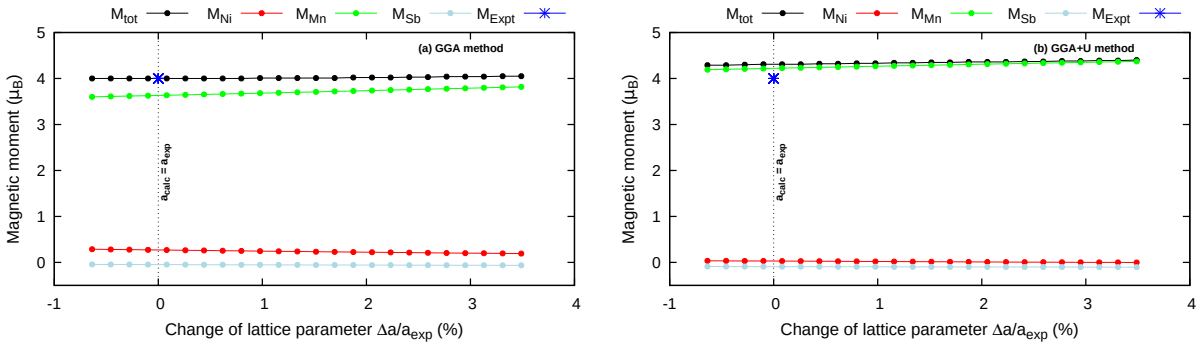


Figure 6.16 – Les moments magnétiques en fonction de la variation du paramètre de réseau pour l'alliage NiMnSb.

sous contrainte axiale en traction ($c/a > 100$ %) en utilisant à la fois les méthodes GGA et GGA+U. Pour toutes les valeurs de c/a supérieures à 100 %, l'impact de la contrainte se manifeste de manière constante par une augmentation du moment magnétique local de l'atome de Mn et une réduction du moment magnétique local de l'atome de Ni. Cela entraîne un changement de signe en utilisant la méthode GGA+U, tandis que la méthode GGA maintient un signe positif. En conséquence, l'application de la contrainte en traction en utilisant la méthode GGA+U initie une transition de phase magnétique de ferromagnétique à antiferromagnétique. Les variations maximales du moment magnétique total dans la phase martensitique sous contrainte axiale en traction (compression) sont de 0.087 μ_B (0.052 μ_B) et 0.14 μ_B (0.15 μ_B) en utilisant respectivement GGA et GGA+U, en comparaison avec le moment magnétique total de NiMnSb dans la phase austénitique.

Dans ce chapitre, l'impact du changement du paramètre de Hubbard de $U_{Mn} = 1$ eV à $U_{Mn} = 7$ eV ($U_{Co} = U_{Mn} + 2$) sur les propriétés structurelles, magnétiques et électroniques de l'alliage

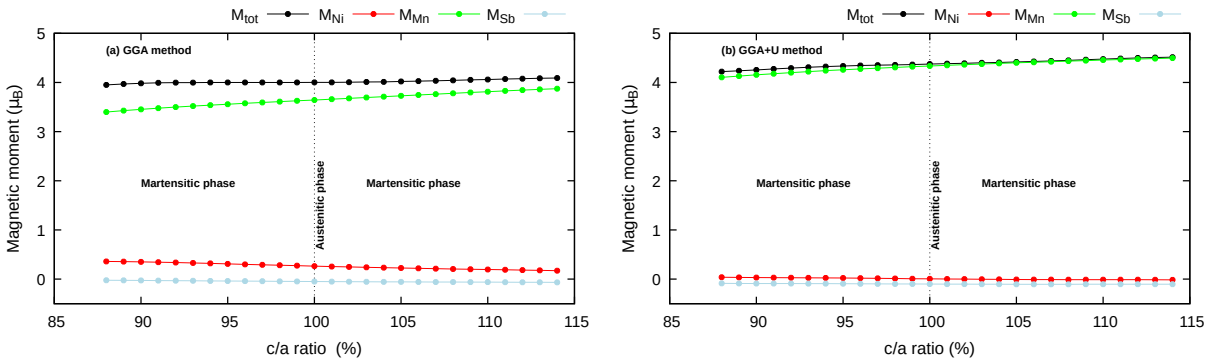


Figure 6.17 – Moment magnétique en fonction du rapport c/a pour l'alliage NiMnSb.

CoMnTe a été examiné.

Dans la figure 6.18 (a), les résultats obtenus avec la méthode GGA+U pour estimer le paramètre de réseau en fonction de U sont présentés. On constate que la relation entre le paramètre de Hubbard U et le paramètre de réseau est presque parfaitement linéaire et monotone. Le paramètre de réseau prédit par la GGA+U est systématiquement supérieur à la valeur expérimentale de 5.86 $\AA$ (ligne horizontale noire dans la figure 6.18 (a)) pour tous les U sélectionnés, car la méthode GGA+U tend à surestimer le paramètre de réseau.

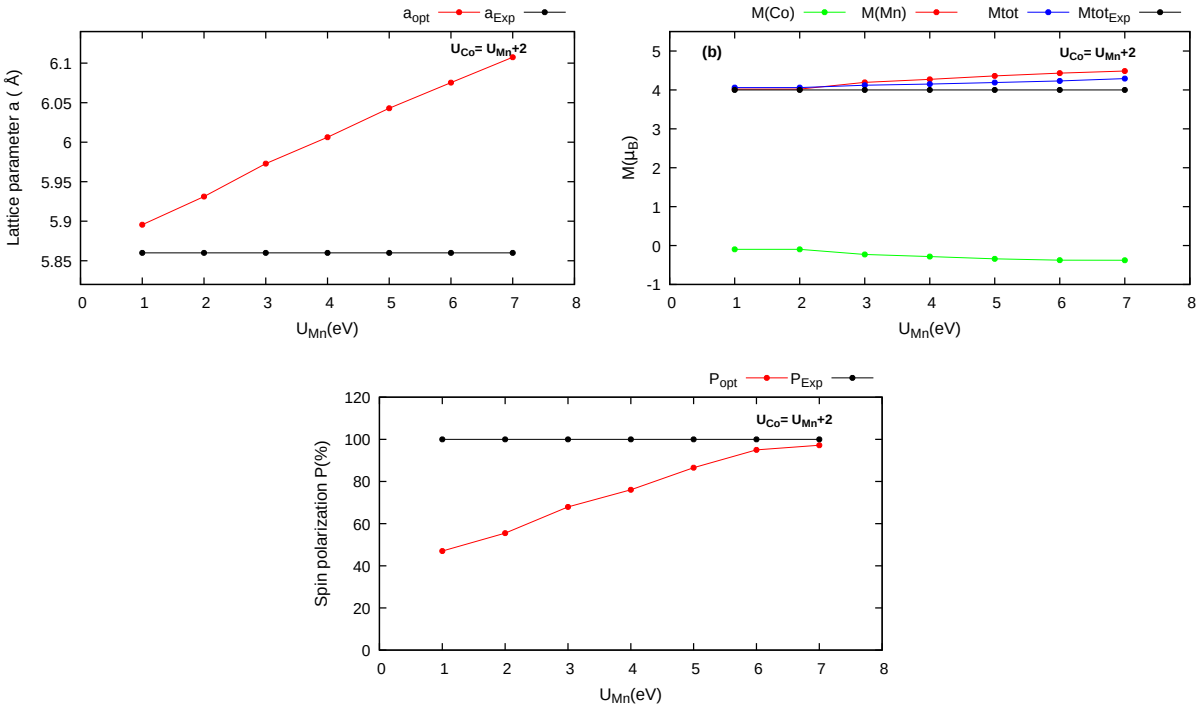


Figure 6.18 – Le parametre du réseau, le moment local et total et la polarisation de spin en fonction de paramètre de Hubbard U pour CoMnTe avec les données expérimentales.

Selon les résultats de la figure 6.18 (b), une variation du paramètre de Hubbard U entraîne une légère augmentation linéaire du moment magnétique local aux sites du Mn. En parallèle, le moment magnétique local du Co diminue légèrement, ce qui compense le moment magnétique local du Mn. De plus, ces moments restent relativement stables entre $U_{Mn} = 1$ eV et $U_{Mn} = 7$ eV, maintenant ainsi le moment magnétique total presque toujours entier. La ligne horizontale noire représente la

valeur expérimentale du moment magnétique total pour CoMnTe. Les estimations sont très proches de ces résultats expérimentaux, ce qui suggère que le composé CoMnTe semble être relativement stable vis-à-vis des effets de corrélation, du moins en ce qui concerne les moments magnétiques.

La polarisation de spin calculée P pour une série de valeurs du paramètre de Hubbard U et la valeur expérimentale P_{exp} sont montrées dans la figure 6.18 (c). Nous constatons que P augmente presque linéairement de 47.01 % à 97.67 % lorsque U est augmenté de 1 eV à 7 eV pour l'atome de Mn et de 3 eV à 9 eV pour l'atome de Co. Elle se rapproche de la valeur expérimentale P_{exp} de 100 % (ligne horizontale noire dans la figure 6.18(c)). Ainsi, la polarisation de spin est souvent sous-estimée en utilisant la méthode GGA+U.

3.3 Propriétés mécaniques et thermodynamiques

3.3.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des solides sont cruciales car elles fournissent souvent des informations sur les potentiels d'interaction inter-atomique, qui sont les caractéristiques fondamentales de l'état solide. Les matériaux étant fréquemment soumis à des compressions, il est essentiel d'étudier leur comportement sous contrainte. Dans ce contexte, et pour compléter le critère de stabilité des alliages demi-Heusler XMnZ étudiés, l'étude des propriétés élastiques est primordiale. En outre, des propriétés physiques telles que les liaisons chimiques, la dureté, l'anisotropie et la température de fusion sont liées aux constantes élastiques et peuvent fournir des informations importantes sur la stabilité mécanique et la résistance à la déformation externe.

Les bases des propriétés élastiques des solides sont traitées par Nye et al. dans la référence [62]. La loi de Hooke, représentée sous la forme matricielle $\sigma = C\varepsilon$, peut être utilisée pour calculer les composantes du tenseur élastique C_{ij} de la matrice C. Avec, ε et σ sont les matrices de déformation et de contrainte. La symétrie élevée de la structure cubique limite le nombre de constantes élastiques indépendantes à trois, et la matrice de rigidité élastique C se présente comme suit :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \tag{6.8}$$

Les constantes élastiques C_{ij} peuvent être utilisées pour exprimer l'énergie d'un système déformé [62] comme suit :

$$E(V, \varepsilon_i) = E_0 + V_0 \sum_{i=1}^{6} \sigma_i \varepsilon_i + \frac{V_0}{2} \sum_{i,j=1}^{6} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j + 0(\varepsilon_i^3) \tag{6.9}$$

Où E_0, V_0 et V sont respectivement l'énergie minimale totale, le volume du système non déformé et le volume du système déformé, σ_i et ε_i sont les tenseurs de contrainte et de déformation.

Nous avons utilisé le code Thermo-pw [138] pour calculer les constantes élastiques du second ordre C_{ij} et pour examiner les propriétés mécaniques. Les composés ont été soumis à des déformations et des contraintes pour déterminer ces constantes élastiques, puis ils ont été ramenés à leur état d'origine [227].

L'alliage CoMnSe

Tout d'abord, la stabilité de la structure cubique est prédite par les critères de stabilité de Born [228], qui sont énoncés comme suit : $C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{12} < B < C_{11}$, et $C_{44} > 0$. Selon les valeurs estimées de C_{ij} listées dans le tableau 6.7, l'alliage étudié satisfait aux critères de stabilité de Born, indiquant que la structure de l'alliage CoMnSe est mécaniquement stable dans la phase demi-Heusler.De plus, ce résultat est en bon accord avec ceux révélés dans d'autres alliages demi-Heusler similaires à base de métaux de transition utilisant les mêmes critères, tels que CoMnSb [209, 223] et LiCrSe [229].

Après avoir calculé les constantes élastiques, nous avons utilisé l'approche de Voigt-Reuss-Hill [150–152, 230] pour estimer d'autres constantes mécaniques importantes, telles que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson ν et le rapport de Pugh, qui sont listés dans le tableau 6.7.

Deuxièmement, la valeur obtenue du module de compressibilité pour CoMnSe en utilisant les C_{ij} est conforme à celle obtenue ci-dessus par équation de Murnaghan**(1)**. Troisièmement, les valeurs de B, G et E sont comparables aux résultats rapportés dans les références [209, 223] pour le demi-Heusler similaire CoMnSb.

Tableau 6.7 – Constantes élastiques C_{ij}, module de compressibilité B, module de cisaillement G, module de Young E, rapport de Pugh k, coefficient de Poisson ν, paramètre d'anisotropie A, pression de Cauchy C_p et température de fusion T_m pour CoMnSe dans la phase structurale stable.

Alliage	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	B (GPa)	G (GPa)	E (GPa)	ν	k	A	C_p(GPa)	T_m(K)
CoMnSe [215]	162.00	92.25	34.91	114.913	34.537	94.176	0.36	3.32	1.0	69.75	1500.08
CoMnSb [223]	191.56	76.66	57.57	114.96	57.52	147.90	0.29	2.00	1.0	—	1685.12
CoMnSb [209]	185.40	71.60	56.10	109.50	56.40	144.50	0.28	1.94	0.6	—	1648.71
LiCrSe [229]	58.167	19.911	26.864	—	—	—	0.25	1.933	1.404	—	896.77

Quatrièmement, le coefficient de Poisson ν fournit des informations sur le comportement ductile et fragile [231] ainsi que sur la nature des liaisons chimiques [159]. La valeur estimée de ν pour CoMnSe est de 0.36, ce qui est supérieur à la valeur critique du coefficient de Poisson et également proche de 0.33, confirmant que l'alliage étudié est ductile et présente une nature de liaison métallique. De plus, la pression de Cauchy (C_p = C_{12} - C_{44}) définit le comportement ductile et fragile des alliages. Pour une valeur positive ($C_p > 0$), l'alliage serait ductile, et pour une valeur négative ($C_p < 0$), il serait fragile. Sa valeur calculée (voir tableau 6.7) confirme les résultats obtenus en utilisant le coefficient de Poisson ν. En utilisant les critères de Pugh et le résultat obtenu du rapport de Pugh k de CoMnSe, il est également confirmé que CoMnSe est de nature ductile. Les chercheurs dans le domaine des matériaux s'intéressent à la création d'alliages à haut coefficient de Poisson, car la

ductilité des matériaux est cruciale pour leur valeur en ingénierie. Selon leur coefficient de Poisson, les alliages réagissent différemment sous l'effet de forces externes : les alliages compressibles (faible coefficient de Poisson) ont tendance à se casser de manière fragile avec une déformation plastique minimale, tandis que les alliages incompressibles (haut coefficient de Poisson) se cassent généralement de manière ductile avec une déformation plastique importante. L'alliage CoMnSe étudié possède un coefficient de Poisson élevé de 0.36, surpassant ainsi deux alliages similaires de demi-Heusler, CoMnSb et LiCrSe [209, 223, 223].

Cinquièmement, le paramètre d'anisotropie A est un autre paramètre physique qui renseigne sur les propriétés mécaniques dans différentes directions. Si A est égal à l'unité, le matériau est isotrope et possède les mêmes propriétés mécaniques dans différentes directions cristallographiques ; sinon, le matériau est anisotrope et possède des propriétés mécaniques différentes selon les directions cristallographiques. Sa valeur estimée pour CoMnSe est de un, comme indiqué dans le tableau 6.7, ce qui montre l'isotropie de la structure étudiée. Ce résultat est conforme à celui rapporté dans la référence [223] pour le demi-Heusler similaire CoMnSb.

L'alliage CoMnTe

En tenant compte des conditions de stabilité de Born mentionnées ci-dessus et des résultats obtenus pour CoMnTe en utilisant les méthodes GGA et GGA+U avec un paramètre de Hubbard optimisé U, qui sont répertoriés dans le tableau 6.8, nous pouvons voir que CoMnTe satisfait ces critères et est donc mécaniquement stable. Ce résultat est cohérent avec le dernier résultat obtenu dans les calculs des propriétés structurelles ci-dessus, dans lesquels CoMnTe a une énergie de cohésion négative d'environ -0.290 Ry, indiquant une grande résistance aux pressions externes. De plus, nous avons constaté que la constante élastique C_{11} est supérieure à C_{12} et C_{44} pour les méthodes GGA et GGA+U, ce qui démontre que le CoMnTe demi-Heusler a une plus grande résistance à la compression le long de l'axe a que le long des axes b et c. Les valeurs des constantes élastiques de l'alliage CoMnTe sont comparables à celles révélées dans d'autres composés demi-Heusler à base de métaux de transition, tels que CoMnSb [223] et CoMnBi [219].

Tableau 6.8 – Constantes élastiques C_{ij}(GPa), B(GPa), G(GPa), E(GPa), dureté de Vickers H_v, longueur diagonale d(Å) et la charge appliquée correspondante F(nN) de CoMnTe.

Hubbard (U_{Mn} ; U_{Co})	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	H_v	d	F
(0 ;0) [7]	124.11	61.15	33.93	82.14	32.92	87.13	2.29	10.19	1.28
CoMnSb [223]	180.66	140.08	17.13	153.61	18.39	53.07	—	—	—
CoMnBi [219]	180.66	140.08	17.13	153.61	18.39	53.07	—	—	—
(1 ;3) [7]	139.16	59.59	43.14	86.11	41.76	107.86	4.61	10.21	2.53
(2 ;4) [7]	140.35	55.96	40.90	84.09	41.41	106.72	4.71	10.27	2.61
(3 ;5) [7]	132.87	46.23	40.26	75.11	41.46	105.05	5.81	10.34	3.24
(4 ;6) [7]	116.85	30.00	37.36	58.95	39.68	97.23	7.84	10.40	4.39
(5 ;7) [7]	104.40	13.18	38.14	43.59	40.97	93.59	13.32	10.46	7.51
(6 ;8) [7]	103.57	11.56	36.95	42.23	40.34	91.79	13.48	10.52	7.64
(7 ;9) [7]	100.27	3.55	36.85	35.79	41.09	89.16	17.64	10.57	10.05

La résistance au volume causée par la pression appliquée est évaluée par le module de compressibilité B. Tandis que le module de cisaillement G mesure la résistance aux déformations réversibles causées

par le stress de cisaillement, E est important pour fournir des détails sur la mesure de la rigidité des solides [232]. Les valeurs calculées de cette quantité pour les deux approches sont données dans le tableau 6.8.

Pour identifier la liaison chimique dans l'alliage demi-Heusler CoMnTe étudié, nous avons utilisé le rapport de Poisson ν, qui est une quantité sans dimension offrant un aperçu avantageux du comportement d'un matériau et des particularités de ses forces de liaison internes. Si la valeur de $\nu = 0.33$ indique la présence d'une liaison métallique, la valeur pour une liaison covalente est de 0.1, tandis que la valeur de 0.25 correspond à une liaison ionique [233]. La valeur estimée du rapport de Poisson pour l'alliage CoMnTe est de 0.30, ce qui est compris entre 0.25 et 0.33, indiquant un mélange de caractères de liaisons métalliques et ioniques, avec une prédominance de la liaison métallique dans l'alliage CoMnTe.

Pour étudier l'effet du paramètre de Hubbard sur les propriétés mécaniques, nous avons varié la valeur de Hubbard pour l'atome de Mn de 1 eV à 7 eV et pour l'atome de Co de 3 eV à 9 eV. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.8.

Les constantes élastiques C_{ij} pour les valeurs $U < U_{opt}$ sont légèrement supérieures aux valeurs GGA de 124.11 GPa, 61.15 GPa et 33.93 GPa, respectivement, tandis que pour $U > U_{opt}$, elles sont légèrement inférieures aux résultats obtenus avec la méthode GGA+U. Cela indique que lorsque le paramètre de Hubbard U est modifié, les constantes élastiques C_{ij} varient également légèrement. Cependant, les résultats observés montrent clairement que l'influence du paramètre de Hubbard U sur les propriétés mécaniques est négligeable. Le module de compressibilité calculé B varie sur une large gamme, de 75.11 GPa au paramètre de Hubbard optimisé à 35.79 GPa pour U_{Mn}= 7 eV eV et U_{Co}= 9 eV. Il n'existe actuellement aucune donnée expérimentale sur le module de compressibilité pour CoMnTe. Cependant, le module de compressibilité B calculé par GGA dans une autre étude [214] est rapporté comme étant 119.97 GPa, ce qui correspond à nos résultats.

La dureté est une qualité mécanique importante pour la caractérisation d'un matériau et pour prédire comment le changement du paramètre de Hubbard pourrait affecter la dureté de CoMnTe ainsi que la charge appliquée correspondante F, nous avons estimé la dureté Vickers H_v du composé CoMnTe en utilisant la formule empirique suggérée par le modèle de Chen-Nia donné par la formule suivante [234] :

$$H_v = 2\left(\frac{G^3}{B^2}\right)^{0.585} - 3 \tag{6.10}$$

La dureté Vickers H_v est liée à la longueur diagonale d et à la charge appliquée correspondante F par la formule suivante [235] :

$$H_v = 1.8544 \times \frac{F}{d^2} \tag{6.11}$$

où la longueur diagonale d'une structure cubique est donnée par la relation $d = \sqrt{3} \times a_{opt}$.

Les valeurs calculées de la dureté Vickers H_v, de la longueur diagonale d et de leur charge appliquée correspondante F pour les méthodes GGA et GGA+U sont présentées dans le tableau 6.8. Nous avons découvert que la dureté H_v^{GGA+U} du composé CoMnTe augmente avec l'augmentation du paramètre de Hubbard U, et nous avons également remarqué que H_v^{GGA+U} est relativement plus élevée que H_v^{GGA}

pour toutes les valeurs de U. Par conséquent, CoMnTe devient relativement plus dur avec U. Sur la base des résultats, il est évident que lorsque la correction de Hubbard est ajoutée, la longueur diagonale d augmente avec U. De plus, les données ont révélé une relation proportionnelle entre la charge appliquée correspondante F et le paramètre de Hubbard U.

L'alliage NiMnSb

Les principales propriétés élastiques sont la stabilité mécanique, la dureté, la ténacité à la fracture, la ductilité, la fragilité, la température de fusion, la contrainte thermoélastique et la rigidité [153–155]. Ces propriétés sont essentielles pour la description et la prise de décision concernant les matériaux appropriés pour les dispositifs technologiques, en particulier en spintronique. Les paramètres calculés présentés dans le tableau 6.9 suggèrent que l'alliage étudié est mécaniquement stable à toutes les températures, conformément aux critères de stabilité mécanique de Born pour les systèmes cubiques. Cette stabilité mécanique est avantageuse pour l'utilisation de cet alliage à haute température.

Les valeurs calculées du coefficient de flexibilité varient de 2.047 à 1.970 pour toutes les températures sélectionnées. Par conséquent, NiMnSb n'est pas fragile, ce qui en fait un alliage ductile malgré une augmentation de la température jusqu'à 1200 K. Cette propriété peut également être déterminée par le rapport de Poisson ν, qui fournit également un aperçu de la nature des liaisons chimiques [231, 236]. Les valeurs estimées du rapport de Poisson pour toutes les températures sélectionnées varient de 0.290 à 0.308, ce qui est supérieur à la valeur critique du rapport de Poisson et proche de 0.33, indiquant que NiMnSb est ductile et présente une caractéristique de liaison métallique plus forte. La ductilité d'un matériau détermine sa valeur en ingénierie, les bons matériaux ayant un rapport de Poisson élevé. En comparaison avec des alliages demi-Heusler similaires comme CoMnSb [237], le rapport de Poisson estimé de NiMnSb est élevé. Cela suggère que l'alliage étudié est bien adapté aux applications technologiques en raison de sa propriété de ductilité, surtout parce que cette propriété n'est pas affectée par l'augmentation de la température. Une propriété physique importante qui peut confirmer l'adéquation de cet alliage pour des utilisations technologiques est la température de fusion (T_m), qui peut être calculée en fonction des propriétés mécaniques de NiMnSb en utilisant l'équation $T_m = (553 + 5.911 \times C_{11})$ [238]. La valeur théorique obtenue pour la température de fusion est très élevée, environ 1534 K, ce qui augmente la valeur de l'alliage examiné et son adéquation pour des applications technologiques.

Tableau 6.9 – Constantes élastiques micro et macro calculées (C_{ij}, B, G et E), rapport de Poisson ν, et rapport de Pugh B/G de NiMnSb à différentes températures utilisant la méthode GGA.

NiMnSb	T(K)	C_{11}(GPa)	C_{12}(GPa)	C_{44}(GPa)	B(GPa)	G(GPa)	E(GPa)	B/G	ν
[221]	0	166.049	75.628	56.455	105.768	51.652	133.262	2.047	0.290
Expt. [239]	0	138.00	45.00	48.00	—	—	—	—	—
[225]	0	167.07	82.06	53.27	110.40	—	127.30	—	0.308
[221]	300	158.6651	71.043	55.861	100.250	50.682	130.753	1.978	0.289
[221]	600	145.304	62.940	53.985	90.395	48.439	125.146	1.866	0.291
[221]	900	132.256	55.438	48.588	81.044	44.223	114.089	1.832	0.289
[221]	1200	125.336	51.929	40.209	76.398	38.768	100.309	1.970	0.293

Les figures 6.19 (a-c) illustrent l'effet de la température sur les constantes élastiques C_{ij} de l'alliage

NiMnSb étudié, à savoir la constante de compression longitudinale C_{11}, la constante d'expansion transversale C_{12} et la constante du module de cisaillement C_{44}. On observe que la compression longitudinale diminue avec la température et varie inversement par rapport au changement du paramètre de maille $\Delta a/a_{exp}$, indiquant une diminution de la résistance à la compression dans les trois directions [100], [010] et [001]. De plus, on constate que l'expansion transversale et le module de cisaillement diminuent également avec la température. La figure 6.19 (d) présente un histogramme comparant les caractéristiques élastiques de l'alliage étudié avec celles de CoMnSb, examinées dans le travail cité dans la référence [237]. Il est évident que l'alliage étudié présente une résistance supérieure à la compression longitudinale, à l'expansion transversale, ainsi qu'un module de cisaillement plus élevé par rapport au CoMnTe.

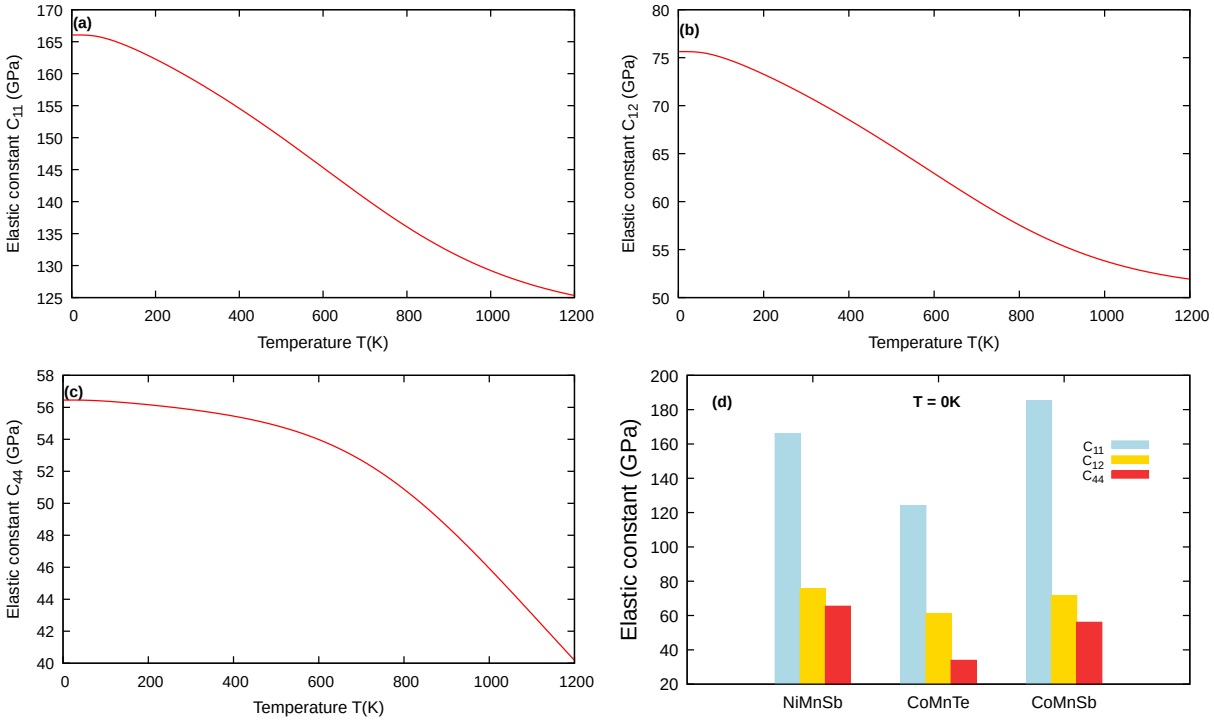


Figure 6.19 – Comportement thermique des constantes élastiques C_{ij} de NiMnSb.

3.3.2 Propriétés thermodynamiques

Pour compléter l'évaluation de la stabilité des alliages de demi-Heusler examinés, il est essentiel d'analyser le spectre phononique à travers les calculs DFPT pour étudier les vibrations du réseau. Les figures 6.20 (a, b, c) montrent les courbes du spectre phononique des alliages XMnZ dans la première zone de Brillouin (BZ), passant par les points de haute symétrie Γ–X–K–Γ–L–W–X. Ces figures révèlent que les alliages étudiés possèdent trois branches acoustiques sans fréquences imaginaires, ce qui confirme leur stabilité dynamique. De plus, chaque spectre phononique démarre au-dessus de zéro fréquence et présente six branches optiques distinctes. Cette observation met en lumière non seulement la stabilité dynamique des alliages, mais aussi leur potentiel prometteur en tant que matériaux thermoélectriques avec des propriétés dynamiques avantageuses.

Nous avons utilisé l'approximation quasi-harmonique avec les méthodes GGA et GGA+U pour

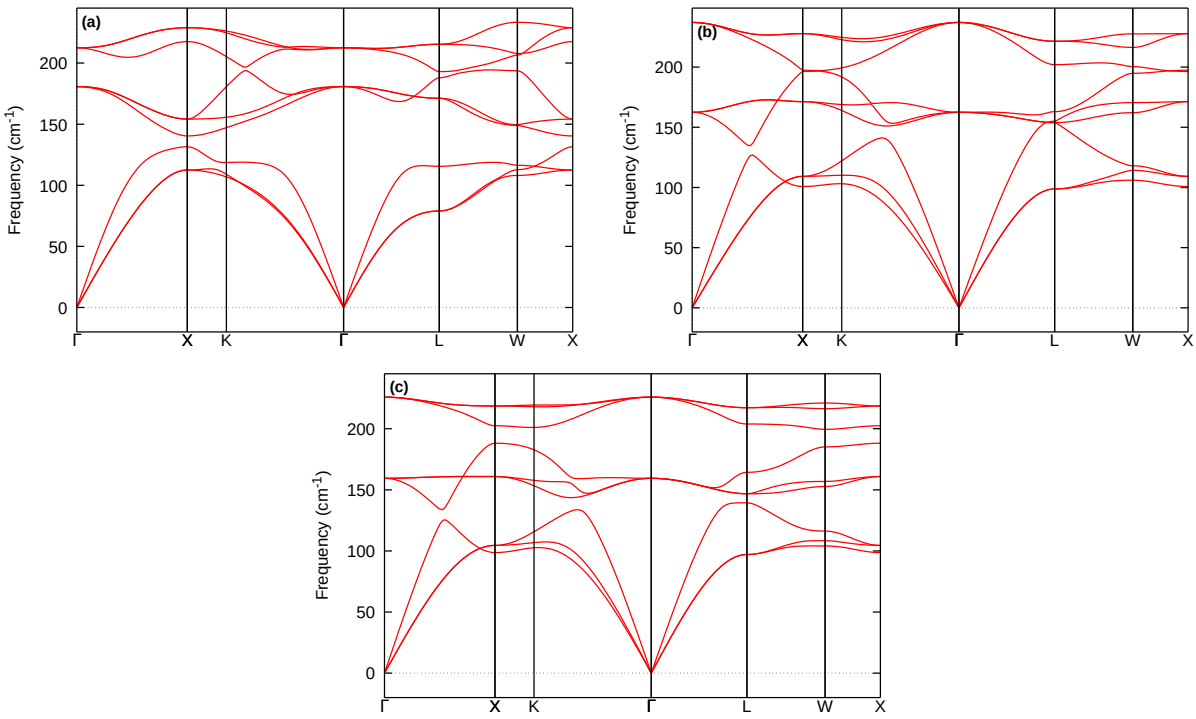


Figure 6.20 – Courbes de dispersion phononique : (a) pour CoMnTe, (b) pour CoMnSe et (c) pour NiMnSb.

calculer les propriétés thermodynamiques du demi-Heusler CoMnTe dans la plage de température de 0 K à 1000 K, comprenant les capacités calorifiques électroniques et vibrationnelles, les entropies électroniques et vibrationnelles, ainsi que les énergies libres électroniques et vibrationnelles. Les graphiques obtenus sont représentés dans les figures (6.21-6.23).

La figure 6.21 (a) illustre l'évolution de la capacité calorifique vibrationnelle C_v^{vib} en fonction de la température, calculée à l'aide des méthodes GGA et GGA+U. Nous avons observé que C_v^{vib} , représentant la contribution du réseau à la capacité calorifique, varie proportionnellement à T^3 à basse température ($C_v^{vib} \sim T^3$ at $T < 300$ K), en raison des approximations anharmoniques [240] et de la loi de puissance de Debye [241, 242]. À des températures élevées ($T > 400$ K), C_v^{vib} devient indépendant de la température, suggérant que l'effet anharmonique sur C_v^{vib} est négligeable et que sa valeur tend vers la limite de Dulong-Petit [243–245]. Cette valeur est $C_v^{vib} = 3nN_Ak_B \simeq 75$ J/K/mol, en accord avec la valeur théorique obtenue dans la référence [217].

Les capacités calorifiques électroniques et totales obtenues en fonction de la température, de 0 K à 1000 K, sont représentées dans les figures 6.21(b,c). À partir de ces figures, nous observons que jusqu'à 1000 K, la capacité calorifique électronique constitue une fraction très faible de la capacité calorifique totale ($C_v^{tot} \gg C_v^{ele}$), et elle évolue de manière linéaire avec la température. Toutefois, leur effet est clairement visible dans la convergence vers la limite de Dulong-Petit, car à des températures élevées, C_v^{tot} dépasse légèrement la limite de 75J/K/mol.

Pour comprendre le désordre et la vibration thermique dans le système thermodynamique, nous avons calculé l'entropie électronique et vibratoire (S_{ele} et S_{vib}), comme illustré dans les figures 6.22(a,b). Selon les résultats observés pour l'entropie vibrationnelle de CoMnTe, nous avons remarqué que S_{vib} augmente avec la température. L'entropie vibrationnelle de Debye constitue une méthode efficace pour

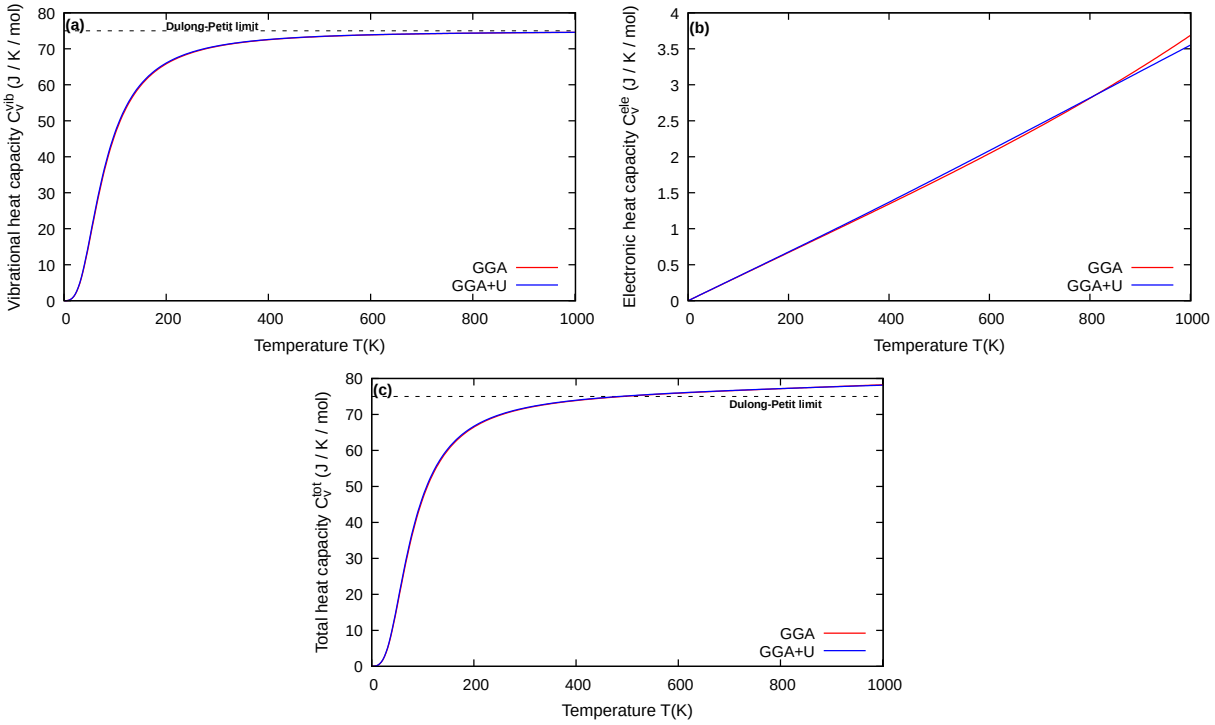


Figure 6.21 – (a) Capacité calorifique électronique, (b) capacité calorifique vibrationnelle et (c) capacité calorifique totale en fonction de la température de l'alliage CoMnTe.

décrire la stabilité thermodynamique des alliages en mesurant le désordre et la vibration thermique d'un matériau. Ainsi, une augmentation de S indique un degré plus élevé de désordre, ce qui montre que le composé étudié devient plus désordonné avec l'augmentation de la température. Toutes ces observations conduisent à la conclusion que le composé étudié devient plus désordonné à mesure que la température augmente, contribuant ainsi à une plus grande stabilité thermodynamique. La contribution électronique augmente linéairement avec la température et reste très faible en comparaison avec la contribution vibrationnelle.

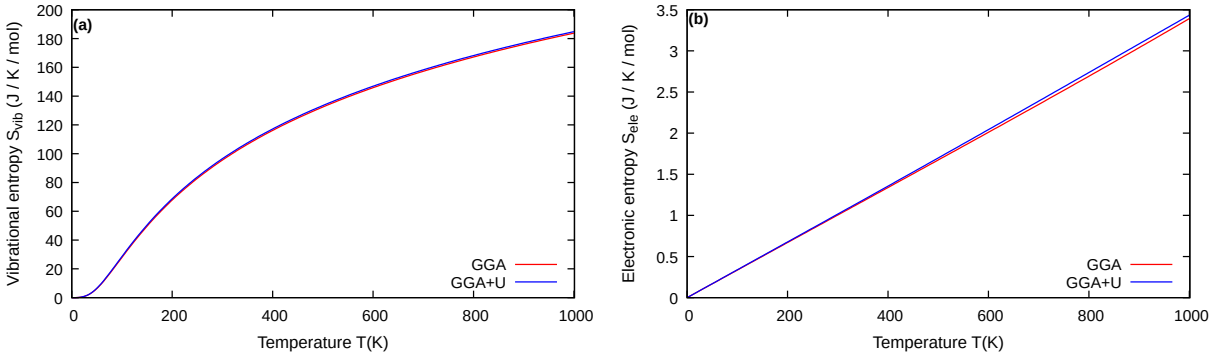


Figure 6.22 – (a) Entropie électronique et (b) entropie vibrationnelle en fonction de la température de l'alliage CoMnTe.

Les courbes obtenues de l'énergie libre électronique (F_{ele}) et vibrationnelle (F_{vib}) utilisant l'approximation quasi-harmonique sont représentées dans les figures 6.23 (a, b). À partir de ces figures, nous observons que l'énergie libre vibrationnelle diminue avec l'augmentation de la température. De plus, le composé CoMnTe présente des valeurs d'énergie libre vibrationnelle faibles et positives en dessous de T = 200 K (T < 200 K), et des valeurs négatives au-dessus de T = 200 K (T > 200

K), confirmant ainsi que le composé CoMnTe est thermodynamiquement stable. La contribution électronique à l'énergie libre totale est presque nulle et peut être négligée en comparaison avec la contribution vibrationnelle ($F_{ele} \ll F_{vib}$).

Les résultats dans la plage de températures de 0 K à 1000 K montrent clairement que la correction de Hubbard n'a aucun effet sur la partie vibrationnelle des paramètres thermodynamiques. De plus, nous concluons que la contribution électronique aux fonctions thermodynamiques est beaucoup plus faible que la contribution vibrationnelle et peut être négligée ($C_v^{tot} \simeq C_v^{vib}$, $S_{tot} \simeq S_{vib}$ et $F_{tot} \simeq F_{vib}$).

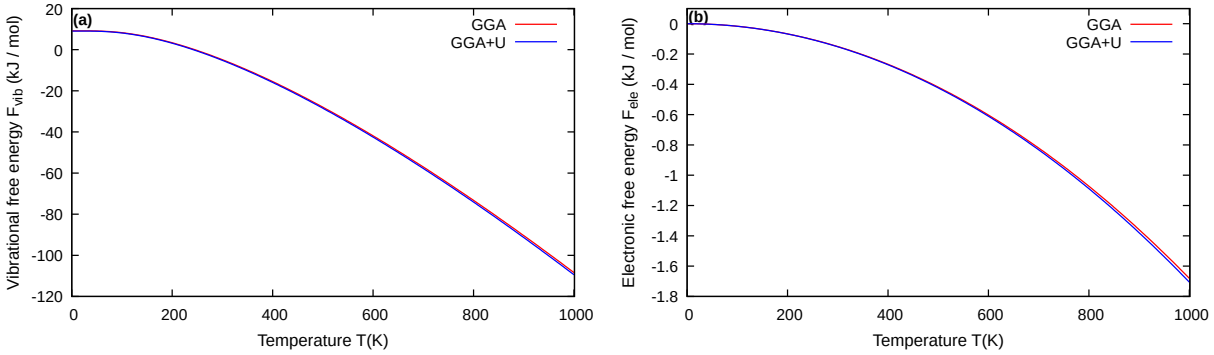


Figure 6.23 – (a) Énergie libre électronique et (b) énergie libre vibrationnelle en fonction de la température de l'alliage CoMnTe.

Le comportement thermique du paramètre de Grüneisen γ et du paramètre thermique du réseau pour l'alliage NiMnSb est représenté dans les figures 6.24 (a,b). Pour évaluer la conductivité thermique du réseau k_L, le modèle de Slack, basé sur les propriétés mécaniques, est fréquemment utilisé [237, 246, 247]. Les résultats obtenus montrent qu'à des températures basses, inférieures à 200 K, la conductivité thermique du réseau de NiMnSb varie rapidement avec la température et diminue à mesure que la température augmente. L'alliage étudié présente une faible conductivité thermique à températures élevées ($k_L = 0.15 \text{W cm}^{-1}\text{K}^{-1}$), avec une diminution presque linéaire de k_L observée lorsque les températures dépassent 200 K. Étant donné l'absence de données expérimentales ou théoriques pour NiMnSb, il n'est pas possible de comparer directement la valeur de sa conductivité thermique du réseau. De plus, la conductivité thermique du réseau semble être indépendante de la température à des températures de 600 K et plus, suggérant que les effets anharmoniques sur la conductivité thermique du réseau sont négligeables.

3.4 Étude Monte Carlo des alliages XMnZ (X = Co, Ni and Z = Se, Sb)

La recherche de matériaux magnétiques avec une température de Curie (T_C) exceptionnellement élevée par rapport à leur température d'utilisation prévue représente un défi majeur pour les chercheurs. Cela est particulièrement crucial dans le contexte des applications technologiques à température ambiante, telles que les dispositifs spintroniques, où de nombreux matériaux magnétiques actuels ont des températures de transition bien au-dessus de la plage opérationnelle. Pour étudier les propriétés magnétiques critiques des alliages CoMnSe et NiMnSb (y compris la magnétisation thermique totale et partielle, la susceptibilité totale et la dérivée de la magnétisation) et les comparer à celles obtenues

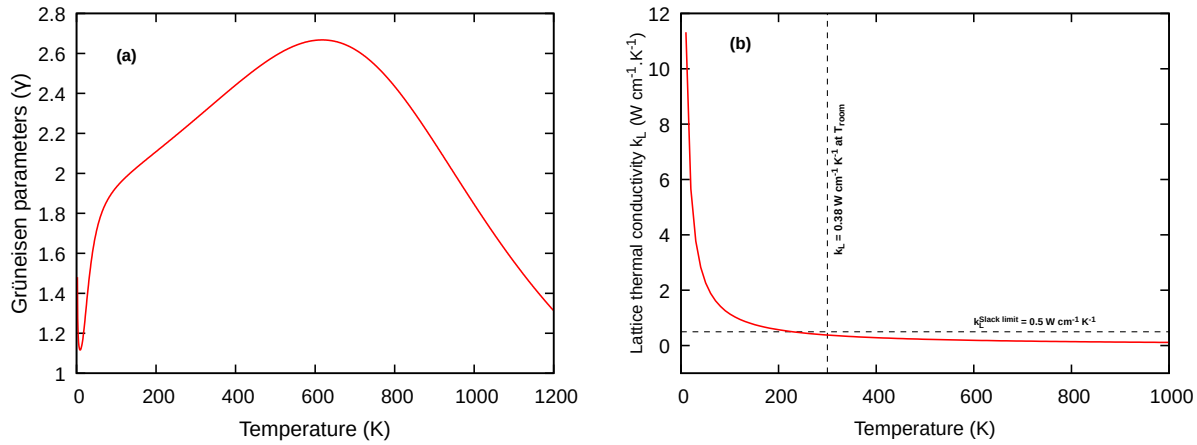


Figure 6.24 – Comportement thermique du paramètre de Grüneisen et de la conductivité thermique du réseau de l'alliage NiMnSb.

dans la littérature pour d'autres alliages demi-Heusler similaires, nous avons utilisé la méthode de Monte Carlo avec l'algorithme de Metropolis.

En utilisant le modèle d'Ising, l'Hamiltonien H de XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Sb) impliquant les interactions des plus proches voisins entre les différents spins des atomes de Mn et de X (X = Co et Ni) s'exprime par :

$$H = -J_{Mn-Mn}\sum_{ij} s_i s_j - J_{Mn-X}\sum_{ij} s_i \sigma_j - h\Big(\sum_i s_i + \sigma_i\Big) \tag{6.12}$$

Où :
J_{Mn-Mn} : est l'interaction d'échange entre les premiers proches voisins des atomes de Mn.
J_{Mn-X} : est l'interaction d'échange entre les premiers proches voisins des atomes de Mn et de X.
s, σ : sont les moments de spin des atomes de Mn et de X, respectivement.
h_{ext} : est le champ magnétique externe.

Tout d'abord, nous estimons les valeurs des interactions d'échange J_{Mn-Mn} et J_{Mn-X} en utilisant l'approximation GGA, nous avons utilisé l'expression suivante :

$$\frac{J_{Mn-Mn}}{k_B} = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{2zs(s+1)} \tag{6.13}$$

où, E_{AFM} et E_{FM} sont les énergies totales des configurations antiferromagnétique et ferromagnétique, respectivement. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 6.10.

La simulation de Monte Carlo décrite dans le chapitre précédent permet de calculer les paramètres suivants :
– Les magnétisations partielles calculées par :

$$m_{Mn} = \frac{1}{N_s}\Big\langle \sum_i s_i \Big\rangle \tag{6.14}$$

$$m_X = \frac{1}{N_\sigma}\Big\langle \sum_i \sigma_i \Big\rangle \tag{6.15}$$

Tableau 6.10 – Les interactions d'échange J_{Mn-Mn}, J_{Co-Mn} et J_{Ni-Mn} et la température de Curie T_C des alliages XMnZ pour $h_{ext} = 0$.

Alliage	J_{Mn-Mn}(meV)	J_{X-Mn}(meV)	T_C (K)
CoMnSe [215]	68.4	355.1	420
CoMnSb [209]	103.4	-22.23	481
CoMnSb [248] (Exp)	—	—	478
NiMnSb [221]	-28.7	437	720
NiMnSb (Expt.) [249]	—	—	730
NiMnSb [250]	—	—	730

– La magnétisation totale m_{tot} calculée par :

$$m_{tot} = \frac{1}{N_{tot}}\Big(N_s m_{Mn} + N_\sigma m_X\Big) \tag{6.16}$$

– La susceptibilité totale χ_{tot} de chaque alliage calculée par :

$$\chi_{tot} = \frac{1}{k_B T}\Big(< m_{tot}^2 > - < m_{tot} >^2 \Big) \tag{6.17}$$

où, N_s, N_σ, N_{tot}, k_B et T représentent respectivement le nombre de spin s, le nombre de spin σ, le nombre total de spins, la constante de Boltzmann et la température absolue.

Afin de déterminer l'impact de la température sur la magnétisation totale et partielle de l'alliage CoMnSe, nous présentons dans la figure 6.25 la variation théorique des courbes de m_{tot}, m_{Mn} et m_{Co} en fonction de la température. À partir de cette figure, on constate qu'en dessous de 200 K (T < 200 K), les atomes de transition métallique Co et Mn ainsi que la structure CoMnSe présentent une haute magnétisation partielle et totale (phase ferromagnétique). Au-dessus de 200 K (T > 200 K), l'augmentation de la température conduit à une diminution de m_{tot}, m_{Mn} et m_{Co}, et au point critique de température T_C, qui est d'environ 420 K, les courbes montrent un point d'inflexion (diminution surprenante). Au-delà de T_C, les courbes de magnétisation totale et partielle tendent vers une valeur nulle (phase paramagnétique), ce qui indique la démagnétisation de l'alliage étudié sous l'effet de la température. En conséquence, la structure CoMnSe commence à passer d'une phase ferromagnétique (FM) à une phase paramagnétique (PM) à la température de transition de phase T_C = 420K.

Pour terminer l'étude et confirmer la température critique du CoMnSe, nous montrons dans la figure 6.26 (a, b) le comportement de la susceptibilité totale χ_{tot} et de la dérivée de la magnétisation dM/dT de cet alliage en fonction de la température pour h = 0. À partir de ces figures, on constate qu'en dessous de 420 K, la susceptibilité (dérivée de la magnétisation) augmente (diminue) avec l'augmentation de la température. Au-dessus de 420 K, le comportement change, χ_{tot} diminue et dM/dT augmente avec la température, ce qui confirme une transition de phase ferromagnétique-paramagnétique à T_C = 420 K. La température de transition de la phase ferromagnétique à la phase paramagnétique de CoMnSe a déjà été établie expérimentalement. La valeur obtenue de T_C estimée à l'aide de simulations Monte Carlo est comparable à celles rapportées dans les travaux théoriques [209] et expérimentaux [248] pour le CoMnSb similaire de type demi-Heusler utilisant la même méthode.

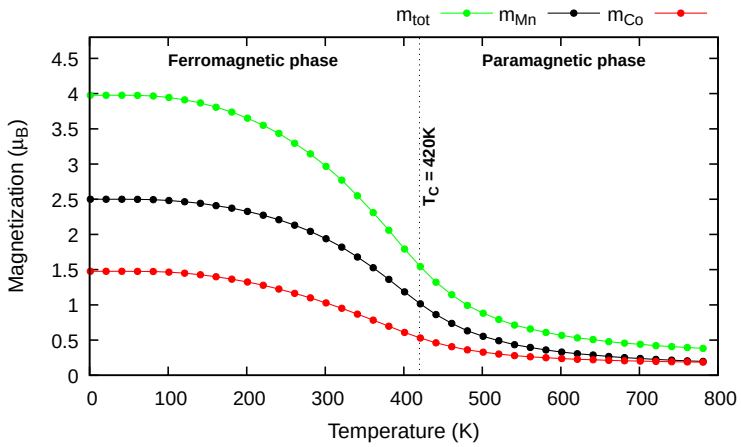


Figure 6.25 – La variation de la magnétisation totale et locale en fonction de la température T de l'alliage CoMnSe pour h = 0.

Cela peut donc fournir une référence initiale pour de futures recherches expérimentales.

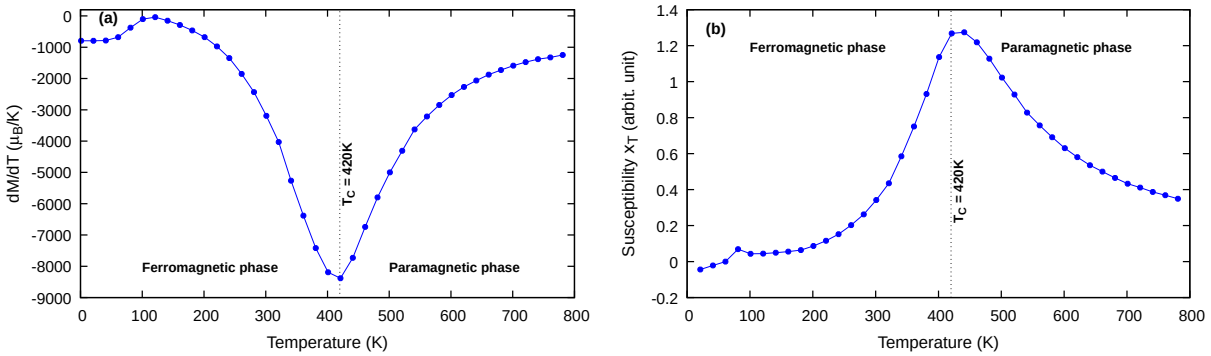


Figure 6.26 – La variation de la magnétisation totale et partielle en fonction de la température T de l'alliage CoMnSe pour $h_{ext} = 0$.

Dans la figure 6.27 (a), les variations de la magnétisation totale et partielle de l'alliage NiMnSb sont représentées en fonction de la température sur une plage allant de 0 à 1200 K. Avant $T_C = 720$ K, le NiMnSb présente un ordre ferromagnétique. Dans cette plage de température ($T < T_C$), le moment magnétique total du NiMnSb diminue légèrement avec l'augmentation de la température. Il est également évident que près de T_C, ce moment magnétique total subit une diminution abrupte. Au-dessus de T_C ($T > T_C$), le moment magnétique total converge vers zéro à mesure que la température augmente, ce qui indique que le NiMnSb commence à perdre ses propriétés magnétiques à 720 K et entre en phase paramagnétique.

La figure 6.27 (b) montre le comportement thermique de la susceptibilité totale du NiMnSb. Il est évident que χ_{tot} augmente avec la température jusqu'à atteindre la température de Curie $TC = 720$ K, où elle atteint sa valeur maximale, puis commence à diminuer avec l'augmentation de la température. Nous avons également remarqué que la température de Curie calculée à partir de la formule linéaire ($T_C = 23 + 181 \times M_{tot}$) $T_C = 747$ K est en bon accord avec celle calculée à l'aide des simulations Monte Carlo $T_C = 720$ K, et elle est également en accord avec les valeurs théoriques et expérimentales rapportées dans les références [249, 250].

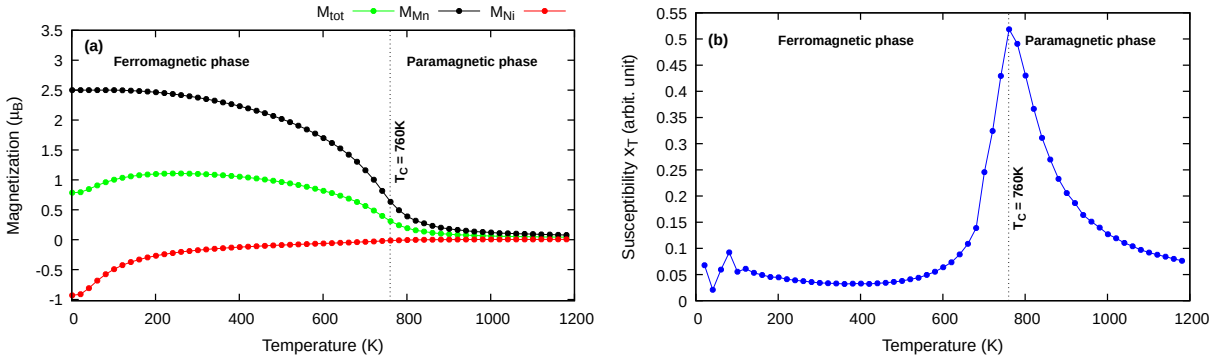


Figure 6.27 – La magnétisation et la susceptibilité totale de l'alliage NiMnSb en fonction de la température.

4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous étudions la stabilité structurelle, mécanique et dynamique, ainsi que les propriétés électroniques et magnétiques des alliages XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb) dans une structure demi-Heusler en utilisant l'étude computationnelle et la simulation de Monte Carlo.

Les résultats montrent que ces alliages sont stables à l'état ferromagnétique sans transformation martensitique et présentent la plus faible énergie de formation et de cohésion dans cet état. Selon leurs propriétés mécaniques et en utilisant les critères de stabilité de Born, les alliages XMnZ sont mécaniquement stables, durs et ductiles avec une nature de liaison métallique. Les courbes du spectre phononique révèlent que ces alliages à l'étude sont également dynamiquement stables.

L'analyse de la structure de bande électronique, de la densité d'états totale et partielle, ainsi que des propriétés magnétiques de CoMnSe a révélé une nature demi-métallique ferromagnétique incorrecte avec la méthode GGA, affichant un moment magnétique total de 4 μ_B, en accord avec la règle de Slater-Pauling. Avec la méthode GGA+U, un comportement ferrimagnétique métallique a été observé, avec un moment magnétique total d'environ 4.01 μ_B. Les résultats des propriétés électroniques pour CoMnTe (NiMnSb) confirment un caractère demi-métallique avec une bande interdite indirecte Γ-X dans la région de spin vers le bas d'environ 0.94 eV (0.211 eV) et une polarisation de spin de 100 % selon la méthode GGA. En utilisant la méthode GGA+U, CoMnTe (NiMnSb) présente un comportement métallique avec une polarisation de spin de 68 % (14 %). Les moments magnétiques totaux calculés pour CoMnTe (NiMnSb) sont de 4 μ_B (4 μ_B) et 4.13 μ_B (4.37 μ_B) respectivement avec les méthodes GGA et GGA+U. De plus, la magnétisation totale calculée est conforme à la fois aux prédictions théoriques et aux mesures expérimentales.

En utilisant des simulations de Monte Carlo, le comportement de la magnétisation totale et partielle, de la susceptibilité totale et de la dérivée de la magnétisation des alliages XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Sb) est étudié en fonction de la température. Les résultats obtenus montrent une transition de l'état ferromagnétique à l'état paramagnétique à T_C = 420 K pour CoMnSe et à T_C = 720 K pour l'alliage NiMnSb. Les alliages examinés présentent des caractéristiques remarquables, notamment une demi-métallicité avec une polarisation de spin de 100 %, un coefficient de flexibilité élevé, une stabilité mécanique et dynamique, et une température de Curie ($T_C > 300\ K$). Ces attributs positionnent

les alliages étudiés comme des candidats prometteurs pour des applications dans le domaine de la spintronique.

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse explore les propriétés structurales, électroniques magnétiques, mécaniques, thermodynamiques, optoélectroniques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler à base de Lithium LiYZ (Y = Al, Mg, Ca et Z = Si, Ge et N) et des métaux de transitions XMnZ (X = Co, Ni et Z = Se, Te, Sb). L'étude est menée en utilisant trois méthodologies : la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) mise en œuvre dans le code Quantum ESPRESSO (QE), la théorie semi-classique de Boltzmann et les simulations de Monte Carlo. Les calculs DFT ont été effectués en utilisant deux approximations pour la fonction d'échange-corrélation GGA et GGA+U. De plus, les propriétés élastiques et thermodynamiques de ces alliages ont été calculées en utilisant le package thermo-pw.

Dans les trois premiers chapitres, nous avons fourni un aperçu des alliages Heusler et de leurs applications. Nous avons également abordé les principes fondamentaux de la physique des matériaux. En parallèle, nous avons présenté la théorie fonctionnelle de la densité, une méthode essentielle en physique de la matière condensée pour comprendre le comportement électronique des systèmes. De plus, nous avons présenté divers outils de calcul, tels que des codes de simulation et des méthodes de calcul. Enfin, nous avons également abordé le magnétisme et la méthode de simulation Monte Carlo.

Dans le quatrième chapitre, nous avons étudié théoriquement la dépendance des propriétés thermiques et mécaniques des demi-Heuslers LiAlZ (Z = Si et Ge) en fonction de la température, dans une phase structurale stable, en utilisant la DFT combinée à l'approche QH. Les variations de ces propriétés deviennent plus marquées à mesure que la température augmente. Les résultats montrent que ces composés sont de type I et présentent un comportement semi-conducteur avec des bandes interdites indirectes étroites entre Γ et X, avec des valeurs de E_g de 0.13 eV pour LiAlSi et 0.08 eV pour LiAlGe. L'augmentation de la température entraîne une expansion thermique des deux alliages demi-Heusler, améliorant ainsi leur module d'élasticité, ce qui démontre leur stabilité mécanique jusqu'à 1000 K. Les courbes de dispersion des phonons révèlent des fréquences positives, confirmant leur stabilité dynamique. Les propriétés thermodynamiques, telles que l'énergie libre, la capacité thermique et l'entropie, varient également avec la température, les contributions vibratoires étant dominantes par rapport aux contributions électroniques et de configuration.

Nous avons également utilisé l'approche semi-classique de Boltzmann, la DFT et des calculs de premiers principes pour analyser les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectriques des demi-Heuslers LiMgN et LiCaN. Les constantes élastiques dépendantes de la température

ont été calculées à l'aide du code Thermo-pw, et les propriétés thermoélectriques ont été présentées en fonction de la concentration des porteurs à haute température, avec un temps de relaxation constant de $\tau = 10$ fs. Nos résultats montrent que LiMgN et LiCaN sont des semi-conducteurs avec des bandes interdites indirectes de 2.412 eV (3.883 eV) et 2.340 eV (3.980 eV), respectivement, selon les approximations GGA et HSE. Leur stabilité mécanique a été confirmée à travers les constantes élastiques, satisfaisant les critères de Born-Huang à différentes températures. De plus, leurs propriétés thermoélectriques les rendent spécialement adaptés aux applications à haute température, en raison de leurs températures de fusion élevées, de leurs coefficients Seebeck élevés dans la région dopée p, ainsi que de leurs facteurs de mérite ZT proches de l'unité (ZT $\approx$ 1).

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié les propriétés optiques et photovoltaïques des alliages demi-Heusler à base de Li, LiGaC et LiInSi. Les calculs montrent que ces alliages sont très stables sur le plan structurel, dynamique et mécanique. Pour LiGaC, nous avons découvert qu'il se comporte comme un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de 0.960 eV selon la méthode GGA, et de 2.158 eV avec la méthode HSE. La pression appliquée permet d'augmenter cette bande interdite. De plus, LiGaC présente un fort pouvoir réfléchissant dans la région UV, avec un coefficient de réflectivité de 50 % ou plus, et la pression peut encore améliorer cette réflexion et absorption dans l'ultraviolet. Pour LiInSi, les calculs montrent qu'il a une bande interdite étroite de 0.225 eV, ce qui indique un comportement semi-conducteur. Plusieurs propriétés optiques, comme l'indice de réfraction, le coefficient de réflexion et d'absorption, ainsi que la conductivité optique, ont été évaluées pour différentes énergies de photons et épaisseurs d'échantillon. LiInSi présente des propriétés optiques intéressantes, avec un indice de réfraction de 4,45 et une réflectivité supérieure à 80 % dans la région UV. L'efficacité quantique externe (EQE) dépasse 40 % , ce qui montre une forte capacité à absorber les photons, utile pour les photodétecteurs UV et les filtres. De plus, LiInSi a une EQE élevée dans la région visible, ce qui le rend prometteur pour des applications photovoltaïques. Cette étude théorique fournit une base solide pour les recherches futures, tant théoriques qu'expérimentales.

Dans le dernier chapitre, nous avons examiné la stabilité structurale, mécanique et dynamique des alliages demi-Heusler contenant des métaux de transition XMnZ (X = Co ou Ni et Z = Se, Te ou Sb), en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi que des simulations de Monte Carlo. Les résultats révèlent que ces alliages conservent une stabilité en état ferromagnétique sans subir de transformation martensitique, tout en présentant les énergies de formation et de cohésion les plus basses. L'analyse des propriétés mécaniques, fondée sur les critères de stabilité de Born, indique qu'ils sont mécaniquement stables, durs et ductiles, avec des liaisons de nature métallique. De plus, les courbes du spectre phononique soutiennent également leur stabilité dynamique. Pour l'alliage CoMnSe, l'analyse de la structure de bande électronique révèle un comportement demi-métallique ferromagnétique selon la méthode GGA, avec un moment magnétique total de 4 μ_B, ce qui est conforme à la règle de Slater-Pauling. En utilisant la méthode GGA+U, nous observons un comportement ferrimagnétique, avec un moment magnétique d'environ 4.01 μ_B. Les résultats pour CoMnTe et NiMnSb indiquent également un caractère demi-métallique, avec une bande interdite indirecte mesurée à 0.94 eV (0.211 eV) et une polarisation de spin de 100 % selon la méthode GGA. En revanche, l'application de la méthode GGA+U pour ces alliages montre un comportement

métallique, avec des polarités de spin de 68 % et 14 %, respectivement. Les moments magnétiques totaux calculés pour CoMnTe et NiMnSb sont de 4 μ_B et 4.13 μ_B, ce qui est cohérent avec les deux méthodes employées. Ces valeurs s'accordent avec les prédictions théoriques ainsi que les résultats expérimentaux disponibles, nous avons également examiné l'influence de la température sur les propriétés magnétiques des alliages CoMnSe et NiMnSb, notamment l'aimantation et la susceptibilité, à l'aide de simulations de Monte Carlo. Il a été observé que ces alliages subissent une transition de phase de ferromagnétique à paramagnétique à $T_C = 420$ K pour CoMnSe et à $T_C = 720$ K pour NiMnSb. Ces résultats démontrent l'importance de ces alliages dans les applications spintroniques, car leurs températures de Curie dépassent la température ambiante de 300 K.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons exploré diverses propriétés des alliages demi-Heusler à base de métaux de transition, en mettant particulièrement l'accent sur leurs caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques. Une direction future prometteuse serait d'examiner plus en profondeur l'influence des défauts sur la demi-métallicité de ces alliages. Cette investigation théorique pourrait fournir des perspectives précieuses pour orienter les travaux expérimentaux à venir, notamment en identifiant les types de défauts susceptibles d'optimiser les performances des matériaux pour des applications en spintronique.

Bibliographie

[1] Marc André Meyers. *Some observations on the* $Cu - Mn - Sn$ *system*. PhD thesis, University of Denver, 1971.

[2] Lukas Wollmann, Ajaya K. Nayak, Stuart S.P. Parkin, and Claudia Felser. Heusler 4.0 : Tunable materials. *Annual Review of Materials Research*, 47(1) :247–270, 2017.

[3] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1) :1–50, 2011.

[4] Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, and N. Benzakour. The thermal and mechanical properties of li-based half heusler alloys LiAlZ ($Z = Si, Ge$) using quasi-harmonic approach. *Computational Condensed Matter*, 35 :e00794, 2023.

[5] Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane. Study of thermoelectric, electronic, thermo-elastic and thermodynamic properties of ($Y = Mg$ and Ca) half heusler semiconductors at high-temperature. *Chemical Physics*, 572 :111967, 2023.

[6] Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, and N. Benzakour. An examination of the structural, mechanical, dynamic stabilities, and optoelectronic properties of half-heusler LiInSi for photovoltaic applications. *Chemical Physics Letters*, 847 :141345, 2024.

[7] Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Harbi, M. Moutaabbid, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, and N. Benzakour. First-principles calculations to investigate structural, electronic, magnetic, mechanical and thermodynamic properties of half-heusler alloy CoMnTe : Using GGA and GGA + U methods. *Materials Chemistry and Physics*, 307 :128115, 2023.

[8] J.L. Gautier, P. Bustos, E. Trollund, and J. Brenet. Reduction electrochemique des spinelles $ZnNi_xMn_{2-x}O_4$. *Electrochimica Acta*, 28(12) :1889–1895, 1983.

[9] A. Casalot, J. Claverie, and P. Hagenmuller. Etude de la conductivite electrique des ferrites oxyfluores a structure spinelle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :347–354, 1973.

[10] Mohammad Istiaque Hossain, Yongfeng Tong, Akshath Shetty, and Said Mansour. Probing the degradation pathways in perovskite solar cells. *Solar Energy*, 265 :112128, 2023.

[11] Shi yu Yuan, Hang Zhao, Yi tong Wang, Zhen zhen Li, Xiao dong Wang, and Wei peng Cao. Research status of all-inorganic perovskite solar cells : A review. *Journal of Solid State Chemistry*, 328 :124299, 2023.

[12] Asir Eliet Magdalin, Peter Daniel Nixon, Elangovan Jayaseelan, Murugesan Sivakumar, Suresh Kumar Narmadha Devi, M.S.P. Subathra, Nallapaneni Manoj Kumar, and Nallamuthu Ananthi. Develop-

ment of lead-free perovskite solar cells : Opportunities, challenges, and future technologies. *Results in Engineering*, 20 :101438, 2023.

[13] P.D. Sreedevi, R. Vidya, and P. Ravindran. Antiperovskite materials as promising candidates for efficient tandem photovoltaics : First-principles investigation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 147 :106727, 2022.

[14] Manel Ben Salah, Rawia Nasri, Abdulaziz N. Alharbi, Talal M. Althagafi, and Taoufik Soltani. Thermotropic liquid crystal doped with ferroelectric nanoparticles : Electrical behavior and ion trapping phenomenon. *Journal of Molecular Liquids*, 357 :119142, 2022.

[15] A. Rached, M.A. Wederni, K. Khirouni, S. Alaya, R.J. Martín-Palma, and J. Dhahri. Structural, optical and electrical properties of barium titanate. *Materials Chemistry and Physics*, 267 :124600, 2021.

[16] David T.S. Perkins and Aires Ferreira. Spintronics in 2D graphene-based van der waals heterostructures. In Tapash Chakraborty, editor, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*, pages 205–222. Academic Press, Oxford, second edition edition, 2024.

[17] Sekhar Chandra Ray. 5 - magnetism and spintronics in graphene. In Sekhar Chandra Ray, editor, *Magnetism and Spintronics in Carbon and Carbon Nanostructured Materials*, Micro and Nano Technologies, pages 103–150. Elsevier, 2020.

[18] RA De Groot, FM Mueller, PG v van Engen, and KHJ Buschow. New class of materials : half-metallic ferromagnets. *Physical review letters*, 50(25) :2024, 1983.

[19] Atsufumi Hirohata and Koki Takanashi. Future perspectives for spintronic devices. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(19) :193001, 2014.

[20] Atsufumi Hirohata, Keisuke Yamada, Yoshinobu Nakatani, Ioan-Lucian Prejbeanu, Bernard Diény, Philipp Pirro, and Burkard Hillebrands. Review on spintronics : Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509 :166711, 2020.

[21] Kelvin Elphick, William Frost, Marjan Samiepour, Takahide Kubota, Koki Takanashi, Hiroaki Sukegawa, Seiji Mitani, and Atsufumi Hirohata. Heusler alloys for spintronic devices : review on recent development and future perspectives. *Science and technology of advanced materials*, 22(1) :235–271, 2021.

[22] Yoshinao Mishima, Yoshisato Kimura, and S Wng Kim. *Enhancement of thermoelectric figure of merit through nanostructural control on intermetallic semiconductors toward high-temperature applications*. Oxford : Elsevier Science Ltd, 2006.

[23] Shuo Chen and Zhifeng Ren. Recent progress of half-heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Materials today*, 16(10) :387–395, 2013.

[24] Evren G. Özdemir and Ziya Merdan. First-principles calculations on half-metal ferromagnetic results of VZrAs and VZrSb half-heusler compounds and $Al_{1-x}M_xAs$ ($M = Co, Fe$ and $x = 0.0625, 0.125, 0.25$) diluted magnetic semiconductors. *Journal of Alloys and Compounds*, 807 :151656, 2019.

[25] Wenyong Zhang, Balamurugan Balasubramanian, Yang Sun, Ahsan Ullah, Ralph Skomski, Rabindra Pahari, Shah R. Valloppilly, Xing-Zhong Li, Cai-Zhuang Wang, Kai-Ming Ho, and David J. Sellmyer. Magnetism and topological hall effect in antiferromagnetic Ru_2MnSn-based heusler compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 537 :168104, 2021.

[26] H. Abbassa, S. Meskine, A. Labdelli, S. Kacher, T. Belaroussi, and B. Amrani. Promising shape memory in NiCoMnZ ($Z = Si, Ge$ and Sn) quaternary heusler alloy from first principles. *Materials Chemistry and Physics*, 256 :123735, 2020.

[27] Kulbhushan Mishra and P.A. Bhobe. Magnetic properties and identification of griffiths-like phase in Mn_2FeSi heusler antiferromagnet. *Journal of Alloys and Compounds*, 970 :172611, 2024.

[28] 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*, volume 24, pages 89–110. Cambridge university press, 1928.

[29] Vladimir Fock. „selfconsistent field "mit austausch für natrium. *Zeitschrift für Physik*, 62 :795–805, 1930.

[30] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B) :B864, 1964.

[31] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.

[32] Otto Heusler. Kristallstruktur und ferromagnetismus der mangan-aluminium-kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2) :155–201, 1934.

[33] Friedrich Heusler. Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 :219, 1903.

[34] Fr Heusler, W Starck, and E Haupt. Magnetisch-chemische studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5 :219–232, 1903.

[35] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata. *Heusler alloys*, volume 222. Springer, 2015.

[36] Madhusmita Baral and Aparna Chakrabarti. Half-metallicity versus symmetry in half-heusler alloys based on pt, ni, and co : An ab initio study. *Physical Review B*, 99(20) :205136, 2019.

[37] Hem C Kandpal, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Calculated electronic and magnetic properties of the half-metallic, transition metal based heusler compounds. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(6) :1507, mar 2007.

[38] V Aravindan, AK Rajarajan, and M Mahendran. First-principles study of structural, electronic, magnetic and elastic properties of the Mn_2XSb ($X = Co, Fe$) inverse heusler alloys. *Journal of Electronic Materials*, 50 :1786–1793, 2021.

[39] I.S. Dedov and A.V. Lukoyanov. High spin polarization in quaternary heusler $Fe^{\smile}Rh^{\smile}Mn^{\smile}Al$ alloys. *Physica B : Condensed Matter*, page 415736, 2024.

[40] Preeti Alhan, Rohilla Dholpuria, Anita Rani, and Ranjan Kumar. Effect of strain on the spin-polarization, mechanical and magnetic properties of Co_2TiGe heusler alloy : A first principle study. *Memories - Materials, Devices, Circuits and Systems*, 4 :100046, 2023.

[41] Peter J Webster. Heusler alloys. *Contemporary Physics*, 10(6) :559–577, 1969.

[42] S Idrissi, H Labrim, S Ziti, and L Bahmad. Investigation of the physical properties of the equiatomic quaternary heusler alloy CoYCrZ ($Z = Si$ and Ge) : a DFT study. *Applied Physics A*, 126 :1–12, 2020.

[43] Tanja Graf, Stuart SP Parkin, and Claudia Felser. Heusler compounds—A material class with exceptional properties. *IEEE Transactions on Magnetics*, 47(2) :367–373, 2010.

[44] SC Lee, Taek Dong Lee, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. Magnetic and half-metallic properties of the full-heusler alloys Co_2TiX ($X = Al, Ga; Si, Ge, Sn; Sb$). *Journal of applied physics*, 97(10), 2005.

[45] Mahesh Ram, Atul Saxena, Abeer E Aly, and Amit Shankar. Half-metallicity in new heusler alloys Mn_2ScZ ($Z = Si, Ge, Sn$). *RSC advances*, 10(13) :7661–7670, 2020.

[46] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. New class of materials : Half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024–2027, Jun 1983.

[47] K Sato and H Katayama-Yoshida. First principles materials design for semiconductor spintronics. *Semiconductor Science and Technology*, 17(4) :367, 2002.

[48] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2) :323, 2004.

[49] Bernard S. Finn. Thomson's dilemma. *Physics Today*, 20(9) :54–59, 09 1967.

[50] AJl Minnich, Milfred S Dresselhaus, ZF Ren, and G Chen. Bulk nanostructured thermoelectric materials : current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2(5) :466–479, 2009.

[51] NM Ravindra, Bhakti Jariwala, Asahel Bañobre, and Aniket Maske. *Thermoelectrics : fundamentals, materials selection, properties, and performance*. Springer, 2018.

[52] Francis J. Disalvo. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, 285(5428) :703 – 706, 1999. Cited by : 2898.

[53] G.D. Mahan. Introduction to thermoelectrics. *APL Materials*, 4(10), 2016. Cited by : 57 ; All Open Access, Gold Open Access, Green Open Access.

[54] TM Tritt and D Rowe. Thermoelectrics handbook : macro to nano. *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano*, 2005.

[55] Terry M Tritt and MA Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications : a bird's eye view. *MRS bulletin*, 31(3) :188–198, 2006.

[56] H.J. Goldsmid and R.W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11) :386 – 390, 1954. Cited by : 485.

[57] Joachim Piprek et al. *Optoelectronic devices*. Springer, 2005.

[58] RM Stern, JJ Perry, and DS Boudreaux. Low-energy electron-diffraction dispersion surfaces and band structure in three-dimensional mixed laue and bragg reflections. *Reviews of Modern Physics*, 41(2) :275, 1969.

[59] Gold Book. Compendium of chemical terminology. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 528, 2014.

[60] Paul G. Huray. *Maxwell's equations*. John Wiley & Sons, 2009.

[61] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Physics. OUP Oxford, 2010.

[62] John Frederick Nye et al. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.

[63] Edward Schreiber, Orson L Anderson, Naohiro Soga, and James F Bell. Elastic constants and their measurement. 1975.

[64] Orson L. Anderson. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7) :909–917, 1963.

[65] KK Gopinathan and ARKL Padmini. Ultrasonic studies on bismuth-antimony alloys. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 7(1) :32, 1974.

[66] M.A. Blanco, E. Francisco, and V. Luaña. GIBBS : isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic debye model. *Computer Physics Communications*, 158(1) :57–72, 2004.

[67] Alexei A Maradudin, Elliott Waters Montroll, George Herbert Weiss, and IP Ipatova. *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, volume 3. Academic press New York, 1963.

[68] P Hohenberg and WJPR Kohn. Density functional theory (DFT). *Phys. Rev*, 136(1964) :B864, 1964.

[69] Vladimir Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61 :126–148, 1930.

[70] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.

[71] Enrico Fermi. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1) :73–79, 1928.

[72] EJ Baerends. Perspective on "self-consistent equations including exchange and correlation effects" kohn w, sham lj (1965) phys rev a 140 : 133–1138. *Theoretical Chemistry Accounts : New Century Issue*, pages 265–269, 2001.

[73] Max Born and R Oppenheimer. Zür quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys*, 389(20) :457–484, 1927.

[74] Enrico Fermi. Angular distribution of the pions produced in high energy nuclear collisions. *Physical Review*, 81(5) :683, 1951.

[75] LJ Sham. Exchange and correlation in density-functional theory. *Physical Review B*, 32(6) :3876, 1985.

[76] Andreas Görling. Density-functional theory beyond the hohenberg-kohn theorem. *Physical Review A*, 59(5) :3359, 1999.

[77] Mathieu Lewin, Elliott H Lieb, and Robert Seiringer. The local density approximation in density functional theory. *Pure and Applied Analysis*, 2(1) :35–73, 2019.

[78] Michał H Jamróz. Vibrational energy distribution analysis (VEDA) : scopes and limitations. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 114 :220–230, 2013.

[79] Denis Jacquemin and Carlo Adamo. Bond length alternation of conjugated oligomers : wave function and $D\mathring{F}T$ benchmarks. *Journal of chemical theory and computation*, 7(2) :369–376, 2011.

[80] H ABBASSA. Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'heusler. *Université de Mostaganem, Thèse*, 2015.

[81] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.

[82] James W Furness, Aaron D Kaplan, Jinliang Ning, John P Perdew, and Jianwei Sun. Accurate and numerically efficient r^2SCAN meta-generalized gradient approximation. *The journal of physical chemistry letters*, 11(19) :8208–8215, 2020.

[83] Ryan Kingsbury, Ayush S Gupta, Christopher J Bartel, Jason M Munro, Shyam Dwaraknath, Matthew Horton, and Kristin A Persson. Performance comparison of r^2SCAN and SCAN meta-GGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow. *Physical Review Materials*, 6(1) :013801, 2022.

[84] Paolo Giannozzi, Stefano Baroni, Nicola Bonini, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Guido L Chiarotti, Matteo Cococcioni, Ismaila Dabo, et al. Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics : Condensed matter*, 21(39) :395502, 2009.

[85] Paolo Giannozzi, Oliviero Andreussi, Thomas Brumme, Oana Bunau, M Buongiorno Nardelli, Matteo Calandra, Roberto Car, Carlo Cavazzoni, Davide Ceresoli, Matteo Cococcioni, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of physics : Condensed matter*, 29(46) :465901, 2017.

[86] Jianmin Tao, John P Perdew, Viktor N Staroverov, and Gustavo E Scuseria. Climbing the density functional ladder : Nonempirical meta–generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters*, 91(14) :146401, 2003.

[87] Nicholas Metropolis and Stanislas Ulam. The monte carlo method journal of the american statistical association, vol. 44, no 247, 1949.

[88] David J Griffiths. Introduction to quantum mechanics prentice hall : Upper saddle river. *New Jersey*, 1995.

[89] Hirotaka Gotoh, Yoichi Takeda, Hidefumi Asano, Jianping Zhong, Ammanabrolu Rajanikanth, and Kazuhiro Hono. Antiferromagnetism and spin polarization in double perovskite $SrLaVMoO_6$. *Applied physics express*, 2(1) :013001, 2009.

[90] Walter Greiner. *Quantum mechanics : an introduction*. Springer Science & Business Media, 2011.

[91] John Hasbrouck Van Vleck. *Electric and magnetic susceptibilities*. Clarendon Press, 1932.

[92] Etienne du Tremolet De Lacheisserie, Damien Gignoux, and Michel Schlenker. *Magnetism :* II-*Materials and Applications*. Springer Science & Business Media, 2012.

[93] C Kittel. Physique de l'état solide, 5ieme édition. *Dunod Université*, 1983.

[94] Wolfgang Nolting and Anupuru Ramakanth. *Quantum theory of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2009.

[95] Roy Thompson. *Environmental magnetism*. Springer Science & Business Media, 2012.

[96] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge university press, 2010.

[97] Daniel D Stancil and Daniel D Stancil. Propagation characteristics and excitation of magnetostatic waves. *Theory of Magnetostatic Waves*, pages 119–153, 1993.

[98] Kurt Heinz Jürgen Buschow, Frank R Boer, et al. *Physics of magnetism and magnetic materials*, volume 7. Springer, 2003.

[99] Neil William Ashcroft. *Physique des solides*. EDP sciences, 2012.

[100] Guillermo Ortiz Hernandez. *Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences*. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2013.

[101] Djerfaf FATIMA. *CARACTÉRISATION LARGE BANDE DIÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DE COUCHES MINCES ET DE SUBSTRATS*. PhD thesis, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas, 2012.

[102] John P Perdew, John A Chevary, Sy H Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, Dig J Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical review B*, 46(11) :6671, 1992.

[103] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*. OUP Oxford, 2001.

[104] Stephen G Brush. History of the lenz-ising model. *Reviews of modern physics*, 39(4) :883, 1967.

[105] Wilhelm Lenz. Beitrag zum verstndnis der magnetischen erscheinungen in festen krpern. *Physikalische Zeitschrift*, 21 :613–615, 1920.

[106] Reuven Y Rubinstein and Dirk P Kroese. *Simulation and the Monte Carlo method*. John Wiley & Sons, 2016.

[107] Renfrey Burnard Potts. Some generalized order-disorder transformations. In *Mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*, volume 48, pages 106–109. Cambridge University Press, 1952.

[108] Bernd A Berg. *Markov chain Monte Carlo simulations and their statistical analysis : with web-based Fortran code*. World Scientific Publishing Company, 2004.

[109] Ilya M Sobol. *A primer for the Monte Carlo method*. CRC press, 2018.

[110] George Fishman. *Monte Carlo : concepts, algorithms, and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

[111] Heinrich Hohl, Art P Ramirez, Claudia Goldmann, Gabriele Ernst, Bernd Wölfing, and Ernst Bucher. Efficient dopants for zrnisn-based thermoelectric materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(7) :1697, 1999.

[112] Lihong Huang, Qinyong Zhang, Bo Yuan, Xiang Lai, Xiao Yan, and Zhifeng Ren. Recent progress in half-heusler thermoelectric materials. *Materials Research Bulletin*, 76 :107–112, 2016.

[113] George S Nolas, Joe Poon, and Mercouri Kanatzidis. Recent developments in bulk thermoelectric materials. *MRS bulletin*, 31(3) :199–205, 2006.

[114] Wenjie Xie, Anke Weidenkaff, Xinfeng Tang, Qingjie Zhang, Joseph Poon, and Terry M Tritt. Recent advances in nanostructured thermoelectric half-heusler compounds. *Nanomaterials*, 2(4) :379–412, 2012.

[115] Chenguang Fu, Tiejun Zhu, Yintu Liu, Hanhui Xie, and Xinbing Zhao. Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-heusler thermoelectric materials for figure of merit zT$>$ 1. *Energy & Environmental Science*, 8(1) :216–220, 2015.

[116] Slade R Culp, S Joseph Poon, Nicoleta Hickman, Terry M Tritt, and J Blumm. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-heusler phases at 800 c. *Applied Physics Letters*, 88(4) :042106, 2006.

[117] Cui Yu, Tie-Jun Zhu, Rui-Zhi Shi, Yun Zhang, Xin-Bing Zhao, and Jian He. High-performance half-heusler thermoelectric materials $Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 57(9) :2757–2764, 2009.

[118] David Kieven, Reiner Klenk, Shahab Naghavi, Claudia Felser, and Thomas Gruhn. I − II − V half-heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(7) :075208, 2010.

[119] A Azouaoui, A Harbi, M Moutaabbid, M Idiri, N Benzakour, A Hourmatallah, K Bouslykhane, R Masrour, A Rezzouk, et al. First-principle investigation of LiSrX (X = P and As) half-heusler semiconductor compounds. *Indian Journal of Physics*, pages 1–11, 2022.

[120] Jesús Carrete, Wu Li, Natalio Mingo, Shidong Wang, and Stefano Curtarolo. Finding unprecedentedly low-thermal-conductivity half-heusler semiconductors via high-throughput materials modeling. *Physical Review X*, 4(1) :011019, 2014.

[121] Anindya Roy, Joseph W Bennett, Karin M Rabe, and David Vanderbilt. Half-heusler semiconductors as piezoelectrics. *Physical review letters*, 109(3) :037602, 2012.

[122] Anuradha Saini, Shagun Nag, Ranber Singh, AA Alshaikhi, and Ranjan Kumar. Unraveling the effect of isotropic strain on the transport properties of half-heusler alloy LiScGe. *Journal of Alloys and Compounds*, 859 :158232, 2021.

[123] S Bounab and A Bentabet. Computational study of structural, electronic, elastic and vibrational properties of LiAlSi, naalsi, and KAlSi half-heusler alloys. *Indian Journal of Physics*, pages 1–7, 2022.

[124] Jiu-Long Xiong, Fang Yu, Jian Liu, Xiao-Cun Liu, Qian Liu, Kefeng Liu, and Sheng-Qing Xia. LiAlTt (Tt = Si, Ge) : Experimental and theoretical reinvestigation on the thermoelectric properties of 8-valence-electron half-heusler compounds. *ACS Applied Energy Materials*, 5(3) :3793–3799, 2022.

[125] Kulwinder Kaur, Ranber Singh, Ranjan Kumar, et al. Search for thermoelectricity in Li-based half-heusler alloys : a DFT study. *Materials Research Express*, 5(1) :014009, 2018.

[126] Mukhtiyar Singh et al. Augmented thermoelectric performance of licax (x= as, sb) half heusler compounds via carrier concentration optimization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174 :111182, 2023.

[127] OR Jolayemi, BI Adetunji, OE Osafile, and GA Adebayo. Investigation of the thermoelectric properties of lithium-aluminium-silicide (LiAlSi) compound from first-principles calculations. *Computational Condensed Matter*, 27 :e00551, 2021.

[128] Sinem Erden Gulebaglan and Emel Kilit Dogan. Prediction the structural, electronic, elastic and dynamical properties of LiAlGe and liinge half-heusler crystals by density functional theory. *Materials Today Communications*, 32 :104082, 2022.

[129] Syed Hatim Shah, Shah Haider Khan, A Laref, and G Murtaza. Optoelectronic and transport properties of LiBZ (B = Al, In, Ga and Z = Si, Ge, Sn) semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry*, 258 :800–808, 2018.

[130] EJ Baerends. Perspective on "self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Theoretical Chemistry Accounts*, pages 265–269, 2000.

[131] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

[132] G Kresse and J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(40) :8245–8257, oct 1994.

[133] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.

[134] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18) :8207–8215, 2003.

[135] S. Baroni, Paolo Giannozzi, and Andrea Testa. Green's-function approach to linear response in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :1861–1864, May 1987.

[136] S. Baroni, Stefano De Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of modern Physics*, 73(2) :515, 2001.

[137] Francis Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical review*, 71(11) :809, 1947.

[138] thermo_pw is a driver of the Quantum ESPRESSO (QE) routines which provides an alternative organization of the QE work-flow for the most common tasks. For more information see http ://qeforge.qe forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[139] P Allen. *Kluwer International Series In Engineering And Computer Science*, pages 219–250, 1996.

[140] GK Madsen and David J Singh. Program title : Boltztrap catalogue identifier : Adxu_v1_0 distribution format : tar. gz. *Journal reference : Comput. Phys. Commun*, 175 :67, 2006.

[141] TJ Scheidemantel, C Ambrosch-Draxl, Timo Thonhauser, JV Badding, and Jorge O Sofo. Transport coefficients from first-principles calculations. *Physical Review B*, 68(12) :125210, 2003.

[142] Patrizio Graziosi, Chathurangi Kumarasinghe, and Neophytos Neophytou. Impact of the scattering physics on the power factor of complex thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 126(15) :155701, 2019.

[143] S Kacimi, H Mehnane, and A Zaoui. $I--II--V$ and $I--III--IV$ half-heusler compounds for optoelectronic applications : Comparative ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 587 :451–458, 2014.

[144] Thomas Gruhn. Comparative ab initio study of half-heusler compounds for optoelectronic applications. *Physical Review B*, 82(12) :125210, 2010.

[145] Laurent Spina, Yong Zhong Jia, Bernard Ducourant, Monique Tillard, and Claude Belin. Compositional and structural variations in the ternary system $Li--Al--Si$. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 218(11) :740–746, 2003.

[146] H Nowotny and F Holub. Untersuchungen an metallischen systemen mit flußspatphasen. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 91(5) :877–887, 1960.

[147] Anup Pradhan Sakhya, Jameson Maibam, Sujoy Saha, Sadhan Chanda, Alo Dutta, B Indrajit Sharma, RK Thapa, and TP Sinha. Electronic structure and elastic properties of $ATiO_3$ $(A = Ba, Sr, Ca)$ perovskites : A first principles study. 2015.

[148] H.Y. Wu, Y.H. Chen, C.R. Deng, X.Y. Han, and Z.J. Liu. Electronic, elastic and dynamic properties of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN under pressures. *Journal of Solid State Chemistry*, 231 :1–6, 2015.

[149] Woldemar Voigt. *Lehrbuch der kristallphysik :(mit ausschluss der kristalloptik)*, volume 34. BG Teubner, 1910.

[150] Richard Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349, 1952.

[151] W Voigt. Lehrbuch der kristallphysik, verlag und druck, von bg teubner. *Leipzig und Berlin*, 1928.

[152] András Reuß. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, 9(1) :49–58, 1929.

[153] John J Gilman. *Chemistry and physics of mechanical hardness*. John Wiley & Sons, 2009.

[154] Jinghan Wang, Sidney Yip, S.R. Phillpot, and Dieter Wolf. Crystal instabilities at finite strain. *Physical Review Letters*, 71(25) :4182 – 4185, 1993. Cited by : 708.

[155] G. Bruls, B. Wolf, D. Finsterbusch, P. Thalmeier, I. Kouroudis, W. Sun, W. Assmus, B. Lüthi, M. Lang, K. Gloos, F. Steglich, and R. Modler. Unusual b-t phase diagram of the heavy-fermion superconductor cecu2si2. *Physical Review Letters*, 72(11) :1754 – 1757, 1994. Cited by : 114.

[156] Max Born, Kun Huang, and M Lax. Dynamical theory of crystal lattices. *American Journal of Physics*, 23(7) :474–474, 1955.

[157] SF Pugh. XCII. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367) :823–843, 1954.

[158] A Azouaoui, N Benzakour, A Hourmatallah, and K Bouslykhane. *Solid State Sciences*, 105 :106260, 2020.

[159] J Haines, JM Leger, and G Bocquillon. Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Research*, 31 :1, 2001.

[160] HY Wu, YH Chen, CR Deng, XY Han, and ZJ Liu. Electronic, elastic and dynamic properties of the filled tetrahedral semiconductor LiMgN under pressures. *Journal of Solid State Chemistry*, 231 :1–6, 2015.

[161] Devraj Singh and DK Pandey. Ultrasonic investigations in intermetallics. *Pramana*, 72(2) :389–398, 2009.

[162] Manoj K Yadav and Biplab Sanyal. First principles study of thermoelectric properties of li-based half-heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 622 :388–393, 2015.

[163] Rashid Ahmed, Nor Safikah Masuri, Bakhtiar Ul Haq, A Shaari, S AlFaifi, Faheem K Butt, Mohamed Noor Muhamad, M Ahmed, and Sohail Afzal Tahir. Investigations of electronic and thermoelectric properties of half-heusler alloys XMgN (X = Li, Na, K) by first-principles calculations. *Materials & Design*, 136 :196–203, 2017.

[164] M Bilal, Banaras Khan, HA Rahnamaye Aliabad, Muhammad Maqbool, S Jalai Asadabadi, and Iftikhar Ahmad. Thermoelectric properties of $SbNCa_3$ and $BiNCa_3$ for thermoelectric devices and alternative energy applications. *Computer Physics Communications*, 185(5) :1394–1398, 2014.

[165] Messaoud Caid, Youcef Rached, Djamel Rached, and Habib Rached. Theoretical insight of stabilities and optoelectronic properties of double perovskite Cs_2CuIrF_6 : Ab-initio calculations. *Journal of Molecular Modeling*, 29(6) :178, 2023.

[166] A Boughena, S Benalia, O Cheref, N Bettahar, and D Rached. A first-principles investigation of band inversion in topologically nontrivial Na_2AgX (X = As, Sb and Bi) full heusler compounds. *arXiv preprint arXiv :2106.13184*, 2021.

[167] Ahmed Youcef, Noureddine Bettahar, Oualid Cheref, Salah Eddine, Djamel Rached, Noureddine Benkhettou, D Bezzerga, et al. Topologically nontrivial phase in Na_2CuX (X = As, Sb, Sn and Bi) full heusler compounds : Insights from DFT-based computer simulation. *Revista Mexicana de Física*, 69(2 Mar-Apr) :020501–1, 2023.

[168] L Damewood, B Busemeyer, M Shaughnessy, CY Fong, LH Yang, and C Felser. Stabilizing and increasing the magnetic moment of half-metals : The role of li in half-heusler LiMnZ (Z = N, P, Si). *Physical Review B*, 91(6) :064409, 2015.

[169] Anuradha Saini and Ranjan Kumar. Effect of pressure on thermoelectric properties of LiScC half-heusler alloy. *Materials Today : Proceedings*, 74 :167–171, 2023.

[170] Emel Kilit Dogan and Sinem Erden Gulebaglan. Some properties of liinsi half-heusler alloy via density functional theory. *Bulletin of Materials Science*, 44(3) :208, 2021.

[171] Sinem Erden Gulebaglan and Emel Kilit Dogan. Prediction the structural, electronic, elastic and dynamical properties of LiAlGe and LiInGe half-heusler crystals by density functional theory. *Materials Today Communications*, 32 :104082, 2022.

[172] D. Vanderbilt. *Physical review B*, 41(11) :7892, 1990.

[173] G Kresse and J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(40) :8245, 1994.

[174] H.J. Monkhorst and J.D. Pack. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.

[175] Sandro Scandolo, Paolo Giannozzi, Carlo Cavazzoni, Stefano de Gironcoli, Alfredo Pasquarello, and Stefano Baroni. First-principles codes for computational crystallography in the quantum-espresso package. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 220(5-6) :574–579, 2005.

[176] Yi Wang, Shun-Li Shang, Huazhi Fang, Zi-Kui Liu, and Long-Qing Chen. First-principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids. *npj Computational Materials*, 2(1) :1–10, 2016.

[177] Y Toual, S Mouchou, A Azouaoui, A Harbi, M Moutaabbid, A Hourmatallah, N Benzakour, and K Bouslykhane. Thermoelectric, optoelectronic properties and dynamical stability of lithium carbogallium ligac half-heusler semiconductor under pressures. *International Journal of Modern Physics B*, page 2450319, 2023.

[178] Yasemin O Ciftci and Meryem Evecen. First principle study of structural, electronic, mechanical, dynamic and optical properties of half-heusler compound LiScSi under pressure. *Phase Transitions*, 91(12) :1206–1222, 2018.

[179] thermo_pw is an extension of the Quantum ESPRESSO (QE) package. For more information see http ://qeforge.qe forge.org/gf/project/thermo_pw/.

[180] Mukhtar Ahmad, G Murtaza, R Khenata, S Bin Omran, A Bouhemadou, et al. Structural, elastic, electronic, magnetic and optical properties of RbSrX (C, SI, Ge) half-heusler compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 :204–210, 2015.

[181] Haizhou Wang, Yongzhong Zhan, and Mingjun Pang. Pressure dependence of structural, electronic, elastic and thermodynamic behaviors of AlY_2 : A first principles study. *Computational Materials Science*, 58 :17–23, 2012.

[182] Max Born. On the stability of crystal lattices. i. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 36, pages 160–172. Cambridge University Press, 1940.

[183] HM Huang, SJ Luo, and YC Xiong. Pressure-induced electronic, magnetic, half-metallic, and mechanical properties of half-heusler compound CoCrBi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 438 :5–11, 2017.

[184] C.L. Fu, Xindong Wang, Y.Y. Ye, and K.M. Ho. Phase stability, bonding mechanism, and elastic constants of Mo_5Si_3 by first-principles calculation. *Intermetallics*, 7(2) :179–184, 1999.

[185] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & sons, inc, 2005.

[186] Martin Dressel and George Grüner. Electrodynamics of solids : optical properties of electrons in matter, 2002.

[187] S Naderizadeh, SM Elahi, MR Abolhassani, F Kanjouri, N Rahimi, and J Jalilian. Electronic and optical properties of full-heusler alloy $Fe_{3-x}Mn_xSi$. *The European Physical Journal B*, 85(5) :1–7, 2012.

[188] H Mehnane, B Bekkouche, S Kacimi, A Hallouche, M Djermouni, and A Zaoui. First-principles study of new half heusler for optoelectronic applications. *Superlattices and Microstructures*, 51(6) :772–784, 2012.

[189] F. Drief, A. Tadjer, D. Mesri, and H. Aourag. First principles study of structural, electronic, elastic and optical properties of MgS, MgSe and MgTe. *Catalysis Today*, 89(3) :343–355, 2004. Emerging Materials.

[190] Iltaf Muhammad, Jian-Min Zhang, Anwar Ali, Majeed Ur Rehman, and Shafiq Muhammad. Structural, mechanical, thermal, magnetic, and electronic properties of the RhMnSb half-heusler alloy under pressure. *Materials Chemistry and Physics*, 251 :123110, 2020.

[191] Besbes Anissa, Djelti Radouan, and I Kars Durukan. Study of structural, electronic, elastic, optical and thermoelectric properties of half-heusler compound rbscsn : A tb-mbj dft study. *Optical and Quantum Electronics*, 54(6) :372, 2022.

[192] Aneer Lamichhane. Absorption in narrow and wide gap materials. *Heliyon*, 9(11) :e21507, 2023.

[193] A. Amudhavalli, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti, and A.K. Kushwaha. First principles study of structural and optoelectronic properties of Li based half heusler alloys. *Computational Condensed Matter*, 14 :55–66, 2018.

[194] Friedrich Heusler. Über magnetische manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*, 5 :219, 1903.

[195] F. Heusler. Verh. deutsche physikalische gesellschaft. 5, s. *Verh. Deutsche PhysikalischeGesellschaft5*, 1903. Cited by : 2.

[196] AA Knowlton and OC Clifford. The heusler alloys. *Transactions of the Faraday Society*, 8(October) :195–206, 1912.

[197] L Heyne, T Igarashi, T Kanomata, K-U Neumann, B Ouladdiaf, and K R A Ziebeck. Atomic and magnetic order in the weak ferromagnet CoVSb : is it a half-metallic ferromagnet ? *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(33) :4991, aug 2005.

[198] Hiroshi Itoh, Takurô Nakamichi, Yasuo Yamaguchi, and Noriaki Kazama. Neutron diffraction study of heusler type alloy mn0. 47v0. 28al0. 25. *Transactions of the Japan institute of metals*, 24(5) :265–271, 1983.

[199] Shoji Ishida, Shinpei Fujii, Shoei Kashiwagi, and Setsuro Asano. Search for half-metallic compounds in Co2MnZ ($Z = \mathrm{IIIb, IVb, Vb}$ element). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6) :2152–2157, 1995.

[200] M Atif Sattar, Muhammad Rashid, M Raza Hashmi, M Nasir Rasool, Asif Mahmood, and SA Ahmad. Spin-polarized calculations of structural, electronic and magnetic properties of half heusler alloys fevx (x= si, ge, sn) using ab-initio method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 51 :48–54, 2016.

[201] Stanislav Chadov, Tanja Graf, Kristina Chadova, Xuefang Dai, Frederick Casper, Gerhard H Fecher, and Claudia Felser. Efficient spin injector scheme based on heusler materials. *Physical Review Letters*, 107(4) :047202, 2011.

[202] Saleem Yousuf and Dinesh C. Gupta. Investigation of electronic, magnetic and thermoelectric properties of Zr_2NiZ ($Z = \mathrm{Al, Ga}$) ferromagnets. *Materials Chemistry and Physics*, 192 :33–40, 2017.

[203] Chris J. Palmstrøm. Heusler compounds and spintronics. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 62(2) :371–397, 2016. Special Issue : Recent Progress on Fundamentals and Applications of Crystal Growth ; Proceedings of the 16th International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-16).

[204] A.A. Likhachev and K. Ullakko. Magnetic-field-controlled twin boundaries motion and giant magneto-mechanical effects in ni–mn–ga shape memory alloy. *Physics Letters A*, 275(1) :142–151, 2000.

[205] Oghenekevwe Timothy Uto, Paul Olufunso Adebambo, Johnson Oluwafemi Akinlami, Stephane Kenmoe, and Gboyega Augustine Adebayo. Electronic, structural, mechanical, and thermodynamic properties of CoYSb ($Y = \mathrm{Cr, Mo, W}$) half-heusler compounds as potential spintronic materials. *Solids*, 3(1) :22–33, 2022.

[206] AT Zayak and P Entel. A critical discussion of calculated modulated structures, fermi surface nesting and phonon softening in magnetic shape memory alloys $Ni_2Mn(Ga, Ge, Al)$ and $Co_2Mn(Ga, Ge)$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290 :874–877, 2005.

[207] HM Huang, SJ Luo, and KL Yao. First-principles investigation of the electronic structure and magnetism of heusler alloys comnsb and co2mnsb. *Physica B : Condensed Matter*, 406(8) :1368–1373, 2011.

[208] Ben Xu and Ming Zhang. Effects of structural change on half-metallicity of CoMnZ (Z = P, As, Sb) : A first-principle study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(7) :939–944, 2011.

[209] A Azouaoui, A Hourmatallah, N Benzakour, and K Bouslykhane. The temperature effect on the physical properties of CoMnSb half-heusler ferromagnetic : Density functional theory and monte carlo simulation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(3) :033002, 2022.

[210] Zhengang Guo, Hongmei Qiu, and Zhifeng Liu. Effects of the substitution of cu for sn on structural, magnetic and magnetocaloric properties of half-heusler CoMnSn alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 777 :472–477, 2019.

[211] Iurii Timrov, Nicola Marzari, and Matteo Cococcioni. Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 98(8) :085127, 2018.

[212] Sergei L Dudarev, Gianluigi A Botton, Sergey Y Savrasov, CJ Humphreys, and Adrian P Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An lsda+ u study. *Physical Review B*, 57(3) :1505, 1998.

[213] Iurii Timrov, Nicola Marzari, and Matteo Cococcioni. HP–A code for the calculation of hubbard parameters using density-functional perturbation theory. *Computer Physics Communications*, 279 :108455, 2022.

[214] Selçuk Kervan and Nazmiye Kervan. First-principles study on half-metallic properties of the comnz (z= s, se, te) half-heusler compounds. *Intermetallics*, 46 :45–50, 2014.

[215] Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Hourmatallah, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, and N. Benzakour. DFT + U investigations and monte carlo simulations on the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of the half-heusler alloy CoMnSe for spintronics applications. *Physica B : Condensed Matter*, 670 :415344, 2023.

[216] Shi-Yuan Lin, Xiao-Bao Yang, and Yu-Jun Zhao. First-principle prediction of robust half-metallic te-based half-heusler alloys. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 350 :119–123, 2014.

[217] T Djaafri, A Djaafri, A Elias, G Murtaza, R Khenata, R Ahmed, S Bin Omran, and D Rached. Investigations of the half-metallic behavior and the magnetic and thermodynamic properties of half-heusler CoMnTe and RuMnTe compounds : A first-principles study. *Chinese Physics B*, 23(8) :087103, 2014.

[218] SR Barman, Aparna Chakrabarti, Sanjay Singh, S Banik, S Bhardwaj, PL Paulose, BA Chalke, AK Panda, A Mitra, and AM Awasthi. Theoretical prediction and experimental study of a ferromagnetic shape memory alloy : Ga 2 mnni. *Physical Review B*, 78(13) :134406, 2008.

[219] A. Amudhavalli, R. Rajeswara Palanichamy, R. Madhavan, and K. Iyakutti. First principles study of Co and Ni based half heusler alloys. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 150 :106908, 2022.

[220] Belkharroubi Fadila, Mohammed Ameri, Djillali Bensaid, Moulay Noureddine, Ibrahim Ameri, Smain Mesbah, and Y. Al-Douri. Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-heusler alloys co2yal (y=fe, ti) : First principles calculations with different exchange-correlation potentials.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 448 :208–220, 2018. International Conference on Magnetic Materials and Applications – ICMAGMA2017.

[221] Y. Toual, S. Mouchou, Upasana Rani, A. Azouaoui, A. Hourmatallah, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, and N. Benzakour. Probing electronic, magnetic and thermal properties of nimnsb half-heusler alloy for spintronics as an environmentally friendly energy resource : A dft+u and monte carlo study. *Materials Today Communications*, 38 :108064, 2024.

[222] Shikha Singh and Himanshu Pandey. Ab initio investigation on half-heusler cotisi. *Materials Today : Proceedings*, 28 :325–327, 2020. International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology.

[223] Oghenekevwe T Uto, Paul O Adebambo, Johnson O Akinlami, and Gboyega A Adebayo. Predicting the stable type-i phase of xmnsb (x= co, fe, os) compounds and its thermodynamic, electronic and magnetic properties from first-principles calculations. *Solid State Sciences*, 105 :106208, 2020.

[224] Linus Pauling. The nature of the interatomic forces in metals. *Physical Review*, 54(11) :899, 1938.

[225] Yufeng Wu, Bo Wu, Zhenyi Wei, Zeyou Zhou, Chunfeng Zhao, Yuanpeng Xiong, Shushi Tou, Shangjin Yang, Baiyang Zhou, and Yanqun Shao. Structural, half-metallic and elastic properties of the half-heusler compounds NiMnM (M $=$ Sb, As and Si) and IrMnAs from first-principles calculations. *Intermetallics*, 53 :26–33, 2014.

[226] Shi-Yuan Lin, Xiao-Bao Yang, and Yu-Jun Zhao. First-principle prediction of robust half-metallic Te-based half-heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 350 :119–123, 2014.

[227] GV Sin'Ko and NA Smirnov. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp al crystals under pressure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(29) :6989, 2002.

[228] F. Semari, R. Boulechfar, F. Dahmane, A. Abdiche, R. Ahmed, S.H. Naqib, A. Bouhemadou, R. Khenata, and X.T. Wang. Phase stability, mechanical, electronic and thermodynamic properties of the Ga_3Sc compound : An ab-initio study. *Inorganic Chemistry Communications*, 122 :108304, 2020.

[229] Ahmad Telfah, T. Ghellab, H. Baaziz, Z. Charifi, A.M. Alsaad, and Renat Sabirianov. First-principles calculations to investigate strong half-metallic ferromagnetic and thermoelectric sensibility of LiCrX (X $=$ S, Se, and Te) alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 562 :169822, 2022.

[230] R. Hill. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349, 1952.

[231] IN Frantsevich, FF Voronov, and SA Bakuta. Elastic constants and elastic moduli of metals and nonmetals(in russian). *Kiev, Izdatel'stvo Naukova Dumka, 1982, 288*, 1982.

[232] B Mayer, H Anton, E Bott, M Methfessel, J Sticht, J Harris, and PC Schmidt. Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases. *Intermetallics*, 11(1) :23–32, 2003.

[233] Vipul Srivastava, Navdeep Kaur, Rabah Khenata, and Sajad A Dar. Investigation of the electronic, magnetic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Mn_2CoCr heusler compound : A DFT-based simulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 513 :167107, 2020.

[234] Xing-Qiu Chen, Haiyang Niu, Dianzhong Li, and Yiyi Li. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 19(9) :1275–1281, 2011.

[235] G Rogl, A Grytsiv, M Gürth, A Tavassoli, C Ebner, A Wünschek, S Puchegger, V Soprunyuk, W Schranz, E Bauer, et al. Mechanical properties of half-heusler alloys. *Acta Materialia*, 107 :178–195, 2016.

[236] J. Haines, J.M. Léger, and G. Bocquillon. Synthesis and design of superhard materials. *Annual Review of Materials Science*, 31 :1 – 23, 2001. Cited by : 1263.

[237] A. Azouaoui, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane. The temperature effect on the physical properties of CoMnSb half-heusler ferromagnetic : Density functional theory and monte carlo simulation. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 11(3) :033002, feb 2022.

[238] M.E. Fine, L.D. Brown, and H.L. Marcus. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica*, 18(9) :951–956, 1984.

[239] J. Giapintzakis, C. Grigorescu, A. Klini, A. Manousaki, V. Zorba, J. Androulakis, Z. Viskadourakis, and C. Fotakis. Low-temperature growth of nimnsb thin films by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 80(15) :2716 – 2718, 2002. Cited by : 39.

[240] C Malinowska-Adamska. Thermodynamic and transport properties of crystals in anharmonic approximation. *physica status solidi (b)*, 105(1) :359–367, 1981.

[241] P. Debye. Zur theorie der spezifischen wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14) :789–839, 1912.

[242] F. Zerarga, D. Allali, A. Bouhemadou, R. Khenata, B. Deghfel, S. Saad Essaoud, R. Ahmed, Y. Al-Douri, S.S. Safaai, S. Bin-Omran, and S.H. Naqib. Ab initio study of the pressure dependence of mechanical and thermodynamic properties of geb2o4 (b = mg, zn and cd) spinel crystals. *Computational Condensed Matter*, 32 :e00705, 2022.

[243] Pierre Louis Dulong and Alexis-Thérèse Petit. *Recherches sur quelques points importans de la theorie de la chaleur*. 1819.

[244] S Aouimer, M Ameri, D Bensaid, NE Moulay, AZ Bouyakoub, FZ Boufadi, I Ameri, and Y Al-Douri. The elastic, electronic and thermodynamic properties of a new cd based full heusler compounds–a theoretical investigation using dft based fp-lmto approach. *Acta Physica Polonica, A.*, 136(1), 2019.

[245] Mahdjoub Kheireddine Zoubir, Belkharroubi Fadila, Boudia Keltoum, Ameri Ibrahim, Blaha Lamia Farah, Y Al-Douri, and Ameri Mohammed. Structural, electronic and thermodynamic investigation of Ag_2GdSi, Ag_2GdSn and Ag_2GdPb heusler alloys : First-principles calculations. *Materials Testing*, 63(6) :537–542, 2021.

[246] Donald T Morelli and Glen A Slack. High lattice thermal conductivity solids. In *High thermal conductivity materials*, pages 37–68. Springer, 2006.

[247] Cormac Toher, Jose J Plata, Ohad Levy, Maarten De Jong, Mark Asta, Marco Buongiorno Nardelli, and Stefano Curtarolo. High-throughput computational screening of thermal conductivity, debye temperature, and grüneisen parameter using a quasiharmonic debye model. *Physical Review B*, 90(17) :174107, 2014.

[248] M.J. Otto, H. Feil, R.A.M. Van Woerden, J. Wijngaard, P.J. Van Der Valk, C.F. Van Bruggen, and C. Haas. Electronic structure and magnetic, electrical and optical properties of ferromagnetic heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 70(1) :33–38, 1987.

[249] S.M. Podgornykh, S.V. Streltsov, V.A. Kazantsev, and E.I. Shreder. Heat capacity of heusler alloys : Ferromagnetic Ni_2MnSb, Ni_2MnSn, NiMnSb and antiferromagnetic CuMnSb. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 311(2) :530–534, 2007.

[250] David Wagenknecht, Josef Kudrnovský, Libor Šmejkal, Karel Carva, and Ilja Turek. Electrical transport with temperature-induced spin disorder in NiMnSb. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 474 :517–521, 2019.

Liste des publications

Y. Toual, A. Azouaoui, S. Mouchou, A. Hourmatallah, N. Benzakour & K. Bouslykhane. "First Principle Calculations and Monte Carlo Simulations Investigation of Structural, Electronic, Magnetic, Elastic and Thermoelectric Properties of Antiperovskites Mn_3ZnX (X = C, N)." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35 (2022) : 2453-2464.

Y. Toual, A. Azouaoui, S. Mouchou, N. Benzakour, A. Hourmatallah & K. Bouslykhane . "Ni Substitution Effect on the Structural, Magnetic, Electronic, Elastic, Thermodynamic, Vibrational and Thermoelectric Properties of $Co_{2-x}Ni_xMnSb$ (x = 0, 1, 2) Ferromagnetic Heusler Alloys." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35 (2022) : 2943-2954.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Harbi, M. Moutaabbid, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane. "Thermoelectric, optoelectronic properties and dynamical stability of Lithium Carbogallium LiGaC half-Heusler semiconductor under pressures" *International Journal of Modern Physics*, 28 (2023) : 2450319.

Y. Toual, S. Mouchouu, A. Azouaoui, A. Harbi, M. Moutaabbid, A. Hourmatallah, N. Benzakour & K. Bouslykhane. "Spin and Temperature Effects on the Electronic and Thermoelectric Response of LiCrZ (Z = Sb, Bi) Li-Based Half-Heusler Ferromagnetic." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 36 (2023) : 1403–1411.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, N. Benzakour. "The thermal and mechanical properties of Li-based Half Heusler alloys LiAlZ(Z = Si, Ge) using Quasi-Harmonic Approach." *Computational Condensed Matter*, 35 (2023) : e00794.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, N. Benzakour, A. Hourmatallah. "Theoretical study of electronic, thermoelectric and optical properties of quaternary Heusler alloys FeRuTiSi and FeRuTiGe." *Solid State Communications*, 368 (2023) : 115191.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, A. Hourmatallah, N. Benzakour, K. Bouslykhane. "Study of thermoelectric, electronic, thermo-elastic and thermodynamic properties of LiYN (Y = Mg and Ca) half Heusler semiconductors at high-temperature." *Chemical Physics*, 572 (2023) : 111967.

A. Azouaoui, A. Harbi, **Y. Toual**, S. Mouchou, M Moutaabbid, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane. "Optoelectronic and thermoelectric properties of LiCuM (M=S, Se and Te) half-Heuslers : insights first principle calculations" *Physica Scripta* 98 (2023) : 095926.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Harbi, M. Moutaabbid, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane,

N. Benzakour. "First-principles calculations to investigate structural, electronic, magnetic, mechanical and thermodynamic properties of Half-Heusler alloy CoMnTe : Using GGA and GGA+U methods." *Materials Chemistry and Physics*, 307 (2023) : 128115.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Hourmatallah, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour. "DFT+U investigations and Monte Carlo simulations on the structural, mechanical, electronic and magnetic properties of the half-Heusler alloy CoMnSe for spintronics applications." *Physica B : Condensed Matter*, 670 (2023) : 415344.

A. Maouhoubi, L. Ouzaroual, **Y. Toual**, S. Mouchou, F. Mezzat, A. Azouaoui, H. Ez-Zahraouy, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, N. Benzakour. "Structural, electronic and magnetic properties of the $CuFeO_2$ multiferroic compound." *Arabian Journal of Chemistry*, 17 (2024) : 105437.

A. Azouaoui, S. Mouchou, **Y. Toual**, N. Benzakour, and A. Hourmatallah. "The study of structural, electronic, magnetic and magnetocaloric properties of antiperovskite carbides M_3AlC (M = Mn and Fe) : DFT combined with Monte Carlo simulation." *Modern Physics Letters B*, 38 (2024) : 2450281.

Y. Toual , S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane & N. Benzakour. "Pressure effect on the structural, electronic, elastic, thermodynamic and optical properties of LiZnZ (Z = N, P, and As) Li-based half-Heusler." *Phase Transitions*, (2024) : 1-18.

Y. Toual, S. Mouchou, Upasana Rani, A. Azouaoui, A. Hourmatallah, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour."Probing electronic, magnetic and thermal properties of NiMnSb Half-Heusler alloy for spintronics as an environmentally friendly energy resource : A DFT+U and Monte Carlo study." *Materials Today Communications*, 38 (2024) : 108064.

A. Azouaoui, **Y. Toual**, S. Mouchou, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "The study of physical properties of ternary intermetallic MnXGe (X=Al and Ga) alloys : Via DFT and Monte Carlo simulation." *Physica B : Condensed Matter*, (684) 2024 : 415963.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour. An examination of the structural, mechanical, dynamic stabilities, and optoelectronic properties of half-Heusler LiInSi for photovoltaic applications." *Chemical Physics Letters*, 847 (2024) : 141345.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, N. Benzakour, A. Hourmatallah. "The effect of temperature on electronic, elastic and thermodynamic properties of Co_2MnX (X= Si and Ge)." *Physica B : Condensed Matter*, 655 (2023) : 414751.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "Temperature dependence of thermodynamic and mechanical properties of Fe_2RhSi and Fe_2RhGe : An ab-initio investigation." *Solid State Communications*, 376 (2023) : 115374.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, N. Benzakour, A. Hourmatallah. Temperature dependence of the mechanical properties of Heusler Fe_2TiSi and Fe_2TiSn using the Quasi-Harmonic Approximation." *Computational Condensed Matter*, 37 (2023) : e00852.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui A. Maouhoubi, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour, A. Hourmatallah. "Thermoelectric properties of Heusler ferrimagnetic semiconductors CrVXAl (X= Ti, Zr or Hf) : A theoretical investigation using r^2SCAN functional." *Computational Materials Science*, 235 (2024) : 112840.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "Superconductivity properties of Pd-Heusler rare earth from ab initio and isotropic Eliashberg function." *Physica C : Superconductivity and its Applications*, 622 (2024) : 1354517.

S. Mouchou, **Y. Toual**, M. Khatiri, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "Ferrimagnetic half-metal Mn_2RhSi inverse Heusler for spintronic applications." *Materials Chemistry and Physics*, 320 (2024) : 129455.

S. Mouchou, **Y. Toual**, A. Azouaoui, N. Benzakour, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane. "First principles calculations of structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of $ZnNi_3X$ (X = N and C)" *Computational Condensed Matter*, 31 (2022) : e00676.

A. Azouaoui, S. Mouchou, **Y. Toual**, R. Masrour, A. Rezzouk, N. Benzakour. "Superconductivity properties of the intermetallic antiperovskite $MgNi_3X$ (X = C and N) : DFT and isotropic Eliashberg function." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2024) : 112257.

A. Azouaoui, **Y. Toual**, S. Mouchou, A. Rezzouk, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "The comparative study of structural, optoelectronic and thermoelectric properties of Li-based half-Heusler alloys via GGA and meta-GGA functionals." *Computational Materials Science* 244 (2024) : 113191.

A. Azouaoui, **Y. Toual**, S. Mouchou, A. Hourmatallah, N. Benzakour. "The study of physical properties of ternary intermetallic MnXGe (X= Al and Ga) alloys : Via DFT and Monte Carlo simulation." *Physica B : Condensed Matter* 684 (2024) : 415963.

Y. Toual, S. Mouchou, A. Azouaoui, A. Harbi, A. Hourmatallah, K. Bouslykhane, N. Benzakour. "First principles study of structural and optoelectronic properties of semiconductor $NaBeP_xN_{1-x}$ alloys for photovoltaic applications." *Computational and Theoretical Chemistry* (2024) : 114845.