جامعة سيدي محمد بن عبد الله بفاس
UIVERSITE SIDI MOHAMED BEN ABDELLAH DE FES
FACULTE DES SCIENCES DHAR EL MEHRAZ

N° d'ordre : 75/2024

Centre des Etudes Doctorale : **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 de Physique de Solide**

Thèse de doctorat

Contribution à l'étude des propriétés physiques des alliages Heusler

Présentée par : **Slimane MOUCHOU**

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

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

Soutenue le : 21/12/2024 devant le jury :

Prénom et Nom	Grade	Etablissement	Qualité
Pr. Khalid BOUSLYKHANE	PES	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Président
Pr. Adil CHAHBOUN	PES	UAE – Faculté des Sciences et Techniques, Tanger	Rapporteur
Pr. Mourad BOUGHRARA	PES	UMI – Faculté des Sciences, Meknès	Rapporteur
Pr. Abdellah REZZOUK	PES	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Rapporteur
Pr. Rachid MASROUR	PES	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Examinateur
Pr. Jaouad KHARBACH	PH	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Examinateur
Pr. Rachid AHFIR	PH	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Examinateur
Pr. Najib BENZAKOUR	PES	USMBA – Faculté des Sciences, Fès	Directeur de thèse

Année Universitaire : 2024-2025

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury qui ont bien voulu examiner mon travail et enrichir mes travaux de recherche. Mes remerciements vont tout particulièrement à mon directeur de thèse, Professeur **Najib BENZAKOUR**, pour son encadrement rigoureux et ses précieux conseils. Je tiens à remercier le président du jury, Professeur **Khalid BOUSLYKHANE** pour l'immense honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger et présider ce jury.. Je suis également très reconnaissant aux rapporteurs, Professeur **Abdellah REZZOUK**, Professeur **Mourad BOUGHRARA** et Professeur **Adil CHAHBOUN**, pour leurs remarques constructives et leurs suggestions. Je souhaite remercier tout particulièrement les examinateurs, Professeur **Rachid MASROUR**, Professeur **Jaouad KHARBACH**, et Professeur **Rachid AHFIR** pour leur participation à ce jury et aussi pour leurs remarques constructives et leurs suggestions.

Je tiens à adresser un remerciement tout particulier à mes amis, **Youssef TOUAL** et **Abdelouahid AZOUAOUI**, pour leurs suggestions, leurs encouragements, leur soutien inconditionnel et leurs discussions scientifiques enrichissantes qui ont contribué à corriger mes erreurs conceptuelles et à faire avancer mes recherches. Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude à mon collègue et ami d'études lors du cycle de licence à la Faculté des Sciences de Meknès, **Abderrazzak AAOUINE**. Ses encouragements et son soutien ont joué un rôle déterminant dans l'accomplissement de mon parcours académique, notamment l'obtention du master.

Je rends hommage à la mémoire de mon professeur **Ahmed HOURMATALLAH**, qui a été pour moi un guide éclairé, un conseiller avisé et un encourageant sans pareil. Que Dieu l'accueille en son vaste paradis.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à ma chère mère Fatima, à mon cher père, Mohamed, et à mes frères Morad et Younes et ma petite sœur Amal, pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille.

Je pense avec une profonde émotion à mon oncle Abdelhadi MOUCHOU, et à ma tante Hafida EL HAIL, emportés par la maladie. Que Dieu les accueille en son saint paradis.

Je tiens à remercier tout particulièrement le Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST) et HPC-MARWAN, qui m'ont permis d'utiliser l'infrastructure de calcul haute performance (HPC) pour effectuer les calculs complexes. Cela a été une excellente occasion pour moi de développer mes compétences dans l'utilisation de ces outils informatiques.

Table des matières

Table des matières vii

Liste des abréviations 3

Liste des figures 4

Liste des tableaux 9

Résumé 11

Abstract 12

Introduction générale 13

A Étude bibliographique 15
1 Chronologie du développement des alliages Heusler . . . 15
2 Classification structurale des alliages Heusler . . . 16
2.1 Structures cristallines . . . 16
2.2 Heusler Régulier . . . 17
2.3 Heusler Inverse . . . 18
2.4 Heusler Quaternaire . . . 18
3 Nouvelles générations des alliages Heusler . . . 19
3.1 d^0-Heusler . . . 19
3.2 Heusler *all-d-metal* . . . 20
4 Moment magnétique et site de préférence . . . 20
4.1 Règle de Burch . . . 20
4.2 Règle de Slater-Pauling . . . 22
5 Transformation martensitique . . . 24
5.1 Définition . . . 24
5.2 Effet Jahn-Teller . . . 24
5.3 Prédiction de distorsion structurale . . . 25
6 Méthodes de synthèse des alliages Heusler . . . 26
6.1 Heusler polycristaux . . . 26
6.2 Heusler en couches minces . . . 27
7 Fonctionnalités avancées des alliages Heusler . . . 28
7.1 Les applications en spintronique . . . 28
7.2 Les applications en thermoélectricité . . . 31

B Modèles théoriques et méthodes computationnelles 34
1 Introduction . . . 34
2 Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . 35
2.1 Équation de Schrödinger . . . 35
2.2 Approximation de Born-Oppenheimer . . . 36

2.3 La densité électronique . . . 37
2.4 Modèle de Thomas et Fermi . . . 38
2.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn . . . 38
2.6 Théorie de Kohn et Sham . . . 39
3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation . . . 42
3.1 Échelle de Jacob . . . 42
3.2 Approximation de la densité locale . . . 43
3.3 Approximation du gradient généralisé . . . 44
3.4 Les fonctionnelles méta-GGA . . . 45
3.5 Les fonctionnelles hybrides . . . 47
3.6 Les fonctionnelles doubles hybrides . . . 48
4 Approximation Quasi-Harmonique . . . 49
4.1 Approximation Harmonique . . . 49
4.2 Propriétés thermiques des solides . . . 49
4.3 Propriétés mécaniques des solides . . . 51
4.4 Critères de stabilité de Born . . . 55
5 Ensembles de base . . . 55
6 Pseudo-potentiels . . . 56
6.1 La construction des pseudo-potentiels . . . 56
6.2 Pseudo-potentiels à norme conservée . . . 57
6.3 Pseudo-potentiels ultra-doux . . . 58
6.4 Pseudo-potentiels ondes augmentées de projecteurs . . . 58
7 Équation de transport de Boltzmann . . . 59
7.1 La limite du modèle de transport classique . . . 59
7.2 Théorie semi-classique . . . 59
8 Les packages de calcul . . . 63
8.1 QUANTUM ESPRESSO . . . 63
8.2 BoltzTraP . . . 64

C Alliages Heusler réguliers **65**
1 Introduction . . . 65
2 Effet de la température sur les propriétés physiques de Co_2MnSi et Co_2MnGe . . . 66
2.1 Méthodes computationnelles . . . 66
2.2 Résultats et discussion . . . 66
2.2.1 Propriétés structurales . . . 66
2.2.2 Propriétés électroniques . . . 68
2.2.3 Constantes élastiques et propriétés mécaniques . . . 71
2.2.4 Propriétés thermodynamiques . . . 73
2.3 Dépendance des propriétés mécaniques à la température . . . 76
3 Dépendance en température des propriétés mécaniques des Heusler Fe_2TiSi et Fe_2TiSn 80
3.1 Méthodes computationnelles . . . 80
3.2 Résultats et discussion . . . 81
3.2.1 Propriétés électroniques . . . 81
3.2.2 Stabilité dynamique . . . 84
3.2.3 Propriétés mécaniques . . . 85
4 Conclusion . . . 91

D Alliages Heusler inverses **93**
1 Introduction . . . 93
2 Propriétés physiques de Mn_2RhSi . . . 94
2.1 Méthodes computationnelles . . . 94

2.2 Propriétés structurales . . . 95
2.3 Propriétés magnétiques . . . 98
2.4 Propriétés électroniques . . . 100
2.5 Propriétés thermodynamiques . . . 102
2.6 Propriétés mécaniques . . . 105
3 Propriétés physiques de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe . . . 108
3.1 Méthodes computationnelles . . . 108
3.2 Propriétés structurales . . . 109
3.3 Propriétés magnétiques . . . 109
3.4 Propriétés électroniques . . . 112
3.5 Transformation martensitique . . . 113
3.6 Stabilité dynamique . . . 115
3.7 Expansion thermique . . . 116
3.8 Propriétés thermodynamiques . . . 117
3.8.1 Chaleur spécifique . . . 117
3.8.2 Entropie . . . 119
3.9 Propriétés mécaniques . . . 119
4 Conclusion . . . 121

E Alliages Heusler quaternaires **123**
1 Introduction . . . 123
2 Propriétés thermoélectriques de CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl . . . 124
2.1 Méthodes computationnelles . . . 124
2.2 Résultats et discussion . . . 124
2.2.1 Optimisation structurale . . . 124
2.2.2 Stabilité dynamique . . . 127
2.2.3 Propriétés électronique et état magnétique . . . 128
2.2.4 Propriétés thermoélectriques . . . 131
2.2.5 Performance et efficacité thermoélectrique . . . 135
3 Conclusion . . . 139

F Alliages Heusler supraconducteurs **141**
1 Introduction . . . 141
2 Les théories de la supraconductivité . . . 143
2.1 La théorie de BCS . . . 143
2.2 La théorie d'Eliashberg . . . 145
3 Supraconductivité dans les alliages Heusler à base de Palladium Pd . . . 146
3.1 Méthodes computationnelles . . . 146
3.2 Résultats et discussion . . . 147
3.2.1 Stabilité structurale . . . 147
3.2.2 Propriétés électroniques . . . 149
3.2.3 Couplage électron-phonon . . . 151
3.2.4 Propriétés supraconductrices . . . 153
4 Conclusion . . . 156

Conclusion générale et percpectives **159**

Bibliographie **163**

Liste des publications **183**

Liste des abréviations

- DFT : Density Functional Theory
- DFPT : Density Functional Perturbation Theory
- PMA : Perpendicular Magnetic Anisotropy
- RPA : Random Phase Approximation
- MSM : Magnetic Shape-Memory
- PW : Plane-Wave
- FL-APW : Full-Potential Linearized Augmented Plane-Wave
- PAW : Projector Augmented Wave
- APW : Augmented Plane Wave
- LAPW : Linearized Augmented Plane Wave
- HA : Harmonic Approximation
- QSA : Quasi-Static Approximation
- QHA : Quasi-Harmonic Approximation
- BTT : Boltzmann Transport Theory
- BTE : Boltzmann Transport Equation
- RBA : Rigid Band Approximation
- RTA : Relaxation Time Approximation
- CRTA : Constant Relaxation Time Approximation
- LDA : Local-Density Approximation
- LSDA : Local Spin-Density Approximation
- GGA : Generalized Gradient Approximation
- PBE : Perdew Burke Ernzerhof
- STS : Scanning Tunneling Spectroscopy
- DOS : Density of States
- GMR : Giant Magnetoresistance
- SCAN : Strongly Constrained and Appropriately Normed
- rSCAN : regularized Strongly Constrained and Appropriately Normed
- r^{2}SCAN : restored regularezid Strongly Constrained and Appropriately Normed
- HSE : Heyd-Scuseria-Ernzerhof
- MBPT : Many-Body Perturbation Theory
- BCS : Bardeen-Cooper-Schrieffer
- SSCHA : Self-Stochastic consistent Harmonic Approximation
- DMFT : Dynamical Mean-Field Theory

Liste des figures

A.1 Structure cristalline du groupe d'espace Fm$\bar{3}$m. 17

A.2 Structure cristalline du groupe d'espace F$\bar{4}$3m. 17

A.3 La structure cristalline de Heusler Régulier. 18

A.4 La structure cristalline de Heusler Inverse. 18

A.5 La structure cristalline de Heusler Quaternaire. 19

A.6 Les combinaisons possibles pour les alliages Heusler. 21

A.7 Distorsion tétragonale dans les alliages Heusler. 24

A.8 Probabilité de la distorsion tétragonale en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi [1]. 25

A.9 Densité d'états pour (a) un semi-conducteur, (b) un demi-métal et (c,d) un semi-conducteur *spin gapless*. "↑" et "↓" indiquent respectivement le canal de spin majoritaire et minoritaire [2]. 28

B.1 Cycle du champ auto-cohérent de minimisation de la fonctionnelle d'énergie. 41

B.2 L'échelle de Jacob. 43

B.3 Comparaison des fonction d'onde dans le potentiel coulombien du noyau à celles des pseudo-fonction. 57

C.1 Représentation schématique de la maille élémentaire primitive (à gauche) et de la maille conventionnelle (à droite) de Co_2MnX. 66

C.2 L'énergie totale E_t en fonction du paramétrer de la maille a (a) pour Co_2MnSi et (b) pour Co_2MnGe. 67

C.3 Structure de bandes électronique de Co_2MnSi et de Co_2MnGe. 69

C.4 Densité d'états électronique totale et partial de (a) Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe. . . 70

C.5 Densité d'états électronique totale pour différentes températures de (a) Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe. 71

C.6 La polarisation de spin P en fonction de la température de Co_2MnSi et Co_2MnGe. . . 71

C.7 (a) Les courbes de dispersion phononique et la densité totale d'états de Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe. 73

C.8 (a) Entropies électronique S^{ele} et (b) vibrationnelle S^{vib} en fonction de la température. 75

C.9 (a) Énergies interne électroniques E^{ele} et (b) vibrationnelles E^{vib} en fonction de la température. 75

C.10 (a) Énergies libres électronique F_{ele} et (b) vibrationnelle F_{vib} en fonction de la température. 76

C.11 (a) Chaleur spécifique électronique C_v^{ele} et (b) vibrationnelle C_v^{vib} en fonction de la température. 77

C.12 Chaleur spécifique ($C_v = C_v^{ele} + C_v^{vib}$) en fonction de la température. 77

C.13 Paramètre de maille de Co_2MnSi et Co_2MnGe avec les paramètres de maille expérimentaux issus des travaux expérimentaux de S. J. Ahmed et al. [3]. 78

C.14 (a-c) Dépendance à la température des constantes élastiques et (d-f) des modules d'élasticité. 78

C.15 L'impact de la température sur (a) le coefficient de Pugh k, (b) le rapport de Zener A_Z et (c) le coefficient de Poisson ν. 79

C.16 Structure cristalline de Fe_2TiSi ou Fe_2TiSn visualisée par `VESTA`. 81

C.17 Structure de bande et densité d'états electronique de Fe_2TiSi comptés par les fonctionnelles (a) PBE, (b) SCAN et (c) r^2SCAN. 82

C.18 Structure de bande et densité d'états electronique de Fe_2TiSn comptés par les fonctionnelles (a) PBE, (b) SCAN et (c) r^2SCAN. 82

C.19 Les courbes dispersion des phonons et de la densité d'états de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn. . . 85

C.20 Paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique linéaire en fonction de la température. 86

C.21 Constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température. 88

C.22 Modules d'élasticité B, E et G en fonction de la température. 88

C.23 Variation des coefficients de Poisson ν et de Pugh k en fonction de la temérature. . . 89

C.24 L'effet de la température sur la dureté de Vickers H_v. 90

D.1 Structure cristalline de Heusler inverse Mn_2RhSi. (Mn_b en rouge et Mn_c en vert) . . 96

D.2 Différence d'énergie ($E_t - E_0$) en fonction du paramètre de réseau a. 96

D.3 Différence d'énergie ($E_t - E_0$) en fonction du rapport c/a. 97

D.4 Diagramme schématique d'hybridation orbitale de Mn_2RhSi. 98

D.5 Dépendance thermique de l'aimantation. 100

D.6 Dépendance thermique de la susceptibilité χ. 100
D.7 Cycle d'hystérésis magnétique à différentes valeurs de température. 101
D.8 Structure de bandes électronique, densité d'états électronique totale et partielle. . . . 101
D.9 Structure de bandes phononique, densité d'états phononique total et partiel. 102
D.10 Dépendance en température de l'énergie interne et ainsi de ses composantes. 103
D.11 Comportement de l'entropie et ainsi de ses composantes avec la température. 104
D.12 Comportement de l'énergie libre ainsi de ses composants avec la température. 104
D.13 Comportement de la chaleur spécifique et ainsi de ses composantes en fonction de la température. 105
D.14 Variation de C_{ij} avec la température. 106
D.15 Variation du coefficient de dilatation linéaire α et du paramètre de réseau a en fonction de la température. 106
D.16 Dépendance en température de B, E et G. 107
D.17 Dépendance en température des coefficients de Poisson ν et de Pugh k. 107
D.18 La structure cristalline de Heusler inverse. 109
D.19 Évolution de l'aimantation en fonction de la température de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe. . . 111
D.20 Susceptibilité χ(T). 112
D.21 L'aimentation normalisée $\langle m_t \rangle / m_0$ et la courbe ajustée m(T). 112
D.22 Structure de bandes et densité d'états électroniques. 114
D.23 Structure de bandes et densité d'états électroniques. 114
D.24 Évolution de la différence des énergies totales en fonction de rapport c/a en utilisant la méthode GGA+U. 115
D.25 Structure de bandes et densité d'états phononique. 116
D.26 Coefficient de dilatation thermique et paramètre de maille en fonction de la température. 117
D.27 Chaleur spécifique C_v en fonction de la température. 117
D.28 Entropie S en fonction de la température. 119
D.29 Constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température. 120
D.30 Modules élastiques B, G et E en fonction de la température. 120
D.31 Indice d'anisotropie de Zener A_z en fonction de la température. 121
D.32 Coefficients de Poisson ν et de Pugh k en fonction de la température. 121

E.1 Structure cristalline de la phase cubique des alliages Heusler quaternaires. 125

E.2 Différence entre l'énergie totale et l'énergie de l'état fondamental $E_t - E_0$ en fonction du paramètre de la maille a. . . . 125
E.3 La différence d'énergie, ΔE, entre les énergies de la structure tétragonale et de la structure fondamentale cubique en fonction du rapport c/a. . . . 127
E.4 Structure magnétique des Heusler quaternaires ferrimagnétiques où X peut être Ti, Zr ou Hf. . . . 128
E.5 Structure de bandes et de la densité d'états phononiques. . . . 129
E.6 Structure de bandes et densité d'états électroniques calculées en utilisant la fonctionnelle r^2SCAN. . . . 129
E.7 Courbe ajustée du temps de relaxation en fonction de la température τ(T). . . . 132
E.8 Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. . . . 133
E.9 Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. . . . 134
E.10 Conductivité thermique électronique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. . . . 134
E.11 Conductivité thermique du réseau κ_l en fonction de la température. . . . 136
E.12 Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. . . . 137
E.13 Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K. . . . 137
E.14 Facteur de mérite zT en fonction de la concentration des porteurs d'électrons n_e. . . . 138
E.15 Facteur de puissance PF en fonction de la concentration des porteurs d'électrons n_e. . . 138
E.16 Facteur de mérite zT en fonction de la concentration des porteurs de trous n_h. . . . 138
E.17 Facteur de puissance PF en fonction de la concentration des porteurs de trous n_h. . . 139

F.1 Comportement de la chaleur spécifique et de la résistivité au voisinage T_c. . . . 143
F.2 Mécanisme de formation de paire de Cooper. . . . 144
F.3 L'échange d'un phonon produit une attraction entre les électrons proches du niveau de Fermi. . . . 144
F.4 La structure cristalline Heusler et la $1^{ére}$ zone de Brillouin correspondante. . . . 147
F.5 Énergie totale $(E_t - E_0)$ en fonction de paramètre de la maille a. . . . 148
F.6 Énergie total $(E_t - E_0)$ en fonction de rapport c/a. (a_0 : Paramètre optimisé) . . . 149
F.7 Les structures de bandes et la densité d'états électroniques. . . . 150
F.8 Les surfaces de Fermi de Pd_2TmSn dans la $1^{ére}$ zone de Brillouin. . . . 151
F.9 Les surfaces de Fermi de Pd_2YbSn dans la $1^{ére}$ zone de Brillouin. . . . 151
F.10 Les surfaces de Fermi de Pd_2LuSn dans la $1^{ére}$ zone de Brillouin. . . . 151

F.11 La structure de bandes et la densité d'états phononique. 152

F.12 La fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2F(\omega)$ et le couplage électron-phonon λ. 153

F.13 Température de supraconductivité T_c et facteur de correction f_1f_2 en fonction répulsion coulombienne effective μ^*. 154

Liste des tableaux

A.1 Positions de Wyckoff du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. 17

A.2 Positions de Wyckoff du groupe d'espace $F\bar{4}3m$. 17

A.3 Les arrangements possibles des atomes dans un Heusler quaternaire. 21

C.1 État magnétique et paramètre de réseau calculé a, énergie de formation ΔE_f, énergie de cohésion ΔE_c, moments magnétiques locaux μ^{Co}, μ^{Mn}, μ^{X} et total μ_{tot} par maille unitaire. 68

C.2 Densité partielle des états $n(E_F)$ de Co et Mn, densité totale $n(E_F)$ de Co_2MnX, paramètre de Stoner I_i de Co et Mn, paramètre de Stoner calculé I_s et produit de Stoner $I_s n(E_F)$ de Co_2MnX. 69

C.3 Les valeurs calculées de la densité des états de spin minoritaire et majoritaire au niveau de Fermi, ainsi que la polarisation de spin P pour différentes valeurs de température [4]. 70

C.4 Les constantes élastiques C_{ij}, le module de compressibilité B, le module de Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν avec les résultats d'autres résultats disponibles dans la littérature. 73

C.5 Les valeurs de la masse moléculaire M, de la densité ρ, de la vitesse des ondes longitudinale ν_l, transversale ν_t), de la vitesse moyenne ν_m et de la température de Debye T_D. 74

C.6 Les coefficients γ et β de Co_2MnSi et Co_2MnGe. 76

C.7 Les valeurs théoriques et les mesures expérimentales de C_v à 100K et 350K. 77

C.8 Les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité B, E et G à différentes valeurs de températures [4]. 79

C.9 Largeur et nature des gaps de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn. 83

C.10 Module de compressibilité B et température de fusion de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn. 86

C.11 Constantes élastiques C_{ij} à 0K. 87

C.12 Modules d'élasticité B, E et G à 0K. 89

D.1 Paramètre de la maille optimisé a_0, énergies de formation ΔE_f et de cohésion ΔE_c par atome, et module de compressibilité B. 97

D.2 Moment magnétique total et moment magnétique local de chaque atome, avec les résultats disponibles dans la littérature. 99

D.3 Interactions d'échange J_{ij} et température de Curie T_C. 99

D.4 Bande interdite électronique $\Delta E_g^{\uparrow}$ et $\Delta E_g^{\downarrow}$, et polarisation de spin P au niveau de Fermi. 102

D.5 Densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$, température de Debye T_D, et les coefficients γ et β de Mn_2RhSi [5]. 105

D.6 Constants d'élasticité C_{ij} à différentes température. 106

D.7 Modules d'élasticité B, E, G et ν et coefficient de Pugh k à différentes valeurs de température. 107

D.8 Paramètre de Hubbard U (eV) [6]. 109

D.9 Paramètres de la maille a, moment magnétique total m_t et local donnés par différentes méthodes de calcul. 110

D.10 Interactions d'échange J_{ij} en (meV) et la température de Curie T_C en (K). 110

D.11 La densité d'états et la polarisation de spin P au niveau de Fermi [6]. 113

D.12 Valeurs ajustées de γ, β et T_D. 118

E.1 Paramètre de réseau à l'équilibre a, énergie de formation ΔE_f et énergie de cohésion ΔE_c par atome. 126

E.2 Moments magnétiques calculés en utilisant les fonctionnelles PBE, r^2SCAN et SCAN. (X = Ti, Zr ou Hf) 127

E.3 Valeurs des bandes interdites en eV fournies par fonctionnelles PBE, r^2SCAN et SCAN. 130

E.4 Calcul de τ à partir de σ et σ/τ. 132

E.5 Extrémums du coefficient de Seebeck en μV/K à différentes températures [7]. 133

E.6 Valeurs calculées de T_D, γ, et κ_l à différentes températures. 136

F.1 Paramètre de la maille a_0, volume V_0, module décompression B et le rapport c/a. . . 148

F.2 Contribution de chaque mode phononique au couplage électron-phonon λ. 153

F.3 Les caractéristiques de supraconductivité des alliages Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn. 155

F.4 Calcul du coefficient de Sommerfeld γ, rapports $2\Delta_o/k_BT_c$ et ΔC_v, chute de chaleur spécifique $\Delta C_v(T_c)$ et de la bande interdite supraconductrice Δ_o. 155

Résumé

Les sciences des matériaux ont connu des progrès importants, notamment grâce à l'évolution des méthodes de simulation numérique. Les alliages Heusler, qui ont bien bénéficié de ces avancées et font l'objet de cette thèse. Les alliages Heusler, de formule générale X_2YZ pour les Heusler réguliers et inverses et XX'YZ pour les Heusler quaternaires, ont été étudiés à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et de ses extensions, ainsi que de la théorie semi-classique de Boltzmann et de la simulations Monte Carlo.

Les Heusler réguliers Co_2MnSi et Co_2MnGe sont ferromagnétiques, demi-métalliques et ont une forte polarisation de spin à température ambiante. Les Heusler réguliers Fe_2TiSi et Fe_2TiSn sont des matériaux thermoélectriques, ont une excellente stabilité mécanique jusqu'à 1000K. Le Heusler inverse ferrimagnétique Mn_2RhSi de nature demi-métallique possède un gap de 0.85eV dans la bande de spin majoritaire calculé avec r^2SCAN, et une température de Curie supérieure à la température ambiante. Les Heusler quaternaires ferrimagnétiques CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl, de nature semi-conductrice, exhibent d'excellentes propriétés thermoélectriques, particulièrement CrVTiAl et CrVHfAl.

Les Heusler réguliers Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn présentent une supraconductivité à basse température ($T_c < 3K$) due à un couplage électron-phonon modéré. La théorie d'Eliashberg, couplée à des calculs DFT, permet d'estimer avec précision ce couplage et de prédire les températures critiques qui ont en bon accord avec les données expérimentales.

Mots clés — Heusler ; Demi-métal ; Spintronique ; Thermoélectrique ; DFT ; Théorie d'Eliashberg ; QHA ; Théorie semi-classique ; Modèle d'Ising ; Correction de Hubbard.

Abstract

Materials science has made significant strides, especially thanks to the evolution of numerical simulation methods. Heusler alloys, which have greatly benefited from these advancements, are the focus of this thesis. Heusler alloys, with the general formula X_2YZ for regular and inverse Heusler and XX'YZ for quaternary Heusler alloys, have been studied using density functional theory (DFT) and its extensions, as well as the semi-classical Boltzmann theory and Monte Carlo simulations.

The regular Heusler alloys Co_2MnSi and Co_2MnGe, which are ferromagnetic and half-metallic, exhibit strong spin polarization at room temperature. The regular Heusler alloys Fe_2TiSi and Fe_2TiSn are thermoelectric materials and display excellent mechanical stability up to 1000K. The inverse ferrimagnetic Heusler Mn_2RhSi is a half-metallic and has a gap of 0.85eV in the majority spin band calculated with r^2SCAN, and a Curie temperature above room temperature. The quaternary ferrimagnetic Heusler alloys CrVTiAl, CrVZrAl, and CrVHfAl, which are semiconducting, exhibit excellent thermoelectric properties, particularly CrVTiAl and CrVHfAl.

The regular Heusler alloys Pd_2TmSn, Pd_2YbSn, and Pd_2LuSn exhibit low-temperature superconductivity ($T_c < 3K$) due to a moderate electron-phonon coupling. Eliashberg theory, coupled with DFT calculations, allows for the accurate estimation of this coupling and the prediction of critical temperatures that are in good agreement with experimental data.

Keywords — Heusler ; Half-metal ; Spintronic ; Thermoelectric ; DFT ; Eliashberg theory ; QHA ; Semi-classical theory ; Ising model ; Hubbard correction.

Introduction générale

Le progrès technologique dans divers domaines et secteurs industriels nécessite également un développement dans les sciences des matériaux. Les propriétés des matériaux dépendent de l'application, mais généralement, les matériaux doivent être durables et respectueux de l'environnement. Les efforts de recherche dans les sciences des matériaux sont essentiels pour l'innovation technologique. Cela inclut les travaux expérimentaux de recherche en laboratoire ; malheureusement, ces travaux sont très coûteux et nécessitent davantage de temps pour développer des dispositifs répondant à des exigences spécifiques. C'est là que la simulation numérique intervient pour traiter ce type de problématique. L'exploration de dispositifs dans une telle application ne peut se faire sans le soutien de la simulation numérique. Elle permet de compléter les images fournies par l'expérience, mais avant tout, la simulation permet de proposer des solutions innovantes et de les tester avant même la fabrication ou l'implémentation des échantillons. Bien que la simulation en physique et en chimie repose sur un ensemble d'approximations, elle reste un bon outil pour étudier, prévoir, expliquer et comprendre les propriétés physiques et chimiques des matériaux.

Depuis l'observation des propriétés magnétiques inhabituelles dans l'alliage Heusler Cu_2MnAl en 1903, et la découverte de la demi-métallicité dans MnNiSb et Co_2MnSn, les alliages Heusler attirent l'attention des chercheurs pour diverses applications industrielles [8–10]. Les alliages Heusler présentent plusieurs propriétés fondamentales en plus de la demi-métallicité, qui assure une polarisation de spin de 100%. Ils ont une large température de Curie ou de Néel, ainsi qu'une bonne stabilité thermique et mécanique [11]. Certains alliages Heusler subissent une transition martensitique, se traduisant généralement par un allongement dans l'une des directions. Cette propriété permet à ces matériaux d'avoir une large anisotropie magnétique perpendiculaire [12]. Les alliages Heusler trouvent des applications dans divers domaines, notamment la spintronique, la thermoélectricité, l'optoélectronique [10].

L'étude préliminaire des alliages Heusler se fait de manière plus simple par rapport à d'autres alliages. En effet, ces alliages sont régis par certaines règles, telles que la règle de Burch, qui prédit les positions des atomes dans la structure cristalline [13], la règle de Slater-Pauling, qui permet de calculer le moment magnétique et de prévoir l'état électronique [14], et la règle de Matthias, qui sert à prévoir la supraconductivité dans les alliages Heusler [15, 16]. L'ajustement de la composition atomique dans les alliages Heusler, autrement dit, l'ajustement du nombre d'électrons de valence, permet de modifier l'état magnétique et/ou électronique de l'alliage, ce qui rend les alliages Heusler plus maniables et permet d'avoir diverses propriétés physiques.

En s'appuyant sur des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et ses extensions, et de la théorie semi-classique de Boltzmann, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, magnétiques, mécaniques et thermoélectriques de ces matériaux. Les résultats obtenus mettent en évidence la diversité des comportements possibles de ces alliages, en fonction de leur composition chimique et de leur structure cristalline. Le long de cette thèse, on s'intéresse à étudier les propriétés physiques de quelques alliages Heusler pour diverses applications en spintronique ou thermoélectrique, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité pour simuler la structure électronique, la théorie des perturbations de la fonctionnelle de densité pour simuler les propriétés thermodynamiques et donc les propriétés mécaniques, la simulation Monte Carlo pour simuler l'effet de la température sur les propriétés magnétiques, la théorie semi-classique de Boltzmann pour les propriétés de transport et enfin la théorie d'Eliashberg isotropique pour étudier les propriétés de supraconductivité.

Grâce à des études détaillées, nous avons pu caractériser les propriétés physiques des alliages Heusler. Ces investigations ont mis en évidence des matériaux répondant aux critères requis pour des applications spécifiques, telles que la spintronique et la thermoélectricité. Les résultats obtenus sont encourageants et suggèrent que les alliages Heusler constituent une plateforme prometteuse pour le développement de matériaux pour les fonctionnels avancés.

Ce manuscrit est composé de six parties. Les deux premières sont consacrées à une étude bibliographique des alliages Heusler et une étude théorique des modèles théoriques et des méthodes computationnelles. La troisième partie est dédiée aux alliages Heusler réguliers. Dans cette partie, nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés physiques des deux matériaux Co_2MnSi et Co_2MnGe, puis la dépendance en température des propriétés mécaniques des deux alliages thermoélectriques Fe_2TiSi et Fe_2TiSn. Dans la quatrième partie, nous avons étudié les propriétés thermodynamiques et mécaniques des trois alliages Heusler inverses Fe_2RhSi, Fe_2RhGe et Mn_2RhSi, et discuté le potentiel du dernier alliage pour des applications spintroniques. L'avant-dernière partie est consacrée aux alliages Heusler quaternaires CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl, où nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des trois Heusler ainsi discuté leur applicabilité dans le domaine thermoélectrique. Enfin, dans la dernière partie, nous avons étudié les propriétés supraconductrices des trois alliages Heusler supraconducteurs Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn en appliquant la théorie isotropique d'Eliashberg.

Chapitre A

Étude bibliographique

1 Chronologie du développement des alliages Heusler

Le premier alliage Heusler Cu_2MnAl a été découvert en 1903 par un chimiste allemand nommé Frederick Heusler [9]. Cet alliage, que l'on appelle maintenant par l'alliage Heusler d'après son découvreur. L'alliage Cu_2MnAl est un alliage métallique composé de cuivre Cu, de manganèse Mn et d'aluminium Al. Cet alliage est constitué de deux atomes de Cu pour un atome de Mn et un atome Al. L'alliage Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique, il peut être aimanté, alors qu'aucun de ses éléments constitutifs ne l'est individuellement [17, 18].

En 1934, Bradley et Rogers ont déterminé la structure du composé de Heusler d'origine Cu_2MnAl [19]. Ils ont découvert qu'il cristallise dans une structure cubique à faces centrées (cfc) du groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et de numéro de classification N°225. La même année, Otto Heusler, le fils de Frederick Heusler a découvert d'autres composés présentant la même combinaison d'éléments : des métaux de transition et des éléments du groupe principal [8]. Ces composés partageaient une structure cfc, mais avec un groupe d'espace différent $F\bar{4}3m$ et un numéro de N°216. On les appelle des alliages Heusler inverses. Les alliages Heusler sont décrits comme une combinaison des structures de type NaCl et de type ZnS. En mélangeant ces deux structures de base NaCl et ZnS, on obtient un nouveau type de structure, caractéristique des composés de Heusler, qui peut donc présenter quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées distincts.

En 1951 et 1952, Nowotny et Juza ont publié des articles sur deux groupes de matériaux distincts [20, 21] : La structure de Nowotny LiMgAs et la structure de Juza CuMgAs. Aujourd'hui, on les appelle collectivement les phases Nowotny-Juza. C'est L. Castelliz qui a établi le lien conceptuel entre ces deux phases [22, 23]. Les phases Nowotny-Juza peuvent être combinées pour former une nouvelle structure, similaire à celle des alliages Heusler nommés demi-Heusler. En effet, les alliages de ce type possèdent un sous-réseau cfc vide par rapport au Heusler Cu_2MnAl. En remplissant ce quatrième sous-réseau, on peut former une série de composés entre les demi-Heusler et les Heusler, décrits par les formules XYZ et X_2YZ, respectivement. Les deux atomes X et Y sont des métaux de transition et Z un atome du groupe principal.

En 1971, P. J. Webster a effectué des mesures de magnétisation à saturation, de diffraction des

rayons X et des neutrons sur des alliages Heusler ferromagnétiques à base de cobalt. Il a découvert que ces alliages ont des températures de Curie supérieures à la température ambiante, certaines dépassant même 900 K [24]. R. A. Groot en 1983 a mis en évidence, à l'aide des calculs de premiers principes, la propriété demi-métallique dans le demi-Heusler NiMnSb [25]. En 1995, S. Ishida et al. ont prévu théoriquement le comportement demi-métallique dans les Heusler de formule Co_2MnZ [26].

Les premiers alliages Heusler supraconducteurs ont été reportés par Ishikawa et al. en 1983 [27]. Ces Heusler ont une formule générale Pd_2RZ, où R représente un élément des terres rares. Les alliages Heusler supraconducteur ont une très basse température de supraconductivité, ou dans le meilleur des cas, cette température ne dépasse pas 6K [28].

Au cours des 10 dernières années, les alliages Heusler ont connu un développement considérable. Les chercheurs ont découvert plusieurs propriétés très intéressantes qui font des alliages Heusler des matériaux prometteurs pour une large gamme d'applications, surtout en spintronique. D'après S. Ouardi [29, 30], l'alliage Mn_2CoAl se comporte comme un semi-conducteur *spin-gapless*, ce qui concorde avec des calculs théoriques antérieurs. Les semi-conducteurs *spin-gapless* sont des matériaux semi-conducteurs magnétiques, mais dont l'une des directions de spin, la bande interdite est très étroite, voire nulle. En conséquence, la densité d'états au niveau de Fermi est également nulle dans cette direction. Cette classe de matériaux est prometteuse pour révolutionner la spintronique en ouvrant des perspectives pour étudier de plus les alliages Heusler.

Les alliages Heusler présentent également d'autres variantes. L'une d'entre elles est le composé quaternaire, qui contient quatre atomes distincts. Ce type d'alliage présente des propriétés similaires aux alliages Heusler ternaires, telles que le demi-métal et *spin-gapless* [31,32]. Une autre variante des alliages Heusler est celle où tous les constituants atomiques sont des métaux de transition. Ce type d'alliage est appelé Heusler *all-d-metal*. L'objectif principal de la création de ce type d'alliage était de remplacer l'hybridation p-d dans les alliages Heusler ordinaires par une hybridation d-d dans les alliages *all-d-meta* Heusler. Cette substitution vise à améliorer les propriétés mécaniques des alliages Heusler [33–35].

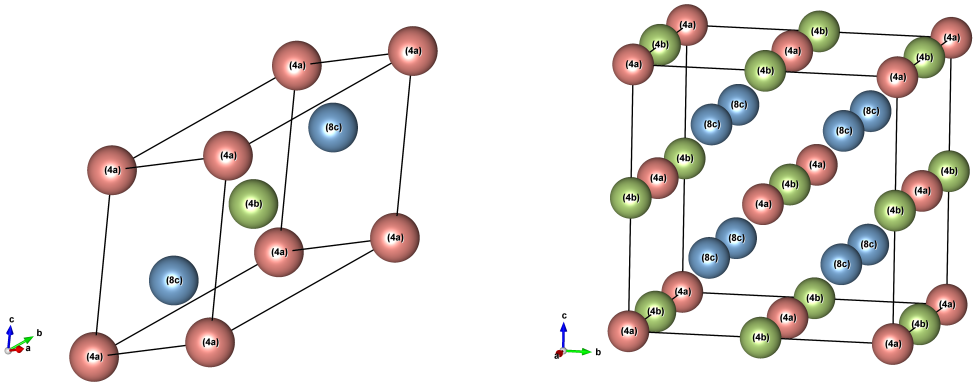
Actuellement, les alliages Heusler comprennent désormais une vaste collection, de plus de 1785 alliages [17,36] et présentent des propriétés pertinentes pour la spintronique, telles que l'effet Hall, le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme, le ferrimagnétisme, le demi-métal, la semi-conductivité avec capacité de filtrage de spin, la structure de bande topologique [37], et ainsi de suite.

2 Classification structurale des alliages Heusler

2.1 Structures cristallines

En général, les alliages Heusler X_2YZ cristallisent dans la structure cristalline cfc du prototype Cu_2MnAl, dont le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ de N° 225. Les atomes X et Y sont des métaux de transition, mais Y peut également être un lanthanide, et Z est un métalloïde ou un métal de transition dans la nouvelle génération des Heusler *all-d-metal*. Tous les types de Heusler de structure cubique peuvent se cristalliser dans les groupes d'espaces $Fm\bar{3}m$ de N° 225 ou $F\bar{4}3m$ de N° 216 [38]. Les figures A.1, A.2 donnent les structures cristallines possibles, soit de la cellule primitive ou de la supercellule, et

les deux tableaux A.1 et A.2 contenant les positions de Wyckoff de chaque groupe d'espace concerné par les Heusler.

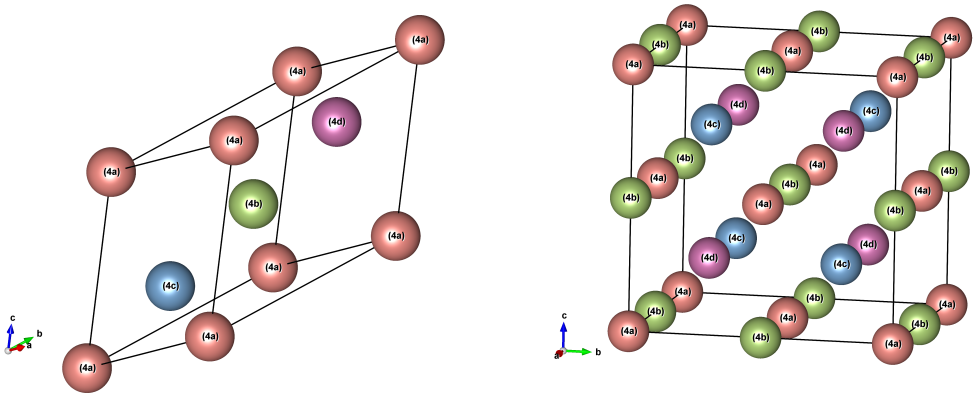


(a) Maille élémentaire (b) Maille conventionnelle

Figure A.1 – Structure cristalline du groupe d'espace Fm$\bar{3}$m.

Tableau A.1 – Positions de Wyckoff du groupe d'espace Fm$\bar{3}$m.

Positions de Wyckoff	Occupation
4a	(0, 0, 0)
8c	(0.25, 0.25, 0.25) et (0.25, 0.25, 0.75)
4b	(0.50, 0.50, 0.50)



(a) Maille élémentaire (b) Maille conventionnelle

Figure A.2 – Structure cristalline du groupe d'espace F$\bar{4}$3m.

Tableau A.2 – Positions de Wyckoff du groupe d'espace F$\bar{4}$3m.

Positions de Wyckoff	Occupation
4a	(0, 0, 0)
4c	(0.25, 0.25, 0.25)
4b	(0.50, 0.50, 0.50)
4d	(0.75, 0.75, 0.75)

2.2 Heusler Régulier

La structure cubique simple des Heusler réguliers X_2YZ se compose de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées inter-pénétrants comme l'indique la figure A.3. Les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8c(0.25, 0.25, 0.25). Les atomes Y et Z se trouvent respectivement dans les positions 4a(0, 0, 0) et 4b(0.50, 0.50, 0.50). Les positions 4a et 4b possèdent une symétrie octaédrique

O_h, tandis que la position 8c possède une symétrie tétraédrique T_d. D'après la figure A.3, les atomes X forment un cubique simple de centre Z, ou, par une translation de (0.50, 0.50, 0.50), le cube formé par les atomes X a pour centre Y. L'ordre des atomes le long de la diagonale du cube simple est Y-X-Z-X [18, 35, 39, 40].

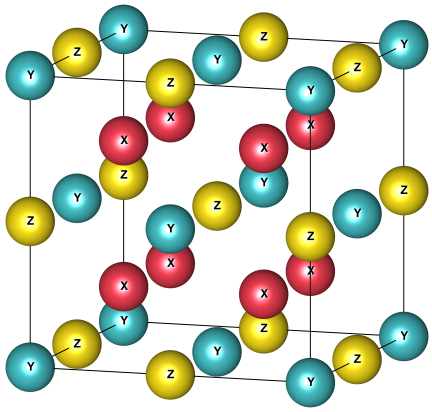


Figure A.3 – La structure cristalline de Heusler Régulier.

2.3 Heusler Inverse

Dans les Heusler réguliers, il n'y a que 3 positions de Wyckoff. Cependant, si on permute un atome X avec un atome Y, on obtient 4 positions de Wyckoff. Cette structure est appelée Heusler inverse. Les alliages Heusler inverse ont la même formule chimique que les Heusler réguliers, sauf que les deux atomes X occupent les positions de Wyckoff 4a(0, 0, 0) et 4c(0.25, 0.25, 0.25) et les deux autres atomes Y et Z occupent respectivement les positions 4b(0.50, 0.50, 0.50) et 4d(0.75,0.75,0.75) [18,35,40,41], tous ces atomes ont une symétrie tetraédrique T_d. Les Heusler inverses ont une structure non-centrosymétrique de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ de N° 216. L'arrangement des atomes suivant le diagonal du cube est X-X-Z-Y, comme le montre la figure A.4.

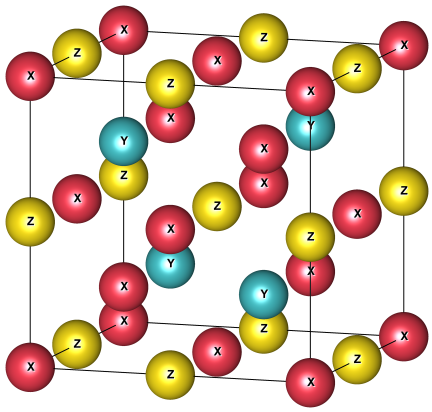


Figure A.4 – La structure cristalline de Heusler Inverse.

2.4 Heusler Quaternaire

Les Heusler quaternaires présentés dans la figure A.5 ont trois transitions métalliques distincts. De plus, leur structure cristalline est caractérisée par quatre positions atomiques inéquivalentes, ce qui résulte en une organisation complexe des atomes dans le réseau cristallin. Lorsqu'il s'agit de passer

d'un composé Heusler ternaire à un composé Heusler quaternaire, il faut impliquer la substitution de l'un des atomes X qui est différent à la fois de X et de Y par un autre métal de transition X'. Les alliages Heusler quaternaires cristallisent dans le groupe d'espace F$\bar{4}$3m de N° 216 comme les Heusler inverses.

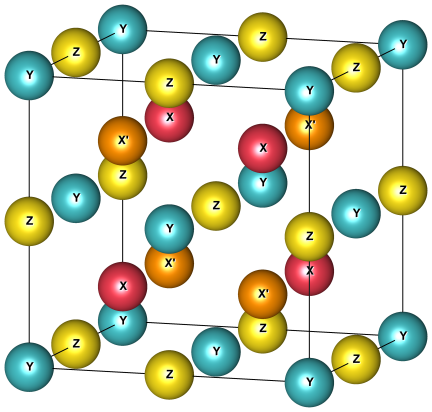


Figure A.5 – La structure cristalline de Heusler Quaternaire.

Pour les Heusler quaternaires XX'YZ, la valence de X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence de deux atomes X et de X'. La séquence des atomes le long de la diagonale est Y-X-Z-X', comme illustré à la figure A.5, qui est la plus stable. [18, 42].

3 Nouvelles générations des alliages Heusler

3.1 d^0-Heusler

Il existe une nouvelle classe d'alliages Heusler étudiée de manière exhaustive, en particulier ceux qui excluent les métaux de transition et qui incluent les éléments alcalin-terreux ou les non-métaux [43–48]. Ces éléments possèdent les orbitales d vides, couramment appelées alliages d^0-Heusler. Ces alliages constituent une nouvelle catégorie de matériaux semi-conducteurs non magnétiques ou de demi-métaux magnétiques. Les semi-conducteurs de ces alliages se caractérisent par une performance thermoélectrique élevée, car ils ont une conductivité thermique extrêmement faible en raison de *rattling* atomique [46].

L'étude menée par Yong-Chun Gao et al. de $RbCaN_2$ et $RbCaO_2$ indique que les alliages d^0-Heusler sont des demi-métaux ferrimagnétiques avec des bandes interdites significatives. De plus, leur caractère demi-métallique semble légèrement influencé par l'expansion ou la contraction du réseau cristallin. Ces propriétés suggèrent que ces composés sont adaptés à être cultivés sur divers substrats semi-conducteurs [48]. Une étude théorique de M. Matougui et al. sur le semi-conducteur non magnétique Li_2MgC [44], indique un grand potentiel pour servir en tant qu'un bon matériau thermoélectrique en raison de sa faible conductivité thermique, une caractéristique typique de ce type de Heusler ; ainsi qu'un large coefficient de Seebeck, résultant en un grand facteur de mérite, dont la valeur atteint l'unité à la température ambiante T = 300°C. Un autre d^0-Heusler similaire au précédent traité théoriquement par S. Mesbah et al. [43], sauf que l'atome Mg est substitué par Ca ou Sr, ces d^0-Heusler sont des semi-conducteurs présentant une bande interdite directe. Le

spectre d'absorption étendu, allant du domaine de la lumière visible jusqu'aux spectres ultraviolets, positionne ces matériaux comme des candidats prometteurs pour la capture de la lumière. De plus, ces composés ont une réflectivité élevée atteignant 30% dans la zone visible. Cela les rend particulièrement précieux pour leur intégration dans des dispositifs optoélectroniques ainsi que les cellules solaires.

3.2 Heusler *all-d-metal*

La recherche sur les alliages Heusler ordinaires dont l'atome Z est un non-métal a connu une croissance importante ces dernières années, motivée principalement par le développement de matériaux pour des applications innovantes pour les futurs appareils. Cependant, les chercheurs doivent surmonter de nombreux obstacles pour optimiser et améliorer les propriétés fonctionnelles des Heusler. L'une des limites majeures des alliages Heusler ordinaires est leur fragilité mécanique, limitant leur utilisation comme des matériaux de refroidissement dans les dispositifs de réfrigération magnétique. Leur faible résistance à la rupture sous contrainte cyclique répétée réduit leur durée de vie et affecte leur performance en tant que matériaux de refroidissement et actionneurs mécaniques.

Une stratégie prometteuse pour surmonter ces défis consiste à privilégier l'hybridation d-d avec des éléments de transition plutôt que l'hybridation p-d [33–35]. Cette approche a engendré de nouveaux composés aux propriétés mécaniques améliorées et aux effets magnétocaloriques substantiels, ouvrant la voie à la conception d'alliages Heusler pour des applications liées à l'énergie.

Les alliages Heusler dont les constituants atomiques sont des métaux de transition sont communément appelés *all-d-metal* [33–35], ce type de Heusler a un module de Young plus faible, donc une ductilité accrue par rapport aux alliages Heusler ordinaires. La suppression de l'hybridation p-d dans ces alliages est un facteur clé de leur comportement mécanique exceptionnel.

Les calculs du coefficient de Pugh et de la pression de Cauchy ont prouvé l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages Heusler *all-d-metal*, révélant ainsi une dominance des liaisons métalliques et ductiles. Cette caractéristique les positionne comme des candidats prometteurs pour des applications exploitant l'effet magnéto-calorique, telles que les cycles de refroidissement. En particulier, les alliages Heusler Co_2VMn, se considèrent comme un bon candidat pour les électrocatalyseurs dans les réactions d'évolution de l'oxygène [33].

4 Moment magnétique et site de préférence

4.1 Règle de Burch

L'arrangement des atomes dans l'alliage Heusler X_2YZ, en fixant la position de Z, engendre deux possibilités : le Heusler régulier et le Heusler inverse. Par contre, pour un Heusler quaternaire XX'YZ, il existe trois arrangements non équivalents. Un Heusler quaternaire se cristallise dans un groupe d'espace N° 216, qui possède quatre positions de Wyckoff : 4a, 4b, 4c et 4d. En fixant l'atome Z dans la position 4d, on obtient trois arrangements possibles. Le tableau A.3 présente ces trois possibilités.

La cristallisation d'un Heusler dans l'une des structures régulière ou inverse dépend de l'électronégativité et du nombre d'électrons de valence des métaux de transition constituant l'alliage. La

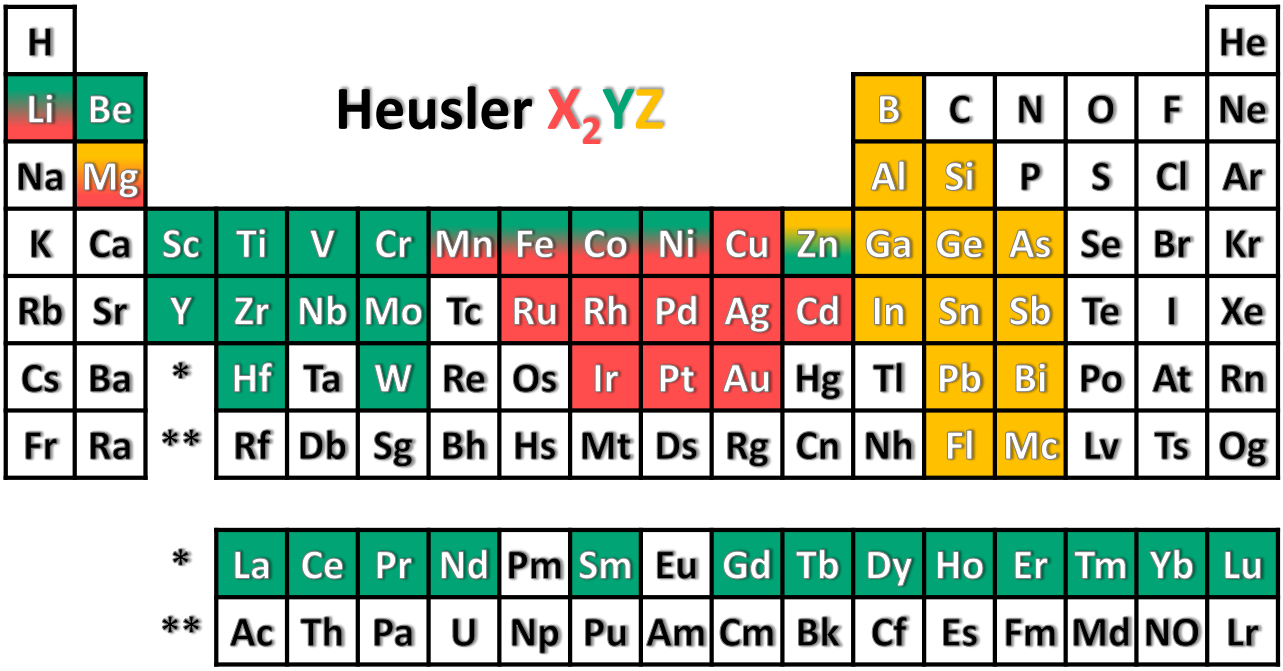


Figure A.6 – Les combinaisons possibles pour les alliages Heusler.

Tableau A.3 – Les arrangements possibles des atomes dans un Heusler quaternaire.

Arrangements	4a	4c	4b	4d
I	X	X'	Y	Z
II	Y	X	X'	Z
III	X'	Y	X	Z

règle de Burch donne une prédiction et justifie l'arrangement des atomes dans une telle structure, y compris – bien sûr – la structure de Heusler quaternaire.

La règle de Burch a été énoncée par Bruch et al. pour déterminer les sites de préférence des éléments V, Mn, Co, Ru, Rh, Os et Ir dans la structure de Fe_3Si [13]. Cette règle est largement appliquée dans de nombreuses études sur plusieurs composés Heusler, qu'elles soient expérimentales ou théoriques. L'atome Z de bloc-p préfère occuper le site 4a et les sites de préférence des métaux de transition se font selon leurs valences. Le site 8c est occupé par le métal de transition ayant le plus d'électrons de valence et le site 4b est occupé par l'autre métal de transition. La règle de préférence précédente est bien appliquée sur les Heusler réguliers, sauf que dans les Heusler inverses, il y a 4 sites équivalents. Dans ce cas et suivant la règle de Burch, l'atome de plus grande valence préfère le site 4c tandis que les autres atomes de plus faible valence préfèrent les sites 4b et 4d.

La règle de Burch est une règle empirique qui permet aussi de prédire la structure cristalline (inverse ou régulière) d'un alliage Heusler. Cette règle stipule que si le numéro atomique du métal de transition Y est supérieur à celui du métal de transition X, alors la structure inverse est privilégiée. Dans le cas contraire, la structure régulière est privilégiée [18]. Par exemple, les composés Heusler à base de manganèse avec des métaux 3d à droite du manganèse se cristallisent dans la structure inverse. En revanche, les composés Heusler à base de manganèse avec des métaux 3d à gauche du manganèse

se cristallisent dans la structure régulière. La règle de Burch permet de prédire la structure cristalline des alliages Heusler. La figure A.6 donne les combinaisons possibles pour les alliages Heusler, comme le montre cette figure, elle ne donne pas une prévision possible pour les Heusler *all-d-metal*, ce type d'alliage est en cours d'étude, et jusqu'à présent, quelques Heusler ont été bien synthétisés [49, 50].

4.2 Règle de Slater-Pauling

Slater et Pauling ont proposé une relation empirique pour prédire le moment magnétique atomique m des métaux de transition 3d à partir du nombre des électrons de valence n_v. Si un atome possède $n_\uparrow$ électrons de spin majoritaire et $n_\downarrow$ électrons de spin minoritaire, alors $n_v = n_\uparrow + n_\downarrow$. La relation de Slater-Pauling s'exprime donc par [51] :

$$m = n_\uparrow + n_\downarrow = n_v - 2n_\downarrow$$

Pour généraliser cette relation pour une cellule cristalline unitaire, on définit m_t moment total par cellule, N le nombre des électrons de valence par cellule unitaire et $N_\downarrow$ le nombre des électrons de spin minoritaire. Dans ce cas, la règle de Slater-Pauling s'exprime comme suit [51] :

$$m_t = N_v - 2N_\downarrow$$

La règle de Slater-Pauling joue un rôle majeur dans le développement des applications industrielles des alliages Heusler. Elle a une importance particulière dans l'étude des alliages Heusler à demi-métalliques, qui présentent une bande interdite dans la direction de spin minoritaire. En effet, la condition nécessaire pour qu'un alliage Heusler soit à demi-métal est que le moment magnétique total de spin par unité cristalline soit un nombre entier. L'équation précédente dépend de la position de l'énergie de Fermi dans le matériau. Elle peut prendre trois formes différentes selon que cette énergie se trouve après 9, 12 ou 14 états électroniques. Par conséquent, pour les Heusler, les trois formes de la règle de Slater-Pauling sont [42, 51, 52] :

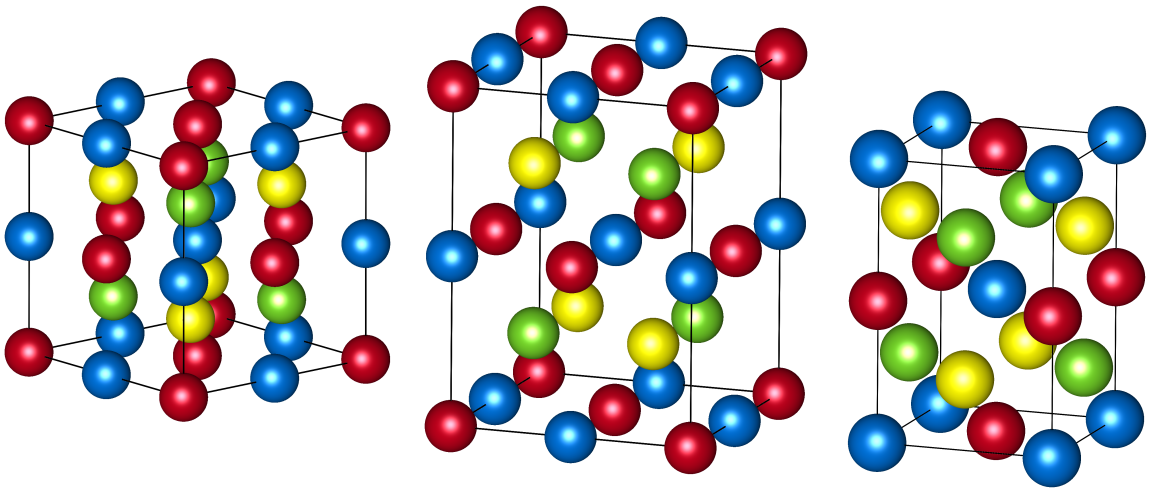
$$m_t = N_v - 18$$
$$m_t = N_v - 24$$
$$m_t = N_v - 28$$

L'utilisation de l'une des équations précédentes dépend de familles (demi, inverse, régulier ou quaternaire) et du groupe d'espace ou de la symétrie cristalline ($F\bar{4}3m$ de N° 216 ou $Fm\bar{3}m$ de N° 225) des alliages. La première équation est applicable pour tous les demi-Heusler. En effet, dans le cas des demi-métals il y a un gap en spin minoritaire, donc, les neuf bandes en dessous du niveau de Fermi sont occupées tandis que celles au-dessus sont vides. L'atome Z contribue à la structure électronique de la bande de spin minoritaire avec une bande s unique et une bande p triple dégénérée ($1 \times s + 3 \times p$). Les deux métaux de transition s'hybrident fortement, créant cinq bandes occupées ($2 \times e_g + 3 \times t_{2g}$) et cinq bandes non occupées dans la structure de bande de spin minoritaire. Dans le cas des alliages Heusler réguliers demi-métalliques X_2YZ, l'équation $m_t = N_v - 24$ est presque

toujours valable si le $N_v > 24$. L'atome Z contribue à la structure électronique de la bande de spin minoritaire avec quatre bandes, une bande unique ($1 \times s$) et trois bandes ($3 \times p$). Les atomes X forment une maille cubique simple et occupent des sites de symétrie octaédrique. Les orbitales d des atomes X voisins s'hybrident, et créant cinq bandes d occupées et cinq autres non occupées. Les cinq bandes occupées de basse énergie ($2 \times e_g + 3 \times t_{2g}$) s'hybrident avec les orbitales d des atomes Y, créant cinq hybrides d occupés et cinq hybrides d non occupés. Les cinq bandes non occupées ($3 \times t_{1u} + 2e_u$) de l'hybridation X-X ne peuvent pas s'hybrider avec les orbitales d des atomes Y car ces dernières ne suivent pas la symétrie tétraédrique, mais plutôt la symétrie octaédrique. Dans la bande de spin minoritaire, les cinq hybrides ($3 \times t_{1u} + 2e_u$) sont occupés dans les alliages Heusler réguliers demi-métalliques. Ces cinq hybrides sont situés au niveau des atomes X, et seulement les trois $3 \times t_{1u}$ qui sont occupés. Donc, il y a exactement 12 bandes occupées en spin minoritaire ($1 \times s + 3 \times p + 2 \times e_g + 3 \times t_{2g} + 3 \times t_{1u}$). Un autre cas, lorsque N_v est inférieur à 24, le niveau de Fermi croise soit la bande t_{1u}, soit la bande de spin majoritaire d. Le dernier cas présent dans les alliages Heusler réguliers possédant 24 électrons de valence est un semi-conducteur.

Pour les Heusler inverses et quaternaires, le choix de l'équation de Slater-Pauling à appliquer à ces Heusler est plus complexe que pour les Heusler réguliers, en raison des effets d'hybridation plus compliqués entre les orbitales d. En effet, ce choix dépend de la constitution atomique de l'alliage Heusler et des positions de ces atomes dans la structure cristalline. Cependant, ces types de Heusler admettent les trois règles, et certains composés demi-métalliques respectent la relation $m_t = N_v - 28$, tandis que d'autres suivent la relation $m_t = N_v - 18$, mais dans certains cas, ils suivent la relation $m_t = N_v - 24$. En effet, dans le cas où il y a 14 bandes de spin minoritaires occupées, ils sont répartis comme suit : Les orbitales d des atomes X voisins s'hybrident, créant cinq bandes d liants et cinq bandes d anti-liants ; dans la bande de spin minoritaire occupée contient les cinq états d et les états s et p de l'atome Z et les cinq états d liants formés par l'interaction des orbitales des atomes X [51,53].

La règle de Slater-Pauling n'est applicable que pour les Heusler idéaux, sans aucun désordre et où les atomes occupent les positions de Wyckoff décrites par la règle de Burch [13]. Étant donné que la plupart des matériaux sont susceptibles de se former avec des désordres atomiques [51]. En effet, la présence de désordre structural est souvent responsable des modifications de la structure de bande, ce qui, à son tour, est susceptible de réduire le moment de saturation. Une maille élémentaire de Rh_2FeAl de quatre atomes et de nombre d'électrons de valence de $N_v = 29$ doit avoir un moment de $5\mu_B$, sauf que l'étude expérimentale de S. Chakraborty sur ce Heusler révèle la présence d'un désordre structural [54]. En conséquence, la magnétisation expérimentale doit être plus faible que celle prévue par la règle de Slater-Pauling. En effet, la magnétisation à 2K ne présente aucune saturation, même à un champ magnétique relativement assez grand de 70kOe. L'aimantation rémanente, extrapolée à partir des données d'aimantation à champ élevé, révèle une valeur de seulement $1.2\mu_B$, ce qui est très inférieur à la valeur prédite par la règle de Slater-Pauling.



(a) Cubique (b) Tétragonale (c) Tétragonale

Figure A.7 – Distorsion tétragonale dans les alliages Heusler.

5 Transformation martensitique

5.1 Définition

La transformation martensitique est une transition de phase solide-solide sans diffusion, caractérisée par un changement de la structure cristalline [55]. Elle est observée dans les métaux, les alliages, les céramiques et les protéines. Les transformations martensitiques peuvent être irréversibles, comme dans le cas des aciers lors de la trempe pour obtenir une plus grande dureté, ou réversibles, comme celles observées dans les alliages à mémoire de forme. Dans ce dernier cas, le contrôle de la transformation martensitique se fait par un refroidissement ou un chauffage.

La plupart des alliages Heusler adoptent une structure cubique, donc une anisotropie magnétocristalline perpendiculaire (PMA) nulle. Certains subissent une distorsion tétragonale de leur structure cristalline qui peut résulter en une valeur de PMA élevée. Cette distorsion entraîne une transition d'une structure cubique (figure A.7a) à une structure cristalline tétragonale (figure A.7b et figure A.7c), d'où le nom de "distorsion tétragonale". La distorsion tétragonale n'est qu'une transformation martensitique et peut être provoquées par la taille des atomes impliqués, la pression appliquée, ou la composition chimique de l'alliage. Les alliages Heusler subissant ce type de transformation sont pertinents pour diverses applications, notamment dans les domaines de l'électronique et du magnétisme, car cette distorsion peut entraîner des propriétés physiques et magnétiques attirantes [55].

Actuellement, des alliages Heusler tétragonaux connus sont à base de Mn. La distorsion tétragonale dans ces alliages s'explique généralement par l'effet de Jahn-Teller, qui provoque la distorsion de l'environnement octaédrique autour de l'atome de Mn en raison de sa configuration électronique [1].

5.2 Effet Jahn-Teller

L'effet Jahn-Teller joue un rôle essentiel dans la modification des propriétés électroniques et structurales des solides. En effet, lorsque l'état fondamental d'un solide est dégénéré, il subit une distorsion structurale qui lève cette dégénérescence en réduisant l'énergie associée à l'un des états électroniques.

Cette distorsion du réseau cristallin entraîne une réduction significative de symétrie, généralement de symétrie cubique à tétragonale. L'effet Jahn-Teller est associé à une instabilité électronique. Cette instabilité est essentielle pour provoquer la distorsion tétragonale dans les structures cubiques Heusler. L'effet Jahn-Teller a ainsi un impact profond sur les propriétés et le comportement des matériaux solides [1, 56].

5.3 Prédiction de distorsion structurale

L'étude menée par Sergey V. Faleev et al. et basée sur les calculs de la structure électronique *ab initio* de 286 alliages Heusler inverse ou régulier donne une prévision sur la probabilité d'avoir une distorsion structurale ou plus précisément tétragonale [1]. L'idée est que l'instabilité structurale de la phase cubique est généralement indiquée par des singularités de Van Hove proches de l'énergie de Fermi, résultant des pics dont la densité d'états est élevée. Les singularités ou les pics peuvent être facilement identifiées par des calculs de structure de bande. Si tous les mécanismes de relaxation électronique et de spin ne peuvent pas éliminer ces singularités, la distorsion structurale intervient pour échapper de cette instabilité et réduit ainsi la densité d'état au niveau de Fermi [1].

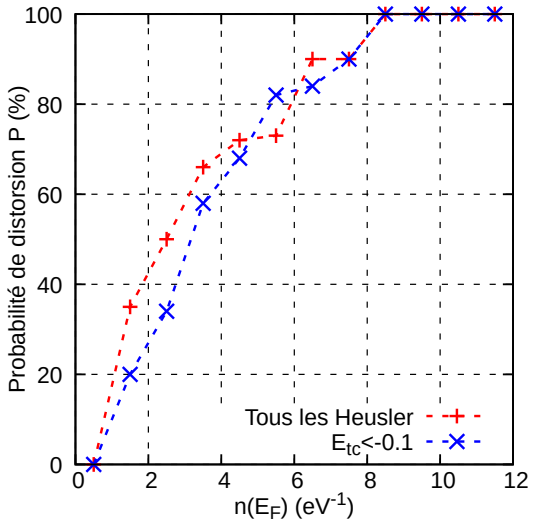


Figure A.8 – Probabilité de la distorsion tétragonale en fonction de la densité d'états au niveau de Fermi [1].

Sergey V. Faleev et al., dans leurs études, ont lié la probabilité de la distorsion tétragonale avec la densité d'état au niveau de Fermi $n(E_F)$. Cette probabilité est présentée dans la figure A.8 par la ligne rouge, et elle est définie comme le rapport du nombre des alliages tétragonales dans un intervalle correspondant de $n(E_F)$ – de symétrie cubique – divisé par le nombre total de composés dans cet intervalle. La probabilité de trouver une distorsion est nulle pour $n(E_F) < 0.1\text{eV}^{-1}$ et augmente de manière monotone avec l'augmentation de $n(E_F) < 1\text{eV}^{-1}$. La probabilité $P > 50\%$ pour $n(E_F) > 2.5\text{eV}^{-1}$ et atteint 100% pour $n(E_F) > 9\text{eV}^{-1}$. La phase tétragonale dont l'énergie E_t est plus stable et favorable que la phase cubique dont l'énergie E_c, si $E_t - E_c = E_{tc} < -0.1\text{eV}$. La ligne bleue dans la même figure montre la probabilité d'une distorsion lorsque seuls les composés stables avec $E_{tc} < -0.1\text{eV}$ sont considérés. La probabilité diminue significativement dans la région de faible $n(E_F) < 3\text{eV}^{-1}$. La probabilité de trouver une distorsion tétragonale stable est très improbable pour les composés cubiques dont $n(E_F) > 8\text{eV}^{-1}$.

Sergey V. Faleev et al. ont traité uniquement les Heusler dont la formule générale X_2YZ, et ils sont constaté que 77% de Mn_2YZ sont les plus susceptibles de subir une distorsion du cubique au tétragonal, grâce à un arrangement spécifique de leurs niveaux d'énergie. Les alliages Fe_2YZ et Ru_2YZ sont moins susceptibles à la distorsion, environ 38% pour Fe_2YZ et 20% Ru_2YZ, tandis que, plus de 70% de Co_2YZ et Ni_2YZ sont très sensibles à la distorsion tétragonale, en raison de leurs constituants de départ Co ou Ni purs. Il est intéressant de noter que certains composés Co_2YZ restent cubiques, notamment ceux avec des éléments plus légers comme Y = Mn ou Fe, car leurs niveaux d'énergie favorisent la structure cubique. En résumé, la probabilité de distorsion tétragonale dans les alliages Heusler dépend de leur composition et de l'arrangement de leurs niveaux d'énergie.

La conception de nouveaux alliages Heusler tétragonale est basée sur l'ajustement de la composition chimique d'un alliage avec une substitution appropriée pour déplacer la singularité de Van Hove près du niveau de Fermi, et donc d'augmenter la densité d'état à ce niveau, afin de provoquer la distorsion [57].

La procédure de calcul de la distorsion tétragonale dans les alliages de Heusler se déroule de la manière suivante : pour chaque valeur du paramètre de la maille a, on varie le rapport de distorsion c/a afin de déterminer les paramètres de la maille (c et a) correspondant à l'état fondamental. Certaines distorsions peuvent induire une transition de phase magnétique [33], il est donc nécessaire de prendre cette transition de phase en compte dans la procédure de calcul. La valeur typique de distorsion tétragonale c/a est de 1.3, mais elle peut varier entre 0.95 et 1.43 [57], et est généralement supérieure à 1.

6 Méthodes de synthèse des alliages Heusler

La procédure de synthèse des alliages Heusler peut être classifiée en deux catégories : celle de synthèse des échantillons polycristaux et celle de synthèse des échantillons en couche mince. [18,51,58].

6.1 Heusler polycristaux

Arc-Melting est la méthode la plus utilisée pour synthétiser les alliages Heusler polycristaux. Cette méthode consiste à faire fondre à l'arc les constituants de haute pureté de l'alliage en quantités stœchiométriques. Les échantillons obtenus doivent être fondus plusieurs fois pour assurer une distribution homogène des atomes dans l'échantillon ainsi que pour garantir un composé stœchiométrique. Au cours du processus de fusion, une contamination par le dioxygène peut se produire, donc ce processus doit se dérouler dans un milieu quasiment vide, avec une pression d'au moins 10^{-4} mbar, et contenir de l'argon de haute pureté. De plus, il faut utiliser des capteurs d'oxygène tels que le Tantale ou le Titane qui sont fondus pour éviter la contamination par l'oxygène et pour obtenir un échantillon non contaminé, et de stœchiométrique de haute qualité. Les alliages Heusler à base de manganèse sont plus sensibles à la contamination par l'oxygène en raison de l'affinité du manganèse pour les atomes d'oxygène, ce qui nécessite un protocole qui se déroule sous vide. Cette méthode est souvent fait référence à la méthode *Vacuum Arc-Melting*. De plus, lors des processus de fusion, il est crucial de surveiller la perte de masse par évaporation, notamment pour les éléments à bas point de fusion qui ont tendance à se volatiliser à haute température, ce qui peut conduire à

des échantillons non stœchiométriques. Pour remédier le problème de perte de poids, il est possible d'ajuster la composition de départ ou de choisir une méthode de synthèse différente dans laquelle la fusion se fait dans un creuset enfermé dans un four à induction.

Le degré de pureté de l'échantillon peut être amélioré par un recuit ultérieur de l'échantillon, tel qu'il est fondu dans un tube de silice scellé. La température de recuit correspondante est déterminée par des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) [1]. Des températures de recuit plus élevées sont favorables, car elles augmentent la vitesse de diffusion, ce qui permet une élimination plus efficace des impuretés. Certains alliages Heusler subissent fréquemment des transitions structurales, telle que, la transition martensite, ce qui doit être pris en compte avant de commencer le processus de recuit. Selon l'alliage, un refroidissement rapide dans de l'eau glacée peut conduire à la structure souhaitée.

6.2 Heusler en couches minces

Certaines applications en spintronique, notamment celles basées sur la magnétorésistance, exigent la synthèse d'échantillons sous forme de couches minces. La procédure de synthèse débute généralement avec des échantillons polycristaux comme point de départ.

La synthèse des couches minces Heusler est une tâche plus complexe que celle des polycristaux Heusler, en raison des nombreux problèmes qui peuvent survenir pendant le processus de synthèse [59]. La principale préoccupation réside dans la qualité structurale. Néanmoins, il semble que les alliages Heusler présentent une grande stabilité dans leur structure cristalline de groupe ponctuel $m\bar{3}m$ d'après les études théoriques *ab initio* et les études expérimentales, quel que soit le choix des éléments atomiques. La stœchiométrie, bien que pouvant être contrôlée avec une certaine précision au cours des processus de synthèse, demeure un défi. De même, l'ordre chimique des atomes est un comportement intrinsèque et, par conséquent, non contrôlable une fois que le système atteint l'équilibre thermodynamique. Même si la préparation de couches minces avec la bonne structure cristalline est possible, les problèmes cruciaux cités précédemment entravent l'obtention de Heusler sous forme de couches minces avec les propriétés électroniques souhaitées.

Il existe trois méthodes pour préparer les alliages Heusler sous forme de couches minces [51, 58] : la méthode de pulvérisation cathodique magnétron en radiofréquence [2], la méthode d'ablation laser pulsé (PLD) [3] et la méthode la plus couramment utilisée est l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) [4]. Le choix de la méthode de synthèse dépend en premier lieu de l'utilisation prévue de l'échantillon et des propriétés à étudier. Ensuite, d'autres considérations entrent en jeu, telles que la sélection des substrats et la température des substrats [51].

1. La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique, elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Cette technique a pour objectif de déterminer la température de transition de phase.
2. Pulvérisation cathodique est un phénomène dans lequel des particules sont arrachées à une cathode dans une atmosphère raréfiée.
3. Ablation laser pulsé (en anglais Pulsed Laser Deposition ou PLD) est une méthode de dépôt en couches minces utilisant un laser de très forte puissance. Elle permet facilement de produire divers alliages binaires.
4. L'épitaxie par jets moléculaires (en anglais Molecular-Beam Epitaxy ou BME) est une technique consistant à envoyer un ou plusieurs jets moléculaires vers un substrat préalablement choisi pour réaliser une préparation épitaxiale.

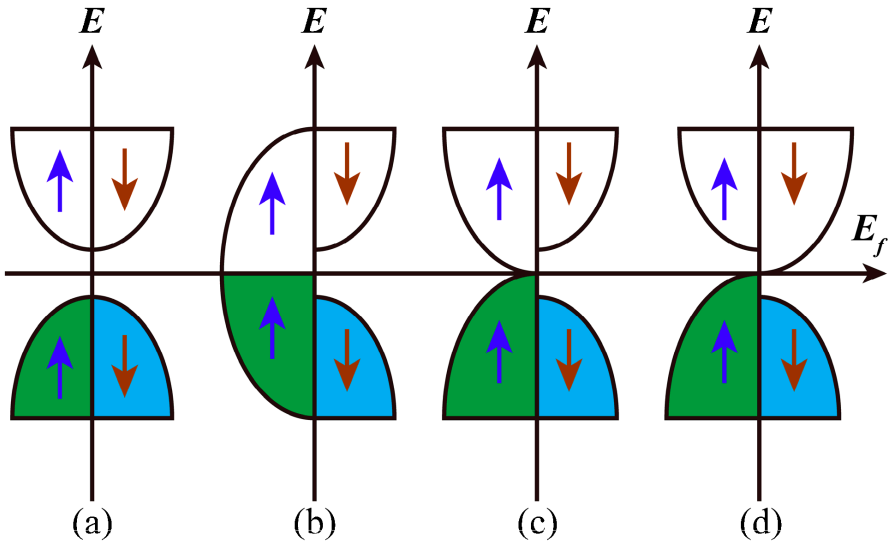


Figure A.9 – Densité d'états pour (a) un semi-conducteur, (b) un demi-métal et (c,d) un semi-conducteur *spin gapless*. "↑" et "↓" indiquent respectivement le canal de spin majoritaire et minoritaire [2].

7 Fonctionnalités avancées des alliages Heusler

7.1 Les applications en spintronique

La spintronique, qui exploite le spin de l'électron pour traiter l'information [60–62], offre de nombreux avantages par rapport à l'électronique conventionnelle, notamment une faible consommation d'énergie et une dissipation thermique réduite. La manipulation du spin des électrons permet d'obtenir des composants plus compacts et des vitesses de lecture et d'écriture plus élevées. Enfin, la spintronique peut exploiter des alliages basés sur les métaux de transition, contrairement à l'électronique qui nécessite des structures semi-conductrices plus complexes [60]. Pour utiliser les alliages en spintronique, il existe des exigences de base : un faible coefficient d'amortissement de Gilbert, et la température de Curie doit être supérieure à la température de fonctionnement [63, 64]. Le coefficient d'amortissement de Gilbert, noté α, représente le coefficient de friction du mouvement d'aimantation, il influence la vitesse de commutation du processus d'inversion de l'aimantation. Une faible valeur de α est souhaitable pour réduire la densité de courant de commutation nécessaire à l'inversion d'aimantation induite par le courant, car ce courant est proportionnel à α. Le coefficient d'amortissement de Gilbert est lié à la densité d'états au niveau de Fermi. Dans ce contexte, les matériaux magnétiques doivent avoir une bande interdite dans l'un des cannaux de spin pour avoir une valeur de α relativement faible, c'est une caractéristique des matériaux magnétiques demi-métalliques qui ont une polarisation de spin à 100% [60, 62].

Les matériaux magnétiques demi-métalliques se caractérisent par un canal de spin majoritaire conducteur et une bande de spin minoritaire semi-conductrice (voir la figure A.9). Cela conduit à une polarisation de spin totale de 100 % au niveau de Fermi. On peut observer la propriété demi-métallique dans les structures pérovskite, les structures rutile et spinelle, et les alliages Heusler. Parmi tous ces matériaux, les alliages Heusler présentent le plus grand potentiel pour réaliser le demi-métal à température ambiante. Cela est dû à leur constante de réseau compatible avec les semi-conducteurs

des groupes III à V et à leur large bande interdite au niveau de Fermi, l'exemple typique d'alliage Heusler est Co_2MnSi. Les bandes interdites dans les demi-métaux proviennent généralement de trois aspects : la bande interdite de transfert de charge, qui est fréquemment observée dans CrO_2 et les perovskites doubles ; la bande interdite covalente, présente dans les demi-Heusler avec une structure $C1_b$ telle que NiMnSb ; et la bande interdite d–d observée dans les alliages Heusler de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, comme dans le cas de Mn_2VAl [65]. La figure A.9 représente schématiquement la densité d'états d'un demi-métal comparée à celle d'un métal et d'un semi-conducteur.

En ce qui concerne la polarisation de spin, celle-ci est donnée par un paramètre appelé P, ce paramètre est égal à la différence entre les densités d'états de spin majoritaire et de spin minoritaire au niveau de Fermi. Les techniques de mesure employées pour mesurer la polarisation sont la spectroscopie à effet tunnel supraconductrice (STS) ou la spectroscopie de photoélectrons X à résolution de spin (SRXPS).

Les propriétés mécaniques ont un impact significatif sur la fabrication et la fonctionnalité de divers dispositifs, y compris le domaine de la spintronique. En particulier, les alliages utilisés en spintronique doivent présenter une stabilité mécanique sur une large plage de températures et tolérer de grandes déformations, en particulier lorsqu'ils présentent une expansion thermique positive. Cette stabilité garantit que l'expansion de l'alliage n'endommage pas les électrodes ou elle-même lorsqu'elle agit comme une inter-couche entre des électrodes ou des substrats hybridés. La miniaturisation croissante des dispositifs spintroniques, associée à une augmentation des densités de puissance, pose de sérieux problèmes de surchauffe, pouvant compromettre leur durée de vie et leur fiabilité [66]. Les dispositifs prototypes pour le spintronique sont les cellules de mémoire à base de structures sandwich magnétorésistances géantes (GMR) [60, 67]. Ces structures consistent en couches alternées de matériaux ferromagnétiques et non magnétiques.

Les alliages Heusler subissant une transformation martensitique peuvent être utilisés pour développer des dispositifs mécaniques basés sur les propriétés élastiques spécifiques de la structure martensitique, tandis que les heusler ferromagnétiques martensites peuvent être utilisés pour développer des matériaux magnétiques à mémoire de forme (MSM). Les matériaux MSM reposent sur le fait que la phase martensitique ferromagnétique peut être déformée en appliquant un champ magnétique externe, car, dans les matériaux MSM, les domaines martensitiques sont aussi des domaines magnétiques, ce qui facilite le contrôle de ces domaines par un champ magnétique externe [68, 69].

Les alliages Heusler à base de Mn, tels que $Mn_{3-x}Ga$, ont une forte anisotropie magnétique perpendiculaire et une faible aimantation à saturation. De l'autre coté, les Heusler cubiques à base de Co respectent parfaitement la règle de Slater-Pauling [70], et ils ont une température de Curie et une polarisation de spin élevée. La combinaison de ces propriétés permet de moduler l'anisotropie magnétocristalline en ajustant simplement la concentration en Co dans l'alliage Heusler $Mn_{3-x}Co_xGa$, pour le développement des dispositifs spintroniques plus efficaces se concentre sur l'exploitation du phénomène de couple de transfert de spin (STT) pour les mémoires non volatiles et les circuits logiques, ce qui est compatible avec les besoins des mémoires et des circuits logiques de nouvelle génération, tout en réduisant la consommation d'énergie [57, 71].

Les isolants topologiques représentent un nouvel état de la matière quantique, caractérisé par une conduction électrique qui se fait uniquement aux bords du matériau. La recherche sur les isolants topologiques a suscité un intérêt considérable, à la fois pour l'exploration fondamentale d'un nouvel état de la matière et pour leurs applications potentielles, surtout dans le développement des nouveaux dispositifs spintroniques. Jusqu'à présent, les isolants topologiques découverts sont des alliages de type $Bi_{1-x}Sb_x$ ou des composés binaires comme HgTe, Bi_2Se_3, Sb_2Te_3 et Bi_2Te_3. Les isolants topologiques sont très prometteurs dans les applications spintronique, car ils ont une faible dissipation d'énergie, ce qui permet de fabriquer des circuits intégrés à haute densité et rend les dispositifs électroniques plus efficaces [72, 73].

Les alliages Heusler montrent aussi les propriétés des isolants topologiques [37, 74, 75]. Dans les alliages Heusler, les positions occupées par les atomes dans le cristal influencent la structure de bande électronique du matériau, et par conséquent, les propriétés topologiques et donc les fonctions d'application. De plus, en fonction des différentes méthodes de préparation du matériau et des différents processus de traitement thermique, même les matériaux ayant la même composition peuvent présenter des structures cristallines et des propriétés magnétiques différentes. En conséquence, la structure électronique, le magnétisme et les transitions de phase varient, ce qui affecte finalement les propriétés physiques topologiques. Les alliages Heusler possèdent de nombreuses propriétés physiques topologiques, telles que l'effet Hall anormal, l'effet Nernst anormal [5], la spintronique thermique, et bien d'autres encore [74]. Sur la base de considérations structurales, les alliages Heusler avec 18 ou 24 électrons de valence et les demi-Heusler avec 18 électrons de valence sont prévus d'avoir un gap à l'énergie de Fermi. La largeur de gap peut être ajustée en fonction de la différence d'électronégativité des constituants et de la constante de réseau sur une large gamme allant d'environ 4 eV pour LiMgN à zéro pour LaPtBi. Les alliages Heusler peuvent être ajustés d'un isolant trivial à un isolant topologique principalement de deux manières, soit par variation de la constante de réseau en appliquant une pression ou en faisant croître le matériau sur un substrat approprié, et soit par substitution d'éléments en variant leurs électronégativités ou la force du couplage spin-orbite [76].

Comparés aux isolants topologiques binaires de première génération tels que $Bi_{x-1}Sb_x$ et Bi_2Se_3, les Heusler offrent plusieurs opportunités distinctes [75]. Premièrement, alors que dans la plupart des matériaux topologiques connus les états proches du niveau de Fermi sont de caractère d'orbitales s et/ou p, les alliages Heusler présentent un caractère d'orbitale d significatif des métaux de transition avec des corrélations électron-électron modérées. L'interaction entre les corrélations et le couplage spin-orbite est prédite pour produire des propriétés topologiques riches et corrélées dans d'autres systèmes, par exemple, des états d'Axion et l'effet de Kondo dans les composés Iridates. Des mesures ARPES de films ultra-fins de Bi_2Se_3 révèlent qu'en dessous d'une épaisseur critique de six couches quintuple, les états topologiques aux interfaces supérieure et inférieure s'hybrident pour ouvrir un gap. La plus petite étendue spatiale des états d dans les Heusler implique que les états topologiques peuvent survivre à des épaisseurs critiques plus petites sans s'écarter. Deuxièmement, la multifonctionnalité au sein de Heusler permet des hétérostructures topologiques, pour interfacer les états topologiques avec des couches d'autres fonctionnalités. Par exemple, les interfaces topologique/supraconducteur

5. Cet effet se caractérise par la génération d'un champ électrique perpendiculaire à la fois au gradient thermique et à un champ magnétique appliqué.

sont prévues pour héberger des états liés de Majorana, et les interfaces topologique/ferromagnétique devraient exhiber l'effet Hall quantique anormal et les états d'Axion. Enfin, les Heusler constituent une plateforme pour d'autres états topologiques, y compris les fermions de Dirac et de Weyl. Dans les Heusler cubiques, des signatures de transport des nœuds de Weyl ont été observées dans plusieurs alliages, à savoir, RPtBi et Co_2MnGa sous un champ magnétique appliqué, et la théorie prédit des nœuds de Weyl dans les Heusler magnétiques à base de Co sans champ externe. Dans les polymorphes hexagonaux, qui brisent la symétrie d'inversion. Dans les alliages Heusler, la condition nécessaire pour l'existence des fermions de Weyl est naturellement satisfaite, à savoir la brisure de la symétrie d'inversion. Par conséquent, ces alliages offrent une plateforme idéale pour étudier simultanément les alliages Heusler et les demi-métaux de Weyl [37].

7.2 Les applications en thermoélectricité

Les matériaux thermoélectriques (TE) fonctionnent selon deux effets principaux : l'effet de Seebeck, où le module thermoélectrique vise à produire de l'électricité à partir de la chaleur ou un gradient de température. Le deuxième effet possible est l'effet Peltier, où les dispositifs produisent de la chaleur lorsque le module thermoélectrique est parcouru par un courant électrique. Ce dernier dispositif est principalement utilisé pour un contrôle précis de la température et pour le refroidissement ou le chauffage des systèmes à petite échelle. Les dispositifs TEs sont des générateurs d'énergie à l'état solide, ils sont donc facilement évolutifs, sans bruit ni vibrations, portables et moins polluants. Ces caractéristiques rendent les matériaux TEs attractifs pour les applications pratiques. Cependant, la faible efficacité des dispositifs TEs pousse les chercheurs à rechercher de nouveaux matériaux plus efficaces pour ces applications [77].

En pratique, les applications en thermoélectricité consistent à la conversion entre l'énergie thermique et l'énergie électrique. Cette conversion est assurée par les électrons situés près du niveau de Fermi. Dans un matériau, les électrons sont chargés et peuvent se déplacer sous l'effet d'un champ électrique ou sous l'effet d'un gradient de température pour réaliser le transfert d'énergie. Cependant, lors du déplacement des électrons dans le matériau, une partie de l'énergie est perdue par conduction thermique. Par conséquent, l'efficacité de transfert devient très inférieure à celle définie par l'efficacité de Carnot [78]. La performance TE des matériaux est définit par deux grandeurs, le facteur de mérite zT et le facteur de puissance PF :

$$\mathrm{PF} = \mathrm{S}^2\sigma \tag{A.1}$$

$$\mathrm{zT} = \frac{\mathrm{S}^2\sigma}{(\kappa_\mathrm{l} + \kappa_\mathrm{e})}\mathrm{T} \tag{A.2}$$

avec :

- S : le coefficient de Seebeck ;
- σ : la conductivité électrique ;
- κ_l : la conductivité thermique de réseau ;
- κ_e : la conductivité thermique des électrons ;
- T : la température absolue.

Le paramètre zT est la performance TE et il est défini comme le rapport entre le facteur de

puissance ($PF = S^2\sigma$) et le transport thermique ($\kappa = \kappa_l + \kappa_e$). Un bon matériau TE nécessite à la fois un grand zT et un grand PF. La performance TE est liée directement au coefficient de Seebeck et la relation entre la concentration des porteurs de charge n et S peut être observée à partir de modèles relativement simples du transport électronique. Pour les métaux ou les semi-conducteurs, le coefficient de Seebeck est donné par [79] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \frac{\pi}{3n}^{2/3}$$

Un bon métal a un coefficient de Seebeck très faible, mais une bonne conductivité électrique et thermique. Un bon isolant a un coefficient de Seebeck de quelques centaines de μV/K, mais les isolants ont une large bande interdite avec une conductivité électrique presque nulle, et donc un PF et zT très faibles. Ce résultat peut directement être observé à partir de l'observation précédente, où dans les métaux qui cancérisent par un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence, la concentration de charge est plus importante que celle dans les isolants où il y a une large bande interdite entre les bandes de conduction et de valence. Par conséquent, les semi-conducteurs sont plus prometteurs pour être des matériaux TEs. En outre, l'équation de Goldsmid et Sharp décrit une corrélation entre la largeur de la bande interdite E_g et la valeur maximale du coefficient de Seebeck S_{max} et la valeur température T_{max} où se produit S_{max}, comme suit [80] :

$$S_{max} = \frac{E_g}{2eT_{max}}$$

D'après cette équation, nous pouvons voir qu'une valeur relativement élevée de E_g tend à conduire à un coefficient de Seebeck élevé, puis à un zT et un PF élevés. Cette caractéristique qui fait partie des semi-conducteurs à large bande interdite, généralement supérieure à 1eV, une solution prometteuse pour les matériaux thermoélectriques.

Les matériaux TE d'usage pratique doivent avoir environ un coefficient de Seebeck $S > 300$ μV/K. L'amélioration d'un matériau pour les applications TE se fait par la réduction de κ_l qui assure une large valeur de zT, en introduisant diverses sources de diffusion, telles que des défauts ponctuels, des dislocations, etc. Cependant, l'ajout de centres de diffusion pour supprimer la propagation des phonons réduit également la mobilité des électrons, ce qui entraîne une réduction du transport électrique et, par conséquent, affaiblit PF et zT. De plus, pour améliorer les performances des matériaux TE, on peut jouer sur des critères relatifs au réseau cristallin. Donc, il faut améliorer la mobilité des porteurs de charge en supprimant les collisions de ces porteurs entre eux et avec les phonons, en réduisant les impuretés et les défauts cristallins. Les défauts structurels dans les matériaux TE jouent un rôle majeur dans la réduction de performance, donc minimiser les impuretés et réduire la densité de défauts est très important pour obtenir des TE de haute performance [46, 78].

Les alliages Heusler semi-conducteurs sont parmi les matériaux TE les plus prometteurs pour les applications TE. En effet, ces matériaux répondent à la plupart des exigences industrielles pour les matériaux TEs, à citer, le faible coût et la disponibilité des matières premières, la stabilité à long terme, ainsi que la résistance chimique et mécanique aux hautes températures [18]. Les Heusler semi-conducteurs sont prévus en fonction de leur nombre d'électrons. Un Heusler semi-conducteur

quaternaire ou ternaire a un nombre d'électrons de valence de 24 ou 18, et un demi-Heusler a un nombre de valence de 18. Les d^0-Heusler, qui contiennent 8 électrons de valence, peuvent être semi-conducteurs, et ils sont ignorés dans les applications TE en raison de leur conductivité thermique du réseau relativement élevée, ce qui réduit le facteur de mérite zT. Les alliages d^0-Heusler sont généralement destinés aux applications opto-électroniques. Les alliages demi-Heusler sont préférés dans les applications thermoélectriques par rapport aux alliages Heusler réguliers, inversés ou quaternaires, qui présentent une conductivité thermique du réseau élevée, à l'inverse de nombreux alliages demi-Heusler qui ne dépassent pas $5 W/m \cdot K$ [81]. Une classe des alliages Heusler réguliers prévus pour être semi-conducteurs contenant 10 électrons de valence est plus souhaitable pour les applications TE. Ces Heusler sont appelés *Rattling*-Heusler (R-Heusler) et se composent de deux éléments de terre alcaline (Ba, Sr ou Ca) occupant la position 8c, tandis qu'un atome de métal noble (Au, Hg) occupe la position 4a, et la position 4b est occupée par un élément de post-transition (Sn, Pb, Sb ou Bi) [46]. Dans les alliages R-Heusler, les atomes peuvent effectuer des oscillations très étendues autour de leur position d'équilibre. Cette situation se produit en particulier dans ces matériaux où les atomes (Y et Z) sont entourés par une structure en cage formée par de grands atomes X. Dans ce cas, les vibrations atomiques de Y et Z sont très anharmoniques en raison du phénomène de *rattling* atomique. Les R-Heusler sont prometteurs en tant que matériaux thermoélectriques à haute efficacité, mais, à notre connaissance, n'ont pas encore été rapportés expérimentalement dans la littérature. Les calculs théoriques montrent que ce type de R-Heusler possède un zT élevé en raison d'une conductivité thermique du réseau extrêmement faible due au phénomène de *rattling* atomique [18, 46].

L'alliage Fe_2VAl est un Heusler le plus étudié dans la littérature en raison de son facteur de puissance relativement élevé, entre 4 et $6 mW/m \cdot K^2$. Cependant, il présente une conductivité thermique du réseau assez élevée, de l'ordre de $28 W/m \cdot K$, ce qui réduit sa qualité en tant que matériau thermoélectrique, car cette conductivité conduit à un zT assez faible, compris entre 0.13 et 0.2 à 300 K [82, 83]. Partant de Fe_2VAl, les chercheurs ont substitué les atomes de V et Al par d'autres éléments, ce qui permet d'améliorer les propriétés de transport des alliages Heusler à base de Fe. Un exemple de ce type d'alliage Heusler est Fe_2TiX, qui sera étudié par la suite dans cette thèse [84–88]. Comme cité précédemment, les R-Heusler sont largement étudiés théoriquement en tant que matériaux thermoélectriques. Certains R-Heusler, comme Ba_2AuX (X = As, Sb, et Bi), sont prévus pour avoir un zT qui peut atteindre 5 et 3 à 800K pour un dopage de type n et p, respectivement, et peut être aussi élevé que 1.7 et 1.0 à température ambiante. zT élevé est attribué à un PF élevé couplé à une faible conductivité thermique [46].

Chapitre B

Modèles théoriques et méthodes computationnelles

1 Introduction

Les méthodes computationnelles regroupent un ensemble de techniques qui utilisent des ordinateurs pour résoudre des problèmes scientifiques et d'ingénierie très complexes et impossibles à résoudre analytiquement [89, 90]. Ces méthodes s'appuient principalement sur les mathématiques, l'informatique et la science connexe pour développer des algorithmes et des logiciels capables de traiter de grandes quantités de données et de réaliser des simulations plus complexes. Les méthodes computationnelles jouent un rôle crucial dans la science moderne en permettant aux chercheurs d'explorer et de comprendre le monde à différentes échelles. Elles offrent des outils puissants pour tester, valider ou développer un modèle ou une théorie, expliquer les phénomènes complexes et prévoir les résultats des études expérimentales qui sont très couteuses ou impossible de les faire.

Pour la physique et la chimie, il y a plusieurs méthodes destinées à l'étude des phénomènes physiques et chimiques, à savoir la dynamique moléculaire, la simulation Monte Carlo et Monte Carlo quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La particularité de DFT est qu'elle est applicable à différents systèmes dans différentes dimensions.

La théorie DFT est très importante, particulièrement pour les études expérimentales qui nécessitent une étude théorique préalable. L'utilisation de DFT englobe plusieurs domaines. Par exemple, en biochimie, les gens utilisent DFT et d'autres méthodes de modélisation théorique pour modéliser les réactions chimiques et de découvertes de nouvelles substances. En science des surfaces, DFT dispose de nombreux outils développés pour répondre aux problèmes liés aux surfaces. Il s'agit de trouver la distance entre la molécule et la surface, et de savoir à quel point la molécule est attachée à la surface. Dans l'étude de corrosion : DFT étudie le phénomène de corrosion afin de trouver le gaz responsable des actions qui mènent à la corrosion d'une surface dans tous les environnements électrochimiques. Les supraconducteurs : c'est un domaine très difficile pour DFT, mais cette elle a fait des progrès étonnants dans la modélisation de certains aspects dans la supraconductivité. Dans les semi-conducteurs : c'est l'un des sujets les plus étudiés en DFT, pour calculer la bande inter-

dite et d'expliquer certains phénomènes liés aux semi-conducteurs, tels que l'émission de la lumière dans les LED [91]. Dans l'étude des propriétés mécaniques : pour trouver un matériau ultra-dur et ultra-léger, il est possible de le faire avec DFT ou, plus précisément, avec des méthodes dérivées de DFT [90]. Les systèmes de mémoire : dans ce grand domaine de recherche, DFT a été très importante pour comprendre comment certains matériaux peuvent fonctionner comme des systèmes de mémoire. Pour les batteries : DFT est très bonne pour modéliser comment l'atome de Li par exemple, peut se diffuser dans les matériaux des électrodes [92].

2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

2.1 Équation de Schrödinger

Dans les calculs de mécanique quantique, on cherche simplement à résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}}\psi = \mathrm{E}\psi$$

$\mathcal{H}$ est l'hamiltonien, un opérateur différentiel qui représente l'énergie totale du système, E est la somme des énergies cinétique et potentielle. La fonction d'onde ψ est un ensemble de fonctions propres qui sont des solutions de l'hamiltonien. Ces solutions sont appelées états propres. Chaque état propre ψ_n a une valeur propre correspondante $\mathrm{E_n}$ qui est un nombre réel. Cette valeur propre $\mathrm{E_n}$ représente l'énergie de l'état propre ψ_n. L'équation de Schrödinger permet d'avoir plusieurs beaucoup informations sur les systèmes, surtout les systèmes moléculaires, tels que leurs énergies cinétique et potentielle, leurs géométries les plus stables et leurs niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle.

La définition détaillée de l'hamiltonien dépend du système physique que l'on souhaite décrire à l'aide de l'équation de Schrödinger. Il existe plusieurs exemples bien connus, où l'hamiltonien a une forme simple et l'équation peut être résolue exactement. Cependant, les systèmes qui nous intéressent spécifiquement, les solides périodiques qui sont beaucoup plus complexes. Dans ces systèmes, de nombreux électrons interagissent avec plusieurs noyaux, ce qui les rend très complexes.

L'hamiltonien pour un système composé de M noyaux et de N électrons en l'absence de champs magnétiques ou électriques externes :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}} &= \hat{\mathcal{T}}_\mathrm{e} + \hat{\mathcal{T}}_\mathrm{n} + \hat{\mathcal{V}}_\mathrm{ee} + \hat{\mathcal{V}}_\mathrm{en} + \hat{\mathcal{V}}_\mathrm{nn} \\
\hat{\mathcal{H}} &= -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \nabla_\mathrm{i}^2 - \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{M_a}} \nabla_\mathrm{a}^2 + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{j}>\mathrm{i}}^{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{r_{ij}}} + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{a}=1}^{\mathrm{M}} \frac{\mathrm{Z_a}}{\mathrm{r_{ia}}} + \sum_{\mathrm{a}=1}^{\mathrm{M}}\sum_{\mathrm{b}>\mathrm{a}}^{\mathrm{M}} \frac{\mathrm{Z_a Z_b}}{\mathrm{R_{ab}}}
\end{aligned} \tag{B.1}$$

Pour la simplification, l'hamiltonien est présenté ici en utilisant le système d'unités atomiques de Hartree où $\hbar = \mathrm{m_e} = \mathrm{a_o} = \mathrm{e} = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Dans ce système, les quantités physiques sont exprimées en multiples de constantes fondamentales. De cette façon, la masse, la charge, l'action, etc. sont exprimées en multiples de ces constantes et peuvent donc être retirées des équations. Les indices a et b à l'intérieur des termes de sommation parcourent les M noyaux, tandis que les indices i et j désignent les N électrons du système.

Les deux premiers termes de l'équation B.1 décrivent l'énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois termes restants représentent l'énergie potentielle du système. Cette énergie potentielle provient de l'interaction électrostatique attractive entre les noyaux et les électrons, et des répulsions électron-électron et noyau-noyau. Le paramétré r dans ces termes représente les distances entre un électron et une autre particule (un autre électron ou un noyau), tandis que le R représente exclusivement les distances entre les noyaux.

La résolution de ce type de système est très compliquée, car il faut tenir compte simultanément de l'interaction et de la contribution de chaque électron et de chaque noyau. C'est impossible de résoudre analytiquement et difficile à résoudre numériquement quand le nombre des électrons dépasse 2 électrons. Il est donc nécessaire de recourir à des approximations supplémentaires.

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Une simplification importante pour le problème complexe cité auparavant est basée sur le fait que la masse d'un électron est beaucoup plus petite que celle d'un noyau. En conséquence, pour une même énergie cinétique, l'électron se déplace beaucoup plus vite que le noyau. En d'autres termes, du point de vue des électrons, les noyaux semblent fixes, tandis que du point de vue des noyaux, les électrons se déplacent trop vite. En conséquence, le problème peut être simplifié en le divisant en deux parties distinctes : une partie électronique et une partie nucléaire, qui peuvent être résolues séparément. La partie électronique peut d'abord être résolue en traitant les noyaux comme fixes par rapport aux électrons. La partie électronique est résolue de manière itérative lorsque les positions des noyaux sont modifiées par petits pas. L'énergie électronique peut être repérée en fonction des coordonnées des noyaux pour produire une surface d'énergie potentielle. La partie nucléaire peut alors être résolue séparément en utilisant la surface d'énergie potentielle calculée à partir de la partie électronique. La séparation de ce problème en parties nucléaires et électroniques est ce que l'on appelle l'approximation de Born-Oppenheimer [93]. Ainsi, l'approximation de Born-Oppenheimer nous permet de découpler les parties électronique et nucléaire.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, les positions des noyaux sont fixes, tandis que celles des électrons peuvent varier. Comme les noyaux ne sont pas autorisés à se déplacer, ils n'ont pas d'énergie cinétique. Cela signifie que le terme décrivant leur énergie cinétique devient nul ($\hat{\mathcal{T}}_{\mathrm{n}} = 0$). De plus, pour un ensemble donné de positions nucléaires, la répulsion entre noyaux ne change pas, ce qui fait que le terme décrivant la répulsion nucléaire devient une constante ($\hat{\mathcal{V}}_{\mathrm{nn}} = \mathrm{C^{te}}$), c'est simplement un terme additif classique qui peut être inclus ou non. Si on s'intéresse uniquement à la partie électronique du problème, on peut ignorer $\hat{\mathcal{T}}_{\mathrm{n}}$ et $\hat{\mathcal{V}}_{\mathrm{nn}}$. Il s'avère que le système de N électrons et M noyaux qui nous intéresse peut être décrit presque entièrement par l'hamiltonien électronique $\hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{e}}$:

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{e}} &= \hat{\mathcal{T}}_{\mathrm{e}} + \hat{\mathcal{V}}_{\mathrm{ee}} + \hat{\mathcal{V}}_{\mathrm{en}} \\ \hat{\mathcal{H}}_{\mathrm{e}} &= -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \nabla_{\mathrm{i}}^2 + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{j}>\mathrm{i}}^{\mathrm{N}} \frac{1}{\mathrm{r_{ij}}} + \sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}}\sum_{\mathrm{a}=1}^{\mathrm{M}} \frac{\mathrm{Z_a}}{\mathrm{r_{ia}}} \end{aligned} \tag{B.2}$$

La solution de cette équation est :

$$\hat{\mathcal{H}}_e\psi_e(r_1, ..., r_N) = E_e\psi_e(r_1, ..., r_N) \tag{B.3}$$

avec ψ_e est une fonction d'onde électronique. Cette fonction dépend uniquement des coordonnées spatiales des électrons r_i. La fonction d'onde électronique ne dépend des coordonnées des noyaux que de manière paramétrique et donc les coordonnées des noyaux n'apparaissent pas explicitement dans l'hamiltonien. Pour simplifier, nous n'avons pas inclus les spin des électrons dans la fonction d'onde. Cependant, une description complète devrait inclure le spin et les trois variables spatiales de chaque électrons.

la fonction d'onde électronique ne dépend pas des coordonnées des noyaux que de manière paramétrique, ce qui signifie que ces coordonnées n'apparaissent pas explicitement dans $\hat{\mathcal{H}}_e$.

2.3 La densité électronique

Il n'est pas possible de déterminer exactement la fonction d'onde ψ_e, car chaque électron subit simultanément une répulsion électrostatique due à la présence de tous les autres électrons. En conséquence, il s'agit d'un problème à N corps (électrons).

Bien que ψ_e dépende des coordonnées des N électrons, il est possible et utile de l'approximer par un produit de fonctions d'onde individuelles indépendantes ψ_i [94] :

$$\psi(r_1, \ldots, r_n) = \psi_1(r)\psi_2(r)\cdots\psi_n(r)$$

Cette approximation est appelée produit de Hartree.

Un autre point important est qu'en expérience, les électrons sont indiscernables. Cela signifie que ce que nous pouvons mesurer est la probabilité d'un ensemble de N électrons correspondant aux coordonnées $r_1, \ldots, r_N$. Un concept étroitement lié est la densité d'électrons en une position particulière dans l'espace. La densité électronique $\rho(r)$ peut être calculée en comptant combien d'électrons, en moyenne, dans une position r. Pour cela, on effectue une somme sur toutes les probabilités $P_i = \psi_i^*(r)\psi_i(r)$ des électrons :

$$\rho(r) = 2\sum_{i=1}^{N}\psi_i^*(r)\psi_i(r)$$

Le facteur 2 provient du spin des électrons. En raison du principe d'exclusion de Pauli, chaque fonction d'onde peut être occupée par deux électrons distincts de spin opposés.

Il est important de noter que la densité électronique contient beaucoup d'informations. Ces informations sont en réalité observables à partir de la fonction d'onde. La densité électronique est une grandeur beaucoup plus simple à manipuler, car elle ne dépend que des trois coordonnées spatiales, contrairement à la fonction d'onde qui dépend des coordonnées de tous les électrons 3N ou même de 4N si on considère les spins des électrons.

2.4 Modèle de Thomas et Fermi

Le modèle de Thomas-Fermi a été proposé par L. Thomas et E. Fermi et a pour objectif de résoudre approximativement le problème pour un atome [95,96], c'est-à-dire un noyau avec N électrons, et ces derniers se comportent comme un gaz d'électrons. Ce modèle est considéré comme l'origine de DFT. Dans ce modèle, l'énergie totale E_{TF} d'un système à plusieurs corps est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$:

$$\begin{aligned} E_{TF}[\rho(r)] &= T_e[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] + E_{en}[\rho(r)] \\ &= \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\int + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \end{aligned} \tag{B.4}$$

Le premier terme $T_e[\rho(r)]$ dans cette relation exprime la fonctionnelle de l'énergie cinétique des électrons en mouvement dans un champ extérieur. Le second terme $E_{ee}[\rho(r)]$ dans l'équation B.4 présente la fonctionnelle d'énergie d'interaction Colombienne entre les électrons. Le dernier terme $V_{en}[\rho(r)]$ est la fonctionnelle d'énergie externe, ou tout simplement, c'est le potentiel crée par le noyau situé à la position R_i :

$$V_{ext}(r) = \sum_i \frac{Z_i}{|R_i - r|}$$

L'équation B.4 peut avoir un terme additif qui ne dépend pas de la densité et représente l'énergie d'interaction noyau-noyau.

La densité électronique est utilisée comme variable fondamentale dans le modèle de Thomas-Fermi et elle est considérée comme une distribution uniforme des électrons dans l'espace de phase et ne tient pas compte du principe de Pauli ou l'énergie d'échange ni de la corrélation entre les électrons [96].

2.5 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Pierre Hohenberg et Walter Kohn ont proposé une approche différente pour traiter les lacunes du modèle de Thomas et Fermi, et ils l'ont appelée la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [96]. Cette théorie repose sur deux théorèmes mathématiques fondamentaux démontrés par Hohenberg et Kohn [96], ainsi que sur un ensemble des équations formulées ultérieurement par Kohn et Sham. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn se concentrent non pas sur l'hamiltonien lui-même, mais sur les énergies. Hohenberg et Kohn ont prouvé, grâce à deux théorèmes que nous les verrons par la suite, que toute l'information d'un système est contenue dans sa densité électronique. Ces deux théorèmes ont eu un impact majeur sur la résolution numérique de l'équation de Schrödinger pour un système de plusieurs électrons. Au lieu de manipuler la fonction d'onde, la variable que l'on manipule est la densité électronique.

L'approche suivie par Hohenberg et Kohn est basée sur le modèle de Thomas et Fermi [96]. Dans cette approche, Hohenberg et Kohn ont cherché à dépasser les limites du modèle de Thomas et Fermi. Ils ont traité le cas d'un gaz d'électrons en interaction homogène où la densité électronique est non uniforme et peut dévier légèrement de l'uniformité, ainsi que le cas où la densité a une faible variation.

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn stipule que la densité électronique des électrons en interaction dans un potentiel externe détermine ce potentiel. En d'autres termes, si l'on connaît la densité électronique fondamentale d'un système d'électrons, on peut déterminer un seul et unique potentiel externe. Autrement dit, deux potentiels externes différents ne peuvent pas aboutir à une même densité électronique fondamentale. En principe, les propriétés physiques associées à la fonction d'onde de l'état fondamental sont déterminées sans ambiguïté par la densité électronique. Le deuxième théorème stipule que pour un potentiel externe V_{ext}, la densité $\rho_0(r)$ qui minimise la fonctionnelle de l'énergie totale est la fonctionnelle exacte de l'état fondamental. La fonctionnelle de l'énergie totale satisfait l'inégalité suivante :

$$E_{HK}[\rho(r)] > E_{HK}[\rho_0(r)] \tag{B.5}$$

Grâce aux deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, on peut reformuler les résultats précédents en soulignant qu'il existe une relation de bijection entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique de l'état fondamental. En d'autres termes, l'énergie de l'état fondamental d'un système peut être exprimée comme une fonctionnelle de la densité électronique. La fonctionnelle de l'énergie total $E_t[\rho(r)]$ décrite par les théorèmes de Hohenberg-Kohn peut être divisée en deux parties principales :

$$\begin{aligned} E_{HK}[\rho(r)] &= T_e[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r)d^3r \\ &= F[\rho(r)] + \int V_{ext}\rho(r)d^3r \end{aligned}$$

Le premier terme se réfère à la fonctionnelle d'énergie cinétique des électrons, le deuxième est la fonctionnelle d'interaction électron-électron. Ces deux termes sont regroupés dans la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$. Hohenberg et Kohn ont démontré l'existence de cette fonctionnelle universelle, mais elle ne nous donne aucune information sur la nature de cette fonctionnelle $F[\rho(r)]$, ce qui rend la détermination de $E_t[\rho(r)]$ particulièrement difficile. La dernière intégrale se réfère à l'interaction des électrons avec un potentiel externe. On peut évaluer cet intégrale facilement une fois qu'on connaît les positions des noyaux et la densité électronique. Parfois, la notion externe peut faire référence aux noyaux ou à d'autres types de potentiels appliqués aux électrons.

En DFT, on cherche $\rho_0(r)$ qui minimise la fonctionnelle d'énergie $E_{HK}[\rho_0(r)]$:

$$E_{HK}[\rho_0(r)] = \min_{\rho(r)} \left\{ F\left[\rho(r)\right] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \right\} \tag{B.6}$$

La détermination de $\rho_0(r)$ se fait de manière itérative par l'application du principe variationnel sur l'inégalité B.5. Même si la détermination de $\rho_0(r)$ appariait simple par l'application du principe variationnel, la fonctionnelle universelle $F[\rho(r)]$ liée aux énergies cinétiques des électrons et aux interactions coulombiennes classiques entre les électrons est inconnue [97].

2.6 Théorie de Kohn et Sham

Maintenant, nous examinons la mise en œuvre de DFT en s'appuyant sur la théorie de Kohn-Sham. L'approche de Kohn-Sham basée sur la méthode du champ auto-cohérent a permis de résoudre

le problème de la recherche des densités d'essai et de la détermination des énergies à partir de ces densités. Kohn et Sham ont suggéré d'imaginer un système fictif. Ce système fictif serait constitué d'électrons non-interagissants, c'est-à-dire d'électrons qui n'interagissent pas les uns avec les autres. Ces électrons non-interagissants auraient la même densité à l'état fondamental que celle du système réel où les électrons interagissent.

Étant donné que les deux systèmes réel et fictif ont la même densité, ils doivent également avoir la même configuration nucléaire, nombre et positions des noyaux. L'hamiltonien associé à ce système fictif est très simple, car chaque électron se comporte indépendamment des autres électrons. L'hamiltonien est une somme d'opérateurs à une particule. L'avantage de cet hamiltonien est qu'il ne possède pas de termes à deux particules. Cela signifie que les fonctions propres appropriées peuvent être des déterminants de Slater construits à partir des fonctions propres mono-électroniques, et les valeurs propres sont simplement la somme des valeurs propres mono-électroniques. Pour formaliser cela, Kohn et Sham ont proposé en 1965 l'expression suivante pour l'énergie totale de Kohn-Sham :

$$\mathrm{E_{KS}}[\rho(\mathrm{r})] = \mathrm{T_e}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{E_{ne}}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})] \tag{B.7}$$

Kohn et Sham ont proposé d'utiliser l'énergie cinétique non-interagissante $\mathrm{T_{ni}}[\rho]$ car elle est simple à calculer. En exprimant la densité comme un produit de densités orbitales et en la développant sur un ensemble de base, on obtient l'énergie cinétique du système non-interagissant. L'interaction coulombienne avec les noyaux $\mathrm{E_{ne}}[\rho(\mathrm{r})]$ est également assez simple à traiter.

Cependant, l'utilisation de la répulsion coulombienne classique de la densité avec elle-même $\mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})]$ pose un problème, car un électron n'interagit pas avec lui-mêm ! De plus, cette approche néglige une partie des énergies de l'échange $\mathrm{E_x}[\rho(\mathrm{r})]$ et de la corrélation $\mathrm{E_c}[\rho(\mathrm{r})]$, c'est précisément le rôle du dernier terme ($\mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})] = \mathrm{E_x}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{E_c}[\rho(\mathrm{r})]$), l'énergie d'échange-corrélation, qui compense toutes les erreurs introduites par l'hypothèse d'un système non-interagissant et l'utilisation d'une répulsion électron-électron classique.

L'équation B.7 peut-être s'écrit avec un peu plus de détails :

$$\begin{aligned}\mathrm{E_{KS}}[\rho(\mathrm{r})] &= \mathrm{T_{ni}}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{V_{ne}}[\rho(\mathrm{r})] + \mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})] + \Delta\mathrm{T}[\rho(\mathrm{r})] + \Delta\mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})] \\ &= -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N}} \int \psi_\mathrm{i}^*(\mathrm{r})\nabla^2\psi_\mathrm{i}(\mathrm{r})\mathrm{d}^3 + \int \frac{\rho(\mathrm{r})\rho(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}\mathrm{d}^3\mathrm{r}\mathrm{d}^3\mathrm{r}' + \int \mathrm{V_{ext}}\rho(\mathrm{r})\mathrm{d}^3\mathrm{r} + \mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})]\end{aligned} \tag{B.8}$$

Donc, l'énergie du système réel peut être calculée comme l'énergie cinétique de cette densité pour des électrons non-interagissants $\mathrm{T_{ni}}[\rho(\mathrm{r})]$, plus un terme de correction qu'on l'appellera $\Delta\mathrm{T}[\rho(\mathrm{r})]$, qui tient compte de l'interaction entre les électrons. Ensuite, il y a l'énergie d'attraction électron-noyau $\mathrm{E_{ne}}[\rho(\mathrm{r})]$, puis la répulsion classique électron-électron $\mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})]$, et enfin, il y a $\Delta\mathrm{E_{ee}}[\rho(\mathrm{r})]$, ce terme regroupe toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion électron-électron. Les corrections additives ne sont que la fonctionnelle d'échange-corrélation $\mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})]$.

De la même manière que précédemment, l'objectif est de chercher les fonctions d'onde électroniques ψ_i qui, qui forment la densité $\rho(\mathrm{r})$, et minimisent la fonctionnelle d'énergie de Kohn-Sham en

appliquant le principe variationnel. Cependant, les ψ_i doivent satisfaire la contrainte d'orthogonalité :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Cela est dû au fait que nous traitons de fermions qui suivent le principe d'exclusion de Pauli. Cette minimisation conduit directement aux équations de Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \tag{B.9}$$

Ici, nous avons un opérateur d'énergie cinétique, et un terme de potentiel effectif :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' + V_{xc}(r) \tag{B.10}$$

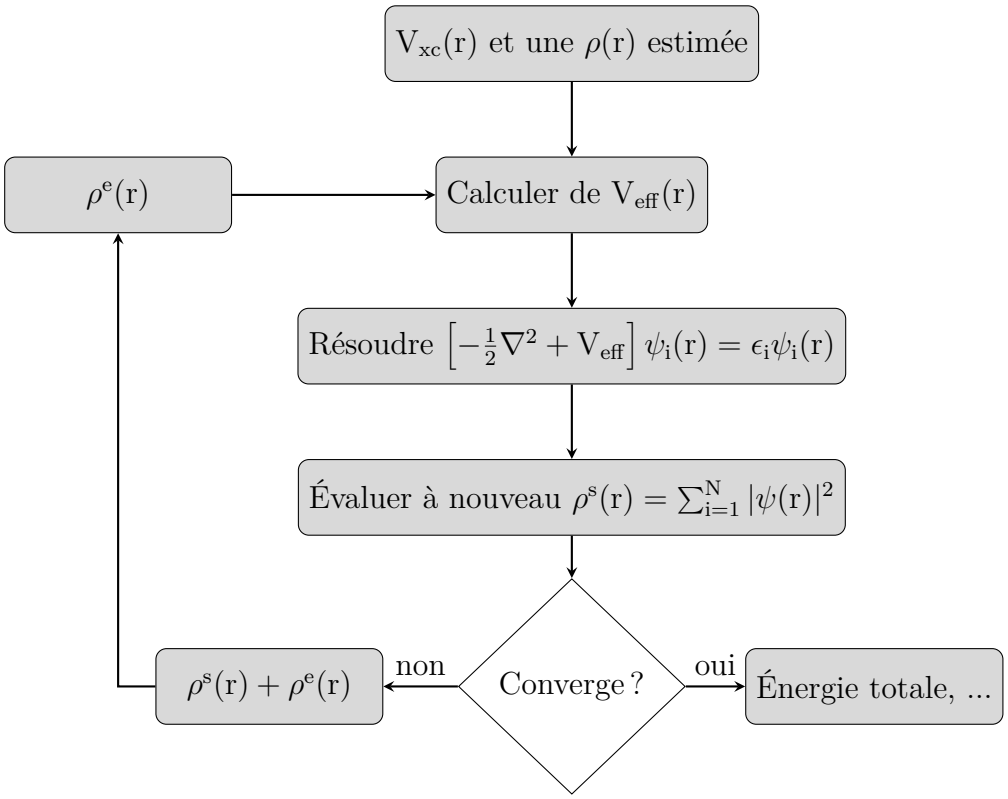


Figure B.1 – Cycle du champ auto-cohérent de minimisation de la fonctionnelle d'énergie.

La construction de Kohn-Sham fournit un moyen très explicite de construire le potentiel effectif. Il s'applique au système fictif non-interagissant avec la même densité, mais surtout, il nous donne un moyen de déterminer le potentiel si nous connaissons la fonctionnelle d'échange-corrélation.

L'approche numérique de résolution des équations de Kohn-Sham se fait de manière itérative. Au départ, le potentiel effectif V_{eff} de l'état fondamental d'un système peut être construit à condition d'avoir une estimation initiale de la densité électronique $\rho(r)$. L'estimation initiale de $\rho(r)$ est basée sur les positions atomiques, la structure du réseau cristallin, le pseudo-potentiel utilisé, etc.

Une fois que $V_{eff}(r)$ est connu, on peut résoudre les équations B.9 de Kohn-Sham en utilisant la fonction d'onde initiale pour générer la nouvelle fonction d'onde. Si la cohérence entre les nouvelles et les anciennes fonctions d'onde est maintenue après certaines itérations, on dit que le système a

atteint l'auto-cohérence. Dans cet état, résoudre l'hamiltonien de Kohn-Sham signifie diagonaliser l'hamiltonien, c'est-à-dire, trouver les valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres correspondant à l'hamiltonien donné. Il s'agit essentiellement d'une procédure de diagonalisation itérative. Les résultats numériques obtenus peuvent ensuite être utilisés pour déterminer les propriétés du système, telles que l'énergie totale, les forces, les contraintes, ...

3 Les fonctionnelles d'échange-corrélation

3.1 Échelle de Jacob

Il existe des centaines de fonctionnelles d'échange-corrélation qui ont été développées au fil des années. Comme indiqué précédemment, la fonctionnelle exacte d'échange-corrélation nécessite de résoudre le problème à N corps, ce qui est généralement impossible, sauf pour des modèles extrêmement simples. En pratique, on utilisait des approximations. Il existe deux approches principales :

- Approches non-empiriques : Elles utilisent des paramètres d'ajustement dérivés de données expérimentales.
- Approches non-empiriques : Elles s'appuient uniquement sur la base de considérations théoriques de 17 contraintes exactes [98, 99], sans utiliser de paramètres empiriques. Ces fonctionnelles sont considérées transférables et comme plus adaptables et compatibles avec une grande variété de systèmes.

Il existe également des approches mixtes appelées fonctionnelles semi-empiriques qui utilisent des paramètres empiriques et des contraintes exactes.

Une autre classification des fonctionnelles dépend de la densité d'échange-corrélation e_{xc}. Il y a trois catégories : locales, non-locales et semi-locales. L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} est définie par l'intégrale :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc} dr$$

Dans une fonctionnelle local, telle que LDA, la densité e_{xc} est une fonction de r, mais elle dépend uniquement de la densité en ce même point r. C'est donc une fonctionnelle locale. À l'opposé, il existe des fonctionnelles semi-locales, telles que les GGA et les méta-GGA, où e_{xc} dépend de la densité et/ou des orbitales et de leurs gradients à un point de cordonnée r. On a donc besoin d'un peu d'information non seulement à ce point, mais aussi de la variation de la densité au voisinage de ce point. Enfin, une fonctionnelle non-local, telle que les Hybrid-GGA et RPA, dépend de la densité ou des orbitales partout dans le système. On a donc besoin d'informations sur l'ensemble du système lorsque l'on veut calculer E_{xc}. En résumé, les fonctionnelles locales sont les plus faciles à utiliser et à construire, tandis que les fonctionnelles semi-locales et non-locales sont plus complexes.

Le progrès croissant dans le domaine de la modélisation en chimie et en physique computationnelles, et le développement des nouvelles fonctionnelles de la densité est décrit par l'échelle Jacob, qui a été créée par J. Perdew [100]. L'échelle de Jacob est un moyen de catégoriser les fonctionnelles dans DFT. L'échelle de Jacob comprend cinq échelons qui représentent les cinq générations de fonctionnelles. Plus on monte, plus les fonctionnelles deviennent complexes, plus il y a d'éléments constitutifs

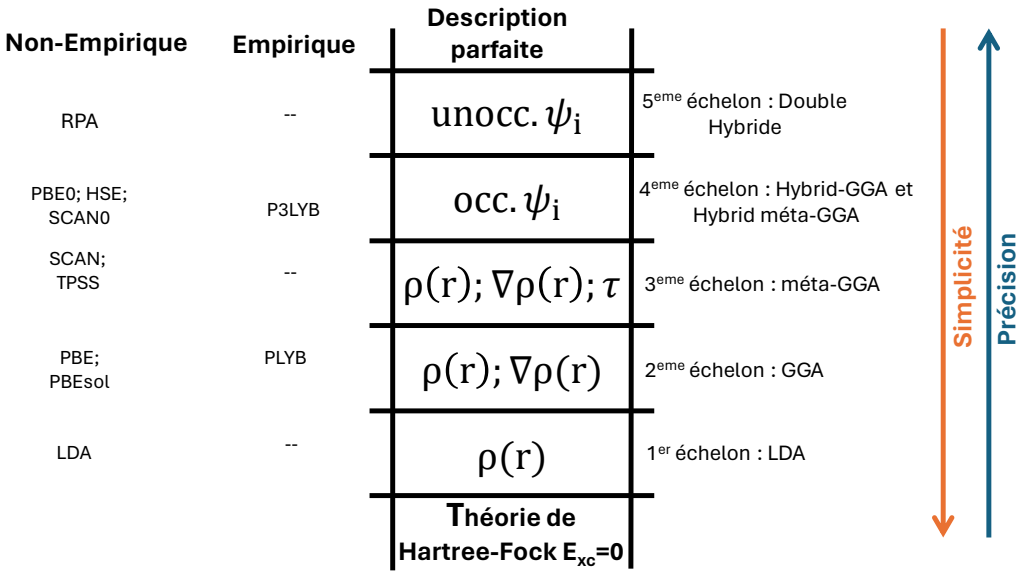


Figure B.2 – L'échelle de Jacob.

et le coût de calcul augmente en général et nécessite plus de ressources, mais les résultats seront plus précis [100, 101]. La figure B.2 est une représentation schématique de l'échelle de Jacob. Au plus bas niveau de l'échelle de Jacob, il n'y a aucun échange ni aucune corrélation, c'est donc l'approximation de Hartree. Ensuite, le premier barreau est l'approximation de la densité locale (LDA), le deuxième à l'approximation du gradient généralisé (GGA), le troisième au méta-GGA, et on trouve également les fonctionnelles hybrides au quatrième barreau. Enfin, au cinquième barreau se trouvent les fonctionnelles de type RPA, et tout en haut, dans le niveau le plus haut, se trouve la fonctionnelle exacte qui, bien sûr, impossible de l'éteindre, car cela reviendrait à résoudre le problème exact, donc, on aurait la fonctionnelle exacte.

3.2 Approximation de la densité locale

La fonctionnelle la plus ancienne en DFT est l'approximation de la densité locale (LDA) [102]. Elle exprime l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} d'un système inhomogène par l'intégrale sur la densité d'énergie e_{xc} d'un gaz électronique homogène, évaluée à la densité locale $\rho(r)$:

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int e_{xc}(\rho(r))dr$$

La fonctionnelle LDA est une approximation non-empirique, ce qui signifie qu'aucun paramètre n'est ajusté en fonction de données expérimentales. Au lieu de cela, elle utilise des paramètres empiriques obtenus à partir de calculs de mécanique quantique précis. Ces calculs permettent de déterminer l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons de densité uniforme [103]. LDA suppose que la densité e_{xc} dans un élément de volume infinitésimal en position r est donnée par une densité uniforme. Pour les systèmes non uniformes, il est raisonnable de supposer que LDA fonctionne mieux lorsque les variations de densité sont lentes. L'un des principaux défauts de LDA est qu'elle ne prend pas en compte l'erreur d'auto-interaction [104, 105], ce qui entraîne un mauvais comportement asymptotique. Au lieu de se comporter comme $-1/r$ pour r tend vers $+\infty$, le potentiel d'échange-corrélation de LDA tend vers zéro rapidement de manière exponentielle $e^{-\alpha r}$ [106, 107].

3.3 Approximation du gradient généralisé

L'amélioration de la fonctionnelle LDA consiste à construire des fonctionnelles d'échange-corrélation semi-locales qui dépendent non seulement de la densité locale $\rho(\mathrm{r})$ elle-même, mais aussi de son gradient $\nabla\rho(\mathrm{r})$ [106, 108] :

$$\mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})] = \int \mathrm{e_{xc}}\left(\rho(\mathrm{r}), \nabla\rho(\mathrm{r})\right) \mathrm{dr}$$

La définition des fonctionnelles GGA repose sur certaines contraintes connues [98, 99] et peut-être sur quelques paramètres empiriques.

La fonctionnelle la plus utilisée dans le cadre de GGA est PBE, développée par Perdew-Burke-Ernzerhof en 1996 [109]. La partie échange de la fonctionnelle PBE s'écrit comme suit [107] :

$$\mathrm{E_x}[\rho] = \int \mathrm{e_x}(\rho) \left[1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \beta\frac{\pi^2 \mathrm{s}^2}{3\kappa}}\right] \mathrm{dr}$$

Cette expression comporte quelques paramètres $\kappa = 0.804$ et $\beta = 0.066725$ [107, 109], qui ne sont pas empiriques, ils sont déterminés à partir les calculs de premier principe, donc la fonctionnelle PBE est entièrement non-empirique. S est une grandeur qui contient le gradient de la densité [107] :

$$\mathrm{S}(\mathrm{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathrm{r})|}{2\rho(\mathrm{r})\mathrm{k_f}(\mathrm{r})}$$

Il existe également une partie corrélation [107] :

$$\mathrm{E_c}[\rho(\mathrm{r}), \zeta] = \int \left[\mathrm{e_c}(\rho(\mathrm{r}), \zeta) + \rho(\mathrm{r})\mathrm{c_0}\phi^3 \ln\left(1 + \frac{(1 + \mathrm{At}^2)\beta\mathrm{t}^2/\mathrm{c_0}}{1 + \mathrm{At}^2 + \mathrm{A}^2\mathrm{t}^4}\right)\right] \mathrm{dr}$$

Cette expression comporte quelques coefficients, dont $\mathrm{c_0} = 0.031091$, qui ne sont pas non plus des paramètres empiriques, mais déterminés à partir les calculs de premier principe. En additionnant ces deux parties, $\mathrm{E_x} + \mathrm{E_c}$, on obtient la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE [109]. Cette fonctionnelle est, par exemple, intégrée dans `QUANTUM ESPRESSO` [110–112] et, plus généralement, dans tous les codes basés sur DFT.

Comme LDA, GGA ne prend pas en compte l'erreur d'auto-interaction qui découle du traitement approximatif de l'échange [104, 105]. Cependant, GGA présente quelques succès. Pour les métaux de transition, le paramètre de réseau, les modules de compression et l'état magnétique sont mieux prédits par GGA que par LDA. Bien que les fonctionnelles GGA puissent être d'une précision impressionnante pour de nombreuses propriétés, notamment la stabilité géométrique des solides, les géométries d'équilibre, les constantes d'élasticité, les propriétés thermodynamiques et vibrationnelles, mais elle ne peut pas être systématiquement précise pour toutes les propriétés, en particulier les propriétés électroniques. Par exemple, GGA ne parvient pas à prédire la nature semi-conductrice ou isolant de nombreux matériaux. Même lors de la bonne prédiction de l'état semi-conducteur de quelques alliages, GGA a tendance à sous-estimer la valeur de la bande interdite par rapport aux résultats expérimentaux [106].

L'amélioration significative des performances de GGA par rapport à LDA repose sur le fait que GGA satisfait plus de contraintes que LDA, soit plus de 5 contraintes [103]. Cependant, si l'on souhaite concevoir une fonctionnelle sans paramètres empiriques, basée uniquement sur les 17 contraintes connues de la fonctionnelle exacte d'échange-corrélation, il faut développer d'autres fonctionnelles, car les recherches ont montré que GGA est intrinsèquement incapable de les satisfaire toutes. Par exemple, la fonctionnelle non-empirique PBE ne satisfait que 11 des 17 contraintes.

3.4 Les fonctionnelles méta-GGA

L'amélioration consiste à ajouter un élément supplémentaire par rapport aux GGA classiques. Il s'agit du laplacien de la densité, qui est plus précisément la dérivée seconde de la densité :

$$\mathrm{E_{xc}}[\rho(\mathrm{r})] = \int \mathrm{e_{xc}}\left(\rho(\mathrm{r}), \nabla\rho(\mathrm{r}), \Delta\rho(\mathrm{r}), \tau(\mathrm{r})\right) \mathrm{dr}$$

Il est important de noter que certaines fonctionnelles GGA intègrent également cet élément. Le dernier terme dans $\mathrm{e_{xc}}$ des méta-GGA est l'énergie cinétique de densité, notée $\tau(\mathrm{r})$. Elle est définie en calculant le gradient de toutes les orbitales occupées, en les mettant au carré et en sommant le résultat [113] :

$$\tau(\mathrm{r}) = \frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i}}^{\mathrm{occ}} |\nabla\phi_{\mathrm{i}}(\mathrm{r})|^2$$

Il y a plusieurs raisons d'ajouter cette énergie aux fonctionnelles méta-GGA. La densité d'énergie cinétique est sensible au degré de localisation des électrons. Elle permet de distinguer les liaisons covalentes simples des liaisons métalliques et intègre également des contraintes exactes supplémentaires sur les densités à un et deux électrons. En d'autres termes, l'ajout de cet élément supplémentaire aux fonctionnelles les rend plus sensibles et permet d'y intégrer plus de contraintes exactes [107].

Il existe plusieurs méta-GGA fonctionnelles, la plus ancienne appelée TPSS [114] et une méta-GGA récente appelée SCAN "*Strongly Constrained Appropriately Normed*" [113, 115]. Cette dernière satisfait bien l'intégralité des 17 conditions exactes connues qu'un méta-GGA peut satisfaire [98, 99, 113], cela devrait permettre à SCAN d'améliorer la prédiction de la largeur de bande interdite et d'autres propriétés liées à la structure électronique [116]. La fonctionnelle SCAN est une fonctionnelle non empirique, ce qui est assez satisfaisant du point de vue des physiciens, et ses performances sont excellentes.

J. Sun a réalisé une étude comparative de différentes fonctionnelles : LDA, PBE, PBESol, TPSS et SCAN, etc [113]. L'étude montre que LDA (et aussi LSDA pour laquelle les densités de spin majoritaire et minoritaire sont prises en compte) a l'erreur absolue moyenne la plus élevée, puis PBE la divise par deux et SCAN la réduit encore plus. Par exemple, le calcul de l'énergie de formation, qui correspond essentiellement à l'énergie contenue dans une maille élémentaire d'un cristal ou par atome, où PBE fournit de très bonnes valeurs, mais pas aussi bonnes que SCAN, qui donne des résultats bien meilleurs. De plus, la précision chimique correspond essentiellement au niveau de précision que l'on peut obtenir dans la caractérisation expérimentale des propriétés énergétiques des produits chimiques. Pour SCAN, cette précision est d'environ 0.04eV/atome, ce qui place SCAN très proche

de la précision chimique. La fonctionnelle PBE est un peu moins précise, mais reste tout de même très bonne, bien que moins performante pour les composés à base de métaux de transition [107,113].

Les fonctionnels SCAN et ses variantes ont montré des améliorations significatives par rapport à la méthode traditionnelle, telle que PBE pour les calculs de propriétés électroniques, magnétiques et vibrationnelles des composés à base des métaux de transition et des métaux des terres rares. De plus, il a été observé que les fonctionnelles SCAN présentent de plus petite erreur d'auto-interaction que les fonctionnelles traditionnelles. Ces améliorations se traduisent par moins d'erreurs de délocalisation, la stabilisation des moments magnétiques et une prédiction de la bande interdite au cas des semi-conducteurs ou des demi-métaux. L'utilisation des fonctionnelles SCAN nécessite un pas d'échantillonnage assez petit dans l'espace réciproque. En d'autres termes, elles nécessitent un nombre assez important de k-points pour l'intégration dans l'espace réciproque. Un autre problème est lié à la construction des pseudo-potentiels. À ce jour, il n'y a que peu de pseudo-potentiels SCAN qui ont été bien construits [117]. Dans la plupart des cas, les pseudo-potentiels de la librairie `Pseudo Dojo` sont utilisés à la place des pseudo-potentiels SCAN.

La fonctionnelle SCAN présente plusieurs variantes, la plus récente étant r^{2}SCAN. Cependant, il existe des fonctionnelles SCAN plus récentes que r^{2}SCAN, mais elles ne sont pas encore implémentées dans les codes de calcul. La fonctionnelle r^{2}SCAN représente une avancée majeure en physique et chimie computationnelles. Elle présente notamment une convergence plus rapide avec moins d'itérations par rapport aux autres variantes de SCAN [98,99,115,118], ce qui réduit efficacement le temps de calcul des simulations. En outre, r^{2}SCAN satisfait les contraintes exactes les plus importantes de la fonctionnelle SCAN, une caractéristique absente dans les versions régularisées SCAN (ou rSCAN) [115, 119]. Cette capacité améliore la précision des prédictions des propriétés électroniques. En conservant la régularisation de rSCAN tout en retrouvant les contraintes exactes les plus importantes de SCAN [119], r^{2}SCAN combine la précision (de SCAN) et l'efficacité (de rSCAN) [98,99]. De plus, le développement du gradient de corrélation de r^{2}SCAN fournit une approximation raisonnable garantissant une meilleure représentation de la structure électronique [115]. En résumé, comparé à SCAN et rSCAN, r^{2}SCAN présente des améliorations notables en termes d'efficacité numérique et de précision. Cela en fait un excellent choix pour les chercheurs qui souhaitent calculer la structure électronique et toutes les propriétés associées [98, 99, 115, 118].

Malgré leur grand succès, les fonctionnelles méta-GGA échouent pour certains types de matériaux. Pour un électron donné, il existe une région (ou un trou) où il est moins probable d'en trouver un autre, ce qui résulte du principe de Pauling et de l'interaction coulombienne classique, mais aussi de l'effet d'échange et de corrélation [120]. Le problème survient lorsqu'il existe des situations où ce trou de d'échange-corrélation s'étend parfois très loin de l'électron. Parfois, ce trou se limite à une petite région autour de l'électron de référence, mais il peut parfois atteindre une distance assez importante. Les fonctionnelles semi-locales (GGA et méta-GGA) fonctionnent alors bien lorsque le trou d'échange-corrélation est suffisamment compact et localisé, mais, lorsque ce trou s'étend très loin, des problèmes surviennent pour les systèmes à liaison faible et pour les systèmes fortement corrélés [89, 107]. Cependant, pour résoudre des problèmes de forte corrélation électronique avec la méthode à plusieurs corps, il est souhaitable d'utiliser des fonctionnels de densité non locaux, tels

que les fonctionnelles hybrides.

3.5 Les fonctionnelles hybrides

On passe à l'échelon numéro quatre de l'échelle de Jacob et on arrive maintenant aux fonctionnelles non-locales. Il y a une chose que l'on sait exactement en DFT, c'est la forme de l'énergie d'échange. On peut donc écrire cette énergie d'échange en fonction des orbitales de Kohn-Sham :

$$\mathrm{E_x^{exact}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathrm{i,j}}^{\mathrm{occ}} \int\int \frac{\phi_\mathrm{i}^*(\mathrm{r})\phi_\mathrm{i}(\mathrm{r}')\phi_\mathrm{j}^*(\mathrm{r})\phi_\mathrm{j}(\mathrm{r}')}{|\mathrm{r}-\mathrm{r}'|}\mathrm{dr}\mathrm{dr}'$$

Cette expression implique une somme sur toutes les orbitales occupées. Cette expression est également appelée l'échange de Fock, c'est ce qui donne naissance à la théorie de Hartree-Fock. Mais dans ce cas, il ne s'agit pas d'orbitales de Hartree-Fock, mais d'orbitales de Kohn-Sham. La connaissance de l'expression exacte de $\mathrm{E_x}$ simplifie son calcul. Si on intègre cette expression dans le calcul de $\mathrm{E_{xc}}$, on peut immédiatement se débarrasser des erreurs d'auto-interaction et on peut également satisfaire immédiatement le comportement asymptotique (Lacune de LDA). Ainsi, en utilisant l'expression exacte de $\mathrm{E_x}$ et en approximant la corrélation $\mathrm{E_c}$ par la corrélation donnée par GGA (ou LDA), on peut calculer $\mathrm{E_{xc}}$:

$$\mathrm{E_{xc}^{hybrid}} = \mathrm{E_x^{exact}} + \mathrm{E_c^{GGA}}$$

L'utilisation de l'expression précédente apparaît simple, sauf que la compensation des erreurs d'auto-interaction cause certains problèmes de calcul qui affectent l'efficacité du calcul. En effet, dans les parties énergie d'échange et corrélation de GGA (ou LDA), les erreurs d'échange et de corrélation vont dans la direction opposée, et les erreurs tendent donc à s'annuler, au moins en partie. C'est l'une des raisons pour lesquelles les fonctionnelles LDA et GGA fonctionnent très bien, car les erreurs d'échange et de corrélation tendent à se compenser. Dans l'expression précédente, l'échange exact n'a pas d'erreur, mais la corrélation a une erreur importante qui reste alors non compensée. Par conséquent, la fonctionnelle hybride construite de cette manière ne sera pas très efficace.

Pour se débarrasser de ce problème, les fonctionnelles hybrides sont construites en introduisant un paramètre α compris entre 0 et 1 dans l'expression de $\mathrm{E_{xc}}$:

$$\mathrm{E_{xc}^{hybrid}} = \alpha\mathrm{E_x^{exact}} + (1-\alpha)\mathrm{E_x^{PBE}} + \mathrm{E_c^{GGA}}$$

Ce paramètre a pour objectif d'équilibrer la contribution d'une part de l'échange exact et d'autre part de l'échange approché par GGA ou LDA, à laquelle s'ajoute la corrélation de GGA ou de LDA. L'ajustement du paramètre α peut se faire soit par des ajustements à des ensembles de données, soit par des arguments théoriques de premier principe. Mais au final, en procédant ainsi, on profite toujours de la compensation d'erreurs, et on tire également parti des propriétés intéressantes de l'échange exact [107].

Le paramètre semi-empirique α a une valeur typique de 0.25 dans le cas de la fonctionnelle PBE0 [121]. Pour les systèmes périodiques, l'énergie d'échange exacte converge très lentement avec

la distance. Pour cette raison, J. Heyd, G. E Scuseria et M. Ernzerhof ont suggéré de diviser l'échange en une partie longue (lr) et une partie courte (sr). Dans laquelle seule la partie à courte portée de l'échange exact est mélangée [122] :

$$E_{xc}^{hybrid} = \alpha E_x^{exact,sr} + (1-\alpha)E_x^{PBE,sr} + E_x^{PBE,lr} + E_c^{PBE}$$

La valeur typique de α est 0.25 et, dans ce cas, cette fonctionnelle est appelée HSE [122, 123].

Les fonctionnelles hybrides sont généralement beaucoup plus précises que PBE pour les énergies d'atomisation des molécules et les constantes de réseau des solides. Il permet également d'améliorer le calcul des énergies de surface et des barrières d'énergie par rapport à PBE. De plus, on peut obtenir une meilleure prédiction des gaps d'énergie dans les matériaux. Cette bonne prédiction est due à la réduction de l'erreur d'auto-interaction présentée dans PBE ou LDA grâce à l'introduction d'un échange exact [104, 105, 124]. Les fonctionnelles hybrides ne sont pas applicables aux systèmes métalliques où il n'y a pas de bande interdite pour séparer les bandes occupées et inoccupées. Par conséquent, ces fonctionnelles ne conviennent pas aux systèmes métalliques.

3.6 Les fonctionnelles doubles hybrides

Les fonctionnelles du cinquième échelon, basées sur l'approximation RPA "*Random Phase Approximation*" [103, 107], se distinguent par leur prise en compte des orbitales de Kohn-Sham inoccupées, contrairement aux échelons inférieurs qui se limitent aux orbitales occupées. Cette approche permet une description plus précise de la partie à longue portée du trou d'échange-corrélation, offrant une quasi-exactitude dans ce domaine. Cependant, l'approximation RPA présente une limitation pour la partie à courte portée du trou d'échange-corrélation, ce qui nécessite des corrections supplémentaires. C'est pour cette raison que les fonctionnelles hybrides doubles, qui intègrent le RPA dans leur formulation, combinent les avantages du RPA avec des contributions provenant d'autres méthodes, comme les fonctionnelles de LDA, GGA, méta-GGA et Hybride.

L'utilisation d'orbitales inoccupées dans les fonctionnelles hybrides doubles introduit une complexité supplémentaire au niveau du calcul, impliquant des intégrales compliquées. Malgré ce coût computationnel élevé, ces fonctionnelles offrent une performance remarquable pour certains types de corrélation difficiles à traiter par d'autres approches. Elles s'avèrent particulièrement efficaces pour décrire des phénomènes comme l'effet d'écran "*screening*", la dissociation de molécules, les liaisons faibles et les interactions de dispersion (interactions de type Van der Waals).

En raison de leur coût computationnel élevé, les fonctionnelles hybrides doubles ne sont pas encore largement utilisées dans les simulations à grande échelle. Néanmoins, elles constituent un outil précieux pour la recherche en science des matériaux et dans d'autres domaines où une description précise des effets de corrélation est cruciale. Des travaux continus visent à développer des méthodes alternatives moins coûteuses pour traiter ces effets complexes, comme DFT+U, qui offre un compromis intéressant entre précision et efficacité.

4 Approximation Quasi-Harmonique

4.1 Approximation Harmonique

Dans le modèle standard de la chimie quantique, la température est modélisée par la dynamique du réseau définie par l'approximation harmonique (HA). Cette approximation s'avère efficace pour prédire les propriétés vibrationnelles des matériaux, en particulier lorsque des atomes très légers ne sont pas en jeu. Dans l'approximation harmonique, les fréquences de vibration des phonons sont considérées comme indépendantes du volume. Le fait de négliger l'anharmonicité dans ce modèle peut produire des résultats non physiques, tels que l'expansion thermique nulle, les constantes d'élasticité ne dépendent pas de la température, les chaleurs spécifiques à pression et volume constants se coïncident, la conductivité thermique est infinie de même que les durées de vie des phonons ...

Une approche simple et puissante pour corriger la plupart des lacunes mentionnées ci-dessus dans l'approximation harmonique est de considérer une autre approximation quasi-harmonique (QHA), une extension de HA qui nécessite une série de calculs harmoniques à un ensemble de compressions et d'expansions de la maille unitaire. Cette approximation introduit la dépendance en volume manquante des fréquences des phonons en conservant l'expression harmonique pour l'énergie libre de Helmholtz. Elle permet une combinaison naturelle des effets de la température et de la pression. En fonction de température et de la pression à explorer, la dynamique du réseau doit être résolue à quelques volumes dans les régimes de dilatation et de compression. L'approximation QHA permet d'accéder à plusieurs quantités, notamment les fonctions thermodynamiques, les coefficients de dilatation thermique, le paramètre de Grüneisen, ainsi que de calculer les propriétés mécaniques des matériaux, telles que les constants élastiques et les module d'élasticité. Cela en fait un outil précieux pour comprendre le comportement des matériaux dans des conditions différentes de pression et de tempe rature.

L'approximation harmonique peut être très utile pour évaluer approximativement les effets dynamiques et thermodynamiques à très basse température, mais il devient de plus en plus inexact à des températures élevées et doit être utilisé avec précaution dans de telles conditions thermodynamiques. L'approximation quasi-harmonique peut être une bonne solution pour obtenir des aperçus qualitatifs des propriétés thermodynamiques à des températures relativement élevées, mais elle n'est pas du tout précise à haute température lorsque les effets anharmoniques deviennent plus significatifs.

4.2 Propriétés thermiques des solides

La fonction thermodynamique qui contrôle la structure et la stabilité de phase d'un solide à une pression P et à une température T donnée est l'énergie libre de Gibbs :

$$G(P, T) = PV + F(T)$$

Pour une température donnée, l'énergie libre de Helmholtz est donnée par [125] :

$$F(T) = E_t + F^{vib}(T) + F^{ele}(T) \tag{B.11}$$

où E_t représente l'énergie totale du système sans aucune vibration ni excitation externe à pression et température nulles. $F^{vib}(T)$ est l'énergie libre vibrationnelle qui provient des vibrations du réseau cristallin. $F^{ele}(T)$ est l'énergie libre électronique qui provient de la contribution des électrons. Les deux composantes, vibrationnelle et électronique de l'énergie libre sont exprimées en fonction des énergies internes vibrationnelles E^{vib} ou électroniques E^{ele} et des entropies vibrationnelles S^{vib} ou électroniques S^{ele} comme suit [90, 125, 126] :

$$F^{vib}(T) = E^{vib}(T) + TS^{vib}(T)$$
$$F^{ele}(T) = E^{ele}(T) + TS^{ele}(T)$$

Les deux composantes $E^{vib}(T)$ et $S^{vib}(T)$ dépendent de la fréquence des phonons $\omega_{\mathbf{q}n}$ au point q du mode n. Les deux composantes sont exprimées par les équations suivantes [127] :

$$\begin{aligned} E^{vib}(T) &= \sum_{\mathbf{q}n} \hbar\omega_{\mathbf{q}n} \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}} - 1}\right] \\ S^{vib}(T) &= k_B \sum_{\mathbf{q}n} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T\left(e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}} - 1\right)} - \log(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}})\right] \end{aligned}$$

donc :

$$F^{vib}(T) = \sum_{\mathbf{q}n} \left[\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{2} + Tk_B \log(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}})\right]$$

La capacité calorifique vibrationnelle C_v^{vib} est donnée par le dérivé partial de l'énergie interne vibrationnelle $E^{vib}(T)$ par rapport à T à volume constant :

$$C_v^{vib} = \left(\frac{\partial E^{vib}(T)}{\partial T}\right)_V$$

donc :

$$C_v^{vib} = \sum_{\mathbf{q}n} \left[k_B \left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}n}}{k_B T}} - 1\right)^2}\right]$$

Pour calculer la contribution électronique à l'entropie et à l'énergie interne, nous considérons que la densité d'états ne dépend pas de la température. Par conséquent, ces grandeurs sont calculées à partir de calculs de premiers principes de la structure électronique à l'état fondamental. La dépendance en température apparaît uniquement à travers la distribution de Fermi-Dirac $f(\epsilon, T)$. Alors [126] :

$$\begin{aligned} E^{ele} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \epsilon n(\epsilon) f(\epsilon, T) d\epsilon - \int_{-\infty}^{E_F} \epsilon n(\epsilon) d\epsilon \\ S^{ele} &= -\int_{-\infty}^{+\infty} n(\epsilon)\Big[f(\epsilon, T)\ln(f(\epsilon, T)) + [1 - f(\epsilon, T)]\ln(1 - f(\epsilon, T))\Big] d\epsilon \end{aligned}$$

En utilisant la densité d'états à T = 0K, nous obtenons les contributions électroniques. La densité d'états n(ϵ) pour les matériaux magnétiques est la somme des densités d'états de spin majoritaire $n^{\uparrow}(\epsilon)$ et minoritaire $n^{\downarrow}(\epsilon)$ ($n(\epsilon) = n^{\uparrow}(\epsilon) + n^{\downarrow}(\epsilon)$). Les deux formules précédentes ont été utilisées avec succès pour calculer les propriétés thermodynamiques et donnent des résultats en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les métaux de transition purs [126, 128], ainsi qu'avec les résultats expérimentaux pour les alliages. Dans ce cas, les deux grandeurs dépendent de la température uniquement à travers la distribution Fermi-Dirac. Ces deux expressions sont couramment utilisées pour calculer les entropies et les énergies internes électroniques de plusieurs métaux de transition à l'état pur [126]. De plus, pour les semi-conducteurs et les isolants où la densité d'état est nulle au niveau de Fermi, l'entropie et l'énergie interne électroniques sont nulles, quelle que soit la valeur de la température, ce qui résulte aussi que la capacité calorifique électronique est nulle. La température a pour effet de réduire la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs [129]. Cette diminution due à l'augmentation de la température, peut provoquer la transition d'un semi-conducteur à un métal, surtout lorsque la bande interdite est très étroite. Par conséquent, il est pertinent de tenir compte de l'effet de la température sur la densité d'états [130].

4.3 Propriétés mécaniques des solides

L'influence de la température sur les propriétés mécaniques est notable, bien que les calculs basés sur DFT soient réalisés à une température nulle (T = 0K). En effet, l'évaluation des constantes d'élasticité en tenant compte de la température requiert un effort computationnel important. Dans la littérature scientifique, il existe deux approches principales basées sur la dynamique des réseaux. La première méthode, basée sur l'approximation quasi-statique (QSA), est moins précise. Les constantes d'élasticité dans cette approximation sont calculées comme la deuxième dérivée de l'énergie totale à T = 0K par rapport à une déformation donnée. La deuxième méthode est basée sur l'approximation quasi-harmonique (QHA) et est plus précise, car les constantes d'élasticité sont déterminées en prenant les deuxièmes dérivées de l'énergie libre par rapport à une déformation donnée. Cela nécessite le calcul de la dispersion des phonons dans toutes les géométries déformées.

Les propriétés mécaniques sont liées aux constantes d'élasticité et mesurent la proportionnalité entre la déformation ϵ et la contrainte σ dans un cristal, en supposant que la déformation n'est pas suffisamment grande pour violer la loi de Hooke [131]. La loi de Hooke stipule que la contrainte σ_i est proportionnelle à la déformation ϵ_j pour des déformations raisonnablement petites, et sert de point de départ typique pour l'étude de l'élasticité. Dans la notation de Voigt [131], la loi de Hooke s'exprime comme suit :

$$\sigma_i = \sum_{j=1}^{6} C_{ij}\epsilon_j$$

Les coefficients de proportionnalité C_{ij} mentionnés dans l'équation sont les constantes d'élasticité. L'énergie interne E(V) d'un cristal de volume V sous contrainte peut être utilisée pour calculer les

C_{ij}. Ainsi, les C_{ij} peuvent être exprimés comme suit :

$$C_{ij} = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E(V)}{\partial\epsilon_i \partial\epsilon_j}$$

Dans la dernière équation, les constantes élastiques sont définies comme la seconde dérivée de l'énergie à pression et température nulles par rapport à la déformation σ, normalisée par le volume de la maille. Cependant, les corrections de température et de pression doivent être prises en compte lorsqu'on utilise la dynamique des réseaux pour minimiser l'énergie à une pression ou une température donnée. Les constantes élastiques peuvent alors être définies comme la seconde dérivée de l'énergie libre F [90] :

$$C_{ij}^{T} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 F(V,T)}{\partial\epsilon_i \partial\epsilon_j}\right)_T$$

où C_{ij}^{T} est la constante élastique isotherme.

L'énergie libre $F(V,T)$ d'un cristal déformé peut être exprimée en termes de puissance de la déformation comme suit [132] :

$$F(V,T) = F(V_0) + V_0 \sum_i \sigma_i \epsilon_j + \frac{1}{2} V \sum_{i,j} C_{ij}^{T} \epsilon_i \epsilon_j + \ldots$$

$F(V_0)$ est l'énergie au volume optimisé V_0 et V est le volume sous contrainte.

Les mesures expérimentales ne peuvent être utilisées que pour obtenir les constantes adiabatiques C_{ij}^{S}, et non les constantes isothermes C_{ij}^{T}. Ces deux constantes sont reliées par la formule suivante [133] :

$$C_{ij}^{S} = C_{ij}^{T} + \frac{T b_i b_j}{\rho C_v}$$

où ρ est la densité, C_v est la chaleur spécifique à volume constant, et les composants de la contrainte thermique b_i et b_j sont obtenus à partir de :

$$b_i = -\sum_j C_{ij}^{T} \alpha_j$$
$$b_j = -\sum_j C_{ji}^{T} \alpha_i$$

Les composants de coefficient de dilatation thermique α_i et α_j sont dérivés de la variation de température des paramètres de la maille. Dans un cristal cubique, il n'y a qu'un seul paramètre a. Le coefficient de dilatation thermique α s'exprime comme :

$$\alpha(T) = \frac{1}{a(T)}\left(\frac{\partial a(T)}{\partial T}\right)$$

Les changements dans les caractéristiques élastiques à des températures données sont principale-

ment dus au changement de volume induit par l'expansion thermique. Pour calculer les constantes d'élasticité dépendant de la température, une série de compressions et d'étirements est appliquée à la structure au paramètre de maille d'équilibre. La dispersion des phonons pour chaque volume est calculée afin de déterminer l'énergie libre en fonction de la puissance de la déformation et du paramètre de maille dépendant de la température a(T). L'ajustement de l'énergie libre à une température donnée permet d'obtenir les constantes d'élasticité dépendant de la température. En utilisant l'interpolation, la relation entre la température et les constantes d'élasticité est obtenue via a(T).

Les approches de Voigt (indice v) et de Reuss (indice r) sont utilisées pour calculer les modules d'élasticités du solide, notamment les modules d'élasticités isothermes et/ou adiabatiques tels que le module de compressibilité B, le module de cisaillement G et le module de Young E à différentes températures et à P = 0GPa, et sont donnés en fonction des C_{ij} ou des complaisances S_{ij} ($[S] = [C]^{-1}$) [134–136] :

$$
\begin{aligned}
B_v &= \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \\
\frac{1}{B_r} &= 3S_{11} + 6S_{12} \\
G_v &= \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \\
\frac{1}{G_r} &= \frac{1}{5}(4S_{11} - 4S_{12} + 3S_{44}) \\
E_v &= \frac{9B_vG_v}{3B_v + G_v} \\
E_r &= \frac{9B_rG_r}{3B_r + G_r}
\end{aligned}
$$

L'approximation Voigt-Reuss-Hill des deux approches est définie comme suit [134] :

$$
\begin{aligned}
B &= \frac{B_v + B_r}{2} \\
G &= \frac{G_v + G_r}{2} \\
E &= \frac{E_v + E_r}{2}
\end{aligned}
$$

Le module de compressibilité B est un paramètre mécanique qui mesure uniquement la résistance isotrope au changement de volume d'un solide sous dilatation ou sous contrainte volumétrique, tandis que le module de cisaillement G se réfère à la résistance à la déformation en cisaillement anisotrope et que le module de Young E mesure la rigidité en traction ou en compression d'un matériau solide lorsqu'une force est appliquée le long de la longueur du matériau.

Du point de vue expérimental, les constantes élastiques sont généralement mesurées dans des conditions adiabatiques plutôt que des conditions isothermes, par exemple à travers des expériences de diffusion Brillouin ou en utilisant la spectroscopie par résonance ultrasonique [137,138], dans cette dernière méthode, la déformation du cristal induite par les ondes élastiques est considérée comme un processus adiabatique. Par conséquent, les constantes C_{ij}^S adiabatiques doivent être utilisées pour

déterminer le rapport de Pugh k, le coefficient de Poisson ν et la dureté.

Le coefficient de Poisson ν est une mesure de l'effet de Poisson, qui est la déformation d'expansion ou de contraction d'un matériau perpendiculaire à la direction de la force. Pour la majorité des matériaux, les valeurs du coefficient de Poisson se situent dans la plage de 0.0 à 0.5. Pour un matériau très ductile, le coefficient de Poisson est proche de 0.5, où le module de compressibilité est significativement plus grand que le module de cisaillement. Lorsque le coefficient de Poisson est proche de 0, cela signifie qu'aucune déformation transversale ne se produit en réponse à un allongement axial. Le ν est calculé en utilisant l'expression suivante [139] :

$$\nu = \frac{3\mathrm{B} - \mathrm{E}}{6\mathrm{B}}$$

La résistance au stress appliqué que le système peut supporter avant de céder à la fracture est connue sous le nom de dureté. La dureté est évaluée en utilisant la dureté de Vickers $\mathrm{H_v}$. Il existe plusieurs relations semi-empiriques qui lient les modules d'élasticités à la dureté de Vickers. La relation exprimant la dureté de Vickers dépend des propriétés électroniques (métal, semi-conducteur ou isolant) et de la classe cristalline, mais il y a trois formes générales qui dépendent de la structure électronique [140] :

$$\mathrm{H_v} = 0.1769\mathrm{G} - 2.899$$
$$\mathrm{H_v} = 2(\mathrm{k}^2\mathrm{G})^{0.585} - 3$$
$$\mathrm{H_v} = \frac{(1-2\nu)\mathrm{B}}{6(1+\nu)}$$

La 1$^{\text{ére}}$ équation pour les métaux, la 2$^{\text{éme}}$ pour les semi-conducteurs et la dernière pour les isolants. Le coefficient k dans la deuxième équation n'est que (l'inverse) du coefficient de Pugh ($\mathrm{k} = \mathrm{G/B}$). Pugh a mis en évidence une relation entre les propriétés élastiques et plastiques des matériaux solides. Il a établi que la fragilité des matériaux augmente proportionnellement à la valeur de $\mathrm{k} = \mathrm{G/B}$; ainsi, les matériaux avec une valeur de k supérieure à 0.57 seraient fragiles. Si ces conditions ne sont pas remplies, il a anticipé que les matériaux se déformeraient de manière ductile avec une faible valeur de k [141–144].

Les métaux et les isolants durs ont une valeur de G ou B très élevée, donc $\mathrm{H_v}$ élevée. Les semi-conducteurs les plus durs ont une valeur de k très élevée, supérieure à 1.0 [141, 142]. Le coefficient de Poisson ν peut également être utilisé pour prédire la fragilité ou la ductilité d'un alliage. La valeur critique entre ductile et fragile est de 0.26 ; si $\nu > 0.26$, l'alliage est ductile ; sinon, il est fragile. De plus, le coefficient de Poisson fournit des informations sur le type de liaison chimique présent dans les alliages. Le coefficient de Poisson des alliages purement covalents est de 0.1, celui de la plupart des alliages ioniques est de 0.26 et celui des alliages métalliques est de 0.33 [145, 146].

4.4 Critères de stabilité de Born

Un solide cristallin est stable, en l'absence de charge externe et dans l'approximation harmonique, si et seulement s'il vérifie la stabilité dynamique, autrement dit, si tous ses modes phononiques ont des fréquences positives pour tous les vecteurs d'onde, et s'il satisfait le critère de stabilité élastique, c'est-à-dire que pour toute déformation externe, la différence d'énergie est toujours positive [147]. Suite à cela, le tenseur de constante élastique [C_{ij}] intervient dans la vérification de la stabilité mécanique. Il existe quatre conditions de stabilité élastique de Born pour un cristal, valables quelle que soit la symétrie du cristal [148] :

- si les constantes d'élasticité C_{ij} sont positivement défini ;
- si toutes les valeurs propres du tenseur [C_{ij}] sont positives ;
- si le tenseur [C_{ij}] satisfait le critère de Sylvester.

À partir de ces conditions, Fedorov déduit certaines conditions nécessaires mais non suffisantes [147]. Ces conditions dépendent de la symétrie du cristal, et comme l'alliage Heusler cristallise dans une structure cubique, en raison de la symétrie du cristal, les constantes élastiques se réduisent à seulement trois paramètres, à savoir C_{11}, C_{12} et C_{44}. Le cristal est stable si les C_{ij} satisfont les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \end{aligned}$$

Ces conditions doivent être respectées pour la stabilité. Cependant, même si elles sont respectées, cela ne garantit pas à elles seules la stabilité. En d'autres termes, ces conditions sont nécessaires mais non suffisantes [147].

5 Ensembles de base

La résolution des équations de Kohn-Sham, peut se heurter au problème de la singularité du potentiel au niveau des noyaux atomiques [149]. Il existe différentes manières de contourner cette difficulté. D'un côté, on peut recourir à l'approximation du pseudo-potentiel afin d'éliminer les singularités et de permettre la description des états de Kohn-Sham à l'aide de bases simples. De l'autre côté, on peut utiliser une base sophistiquée permettant de représenter le système avec un potentiel incluant les singularités. Des codes comme `VASP`, `Quantum ESPRESSO` ou `CASTEP` utilisent l'approche pseudo-potentiel en combinaison avec des ondes planes. L'avantage de cet ensemble de base réside dans sa simplicité en termes de paramètres à contrôler et d'effort de développement. L'inconvénient est que l'utilisation de pseudo-potentiels constitue une approximation qui consiste à traiter uniquement les électrons de valence, certes bonne, mais il reste difficile pour l'utilisateur d'évaluer si un résultat est affecté ou faussé par cette approximation.

Pour contourner les limitations de l'approche des ondes planes, une autre approche plus précise pour effectuer des calculs de structure électronique des cristaux est la méthode LAPW "*Linearized Augmented Plane Wave*" [150]. Cette approche consiste à diviser les électrons de l'atome en deux

groupes ; La région éloignée des noyaux, les électrons sont relativement libres et peuvent être décrits efficacement par des ondes planes. Près des noyaux, les électrons se comportent de manière similaire à ceux d'un atome libre et peuvent être représentés plus efficacement par des fonctions de type atomique. Grâce à cette base et à la description incluant presque tous les électrons, la méthode LAPW permet d'obtenir des résultats DFT précis. Cette méthode fournit des résultats de référence qui permettent d'évaluer la précision d'autres approches. Cependant, la base LAPW nécessite un plus grand nombre de paramètres par rapport aux bases d'ondes planes, ce qui peut constituer une difficulté pour les utilisateurs et impliquer un effort de calcul et de développement plus important. L'approche LAPW est bien connue, implémentée en `WIEN2k` et aussi dans les nouvelles versions de `VASP`.

La méthode FLAPW "*Full-potential Linearized Augmented-Plane-Wave*" est une amélioration de la méthode précédente [151]. Cette approche traite tous les électrons de l'atome. Elle est implémentée dans des codes tels que `WIEN2k`, `Fleur`, `Exciting`, `Elk` et quelques autres. Cette méthode inclut tous les électrons et permet une évaluation plutôt directe des quantités qui dépendent des électrons de cœur.

6 Pseudo-potentiels

6.1 La construction des pseudo-potentiels

Les électrons dans un atome se répartissent en deux catégories : les électrons de cœur et les électrons de valence. Le noyau et les électrons de cœur, fortement liés, constituent le cœur ionique. Les électrons de cœur sont fortement liés à l'atome, donc ils sont inertes et ne participent pas à la formation des liaisons entre les atomes. En revanche, les électrons de valence sont moins liés à l'atome et sont plus sensibles à l'environnement chimique extérieur. La distinction entre électrons de cœur et de valence n'est pas toujours nette, mais en général, le cœur de rayon r_c est assimilé à la configuration des gaz rares, additionnée des sous-couches d ou f remplies.

Pour le traitement des électrons, il existe deux approches principales suivies par les codes basés sur DFT : Traitement tous-électrons "*All-electrons*", cette approche, plus sophistiquée, traite tous les électrons de l'atome de manière explicite. Elle est utilisée par des codes tels que `WIEN2k`, `Fleur`, `Elk`, `Exciting` et `FHI-aim`. Ce traitement nécessite un grand nombre de fonctions d'onde, ce qui rend le calcul plus lourd. Un autre traitement possible par un pseudo-potentiel (PP), cette approche remplace le cœur ionique par un pseudo-potentiel. Ce pseudo remplace les électrons de cœur et le fort potentiel de Coulomb par un potentiel plus lisse. Cette approche est utilisée par des codes tels que `VASP`, `Quantum ESPRESSO` et `CASTEP`. Ce traitement est moins efficace que le premier, mais il présente deux avantages majeurs : Réduction du nombre d'électrons à traiter explicitement où les électrons de cœur étant incorporés implicitement dans le pseudo-potentiel. Le deuxième avantage est de réduire le nombre de fonctions d'onde de base. Le pseudo permet de représenter les fonctions d'onde à proximité des noyaux avec un nombre plus petit de fonctions de base [152]. De plus, le calcul du laplacien de la densité électronique pose parfois des problèmes numériques. En effet, la densité électronique à proximité d'un noyau présente une cuspide, c'est-à-dire un pic abrupt. Par exemple,

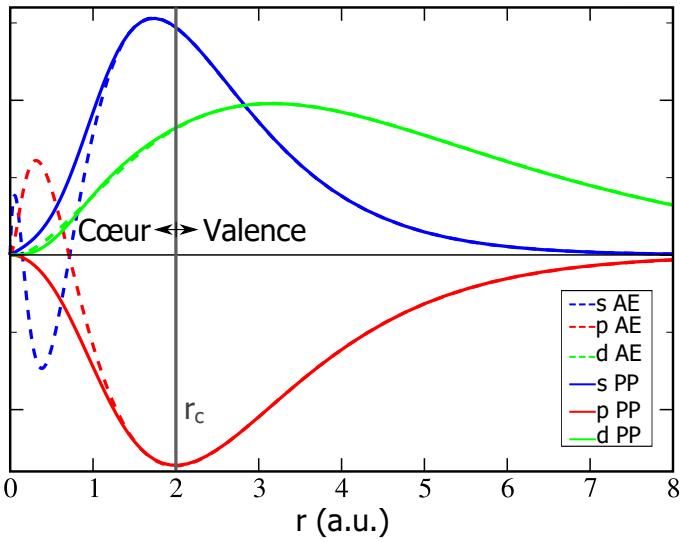


Figure B.3 – Comparaison des fonction d'onde dans le potentiel coulombien du noyau à celles des pseudo-fonction.

dans le cas d'une molécule diatomique, la densité aura un pic au voisinage du noyau. Ce pic crée une discontinuité lorsque l'on calcule la dérivée seconde, ce qui pose des problèmes dans le cadre de la théorie tous-électrons. Heureusement, ce problème disparaît lorsqu'on utilise des pseudo-potentiels.

Plusieurs choix de base sont possibles pour construire un pseudo, sauf que les ondes planes restent le choix le plus privilégié en raison de leur simplicité de manipulation mathématique. Elles facilitent les calculs pour les solides périodiques. La densité de charge totale et le potentiel de Hartree se calculent aisément dans une représentation en ondes planes. Les ondes planes permettent d'exploiter efficacement les transformées de Fourier. Ces avantages rendent le codage pour construire un pseudo plus facile que les autres bases [153].

Les pseudo-potentiels se répartissent en trois types :

- Pseudo-potentiels à norme conservée "*Norm-Conserving*" (NC) ;
- Pseudo-potentiels ultra-doux "*Ultrasoft*" (US) ;
- Pseudo-potentiels ondes augmentées de projecteurs "*Projector Augmented Wave*" (PAW).

6.2 Pseudo-potentiels à norme conservée

En 1979, D. R. Hamman a proposé une procédure simple d'extraction de pseudo à partir des calculs *ab initio* [154]. Les pseudo sont construits à partir d'une configuration fixe d'un atome isolé en résolvant d'abord les équations radiales de Kohn et Sham pour tous les électrons [154]. Ensuite, les électrons sont séparés en électrons de cœur et de valence. Enfin, un pseudo est calculé pour les orbitales de valence qui reproduisent les résultats proches des résultats de tous les électrons. La construction des pseudo-potentiels doit respecter certaines conditions, telles que la transférabilité. La transférabilité est la propriété selon laquelle le pseudo reproduit le comportement de tout-électrons de l'atome dans une large variété d'environnements chimiques. Les pseudo-potentiels sont aussi construits pour reproduire fidèlement les propriétés de diffusion du potentiel ionique. Le dé-

phasage produit par le cœur ionique est différent pour chaque composante du moment angulaire (s, p, d, et f) de la fonction d'onde de valence, donc, la diffusion dans les pseudo doit aussi dépendre du moment angulaire. Un pseudo doit préserver la conservation de la norme au-dessus du rayon de coupure r_c avec une correspondance totale des pseudo-fonctions d'onde et des fonctions d'onde tout-électrons en dehors de r_c (voir la figure B.3). De plus, le pseudo ne doit pas comporter de paramètres issus d'ajustements ou de données empiriques [155].

6.3 Pseudo-potentiels ultra-doux

Les pseudo-potentiels ultra-doux (US) ont été introduits par D. Vanderbilt 1990 pour réduire significativement l'énergie cinétique de coupure des ondes planes nécessaire, par rapport aux pseudo standard à NC [156].

Les pseudo US présentent un autre avantage, en plus d'être beaucoup plus souples que les pseudo à NC. Ce type de pseudo garantit de bonnes propriétés de diffusion, ce qui se traduit par une bonne transférabilité et précision. Les pseudo à US traitent également les états de cœur peu profonds comme des états de valence en incluant plusieurs ensembles d'états occupés. Cela contribue également à une grande précision et à une bonne transférabilité des potentiels, mais malheureusement, certaines fonctionnelles d'échange-corrélation comme les méta-GGA ne sont pas compatibles avec les pseudo à US.

Les pseudo US sont très utiles dans les méthodes computationnelles. Il est à noter que les développeurs de codes basés sur la méthode PP encouragent l'utilisation des pseudo de ce type. Cependant, le succès des US est en partie entravé par la construction relativement complexe. En effet, plusieurs rayons de coupure doivent être déterminés, ce qui nécessite par conséquent des tests approfondis pour obtenir un pseudo précis et plus transférable [157].

6.4 Pseudo-potentiels ondes augmentées de projecteurs

Une autre méthodologie pour la génération de pseudo-potentiels est basée sur l'approche *Projector Augmented Wave* (PAW). Les pseudo-potentiels PAW possèdent des projecteurs de fonction atomique et des pseudo-orbitaux à partir desquels la fonction d'onde de *all-electrons* d'un état électronique peut être récupérée, contrairement aux pseudo-potentiels à conservation de norme [158]. De plus, les pseudo-potentiels PAW sont inclus dans la catégorie des pseudo-potentiels ultra-doux, qui nécessitent à leur tour des énergies de coupure cinétique plus basses par rapport aux pseudo-potentiels à norme conservée. Bien que la méthode PAW rencontre des défis lorsqu'elle est utilisée au-delà des calculs de premiers principes, elle est la méthodologie la plus précise et elle est largement utilisée pour les calculs de l'état fondamental.

Les pseudo US offrent en général une bonne précision, mais ils sont cependant moins fiables pour les systèmes magnétiques, qui présentent des moments magnétiques forts. Les pseudo PAW sont conçus pour remédier à ces limitations des autres types de pseudo [157]. Tous les pseudo PAW sont conçus pour fonctionner de manière fiable et précise qui peut atteindre la précision de *all-electrons* mais avec une énergie de coupure plus large que celle des US et moins large que celle des pseudo à NC. Cela rend le calcul en utilisant les pseudo PAW plus coûteux par rapport aux pseudo US.

7 Équation de transport de Boltzmann

7.1 La limite du modèle de transport classique

Les propriétés de transport sont les coefficients thermoélectriques ainsi que les conductivités électrique et thermique d'un matériau donné. Toutes ces propriétés dépendent généralement de la température, ce qui doit être pris en compte dans toute théorie. La variation avec la température des propriétés de transport peut ne pas être un problème trop sérieux dans certaines applications lorsque les différences de température dans les systèmes thermiques sont faibles, mais pour certaines applications, comme le cas des générateurs thermoélectriques, la dépendance en température devient importante. Afin de déterminer l'importance relative des différents paramètres, il est nécessaire de tenir compte l'effet de la température sur coefficients thermoélectriques.

Le modèle de transport le plus simple a été fait de manière entièrement classique grâce au modèle de Drude. Drude n'a pas traité de ce que signifie réellement la diffusion, de ce qui se passe et de comment les électrons sont diffusés. L'idée était de traiter les électrons comme des particules classiques dans des gaz parfaits. Leur vitesse était déterminée par la distribution classique de Maxwell-Boltzmann, qui dépend de la température, et les électrons étaient supposés être indépendants les uns des autres sauf lors des collisions [159]. La difficulté la plus importante avec ce modèle de transport classique était l'hypothèse qu'il y a une diffusion par les atomes, mais en réalité, il est connu que les électrons peuvent traverser plusieurs mailles cristallines et, en fait, les électrons et les atomes ne sont pas des particules classiques. Par conséquent, nous passons au transport semi-classique, où nous supposons que les électrons n'obéissent pas à la distribution de Maxwell-Boltzmann, mais à la distribution de Fermi-Dirac.

7.2 Théorie semi-classique

L'équation clé derrière tous les calculs des propriétés de transport est l'équation de transport de Boltzmann (BTE) construite à partir des deux hypothèses de la théorie semi-classique : les propriétés électroniques peuvent être décrites par le modèle des bandes de Bloch et la fonction spectrale est fortement centrée autour de l'énergie $\epsilon_{\mathrm{n}}(\mathrm{k})$ de la bande n des quasi-particules. De plus, les quasi-particules forment des paquets d'ondes qui, en l'absence de diffusion, évoluent dans le temps selon les équations semi-classiques [160, 161] :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{dr}}{\mathrm{dt}} &= \upsilon_{\mathrm{n}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \epsilon_{\mathrm{n}}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \\ \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{\mathrm{dt}} &= -\frac{\mathrm{e}}{\hbar}\mathrm{E}(\mathrm{r},\mathrm{t}) - \frac{\mathrm{e}}{\hbar}\upsilon_{\mathrm{n}}(\mathbf{k}) \times \mathrm{B}(\mathrm{r},\mathrm{t})\end{aligned}$$

L'objet fondamental du formalisme de Boltzmann est la distribution $\mathrm{f}(\mathbf{k},\mathrm{r},\mathrm{t})$ hors de l'état stationnaire d'équilibre des particules, et à partir de $\mathrm{f}(\mathbf{k},\mathrm{r},\mathrm{t})$, nous pouvons extraire les quantités de transport. L'intégral [160] :

$$\int_{\mathbf{k}}\int_{\mathrm{r}} \frac{\mathrm{f}(\mathbf{k},\mathrm{r},\mathrm{t})}{(2\pi)^3}\mathrm{d}^3\mathbf{k}\mathrm{d}^3\mathrm{r} = \mathrm{N} \tag{B.12}$$

représente le nombre de particules N à l'instant t. À l'équilibre thermodynamique, $f(\mathbf{k}, r, t)$ se réduit à la distribution de Fermi-Dirac $f^0(\epsilon, \mu, T)$. L'équation de Boltzmann doit respecter la conservation du flux de particules. Si nous nous concentrons sur l'évolution de $t - dt$ à t, alors le nombre de particules que nous pouvons trouver dans la région de l'espace des phases est :

$$f(\mathbf{k}, r, t) = f(\mathbf{k} - \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t}dt, r - \frac{\partial r}{\partial t}dt, t - dt) - \mathcal{I}[f]dt$$

Le terme additionnel $\mathcal{I}[f_n]$ tient compte de toutes les particules entrant ou sortant de l'état stationnaire en raison des événements de diffusion ou de collision microscopiques. On peut avoir divers processus de diffusion ou de collision à l'intérieur des solides, tels que la diffusion électron-phonon qui est plus importante à la haute température. Il peut également y avoir la diffusion des électrons qui est plus importante à basse température et pour les matériaux corrélés. Si nous partons de l'équation de conservation et utilisons les équations semi-classiques, on obtient l'équation Boltzmann [160,161] :

$$\frac{\partial f_n}{\partial t} + \upsilon_n(\mathbf{k}) \cdot \nabla_r f_n + \frac{F}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_n = \mathcal{I}[f_n] \tag{B.13}$$

décrit l'évolution temporelle de la distribution $f_n(\mathbf{k}, r, t)$ hors de l'état stationnaire d'équilibre des particules. Dans l'équation B.13, il y a plusieurs termes. Sur le côté gauche, nous avons la partie qui représente l'évolution temporelle explicite des occupations électroniques ou de la fonction de répartition, puis nous avons l'évolution temporelle des occupations qui provient des termes de dérive dus aux champs externes ou aux gradients thermiques. Sur le côté droit, nous avons les changements d'occupation qui sont caractérisés par des processus de diffusion ou de collision [160, 161].

Pour la résolution de l'équation B.13, nous pouvons explicitement simplifier certains termes dans cette équation. Tout d'abord, le premier terme à gauche, pour un état stationnaire, est nul, car les occupations électroniques n'ont pas de dépendance temporelle implicite et dépendent uniquement du temps à travers les champs externes. Donc, en état stationnaire, l'équation B.13 se réduit à [160] :

$$\upsilon_n(\mathbf{k}) \cdot \nabla_r f_n + \frac{F}{\hbar} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} f_n = \mathcal{I}[f_n] \tag{B.14}$$

Les deux termes restants représentent le changement des occupations électroniques dû à une variation uniforme de la température et à des champs uniformes ($F = -e(E + \upsilon \times B)$), ce qui inclut à la fois les champs électriques et magnétiques. Le traitement du terme $\mathcal{I}[f_n]$ à droite dépend du code. Comme nous l'avons dit précédemment, ce terme décrit le processus de diffusion et de collisions. Dans la plupart des codes, comme `BoltzTraP` et `BolzWann`, le traitement de ce terme est limité uniquement aux électrons. Cependant, dans certains autres codes, comme `Perturbo` [162], en plus du processus de diffusions et de collisions pour les électrons, il inclut également le processus de diffusions et de collisions phonon-électron.

L'application d'un champ externe déplace le système hors de l'équilibre. Si les termes de dérive externes sont assez faibles, nous pouvons écrire l'occupation f_n comme la somme de la distribution d'équilibre initiale, qui est la distribution de Fermi-Dirac f^0, plus un petit facteur de correction δf_n, donc ; $f_n = f^0 + \delta f_n$ [161]. Le champ externe déplace le système hors de l'équilibre, tandis que les

termes de diffusion des électrons (et/ou des phonons) tendent à restaurer cette distribution d'équilibre. Lorsque ces deux termes se compensent, nous atteignons un état stationnaire, et ce sont les occupations électroniques que nous voulons calculer. Ainsi, sous l'effet de petites perturbations ou d'un champ faible, nous pouvons supposer que cette quantité $\delta \mathrm{f_n}$, qui représente les changements dans les occupations électroniques, est petite et approximativement proportionnelle à l'intensité du champ appliqué [161].

La manière la plus simple de résoudre l'équation B.14 est d'utiliser l'approximation du temps de relaxation (RTA) où le terme $\mathcal{I}[\mathrm{f_n}]$ peut être approximé comme une différence finie, qui est la déviation de la fonction de distribution par rapport à l'équilibre divisée par un temps de relaxation dépendant de $\mathbf{k}$, $\tau(\mathbf{k})$ [160] :

$$\mathcal{I}[\mathrm{f_n}] = -\frac{\partial \mathrm{f_n}}{\partial \mathrm{t}} = -\frac{\mathrm{f_n} - \mathrm{f_n^0}}{\tau_\mathrm{n}(\mathbf{k})} = -\frac{\delta \mathrm{f_n}}{\tau}$$

Le temps de relaxation τ dépend en principe à la fois de l'indice n de la bande et de la direction du vecteur $\mathbf{k}$, ce qui rend le calcul de $\tau(\mathbf{k})$ la partie la plus difficile. Cependant, des études détaillées sur la dépendance directionnelle de τ ont montré que, dans une bonne approximation, τ est indépendant de la direction [163], donc il est effectivement possible de le faire en utilisant le calcul *ab initio*, mais c'est beaucoup plus simple si nous ignorons la dépendance de τ en $\mathbf{k}$ et traitons comme une constante, ce qui est beaucoup plus facile et plus populaire [161]. Une autre manière de résoudre l'équation de Boltzmann est par l'approche variationnelle, qui a été entièrement développée par P. Ellen et al. [164]. Dans cette approche, le terme de diffusion peut être écrit en termes d'opérateurs de diffusion et de fonctions qui mesurent la déviation par rapport à la distribution d'équilibre [164].

Pour un système où il n'y a qu'un champ électrique uniforme, et sans gradient de température ni un champ magnétique extérieur appliqué, nous avons la forme simplifiée de l'équation B.14 [160] :

$$-\frac{\mathrm{eE}}{\hbar} \cdot \Delta_\mathrm{k} \mathrm{f_n^0} = -\frac{\delta \mathrm{f_n}}{\tau} \tag{B.15}$$

$$\delta \mathrm{f_n} = \frac{\mathrm{e}\tau \mathrm{E}}{\hbar} \cdot \Delta_\mathbf{k} \mathrm{f_n^0} \tag{B.16}$$

et puisque la vitesse de groupe :

$$\upsilon(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \tag{B.17}$$

donc [160] :

$$\delta \mathrm{f_n} = \mathrm{e}\tau \frac{\partial \mathrm{f_n^0}}{\partial \epsilon_\mathrm{n}(\mathbf{k})} \upsilon(\mathbf{k}) \cdot \mathrm{E} \tag{B.18}$$

Le tenseur de conductivité $\sigma_{\alpha\beta}$ dépendant de l'énergie ϵ est défini par la relation linéaire [160] :

$$\mathrm{J}^\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \mathrm{E}^\beta \tag{B.19}$$

où :

$$\mathrm{J} = -\frac{1}{\Omega \mathrm{N}} \sum_{\mathrm{k}} \upsilon_{\mathrm{n}}(\mathrm{k}) \delta \mathrm{f}_{\mathrm{n}}$$

donc [160] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{N}} \sum_{\mathbf{k}} \tau(\mathbf{k}) \upsilon^{\alpha}(\mathbf{k}) \upsilon^{\beta}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})$$

et si nous ignorons la dépendance en $\mathbf{k}$ et le traitons comme une constante dans l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA), nous pouvons sortir τ de la somme :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) = \frac{\mathrm{e}^2}{\mathrm{N}} \tau \sum_{\mathbf{k}} \upsilon^{\alpha}(\mathbf{k}) \upsilon^{\beta}(\mathbf{k}) \delta(\epsilon - \epsilon_{\mathbf{k}})$$

Avec cela, nous pouvons dériver les coefficients de transport, tels que le tenseur de conductivité électrique $\sigma_{\alpha\beta}(\mu, \mathrm{T})$ et le tenseur de conductivité thermique électronique $\kappa_{\alpha\beta}(\mu, \mathrm{T})$, qui ont en principe l'intégrale en énergie de $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$ multipliée par la dérivée en énergie de la fonction de distribution de Fermi-Dirac $\mathrm{f}^0(\epsilon, \mu, \mathrm{T})$ [165] :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\mu, \mathrm{T}) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon) \left[-\frac{\partial \mathrm{f}^0}{\partial \epsilon} \right] \mathrm{d}\epsilon$$

$$\kappa_{\alpha\beta}(\mu, \mathrm{T}) = \frac{1}{\mathrm{e}^2 \mathrm{T} \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial \mathrm{f}^0}{\partial \epsilon} \right] \mathrm{d}\epsilon$$

Cependant, avec τ constant, qui est un paramètre inconnu, nous ne pouvons finalement pas prédire pleinement $\sigma_{\alpha\beta}$ et $\kappa_{\alpha\beta}$, mais seulement $\sigma_{\alpha\beta}/\tau$ et $\kappa_{\alpha\beta}/\tau$. Pour le coefficient de Seebeck, il s'agit d'un rapport de deux intégrales, donc chaque intégrale contient ce $\sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)$ et la constante τ peut être annulée [165] :

$$\mathrm{S}_{\alpha\beta}(\mu, \mathrm{T}) = \frac{1}{\mathrm{eT}} \frac{\int \sigma_{\alpha\beta}(\epsilon)(\epsilon - \epsilon_{\mathrm{F}})(-\partial \mathrm{f}^0/\partial \epsilon)\mathrm{d}\epsilon}{\int \sigma_{\alpha\beta}(-\partial \mathrm{f}^0/\partial \epsilon)\mathrm{d}\epsilon}$$

Même si la constante τ peut être éliminée, cela ne signifie pas que le terme dépendant de $\mathbf{k}$ peut être annulé parce qu'il est à l'intérieur de l'intégrale. Dans l'approximation CRTA, nous avons seulement besoin de calculer les énergies des bandes et les vitesses de groupe, ce qui est relativement peu coûteux comparé aux calculs plus lourds de couplage électron-phonon. Le temps de relaxation τ est généralement traité comme un paramètre empirique ou d'ajustement dans les calculs, c'est une méthode populaire et elle est plus adoptée et implémentée dans le code `BoltzTraP` et `BoltzTraP2` [163, 165] et `BoltzWann` [166]. Cependant, la procédure suivit par certain code comme le code `Perturbo` permet d'aller au-delà de l'approximation CRTA en attribuant une dépendance à l'état, cela va donner naturellement des expressions plus précises pour les coefficients de transport [162].

8 Les packages de calcul

8.1 Quantum ESPRESSO

Le Quantum ESPRESSO est une distribution open-source de codes pour la modélisation des matériaux basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, les pseudo-potentiels et les ondes planes, et réputée pour ses performances sur une large gamme d'architectures matérielles, des ordinateurs pour le calcul basique aux Cluster pour le calcul haute performance (HPC), ainsi que pour la diversité de ses applications. La dernière version 7.3 comporte des méthodes théoriques plus sophistiquées et avancées qui ont été mises en œuvre, notamment :

- Les calculs non colinéaires et de couplage spin-orbite (SOC) ;
- La correction de Hubbard, sous ses trois formes, appliquée à la structure électronique, a été améliorée depuis la version 7.1 ;
- A partir la version 6.8, les fonctionnelles d'échange-corrélation ont été encapsulé dans une bibliothèque indépendante qui prend également en charge l'utilisation de la bibliothèque externe `Libxc` de manière flexible. La bibliothèque `Libxc` [1] couvre une large gamme de fonctionnelles d'échange-corrélation, incluant les fonctionnelles LDA, GGA, méta-GGA et d'autres fonctionnelles.

La distribution Quantum ESPRESSO contient les principaux packages `PWscf` et `CP` pour le calcul des propriétés de structure électronique dans le cadre de la théorie DFT, en utilisant un ensemble de bases à onde plane et des pseudo-potentiels. Elle inclut également d'autres packages pour des calculs plus spécialisés, à citer `PHonon` pour les propriétés vibrationnelles avec la théorie DFPT ; `HP` pour le calcul des paramètres Hubbard U et V en utilisant DFPT et `atomic` pour la génération des pseudo-potentiels ... La distribution comporte aussi une extension externe `thermo_pw`. Au niveau bas, cette extension appelle les routines de de base de DFT et, au niveau haut, elle dispose d'outils de pré-traitement pour réduire les informations fournies par l'utilisateur et d'outils de post-traitement qui utilisent les résultats de Quantum ESPRESSO pour produire des graphiques des propriétés des matériaux directement comparables avec les expériences. L'extension `thermo_pw`, en plus des fonctionnalités basiques de Quantum ESPRESSO, sert aussi à calculer les contributions électronique et harmonique aux propriétés thermodynamiques ; la constante diélectrique complexe en fonction de la fréquence ω ; les propriétés anharmoniques dans l'approximation quasi-harmonique ou quasi-statique, ainsi que les constantes élastiques isothermes et adiabatiques en fonction de la température à une pression donnée.

Le Quantum ESPRESSO peut également être utilisé pour produire des données DFT pour un traitement ultérieur par d'autres codes, notamment ceux dédiés aux calculs Quantum Monte Carlo (`QMCPack`), à la théorie de la perturbation à plusieurs corps (MBPT) (`Yambo`, `BerkeleyGW`), aux calculs basés sur les fonctions de Wannier de localisation maximale (`Wannier90`), ainsi qu'au couplage électron-phonon, au transport des porteurs, à la supraconductivité médiée par le couplage phonon-électron, et aux processus optiques médié par les phonons (`EPW`). Il peut aussi être utilisé pour simuler les spectres d'ondes de spin dans les matériaux à l'état solide (`turboMagnon`), ainsi que pour

1. Veuillez consulter ce lien https ://libxc.gitlab.io/ pour plus d'informations.

divers types d'analyses de données, par exemple, le calcul des propriétés de transport (`BoltzTraP` et `Perturbo`).

8.2 `BoltzTraP`

L'avantage principal de la procédure `BoltzTraP` et `BoltzTraP2` pour évaluer les coefficients de transport est qu'il est simple d'obtenir les vitesses de groupe à partir des dérivées dans l'espace réciproque des énergies des quasi-particules. Le `BoltzTraP` est associé à l'approximation du temps de relaxation τ constant (CRTA). Lapproximation CRTA signifie que le coefficient de Seebeck et le coefficient de Hall deviennent indépendants du τ de diffusion. Par conséquent, ils peuvent être obtenus sur une échelle absolue en fonction de la concentration de la charge et de la température. Il est évident que la CRTA aura des limitations. Elle ne fournit que σ et κ_e en fonction de τ comme paramètre, et l'indépendance de S et R_h par rapport à τ.

Le traitement des vitesses de groupes dans `BoltzTraP2` est un peu différent par rapport à `BoltzTraP`. En effet, le `BoltzTraP2` combine l'approximation CRTA avec l'approximation de bande rigide (RBA), qui suppose que changer la température ou doper un système ne modifie pas la structure de bande. Dans l'approximation RBA, la concentration de porteurs, pour une température et une énergie données, dans un semi-conducteur peut être obtenue directement à partir de la densité d'états. Ces deux approximations rendent les vitesses de groupe indépendantes de T et de μ, présentent également un avantage constitutionnel puisqu'elles rendent la fonction de distribution de transport indépendante de la température et du dopage [165].

Chapitre C

Alliages Heusler réguliers

1 Introduction

La découverte des alliages Heusler a commencé avec l'alliage régulier Cu_2MnAl. Ces alliages Heusler présentent diverses propriétés physiques attrayantes, ce qui les rend particulièrement recommandés pour de nombreuses applications. Les Heusler réguliers ont été largement étudiés en raison de leur structure électronique demi-métallique, de leur forte polarisation de spin, et de leur large gamme d'applications, notamment en spintronique et en thermoélectricité. La plupart de ces alliages sont mécaniquement et thermiquement stables, ce qui en fait d'excellents candidats pour de nombreuses applications industrielles [62, 167].

Dans ce chapitre, nous avons examiné les alliages Heusler à base de cobalt et qui sont connus pour être parmi les meilleurs matériaux ferromagnétiques demi-métalliques pour obtenir une polarisation de spin de 100% à température ambiante, en raison de leur température de Curie élevée généralement supérieure à 900K et de leur moment magnétique élevé [168–170]. Les alliages Heusler demi-métalliques sont privilégiés par rapport aux pyrites et aux pérovskites doubles en raison de leur demi-métallicité plus stable [18].

Certains alliages Heusler sont également prévus pour leurs applications potentielles en thermoélectricité. L'alliage Fe_2VAl a été bien étudié comme matériau thermoélectrique [83], bien qu'il présente une conductivité thermique élevée. À ce niveau, les chercheurs ont étudié expérimentalement des structures similaires, Fe_2TiSi et Fe_2TiSn [84, 171–173]. Ces deux alliages ont des propriétés thermoélectriques remarquables et attractives, mais les études expérimentales et théoriques des propriétés thermomécaniques restent insuffisantes, étant donné que celles qui ont été réalisées ont été examinées en fonction de leurs propriétés magnétiques et thermoélectriques et de leurs applications.

L'utilisation des alliages dans diverses applications nécessite non seulement une compréhension approfondie de leurs propriétés magnétiques et électriques, mais également de leurs propriétés et de leur comportement vis-à-vis des changements de température, afin de développer des dispositifs fiables et efficaces. Par exemple, la bande interdite se réduit lorsque la température augmente, ce qui peut entraîner une transition d'un état semi-conducteur ou demi-métal à un état conducteur. Les matériaux magnétiques subissent une transition magnétique à la température de Curie ou de Néel,

sous l'effet de la température qui désordonne les moments magnétiques [62, 167, 174, 175].

2 Effet de la température sur les propriétés physiques de Co_2MnSi et Co_2MnGe

2.1 Méthodes computationnelles

Le QUANTUM ESPRESSO [110–112] basé sur DFT est utilisé pour calculer les propriétés structurales, électroniques des deux alliages. Les énergies cinétiques de coupure pour l'ensemble de base d'ondes planes sont fixées à 60Ry et 600Ry pour les fonctions d'onde et la densité de charge. L'échantillonnage de l'espace réciproque pour les électrons se fait sur une grille de k–point uniforme de $9 \times 9 \times 9$ et pour les phonons sur une grille de q–point $3 \times 3 \times 3$. Les pseudo-potentiels utilisés proviennent de la bibliothèque PSLIBRARY [176, 177]. La fonctionnelle d'échange-corrélation est approximée en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE [109]. Les pseudo-potentiels ultra-doux sont utilisés pour traiter les interactions entre le cœur ionique et les électrons de valence dans les atomes.

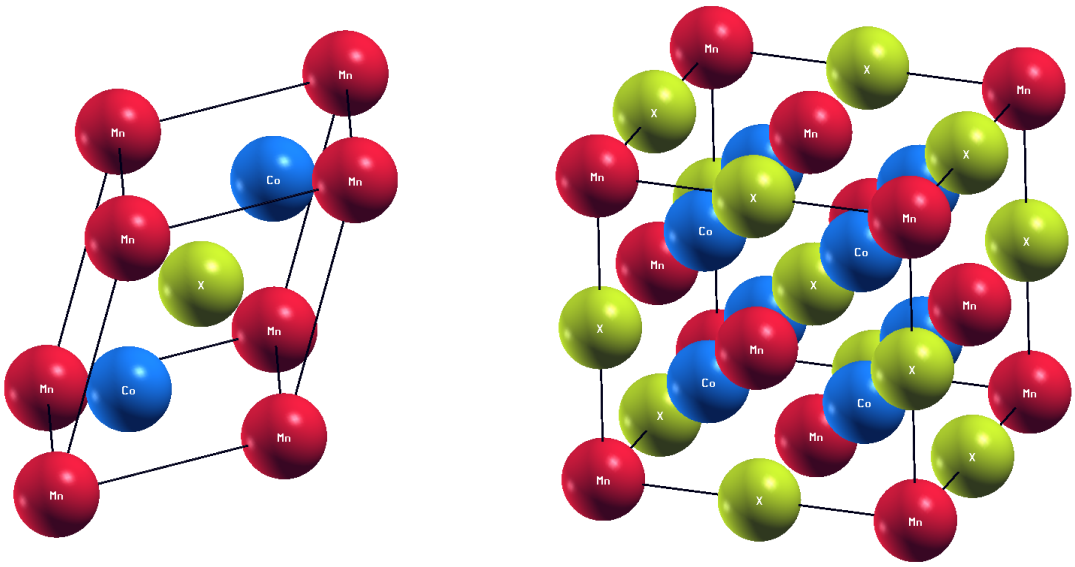


Figure C.1 – Représentation schématique de la maille élémentaire primitive (à gauche) et de la maille conventionnelle (à droite) de Co_2MnX.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Propriétés structurales

Les alliages Heusler Co_2YZ cristallise dans la structure cubique de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et de N° 225. Les positions de Wyckoff des atomes dans la maille élémentaire sont les suivantes : les atomes de cobalt occupent tous les sites octaédriques (0.25, 0.25, 0.25) et (0.75, 0.75, 0.75), le manganèse occupe les sites d'angle (0, 0, 0), tandis que le silicium ou le germanium est situé au centre de la maille (0.5, 0.5, 0.5) de la maille élémentaire. La figure C.1 montre les mailles élémentaires primitives et conventionnelles des alliages Heusler, qui ont été obtenues avec le programme XCrySDen [178].

Pour optimiser l'état magnétique et les paramètres de réseau des alliages Heusler considérés, nous

avons minimisé l'énergie totale par rapport à la variation du paramètre de réseau pour l'état non magnétique (NM) et deux autres états magnétiques différents, l'état ferromagnétique (FM) dans lequel tous les atomes magnétiques ont des valeurs de spin positives, et l'état ferrimagnétique (FiM), où il y a une alternance régulière d'une couche de spin majoritaire et minoritaire. La figure C.2(a,b) montre les courbes de l'énergie totale par maille unitaire en fonction de la constante de réseau, ajustées avec l'équation d'état de Birch-Murnaghan du 3$^{\text{ème}}$ ordre [179, 180]. Le moment magnétique total par maille unitaire μ_{tot} est défini comme la somme des moments magnétiques locaux des atomes $\mu_{\text{tot}} = 2\mu^{\text{Co}} + \mu^{\text{Mn}} + \mu^{\text{X}}$. Comme le montre la figure C.2(a,b), l'état FM a l'énergie la plus basse ; ainsi, les deux alliages Heusler sont stables dans l'état ferromagnétique.

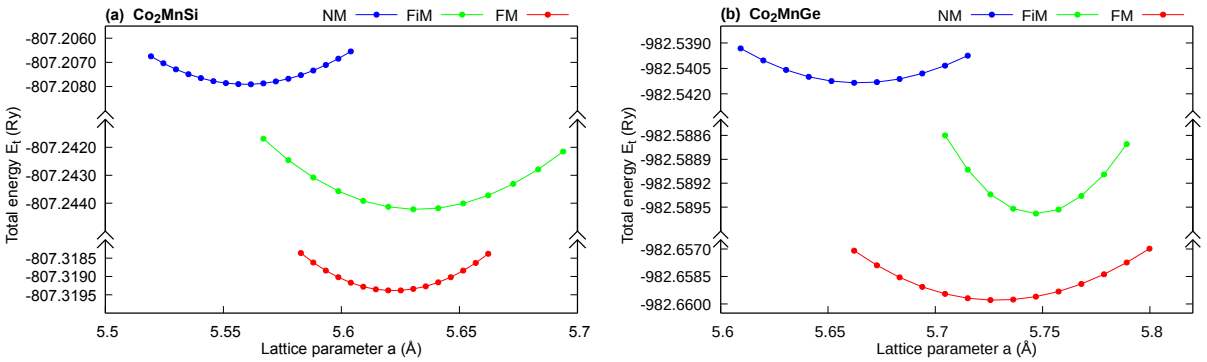


Figure C.2 – L'énergie totale E_t en fonction du paramétrer de la maille a (a) pour Co_2MnSi et (b) pour Co_2MnGe.

Le paramètre de la maille optimisé et le moment magnétique pour chaque état magnétique sont regroupés dans le tableau C.1. Les paramètres optimisés et les moments magnétiques de l'état ferromagnétique le plus stable sont respectivement (5.622Å, 5.03μ_B) et (5.728Å, 5.04μ_B) pour Co_2MnSi et Co_2MnGe. Ces valeurs sont en bon accord avec les études théoriques et expérimentales précédentes citées dans le même tableau [168, 170, 181–183]. Les moments magnétiques totaux obtenus par maille unitaire correspondent bien à la règle de Slater-Pauling donnée par la formule $\mu_{\text{tot}} = Z_t - 24 = 29 - 24 = 5\mu_B$ [184], où $Z_t = 29$ est le nombre d'électrons de valence par maille unitaire pour Co_2MnSi et Co_2MnGe. On constate aussi que le paramètre de la maille de Co_2MnGe est plus large que celui de Co_2MnSi, car, si on remplace Si par Ge, ceci provoque une expansion de la structure cristalline en raison du rayon atomique de l'atome Ge qui est légèrement plus élevé que celui Si.

Les énergies de formation ΔE_f et de cohésion ΔE_c par atome ont été calculées selon les formules suivantes [185] :

$$\Delta E_f = \frac{E_t - (2E_b^{Co} + E_b^{Mn} + E_b^{X})}{4}$$
$$\Delta E_c = \frac{E_t - (2E_a^{Co} + E_a^{Mn} + E_a^{X})}{4}$$

où E_t représente l'énergie totale, E_b l'énergie totale par atome du matériau massif pur à l'état solide. L'énergie de formation est la variation d'énergie lorsque qu'un matériau se forme à partir de ses éléments constitutifs dans leurs états purs et l'énergie de cohésion correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour dissocier un matériau en atomes isolés. Les valeurs de ces énergies pour les trois

états magnétiques sont listées dans le tableau C.1 et sont données en eV/atom. Comme le montre le tableau, les énergies de cohésion et de formation sont négatives. Une valeur négative de ΔE_f prouve la stabilité des alliages Heusler étudiés par rapport à la décomposition des constituants à ces états purs, tandis qu'une valeur négative de ΔE_c prédit la stabilité dynamique de ces alliages.

Tableau C.1 – État magnétique et paramètre de réseau calculé a, énergie de formation ΔE_f, énergie de cohésion ΔE_c, moments magnétiques locaux μ^{Co}, μ^{Mn}, μ^{X} et total μ_{tot} par maille unitaire.

Alliages	État magnétique	a (Å)	ΔE_f (eV/atom)	ΔE_c (eV/atom)	μ^{Co} (μ_B)	μ^{Mn} (μ_B)	μ^{X} (μ_B)	μ_{tot} (μ_B)
Co_2MnSi	FiM [4]	5.632	−0.655	−5.240	−1.12	+2.17	−0.01	−0.08
	FM [4]	5.622	−0.911	−5.495	+1.11	+2.87	−0.06	+5.03
	[170]	5.630	—	−5.136	—	—	—	+5.00
	[182]	5.622	−0.558	—	+1.05	+2.93	−0.04	+5.00
	NM [4]	5.559	−0.532	−5.116	—	—	—	—
	expt. [183]	5.654	—	—	—	—	—	+5.04[a]
	expt. [168]	5.654	—	—	+0.75[b]	+3.57[b]	—	+5.07[b]
	expt. [181]	5.645	−0.439[c]	—	—	—	—	—
Co_2MnGe	FiM [4]	5.747	−0.649	−4.130	−1.23	+2.31	−0.01	−0.16
	FM [4]	5.728	−0.888	−4.368	+1.07	+2.94	−0.04	+5.04
	[182]	5.727	−0.361	—	+1.01	+3.01	−0.05	+5.00
	NM [4]	5.664	−0.485	−3.966	—	—	—	—
	expt. [168]	5.743	—	—	+0.75[b]	+3.61[b]	—	+5.11[b]
	expt. [181]	5.764	−0.327[c]	—	—	—	—	—

[a] Cette valeur est mesuré à 5K.
[b] Ces valeurs sont mesurées à 4.2K.
[c] Ces valeurs sont mesurées à 298K.

Le critère de Stoner est appliqué pour confirmer l'état ferromagnétique des alliages étudiés. Pour cela, il est nécessaire de calculer la densité des états au niveau de Fermi [186, 187]. Un état ferromagnétique satisfait le critère de Stoner donné par la condition suivante [188] :

$$I_s n(E_F) > 1$$

où I_s est le paramètre de Stoner et $n(E_F)$ est la densité totale au niveau de Fermi dans l'état non magnétique [186, 187]. Les valeurs de I_s de Co_2MnX sont calculées par la formule [188] :

$$I_s \simeq \sum_i I_i \left(\frac{n_i(E_F)}{n(E_F)} \right)^2$$

où $n_i(E_F)$ est la densité partielle et I_i est le paramètre de Stoner de l'atome i. Les valeurs de I_i sont 0.408eV et 0.490eV pour Mn et Co, respectivement [189]. Les produits de Stoner calculés des deux Heusler sont listés dans le tableau C.2, et sont de $I_s n(E_F) = 2.598$ pour Co_2MnSi et $I_s n(E_F) = 3.068$ pour Co_2MnGe. Ces valeurs sont supérieures à 1 et satisfont le critère de Stoner $I_s n(E_F) > 1$, ce qui confirme le comportement ferromagnétique de Co_2MnSi et Co_2MnGe.

2.2.2 Propriétés électroniques

La figure C.3(a,b) représente les structures de bandes électroniques calculées dans la 1ère zone de Brillouin de la structure cubique à faces centrées, le long du chemin de bande $\Gamma - X - K - \Gamma - L - W - X|L - K - W$, tandis que la figure C.4(a,b) représente la densité électronique des états (DOS).

Tableau C.2 – Densité partielle des états $n(E_F)$ de Co et Mn, densité totale $n(E_F)$ de Co_2MnX, paramètre de Stoner I_i de Co et Mn, paramètre de Stoner calculé I_s et produit de Stoner $I_s n(E_F)$ de Co_2MnX.

Alliages	$n_i(E_F)$ (States/eV)		I_i (eV)		$n(E_F)$ (States/eV)	I_s (eV)	$I_s n(E_F)$
	Co	Mn	Co	Mn			
Co_2MnSi	4.79	8.48	0.490[a]	0.408[a]	18.90	0.137	2.598
Co_2MnGe	5.15	9.59			20.70	0.148	3.068

[a] Référence [189].

Il convient de noter que nous présentons uniquement la densité d'états dans l'intervalle de -5eV à $+5$eV autour du niveau de Fermi qui a été fixé à zéro.

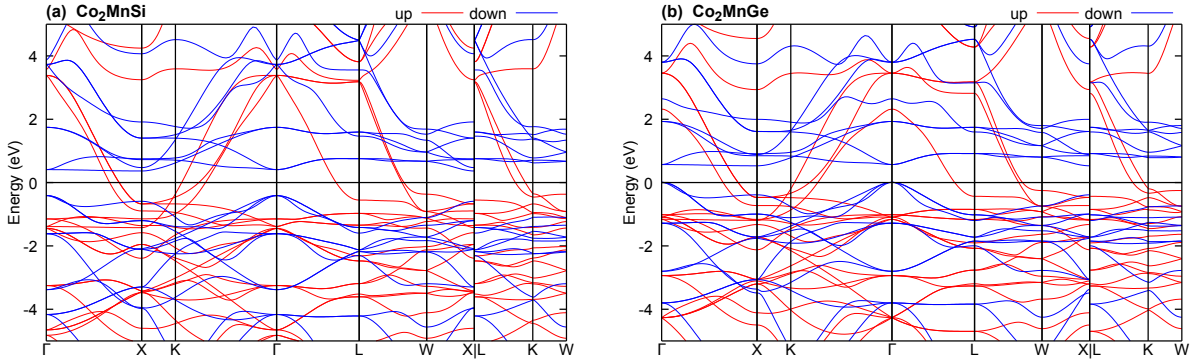


Figure C.3 – Structure de bandes électronique de Co_2MnSi et de Co_2MnGe.

Comme le montre la figure C.4(a,b), le comportement magnétique est causé par la différence entre les états de spin minoritaire et majoritaire. Les deux Heusler présentent un comportement métallique en spin majoritaire, tandis qu'en spin minoritaire, ils se comportent comme des semi-conducteurs. Les orbitales $Mn-3d$ et $Co-3d$ contribuent fortement à la bande de valence par rapport à la bande de conduction. En spin minoritaire, les deux atomes $Mn-3d$ et $Co-3d$ contribuent aux bandes de valence et de conduction, séparées par un gap de bande de 0.78eV pour Co_2MnSi et de 0.52eV pour Co_2MnGe. Les atomes du groupe principal $Ge-4p$ et $Si-3p$ contribuent légèrement à la DOS totale ; ces résultats concordent bien avec les études théoriques de la littérature [182, 190]. La structure de bandes dans la figure C.3(a,b) indiquent les deux alliages ont un gap indirect dans la direction $\Gamma-X$ de spin minoritaire. Les valeurs du gap calculées sont 0.78eV pour Co_2MnSi et 0.52eV pour Co_2MnGe, ces valeurs correspondent bien à celles de la largeur du gap calculées par A. Candan et al. [191] basées sur la méthode des ondes planes (PW-GGA), qui ont respectivement des valeurs de 0.59eV et 0.77eV pour Co_2MnGe et Co_2MnSi. Une autre étude réalisée par M. Meinert [192] suggère que les gaps de bande sont de 0.81eV pour Co_2MnSi et de 0.57eV pour Co_2MnGe basées sur la méthode FP-LAPW-GGA. De plus, il y a une intersection de la structure de bande de spin minoritaire avec E_F, tandis que dans la bande de spin majoritaire, E_F croise le sommet de la bande de valence dans le cas de Co_2MnGe, tandis que, pour Co_2MnSi, E_F passe approximativement par le milieu la bande interdite.

La polarisation de spin P au niveau de Fermi est un indicateur très utile dans les propriétés

Tableau C.3 – Les valeurs calculées de la densité des états de spin minoritaire et majoritaire au niveau de Fermi, ainsi que la polarisation de spin P pour différentes valeurs de température [4].

Alliages	Température (K)	$n_\uparrow$ (States/eV)	$n_\downarrow$ (States/eV)	P (%)
Co_2MnSi	0	1.19 ; 1.14[b]	0.00 ; 0.00[b]	100.00 ; 92.00[a]; 100.00[b]
	100	1.19	0.00	100.00
	300	1.19	0.00	100.00
	600	1.20	0.00	100.00
	900	1.22	0.01	98.37
Co_2MnGe	0	1.22 ;1.31[b]	0.05 ; 0.00[b]	91.73 ; 91.90[a]; 100.00[b]
	100	1.23	0.05	91.73
	300	1.23	0.05	91.73
	600	1.25	0.06	90.66
	900	1.28	0.09	87.25

[a] Référence [190].
[b] Référence [182].

électroniques d'un alliage. L'expression P est donné par l'équation suivante [193] :

$$P = \frac{n_\uparrow - n_\downarrow}{n_\uparrow + n_\downarrow} \cdot 100\%$$

où $n_\uparrow$ et $n_\downarrow$ sont respectivement les densités des états de spin majoritaire et minoritaire au niveau de Fermi. En fonction des propriétés magnétiques du matériau, P = 0 dans les alliages antiferromagnétiques en dessous de la température de Néel. Dans le cas des alliages métalliques ferrimagnétiques et ferromagnétiques en dessous de la température de Curie, P a une valeur finie, tandis que dans les demi-métalliques, P atteint la valeur de 100%.

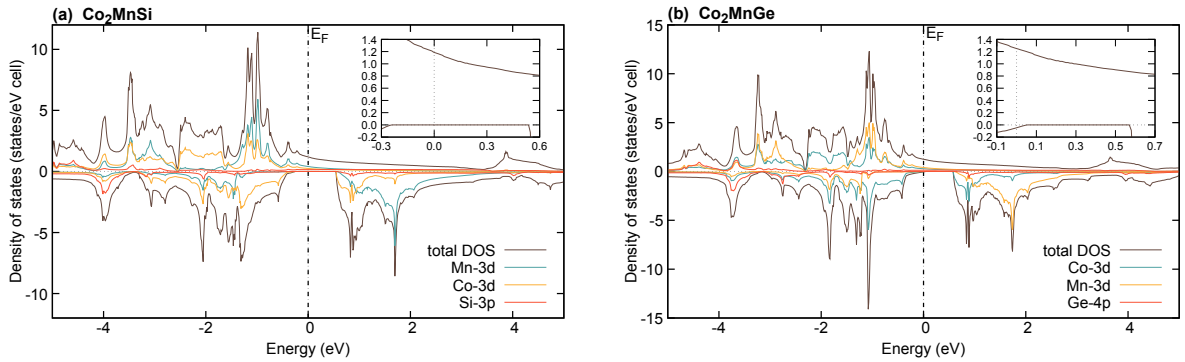


Figure C.4 – Densité d'états électronique totale et partial de (a) Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe.

Les valeurs obtenues de P à l'état fondamental (T = 0K) montrent que Co_2MnSi et Co_2MnGe ont des valeurs maximales de P = 100% et P = 91.73% (voir la tableau C.3), ce qui confirme le comportement demi-métallique des composés comme rapporté par d'autres études citées dans les références [182,190,191]. La température de Curie élevée et le moment magnétique important rendent ces alliages plus adaptés aux applications spintroniques et magnéto-électroniques [62]. Il convient de noter que la largeur du gap ainsi que la position de E_F dans le gap sont des variables clés pour leur application industrielle, car la température peut facilement détruire les petits gaps. En particulier, si E_F est situé près des bords de bande de valence ou de conduction, le caractère demi-métallique peut également être facilement détruit. Pour prédire l'effet de la température sur les propriétés

électroniques, les valeurs de DOS totale à différentes valeurs de température (100K, 300K, 600K et 900K) sont calculées en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann implémentée dans le code `BoltzTraP2` [165]. Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau C.3 et les DOS totales à différentes températures sont tracée dans la figure C.5(a,b). Les encadrés indiquent que le gap diminue progressivement lorsque la température augmente pour les deux alliages et la DOS totale au niveau de Fermi du spin majoritaire reste presque inchangée, tandis que la DOS totale augmente dans le spin minoritaire. Cela peut être clairement vu dans le cas de Co_2MnGe où le niveau de Fermi est très proche de la bande de valence. En fait, la largeur du gap de bande est diminuée quand la température augmente parce que le paramètre la maille augmente aussi (voir figure C.13). Nous avons également calculé P en fonction de la température pour évaluer plus précisément l'impact de la température. Les valeurs de P dans la plage de température de 0 à 1000K sont montrées dans la figure C.6. La polarisation de spin de Co_2MnSi maintient une valeur maximale de 100 % dans la plage de température de 0K à 550K, puis diminue légèrement à 97.90% à 1000K. Pour Co_2MnGe, la polarisation de spin maintient sa valeur maximale à 91.73% dans la plage de 0K à 350K, puis diminue à 85.3% à 1000K.

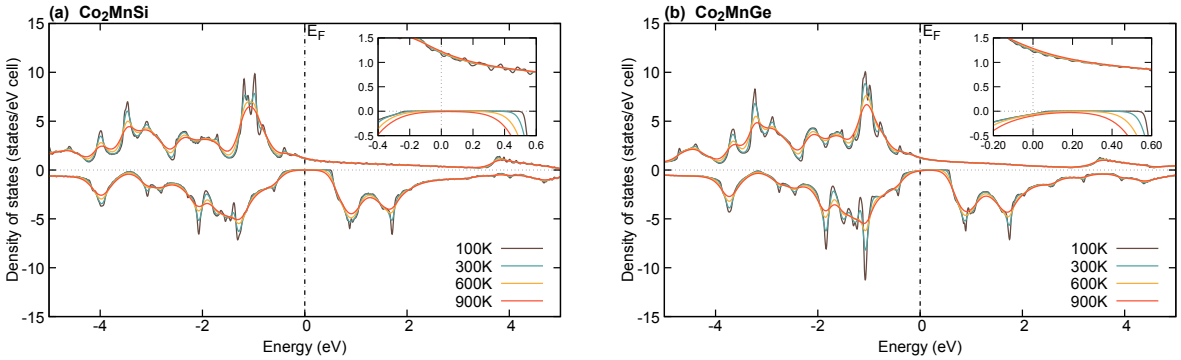


Figure C.5 – Densité d'états électronique totale pour différentes températures de (a) Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe.

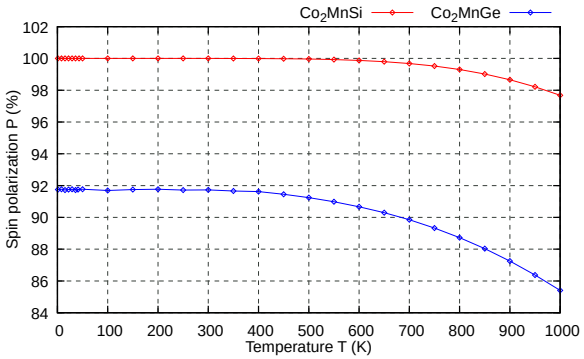


Figure C.6 – La polarisation de spin P en fonction de la température de Co_2MnSi et Co_2MnGe.

2.2.3 Constantes élastiques et propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques telles que la résistance, la ductilité et la rigidité sont calculées à partir du tenseur d'élasticité [C] en 6 dimensions en utilisant `thermo_pw`, une extension de `QUANTUM ESPRESSO`. Étant donné que les alliages Heusler présentent une symétrie cubique, les composantes de [C] sont réduites à seulement trois composantes C_{11}, C_{12} et C_{44}. Les modules de compressibilité B, de Young E, de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν sont calculés en utilisant l'approximation

de Voigt-Reuss-Hill [134–136]. Le module de Young anticipe l'allongement ou la compression d'un alliage tant que la contrainte est inférieure à la limite d'élasticité de l'alliage, tandis que le module de compressibilité indique la résistance à une compression externe et le module de cisaillement fait référence à la réponse d'un matériau à se déformer lorsqu'une force est appliquée parallèlement à l'une de ses surfaces. Le coefficient de Poisson ν décrit la plasticité et l'élasticité d'un matériau, et la plupart des alliages ont un coefficient de Poisson compris entre 0 et 0.5. Ce coefficient peut être utilisé pour vérifier la fragilité et la ductilité d'un alliage. Si ν est supérieur à 0.26, l'alliage est ductile, sinon il est fragile. Le coefficient de Poisson révèle des informations sur le type de liaison chimique présente dans les solides. Les solides covalents purs ont un coefficient de Poisson de 0.1 ; les alliages métalliques ont un coefficient de Poisson de 0.33 ; et les solides ioniques ont généralement un coefficient de Poisson de 0.25 [145]. L'anisotropie élastique est une mesure cruciale de l'anisotropie de la liaison chimique qui peut être calculée à l'aide des constantes élastiques C_{ij}. Le rapport de Zener A_Z est utilisé pour quantifier l'anisotropie élastique dans les cristaux cubiques ; il est défini par la relation $A_Z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$. Dans le cas isotrope, $A_Z = 1$, et toute déviation de l'unité est interprétée comme une mesure du comportement anisotrope du matériau en question. Le coefficient de Pugh k et la pression de Cauchy P_C peuvent décrire les propriétés mécaniques, telles que la ductilité ou la fragilité [194].

Le tableau C.4 comporte les valeurs calculées des constantes élastiques et leurs paramètres dérivés. Ces valeurs sont trouvées en bon accord avec les résultats théoriques rapportés dans les références [182, 195]. Dans un premier temps, il est nécessaire de prédire la stabilité mécanique des alliages en vérifiant la satisfaction des conditions de Born [147]. D'après le tableau, les valeurs de C_{ij} satisfont les conditions de stabilité de Born [147], et donc, les alliages Heusler Co_2MnSi et Co_2MnGe, sont mécaniquement stables. Les modules d'élasticité B, G et E de Co_2MnSi sont plus élevés que ceux de Co_2MnGe, et par conséquent, Co_2MnSi est plus résistant à la rupture et à la déformation plastique que Co_2MnGe.

À partir de P_C et k, nous obtenons ($P_C = 32.89$GPa ; $k = 0.47$) et ($P_C = 33.60$GPa ; $k = 0.46$) pour Co_2MnSi et Co_2MnGe, respectivement. La valeur de P_C est positif et $k < 0.57$, ce qui confirme la nature ductile des alliages en étude. La nature de liaison de ces alliages Heusler peut être étudiée à partir des valeurs du coefficient de Poisson ν. Les valeurs de ν mentionnées dans le tableau C.4 pour Co_2MnSi et Co_2MnGe sont respectivement de 0.294 et 0.300. Ces valeurs étant inférieures à 0.33, donc ces alliages ont des liaisons ioniques, ce résultat est conforme à l'étude théorique de la référence [182]. Le rapport de Zener est trouvé être $A_Z = 2.35$ pour Co_2MnGe et $A_Z = 2.26$ pour Co_2MnSi, avec $A_Z > 1$, ce qui signifie que ces alliages Heusler sont anisotropes.

Les propriétés mécaniques et thermodynamiques sont très sensibles à la température de fusion T_m, qui on peut l'évaluer à partir de B à 0K en utilisant la formule empirique $T_m = 607 + 9.3B$ (B en GPa et T_m en K) [197]. D'après la valeur de B listée dans le tableau C.4, il peut être déduit que $T_m = 2666$K pour Co_2MnSi et $T_m = 2436$K pour Co_2MnGe. Les valeurs élevées de T_m indiquent la résistance des alliages Heusler à la température, ce qui suggère que leur état physique sera conservé en dessous de 2000K.

Tableau C.4 – Les constantes élastiques C_{ij}, le module de compressibilité B, le module de Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν avec les résultats d'autres résultats disponibles dans la littérature.

Alliages		C_{11} (GPa)	C_{12}(GPa)	C_{44} (GPa)	B(GPa)	E(GPa)	G(GPa)	ν
Co_2MnSi	[4]	307.29	178.43	145.54	221.39	271.68	104.94	0.294
	[195]	313.91	203.44	101.58	242.26	215.08	79.54	0.35
	[182]	314.23	147.16	131	221.8	277.15	107.34	0.291
Co_2MnGe	[4]	269.05	160.92	127.32	196.63	234.71	90.29	0.300
	[182]	269.18	147.16	131.02	187.83	246.97	96.41	0.281
	[196]	250	180	132	203	206	77	0.33

2.2.4 Propriétés thermodynamiques

Initialement, nous devons vérifier la stabilité dynamique des alliages Heusler Co_2MnSi et Co_2MnGe en étudiant la densité d'états phononique et leurs courbes de dispersion dans les directions de haute symétrie $\Gamma - X - K - \Gamma - L - W - X|L - K - W$. Une maille primitive contenant quatre atomes donne naissance à douze branches phononiques, trois modes acoustiques et neuf modes optiques. Comme le montre la figure C.7(a,b), il n'y a pas de fréquences imaginaires, ce qui confirme la stabilité dynamique prédite par l'énergie cohésion ΔE_c calculée précédemment. Les modes optiques obtenus au centre de la zone Γ sont $171cm^{-1}$, $267cm^{-1}$ et $280cm^{-1}$ pour Co_2MnGe, et pour Co_2MnSi sont $250cm^{-1}$, $279cm^{-1}$ et $308cm^{-1}$. Les modes optiques de Co_2MnSi sont plus élevés que ceux de Co_2MnGe, ce qui s'explique par la masse atomique de l'atome Ge étant plus élevée que celle de l'atome Si. Comme la masse atomique de Si est plus petite que celle des autres atomes Co et Mn, l'atome Si contribue fortement dans la gamme de fréquences de $300cm^{-1}$ à $350cm^{-1}$ de la densité d'états phononique dans la figure C.7(a), et en raison de la grande masse atomique, l'atome Co contribue fortement aux basses fréquences. Ces résultats sont en bon accord avec l'étude théorique citée dans la référence [191].

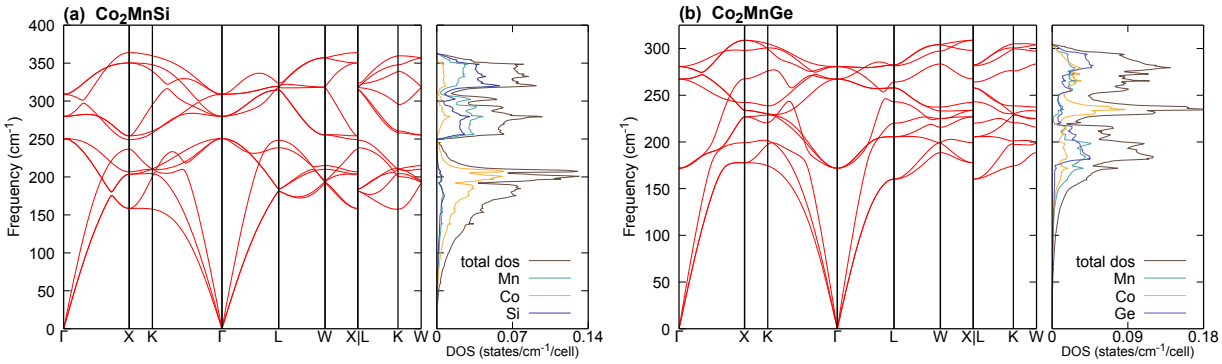


Figure C.7 – (a) Les courbes de dispersion phononique et la densité totale d'états de Co_2MnSi et (b) de Co_2MnGe.

La température de Debye T_D est la température de la mode normale de vibration maximale du cristal. Elle est liée aux phonons, aux propriétés d'élasticité, à l'expansion thermique, à la conductivité thermique et à la chaleur spécifique, et elle est estimée à partir des modules d'élasticité B et G en

utilisant les formules suivantes [198] :

$$T_D = \frac{h}{k_B}\sqrt[3]{\frac{3n}{4\pi}\frac{N_a\rho}{M}}\nu_m$$
$$\frac{1}{\nu_m} = \sqrt[3]{\frac{1}{3}\left(\frac{2}{\nu_t^3}+\frac{1}{\nu_l^3}\right)}$$
$$\nu_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}; \quad \text{et} \quad \nu_l = \sqrt{\frac{3B+4G}{3\rho}}$$

où ρ est la densité, et ν_m, ν_l, et ν_m sont respectivement les vitesses d'onde longitudinale, transversale et moyenne. M est la masse moléculaire d'une cellule primitive unitaire, n = 4 est le nombre d'atomes par maille, N_a est le nombre d'Avogadro et les constantes de Boltzmann k_B et de Planck h. Les valeurs des grandeurs physiques mentionnées précédemment sont listées dans le tableau C.5. La valeur obtenue de T_D de Co_2MnSi est égale à 556K, cette valeur est en bon accord avec la mesure expérimentale T_D = 520K de M. Ito et al. [199] estimée par les mesures de chaleur spécifique vibrationnelle à pression constante. De la même manière, S. Ouardi et al. ont calculé T_D = 403K [196] à partir de la chaleur spécifique vibrationnelle de Co_2MnGe, cette valeur est inférieure à celle calculée dans ce travail T_D = 472K. De plus, Co_2MnSi a une température de Debye plus élevée que Co_2MnGe, une conséquence que ce dernier est moins dur que Co_2MnSi, ceci qui correspond bien à l'étude des propriétés mécaniques, où nous avons trouvé que les constantes et les modules d'élasticité de Co_2MnSi sont plus grands que ceux de Co_2MnGe.

Tableau C.5 – Les valeurs de la masse moléculaire M, de la densité ρ, de la vitesse des ondes longitudinale ν_l, transversale ν_t), de la vitesse moyenne ν_m et de la température de Debye T_D.

Alliages	M (g/mol)	ρ (g/cm^3)	ν_l (m/s)	ν_t (m/s)	ν_m (m/s)	T_D (K)
Co_2MnSi	200.89	7.516	6933	3736	4171	556
expt. [199]	—	—	—	—	—	520
[182]	—	—	6964	3781	4218	562.85
Co_2MnGe	245.44	8.670	6049	3226	3604	472
expt. [196]	—	—	—	—	—	403
[182]	—	—	6038	3333	3714	486.49

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées en utilisant l'approximation quasi-harmonique (QHA) [200]. L'approximation QHA s'étant avérée efficace tant que l'on ne s'approche pas trop de la température de fusion. Cette approximation permet de considérer simultanément les effets de la température et de la pression.

La figure C.8(a,b) contient les entropies électronique S^{ele} et vibrationnelle S^{vib} calculées en fonction de la température. S^{vib} augmente rapidement avec l'augmentation de la température et S^{ele} augmente approximativement de manière linéaire avec l'augmentation de la température. S^{ele} de Co_2MnGe est légèrement supérieur à celui de Co_2MnSi, car la densité d'états électroniques de Co_2MnGe ($n_\uparrow$ = 1.22States/eV; $n_\downarrow$ = 0.05States/eV) est supérieure à celle de Co_2MnSi ($n_\uparrow$ = 1.19States/eV; $n_\downarrow$ = 0.00States/eV). Pour les deux alliages Heusler, S^{ele} est plus petit que le S^{vib}, et sa contribution est négligeable dans la plage de température de 0K à 1000K.

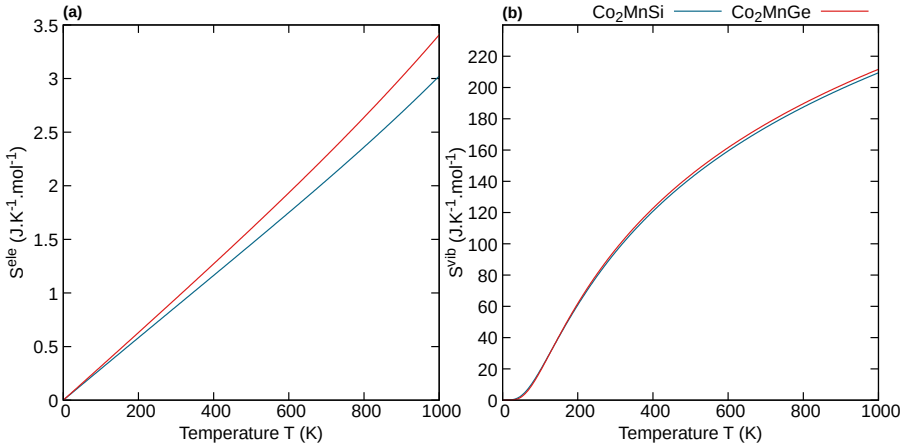


Figure C.8 – (a) Entropies électronique S^{ele} et (b) vibrationnelle S^{vib} en fonction de la température.

Les curbes dans la figure C.9(a,b) montrent la variation de E^{ele} et E^{vib} en fonction de la température des deux alliages. D'après la figure, nous pouvons observer que la contribution de E^{ele} était plus petite par rapport à E^{vib} pour Co_2MnSi et Co_2MnGe ; en conséquence, E^{vib} prend le dessus sur E^{ele}. La petite différence entre le E^{ele} de Co_2MnGe et celle de Co_2MnSi est principalement due au fait que, comme nous l'avons signalé pour l'entropie électronique, la densité d'états de Co_2MnGe est plus élevée que celle de Co_2MnSi au niveau de Fermi.

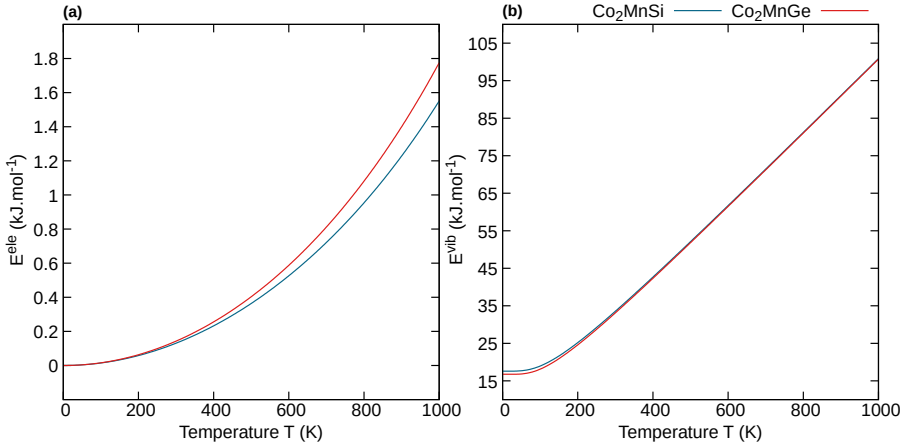


Figure C.9 – (a) Énergies interne électroniques E^{ele} et (b) vibrationnelles E^{vib} en fonction de la température.

Les énergies libres vibrationnelle F^{vib} et électronique F^{ele} de Co_2MnSi et Co_2MnGe sont tracées dans la figure C.10(a,b). Le F^{vib} diminue avec l'augmentation de la température et semble être similaire pour les deux alliages Heusler. F^{ele} de Co_2MnSi est légèrement supérieure à celle de Co_2MnGe à des températures élevées, comme illustré dans la même figure. La diminution de l'énergie libre est due à l'augmentation de l'entropie, ce qui rend le terme TS plus dominant, surtout à haute température. Lorsque l'entropie, ou le produit TS, surpasse l'augmentation de l'énergie interne, cela entraîne une diminution de l'énergie libre des deux alliages.

La figure C.11(a,b) montre la variation des chaleurs spécifiques à volume constant, vibrationnelle C_v^{vib} et électronique C_v^{ele} en fonction de la température pour Co_2MnSi et Co_2MnGe. À basse température, $C_v = \gamma T + \beta T^3$, où la forme cubique βT^3 est le terme de contribution vibrationnelle et la forme linéaire γT est le terme de contribution électronique. Un ajustement des données à basse

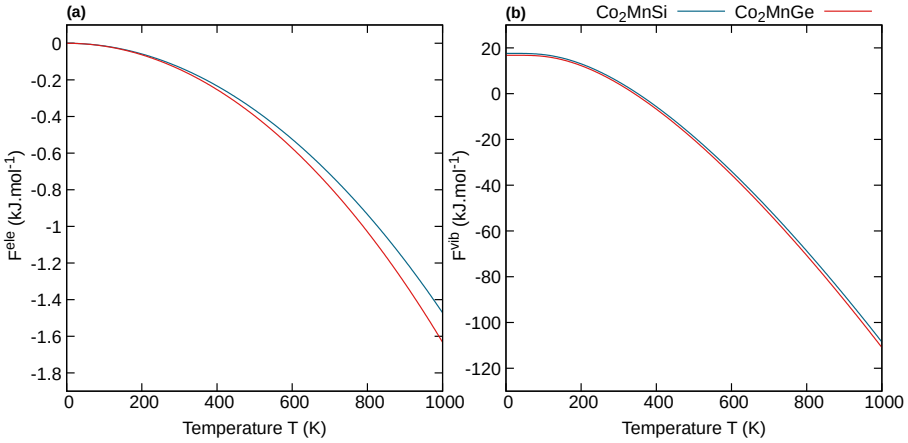


Figure C.10 – (a) Énergies libres électronique F_{ele} et (b) vibrationnelle F_{vib} en fonction de la température.

température de C_v^{vib} et C_v^{ele} donne les valeurs de γ et β de chaque alliage, qui sont listées dans le tableau C.6. Les coefficients γ et β de Co_2MnSi correspondent bien aux valeurs théoriques citées dans la référence [199]. Le coefficient γ de Co_2MnGe est inférieur à la valeur théorique citée dans la référence [196], tandis que β est supérieur à la valeur citée dans la même référence.

Tableau C.6 – Les coefficients γ et β de Co_2MnSi et Co_2MnGe.

Alliage	γ ($mJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-2}$)	β ($\mu J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-4}$)
Co_2MnSi	2.91[a]; 4.40[b]	47.50[a]; 54.32[b]
Co_2MnGe	3.15[a]; 32.2[c]	19.00[a]; 1.46[c]

[a] Référence [4].
[b] Référence [199].
[c] Référence [196].

La figure C.11 montre que les courbes de C_v^{vib} augmentent fortement à basse température, puis augmentent progressivement et tendent vers la limite de Dulong et Petit $C_v^{vib} = 3nR = 99.768 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ [201]. Le C_v^{ele} augmente linéairement à basse température (jusqu'à 400K), puis monte plus rapidement. Comme nous l'avons déjà expliqué pour S^{ele} et E^{ele}, C_v^{ele} de Co_2MnGe est supérieur à celui de Co_2MnSi en raison de la densité d'états au niveau de Fermi de Co_2MnGe qui est supérieure à celle de Co_2MnSi. La contribution de la chaleur spécifique vibrationnelle C_v^{vib} à $C_v = C_v^{vib} + C_v^{ele}$ est prédominante, car C_v^{ele} est négligeable par rapport à C_v^{vib}.

La figure C.11(b) indique que $C_v^{ele} > C_v^{vib}$ pour T inférieure à $\sim$ 7K et $\sim$ 12K pour Co_2MnSi et Co_2MnGe, respectivement. À des températures élevées, et comme l'indique la figure C.12, C_v des deux alliages dépasse la limite définie par la loi de Dulong et Petit [201] pour la chaleur spécifique vibrationnelle, car la contribution électronique est significative dans cette plage de température. Il convient de noter que ces résultats sont cohérents avec les mesures expérimentales rapportées dans la référence [196] pour Co_2MnGe comme illustré dans le tableau C.7 ci-dessous.

2.3 Dépendance des propriétés mécaniques à la température

Le comportement lié aux propriétés physico-chimiques des matériaux varie souvent de manière significative avec la température, en particulier dans les zones de transition de phase. La température

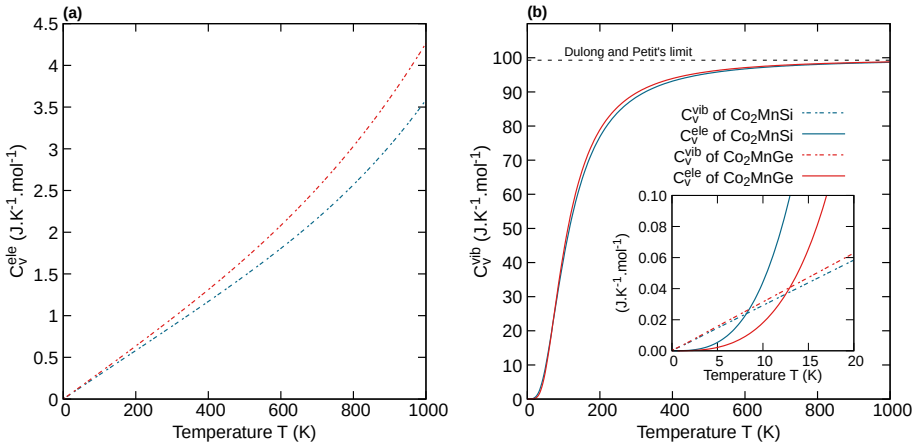


Figure C.11 – (a) Chaleur spécifique électronique C_v^{ele} et (b) vibrationnelle C_v^{vib} en fonction de la température.

Tableau C.7 – Les valeurs théoriques et les mesures expérimentales de C_v à 100K et 350K.

Alliage	T (K)	C_v ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
Co_2MnSi	100	41.51[a]
	350	92.21[a]
Co_2MnGe	100	43.41[a]; 49.86[b]
	350	93.43[a]; 95.57[b]

[a] Référence [4].
[b] Référence [196].

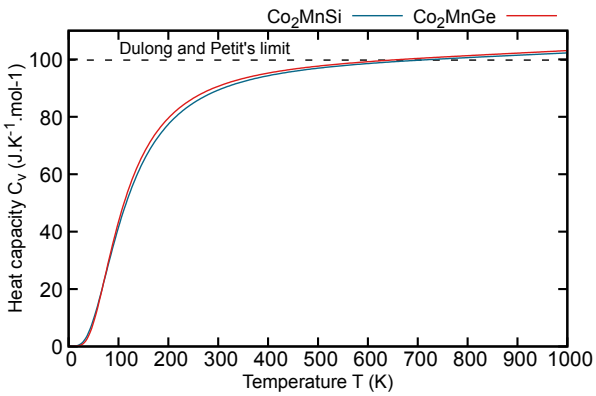


Figure C.12 – Chaleur spécifique ($C_v = C_v^{ele} + C_v^{vib}$) en fonction de la température.

de fusion estimée est supérieure à 2000K pour Co_2MnSi et Co_2MnGe, donc, la dépendance des propriétés mécaniques à la température a été étudiée dans la plage de température allant de 0K à 1000K.

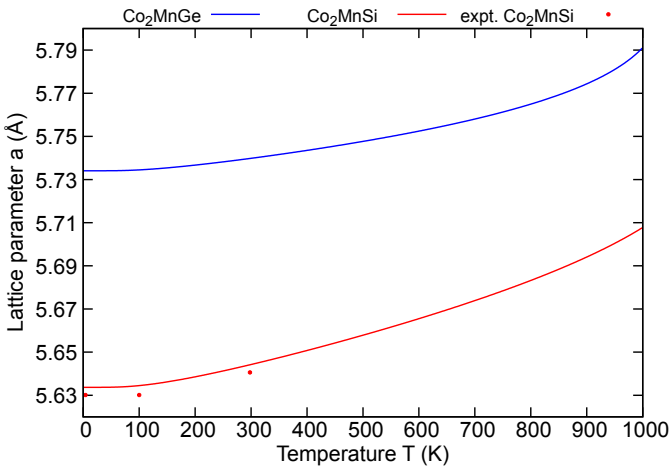


Figure C.13 – Paramètre de maille de Co_2MnSi et Co_2MnGe avec les paramètres de maille expérimentaux issus des travaux expérimentaux de S. J. Ahmed et al. [3].

La figure C.13 montre le comportement du paramètre de maille des deux Heusler Co_2MnSi et Co_2MnGe en fonction de la température. Le paramètre de maille augmente lorsque la température augmente, ce qui est principalement dû à l'expansion thermique qui provoque une augmentation des vibrations des atomes. Le paramètre de maille de Co_2MnSi est inférieur à celui de Co_2MnGe et les valeurs expérimentales du paramètre de maille de Co_2MnSi concordent bien avec les valeurs expérimentales [3].

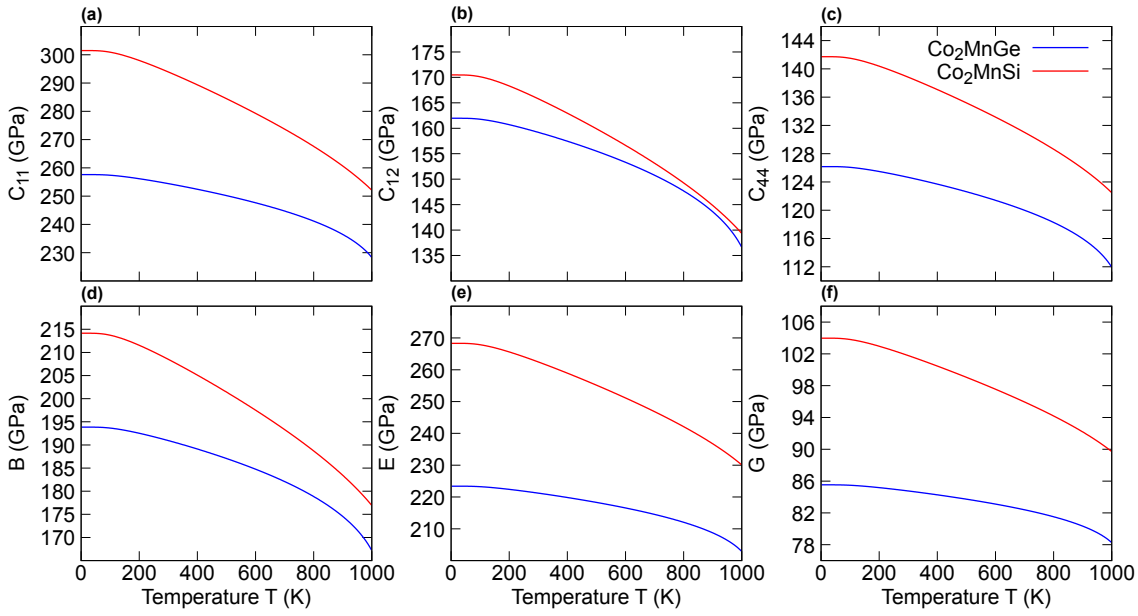


Figure C.14 – (a-c) Dépendance à la température des constantes élastiques et (d-f) des modules d'élasticité.

Les propriétés d'élasticité dépendantes de la température ont été calculées à P = 0GPa sous l'approximation quasi-statique (QSA) [202]. La figure C.14(a-f) présente les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité B, G, et E en fonction de la température dans la plage de 0K à 1000K. Comme observé dans la figure C.14(a-c), lorsque la température augmente, les constantes élastiques

diminuent. La même variation se produit pour les trois modules d'élasticité. En effet, le changement de température affecte les propriétés internes de l'alliage. En général, lorsqu'un alliage subit une augmentation de température, les vibrations thermiques des atomes augmentent et l'alliage subit une expansion de volume, ce qui provoque une augmentation de la distance inter-atomique et affaiblit la force inter-atomique, entraînant une diminution des modules d'élasticité. En conséquence, l'effet typique de l'augmentation de la température est de rendre les alliages moins ductiles, plus facilement compressibles, extensibles ou pliables à des températures élevées. De plus, et d'après la figure C.14(d-f) et le tableau C.8, les valeurs de C_{ij}, B, E et G de Co_2MnSi sont plus élevés que ceux de Co_2MnGe, ce qui nous permet de déduire que Co_2MnSi est plus dur que Co_2MnGe.

La stabilité mécanique d'un matériau est vérifiée par les conditions de Born [147] mentionnées précédemment. Les valeurs de C_{ij} respectent les conditions de stabilité mécanique, ce qui suggère que les alliages étudiés sont mécaniquement stables dans la plage de température considérée.

Tableau C.8 – Les constantes élastiques C_{ij} et les modules d'élasticité B, E et G à différentes valeurs de températures [4].

Alliages	Température (K)	C_{11} (GPa)	C_{12}(GPa)	C_{44} (GPa)	B(GPa)	E(GPa)	G (GPa)
Co_2MnSi	1	302	170	142	214	268	104
	300	294	166	139	208	262	101
	600	297	157	133	197	251	97
	900	261	145	126	183	236	92
Co_2MnGe	1	258	162	126	194	223	86
	300	254	159	124	190	221	84
	600	247	153	121	185	216	83
	900	236	143	115	174	209	80

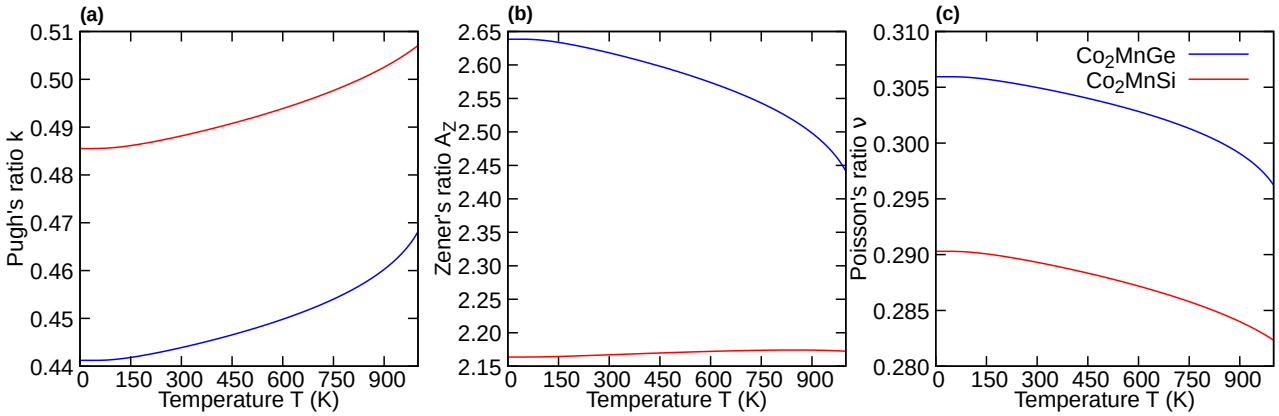


Figure C.15 – L'impact de la température sur (a) le coefficient de Pugh k, (b) le rapport de Zener A_Z et (c) le coefficient de Poisson ν.

Le tableau C.8 montre que C_{12} est supérieur à C_{44} pour les deux alliages et pour toutes les valeurs de température, donc la pression de Cauchy définie par $P_C = C_{12} - C_{44}$ est positive dans la plage de température de 0K à 1000K. Le coefficient de Pugh k, également représenté dans la figure C.15(a), est supérieur à sa valeur critique de 0.57. De plus, dans la figure C.15(b), $A_Z > 1$ quelle que soit la valeur de la température. Le coefficient de Poisson ν en fonction de la température présenté dans la figure C.15(c) est inférieur à 0.33, par conséquent, les deux alliages Heusler conservent les mêmes propriétés anticipées précédemment à T = 0K dans la plage de température de 0K à 1000K. La

dernière observation concernant cette section est que les taux de diminution des constantes élastiques C_{ij} et des modules d'élasticité B, E et G de Co_2MnSi sont plus notables dans la figure C.14(a-f) que ceux de Co_2MnGe. Par conséquent, les propriétés mécaniques de Co_2MnGe sont moins sensibles à l'augmentation de la température à celle Co_2MnSi.

3 Dépendance en température des propriétés mécaniques des Heusler Fe_2TiSi et Fe_2TiSn

3.1 Méthodes computationnelles

Dans cette deuxième partie, tous les calculs sont effectués sur une cellule primitive de quatre atomes (voir la figure C.16) en utilisant la suite `QUANTUM ESPRESSO` [110–112]. Les pseudo-potentiels ont été obtenus à partir de la bibliothèque `Pseudo Dojo` [203–205]. Le type de pseudo-potentiel sélectionné est à norme conservée [206] et ces pseudo ont été générés en utilisant le code `ONCVPSP` [204]. Le type de fonctionnelle d'échange-corrélation choisi est GGA-PBE [108,109] pour optimiser la structure cristalline et calculer les propriétés mécaniques, mais pour traiter la structure électronique, nous avons utilisé différentes fonctionnelles, la fonctionnelle GGA-PBE, méta-GGA-SCAN et méta-GGA-r^{2}SCAN de la bibliothèque `Libxc` [207].

Le programme `PWscf` est utilisé pour calculer le paramètre de maille optimisé qui correspond à l'énergie totale minimale, avec l'énergie de coupure pour la fonction d'onde fixée à 120Ry et pour la densité de charge, nous avons conservé la valeur par défaut (4×120Ry). L'échantillonnage de la première zone de Brillouin est fait sur une grille de k–point uniforme dans les trois direction de la zone $12 \times 12 \times 12$. Le seuil de convergence pour le calcul auto-cohérent lors de l'optimisation est fixé à 10^{-6}. Étant donné que les Heusler étudiés sont des semi-conducteurs non magnétiques, nous avons utilisé la méthode de dispersion gaussienne ordinaire.

La matrice dynamique détermine les propriétés vibrationnelles de tels matériaux. La matrice de constantes de force est la seconde dérivée de l'énergie totale du cristal par rapport aux déplacements atomiques dans la cellule unitaire. Nous avons utilisé le code `PHONON` pour effectuer des calculs de réponse linéaires [208,209] pour calculer les matrices dynamiques sur une grille uniforme de q–point $3 \times 3 \times 3$, ce qui donne un total de 27 q–points, et en raison de la symétrie cubique de la structure cristalline, il y a 4 q–points non équivalents. La diagonalisation des matrices dynamiques donne les modes phononiques à chaque q–point, et nous obtenons alors la dispersion des phonons et la densité d'états phononique. À cette étape, tous les paramètres d'entrée précédents ont été conservés sauf le seuil de convergence pour le calcul auto-cohérent, qui est amélioré à 10^{-10} pour obtenir une meilleure précision de l'énergie totale. Un autre seuil de convergence pour le calcul des phonons est fixé à 10^{-12}. Nous avons également pris en compte les effets polaires et appliqué la règle *acoustic sum rule* lors du calcul des phonons.

Les propriétés mécaniques des alliages sont calculées en utilisant une approximation quasi-harmonique [200, 210] dans le cadre de la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de densité (DFPT) [125, 209] telle que mise en œuvre dans le programme `thermo_pw`, en conservant tous les paramètres d'entrée utilisés dans les calculs précédents.

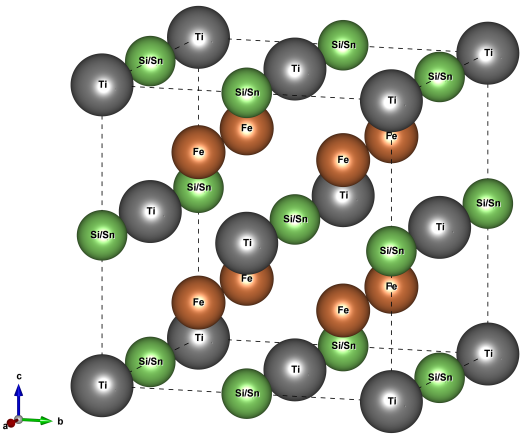


Figure C.16 – Structure cristalline de Fe_2TiSi ou Fe_2TiSn visualisée par `VESTA`.

3.2 Résultats et discussion

Avant de procéder au calcul, nous avons optimisé le paramètre de maille afin d'obtenir l'énergie minimale par unité de cellule, qui se compose de 4 atomes. Les paramètres de maille optimisés pour Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, qui présentent l'énergie la plus faible, sont respectivement a = 5.697Å et a = 6.051Å. Ces deux valeurs ont été utilisées pour calculer les propriétés électroniques, mécaniques et les paramètres associés ainsi que pour vérifier la stabilité dynamique.

3.2.1 Propriétés électroniques

Pour les calculs de structure électronique, nous avons utilisé deux fonctionnelles différents : GGA et méta-GGA. Pour GGA, nous avons employé la fonctionnelle PBE, et pour méta-GGA, nous avons utilisé les fonctionnelles SCAN et r^{2}SCAN [113, 115]. La valeur du gap énergétique prédite par les fonctionnelles DFT standards, tels que PBE, est sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux [116]. Cette sous-estimation est attribuée à la présence d'erreurs d'auto-interaction dans les fonctionnelles standard, conduisant à des inexactitudes dans les prédictions de la largeur du gap énergétique.

Les figures C.17(a-c) et C.18(a-c) montrent la densité d'états (DOS) et la structure de bandes (BS) obtenues avec les fonctionnelles PBE et SCAN des deux alliages. La densité d'états et les courbes de dispersion pour les deux alliages avec les trois fonctionnelles ont presque la même forme, sauf qu'il y a une différence dans la largeur du gap énergétique. La première observation à faire est que les fonctionnelles SCAN (et r^{2}SCAN) donnent un gap énergétique plus large comparé à la fonctionnelle PBE. Les fonctionnelles choisies n'affectent pas la nature et la direction du gap, qui est un gap indirect le long de la direction Γ-X. La deuxième observation concerne la structure de bande. Dans la même direction que le gap énergétique, juste au-dessus du niveau de Fermi le long de la direction Γ-X, une bande de conduction moins dispersive et plate est observée. Cette caractéristique a déjà été rapportée et discutée dans d'autres études utilisant la fonctionnelle PBE [87, 171, 211, 212] (ou TB-mBJ dans le cas de Fe_2TiSn [84, 173]). La bande plate est une caractéristique fondamentale des matériaux thermoélectriques, car les charges dans une bande plate ont une vitesse très faible et une masse effective élevée [213]. Le coefficient de Seebeck dépend d'un certain nombre de paramètres, y compris la masse effective et la largeur du gap. Ainsi, Fe_2TiSi est censé avoir un coefficient de

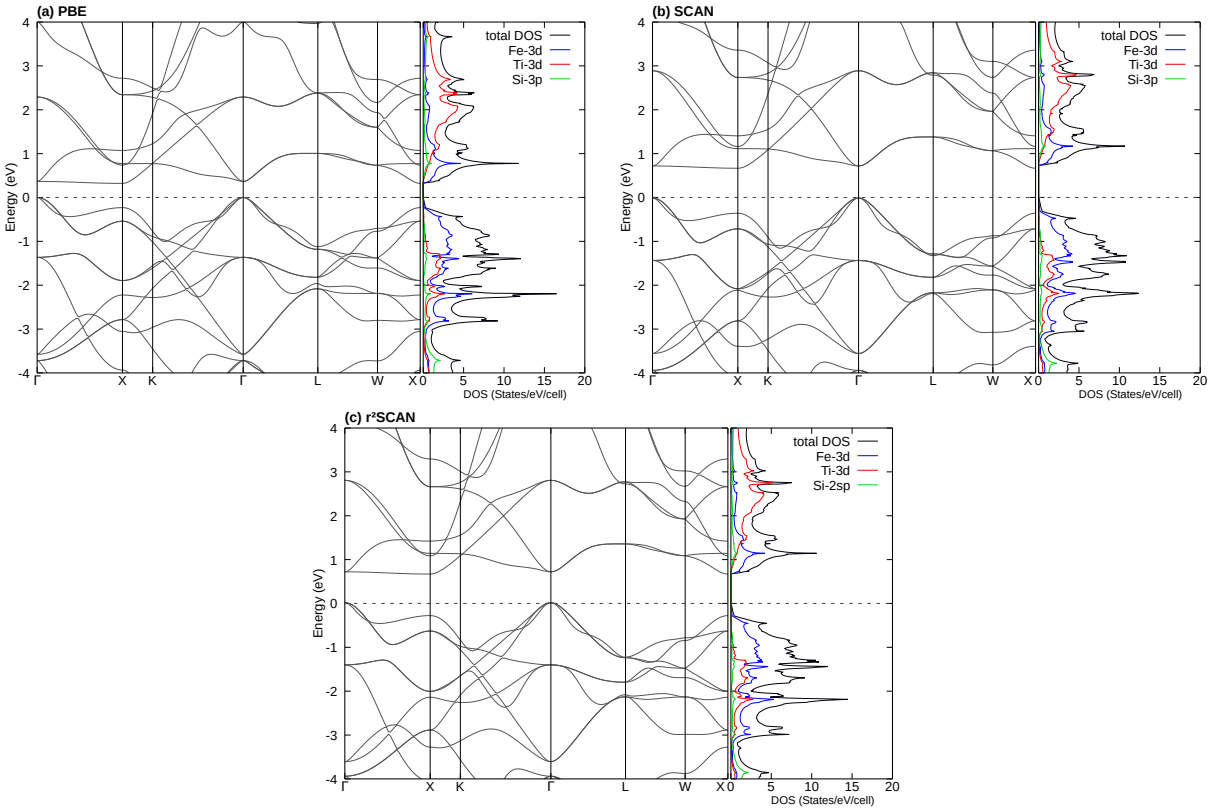


Figure C.17 – Structure de bande et densité d'états electronique de Fe_2TiSi comptés par les fonctionnelles (a) PBE, (b) SCAN et (c) r^{2}SCAN.

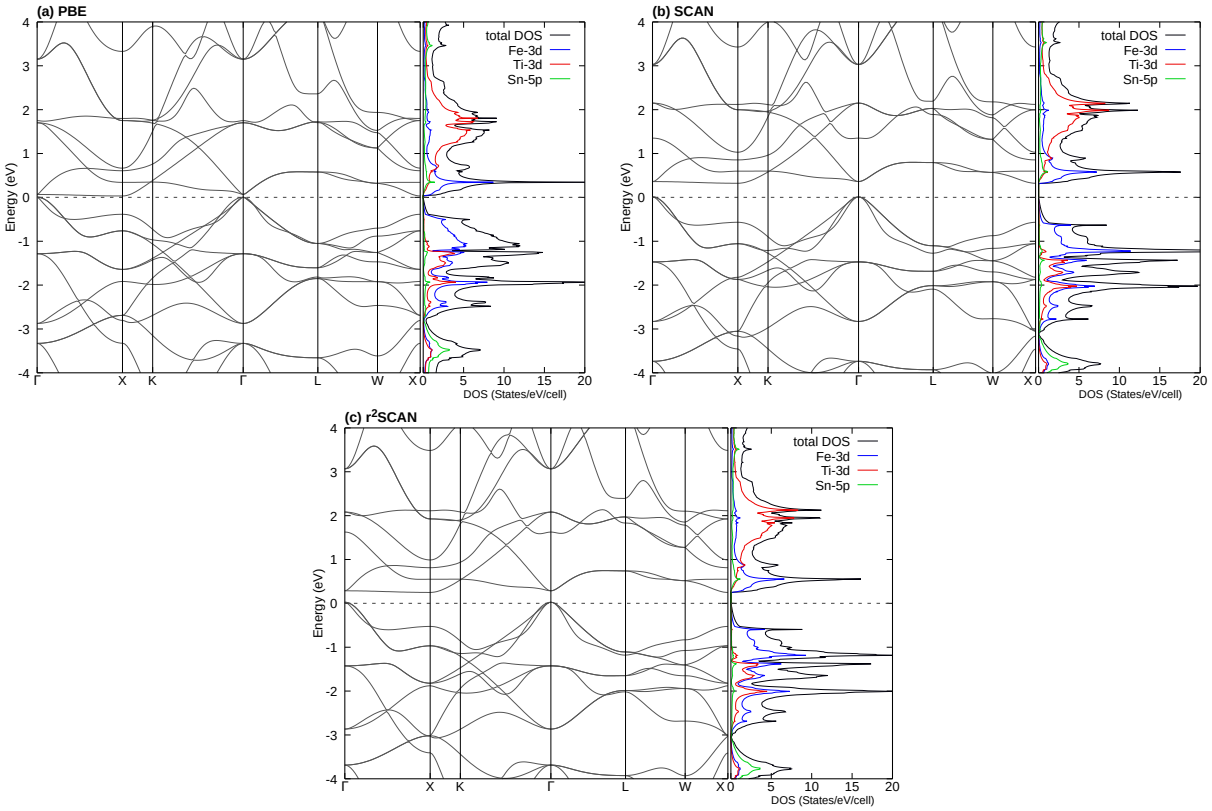


Figure C.18 – Structure de bande et densité d'états electronique de Fe_2TiSn comptés par les fonctionnelles (a) PBE, (b) SCAN et (c) r^{2}SCAN.

Seebeck plus grand que Fe_2TiSn. En conséquence, plusieurs études ont considéré Fe_2TiSi et Fe_2TiSn comme des matériaux thermoélectriques.

La densité d'états partielle montre que l'orbital Fe-3d contribue principalement à la bande de valence et contribue juste au-dessus du niveau de Fermi ; le pic aigu qui correspond également à la bande plate provient de la contribution des atomes Fe. L'orbitale Ti-3d contribue aux bandes de conduction et dans la gamme de −3eV à −4eV de la bande de valence. L'orbitale Si-3p (ou Sn-5p dans le cas de Fe_2TiSn) contribue à une énergie plus basse (−3eV à −4eV).

Tableau C.9 – Largeur et nature des gaps de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn.

Alliages	Fonctionnelles	E_g (eV)	Nature
Fe_2TiSi	PBE	0.32[a]; 0.472[b]	indirect (Γ-X)
	SCAN	0.70[a]	indirect (Γ-X)
	r²SCAN	0.65[a]	indirect (Γ-X)
	Expt.	0.4[c]	—
Fe_2TiSn	PBE	0.03 ; 0.02[d,*]	indirect (Γ-X)
	TB-mBJ	0.61[d,*] 0.68[e,*]	indirect (Γ-X)
	SCAN	0.32[a] 0.028[e,*]	indirect (Γ-X)
	r²SCAN	0.23[a]	indirect (Γ-X)

[*] Ces valeurs sont calculées par la méthode FP-LAPW.
[a] Référence [214].
[b] Référence [215].
[c] Référence [172].
[d] Référence [173].
[e] Référence [84].

Pour mieux comparer les valeurs des gaps données par les différentes fonctions, nous avons listé ces valeurs dans le tableau C.9. Pour Fe_2TiSi, la largeur du gap donnée par PBE est la plus proche de la valeur expérimentale 0.4eV [172], tandis que celles données par SCAN (0.70eV) et r²SCAN (0.65eV) sont plus élevées que le gap observé expérimentalement. Cependant, ces dernières fonctionnelles sont généralement considérées comme plus précises que la première. Malheureusement, il n'y a pas de valeur expérimentale pour le gap de Fe_2TiSn, mais il existe des valeurs (0.61eV [173] et 0.68eV [84]) fournies par TB-mBJ. La fonctionnelle TB-mBJ est connue pour son traitement amélioré des gaps dans les semi-conducteurs, les demi-métaux et les isolants. Étant donné que la valeur expérimentale observée pour le gap de Fe_2TiSi est 0.4eV, il en découle que Fe_2TiSn doit avoir une valeur inférieure à 0.4eV, car la largeur du gap est inversement proportionnelle au numéro atomique de l'atome [216]. Pour Fe_2TiSn, la fonctionnelle PBE fournit un gap très étroit de 0.03eV, tandis que SCAN et r²SCAN fournissent des largeurs de gap plus raisonnables de 0.32eV et 0.2eV, respectivement. Ces valeurs sont toutes inférieures à celles fournies par TB-mBJ, et elles sont également inférieures à la valeur expérimentale 0.4eV de Fe_2TiSi. Il est à noter que la valeur du gap $E_g = 0.028$eV [84] donnée par SCAN dans la méthode FP-LAPW est bien inférieure à notre valeur théorique $E_g = 0.32$eV donnée par la même fonctionnelle dans les méthodes PW-PP.

En conclusion, les deux alliages sont des semi-conducteurs, ceci est confirmé par les trois fonctionnelles, donc pour la suite de calcul, on peut négliger la contribution électronique aux énergies libres de Gibbs et internes lors du calcul des propriétés mécaniques et ne se fier qu'à la contribution des phonons.

3.2.2 Stabilité dynamique

Dans la figure C.19, il y a 12 courbes de dispersion, chacune représentant un mode distinct. Les trois modes inférieurs, connus sous le nom de modes acoustiques, présentent des fréquences relativement basses et convergent vers une fréquence zéro au point Γ. Les modes acoustiques se composent d'un mode acoustique longitudinal (LA) et de deux modes acoustiques transversaux (TA), les modes TA ayant des fréquences inférieures à celles du mode LA. Les neuf autres modes sont appelés modes optiques. Les modes optiques des phonons vibrent dans la direction opposée à celle de leurs atomes voisins et ont des fréquences plus élevées que les modes acoustiques. Trois de ces neuf modes sont des modes optiques longitudinaux (LO), et les six autres restants sont des modes optiques transversaux (TO).

Nous pouvons également observer que les fréquences des phonons de Fe_2TiSi sont plus élevées que celles de Fe_2TiSn. Cela est dû à la présence de l'atome lourd Sn (118.71 u) dans Fe_2TiSn, qui réduit la vibration atomique. L'atome de Sn cause également une bande interdite de phonons de 0.63THz entre les modes acoustiques de haute fréquence et les modes optiques de basse fréquence. La grande différence de masse entre l'atome de Sn (118.71 u) et les atomes de Fe (55.845 u) et Ti (47.867 u) est la cause de cette bande interdite de phonons [217]. L'alliage Fe_2TiSi a une différence de masse plus petite entre ses constituants atomiques (Si : 28.0855 u, Fe : 55.845 u, Ti : 47.867 u) et présente un chevauchement entre les modes acoustiques de haute fréquence et les modes optiques de basse fréquence.

La bande interdite phononique entre les modes acoustiques et optiques influence les processus de diffusion des phonons, et, par conséquent, la conductivité thermique du réseau. Une grande bande interdite entraîne un faible taux de diffusion et une longue durée de vie des phonons, ce qui conduit à une conductivité thermique du réseau relativement élevée. À l'inverse, une petite bande interdite entraîne un taux élevé de diffusion et une courte durée de vie des phonons, ce qui conduit à une conductivité thermique du réseau plus faible.

A.I. Voronin et al., dans leur étude expérimentale des propriétés thermoélectriques du polycristalline $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$, ont trouvé que la conductivité thermique de Fe_2TiSi est inférieure à celle de Fe_2TiSn en dessous de 300K. A.I. Voronin et al. ont mesuré la conductivité thermique à des températures allant de 20 à 350K à l'aide de *Quantum Design*. La conductivité thermique augmente de 3 à $6.8 W/m \cdot K$ pour Fe_2TiSi et de 4.5 à $6.8 W/m \cdot K$ pour Fe_2TiSn lorsque la température augmente de 25K à 300K [86].

De plus, que ce soit pour Fe_2TiSi ou Fe_2TiSn, au point Γ à des fréquences élevées, les modes des phonons sont divisés en modes optiques transversaux (TO) et modes optiques longitudinaux (LO) et ont des fréquences différentes [208]. Les largeurs de séparation LO–TO sont 2.33THz et 2.01THz pour Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, respectivement. La valeur calculée pour Fe_2TiSi est en bon accord avec la valeur $\sim 9meV = 2.17THz$ [218], tandis que pour l'autre alliage, elle est un peu plus élevée que la valeur théorique de $5.11meV = 1.34THz$. Comme la séparation LO–TO se produit dans un solide ionique, les deux alliages ont un certain caractère ionique dans leurs liaisons. M. K. Choudhary et al., dans leurs études théoriques de l'analyse des liaisons chimiques basées sur l'analyse des densités de charge de

Fe_2TiSn, ont révélé que la distribution des charges sur les atomes de Fe, Ti et Sn est principalement sphérique, ce qui indique le caractère ionique entre les atomes [173], ainsi, M. K. Choudhary a noté que la densité de charge n'est pas purement sphérique, ce qui introduit un caractère covalent dans la liaison Fe-Sn [173].

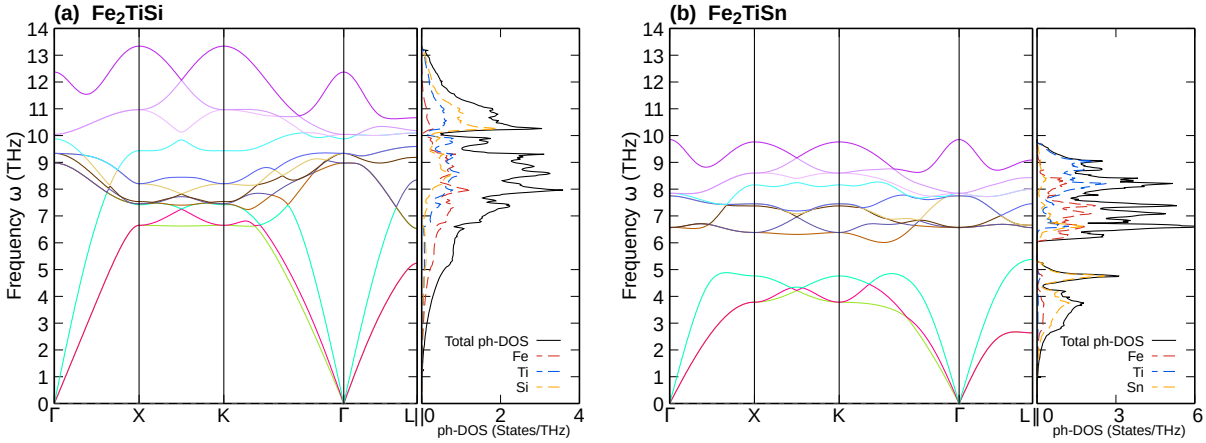


Figure C.19 – Les courbes dispersion des phonons et de la densité d'états de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn.

Les densité d'états totales et partiales phononique des deux Heusler sont tracées dans la figure C.19. Pour chaque alliage, la fréquence maximale de phonons est de 12.58THz pour Fe_2TiSi et 9.87THz pour Fe_2TiSn. En raison de la faible différence de masse entre les atomes de Si (28.0855 u), Fe (55.845 u) et Ti (47.867 u), ces atomes contribuent pareillement à la densité totale. Dans le cas de Fe_2TiSn, et en raison de sa grande masse, Sn opère principalement à basse fréquence, ce qui correspond au mode acoustique, tandis que Fe et Ti contribuent à la courbe totale à haute fréquence, ce qui correspond au mode optique.

3.2.3 Propriétés mécaniques

Température de fusion

En science des matériaux, la théorie DFT est une méthode très efficace pour prédire les propriétés d'un matériau ; cependant, cette méthode ne décrit que les propriétés d'un matériau à son état fondamental. Pour appliquer cette méthode à des températures finies, il est nécessaire de prédire la température de fusion, parce que les propriétés d'un matériau changent considérablement lorsqu'il subit une transition de phase. Plusieurs équations peuvent être utilisées pour estimer la température de fusion ; en général, ces équations relient la température de fusion T_m aux constantes ou aux modules d'élasticité. Parmi ces formules, nous avons utilisé l'équation : $T_m = 607 + 9.3B$ [197], car le module de compressibilité B en unité GPa peut être obtenu directement en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille avec l'équation de Birch-Murnaghan de $3^{ème}$ ordre [179, 180]. Le tableau C.10 liste les températures de fusion calculées en utilisant la formule précédente, ces températures sont 2300K et 2700K pour Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, respectivement. Étant donné que ces alliages ont des points de fusion élevés, ils sont adaptés pour des applications à haute température. Tous les calculs ultérieurs ont été réalisés dans la gamme de température de 0 à 1000K.

Tableau C.10 – Module de compressibilité B et température de fusion de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn.

Alliages	B (GPa)	T_m (K)
Fe_2TiSi	282.2[a]; 235[b]; 273.1[c]	2300[a]
Fe_2TiSn	185[a]; 194.6[c]	2700[a]; 2450 ± 300[d]

[a] Référence [214].
[b] Référence [172].
[c] Référence [85].
[d] Référence [87].

Expansion thermique

Le coefficient de dilatation thermique α fournit une preuve de l'anharmonicité et de la force de liaison dans le cristal, c'est-à-dire qu'une valeur élevée de α implique une mauvaise liaison atomique, tandis qu'une faible valeur de α indique une plus grande liaison atomique dans le matériau. La relation entre α et la température est tracée dans la figure C.20(a). Dans la plage de température de 0 à 200K, α augmente considérablement avec l'augmentation de la température, puis augmente lentement. En comparant la expansion thermique de chaque alliage, nous pouvons observer que l'expansion de Fe_2TiSi est presque égale à celle de Fe_2TiSn. La figure C.20(b) résume l'effet de la température sur le paramètre de maille, où ce dernier augmente avec l'augmentation de la température. En interpolant a(T) à 0K, nous avons obtenu a = 5.701Å pour Fe_2TiSi et a = 6.056Å pour Fe_2TiSn. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs théoriques 5.7Å et 6.04Å pour Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, respectivement, citées dans les travaux récents [71,173]. La mesure par diffraction des rayons X du paramètre de maille de Fe_2TiSn indique que le paramètre de maille augmente de $\sim$ 0.6075nm pour $\sim$ 10K à $\sim$ 0.609nm pour $\sim$ 290K [219]. Les résultats calculés correspondent donc bien à la mesure expérimentale du paramètre de maille de Fe_2TiSn.

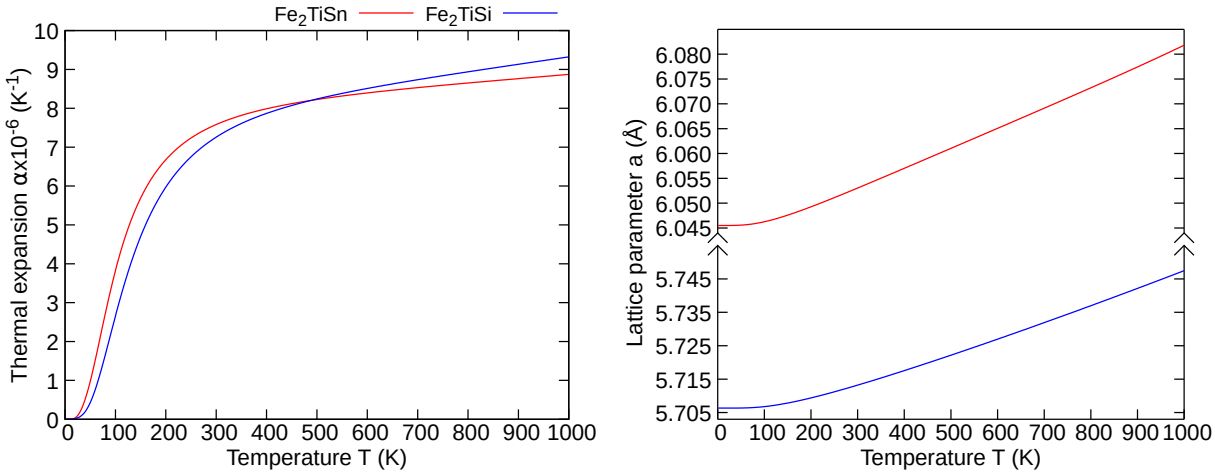


Figure C.20 – Paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique linéaire en fonction de la température.

Constantes et modules d'élasticité en fonction de la température

La capacité d'un alliage à retrouver sa forme et sa taille d'origine après la suppression d'un stress peut être définie en termes de ses propriétés d'élasticité, par rapport à la limite élastique définie par la loi de Hooke [220]. Le principal paramètre pour prédire les propriétés mécaniques des matériaux est le tenseur élastique [C]. Certaines des spécifications fondamentales pour les applications technologiques

des matériaux sont la température de fusion, la ductilité et la fragilité, la dureté, la vitesse du son et le stress thermique, qui montrent tous la résistance des matériaux. Ces paramètres fournissent des informations importantes sur le type de liaison et la nature de la force atomique entre les atomes au sein des alliages.

Les trois constantes élastiques fondamentales C_{11}, C_{12}, et C_{44} décrivent complètement l'élasticité du système cristallin cubique. Les constantes élastiques ont été calculées en fonction de la température pour évaluer l'effet de la température sur les propriétés mécaniques, comme le montre la figure C.21. Il faut noter que les valeurs de C_{ij} ne sont pas définies à T = 0K dans l'approximation QHA ; par conséquent, nous estimons uniquement ces valeurs inconnues en prolongeant la courbe $C_{ij}(T)$ à T = 0K. Le tableau C.11 liste les valeurs calculées et certaines valeurs théoriques trouvées dans la littérature à 0K. Les valeurs extrapolées de C_{ij} étaient en accord avec les valeurs théoriques rapportées dans les références [85, 173, 215].

Tableau C.11 – Constantes élastiques C_{ij} à 0K.

Alliages	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Fe_2TiSi	425[a]; 462.4[b]; 457[c]	120[a]; 124.5[b]; 119[c]	138[a]; 152.0[b]; 152[c]
Fe_2TiSn	324[a]; 345.1[b]; 339[c]; 339.0[d]	112[a]; 119.4[b]; 114[c]; 119.50[d]	110[a]; 118.1[b]; 118[c];106.90[d]

[a] Référence [214].
[b] Référence [85].
[c] Référence [215].
[d] Référence [173].

Les courbes dans la figure C.21 montrent la variation des constantes élastiques isothermes et adiabatiques de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn en fonction de la température. D'après ces courbes, toutes les valeurs de C_{ij} sont positives, et C_{11} est toujours supérieur à C_{12} quelle que soit la température. Nous déduisons que les critères de Born sont entièrement satisfaits, que ce soit pour les constantes élastiques isothermes ou adiabatiques, donc les deux alliages sont mécaniquement stables. La différence entre C_{11} et C_{12} est d'environ 300GPa, cette grande valeur contribue à la stabilité même à haute température, car les courbes ont la même pente. Dans la figure C.21, les courbes C_{ij}^{T} et C_{ij}^{S} ont une pente nulle à T = 0K, puis elles diminuent lorsque la température augmente, et cette variation devient linéaire à haute température. Les valeurs C_{11} et C_{44} de Fe_2TiSi ont des valeurs plus élevées que celles de Fe_2TiSn, montrant que ce dernier est plus compressible sous un stress uniaxial le long des axes x, y et z, et est moins résistant à la déformation en cisaillement par rapport à Fe_2TiSi.

L'approximation de Voigt-Reuss-Hill est utilisée pour calculer les modules d'élasticité isothermes et adiabatiques [134–136]. Les effets de la température sur les modules de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn sont montrés dans la figure C.22. Les courbes ont une pente nulle à T = 0K, et à mesure que la température augmente jusqu'à 100K, les modules d'élasticité sont presque constants, puis diminuent de manière notable, et les modules de cisaillement isothermes et adiabatiques sont confondues. Lorsque la température dépasse 100K, les courbes diminuent respectivement de manière linéaire et progressive. Le fait que ces trois modules diminuent avec l'augmentation de la température indique que la résistance à la déformation externe, la rigidité ou la contrainte uniaxiale diminue à mesure que la température augmente. Une augmentation de la température d'un alliage entraîne une augmentation

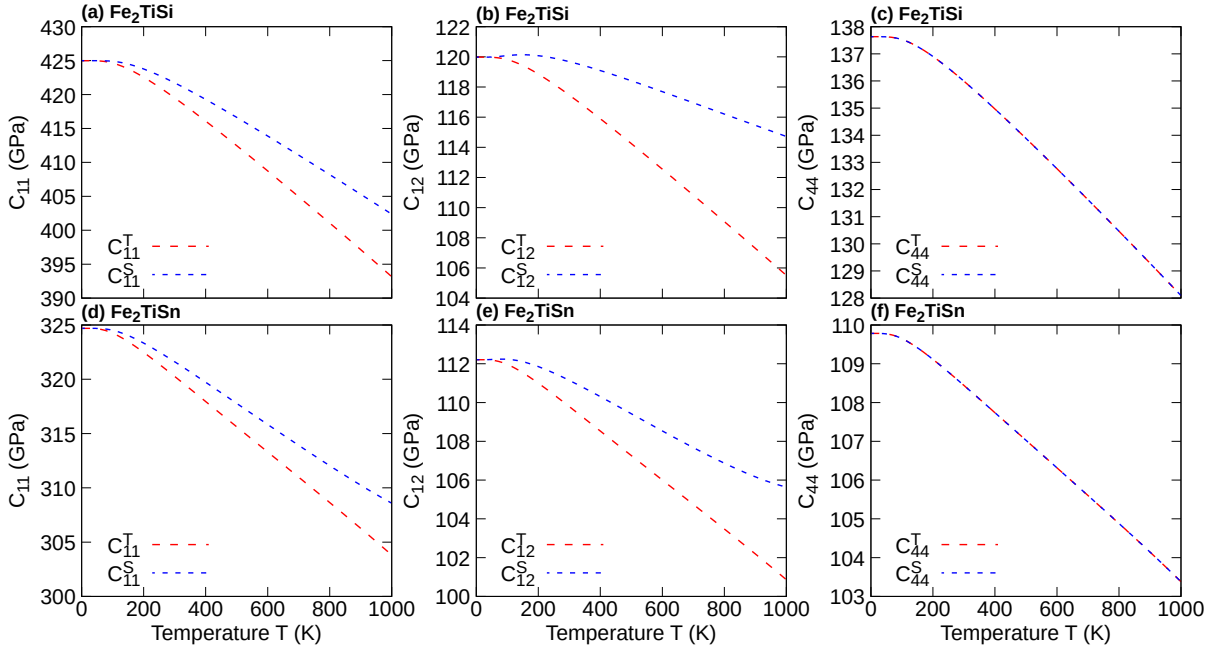


Figure C.21 – Constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température.

de la vibration des atomes, ce qui augmente la distance atomique, donc affaiblit les liaisons entre les atomes, et provoque l'expansion de la maille. Cela entraîne une diminution des constantes élastiques et par conséquent, les modules d'élasticité pour les deux alliages. Pour nous assurer que nos résultats correspondent à ceux de la littérature, nous étendons la courbe à T = 0K et trouvons les valeurs des modules d'élasticité à cette température. Tous les résultats calculés et les valeurs trouvées dans la littérature sont listés dans le tableau C.12, ces valeurs indiquent que nos résultats correspondent bien à la littérature citée dans les références [85, 173, 215]. Les modules d'élasticité de Fe_2TiSi sont plus élevés que ceux de Fe_2TiSn, donc la compression, la déformation et l'étirement sont plus difficiles pour Fe_2TiSi que pour Fe_2TiSn.

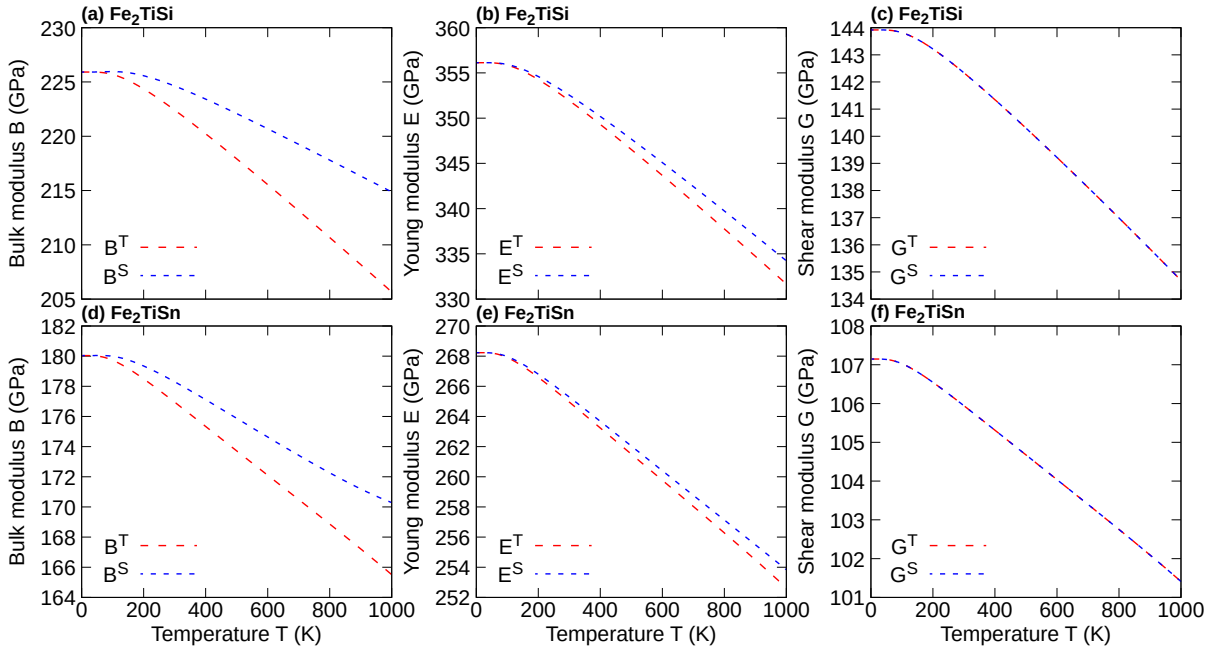


Figure C.22 – Modules d'élasticité B, E et G en fonction de la température.

Tableau C.12 – Modules d'élasticité B, E et G à 0K.

Alliages	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)
Fe_2TiSi	222.9[a]; 237.1[b]; 232.1[c]	354.1[a]; 389.0[b]; 387.7[c]	143.9[a]; 158.6[b]; 158.7[c]
Fe_2TiSn	183[a]; 194.6[b]; 189.7[c]; 192.67[d]	272.2[a]; 290.2[b]; 298.1[c]; 273.06[d]	108.1[a]; 116.0[b,c]; 108.03[d]

[a] Référence [214].
[b] Référence [85].
[c] Référence [215].
[d] Référence [173].

Comme le montrent la figure C.21 et la figure C.22 pour les constants élastiques et les modules d'élasticité, le taux de diminution par 1000K pour Fe_2TiSi est légèrement plus élevé que celui de Fe_2TiSn, donc les propriétés thermomécaniques de Fe_2TiSi sont légèrement plus sensibles à la variation de température que celles de Fe_2TiSn.

Coefficients de Poisson et de Pugh

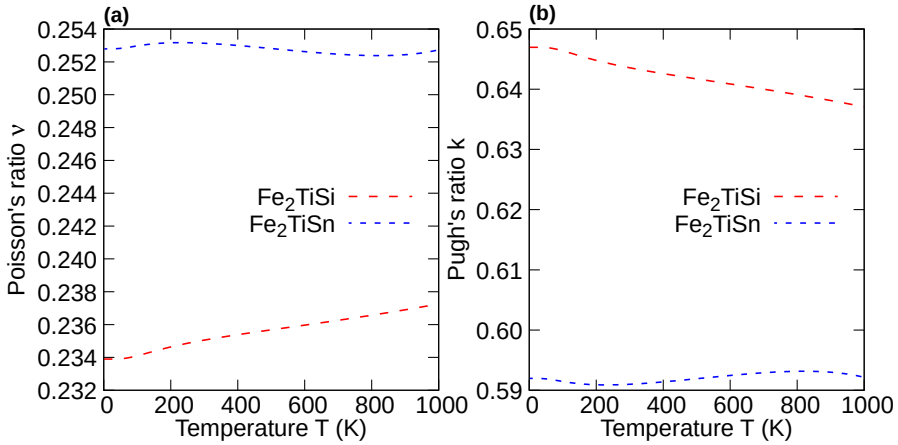


Figure C.23 – Variation des coefficients de Poisson ν et de Pugh k en fonction de la temérature.

Par la suite, tous les autres paramètres mécaniques sont calculés en utilisant uniquement les constants et les modules d'élasticité adiabatiques pour permettre des comparaisons directes avec les modules d'élasticité et les constants élastiques expérimentaux dans les études futures. Par conséquent, nous avons exclusivement utilisé les constantes élastiques adiabatiques pour calculer des paramètres supplémentaires, tels que les coefficients de Poisson et de Pugh.

Le coefficient de Poisson et le rapport de Pugh sont représentés dans la figure C.23. Sur la plage de température de 0 à 1000K, les valeurs du coefficient de Poisson dans la figure C.23(a) de Fe_2TiSn sont proches de 0.252 et sont supérieures à celles de Fe_2TiSi qui augmentent de 0.237 à 0.241. Cela signifie que, lorsque ces alliages sont soumis à une charge axiale, Fe_2TiSi présente peu de déformation latérale par rapport à Fe_2TiSn. Le coefficient de Poisson est inférieur à 0.26 pour les deux alliages, quelle que soit la température ; par conséquent, ces alliages sont fragiles. Les cristaux ioniques sont fragiles en raison de la nature non directionnelle de leurs liaisons ioniques. Ce résultat correspond à ce que nous avons mentionné dans la section précédente à travers l'étude de la dispersion des phonons et une autre étude de Fe_2TiSn dans la référence suivante [173]. La valeur du coefficient de Poisson est d'environ 0.25, ce qui confirme que les liaisons sont ioniques dans les alliages étudiés. La description du coefficient de Pugh inclut également des informations sur la fragilité et la ductilité des matériaux.

Comme le montre la figure C.23(b), le rapport de Pugh de Fe_2TiSi diminue de 0.65 à 0K à 0.64 à 1000K et reste supérieur à la valeur critique de 0.57, indiquant la fragilité de ces Heusler. À partir du même graphique, nous observons que le rapport de Pugh de Fe_2TiSn est proche de la valeur critique de 0.57 et est d'environ 0.59 sur la plage de température de 0 à 1000K, ce qui montre que cet alliage se situe très près de la frontière entre fragile et ductile. Cela suggère que les liaisons entre les atomes peuvent avoir un caractère métallique ou covalent avec des liaisons ioniques. En comparant ces deux paramètres des deux Heusler, nous déduisons que les coefficients de Pugh et de Poisson de Fe_2TiSi sont plus sensibles à la variation de température que ceux de Fe_2TiSn.

Dureté

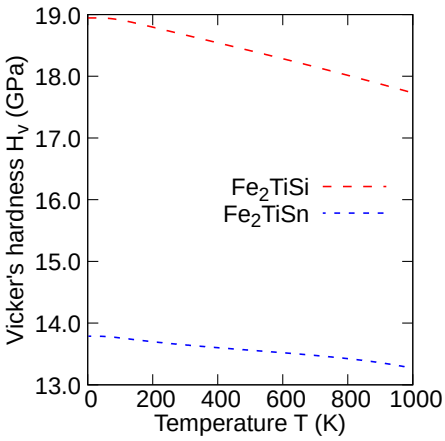


Figure C.24 – L'effet de la température sur la dureté de Vickers H_v.

La résistance à une contrainte appliquée que le système peut supporter avant de céder à la fracture est connue sous le nom de dureté. La dureté est évaluée à l'aide de la dureté Vickers H_v et elle est donnée pour un semi-conducteur cubique par la formule [144] :

$$H_v = 2(k^2G)^{0.585} - 3$$

La dureté est corrélée avec G et avec B via le rapport de Pugh k. En général, le matériau le plus dur a une valeur de k très élevée, supérieure à 1.0 [141, 142].

Les variations de la dureté en fonction de la température pour chaque alliage sont représentées dans la figure C.24. La température entraîne une diminution progressive de la dureté Vickers des deux alliages, mais H_v de Fe_2TiSi est toujours supérieur de 4.5GPa à celui de Fe_2TiSn. À mesure que la température augmente, les vibrations atomiques deviennent plus importantes, indiquant que la distance entre deux atomes augmente, donc la force des liaisons inter-atomiques diminue. Comme ces liaisons sont affaiblies par une augmentation de la température, leur dureté se dégrade. Les alliages Fe_2TiSn et Fe_2TiSi sont des cristaux ioniques ; par conséquent, leur dureté est due aux fortes forces électrostatiques d'attraction dans leurs liaisons. Puisque le coefficient de Pugh est inférieur à l'unité ($k < 1$), Fe_2TiSi et Fe_2TiSn ne peuvent pas être considérés comme les alliages les plus durs. Une valeur relativement élevée de la dureté d'un alliage, au-dessus de 13GPa suggère que cet alliage est un matériau très compétitif pour une utilisation dans des applications thermoélectriques même à des températures élevées [221].

4 Conclusion

Dans la 1ère partie de ce chapitre, nous avons examiné les alliages Heusler Co_2MnSi et Co_2MnGe. L'optimisation de trois états magnétiques montre que Co_2MnSi et Co_2MnGe sont stables dans l'état ferromagnétique avec un moment magnétique total de $5.03\mu_B$ pour Co_2MnSi et $5.04\mu_B$ pour Co_2MnGe. L'étude de la structure électronique de l'état ferromagnétique prouve que Co_2MnSi et Co_2MnGe ont une bande interdite indirecte de 0.78eV pour Co_2MnSi et 0.51eV pour Co_2MnGe dans la direction de spin minoritaire. Le niveau de Fermi traverse le milieu de la bande interdite pour Co_2MnSi, tandis que, pour Co_2MnGe, le niveau de Fermi traverse le sommet de la bande de valence. Lorsque la température dépasse 550K, la polarisation de spin de Co_2MnSi diminue en dessous de 100%, tandis que pour Co_2MnGe, la polarisation de spin diminue en dessous de 91.73% lorsque la température dépasse 350K.

Les fréquences phononiques do Co_2MnSi sont réelles sur toute la zone de Brillouin, ce qui indique que les alliages Heusler étudiés sont dynamiquement stables. La variation de température affecte les modules et les constantes élastiques de Co_2MnSi et Co_2MnGe, où elles diminuent lorsque la température augmente, mais les deux Heusler préservent les conditions de la stabilité mécanique définies par les critères de Born. Les modules et les constantes élastiques de Co_2MnSi diminuent rapidement par rapport à ceux de Co_2MnGe ; par conséquent, Co_2MnSi est plus sensible à la variation de température que Co_2MnGe. De plus, en comparant les constantes élastiques, Co_2MnSi est plus dur que Co_2MnGe sur la plage de température de $0-1000$K. L'étude de la pression de Cauchy P_C et du rapport de Zener A_Z montre que les alliages sont anisotropes et ductiles. L'analyse du coefficient de Poisson révèle que Co_2MnSi et Co_2MnGe ont des liaisons ioniques. Ces propriétés sont préservées dans la plage de température d'étude.

Sur la base de l'approximation quasi-harmonique (QHA), nous avons également calculé séparément les fonctions thermodynamiques électroniques et vibrationnelle de Co_2MnSi et Co_2MnGe. En comparaison avec l'énergie libre vibrationnelle, l'énergie libre électronique est négligeable ; pour cette raison, nous avons négligé la partie électronique lors du calcul des propriétés mécaniques. Les contributions électroniques à la chaleur spécifique et à l'entropie sont plus significatives à très basses températures et deviennent négligeables à hautes températures.

Dans la 2éme partie de ce chapitre, nous avons étudié l'impact de la température sur les propriétés mécaniques des deux Heusler Fe_2TiSi et Fe_2TiSn. L'étude des propriétés électroniques de Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, en utilisant les trois fonctionnelles PBE, SCAN, et r²SCAN confirme que ces alliages sont des semi-conducteurs avec une bande interdite indirecte dans la direction Γ–X, ce qui correspond bien aux autres études expérimentales et théoriques. Les largeurs des bandes interdites données par r²SCAN sont légèrement inférieures à celles données par SCAN, mais supérieures à celles données par PBE. L'analyse des fréquences des phonons indique que les deux alliages sont dynamiquement stables ; la dispersion des phonons montre une séparation LO–TO et un gap de phonons dans le cas de Fe_2TiSn, tandis que dans le cas de Fe_2TiSi, il y a un chevauchement des modes acoustiques de hautes fréquences avec des modes optiques de basse fréquence.

En se basant sur l'approximation QHA, en ignorant la contribution électronique aux énergies de

Gibbs et internes, puisque les Heusler étudiés sont des semi-conducteurs, et en prenant en compte la séparation LO–TO, nous avons calculé la dépendance à la température des propriétés mécaniques. Les coefficients de dilatation linéaire montrent que le paramètre de maille de Fe_2TiSi est plus sensible à la température que celui de Fe_2TiSn, avec une augmentation progressive de l'expansion thermique au-dessus de 350K. Sur la plage de température de 0 à 1000K, les constantes élastiques et les modules d'élasticité diminuent à mesure que la température augmente, en respectant la condition mécanique donnée par Born, et selon les coefficients de Poisson et de Pugh, les deux alliages se révèlent être fragiles et possèdent des liaisons ioniques. Selon la dureté Vickers avec le coefficient de Pugh, ces alliages sont durs, bien qu'ils ne soient pas les alliages les plus durs. Une comparaison entre les propriétés mécaniques des deux Heusler montre que Fe_2TiSi est plus dur que Fe_2TiSn ; cependant, Fe_2TiSn est moins sensible à la variation de température.

La stabilité mécanique de ces alliages est assurée sur une large plage de température allant de 0 à 1000K. Les bonnes propriétés thermoélectriques prédites par de nombreuses études théoriques et confirmées par de nombreuses études expérimentales ouvrent la possibilité de leur application en tant que matériaux thermoélectriques.

Chapitre D

Alliages Heusler inverses

1 Introduction

Récemment, il y a des efforts concentrés pour utiliser des matériaux avec un couplage antiferromagnétique comme support de stockage afin de réaliser des dispositifs qui commutent plus rapidement, stables vis-à-vis des champs magnétiques externes et ont une densité de stockage plus élevée. Parmi cette classe de matériaux se trouvent les ferrimagnétiques, dont la magnétisation peut être réduite à zéro en ajustant des paramètres tels que la composition chimique. L'interaction ferrimagnétique conduit à un moment magnétique total réduit, et donc, il est possible que différents sous-réseaux magnétiques se compensent mutuellement et peuvent conduire à un moment magnétique total nul [70, 222]. Les alliages ferrimagnétiques, en particulier ceux basés sur les alliages Heusler, offrent plus de promesses pour améliorer la technologie de stockage de l'information [223]. La demi-métallicité offre de nombreux avantages pour diverses applications spintroniques en minimisant le coefficient de Gilbert grâce à la suppression de la diffusion du retournement de spin des électrons. Étant donné que le coefficient de Gilbert est proportionnel à la densité d'états au niveau de Fermi, ce coefficient sera donc plus faible pour les demi-métaux [224].

La spintronique conventionnelle exploite principalement les propriétés des matériaux ferromagnétiques, mais les fonctionnalités des dispositifs associés à ces matériaux souffrent de deux aspects nuisibles, les champs parasites et la dynamique de spin dans la haute fréquence. Ces problèmes peuvent être surmontés dans les matériaux antiferromagnétiques qui sont généralement inertes aux champs magnétiques externes et ont une dynamique plus rapide dans la gamme de haute fréquence (à savoir THz) [222, 225]. Une écriture fiable et rapide, et, plus important encore, une lecture précise de ces états antiferromagnétiques sont souvent des défis expérimentaux, ce qui entrave leurs applications technologiques. À l'inverse, les ferrimagnétiques présentent au moins deux sous-réseaux antiparallèles, et le magnétisme de ces deux réseaux peut être entièrement compensé, ce qui se manifeste par une dynamique semblable à celle des antiferromagnétiques et une fiabilité à celle des ferromagnétiques [63, 70, 222, 226]. La propriété de demi-métal est une propriété fondamentale qui caractérise les alliages de Heusler surtout à base de Co, ces alliages présentent une large plage de température de Curie, dépassant parfois 1000K pour certains Heusler, ainsi qu'un moment magnétique significatif atteignant une valeur de $+5\mu_B$ par maille [227, 228]. Certains alliages Heusler basés

sur le fer Fe et le rhodium Rh présentent également la propriété d'être des demi-métaux. Cependant, ces matériaux ont une température de Curie faible d'environ 300K [229, 230]. Une autre propriété fondamentale caractérise les alliages Heusler : la possibilité de subir une transition structurale, communément appelée distorsion tétragonale. Cette propriété est couramment observée dans les Heusler à base de Mn et assure une grande anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) [1].

2 Propriétés physiques de Mn_2RhSi

2.1 Méthodes computationnelles

L'optimisation de la structure cristalline et la détermination de la structure électronique sont réalisées à l'aide du code `PWscf`. Nous utilisons un seuil de convergence sur l'énergie totale de 10^{-10}Ry a.u, et 120Ry pour l'énergie de coupure cinétique pour la densité de charge et le potentiel, et nous définissons 480Ry pour les fonctions d'onde. L'échantillonnage de l'espace réciproque est effectué sur une grille de k-points de $10 \times 10 \times 10$, ces choix garantissant le critère de convergence. Le calcul des propriétés thermodynamiques est basé sur l'approximation quasi-harmonique (QHA) et nécessite le calcul des phonons à l'aide du code `PH`. Ce calcul est basé sur la théorie DFPT [125, 209] avec un seuil de 10^{-12}Ry et un échantillonnage de $3 \times 3 \times 3$ q-points. Les constantes élastiques C_{ij} sont obtenues à partir de la deuxième dérivée de l'énergie libre par rapport à la contrainte en utilisant le code `thermo_pw`. Tous les codes utilisés dans ces étapes font partie de la suite open-source `QUANTUM ESPRESSO` [110–112]. L'énergie d'échange corrélation est traitée en utilisant les deux fonctionnelles, GGA-PBE [109] et méta-GGA-r^{2}SCAN [98] de la bibliothèque `Libxc` [207]. Nous utilisons les pseudo-potentiels à norme conservée de la bibliothèque `Pseudo Dojo` [203–206].

La dépendance en température des propriétés magnétiques a été calculée en utilisant une simulation Monte Carlo basée sur le modèle d'Ising à l'aide de l'algorithme de Metropolis. L'hamiltonien d'Ising d'un système magnétique dans un champ magnétique externe h_{ext} est donné par l'hamiltonien suivant [231] :

$$\mathscr{H} = -\sum_{(i \neq j)} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j + h_{ext} \sum_i \hat{S}_i$$

J_{ij} est l'interaction d'échange entre l'atome i de l'opérateur de spin $\hat{S}_i$ et l'atome j de l'opérateur de spin $\hat{S}_j$. La valeur de l'interaction d'échange entre les premiers atomes magnétiques les plus proches est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$J_{ij} = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{2zS_iS_j} \quad \left(S_{i,j} = \sqrt{m_{i,j}(m_{i,j}+1)}\right) \tag{D.1}$$

où E_{AFM} et E_{FM} représentent respectivement l'arrangement antiferromagnétique et ferromagnétique des atomes magnétiques, et z est le nombre de coordination. Le principal objectif de la méthode de Monte Carlo est de calculer l'aimantation totale moyenne $\langle m_t \rangle$ et la susceptibilité magnétique $\chi(T)$ d'un système contenant N_t atomes magnétiques sur N_r boucles de répétitions de Monte Carlo pour

une valeur de température [231] :

$$\langle m_t \rangle = \frac{1}{N_r} \sum_{k}^{N_r} \left(\frac{1}{N_t} \sum_{i}^{N_t} S_i \right)$$
$$\chi(T) = \frac{N_t}{k_b T} \left(\langle m_t \rangle^2 - \langle m_t^2 \rangle \right)$$

La simulation Monte Carlo repose sur l'algorithme de Metropolis pour étudier l'effet de la température sur l'aimantation moyenne [232]. À partir d'un état magnétique initial prédit par la DFT, la valeur de spin m d'un atome est choisie de manière aléatoire et basculée vers une nouvelle valeur de spin m′. Ensuite, la différence d'énergie ΔE entre le nouvel état et l'ancien état est calculée. Si la différence d'énergie est négative, le changement est accepté, car cet état du système est plus stable et l'atome adopte la nouvelle valeur de spin. Cependant, lorsque la différence d'énergie est positive, le changement est tout de même accepté avec une certaine probabilité P donnée par l'équation :

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right)$$

Pour prendre la décision, un nombre aléatoire r entre 0 et 1 est généré. Si r est inférieur ou égal à P, la nouvelle valeur de spin est adoptée. Sinon, l'ancienne valeur de spin est conservée. En répétant ces étapes pour un grand nombre N_t d'itérations, le système explore diverses configurations, ce qui nous permet de calculer l'aimantation totale moyenne $\langle m_t \rangle$ d'un échantillonnant à différentes températures.

2.2 Propriétés structurales

Nous nous intéressons à l'étude des propriétés physiques de l'alliage Heusler Mn_2RhSi présenté dans la figure D.1, cet alliage a fait l'objet de plusieurs études [233–235] ; A. Duran a étudié les propriétés magnétiques de Mn_2RhSi dans la structure de Heusler régulière [234]. L'analyse de l'influence de la température et du champ magnétique externe à travers l'approximation de Kaneyoshi dans la théorie du champ efficace a révélé des informations sur les interactions antiferromagnétiques entre Rh et Si, et les interactions ferromagnétiques : entre les atomes de transition et entre Mn et Si [234]. Pratik D. Patel et al. ont étudié la cristallisation de Mn_2RhSi dans les structures cristallines de Heusler inverse (Groupe spatial $F\bar{4}3m$) et régulier (Groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) [233]. Il a constaté que Mn_2RhSi est thermodynamiquement instable dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ puisque certaines branches acoustiques présentent des fréquences négatives, tandis que l'alliage est stable dans la structure Heusler inverse du groupe spatial $F\bar{4}3m$, ce groupe d'espace comprend quatre positions de Wyckoff distinctes nommées 4a(0,0,0), 4c(1/4,1/4,1/4), 4b(1/2,1/2,1/2), et 4d(3/4,3/4,3/4). Le Silicium Si occupe les positions 4a. Le Rhodium Rh occupe la position 4c. Les deux atomes de Manganèse Mn occupent deux positions différentes : 4b et 4c [233, 235, 236] (voir la figure D.1). Pour distinguer entre ces deux atomes de manganèse, chacun est assigné à sa propre position de Wyckoff, à savoir Mn_b et Mn_c.

Pour l'optimisation, nous avons adopté uniquement l'état ferrimagnétique, un choix provient de nombreuses études théoriques citées précédemment [53, 233, 235]. Pendant le processus d'optimisation, nous avons varié le paramètre de réseau par un pas de 0.01Å. Les courbes résultantes de l'énergie

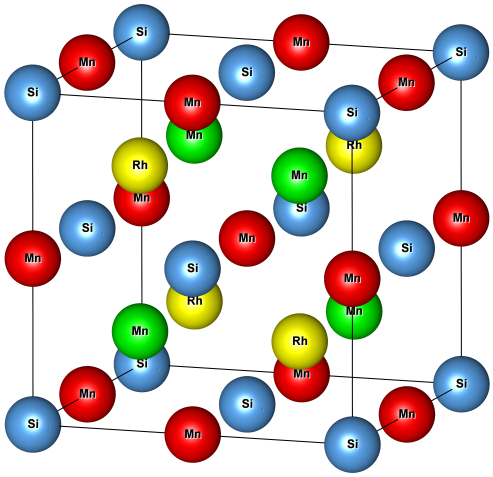


Figure D.1 – Structure cristalline de Heusler inverse Mn_2RhSi. (Mn_b en rouge et Mn_c en vert)

totale par rapport au paramètre de réseau ont été ajustées en utilisant l'équation d'état de Birch-Murnaghan [179, 180]. Dans la figure D.2, nous représentons la différence d'énergie totale ($E_t - E_0$) en fonction du paramètre de réseau pour chacune des fonctionnelles utilisées : GGA-PBE et méta-GGA r^{2}SCAN. Les paramètres de réseau correspondant à l'énergie minimale sont 5.84Å et 5.76Å, obtenus respectivement par PBE et r^{2}SCAN. Le paramètre de réseau obtenu par r^{2}SCAN est plus petit que celui obtenu par PBE, mais ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées dans la littérature [53, 233, 235].

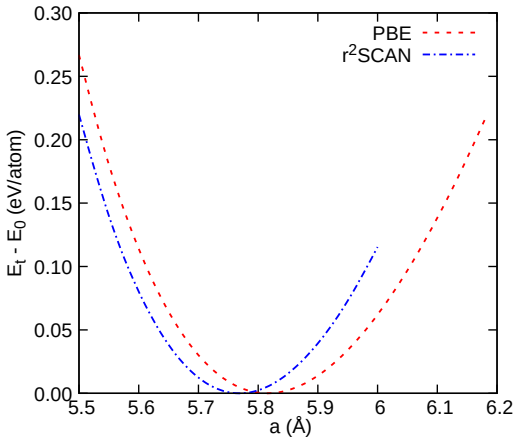


Figure D.2 – Différence d'énergie ($E_t - E_0$) en fonction du paramètre de réseau a.

La plupart des alliages Heusler à base de Mn subissent une transition martensitique [1, 14]. Cette transition se manifeste par un allongement ou une compression octaédrique, ce qui conduit à une autre structure cristalline tétragonale définie par deux paramètres de réseau a et c. Pour vérifier la possibilité de cette transition, nous avons calculé la différence d'énergie en fonction du rapport c/a. Les résultats obtenus par les deux fonctionnelles sont représentés dans la figure D.3. Selon cette figure, l'énergie minimale correspond à c/a = 1, à la fois pour PBE et r^{2}SCAN. Par conséquent, aucune distorsion tétragonale n'est prédite pour Mn_2RhSi.

La stabilité de l'alliage Heusler dans la structure F$\bar{4}$3m est étudiée en calculant les énergies de

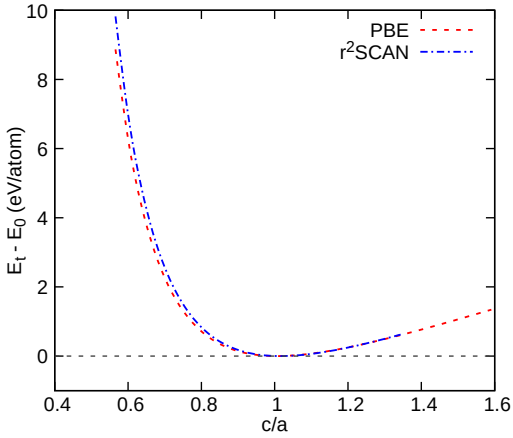


Figure D.3 – Différence d'énergie ($E_t - E_0$) en fonction du rapport c/a.

Tableau D.1 – Paramètre de la maille optimisé a_0, énergies de formation ΔE_f et de cohésion ΔE_c par atome, et module de compressibilité B.

Fonctionnelles	a_0 (Å)	ΔE_f (eV/atom)	ΔE_c (eV/atom)	B (GPa)
PBE	5.815	−0.54	−07.29	202.80
[53]	5.81	−0.52	—	—
[233]	5.905	—	—	211.80
[235]	5.761	—	—	211..81
r²SCAN	5.769	−0.46	−07.83	246.60

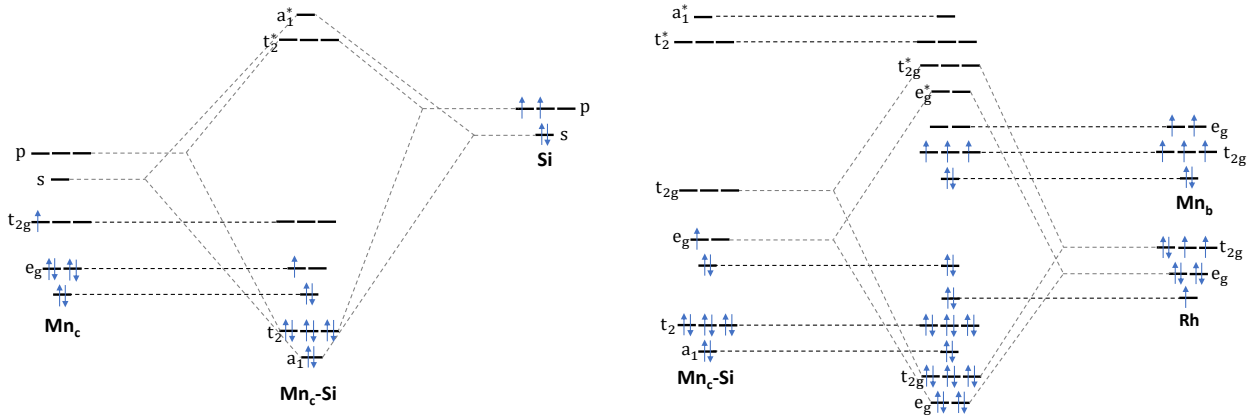
cohésion ΔE_f et de formation ΔE_f. Ces énergies sont obtenues à partir des relations suivantes [185] :

$$\Delta E_f = \frac{E_t - \sum_i E_b^i}{4}$$
$$\Delta E_c = \frac{E_t - \sum_i E_a^i}{4}$$

sachant que le Manganèse Mn adopte un arrangement dans le groupe d'espace cubique $Im\bar{3}m$, tandis que le Rhodium Rh et le Silicium Si exhibent un groupe d'espace cubique $Fm\bar{3}m$.

Les valeurs d'énergie ΔE_c et ΔE_f sont listées dans le tableau D.1 et sont calculées pour chaque fonctionnelle. L'énergie de formation est négative pour les deux fonctionnelles, ce qui indique la possibilité de synthétiser ce Heusler à partir de ses éléments purs. De plus, les valeurs d'énergie de cohésion négatives fournies par les deux fonctionnelles indiquent que le Heusler est thermodynamiquement stable. Les valeurs d'énergie de cohésion (−7.29eV/atome données par PBE ou −7.83eV/atom données par r²SCAN) sont comparables à −5.495eV/atom de Co_2MnSi, qui est considéré comme le candidat le plus prometteur pour les applications spintroniques. La cohésion relativement importante indique une forte liaison entre les atomes dans Mn_2RhSi, ainsi, ce Heusler est stable dans la structure cristalline Heusler inverse avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$.

Pour vérifier l'état magnétique fondamental de ce Heusler, nous étudierons le diagramme d'hybridation. Les atomes Mn_c et Rh sont situés sur des sites tétraédriques T_d, tandis que Mn_b et Si sont situés sur des sites octaédriques O_h. Lorsque les atomes occupent des sites octaédriques, les orbitales t_{2g} sont plus stables que les orbitales e_g. Cependant, pour les atomes qui occupent des positions tétraédriques, les orbitales e_g sont plus stables que les orbitales t_{2g}. Comme nous le verrons dans la



(a) Diagramme d'hybridation entre Mn_c et Si.

(b) Diagramme d'hybridation entre Rh et $Mn_c - Si$.

Figure D.4 – Diagramme schématique d'hybridation orbitale de Mn_2RhSi.

section suivante, Mn_c a un moment magnétique d'environ $-0.5\mu_B$ et Mn_b a un moment d'environ $+3\mu_B$. Ensuite, selon la théorie du champ cristallin et les sites occupés (O_h et T_d), les orbitales d (t_{2g} et e_g) de Mn_c ont un état de spin bas, et les cinq électrons occupent l'orbital $3 \times t_{2g}$ le plus bas. Cette configuration ne respecte pas la règle de Hund. D'autre part, les orbitales d (t_{2g} et e_g) de Mn_b ont un état de spin haut. Dans ce cas, la distribution des électrons sur les orbitales $2 \times e_g$ et $3 \times t_{2g}$ est conforme à la règle de Hund.

Les atomes Mn_c et Si forment un sous-réseau à structure blende, ainsi, l'hybridation entre les orbitales sp de Mn_c et les orbitales sp de Si conduit aux orbitales liants $3 \times t_2$ et $1 \times a_1$ et aux orbitales anti-liants $3 \times t_2^*$ et $1 \times a_2^*$, comme indiqué dans la figure D.4(a). La figure D.4(b) montre le diagramme d'hybridation entre les orbitales $3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$ de Mn_c et les orbitales $3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$ de Rh. Cette hybridation conduit aux orbitales liants $3 \times t_{2g}$ et $2 \times e_g$ et aux orbitales anti-liants $3 \times t_{2g}^*$ et $2 \times e_g^*$. L'atome Mn_b est situé sur le site O_h et insère ses orbitales t_{2g} et e_g entre les orbitales hybridées [18]. L'alliage étudié possède 3 électrons non appariés sur son diagramme schématique dans la figure D.4(b). Cela signifie qu'il doit avoir un état fondamental magnétique.

2.3 Propriétés magnétiques

Les études théoriques précédentes ont prédit que Mn_2RhSi adopte un arrangement ferrimagnétique avec un moment magnétique total de $+3\mu_B$ [53, 233, 235]. Cette étude reproduit ces résultats en utilisant à la fois les fonctionnelles PBE et r^{2}SCAN. Le tableau D.2 liste le moment magnétique total et les moments magnétiques atomiques locaux pour chaque atome. La fonctionnelle r^{2}SCAN produit des moments magnétiques locaux légèrement plus petits que ceux obtenus avec la fonctionnelle PBE. Cependant, les deux fonctionnelles donnent la même valeur pour le moment magnétique total ($m_t = +3\mu_B$). Ce moment total est en accord avec celui calculé à l'aide de la relation de Slater-Pauling $m_t = N_v - 24$ [42, 52, 184], qui lie le moment total au nombre d'électrons de valence $N_v = 27$ dans Mn_2RhSi. Les alliages Heusler avec un moment magnétique total entier et qui respectent la règle de Slater-Pauling sont prédits d'être des demi-métaux. Ces conditions sont prévues être remplies par Mn_2RhSi.

Tableau D.2 – Moment magnétique total et moment magnétique local de chaque atome, avec les résultats disponibles dans la littérature.

Fonctionnelles	m(Mn_b) (μ_B)	m(Mn_c) (μ_B)	m(Rh) (μ_B)	m(Si) (μ_B)	m_t (μ_B)
PBE	+3.05	−0.49	+0.31	+0.02	+3.00
[53]	+3.04	−0.44	+0.31	+0.02	+3.00
[233]	+3.22	−0.84	+0.51	+0.016	+3.00
[235]	+3.013	−0.409	+0.296	+0.034	+3.00
r^2SCAN	+2.93	−0.31	+0.32	+0.02	+3.00

Tableau D.3 – Interactions d'échange J_{ij} et température de Curie T_C.

Alliage	$Mn_c - Mn_b$ (meV)	$Mn_b - Mn_b$ (meV)	T_C (K)
Mn_2RhSi	151.88	65.76	460
[53]	—	—	400

Les matériaux magnétiques subissent une transition magnétique lorsque la température dépasse une certaine valeur, appelée température de Curie T_C, à laquelle le matériau perd ses propriétés magnétiques. Pour calculer T_C, nous avons utilisé une simulation Monte Carlo. L'interaction d'échange entre les atomes Mn_c et les atomes de Rh est négligé pour deux raisons principales. Premièrement, la grande distance entre les atomes Mn_c et de Rh affaiblit considérablement cette interaction. Deuxièmement, le faible moment magnétique de Rh et également de Mn_c rend l'interaction d'échange entre eux négligeable par rapport aux autres interactions d'échange présents dans le système. De même, l'interaction $Mn_c - Mn_c$ est également négligée. Cela est dû à la fois à la grande distance entre les atomes Mn_b et à leur faible moment magnétique. Par conséquent, seuls les deux interaction $Mn_b - Mn_b$ et $Mn_c - Mn_b$ sont pris en compte dans l'analyse du système. Pour calculer l'interaction d'échange J_{ij} entre deux atomes, nous inversons le spin de l'un des deux atomes tout en conservant les spins des autres atomes. Ensuite, nous calculons la différence d'énergie et appliquons l'équation D.1. Les valeurs de J_{ij} sont regroupées dans le tableau D.3. Les deux atomes Mn_c et Mn_b sont couplés antiferromagnétiquement en raison de l'alignement anti-parallèle de leur moment, et les deux atomes Mn_b et Mn_b sont couplés ferromagnétiquement en raison de l'alignement parallèle de leurs moments.

La simulation Monte Carlo est réalisée sur un échantillon de taille $20 \times 20 \times 20$ et le moment magnétique change de manière aléatoire. L'atome Mn_b peut avoir une valeur de spin de $m(Mn_b) = \pm 3\mu_B$, $\pm 2\mu_B$, $\pm 1\ \mu_B$ ou 0, et l'atome Mn_c peut prendre une valeur de spin de $m(Mn_c) = \pm 0.5\mu_B$. Les données sont générées pour un nombre d'itérations $N_r = 1 \times 10^5$, en rejetant les 2×10^4 premières pour éliminer les fluctuations numériques et assurer la convergence vers un état plus stable à chaque valeur de température.

Dans la figure D.5, la magnétisation totale et partielle des atomes Mn_b et Mn_c est représentée en fonction de la température. En dessous de 460K, l'alliage Heusler Mn_2RhSi présente un état ferrimagnétique et les deux atomes de manganèse ont des valeurs de magnétisation non nulles. Au-dessus de 460K, la magnétisation totale et partielle des atomes est nulle et le matériau devient paramagnétique. La température à laquelle la transition ferrimagnétique–paramagnétique se produit est déterminée en utilisant la susceptibilité χ. À cette température, χ est maximale. Dans la figure D.6, le pic de la susceptibilité se produit à la température de Curie $T_C = 460$K, cette valeur calculée par simulation

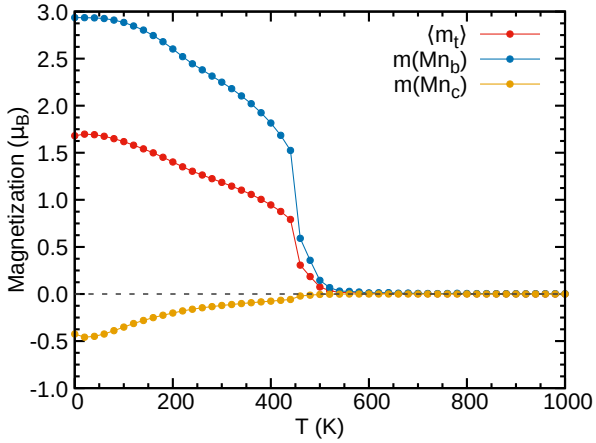


Figure D.5 – Dépendance thermique de l'aimantation.

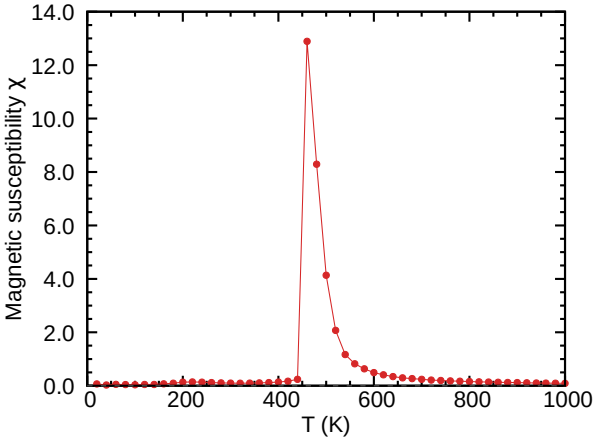


Figure D.6 – Dépendance thermique de la susceptibilité χ.

Monte Carlo est légèrement plus élevée que la valeur rapportée dans la littérature de 400K [53].

La figure D.7 montre le cycle d'hystérésis magnétique de Mn_2RhSi à différentes températures en fonction du champ magnétique externe appliqué H. La magnétisation de saturation diminue avec l'augmentation de la température, car l'énergie thermique perturbe l'alignement des moments magnétiques des atomes dans l'alliage. Le champ coercitif et la magnétisation rémanente présentent également des tendances similaires, diminuant avec l'augmentation de la température. À la température de Curie de 460K, le matériau devient paramagnétique, et le cycle d'hystérésis disparaît.

2.4 Propriétés électroniques

La structure électronique est calculée en respectant le paramètre de réseau optimisé donné par chaque fonctionnelle. Les structures électroniques sont présentées dans la figure D.8(a,b). La courbe de densité d'états totale est asymétrique en raison de l'état ferrimagnétique de Heusler. Les deux atomes Mn_c et Mn_b ne contribuent pas de la même manière, car, comme nous l'avons mentionné précédemment, les deux atomes n'occupent pas la même position et n'ont donc pas le même environnement.

Pour les deux fonctionnelles, PBE et r^2SCAN, présentées dans la figure D.8(a,b), dans le spin majoritaire, la structure de bandes montre un chevauchement entre les bandes de conduction et de valence. Par contre, dans le spin minoritaire, il existe un gap indirect dans la direction $\Gamma - X$ entre les

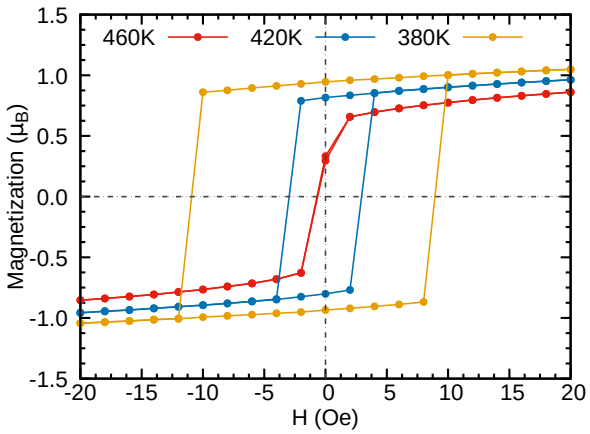


Figure D.7 – Cycle d'hystérésis magnétique à différentes valeurs de température.

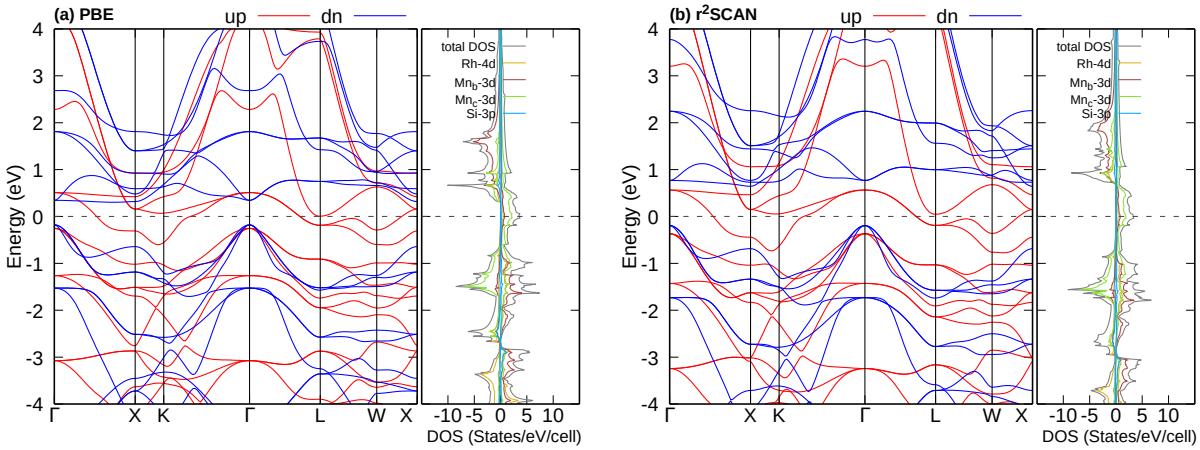


Figure D.8 – Structure de bandes électronique, densité d'états électronique totale et partielle.

bandes de valence et de conduction. C'est pourquoi la classification du matériau comme un alliage demi-métallique. La bande interdite ou gap dans le canal de spin minoritaire est de 0.49eV, comme prédit par la fonctionnelle PBE. Cette valeur est conforme à la largeur de gap de 0.46eV calculée avec la même fonctionnelle [233]. Cependant, la fonctionnelle r^{2}SCAN donne un gap plus grand de 0.85eV. Il est bien connu que PBE tend à sous-estimer les largeurs de gap de bande et que r^{2}SCAN est probablement une fonctionnelle plus précise pour prédire le gap, comme indiqué ci-dessus.

Les demi-métaux présentent une polarisation de spin de 100% car la densité d'états pour l'une des directions de spin (majoritaire ou minoritaire) est nulle. Cette propriété est essentielle pour les applications spintroniques. Cependant, sous l'effet de la température, les vibrations des atomes augmentent, ce qui entraîne une augmentation de la distance inter-atomique et réduit la largeur du gap [237, 238], ce qui risque de détruire la propriété demi-métallique de Mn_2RhSi. Par conséquent, un large gap est nécessaire pour assurer la préservation de la polarisation de spin de 100% sur une large plage de température. Comparé à la littérature, l'alliage Heusler inverse Ti_2FeGe est un demi-métal avec un gap calculé à l'aide de la fonctionnelle mBJ-GGA d'environ 0.982eV [239]. Ce gap est légèrement plus grand que celui de Mn_2RhSi calculé à l'aide de r^{2}SCAN (ou méta-GGA). Il est important de noter que la fonctionnelle mBJ-GGA fournit généralement un gap plus grand que ceux donnés par les fonctionnelles méta-GGA et GGA.

Nous avons également traité la structure électronique en utilisant la méthode DFT+U. Les valeurs

Tableau D.4 – Bande interdite électronique $\Delta E_g^{\uparrow}$ et $\Delta E_g^{\downarrow}$, et polarisation de spin P au niveau de Fermi.

Fonctionnelles	$\Delta E_g^{\uparrow}$ (eV)	$\Delta E_g^{\downarrow}$ (eV)	P(%)
PBE	0	0.49	100
[233]	0	0.49	100
r^{2}SCAN	0	0.85	100

de Hubbard calculées pour chaque métal de transition sont U(Mn_c) = 5.0984eV ; U(Mn_b) = 4.9992eV et U(Rh) = 5.0840eV [240,241]. Cette méthode donne un grand paramètre de réseau a = 6.26 Å, une structure électronique métallique et un moment magnétique par maille unitaire de $m_t = +0.19\mu_B$. Cela contredit les résultats donnés par les fonctionnelles méta-GGA et GGA, car, en général, la méthode DFT+U n'est pas appropriée pour les systèmes magnétiques. Il y a un désaccord concernant l'état magnétique fondamental. Dans ce cas, les calculs DFT+U donnent un moment magnétique total de $+0.19\mu_B$, tandis que les moments magnétiques locaux sont de $+0.06\mu_B$, $-4.37\mu_B$, $+4.45\mu_B$, et $-0.02\mu_B$ pour Si, Mn_c, Mn_b, et Rh, respectivement.

2.5 Propriétés thermodynamiques

Avant d'aborder les fonctions thermodynamiques, nous devrions étudier les vibrations du réseau. Comme illustré dans la figure D.9, le nombre de modes correspond bien au nombre d'atomes ; trois modes acoustiques avec des fréquences nulles au point Γ et neuf modes optiques sont distingués. Le signe positif des fréquences sur tous les modes reflète la stabilité dynamique de l'alliage Mn_2RhSi dans la structure F$\bar{4}$3m [242]. La figure D.9 montre la contribution atomique à la densité d'états phononiques totaux. La distribution des contributions est gouvernée par les masses atomiques. La contribution de l'atome Rh est dominante aux modes acoustiques, tandis que l'atome le plus léger, Si, contribue aux modes optiques. Les deux atomes de manganèse ne présentent pas la même contribution, car ils n'occupent pas la même position de Wyckoff dans la structure Heusler inverse. En effet, l'atome Mn_b est entouré de 4 atomes Mn_b et 4 atomes Rh, ce qui limite son amplitude de mouvement et augmente ses fréquences de vibration. En revanche, l'atome Mn_c est entouré de 4 atomes Mn_b et 4 atomes Si plus petits, ce qui lui permet de contribuer aux basses fréquences des modes optiques.

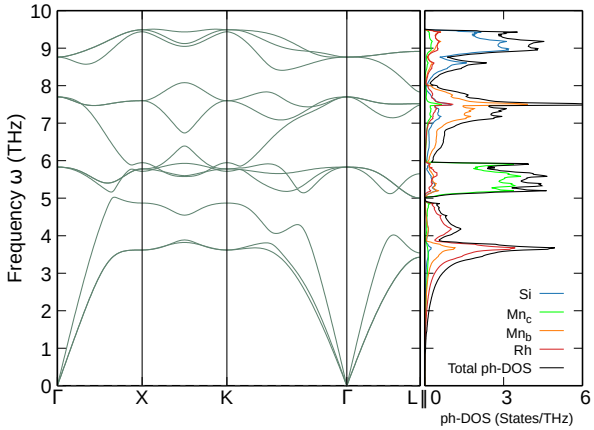


Figure D.9 – Structure de bandes phononique, densité d'états phononique total et partiel.

Les fonctions thermodynamiques sont calculées dans le cadre de l'approximation quasi-harmonique (QHA) [125]. Avant de présenter les résultats, nous estimons la température de fusion

T_m afin de déterminer la température d'étude maximale. Cette température doit être inférieure à la température de fusion afin de négliger les effets anharmoniques et de rester dans la plage de validité de QHA [242]. La température de fusion pour les métaux et les alliages intermétalliques peut être estimée à partir du module de compressibilité B en unités GPa, en utilisant la formule $T_m = 603+9.3B\pm500K$ [197]. Le module de compression est calculé en ajustant les données d'énergie totale en fonction des paramètres de la maille en utilisant l'équation de Birch-Murnaghan [179,180]. Les valeurs de B sont listées dans le tableau D.1 et nous utiliserons la valeur donnée par la fonctionnelle GGA-PBE. Pour B = 202.8GPa, nous obtenons T_m = 2493.04K. Par conséquent, nous limiterons la température maximale à 1000K dans l'étude actuelle, pour les propriétés thermodynamiques et mécaniques.

Les énergies internes vibrationnelle E^{vib} et électronique E^{ele} sont représentées dans la figure D.10(a,b). L'énergie E^{vib} augmente linéairement lorsque la température dépasse 150K. L'énergie E^{ele} donnée par PBE est légèrement plus élevée que celle donnée par r^{2}SCAN, car la densité d'états au niveau de Fermi donnée par PBE est de 3.54States/eV, et elle est légèrement plus large que celle donnée par r^{2}SCAN, 3.28States/eV. L'évolution de E^{ele}, que ce soit pour les fonctionnelles PBE ou r^{2}SCAN, est quadratique en fonction de la température. Dans la figure D.10(c), qui contient l'énergie interne totale donnée par les deux fonctionnelles, elle est identique, car la contribution des phonons est plus dominante que celle des électrons. Des tendances similaires sont observées pour l'entropie dans la figure D.11. Nous pouvons voir que l'entropie augmente avec la température. L'entropie donnée par la fonctionnelle PBE est légèrement supérieure à celle fournie par la fonctionnelle r^{2}SCAN. De plus, la figure D.11(c) montre que les deux entropies totales pour les deux fonctionnelles sont presque égales. Cela est dû au fait que la contribution électronique est toujours très faible par rapport à la contribution des phonons. Il convient également de noter que S^{ele} évolue linéairement avec la température, en particulier à basse température.

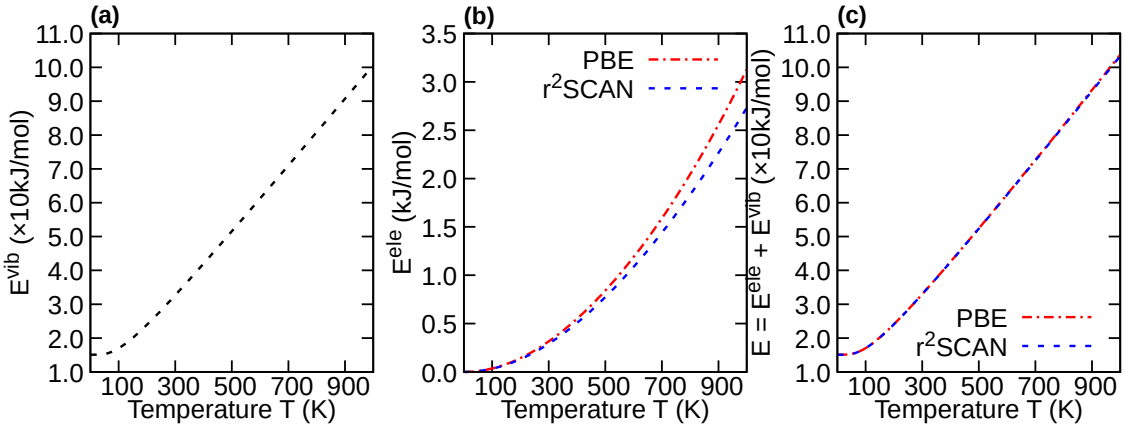


Figure D.10 – Dépendance en température de l'énergie interne et ainsi de ses composantes.

Les énergies libres représentées dans la figure D.12 diminuent lorsque la température augmente. L'énergie libre électronique est quadratique en fonction de la température, que ce soit calculé avec la fonctionnelle PBE ou r^{2}SCAN. Ceci est conforme à l'approximation de Sommerfeld [126], qui stipule que l'énergie libre électronique est proportionnelle au carré de la température à basse température ($F^{ele} \propto T^2$). Les énergies libres totales dans la figure D.12(c) pour les deux fonctionnelles sont égales, car, comme nous l'avons dit précédemment, la contribution vibrationnelle est dominante par rapport

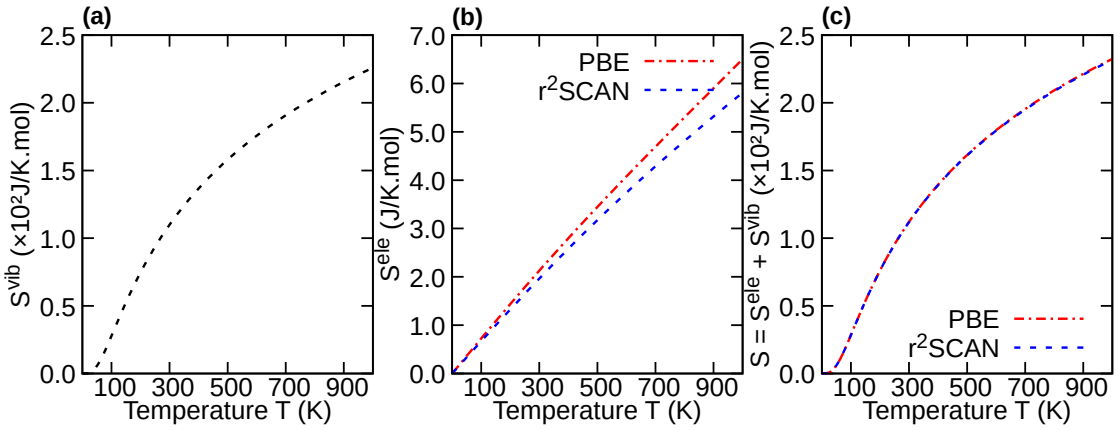


Figure D.11 – Comportement de l'entropie et ainsi de ses composantes avec la température.

à la contribution électronique.

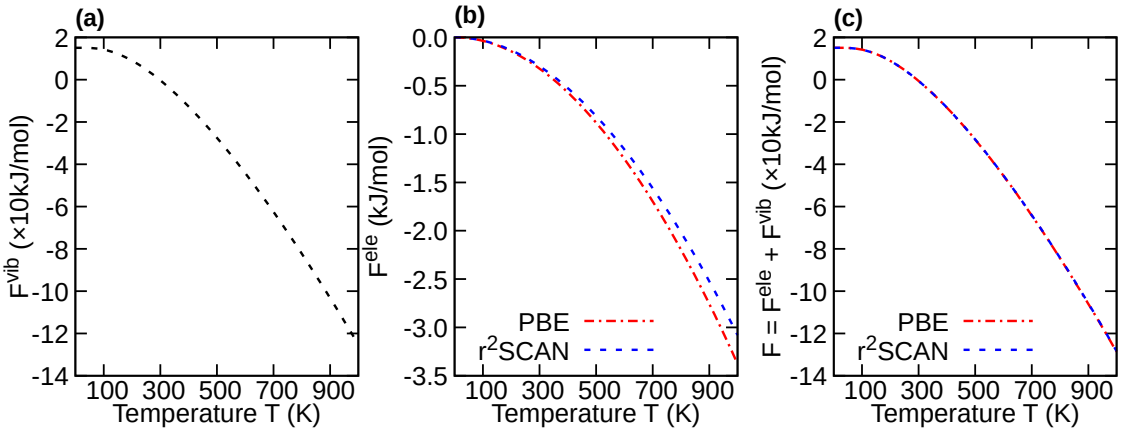


Figure D.12 – Comportement de l'énergie libre ainsi de ses composants avec la température.

Dans l'approximation de Sommerfeld à basse température [126, 128], les expressions des chaleurs spécifiques électronique et vibrationnelle sont données par $C_v^{ele} = \gamma T$ et $C_v^{vib} = \beta T^3$. Selon la figure D.13(a), la chaleurs spécifique vibrationnelle C_v^{vib}, à basse température, est proportionnelle au cube de la température. Le facteur de proportionnalité β est exprimé dans le modèle de Debye en fonction de la température de Debye T_D par l'équation [243] :

$$\beta = \frac{12\pi^4 n N_a k_B}{5T_D^3} \quad \text{alors} \quad T_D = \sqrt[3]{\frac{12\pi^4 n N_a k_B}{5\beta}} \tag{D.2}$$

Ici, $n = 4$ est le nombre d'atomes par une maille unitaire. En ajustant la courbe de C_v^{vib} en fonction de la température, la valeur de β puis de T_D peut être calculée. De plus, selon la figure D.13(b), la chaleur spécifique électronique augmente linéairement avec la température, cependant, C_v^{ele} obtenu avec PBE est plus grand que celui obtenu avec r^{2}SCAN. Cela est dû au fait que, dans l'approximation de Sommerfeld, C_v^{ele} est proportionnelle à la densité d'états au niveau de Fermi. La densité d'états à ce niveau est plus élevée dans PBE que dans r^{2}SCAN.

De retour à la température de Debye, la valeur $T_D = 402K$ [5], calculée dans ce travail, est plus élevée que celle calculée $T_D = 300K$ en utilisant les constantes élastiques. Cette température T_D décrit le comportement évolutif de C_v^{vib}. Pour des températures beaucoup plus élevées que T_D, C_v^{vib} tend vers une valeur limite définie par la loi de Dulong et Petit : $C_v = 3nR \approx 100J/K \cdot mol$, où

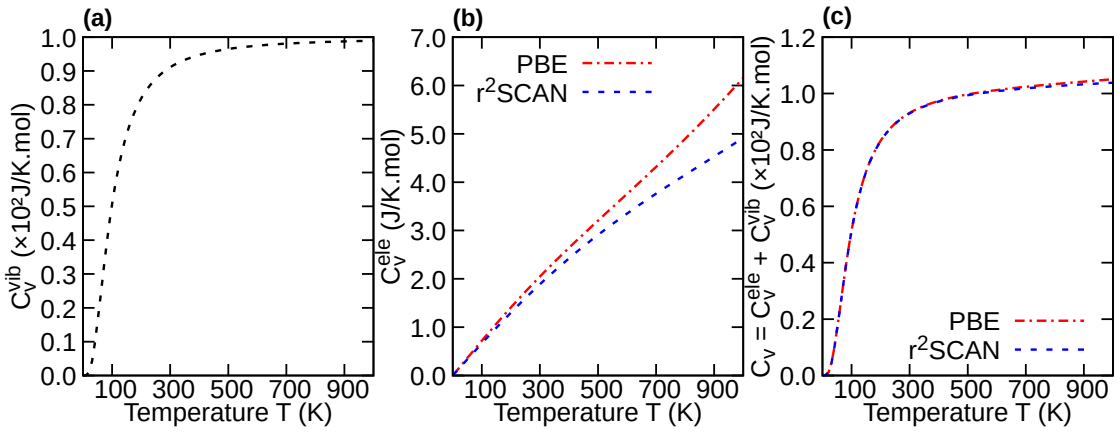


Figure D.13 – Comportement de la chaleur spécifique et ainsi de ses composantes en fonction de la température.

n = 4 est le nombre d'atomes par maille unitaire et R est la constante universelle des gaz parfaits. La figure D.13(c) montre la capacité calorifique totale ($C_v = C_v^{vib} + C_v^{ele}$). Il est évident que la capacité calorifique totale dépasse la limite de la loi de Dulong et Petit en raison de la contribution électronique.

Tableau D.5 – Densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$, température de Debye T_D, et les coefficients γ et β de Mn_2RhSi [5].

Fonctionnelles	$n(E_f)$ (eV^{-1})	γ $(mJ/K^2 \cdot mol)$	β $(\times 10^{-4} J/K^4 \cdot mol)$	T_D (K)
PBE	3.54	7.23	1.19	402 ; 300 [233]
r^2SCAN	3.28	6.67	—	—

2.6 Propriétés mécaniques

La mise en œuvre des alliages dans les applications industrielles nécessite une étude initiale des propriétés mécaniques, en particulier de la dépendance en température de ces propriétés, pour étudier leur stabilité mécanique [11]. La prédiction et l'étude des propriétés mécaniques des solides peuvent être effectuées en étudiant le tenseur des constantes élastiques [C]. Dans la notation de Voigt, ce tenseur comporte 36 constantes élastiques C_{ij}, mais en raison de la symétrie cubique de la structure cristalline Heusler, ce nombre est réduit à 3 constantes indépendantes, à savoir C_{11}, C_{12} et C_{44}. Le calcul de ces constantes est effectué conformément à la loi de Hooke [220].

La figure D.14 montre le comportement des C_{ij} en fonction de la température. Nous observons que les trois courbes des C_{ij} diminuent à mesure que la température augmente. En effet, la diminution des C_{ij} avec la température est liée à l'expansion thermique, et pour mieux illustrer l'expansion du cristal, nous avons calculé le coefficient de dilatation linéaire α.

Comme le montre la figure D.15, le coefficient α est positive sur la plage de température considérée. Elle augmente fortement à basse température puis progressivement à des températures élevées, passant de $8 \times 10^{-6} K^{-1}$ à $13 \times 10^{-6} K^{-1}$. La sous-figure de la figure D.15 indique que le paramètre de maille augmente de 5.82Å à 0K à 5.89Å à 1000K. Le paramètre de maille et le coefficient de dilatation thermique calculés : a = 5.84Å, $\alpha = 8.11 \times 10^{-6} K^{-1}$ à 300K. La température influence les propriétés mécaniques d'un matériau en raison des vibrations thermiques du réseau et de l'expansion thermique. À mesure que la température augmente, les valeurs de C_{ij} des matériaux diminuent généralement,

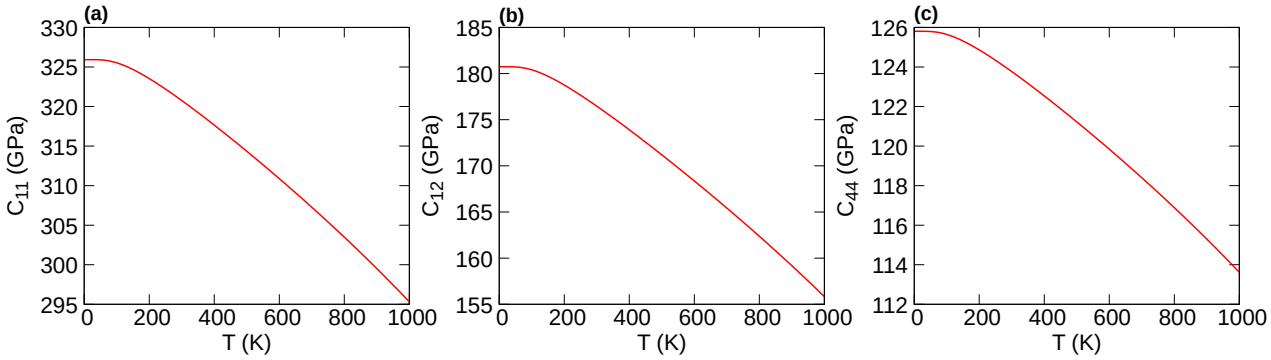


Figure D.14 – Variation de C_{ij} avec la température.

comme le montre la figure D.14. L'expansion thermique positive est le principal facteur contribuant à cette diminution. Avec l'augmentation de la température, les vibrations atomiques deviennent plus intenses. Cela entraîne une augmentation de la distance moyenne entre les atomes, affaiblissant ainsi les liaisons atomiques et entraînant une diminution de C_{ij}.

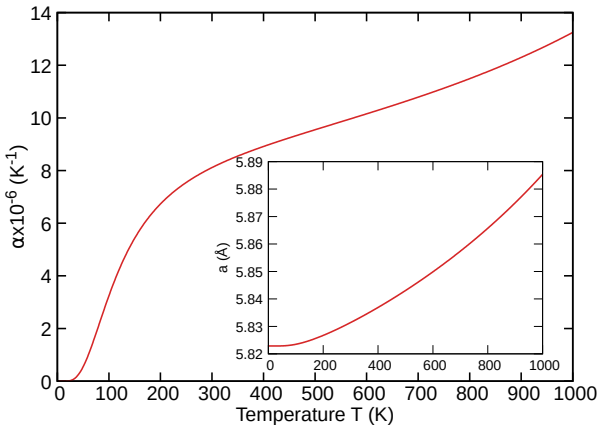


Figure D.15 – Variation du coefficient de dilatation linéaire α et du paramètre de réseau a en fonction de la température.

La stabilité mécanique est vérifiée théoriquement à partir les valeurs de C_{ij}. Si ces valeurs satisfont les trois conditions de Born ; alors le matériau est mécaniquement stable. Le tableau D.6 liste les valeurs de C_{ij} pour certaines valeurs de température. Nous pouvons constater que les valeurs de C_{ij} sont toujours positives. De plus, les valeurs de C_{11} sont supérieures à celles de C_{12}. Par conséquent, les trois conditions de Born sont bien satisfaits. L'approximation quasi-harmonique est définie pour une température non nulle. Cela conduit à une valeur indéfinie de la fonction F^{vib} à $T = 0K$, et par conséquent, des C_{ij} également. Pour surmonter ce problème, nous avons extrapolé les courbes $C_{ij}(T)$ pour déterminer C_{ij} à $T = 0K$.

Tableau D.6 – Constants d'élasticité C_{ij} à différentes température.

Températures	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0K	326	180	125
[233]	300	144	109.6
300K	320	176	123
600K	311	168	119
900K	299	159	115

La description du comportement mécanique est réalisée en étudiant les modules d'élasticité, qui

sont le module de compressibilité B, le module de Young E, le module de cisaillement G et le coefficient de Poisson ν. Ces quatre modules d'élasticité sont calculés à partir des valeurs de C_{ij} en utilisant la moyenne de Voigt-Reuss-Hill [134–136]. Les trois premiers modules d'élasticité sont représentés dans la figure D.16. De manière similaire à C_{ij}, tous les trois modules diminuent lorsque la température augmente. La diminution de B indique que la résistance de l'alliage Mn_2RhSi à une compression externe diminue avec la température. La diminution de E indique que le matériau devient plus facile à déformer, donc moins rigide. La diminution de G signifie que la résistance de l'alliage à la déformation par cisaillement diminue et que le matériau devient plus facile à cisailler. Malgré la diminution de ces trois paramètres vis-à-vis l'augmentation de la température, l'alliage Mn_2RhSi présente une bonne résistance à la compression ($B \geq 200$GPa), à la déformation ($G \geq 240$GPa) et à la déformation par cisaillement ($G \geq 93$GPa). Le tableau D.7 présente les valeurs des trois paramètres discutés dans ce paragraphe à différentes valeurs de température.

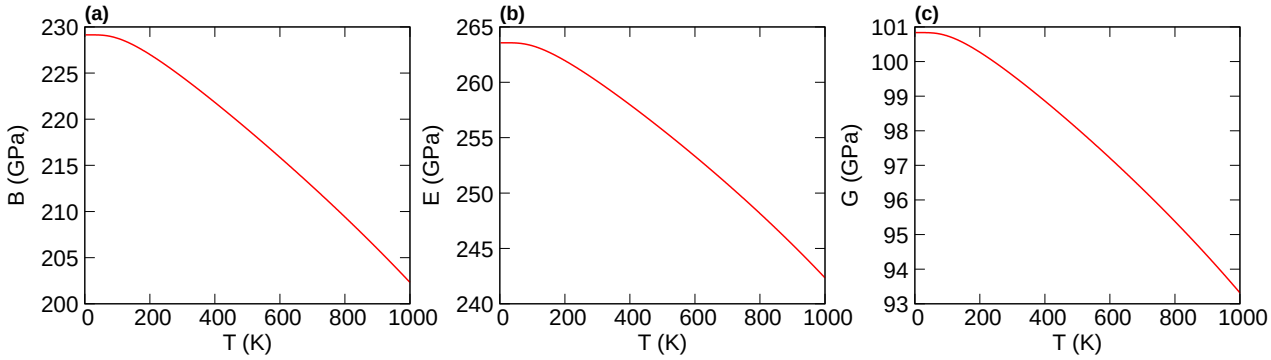


Figure D.16 – Dépendance en température de B, E et G.

Tableau D.7 – Modules d'élasticité B, E, G et ν et coefficient de Pugh k à différentes valeurs de température.

Températures	B (GPa)	E (GPa)	G (GPa)	ν	k
0K	229	263	101	0.306	2.27
[233]	196.8	246	95.6	0.29	2.05
300K	224	260	99	0.306	2.26
600K	215	253	97	0.302	2.22
900K	205	245	94	0.299	2.18

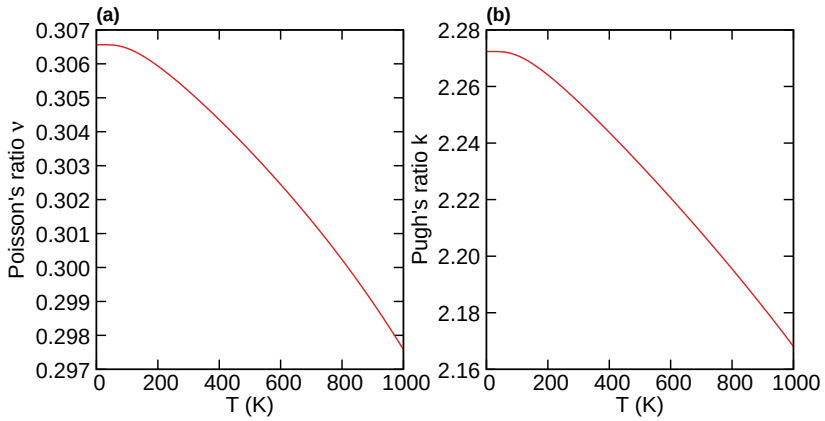


Figure D.17 – Dépendance en température des coefficients de Poisson ν et de Pugh k.

Le comportement mécanique d'un matériau est lié à la nature des liaisons entre ses atomes. La pression de Cauchy, les coefficients de Poisson et de Pugh peuvent prédire la nature des liaisons. La

pression de Cauchy ($P_C = C_{12} - C_{44}$) a une valeur positive associée à la prédominance des liaisons métalliques, cependant, une valeur négative indique la prédominance des liaisons covalentes. Comme l'illustrent le tableau D.6 et la figure D.14, les valeurs de C_{12} sont toujours supérieures à celles de C_{44}, et $P_C \approx 55$GPa, donc, Mn_2RhSi est caractérisé par la prédominance des liaisons métalliques.

Le coefficient de Pugh k est le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement (k = B/G) [143, 144] et Il définit la ductilité et la fragilité d'un matériau. La valeur critique est de 1.75. Les matériaux avec un coefficient de Pugh supérieur à 1.75 ont tendance à être plus ductiles, tandis que ceux avec un coefficient inférieur à 1.75 ont tendance à être plus fragiles. Le coefficient de Poisson est le rapport entre la déformation transversale et la déformation longitudinale lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte externe [139]. Ce coefficient est également lié à la ductilité et à la fragilité. Les courbes présentant la dépendance en température de ces deux coefficients sont tracées dans la figure D.17. Nous avons également listé ces coefficients pour certaines valeurs de température dans le tableau D.6. Les deux coefficients diminuent avec la température, mais ils restent supérieurs aux valeurs critiques ($\nu > 0.26$ et $k > 1.75$). Par conséquent, l'alliage Heusler étudié présente une ductilité. La nature ductile est liée aux liaisons métalliques prédites par la pression de Cauchy. En général, une bonne ductilité dans la liaison chimique est associée à des propriétés mécaniques favorables. Cette ductilité réduit la fatigue structurale lorsque les alliages sont soumis à des cycles thermo-mécaniques ou thermo-magnétiques répétés. Par conséquent, les propriétés uniques de Mn_2RhSi, en font un candidat prometteur pour de nombreuses applications technologiques [244].

Les propriétés mécaniques de l'alliage Co_2MnSi, considéré comme le plus prometteur pour les applications spintroniques, sont similaires à celles de Mn_2RhSi. Cependant, les modules d'élasticité de Co_2MnSi sont légèrement plus grands que ceux de Mn_2RhSi.

3 Propriétés physiques de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe

3.1 Méthodes computationnelles

Tous les calculs ont été effectués en utilisant le package `Quantum ESPRESSO` [110–112], basé sur DFT, DFPT et QHA [200]. L'énergie de coupure est fixée à 120Ry, l'échantillonnage de l'espace réciproque est réalisé sur une grille de k-point $12 \times 12 \times 12$, et le seuil pour l'énergie est fixé à 10^{-10}Ry. Les pseudo-potentiels à conservation de norme (PPNC) utilisés proviennent de la bibliothèque `Pseudo Dojo` [203–206]. Ce type de pseudo nous permet d'utiliser la fonctionnelle SCAN de `Libxc` [98, 99, 207, 245]. Les calculs de phonons ont été réalisés en utilisant DFPT [125, 209]. La grille de q-point ont est $3 \times 3 \times 3$, avec un seuil pour l'énergie fixé à 10^{-12}Ry. Les propriétés thermodynamiques et mécaniques ont été calculées via l'approximation QHA [200], implémentée dans `thermo_pw`, une extension de `Quantum ESPRESSO`. Les valeurs de Hubbard U utilisées dans cette section sont listées dans le tableau D.8, ces valeurs sur site étant calculées à l'aide de la méthode de réponse linéaire [240, 241, 246].

La simulation Monte Carlo des propriétés magnétiques des deux alliages Fe_2RhSi et Fe_2RhGe se fait de la même manier que précédemment.

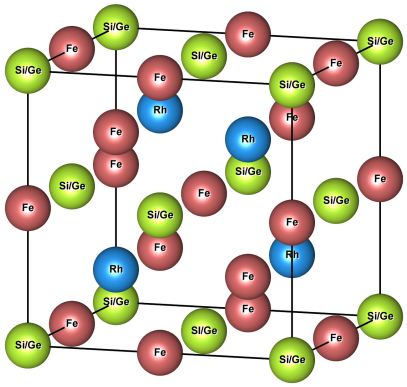


Figure D.18 – La structure cristalline de Heusler inverse.

Tableau D.8 – Paramètre de Hubbard U (eV) [6].

Alliages	$Fe_c - 3d$	$Fe_b - 3d$	$Rh - 4d$
Fe_2RhSi	5.135	4.609	5.059
Fe_2RhGe	4.781	4.601	4.993

3.2 Propriétés structurales

Dans une étude récente [247], Y. Venkateswara et al. ont étudié les deux Heusler inverses, Fe_2RhSi et Fe_2RhGe, présentés dans la figure D.18. Ces alliages possèdent des propriétés magnétiques et électroniques intéressantes qui ont été explorées en utilisant des techniques expérimentales et théoriques. Tout d'abord, les chercheurs ont réussi à synthétiser Fe_2RhGe et Fe_2RhSi. En utilisant une méthode théorique basée sur DFT, ils ont confirmé que Fe_2RhSi et Fe_2RhGe ont un arrangement spécifique d'atomes dans la structure Heusler inverse. Grâce à la diffraction des rayons X, Y. Venkateswara et al. ont mesuré le paramètre de maille des alliages. Ils ont trouvé que Fe_2RhSi a un paramètre de maille de 5.77Å, tandis que Fe_2RhGe, une valeur légèrement supérieure de 5.88Å.

L'optimisation des paramétrés de la maille ainsi les moments magnétiques correspondants à l'état fondamentales durant cette étude sont regroupés dans le tableau D.9. Les valeurs théoriques, a = 5.805Å pour Fe_2RhSi et a = 5.914Å pour Fe_2RhGe fournies par GGA sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et théoriques de l'étude de Y. Venkateswara [247]. Dans le même tableau, les paramètres de maille fournis par la méthode GGA+U sont plus élevés que ceux donnés par la fonctionnelle GGA, mais les valeurs fournies par la fonctionnelle SCAN sont légèrement plus élevées que celles données par la fonctionnelle GGA.

3.3 Propriétés magnétiques

Pour comprendre le comportement magnétique de ces alliages, les scientifiques ont mesuré la magnétisation des alliages à différentes températures, à 3K et 300K. Ils ont découvert que les deux alliages ont un état ferromagnétique, ce qui signifie que tous les métaux de transition ont un moment magnétique positif. Le moment magnétique total mesuré était de $5.00\mu_B$ pour Fe_2RhSi et de $5.19\mu_B$ pour Fe_2RhGe [247]. Donc, les valeurs listées dans le tableau D.9 des moments magnétiques vont en bon accord avec les mesures expérimentales [247]. Les chercheurs ont également exploré le comportement magnétique en mesurant la température de Curie. Ils ont trouvé que Fe_2RhSi devient

Tableau D.9 – Paramètres de la maille a, moment magnétique total m_t et local donnés par différentes méthodes de calcul.

Alliages	Fonctionnelles	a (Å)	m(Fe_c) (μ_B)	m(Fe_b) (μ_B)	m(Rh) (μ_B)	m_t (μ_B)
Fe_2RhSi	GGA	5.805 ; 5.79*	1.796 ; 1.70*	2.904 ; 2.80*	0.382 ; 0.40*	5.074 ; 4.90*
	GGA+U	5.917	2.476	3.175	0.221	5.872
	SCAN	5.825	2.336	3.043	0.300	5.679
	Expt.	5.77*	—	—	—	5.00*
Fe_2RhGe	GGA	5.914 ; 5.90*	1.920 ; 1.84*	2.919 ; 2.84*	0.338 ; 0.35*	5.177 ; 5.03*
	GGA+U	6.026	2.631	3.190	0.215	6.036
	SCAN	5.921	2.810	3.088	0.403	6.301
	Expt.	5.88*	—	—	—	5.19*

* Référence [247].

paramagnétique à 925K, et Fe_2RhGe à 910K. Pour le reproduction des valeurs de T_C, nous avons utilisé la simulation Monte Carlo.

Lors de l'évaluation les interactions d'échange, nous avons négligé les interactions RKKY et super-échange, ne calculant que les échanges d-d. En effet, lors de l'implémentation de l'algorithme de Monte Carlo, nous ne considérons que les interactions entre les métaux de transition. Bien qu'il y ait trois atomes magnétiques (un atome de Rh et deux atomes de Fe), nous ne prendrons en compte que la contribution de l'atome Fe. Cette décision est motivée par la faible valeur de moment magnétique de Rh, comme le montre le tableau D.9, et qui le rend négligeable par rapport aux moments des atomes de Fe. Donc, il y a trois interactions d'échange J_{ij} à évaluer :

— Échange entre Fe_c et Fe_b : Autour de chaque atome de Fe_c, il y a 4 atomes de Fe_b premiers voisins, et inversement ($z = 4$) ;
— Échange entre Fe_c et Fe_c : Chaque atome de Fe_c est entouré de 12 atomes de Fe_c ($z = 12$) ;
— Échange entre Fe_b et Fe_b : Chaque atome de Fe_b est entouré de 12 atomes de Fe_b ($z = 12$).

Pour la simulation Monte Carlo et le calcul de J_{ij}, nous attribuons un moment théorique de $+2.5\mu_B$ à chaque ion de fer Fe^{3+}, et pour une température donnée, ce moment peut être modifié aléatoirement, prenant une valeur parmi les ± 2.5; ± 1.5; et $\pm 0.5\mu_B$. Les valeurs calculées de J_{ij} sont listées dans le tableau D.10.

Tableau D.10 – Interactions d'échange J_{ij} en (meV) et la température de Curie T_C en (K).

Alliages	Fe_c–Fe_b	Fe_b–Fe_b	Fe_c–Fe_c	T_C
Fe_2RhSi	10.995	3.666	1.703	899 ; 925*
Fe_2RhGe	10.025	3.676	1.896	895 ; 910*

* Valeurs expérimentales [247].

D'après les valeurs listées dans le tableau D.10, il est évident que les alliages sont ferromagnétiques, toutes les interactions d'échange d-d étant positives. Les interactions Fe_c–Fe_b dominent en raison de la courte distance entre ces atomes par rapport aux autres cas. La valeur de l'échange Fe_c–Fe_b dans Fe_2RhSi est supérieure à celle de Fe_2RhGe, bien que le moment magnétique m(Fe_c) de Fe_2RhSi soit inférieur à celui de Fe_2RhGe (voir le tableau D.9), car, comme indiqué précédemment, la distance entre les atomes est plus courte (2.51Å dans le cas de Fe_2RhSi et 2.56Å dans le cas de Fe_2RhGe).

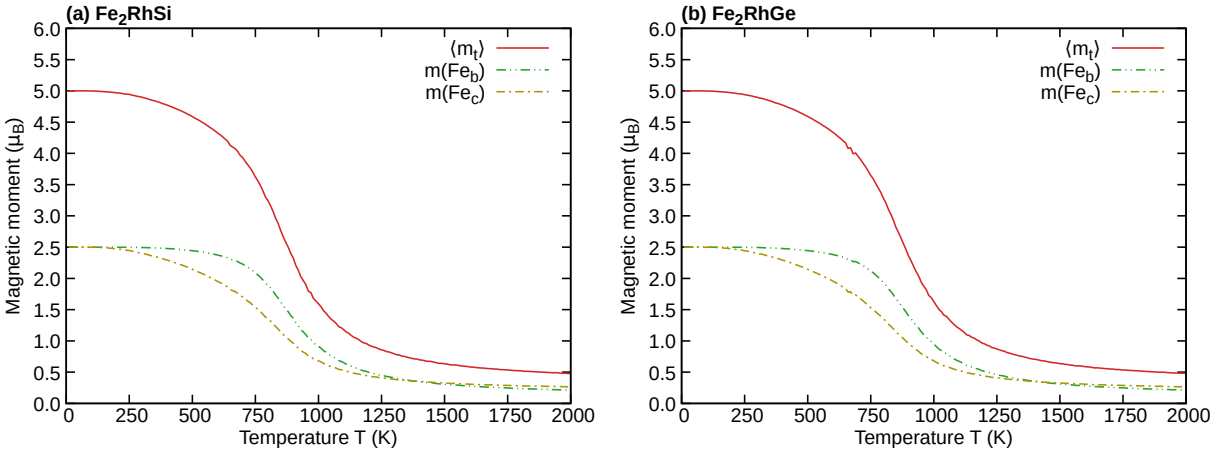


Figure D.19 – Évolution de l'aimantation en fonction de la température de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe.

La figure D.19 présente la Dépendance en température des moments magnétiques obtenu par simulation Monte Carlo. Pour les deux alliages, le moment magnétique de Fe_c est plus sensible à la température, tandis que celui de Fe_b reste presque constant à basses températures. Cette différence de comportement s'explique par le fait que Fe_b possède des interactions d'échange, soit entre atomes Fe_b, soit avec Fe_c, plus importantes que celles de Fe_c. Lorsque la température augmente, à proximité de la température de Curie, le moment magnétique diminue rapidement en raison de l'augmentation de l'agitation thermique des moments atomiques. Dans le modèle d'Ising, les spins des atomes, représentant leurs moments magnétiques, peuvent basculer d'un état à l'autre de manière aléatoire. Au-dessus de la température de Curie, la magnétisation décroît jusqu'à zéro, les moments magnétiques se compensent mutuellement.

Pour estimer la température de Curie T_C, deux méthodes différentes sont utilisées. La première utilise la dépendance en température de la susceptibilité $\chi(T)$ [231, 248] :

$$\chi(T) = \frac{N_t}{k_B T}\left(\langle m_t\rangle^2 - \langle m_t^2\rangle\right) \tag{D.3}$$

où une valeur maximale de cette dernière correspond à T_C. Une autre méthode consiste à ajuster les valeurs des paramètres T_C et β l'exposant critique de l'équation [231, 248] :

$$m(T) = \frac{\langle m_t\rangle}{m_0} = (1 - \frac{T}{T_C})^{\beta} \tag{D.4}$$

pour approcher à la courbe de l'aimentation normalisée.

Les susceptibilités magnétiques $\chi(T)$ présentées dans la figure D.20 sont toujours positives, ce qui reflète l'état ferromagnétique des deux alliages. Selon la loi de Curie-Weiss et pour Fe_2RhSi, le maximum de $\chi(T)$ se produit à la température $T_C = 899K$, indiquant que la transition ferromagnétique-non magnétique se produit à cette température. En dessous de cette valeur, l'alliage est ferromagnétique, tandis qu'au-dessus, il est non magnétique. De même, pour Fe_2RhGe, le maximum de $\chi(T)$ se produit à la température $T_C = 895K$. Les valeurs théoriques de T_C sont légèrement inférieures aux valeurs expérimentales de $T_C = 925K$ et $T_C = 910K$ pour Fe_2RhSi et Fe_2RhGe, respectivement [247]. Ce faible différence est dû au fait que nous n'avons pas inclus l'interaction d'échange entre les atomes

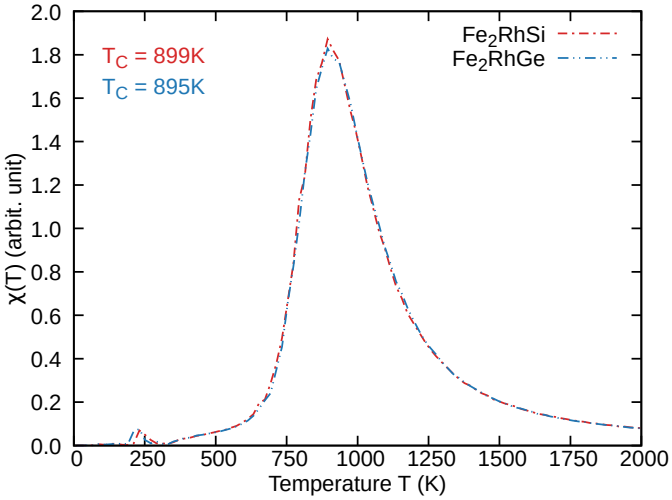


Figure D.20 – Susceptibilité χ(T).

Rh et Fe dans la simulation Monte Carlo.

La dépendance en température de l'aimantation normalisée présentée dans la figure D.21 est ajustée à sa forme analytique donnée par l'équation D.4 en dessous de la température critique. Les valeurs ajustées de T_C et β pour Fe_2RhSi sont : $T_C = 904.56K$ et $\beta = 0.172$; et pour Fe_2RhGe, sont : $T_C = 893.06K$ et $\beta = 0.152$. Les valeurs ajustées de T_C correspondent bien aux valeurs expérimentales citées précédemment [247], et les valeurs ajustées de β restent dans la plage théorique de 0.125 pour le modèle d'Ising 2D et 0.326 pour le modèle d'Ising 3D.

Les deux alliages Heusler étudiés peuvent être parmi ceux qui présentent des températures de Curie élevées, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications en spintronique. Certaines applications nécessitent une stabilité magnétique à haute température, en particulier pour les dispositifs exposés à des températures excessivement élevées.

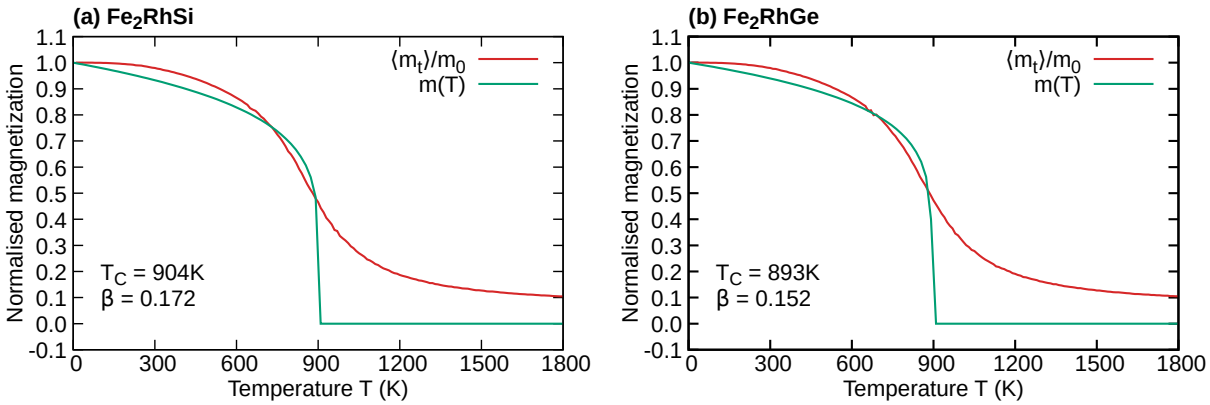


Figure D.21 – L'aimentation normalisée $\langle m_t \rangle / m_0$ et la courbe ajustée m(T).

3.4 Propriétés électroniques

Les figures D.22 et D.23 présentent les densité d'états et les structures de bandes obtenues par les fonctionnelle (GGA, méta-GGA ou GGA+U. Une observation clé issue des trois fonctionnelles est que la densité d'états n'est pas nulle à l'énergie de Fermi, et comme le montre le tableau D.11, il y a des états électroniques occupés à ce niveau d'énergie. Par conséquent, les deux alliages peuvent être considérés comme des métaux. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par GGA

Tableau D.11 – La densité d'états et la polarisation de spin P au niveau de Fermi [6].

Alliages	Fonctionnelles	$n^{\uparrow}$ (States/eV)	$n^{\downarrow}$ (States/eV)	P (%)
Fe_2RhSi	GGA	1.210	0.213	70.06
	GGA+U	0.668	1.180	27.70
	SCAN	0.805	1.640	34.15
Fe_2RhGe	GGA	1.160	0.356	53.03
	GGA+U	0.678	1.080	22.86
	SCAN	2.170	1.680	12.72

et les mesures expérimentales de résistivité qui montrent un caractère métallique des deux alliages Heusler inverses [247]. Cependant, lors de leur analyse de la résistivité, Y. Venkateswara et al. ont observé la présence d'une contribution anomalie de magnon à la résistivité dans Fe_2RhSi [247]. Y. Venkateswara a attribué l'origine de l'anomalie magnonique à la présence de bandes concaves "*hole like bands*" touchent le niveau de Fermi au Γ-point dans la structure de bandes de spin minoritaire (voir la figure D.22(a)). Dans ce contexte, la résistivité présente une proportionnalité au cube de la température ($\rho \propto T^3$). Selon l'étude de N. Furukawa [249], la résistivité des demi-métaux suit la loi $\rho \propto T^3$. Ce dernier résultat ouvre la possibilité que Fe_2RhSi puisse être un demi-métal. Étant donné la relation complexe observée entre la structure électronique et la résistivité, cela est vrai pour Fe_2RhSi mais pas pour Fe_2RhGe. Cependant, pour confirmer cette prédiction, Y. Venkateswara a appliqué la correction de Hubbard aux deux métaux et a trouvé que l'alliage Fe_2RhSi est un demi-métal, tandis que Fe_2RhGe reste un métal. Une autre façon de valider ses résultats est d'appliquer la règle de Slater-Pauling aux alliages Heusler inverses [184]. Cette règle suggère que les matériaux ayant des moments magnétiques totaux entiers ou légèrement déviants des valeurs entières ont tendance à être des demi-métaux. Le tableau D.9 montre que le moment magnétique total de Fe_2RhSi $m_t = 5.017\mu_B$ et $m_t = 5.177\mu_B$ pour Fe_2RhSi. Il est évident que Fe_2RhSi possède un moment magnétique presque entier, tandis que Fe_2RhGe ne remplit pas cette caractéristique. Même si le composé possède un moment magnétique entier, la structure de bandes et la densité d'états calculées par GGA+U ne reflètent pas le caractère de demi-métal. D'autre part, le calcul effectué par Y. Venkateswara utilisant PBE+U montre l'existence d'un gap de bande dans le spin minoritaire. Pour cette raison, nous avons utilisé la fonctionnelle SCAN, car cette fonctionnelle a démontré sa capacité à prédire les propriétés des matériaux de manière plus précise et efficace. Le résultat fourni par SCAN dans les figures D.22(c) et D.23(c) suggère que les deux Heusler sont des métaux. Cependant, une étude expérimentale plus approfondie est nécessaire pour confirmer la nature de Fe_2RhSi.

3.5 Transformation martensitique

Un aspect intéressant des alliages Heusler est leur capacité à subir une distorsion tétragonale, qui correspond à une déformation du réseau cristallin d'une symétrie cubique parfaite vers une symétrie tétragonale [1]. La distorsion est liée à l'instabilité électronique et elle est plus probable en présence d'une forte valeur de densité d'états ou d'un pic près de E_F [1]. D'après le tableau D.11, la densité d'états ($n^{\uparrow} + n^{\downarrow}$) est plus importante pour les fonctionnelles GGA+U et SCAN que pour la fonctionnelle GGA-PBE. Pour la fonctionnelle GGA, la densité d'états ne dépasse pas 1.5 states/eV ni pour Fe_2RhSi ni pour Fe_2RhGe. De plus, un pic est observé autour de E_F dans le cas des fonc-

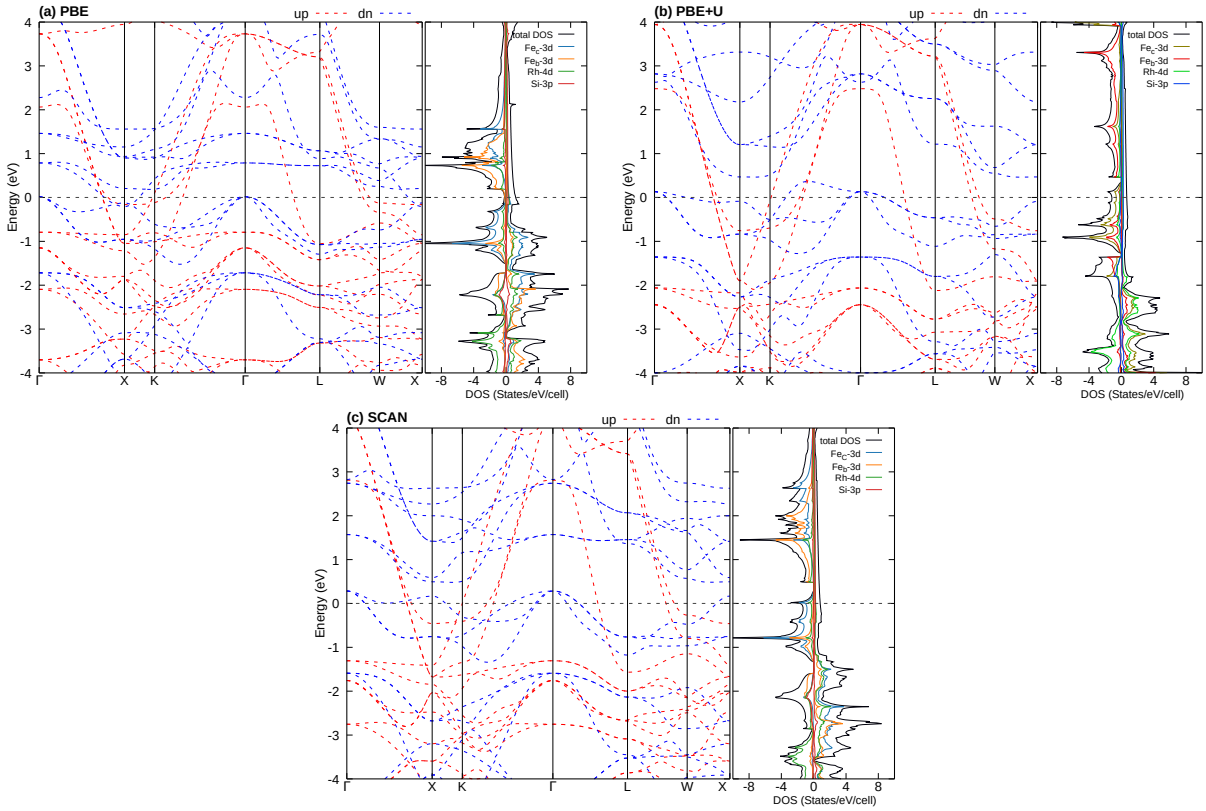


Figure D.22 – Structure de bandes et densité d'états électroniques.

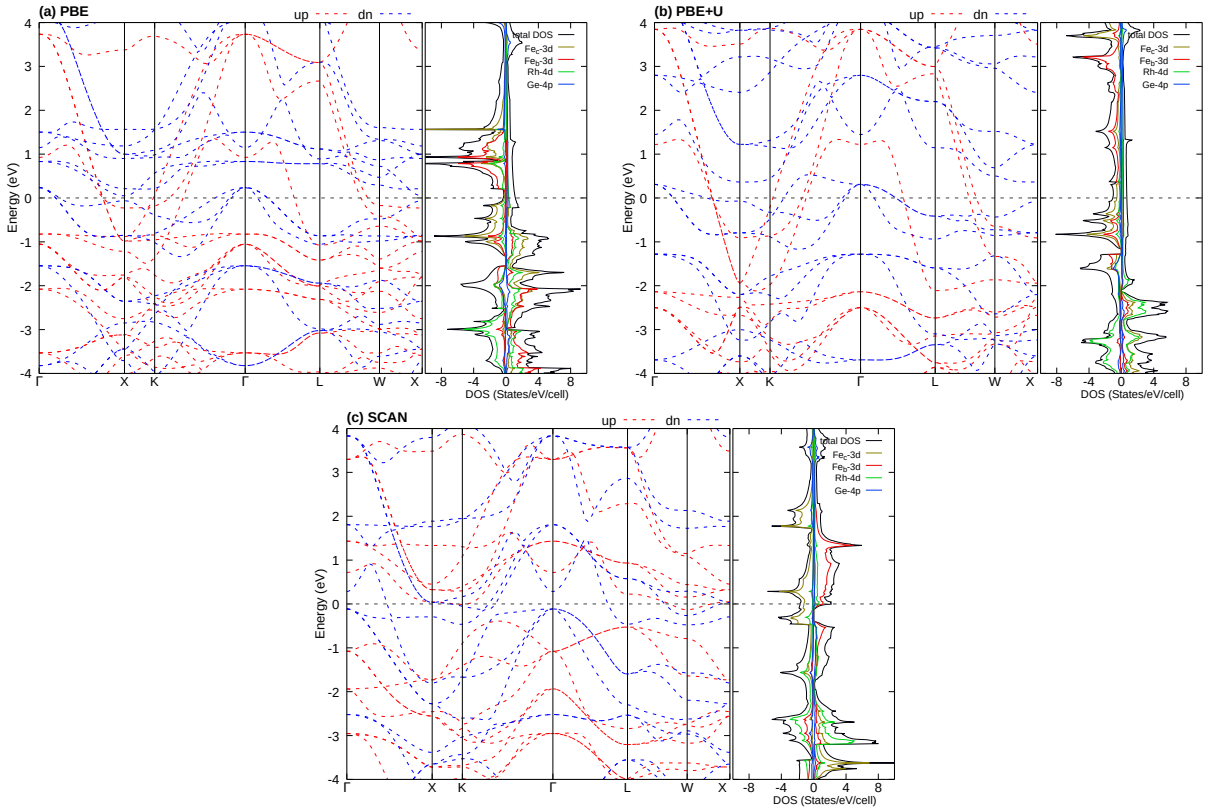


Figure D.23 – Structure de bandes et densité d'états électroniques.

tionnelles GGA+U et SCAN ; par conséquent, la probabilité de distorsion tétragonale est plus élevée pour les fonctionnelles avancées GGA+U et SCAN. La transition d'une structure cubique à une structure tétragonale peut avoir un impact significatif sur les propriétés physiques, notamment l'état magnétique. Afin de déterminer si cette transition s'accompagne d'un changement magnétique, nous

induirons une distorsion selon l'axe z dans deux états : ferromagnétique et antiferromagnétique. Nous avons utilisé uniquement la méthode GGA+U, car la transition est plus susceptible de se produire avec cette méthode, comme nous l'avons indiqué précédemment. L'équation de Birch-Murnaghan du troisième ordre a été utilisée pour ajuster les énergie totales en fonction de volume [179, 180].

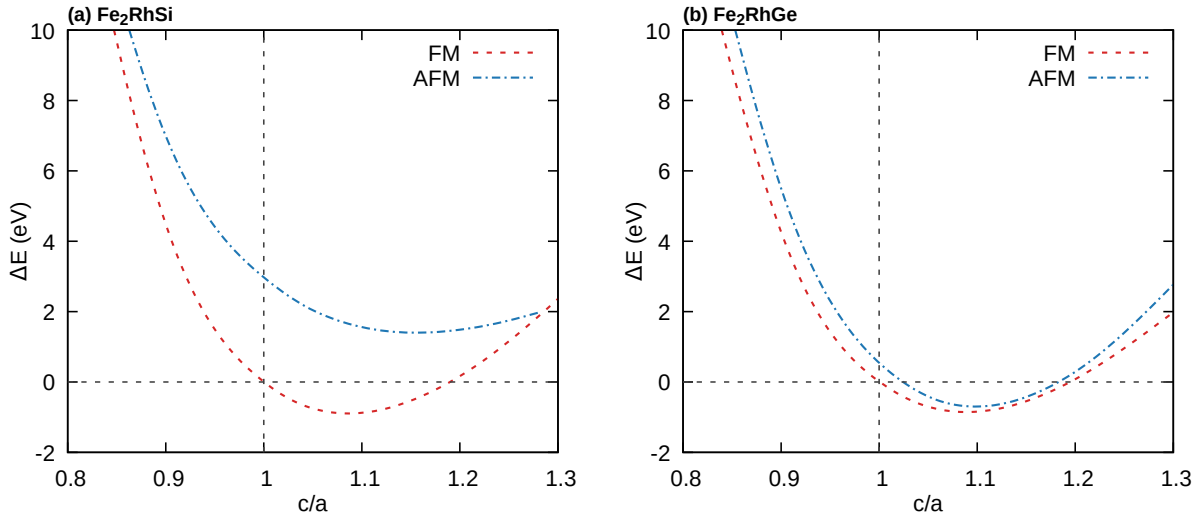


Figure D.24 – Évolution de la différence des énergies totales en fonction de rapport c/a en utilisant la méthode GGA+U.

Dans la figure D.24(a,b), nous avons représenté la différence des énergies totale entre la phase cubique et tétragonale en fonction du rapport de distorsion c/a. L'énergie totale du système cubique a été prise comme référence. Dans la méthode GGA+U, l'état ferromagnétique présente une énergie inférieure pour les deux alliages, de sorte qu'aucune transition magnétique ne peut se produire lors de la transition martensitique. Dans le cas de Fe_2RhSi, la différence d'énergie entre les deux états magnétiques est significativement plus importante que pour Fe_2RhGe. Le rapport de distorsion assurant la stabilité de la phase tétragonale est c/a = 1.086 pour Fe_2RhSi et c/a = 1.089 pour Fe_2RhGe.

Pour les applications en STT, les courbes de distorsion cubique-tétragonale doivent présenter deux minima distincts, l'un correspondant à la phase cubique et l'autre à la phase tétragonale. Un rapport c/a élevé est plus favorable pour le matériau, car une large distorsion tétragonale assure une anisotropie magnétique perpendiculaire (PMA) significative. Les courbes de la figure D.24 ne montrent qu'un seul minimum, correspondant à la structure tétragonale, pour une valeur de c/a = 1.08, la distorsion n'est pas suffisamment importante, ce qui limite l'utilisation de ces alliages dans les applications en STT.

3.6 Stabilité dynamique

Dans l'étude des matériaux et de leurs propriétés, la stabilité dynamique est cruciale pour comprendre le comportement des atomes dans une structure cristalline, en particulier dans le contexte des modes de vibration des phonons. Un alliage dynamiquement stable se caractérise par des modes de phonon ayant des fréquences réelles. La structure de bandes et la densité d'états phononique illustrées dans la figure D.25 offrent un aperçu de la stabilité dynamique des alliages. L'absence de fréquences négatives indique leur stabilité. Dans ce contexte, la structure de bandes présente trois branches acoustiques et neuf branches optiques. Une caractéristique remarquable est que les branches

acoustiques de basse fréquence restent distinctes des branches optiques de haute fréquence. Dans le cas de Fe_2RhGe, un petit écart de bande de phonons de 0.15THz sépare les branches acoustiques des branches optiques. En comparant des alliages spécifiques comme Fe_2RhSi et Fe_2RhGe, des comportements de phonons distincts se révèlent. L'alliage Fe_2RhSi a une fréquence maximale phononique de 9.8THz, attribuée à la masse plus faible de l'atome de Si. Cependant, en remplaçant Si par Ge, la fréquence maximale est réduite à 8.7THz en raison de la masse plus élevée de Ge. Ce phénomène est conforme au principe fondamental selon lequel la fréquence de vibration et la masse atomique sont inversement liées, les atomes plus lourds vibrant à des fréquences plus basses et les atomes plus légers vibrant à des fréquences plus élevées. Notamment, Ge contribue principalement aux branches acoustiques de basse fréquence, tandis que l'atome de Si contribue aux hautes fréquences optiques. Les deux atomes de fer n'ont pas la même contributions puisque n'ont pas le même environnement chimique. En raison de la grande masse atomique de Rh, celui-ci contribue toujours aux basses fréquences. Cependant, lorsqu'il est combiné avec Ge, il contribue également aux basses fréquences des branches optiques.

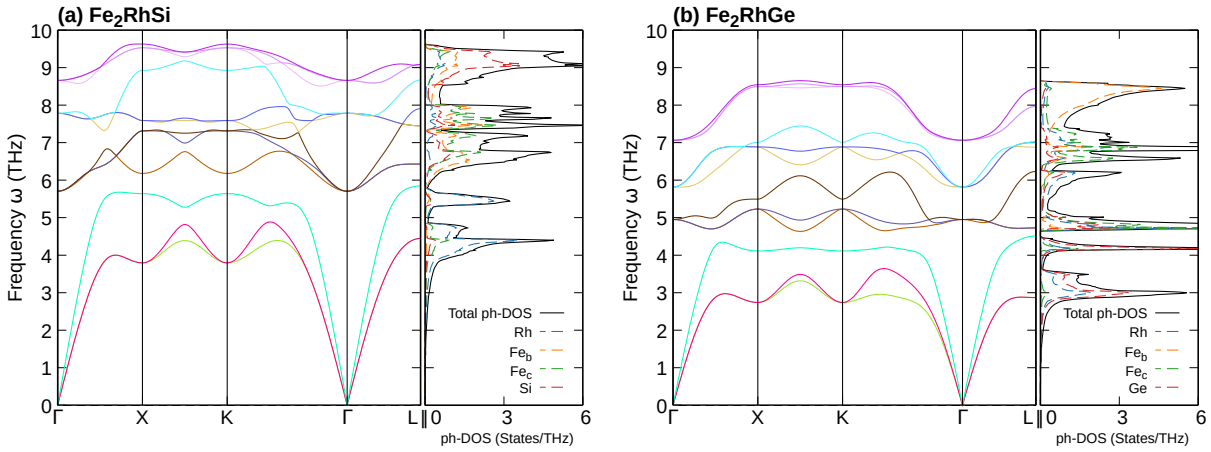


Figure D.25 – Structure de bandes et densité d'états phononique.

3.7 Expansion thermique

Le coefficient de dilatation thermique α définit le changement dimensionnel d'un cristal en fonction de la température. La figure D.26 illustre la dépendance en température de α et du paramètre de maille a. Il apparait clairement que α de Fe_2RhGe dépasse celui de Fe_2RhSi. En conséquence, l'expansion volumétrique est plus significatif pour Fe_2RhGe que pour Fe_2RhSi. Notamment, en dessous de 200K, α augmente rapidement, tandis qu'au-dessus de 200K, l'augmentation est plus graduelle. Étant donné que les deux alliages ont un α positif, le paramètre de maille a augmentera avec l'élévation de la température. Comme le montrent les figures en encart de la figure D.26, le paramètre de maille de Fe_2RhSi augmente de 5.81Å à 0K à 5.85Å à 1000K. De même, le paramètre de maille de Fe_2RhGe augmente de 5.94Å à 0K à 6.01Å à 1000K. Les valeurs calculées de a à T = 0K s'alignent avec les valeurs théoriques publiées précédemment : a = 5.80Å pour Fe_2RhSi et a = 5.90Å pour Fe_2RhGe, ainsi qu'avec les valeurs expérimentales publiées dans le même article [247].

L'augmentation du paramètre de maille avec la température dans le cas d'une expansion thermique positive peut s'expliquer par la vibration des atomes ou des phonons dans le matériau. La fréquence de vibration des atomes, ou des phonons, augmente lorsque le matériau est chauffé en rai-

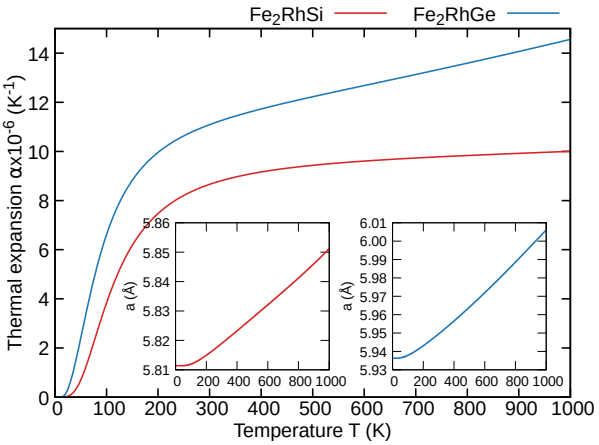


Figure D.26 – Coefficient de dilatation thermique et paramètre de maille en fonction de la température.

son de l'augmentation de l'énergie thermique. Ces vibrations provoquent une expansion de la bande entre les atomes, conduisant à une expansion thermique du réseau.

3.8 Propriétés thermodynamiques

3.8.1 Chaleur spécifique

La chaleur spécifique a deux composantes distinctes : vibrationnelle, provenant des phonons, et électronique, provenant des électrons. La chaleur spécifique vibrationnelle est mathématiquement exprimée par : $C_v^{vib} = \beta T^3$, tandis que la composante électronique : $C_v^{ele} = \gamma T$. Dans un premier temps, nous avons calculé les valeurs de β et γ, et en les comparant ensuite aux valeurs expérimentales. Pour déterminer γ, trois approches ont été employées : la fonctionnelle GGA-PBE conventionnelle, les fonctionnelles SCAN et GGA+U, cette dernière communément appliquée aux systèmes fortement corrélés. Pour la chaleur spécifique vibrationnelle, seule l'approximation GGA-PBE a été utilisée.

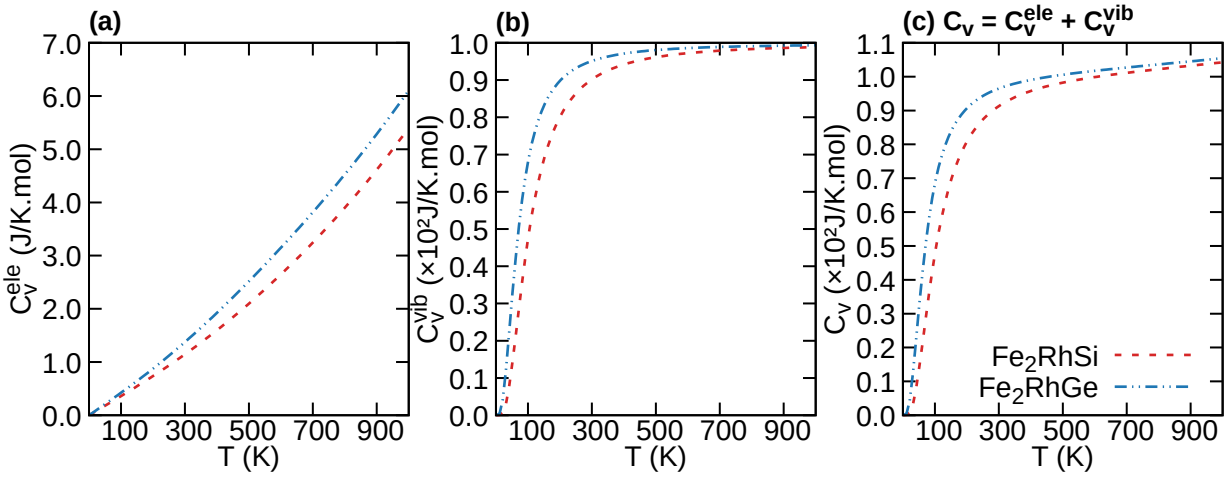


Figure D.27 – Chaleur spécifique C_v en fonction de la température.

Les valeurs ajustées de γ et β sont présentées dans le tableau D.12. Il est évident que la fonctionnelle SCAN donne des valeurs plus élevées par rapport aux données expérimentales. De même, l'approche GGA+U donne une valeur élevée pour Fe_2RhSi ($\gamma = 4.50 mJ/mol \cdot K^2$) et une valeur raisonnable pour Fe_2RhGe ($\gamma = 4.34 mJ/mol \cdot K^2$). Notamment, la méthode GGA s'ajuste bien aux résultats expérimentaux. Les valeurs de β sont en bon accord avec les données expérimentales.

Tableau D.12 – Valeurs ajustées de γ, β et T_D.

Alliages	Méthodes	γ (mJ/mol · K^2)	β (J/mol · K^4)	T_D (K)
Fe_2RhSi	PBE	3.55	1.01×10^{-4}	401
	PBE+U	4.50	—	—
	SCAN	5.01	—	—
	Expt. [247]	3.09	1.13×10^{-4}	409
Fe_2RhGe	PBE	4.16	2.39×10^{-4}	345
	PBE+U	4.34	—	—
	SCAN	5.61	—	—
	Expt. [247]	4.48	2.02×10^{-4}	338

La chaleur spécifique électronique C_v^{ele} dans la figure D.27(a) augmente presque linéairement avec la température en raison de l'augmentation de l'excitation thermique des électrons dans les alliages. La chaleur spécifique électronique de Fe_2RhGe est supérieure à celle de Fe_2RhSi en raison de la valeur plus élevée du coefficient γ de Fe_2RhGe par rapport à ce dernier. Le coefficient γ est lié à la densité d'états au niveau de Fermi. Étant donné que Fe_2RhSi est prévu d'être un demi-métal et que Fe_2RhGe est un métal, la densité d'états de Fe_2RhGe sera plus élevée que celle de Fe_2RhSi. Cette assertion est confirmée par Y. Venkateswara et al. dans la référence [247].

La figure D.27(b) illustre les courbes de la chaleur spécifique vibrationnelle C_v^{vib}. D'après la figure, C_v^{vib} pour Fe_2RhGe est plus élevé que celui de Fe_2RhSi, ce qui est principalement dû à la valeur plus élevée de $\beta = 2.39 \times 10^{-4}$J/mol · K^4 associée au premier Heusler. Il est important de noter que le coefficient β est directement lié à la température de Debye T_D. Les valeurs expérimentales de T_D dans le tableau D.12 ont été dérivées de la mesure expérimentale de β [247]. Dans le contexte de cette étude, T_D est calculée en évaluant la vitesse moyenne du son. Cette vitesse est déterminée en prenant la moyenne angulaire des vitesses du son calculées pour diverses directions de propagation en résolvant l'équation de l'onde de Christoffel [250]. La température de Debye calculée $T_D = 401$K pour Fe_2RhSi montre un bon accord avec la valeur expérimentale 409K [6]. De même, pour Fe_2RhGe, $T_D = 345$K correspond bien à la valeur expérimentale 338K.

La température de Debye est liée à de nombreuses propriétés physiques et décrit le comportement du C_v^{vib}. Pour des températures bien supérieures à la température de Debye ($T >> T_D$), C_v^{vib} approche la loi de Dulong et Petit, qui stipule qu'à haute température, $C_v^{vib} = 3nR \approx 100$J/K · mol, où n représente le nombre d'atomes dans la cellule unitaire.

Pour relier cette étude aux données expérimentales [247], nous analysons la chaleur spécifique $C_v = C_v^{ele} + C_v^{vib}$ dans la figure D.27(c). Il est clair que la contribution majeure provient du C_v^{vib} vibrationnelle. À 275K, la mesure expérimentale de C_v donne $C_v = 100$J/K · mol pour Fe_2RhSi et $C_v = 107$J/K · mol pour Fe_2RhGe [247]. Ces valeurs sont très sensibles aux valeurs théoriques de notre étude : $C_v = 89.46$J/K · mol pour Fe_2RhSi et $C_v = 90.47$J/K · mol pour Fe_2RhGe. Cette différence peut être justifiée par le fait que nous n'avons pas pris en compte la contribution de la chaleur spécifique magnétique pour les alliages magnétiques dans cette étude.

3.8.2 Entropie

Comme pour la capacité thermique, nous considérons uniquement deux composants de l'entropie S : l'entropie électronique S^{ele} et l'entropie vibrationnelle S^{vib}, de sorte que $S = S^{vib} + S^{ele}$.

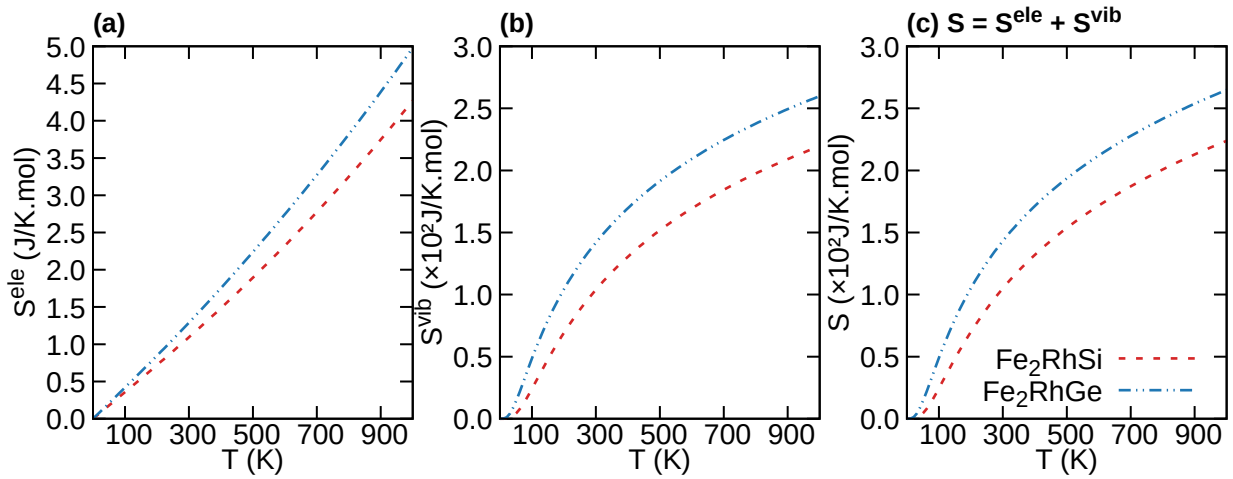


Figure D.28 – Entropie S en fonction de la température.

Selon la figure D.28, les composants de l'entropie S^{ele} et S^{vib} cette figure augmentent avec la température, ce qui entraîne une augmentation de l'entropie S. En outre, S^{ele} est négligeable par rapport à S^{vib}. L'entropie S^{ele} de Fe_2RhSi est supérieure à celle de Fe_2RhGe, car une densité d'états élevée au niveau de Fermi conduit à une entropie S^{ele} plus élevée, comme discuté précédemment dans cette étude [126]. L'augmentation de S^{ele} est une conséquence de l'excitation thermique des électrons. En conséquence, les électrons possèdent plus d'énergie et passent à des états d'énergie plus élevés. Cela conduit à plus de configurations possibles pour les électrons, ce qui augmente l'entropie électronique S^{ele}. De la même manière, S^{vib} augmente avec l'augmentation de la température. Cela est dû à l'excitation thermique des atomes, qui absorbent plus d'énergie, entraînant une vibration plus vigoureuse des atomes.

3.9 Propriétés mécaniques

Avant de discuter des constantes élastiques en fonction de la température, il est nécessaire d'évaluer leur stabilité mécanique en discutant la validation du critère de Born [147]. À diverses températures, il a été observé dans la figure D.29(a-f) que tous les coefficients C_{ij} présentent des valeurs positives, et la constante élastique C_{12} maintient toujours une valeur inférieure à celle de C_{11} sur toute la plage de température, indiquant ainsi la stabilité mécanique des matériaux étudiés dans la plage de température de 0K à 1000K. Les valeurs de C_{ij}, de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe sont relativement insensibles à la température en dessous de 100K (ou 70K pour Fe_2RhGe), mais diminuent linéairement avec la température au-dessus de 100K (ou 70K pour Fe_2RhGe).

En utilisant C_{ij}, nous avons calculé les variables macro-élastiques ou modules élastiques. Tous ces modules sont tracés en fonction de la température dans la figure D.30 pour Fe_2RhSi et Fe_2RhGe. Les courbes des modules élastiques dans cette figure exhibent un comportement similaire à celui des C_{ij} dans la figure D.29, ainsi, la capacité de résister à la déformation mécanique des alliages diminue et ils deviennent moins rigides à mesure que la température augmente. De plus, les modules élastiques de Fe_2RhSi sont plus élevés que ceux de Fe_2RhGe ; donc, Fe_2RhSi présente une bonne résistance à

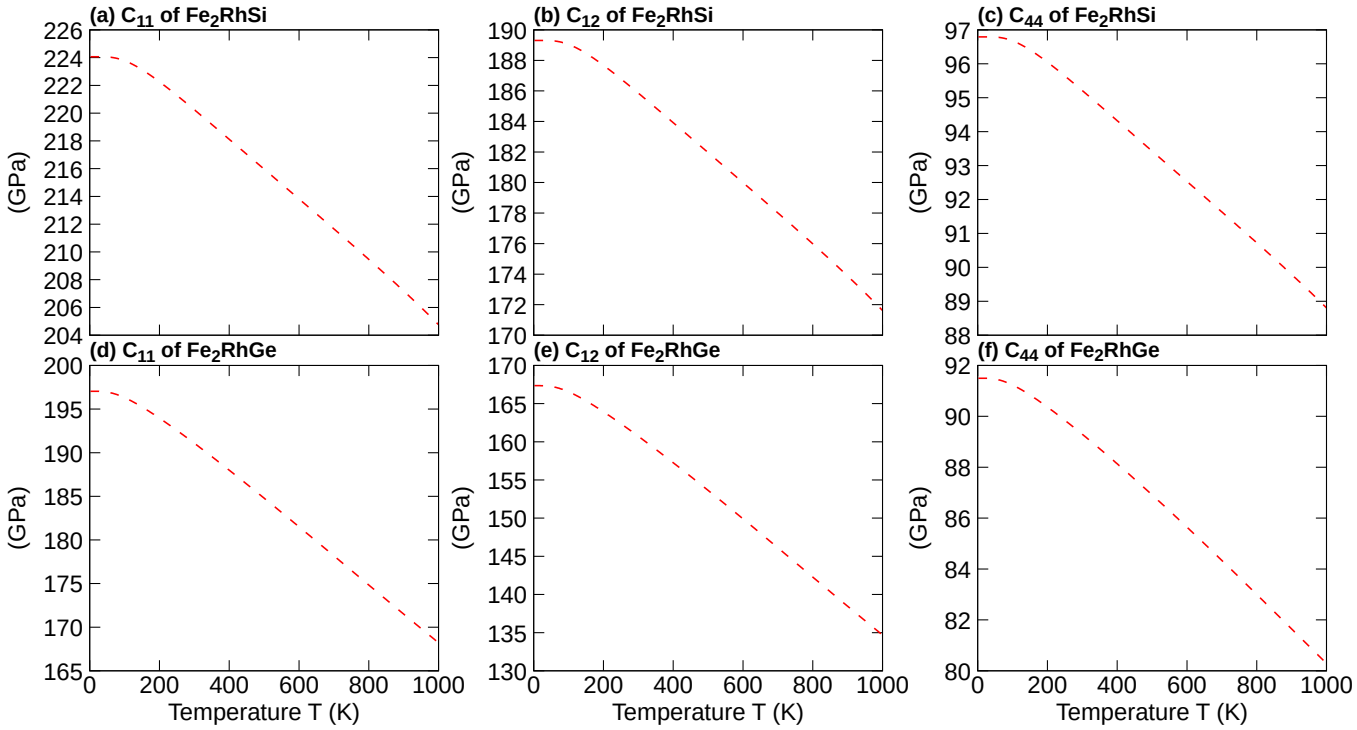


Figure D.29 – Constantes élastiques C_{ij} en fonction de la température.

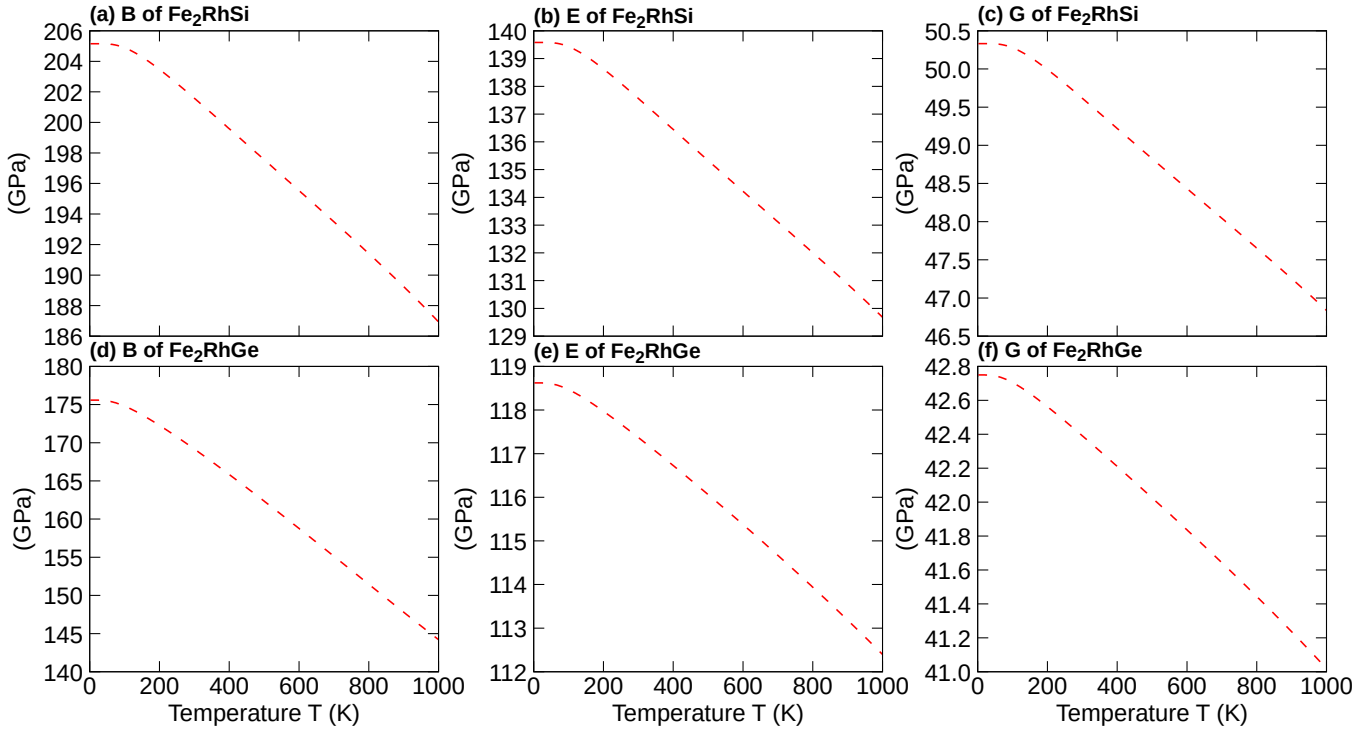


Figure D.30 – Modules élastiques B, G et E en fonction de la température.

la déformation volumique, une bonne rigidité en réponse aux forces de cisaillement dans la plage de température de $0 - 1000$K. La diminution de B, E et G lorsque la température augmente peut s'expliquer par la diminution des C_{ij}. Une explication plus sophistiquée réside dans la connexion entre leur diminution et l'affaiblissement des liaisons inter-atomiques. Ce phénomène résulte de l'excitation thermique des atomes, entraînant une augmentation de leurs vibrations et de la distance entre les atomes.

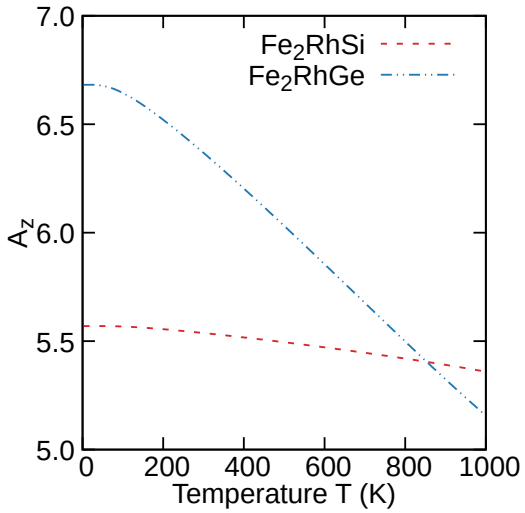


Figure D.31 – Indice d'anisotropie de Zener A_z en fonction de la température.

L'anisotropie d'un matériau est quantifiée par la relation $A_z = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$, à savoir l'indice d'anisotropie de Zener. Dans la figure D.31, nous avons tracé la courbe d'anisotropie pour chaque alliage. Comme $A_z > 1$, les alliages démontrent une anisotropie ; de plus, ces alliages peuvent être classés comme fortement anisotropes.

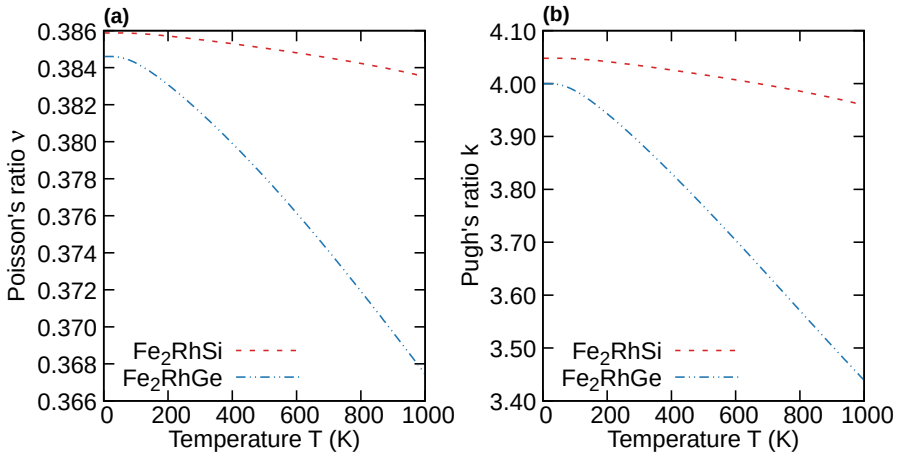


Figure D.32 – Coefficients de Poisson ν et de Pugh k en fonction de la température.

Dans la figure D.32, nous avons représenté les coefficients de Poisson ν et de Pugh k en fonction de la température. Pour toutes les valeurs de température comprises entre 0 et 1000K, le rapport ν est supérieur à 0.3 et le rapport k est supérieur à 1.75 pour les deux alliages, donc, Fe_2RhSi et Fe_2RhGe sont ductiles. La ductilité est associée à la liaison métallique dans les matériaux. Donc, nous pouvons conclure que les liaisons entre les atomes sont métalliques. Pour confirmer cette suggestion, nous nous appuyons sur le critère de Pettifor [143, 144], qui stipule que si la pression de Cauchy définie par la relation $P_C = C_{12} - C_{44}$ est positive, les liaisons sont métalliques ; donc, la suggestion précédente est bien confirmée, puisque, et d'après la figure D.29 qui indique que le coefficient C_{12} est toujours supérieur à C_{44} pour chaque valeur de température.

4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et mécaniques du Heusler inverse ferrimagnétique Mn_2RhSi. Nos résultats

montrent que la structure cristalline de Mn_2RhSi est du groupe d'espace $F\bar{4}3m$ sans possibilité de distorsion tétragonale, que ce soit par la fonctionnelle PBE ou r^2SCAN. Le calcul des énergies de cohésion et de formation prévoit à la fois la stabilité dynamique et chimique. La structure électronique montre un comportement métallique dans le canal de spin majoritaire, tandis que dans le canal de spin minoritaire, il y a une bande interdite d'une largeur de 0.49eV donnée par PBE ou 0.85eV donnée par r^2SCAN, c'est raison de la classification de Mn_2RhSi comme un demi-métal. La demi-métallicité correspond bien au moment magnétique total entier ($+3\mu_B$) prévue par la règle de Slater-Pauling. Dans l'étude magnétique, il y a une interaction d'échange antiferromagnétique et ferromagnétique, et la température de Curie à laquelle Mn_2RhSi devient paramagnétique est de 460K. Les deux autre Heusler Fe_2RhSi et Fe_2RhGe étudiés dans la deuxième partie sont des métaux ferromagnétiques et ceci confirmé par les trois fonctionnelles PBE, méta-GGA ainsi ils possèdent une température de Curie assez large d'environ 900K, ces résultat sont en bon accord avec les étude expérimentales,

Les propriétés thermodynamiques données par la fonctionnelle PBE de Fe_2RhSi et Fe_2RhGe sont aussi en bon accord avec les études expérimentales. Les constantes élastiques des trois Heusler calculées en utilisant l'approximation quasi-harmonique montrent que ces Heusler sont mécaniquement stables, puisque les C_{ij} satisfont bien le critère de Born dans la plage de température de $0-1000$K. Les constantes et les modules élastiques diminuent quand la température augmente, un comportement classique dû à l'expansion thermique et à l'augmentation des paramètres de la maille qui va affaiblir les bondes inter-atomiques. De plus, les valeurs des coefficients de Poisson et de Pugh indiquent que ces trois Heusler sont ductiles, et que les liaisons entre les atomes sont métalliques. Ce dernier résultat est confirmé par le signe positif de la pression de Cauchy.

En résumé, la grande valeur de la bande interdite assure que la propriété de demi-métallicité peut être maintenue à température ambiante, et étant donné que Mn_2RhSi a une température de Curie de 460K supérieure à 300K, un faible moment magnétique et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la nature ductile de ses liaisons, alors le ferrimagnétique Mn_2RhSi Heusler peut servir comme une bonne solution pour les applications spintroniques à température ambiante. L'autre étude théorique des propriétés physiques des alliages Fe_2RhSi et Fe_2RhGe, ouvrant la voie à de futures recherches dans la conception et l'utilisation de ces deux alliages. La concordance entre les calculs des propriétés mécaniques et thermodynamiques et les données expérimentales confirme la validité de nos résultats.

Chapitre E

Alliages Heusler quaternaires

1 Introduction

Les alliages Heusler sont connus pour leur remarquable stabilité thermique, ce qui les rend très attractifs pour les applications dans les systèmes thermoélectriques (TE). L'effet thermoélectrique est la conversion de chaleur en énergie électrique [251]. Les matériaux avec une bande interdite nulle ou étroite ont le potentiel d'être des matériaux thermoélectriques efficaces avec un facteur de puissance et un facteur de mérite élevés [252]. L'étude des matériaux, en particulier pour les applications thermoélectriques, représente un défi pour les scientifiques et une nécessité pour les industriels. La majorité des semi-conducteurs Heusler se caractérisent par une faible conductivité thermique, un coefficient de Seebeck élevé et une haute conductivité électrique [77]. L'objectif fondamental des matériaux TE est la conversion d'un gradient de température en électricité via l'effet de Seebeck, ce qui sous-tend leur utilité dans les systèmes de génération d'électricité ou de refroidissement. Pour être considérés comme appropriés pour les applications TE, ces matériaux doivent maintenir le gradient de température aussi longtemps que possible sans homogénéisation thermique rapide. Cela ne peut être réalisé que s'ils possèdent une faible conductivité thermique, afin d'éviter la dissipation rapide du gradient de température. C'est pourquoi l'efficacité d'un matériau TE est directement liée à son facteur de mérite zT. Le paramètre zT prend en compte les conductivités thermique et électrique [77], un zT plus élevé indiquant une meilleure performance thermoélectrique, en particulier grâce à une conductivité thermique plus faible [253].

Bien que la découverte de nouveaux alliages par des processus de synthèse expérimentale puisse être à la fois longue et coûteuse, la demande des alliages possédant des propriétés spécifiques et désirables continue de croître rapidement en fonction des applications spécifiques dans divers domaines. Dans ce chapitre, nous nous concentrons sur le réexamen des propriétés électroniques et structurales des Heusler semi-conducteurs ferrimagnétiques, compris CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl. Notre investigation inclut une étude et une analyse de leurs propriétés thermoélectriques en utilisant la fonctionnelle r^{2}SCAN, avec une discussion sur le potentiel d'utilisation de ces alliages en tant que matériaux thermoélectriques en fonction des concentrations de porteurs de charge.

2 Propriétés thermoélectriques de CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl

2.1 Méthodes computationnelles

Dans cette étude, tous les calculs des propriétés structurales et électroniques ont été réalisés en utilisant un modèle computationnel basé sur DFT, un ensemble de base d'ondes planes et des pseudo-potentiels, implémentés dans le code `QUANTUM ESPRESSO` [110–112].

Pour nos calculs, nous avons utilisé des pseudo-potentiels à norme conservée (NCPP) provenant de la bibliothèque `Pseudo Dojo` [203–206]. Les configurations de référence des atomes sont les suivantes : Cr : [Ar] $3d^5\ 4s^1$; Ti : [Ar] $3d^2\ 4s^2$; V : [Ar] $3d^3\ 4s^2$; Zr : [Kr] $4d^{10}\ 5s^2$; Hf : [Xe] $4f^{14}\ 5d^2\ 6s^2$; et Al : [Ne] $3s^2\ 3p^1$. Nous avons fixé le seuil de coupure d'énergie cinétique pour la fonction d'onde à 100Ry et conservé la valeur par défaut pour la densité de charge. Pour les calculs de champ auto-cohérent, nous avons utilisé une grille de k-points de $8 \times 8 \times 8$, tandis que pour les calculs de champ non-auto-cohérent, nous avons utilisé une grille condensée de k-points de $40 \times 40 \times 40$. Lors de l'optimisation des structures, nous avons fixé la valeur seuil à 10^{-6}Ry. Pour les autres calculs, un seuil de 10^{-10}Ry a été appliqué, sauf pour les calculs de phonons, où un seuil de 10^{-12}Ry a été utilisé. Pour calculer la dispersion des phonons et la densité d'états des phonons, nous avons employé la théorie DFPT en utilisant une grille de q-points de $4 \times 4 \times 4$ [125, 208, 209]. Pour calculer les propriétés TE en fonction du potentiel chimique et de la concentration de porteurs de charge à différentes températures, nous avons utilisé le code `BoltzTraP2` basé sur la théorie semi-classique de Boltzmann [163].

Nous avons choisi des pseudo-potentiels à conservation de norme (NCPP) pour permettre l'utilisation de la fonctionnelle r^{2}SCAN de la bibliothèque `Libxc` [207, 245]. La fonctionnelle SCAN et ses variantes ont démontré des améliorations significatives par rapport à la fonctionnelle PBE traditionnelle pour le calcul et la prédiction des propriétés électroniques dans les alliages de métaux de transition et de terres rares, y compris les matériaux fortement liés [113, 115, 254, 255]. Notamment, la fonctionnelle méta-GGA r^{2}SCAN s'est révélée très efficace pour calculer les propriétés structurales et électroniques.

2.2 Résultats et discussion

2.2.1 Optimisation structurale

Dans cette section, nous avons examiné les structures cristallines de CrVTiAl, CrVZrAl, et CrVHfAl. Ces structures ont été déterminées grâce à une combinaison d'études théoriques [256–258] et expérimentales [259–261]. Les positions de Wyckoff des atomes dans les alliages sont les suivantes : 4a(0,0,0) pour Cr, 4b(0.50,0.50,0.50) pour V, 4d(0.75,0.75,0.75) pour Al, et 4c(0.25,0.25,0.25) pour Ti, Zr, ou Hf. Ces alliages Heusler quaternaires appartiennent au groupe d'espace F$\bar{4}$3m de N° 216. Étant donné que ces alliages Heusler présentent un comportement ferrimagnétique, nous avons vérifié qu'ils possédaient un moment magnétique net nul [259]. Pour optimiser ces structures, nous avons ajusté l'énergie totale en fonction du paramètre de la maille en utilisant l'équation d'état de Murnaghan [179, 180]. Les courbes d'ajustement de l'énergie totale présentées dans la figure E.2 montrent

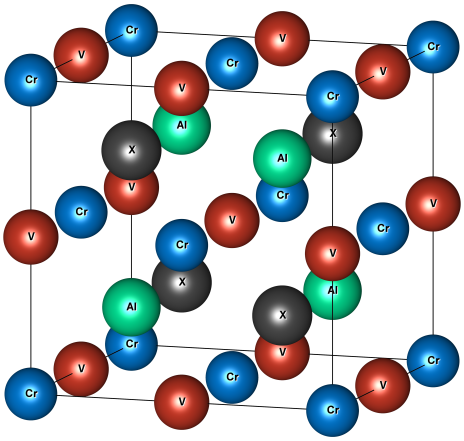


Figure E.1 – Structure cristalline de la phase cubique des alliages Heusler quaternaires.

des minima aux paramètres de réseau suivants : a = 6.216Å pour CrVTiAl, a = 6.421Å pour CrVZrAl, et a = 6.396Å pour CrVHfAl. Toutes les valeurs optimisées sont présentées dans le tableau E.1. Les résultats théoriques s'alignent bien avec les valeurs rapportées dans la littérature [256–258]. Cependant, pour CrVTiAl, il est notable que les valeurs expérimentales de 6.149Å [260], 6.14Å [259], et 6.136Å [261] déviennent légèrement de la valeur attendue. Cette légère différence peut être justifiée par le motif de diffraction des rayons X, qui indique un mélange de phases et la présence de défauts antisites entre Al et V/Cr [259–261].

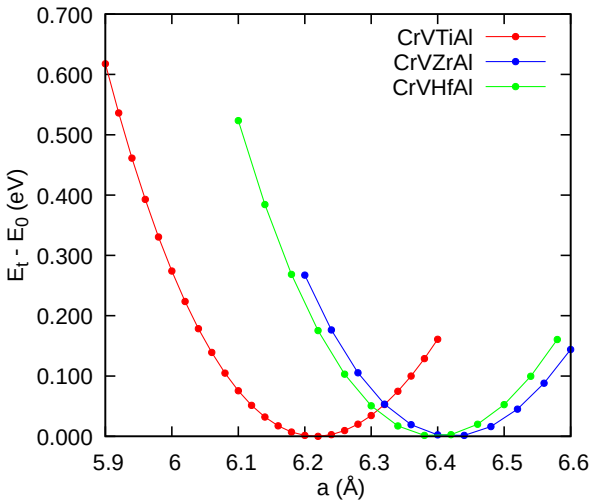


Figure E.2 – Différence entre l'énergie totale et l'énergie de l'état fondamental $E_t - E_0$ en fonction du paramètre de la maille a.

Pour calculer l'énergie de formation, nous avons calculé l'énergie totale des substances pures, donc, nous avons optimisé les atomes de Cr, Ti, V, Zr, et Hf dans leurs états purs massiques, qui ont été déterminés expérimentalement de cristalliser dans le groupe d'espace $Im\bar{3}m$ [262], et les atomes de Al dans leur état pur cristallisent dans $Fm\bar{3}m$ [262]. Les énergies de formation et de cohésion sont négatives, telles que présentées dans le tableau E.1, indiquent la stabilité des trois alliages. En conséquence, ces alliages peuvent être synthétisés et ils conservent leur stabilité dans la structure Heusler quaternaire appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Il est important de mentionner que

Tableau E.1 – Paramètre de réseau à l'équilibre a, énergie de formation ΔE_f et énergie de cohésion ΔE_c par atome.

Alliages	a en (Å)	ΔE_f en (eV/atome)	ΔE_c en (eV/atome)
CrVTiAl	6.216	−0.222	−6.905
expt. [260]	6.149	—	—
expt. [259]	6.14	—	—
expt. [261]	6.136	—	—
theo. [257]	6.20	—	—
theo. [256]	6.20	−0.155	—
theo. [258]	6.191	—	—
CrVZrAl	6.421	−0.194	−7.031
theo. [257]	6.41	—	—
theo. [256]	6.41	−0.113	—
theo. [258]	6.392	—	—
CrVHfAl	6.396	−0.202	−7.027
theo. [257]	6.38	—	—
theo. [256]	6.38	−0.098	—
theo. [258]	6.329	—	—

CrVTiAl a été synthétisé avec succès dans de nombreuses études expérimentales [259–261].

Certains alliages subissent une transformation martensitique [1, 10], dans laquelle la structure cristalline change, ce qui peut altérer les propriétés magnétiques et électroniques des alliages [12]. Il est courant d'induire une transformation martensitique par une distorsion tétragonale ou en modifiant le rapport des paramètres de la maille le long de direction c. La figure E.3 montre les courbes d'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les trois Heusler. Sur la gamme de c/a, les valeurs de ΔE sont toujours positives, avec un minimum pour chaque courbe se produisant à c/a = 1. Cela indique que la structure cubique est plus stable et que les matériaux ne sont pas susceptibles de subir une distorsion tétragonale. La distorsion tétragonale est liée à l'instabilité de la structure électronique et donc à la densité d'états au niveau de Fermi. Si la densité d'états au niveau de Fermi est inférieure à 1State/eV, la probabilité d'une distorsion tétragonale est nulle. Comme CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl sont des semi-conducteurs magnétiques avec une bande interdite dans les deux directions de spin, majoritaire et minoritaire, comme il sera discuté dans la section suivante, la distorsion tétragonale ne peut pas se produire. En général, les alliages Heusler semi-conducteurs ont une probabilité plus faible de subir une transition martensitique par rapport aux Heusler métalliques en raison de leur densité d'états nulle au niveau de Fermi. Ce résultat a été bien établi pour les Heusler ternaires et reste vrai pour les quaternaires [1].

Le tableau E.2 présente les moments magnétiques des atomes à l'état fondamental en utilisant différentes fonctionnelles. Les moments magnétiques calculés avec r^{2}SCAN sont plus élevés que ceux donnés par PBE et inférieurs à ceux donnés par SCAN dans l'étude précédente rapportée par G. Winter et al. [258]. Tous les Heusler quaternaires étudiés dans cette partie présentent un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total nul. Cela signifie que les moments magnétiques de spin des atomes de Cr sont antiparallèles aux moments magnétiques de spin des autres atomes. Les atomes Cr ont des moments magnétiques négatifs significatifs d'environ $-3.1\mu_B$. Les atomes V ont des moments magnétiques de spin positifs légèrement inférieurs en valeur absolue à ceux des atomes

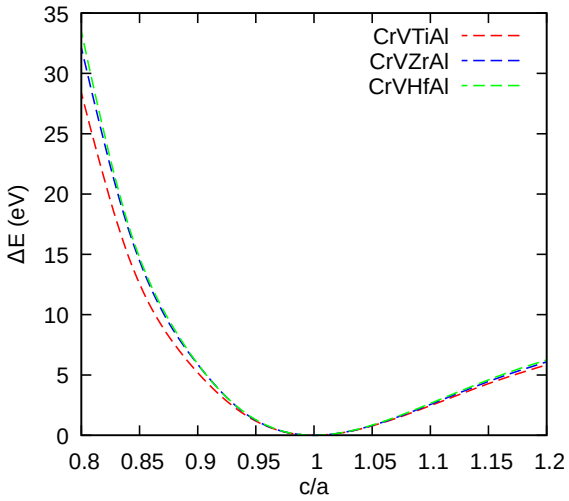


Figure E.3 – La différence d'énergie, ΔE, entre les énergies de la structure tétragonale et de la structure fondamentale cubique en fonction du rapport c/a.

Tableau E.2 – Moments magnétiques calculés en utilisant les fonctionnelles PBE, r^{2}SCAN et SCAN. (X = Ti, Zr ou Hf)

Alliages	Fonctionnelle	m(Cr) en (μ_B)	m(V) en (μ_B)	m(X) en (μ_B)	m(Al) en (μ_B)	m_t en (μ_B)
CrVTiAl	PBE	−2.769	+2.086	+0.418	+0.019	0.00
	PBE [257]	−3.10	+2.50	+0.58	+0.02	0.00
	r^{2}SCAN	−3.078	+2.204	+0.559	+0.022	0.00
	SCAN [258]	−3.305	+2.384	+0.539	+0.005	0.00
	Expt. [259]	—	—	—	—	1.0×10^{-3}
	Expt. [260]	—	—	—	—	2.3×10^{-3}
CrVZrAl	PBE	−2.921	+2.340	+0.235	+0.033	0.00
	PBE [257]	−3.27	+2.81	+0.40	+0.06	0.00
	r^{2}SCAN	−3.261	+2.524	+0.286	+0.033	0.00
	SCAN [258]	−3.395	+2.584	+0.333	+0.009	0.00
CrVHfAl	PBE	−2.868	+2.311	+0.207	+0.032	0.00
	PBE [257]	−3.22	+2.79	+0.37	+0.06	0.00
	r^{2}SCAN	−3.188	+2.491	+0.244	+0.028	0.00
	SCAN [258]	−3.293	+2.539	+0.259	+0.009	0.00

Cr. Les atomes isovalents (X = Ti, Zr et Hf) ont un faible moment magnétique de spin positif, et les atomes Al n'ont presque pas de moment magnétique de spin. La structure magnétique est composée de trois sous-réseaux magnétiques alignés dans des directions opposées, comme illustré dans la figure E.4. Ces résultats sont cohérents avec ceux publiés précédemment [257–259], en particulier avec les mesures de magnétisation expérimentales réalisées par Y. Venkateswara et al. [259] et G. M. Stephen et al. [260] sur CrVTiAl. Dans ce Heusler, un très faible moment magnétique d'environ 10^{-3} μ_B par maille unitaire est mesuré ; ce résultat s'aligne avec la règle de Slater-Pauling, qui indique que le moment magnétique total m_t est lié au nombre d'électrons de valence par l'équation $m_t = N_v - 18$ [260, 263]. Puisque les Heusler étudiés ont $N_v = 18$, alors $m_t = 0$.

2.2.2 Stabilité dynamique

L'analyse des courbes de dispersion des phonons dans les figures E.5(a-c) révèle que les fréquences sont toutes positives, confirmant ainsi la stabilité dynamique de ces ces alliages. Les masses atomiques distinctes de Ti, Zr ou Hf influencent significativement les fréquences de vibration. Dans CrVTiAl,

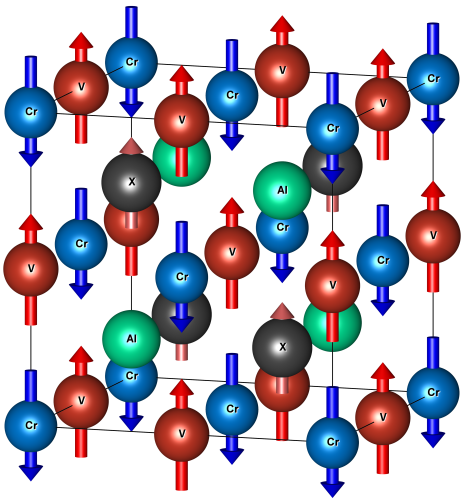


Figure E.4 – Structure magnétique des Heusler quaternaires ferrimagnétiques où X peut être Ti, Zr ou Hf.

les vibrations ont des fréquences plus élevées que dans CrVZrAl et CrVHfAl. Les alliages CrVZrAl et CrVHfAl ont des fréquences similaires dans le mode optique des phonons, tandis que les fréquences acoustiques de CrVZrAl sont inférieures à celles de CrVHfAl. Il est bien connu que les atomes lourds contribuent aux basses fréquences, tandis que les atomes légers contribuent aux hautes fréquences. En raison de sa grande masse, l'atome Hf contribue aux vibrations acoustiques avec une fréquence maximale d'environ 4.3THz. D'autre part, l'atome Zr contribue à la fois aux modes optiques de basse fréquence et aux modes acoustiques de haute fréquence, avec des fréquences allant de $5 - 6.7$THz. En revanche, l'atome de transition le plus léger Ti ne contribue qu'aux hautes fréquences acoustiques dans la plage de $6.8 - 8.5$THz. Il est important de noter que, même s'il y a une petite différence de masse entre les éléments dans CrVTiAl, un écart existe dans le spectre des phonons, alors qu'il est absent dans CrVZrAl et étroit dans CrVHfAl, malgré la différence de masse considérable entre Hf et les autres atomes.

Dans les matériaux avec une structure simple, la conductivité thermique du réseau κ_l est principalement déterminée par la contribution des phonons acoustiques, rendant l'influence des phonons optiques négligeable. Cependant, la présence des atomes lourds entraîne des fréquences plus basses, conduisant à des vitesses de groupe réduites et, par conséquent, à une conductivité κ_l réduite [264, 265]. Cette faible conductivité thermique du réseau améliore l'efficacité des matériaux thermoélectriques, suggérant que CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl ont un potentiel considérable pour servir comme des matériaux TE.

2.2.3 Propriétés électronique et état magnétique

Dans nos calculs, nous analysons la structure électronique en utilisant la fonctionnelles r^{2}SCAN méta-GGA, cette fonctionnelle est préférée pour sa meilleure précision dans la prédiction des propriétés de la structure électronique et des propriétés physiques associées. Par conséquent, dans les sections suivantes, on s'intéresse uniquement aux résultats obtenus avec la fonctionnelle r^{2}SCAN [113, 115, 118]. Nous fournirons également la largeur de la bande interdite en utilisant PBE pour illustrer l'impact de la fonctionnelle choisie sur cette largeur de gap.

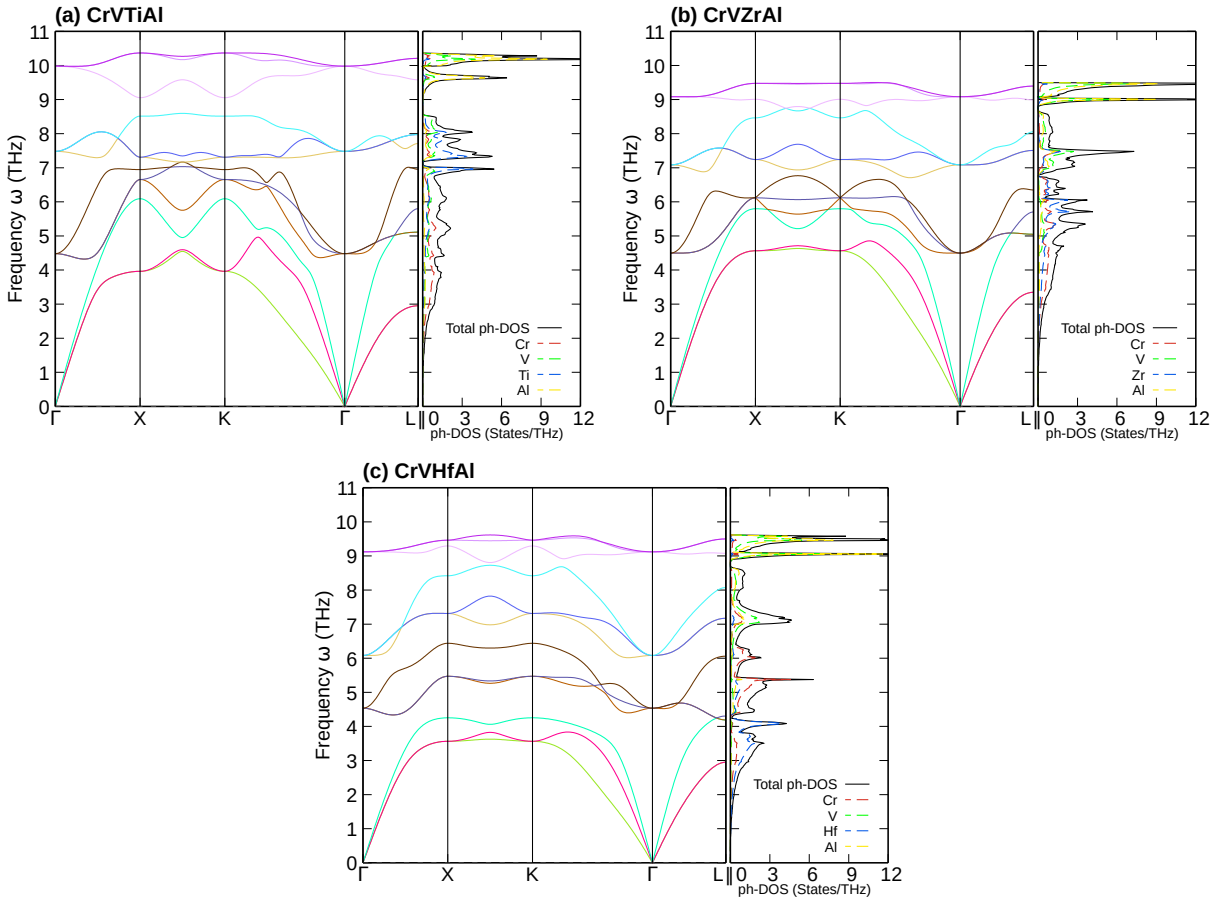


Figure E.5 – Structure de bandes et de la densité d'états phononiques.

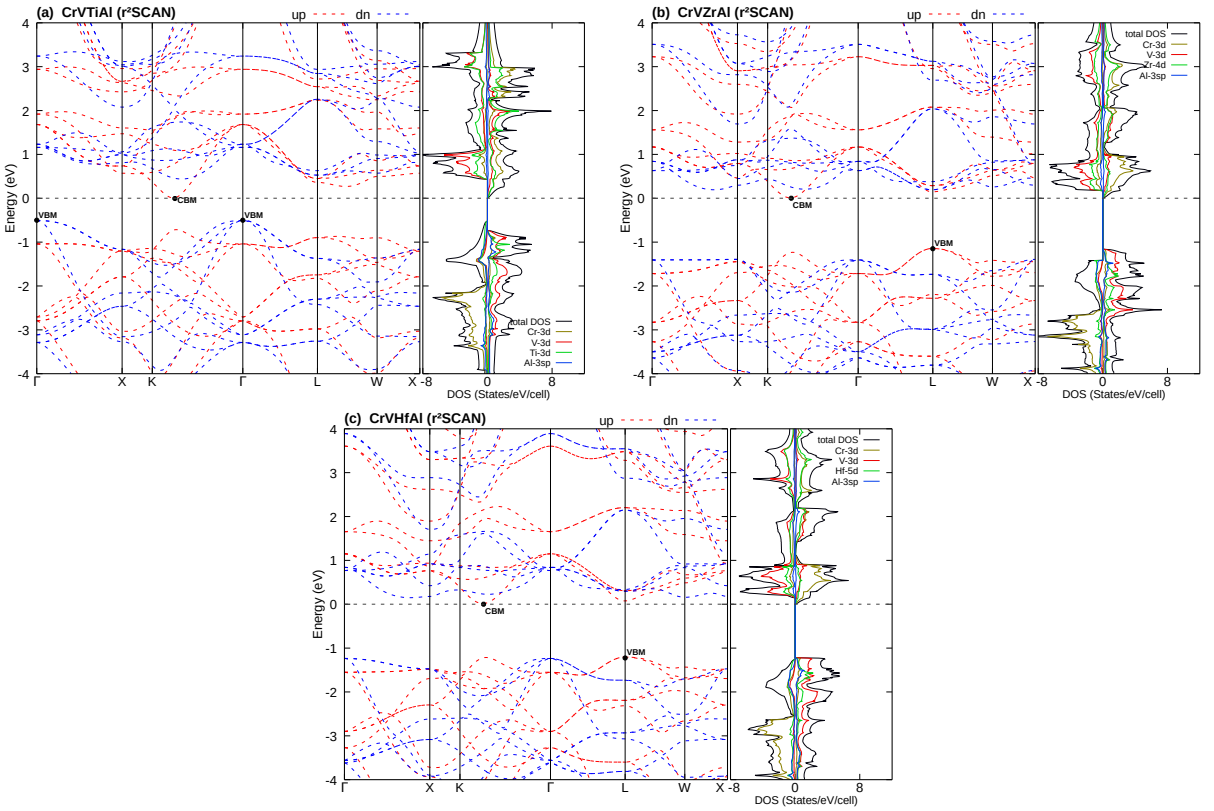


Figure E.6 – Structure de bandes et densité d'états électroniques calculées en utilisant la fonctionnelle r^{2}SCAN.

La figure E.6 présente les structures de bande (BS) et les densités d'états (DOS) électroniques de CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl en utilisant la fonctionnelle r^{2}SCAN [115]. Les trois alliages Heusler présentent une bande interdite dans les deux directions de spin. Les bandes interdites obtenues par la fonctionnelles r^{2}SCAN sont : 0.530eV, 1.158eV, et 1.255eV pour CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl, respectivement. Les bandes interdites calculées avec la fonctionnelle r^{2}SCAN sont généralement plus larges que celles obtenues avec les fonctionnelles PBE et SCAN, comme indique le tableau E.3 ci-dessous.

Tableau E.3 – Valeurs des bandes interdites en eV fournies par fonctionnelles PBE, r^{2}SCAN et SCAN.

Fonctionnelles	CrVTiAl	CrVZrAl	CrVHfAl
PBE[a]	0.442	0.778	0.741
r^{2}SCAN[a]	0.530	1.158	1.255
SCAN[b]	0.558	1.055	1.078

[a] Référence [7].
[b] Référence [258].

En observant la figure E.6(a), nous constatons une bande interdite indirecte dans CrVTiAl. Cette bande interdite existe entre le maximum de la bande de valence (VBM) de l'état de spin minoritaire, situé au point Γ, et le minimum de la bande de conduction (CBM) de l'état de spin majoritaire entre le point K et le point Γ. Lorsque nous examinons les structures de bandes dans la figure E.6(b,c) pour CrVZrAl et CrVHfAl, nous trouvons que ces alliages Heusler présentent des bandes interdites entre les VBM et CBM uniquement pour les bandes de spin majoritaire. Dans de tels semi-conducteurs avec une bande interdite indirecte, les transitions électroniques entre les bandes de valence et de conduction nécessitent un changement d'impulsion. Typiquement, des processus comme l'absorption ou l'émission de phonons jouent un rôle crucial dans le changement d'impulsion.

En analysant la densité d'états donnée par r^{2}SCAN dans la figure E.6 pour les trois alliages, nous observons une asymétrie entre les états de spin majoritaire et minoritaire, une caractéristique attribuée à la nature ferrimagnétique de ces alliages. De plus, la densité d'états révèle que la largeur de la bande interdite dans l'état de spin majoritaire est plus étroite que dans l'état de spin vers minoritaire. Notamment, le niveau de Fermi croise le bas des bandes de conduction dans l'état de spin majoritaire. Les DOS partiales, également représentées dans les mêmes figures, montrent que l'atome de Cr contribue le plus à la DOS totale et qu'elle est presque répartie également entre les bandes de conduction et de valence. Cet atome contribue de manière significative et forme une hybridation entre Cr-3d et V-3d dans tous les trois Heusler. Dans le cas des atomes isovalents Ti, Zr et Hf, leur contribution principale réside dans les bandes de conduction et conduisant à une hybridation orbitale entre Ti-3d, Zr-4d, ou Hf-5d avec Cr-3d et V-3d. En résumé, notre analyse révèle que CrVTiAl, CrVZrAl, et CrVHfAl sont des semi-conducteurs ferrimagnétiques avec un moment magnétique net de zéro et possèdent une bande interdite indirecte de largeur 0.532, 1.158, et 1.255eV, respectivement.

2.2.4 Propriétés thermoélectriques

Nous avons calculé les propriétés de transport thermoélectrique en utilisant une approche semi-classique implémentée dans `BoltzTraP2` [163]. Étant donné que nous avons des composés magnétiques, nos calculs ont impliqué l'interpolation de la structure de bande électronique pour chaque état de spin. Pour évaluer les paramètres thermoélectriques, nous avons utilisé le modèle *two-current*, qui est adapté aux matériaux magnétiques utilisés à des températures inférieures à la température de Curie T_C pour garantir la préservation des directions de spin atomique [266–268]. La température T_C estimée pour les alliages ferrimagnétiques compensés étudiés dépasse 2000K [256]. Par conséquent, l'étude des propriétés de transport est limitée à des températures allant jusqu'à 900K. En combinant les structures de bande électronique interpolées pour les états de spin majoritaire et minoritaire, nous avons obtenu le coefficient de Seebeck total S, la conductivité électrique σ et la conductivité thermique électronique κ_e. Ces paramètres peuvent être exprimés à l'aide des formules suivantes [266–268] :

$$\begin{aligned} \kappa_e &= \kappa_e^{\uparrow} + \kappa_e^{\downarrow} \\ \sigma &= \sigma^{\uparrow} + \sigma^{\downarrow} \\ S &= \frac{S^{\uparrow} \times \sigma^{\uparrow} + S^{\downarrow} \times \sigma^{\downarrow}}{\sigma^{\uparrow} + \sigma^{\downarrow}} \end{aligned}$$

Malheureusement, toutes les valeurs générées par le code `BoltzTraP2` sont exprimées en fonction du temps de relaxation τ, à l'exception du coefficient de Seebeck. En utilisant le code `BoltzTraP2`, nous avons pu calculer les paramètres de transport électronique tels que la conductivité thermique électronique par temps de relaxation κ_e/τ et la conductivité électrique par temps de relaxation σ/τ et le coefficient Seebeck de S. Ces calculs ont été effectués sur une gamme de potentiels chimiques allant de -2eV à $+2$eV à des températures fixes de 300K, 600K et 900K. Le potentiel chimique est référencé à l'énergie de Fermi avec une valeur de $\mu = 0$ correspondant à l'énergie de Fermi de l'état fondamental. Les valeurs positives de μ représentent un dopage par électrons, tandis que les valeurs négatives indiquent un dopage par trous.

Pour éliminer le temps de relaxation de σ/τ et κ_e/τ, et avant de plonger dans les propriétés TE, nous avons estimé τ en utilisant une combinaison de mesures expérimentales de la conductivité électrique de l'étude de Y. Venkateswara [259] sur CrVTiAl et des valeurs théoriques de notre étude. L'étude expérimentale de Y. Venkateswara couvre une plage de température de 0K à 400K. Pour dériver τ en fonction de la température, nous avons utilisé quatre valeurs de température : 100K, 200K, 300K et 400K. Le temps de relaxation est calculé en utilisant le rapport suivant :

$$\tau = \frac{\sigma_{exp}}{(\sigma/\tau)_{th}}$$

Le tableau E.4 regroupe les valeurs expérimentales de σ_{exp} citées dans la référence [259], ainsi que les valeurs calculées de $(\sigma/\tau)_{th}$ [7] et les valeurs calculées correspondantes de τ à différentes températures. Selon la théorie *Deformation Potentials* [269], le temps de relaxation est inversement

Tableau E.4 – Calcul de τ à partir de σ et σ/τ.

Températures	100K	200K	300K	400K
$(\sigma/\tau)_{\text{th}}$ (10^{18} S/m.s)[a]	1.307	3.334	5.872	8.794
σ_{exp} (10^{5} S/m)[b]	3.70	3.77	3.83	3.89
τ (10^{-14} s)	28.309	11.307	06.522	04.423

[a] Valeurs théoriques citées en référence [7].
[b] Valeurs expérimentales citées en référence [259].

proportionnel à la racine carrée du cube de la température [269, 270] :

$$\tau = \frac{\mathrm{C}}{\sqrt{\mathrm{T}^3}}$$

où C représente une constante. En ajustant les points de données dans le tableau E.4, nous avons déterminé que $\mathrm{C} = 2.146 \times 10^{-11}$ s $\cdot$ $\mathrm{K}^{1.5}$. La figure E.7 présente la courbe ajustée et le temps de relaxation calculé basé sur les valeurs expérimentales. Dans cette figure, nous observons que le temps de relaxation subit une diminution significative à basse température en dessous de 200K, tandis qu'à des températures plus élevées, il présente des variations mineures et tend à rester relativement constant au-delà de 400K. L'extrapolation de la courbe nous permet d'estimer le temps de relaxation à une température donnée. Les valeurs obtenues pour τ sont de 3.575×10^{-14}s, et 2.384×10^{-14}s, pour 600K et 900K, respectivement. Pour la température 300K, nous avons utilisé la valeur de τ fournie dans le tableau E.4 pour les calculs des propriétés TE. Même si ces valeurs sont dérivées de la conductivité expérimentale mesurée de CrVTiAl, nous avons utilisés ces temps de relaxation pour tous les alliages de cette étude, car ils possèdent la même nature semi-conductrice et présentent des courbes de dispersion des bandes presque identiques.

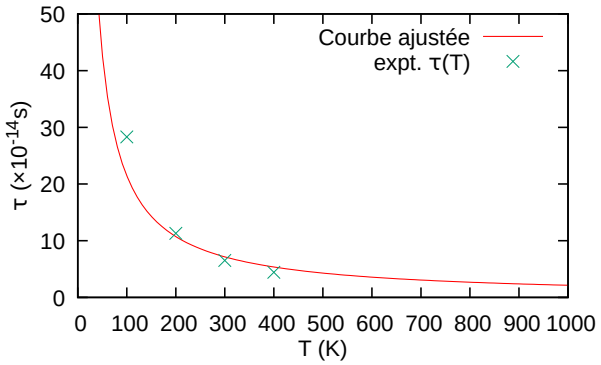


Figure E.7 – Courbe ajustée du temps de relaxation en fonction de la température τ(T).

La figure E.8 présente le coefficient de Seebeck total S ainsi que ses composantes, $S^{\uparrow}$ et $S^{\downarrow}$, tracées en fonction du potentiel chimique. Les courbes montrent que l'état de spin minoritaire présente un coefficient de Seebeck plus élevé par rapport à l'état de spin majoritaire, en particulier dans le cas de CrVTiAl et CrVZrAl. Ceci est attribué à l'écart de gap qui est plus grand dans l'état de spin minoritaire. Le coefficient de Seebeck est lié à la largeur de la bande interdite ; il augmente à mesure que la largeur du gap augmente [80]. Cependant, pour CrVHfAl, les composantes du coefficient de Seebeck pour les états de spin majoritaire et minoritaire sont presque égales en raison de la faible différence entre les écarts de gap dans les deux états de spin.

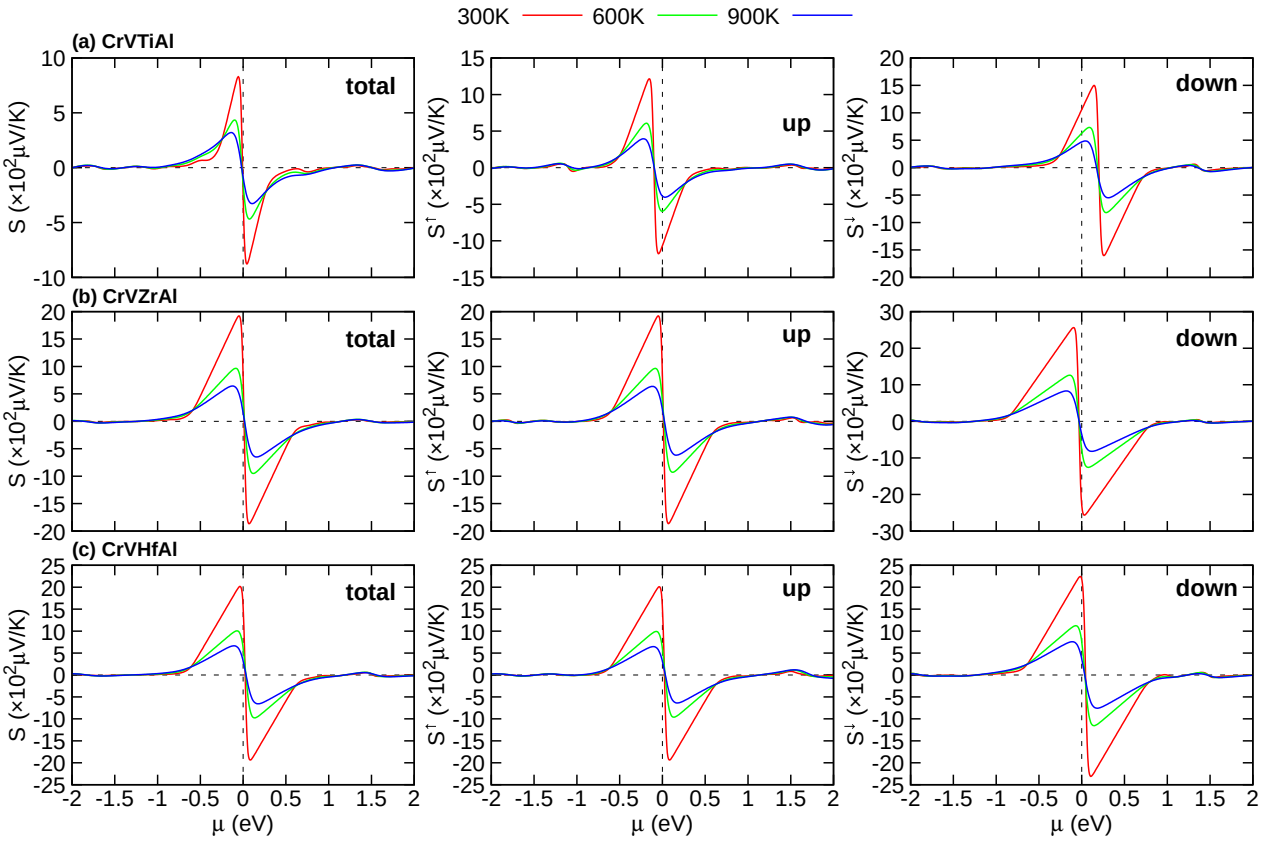


Figure E.8 – Coefficient de Seebeck en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K.

Dans la figure E.8(a-c), nous observons deux extrêmes du coefficient de Seebeck total de chaque composé à différentes valeurs de température : 300K, 600K et 900K. Les extrêmes se produisent à des valeurs négatives du potentiel chimique, indiquant le comportement de semi-conducteur de type P. Le tableau E.5 résume les valeurs maximales et minimales du coefficient de Seebeck obtenues dans cette étude. La valeur absolue de S diminue avec l'augmentation de la température pour chaque Heusler. Cette réduction est attribuée à l'excitation thermique, qui fournit l'énergie nécessaire pour que les électrons passent des bandes de valence aux bandes de conduction. Cela entraîne une augmentation du nombre de porteurs de charge libre (électrons ou trous), ce qui conduit à une diminution des valeurs de S. Il est à noter que les valeurs de S restent significatives, en particulier pour CrVZrAl et CrVHfAl. À 300K, S atteint environ 2000μV/K pour ces composés, et même s'il diminue avec la température, il reste au-dessus de 600μV/K à 900K.

Tableau E.5 – Extrémums du coefficient de Seebeck en μV/K à différentes températures [7].

Alliages		300K	600K	900K
CrVTiAl	S_{max}	+831	+434	+320
	S_{min}	−876	−468	−327
CrVZrAl	S_{max}	+1920	+966	+644
	S_{min}	−1865	−950	−650
CrVHfAl	S_{max}	+2018	+1005	+665
	S_{min}	−1938	−976	−656

Dans la figure E.9, nous présentons la conductivité thermique électrique σ et ses composantes ($\sigma^{\uparrow}$ et $\sigma^{\downarrow}$), en fonction du potentiel chimique à différentes températures (300K, 600K et 900K).

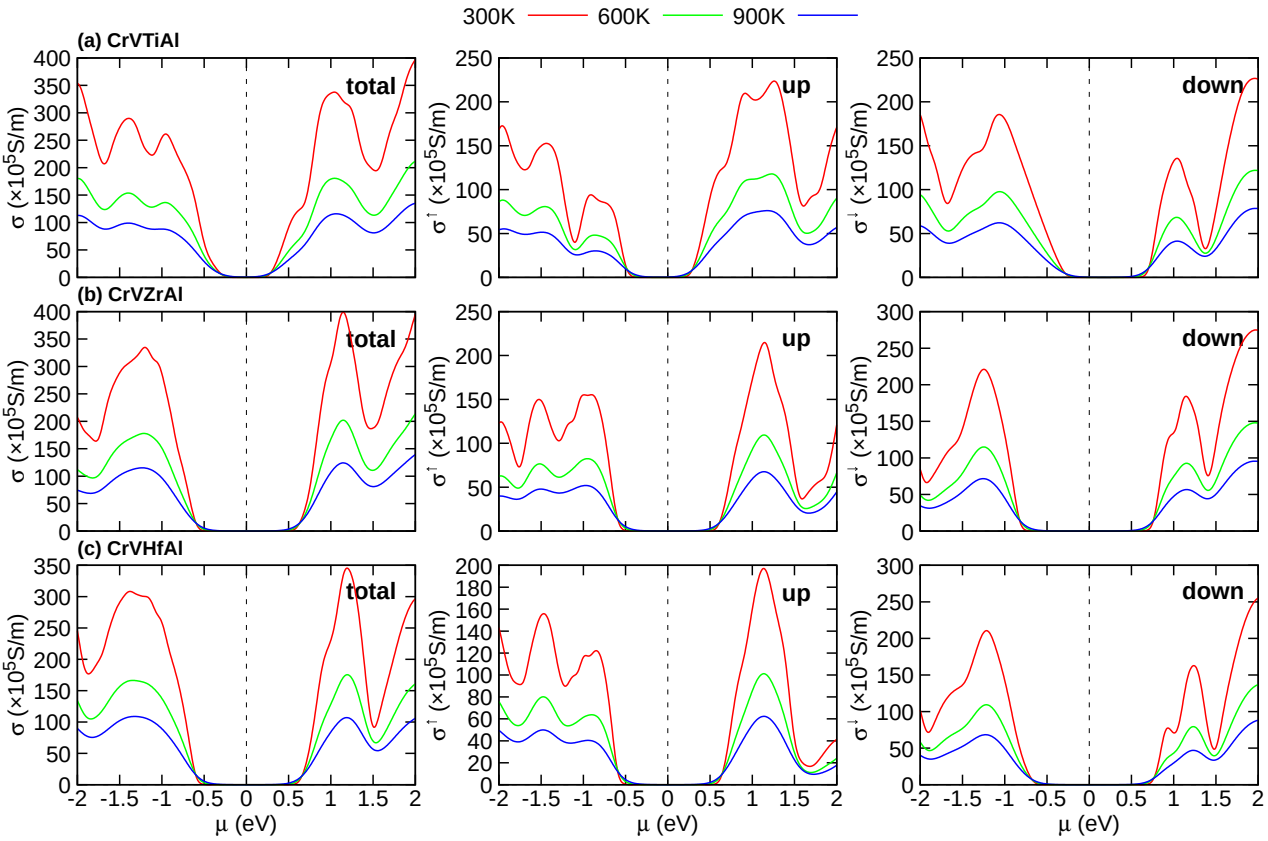


Figure E.9 – Conductivité électrique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K.

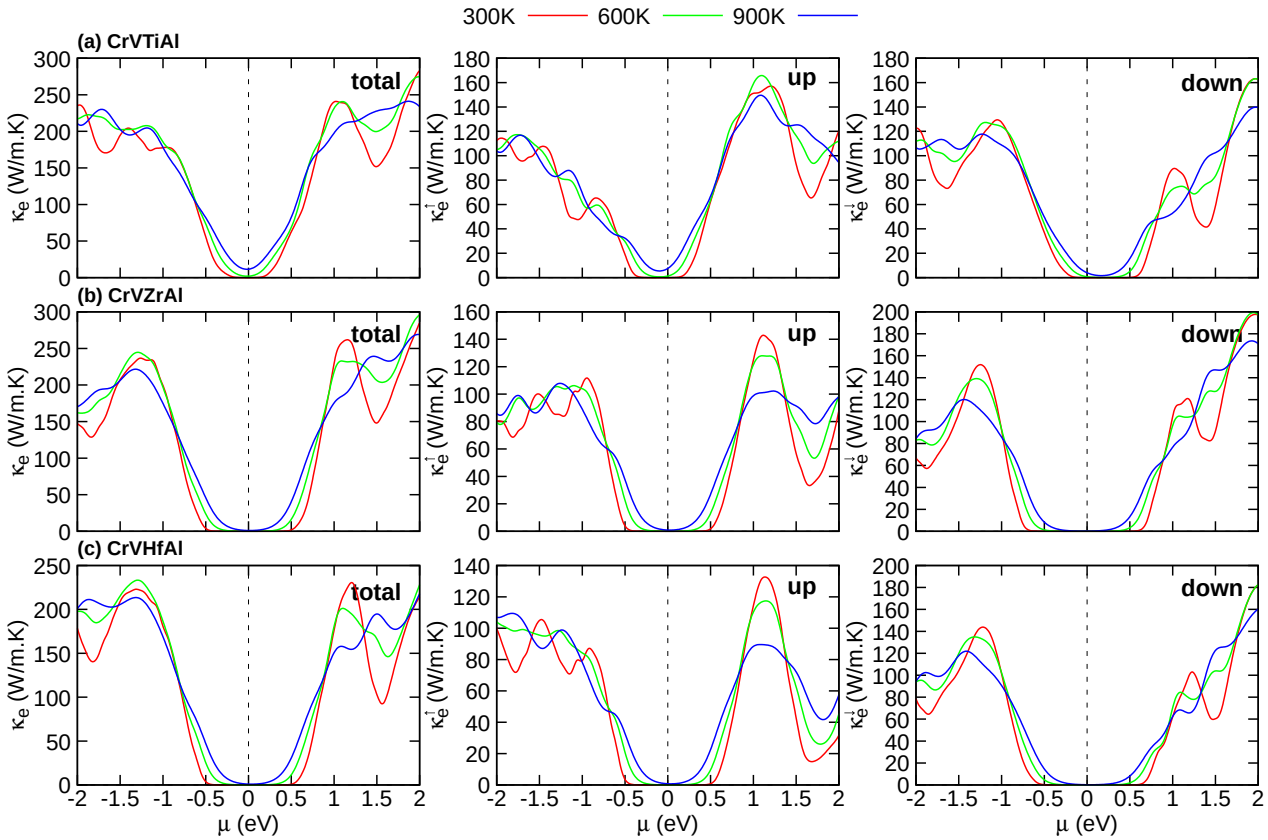


Figure E.10 – Conductivité thermique électronique en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K.

Pour des potentiels chimiques compris entre -0.3eV et $+0.3$eV, CrVTiAl présente une conductivité relativement faible, tandis que, les deux autres alliages dans l'intervalle de μ compris entre -0.5eV et $+0.5$eV. Au niveau de Fermi ($\mu = 0$eV), σ augmente avec l'augmentation de la température, ce qui est cohérent avec le comportement typique des semi-conducteurs de ces alliages. Pour les trois composés, σ est très faible et a une valeur d'environ 50S/m à 300K, puis augmente pour atteindre 0.50×10^5S/m à 900K pour CrVTiAl et seulement 0.02×10^5S/m pour CrVZrAl et CrVHfAl. Lors de l'introduction du dopage de type N ou P à un potentiel chimique fixe, σ augmente à mesure que la température augmente. Les valeurs de σ sont plus élevées dans le cas du dopage N par rapport au dopage P en raison des différences de mobilité et de concentration des porteurs de charge électrons ou trous. La haute concentration d'électrons dans les composés dopés de type N améliore la conductivité électrique. En revanche, les matériaux dopés de type P ont une conductivité électrique réduite malgré la présence de trous en excès, car leur mobilité est inférieure à celle des électrons.

La figure E.10 montre la conductivité thermique électronique κ_e et ses composantes ($\kappa_e^{\uparrow}$ et $\kappa_e^{\downarrow}$) aux mêmes valeurs de températures qu'auparavant. À température ambiante 300K, κ_e est insignifiante dans l'intervalle de -0.3eV à $+0.3$eV pour CrVTiAl, tandis que pour CrVHfAl et CrVZrAl, elle reste insignifiante entre -0.5eV et $+0.5$eV. Dans les trois alliages, pour une valeur de potentiel chimique dans la bande interdite, κ_e augmente avec la température. En dehors de cette bande, κ_e dépasse $150\mathrm{W/m \cdot K}$ pour CrVTiAl et CrVZrAl et dépasse $100\mathrm{W/m \cdot K}$ pour CrVHfAl. Les matériaux thermoélectriques doivent présenter une très faible κ_e. Cependant, mes valeurs de μ où κ_e est minimale, σ sont également faibles, comme le montrent les Figures E.9 et E.10, donc, une évaluation de le facteur de mérite zT et du facteur de puissance PF est nécessaire pour discuter la pertinence du matériau pour les applications TE.

2.2.5 Performance et efficacité thermoélectrique

Pour évaluer l'efficacité et la performance des alliages Heusler pour les applications thermoélectriques, il est essentiel de calculer le facteur de puissance PF et le facteur de mérite zT.

La conductivité thermique κ dans l'expression de zT est la conductivité thermique totale, qui est la somme des conductivités thermiques électroniques κ_e et du réseau κ_l ($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$). Pour calculer κ_l, nous avons utilisé le modèle de Slack [271], donné par la formule suivante :

$$\kappa_l = \mathrm{A}(\gamma)\frac{\mathrm{MaT_D}}{\sqrt[3]{\mathrm{n}^4}\gamma^2\mathrm{T}}$$

où M est la masse molaire par maille, a est le paramètre de réseau, $\mathrm{T_D}$ est la température de Debye, $\mathrm{n} = 4$ est le nombre d'atomes par maille, et le coefficient $\mathrm{A}(\gamma)$ dépend du paramètre de Grüneisen γ [272] :

$$\mathrm{A}(\gamma) = \frac{1}{1 + \frac{1}{\gamma} + \frac{8.3\times10^5}{\gamma^{2.4}}}$$

Le paramètre de Grüneisen γ est calculé à partir du coefficient de Poisson ν en utilisant l'approximation de Voigt–Reuss–Hill [134–136]. Dans le tableau E.6, nous listons les valeurs de la température de Debye $\mathrm{T_D}$, du paramètre de Grüneisen γ et de la conductivité thermique de réseau κ_l à des tem-

pératures de 300K, 600K et 900K. La figure E.11 illustre la conductivité thermique en fonction de la température pour les trois alliages. Les courbes de κ_l présentent un comportement classique, avec une décroissance rapide à basse température et un plateau quasi-constant à haute température. L'augmentation de la température cause une augmentation des vibrations des phonons. L'augmentation des vibrations de phonons entraîne une multiplication des collisions entre phonons, limitant ainsi leur capacité à transporter efficacement la chaleur. Ce phénomène explique la diminution observée de la conductivité thermique des solides avec l'augmentation de la température [273]. L'alliage CrVTiAl présente une conductivité thermique significativement plus élevée, conduisant à une meilleure dissipation de chaleur par rapport à CrVZrAl et CrVHfAl, ces deux derniers présentant des valeurs de κ_l presque identiques. Malheureusement, la conductivité thermique de ces composés dépasse $7 W/m \cdot K$ sur une large plage de température, et elle est supérieure aux valeurs de κ_l observées pour d'autres alliages Heusler, qui ne dépassent généralement pas $8 W/m \cdot K$ à basse température [46]. Cette différence peut être attribuée au choix du coefficient $A(\gamma)$ dans le modèle de Slack [271, 272]. L'expression de $A(\gamma)$ utilisée dans cette étude démontre sa capacité à prévoir des valeurs théoriques de conductivité thermique en accord avec les valeurs expérimentales [272].

Tableau E.6 – Valeurs calculées de T_D, γ, et κ_l à différentes températures.

Alliages	T_D (K)	γ	κ_l (W/m · K)		
			300K	600K	900K
CrVTiAl	518	1.427	28.645	14.431	9.546
CrVZrAl	456	1.409	24.240	12.161	8.096
CrVHfAl	396	1.407	22.038	11.105	7.364

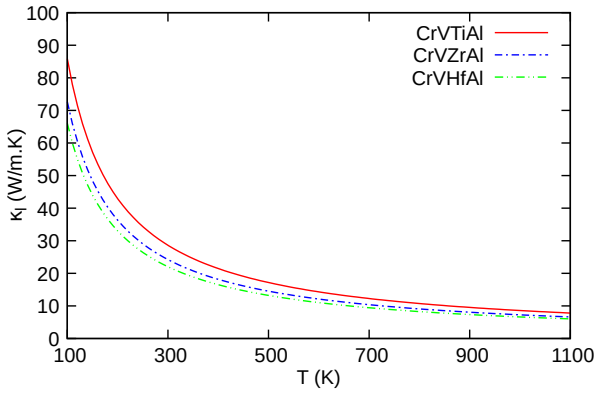


Figure E.11 – Conductivité thermique du réseau κ_l en fonction de la température.

Dans la figure E.12(a), pour CrVTiAl, il y a trois pics à des potentiels chimiques autour de -0.5, $+0.4$ et $+0.8$eV. Dans ce cas, PF peut atteindre une valeur de $4 \times 10^{-2} W/m \cdot K^2$ dans la région de dopage P. Dans la figure E.12(b), pour CrVZrAl, il y a deux pics situés à des potentiels chimiques autour de -0.7 et $+0.8$eV. Dans ce cas, PF peut atteindre une valeur maximale de $6 \times 10^{-2} W/m \cdot K^2$ dans la région de dopage P et $7 \times 10^{-2} W/m \cdot K^2$ dans la région de dopage N. Une caractéristique notable de ce Heusler est que son PF est stable dans la plage de température allant de 600K à 900K. Dans la figure E.12(c), pour CrVHfAl, il y a trois pics à -0.6, $+0.7$ et $+1.4$eV. Dans le premier et le troisième pic, à 300K, PF atteint un maximum de 7×10^{-2} et $5 \times 10^{-2} W/m \cdot K^2$, respectivement, puis diminue avec l'augmentation de la température. Cependant, dans le deuxième pic de la région de dopage N, le PF augmente initialement jusqu'à une valeur de $6 \times 10^{-2} W/m \cdot K^2$ à 600K et reste

presque constant jusqu'à 900K.

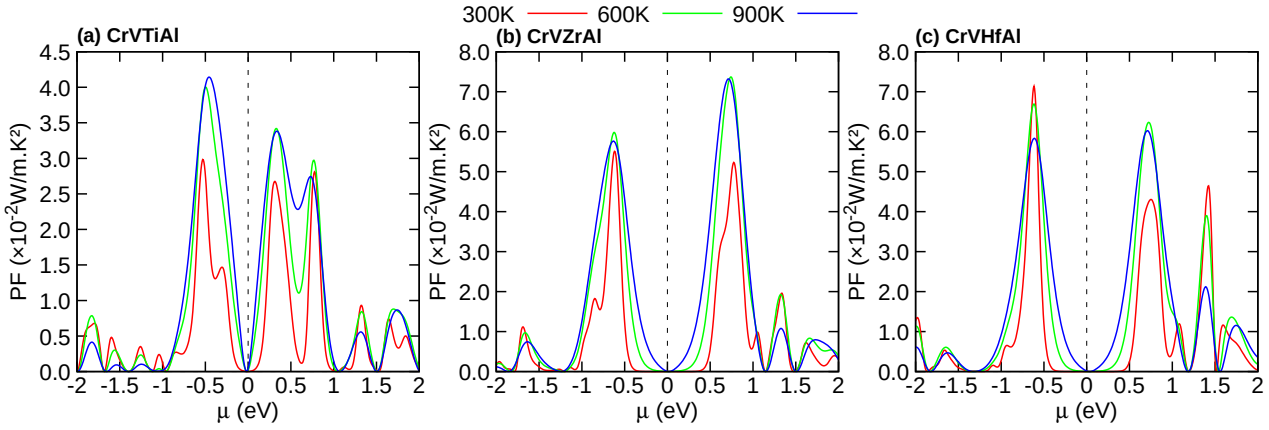


Figure E.12 – Facteur de puissance en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K.

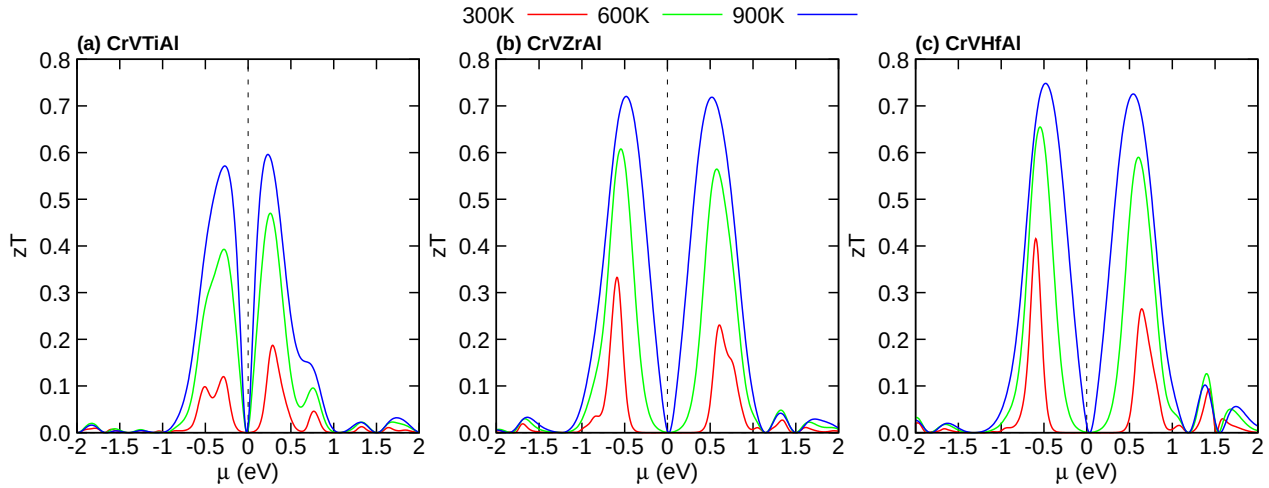


Figure E.13 – Facteur de mérite en fonction du potentiel chimique à 300K, 600K et 900K.

Dans la figure E.13, zT est tracé en fonction du potentiel chimique. La forme des courbes zT indique une diminution à mesure que la température augmente pour un potentiel chimique donné, ce qui est cohérent avec la diminution précédemment mentionnée du coefficient de Seebeck S avec la température. Le taux de diminution du zT est plus prononcé pour CrVTiAl comparé à CrVZrAl et CrVHfAl. Dans le cas des deux derniers alliages, zT diminue légèrement avec l'augmentation de la température, et les deux pics peuvent atteindre une valeur de zT ≈ 0.75 à 900K. Ainsi, autour de -0.5 et $+0.5$eV, les alliages Heusler présentent une haute efficacité. De plus, autour de -0.5 et $+0.6$eV, comme observé dans la figure E.12(b,c), PF atteint des valeurs élevées, ce qui se traduit par une bonne performance de ces alliages en tant que matériaux TE.

L'investigation des grandeurs TE reste incomplète sans discuter le dopage optimal pour les concentrations de porteurs d'électrons ou de trous. Pour cette analyse, nous présentons les coefficients PF et zT tout en ajustant la concentration de porteurs, soit des trous n_h, soit des électrons n_e pour différents Heusler. Comme le montrent les figures E.14, E.16, E.15 et E.17, la concentration de porteurs optimale, qu'il soit des électrons n_e ou des trous n_h, correspond aux valeurs maximales de zT, malheureusement correspond également à la valeur minimale de PF, et vice versa. Pour obtenir la meilleure efficacité et la bonne performance, nous cherchons des concentrations de porteurs n_e et n_h qui donnent les valeurs les plus élevées possibles de zT et de PF simultanément.

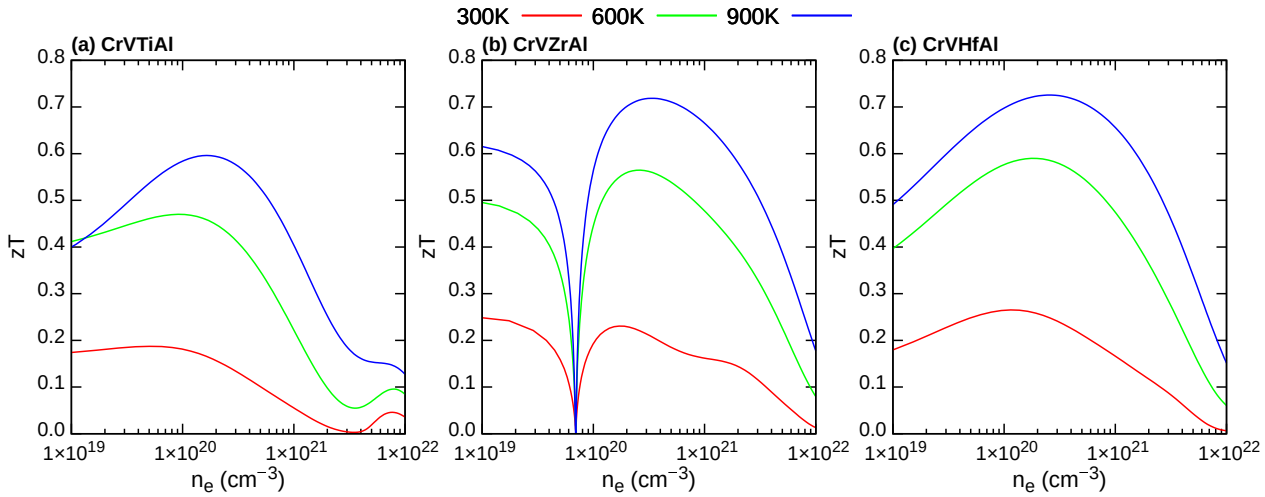


Figure E.14 – Facteur de mérite zT en fonction de la concentration des porteurs d'électrons n_e.

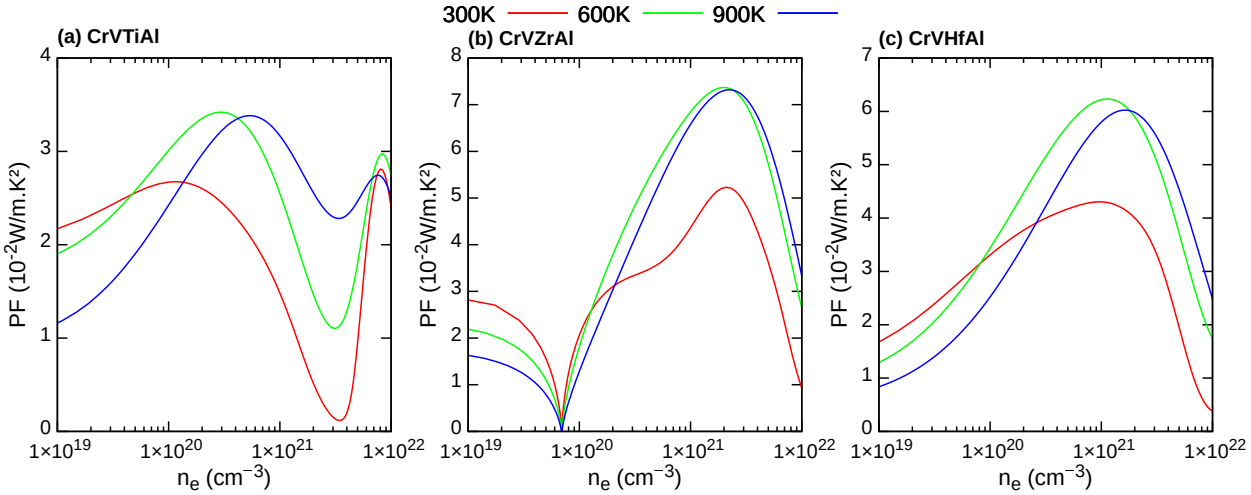


Figure E.15 – Facteur de puissance PF en fonction de la concentration des porteurs d'électrons n_e.

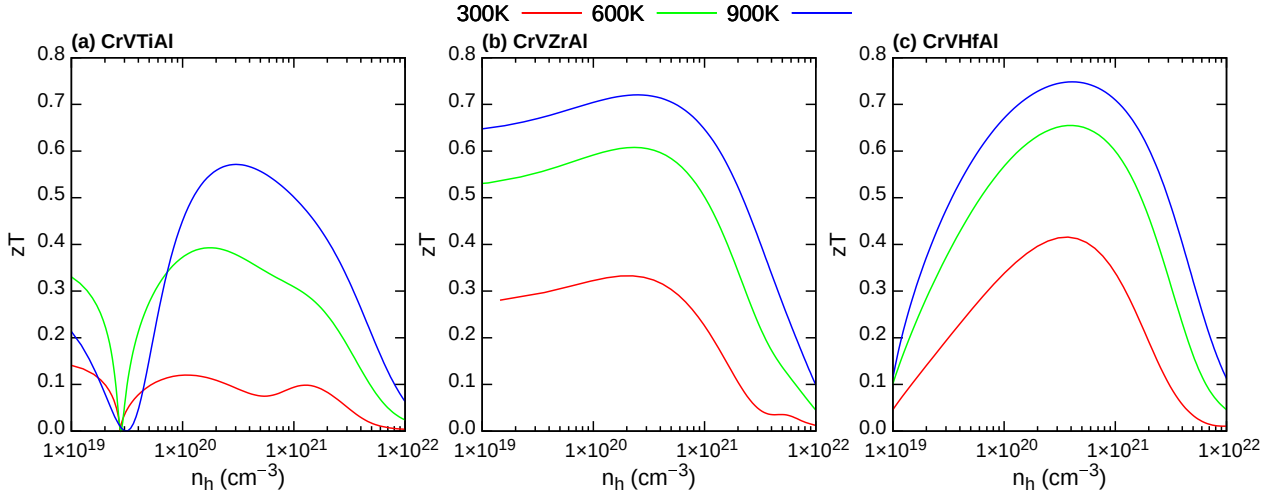


Figure E.16 – Facteur de mérite zT en fonction de la concentration des porteurs de trous n_h.

La figure E.14 et la figure E.15 illustrent les variations de zT et de PF en fonction de la concentration des porteurs d'électrons n_e. Parmi les Heusler étudiés, CrVTiAl présente une efficacité et des performances inférieures aux autres Heusler. La concentration optimale de n_e se situe dans la plage de $1\times10^{20}\text{cm}^{-3}$ à $1\times10^{21}\text{cm}^{-3}$. Les valeurs de n_e dans cet intervalle garantissent : $\text{PF} > 3\times10^{-2}\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ et $\text{zT} > 0.4$, mais uniquement pour des températures de 600K et 900K. Pour CrVZrAl et CrVHfAl,

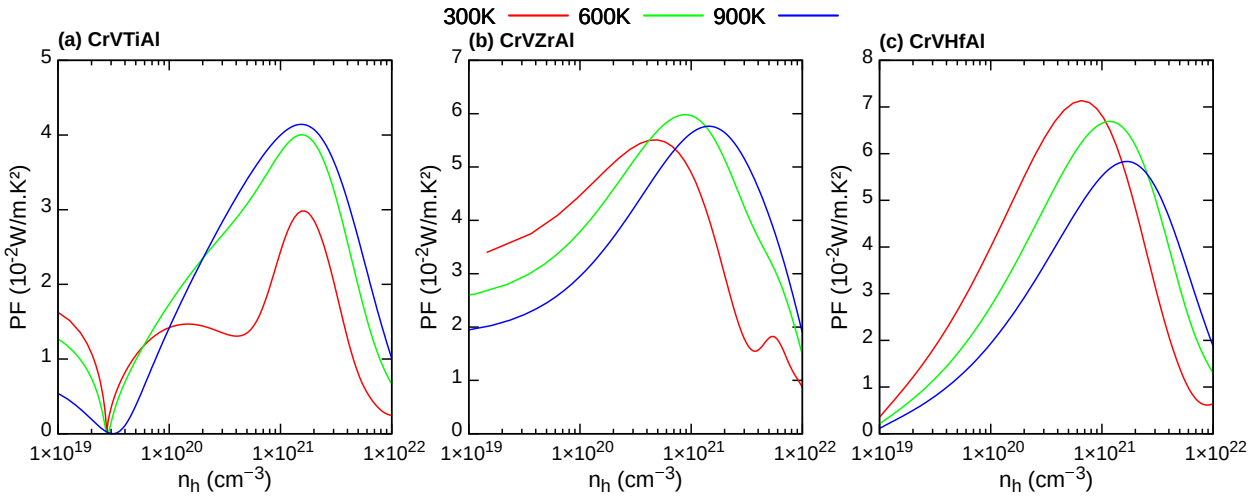


Figure E.17 – Facteur de puissance PF en fonction de la concentration des porteurs de trous n_h.

la concentration optimale de n_e est d'environ 2×10^{20}cm^{-3}. À cette concentration, zT dépasse 0.7, et PF dépasse 4×10^{-2}W/m$\cdot$K^2. En considérant le dopage de type P, comme montré dans la figure E.16 et la figure E.17, la concentration optimale de n_h pour CrVZrAl et CrVHfAl se situe dans l'intervalle de 1×10^{20} à 1×10^{21}cm^{-3}. Dans cet intervalle, zT dépasse 0.6 à des températures de 600K et 900K, tandis que PF varie de 3×10^{-2} à 6×10^{-2} W/m $\cdot$ K^2. Pour CrVTiAl, une concentration de $n_h \approx 3 \times 10^{20}$ cm^{-3} correspond à zT $\approx$ 0.4 et PF $\approx 3 \times 10^{-2}$ W/m$\cdot$K^2. Cependant, cette concentration de porteurs est appropriée uniquement à des températures de 600K et 900K, comme observé dans le cas du dopage N. À température ambiante (300K), CrVTiAl n'est pas un choix approprié pour les applications TE, car zT a une valeur en dessous de 0.2 et PF en dessous de 3×10^{-2}W/m $\cdot$ K^2.

Les alliages Heusler étudiés, en particulier CrVZrAl et CrVHfAl, présentent de bonnes propriétés TE par rapport à celles étudiées précédemment dans d'autres études. Par exemple, la méthode mBJ a été utilisée pour étudier les propriétés de CoZrFeSi, révélant une diminution du facteur de mérite zT de 1 à 50K à 0.95 à 400K, sans prendre en compte la conductivité thermique du réseau [274]. De plus, le coefficient de Seebeck S ne dépasse pas $\pm 600 \mu$V/K pour des températures supérieures à 300K [7]. Une autre étude a investigué CrVNbZn en utilisant la même méthode dans la plage de température de 360K à 750K, indiquant un zT $\approx$ 0.8 et S $\approx 300 \mu$V/K [275].

3 Conclusion

Nous avons étudié les propriétés physiques des alliages Heusler quaternaires CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. L'étude de la structure cristalline et de la dispersion des phonons a révélé que ces Heusler présentent une stabilité chimique et dynamique. Les études électroniques et magnétiques en employant les fonctionnelles PBE et r^{2}SCAN, ont démontré un comportement ferrimagnétique avec un moment magnétique total nul. Ces alliages Heusler sont également des semi-conducteurs en raison de la présence d'un gap dans les deux directions de spin. Les largeurs des gaps de bande indirects pour CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl, obtenues avec la fonctionnelle PBE, est de 0.442, 0.778 et 0.741eV, respectivement, tandis que celles calculées avec r^{2}SCAN sont 0.530, 1.158 et 1.255eV.

Pour calculer les propriétés thermoélectriques, nous avons utilisé la fonctionnelle r^{2}SCAN. Les

résultats indiquent que les Heusler sont des semi-conducteurs de type P. Les deux alliages CrVZrAl et CrVHfAl présentent une efficacité et des performances supérieures à celles de CrVTiAl, avec des coefficients Seebeck supérieurs à $\pm 600 \mu V/K$, atteignant $\pm 2000 \mu V/K$ à basse température. Avant d'explorer la performance et l'efficacité des composés, nous avons calculé la conductivité thermique du réseau en utilisant l'équation de Slack. Les valeurs calculées sont supérieures à $7 \times 10^{-2} W/m \cdot K$. Bien que ces valeurs soient relativement élevées, le facteur de mérite zT peut atteindre 0.75, en particulier pour CrVHfAl et CrVZrAl. En revanche, CrVTiAl a présenté des propriétés thermoélectriques moins prometteuses, avec une valeur de zT plus sensible à la variation de température. De plus, en se basant sur le calcul de zT et PF en fonction de la concentration de porteurs, nous prévoyons que la concentration optimale de porteurs pour CrVZrAl et CrVHfAl est d'environ $1 \times 10^{21} cm^{-3}$ en dopage N et P. Les valeurs des propriétés TE indiquent le potentiel de ces matériaux pour des applications dans les générateurs thermoélectriques et la récupération de chaleur perdue.

Chapitre F

Alliages Heusler supraconducteurs

1 Introduction

Les matériaux supraconducteurs se caractérisent par une résistivité nulle, donc une conductivité et une expulsion parfaite de champ magnétique au dessous d'une température critique T_c. Une conductivité parfaite signifie qu'aucune énergie n'est perdue quand il y a une circulation de courant électrique. Les supraconducteurs se caractérisent par une expulsion totale du champ magnétique, c'est-à-dire, lorsqu'un supraconducteur se trouve dans un champ magnétique, un courant électrique est automatiquement généré, ce qui annule exactement le champ magnétique à l'intérieur du matériau ; ce phénomène a été découvert par les physiciens W. Meissner & R. Ochsenfeld en 1933 [56].

La supraconductivité est un domaine ancien qui a été découvert il y a plus de 100 ans, en 1911 dans Hg par Onnes, et depuis, ce domaine a connu un certain nombre d'avancées majeures [276]. La plupart des supraconducteurs découverts avant 1980 sont appelés des supraconducteurs conventionnels dont la température critique est inférieure à 30K. Le mécanisme de supraconductivité dans ces matériaux est dû à l'émission de phonons médiée par l'interaction entre les électrons. Ce mécanisme est bien expliqué par la théorie de BCS [277]. Depuis 1980, la recherche sur la supraconductivité a connu une avancée majeure avec la découverte des supraconducteurs non conventionnels, car leur mécanisme de supraconductivité ne s'explique pas entièrement par la théorie de BCS. Ces matériaux comme les cuprates présentent une température critique dépassant largement 70K [278]. En 2001, la découverte du MgB_2 de température critique de 39K [279]. En 2015, la découverte de la supraconductivité à très haute température dans le sulfure d'hydrogène H_2S a été faite, mais malheureusement, ce supraconducteur doit être synthétisé à des pressions extrêmement élevées, ce qui le rend très difficile à l'utiliser en pratique. De nombreux groupes se sont impliqués et ont consacré beaucoup d'efforts à essayer de trouver des supraconducteurs à température ambiante, pas sous pression, mais à des conditions standard. Après 2020, il y a eu trois découvertes importantes dans le domaine des supraconducteurs, de trois matériaux CSH_x, Lu-N-H et LK–99 dont T_c dépassant la température ambiante [280], cependant, la communauté et à partir des calculs scientifique, a convenu que LK–99 n'est pas un supraconducteur [281, 282].

La supraconductivité a été observée dans de nombreux alliages Heusler. Les premiers supracon-

ducteurs Heusler ont été rapportés dans Pd_2RZ où R représente un élément de terre rare de Gd à Lu, et Z est Sn ou Pb [27]. Jusqu'à présent, la majorité des alliages Heusler supraconducteurs sont à base de Pd [283], avec seulement quelques-uns basés sur des Ni-Heusler [284, 285]. Pour les alliages Heusler, il est possible de prédire leurs états magnétiques et électroniques à partir du nombre de valence, en utilisant la règle de Slater-Pauling. Pour l'état de supraconductivité, la règle de Matthias permet de prédire cet état dans Les Heusler. Les supraconducteurs Heusler ont généralement un nombre de valence de 27 ou 28 électrons par formule unitaire. Cependant, cette règle n'est pas toujours valide pour les Heusler contenant des atomes du bloc f [18, 283]. La supraconductivité a été observée non seulement dans les Heusler réguliers, mais aussi dans les demi-Heusler et les Heusler quaternaires [286–289]. Malgré les similitudes de structure entre les Heusler inverses et réguliers, à notre connaissance, aucun alliage Heusler inverse n'a été rapporté comme supraconducteur.

La règle de Matthias est une règle empirique qui permet de prédire l'état de supraconductivité et la température critique T_c à partir du nombre d'électrons de valence par atome dans une cellule primitive [15, 16]. Matthias a proposé que la température critique supraconductrice des éléments purs atteint un maximum pour un rapport électrons de valence par atome légèrement inférieur à $5e^-$/atome [15], et que les alliages binaires ont deux maxima proches de 5 et $7e^-$/atome. Les alliages Heusler sont prédits d'être supraconducteur pour une concentration d'électrons de valence par atome entre 6.50 et $7e^-$/atome et la température de supraconductivité est maximale pour $6.75e^-$/atome [283]. La règle de Matthias est liée à la singularité de Van Hove, qui stipule que les supraconducteurs sont plus susceptibles de se former lorsque la bande de valence est remplie ou partiellement remplie à des points singuliers de la structure de bande. En effet, dans ces cas, les électrons de valence sont plus susceptibles de se coupler aux phonons, ce qui est nécessaire pour la supraconductivité. Cependant, la règle de Matthias ne tient pas compte du couplage électron-phonon, qui est un paramètre important qui détermine la température critique. Par conséquent, cette règle empirique simple n'est pas toujours exactes.

La plupart des supraconducteurs Heusler ont une température de transition inférieure à 5K en raison de leur faible couplage électron-phonon, dépassant rarement 1. Cependant, certaines exceptions présentent des températures de transition relativement plus élevées. Notamment, l'alliage Heusler Au_2ScAl [28], récemment analysé, possède une température critique la plus élevée $T_c = 5.12$K dans la famille Heusler, attribuée à son fort couplage électron-phonon $\lambda = 1.25$ par rapport aux autres alliages Heusler. L'alliage Heusler Pd_2YSn est un supraconducteur classique et a un électron-phonon couplage relativement fort de $\lambda = 0.99$ et $T_c = 4.7$K [290]. La particularité de cet alliage Heusler réside dans les anomalies de phonon observées pour les modes acoustiques transversaux. Ces anomalies apparaissant dans les courbes de dispersion proviennent du couplage relativement fort. L. Kautzsch et al. ont étudié quelques Heusler quaternaires qui ont un nombre d'électrons de valence de 27 dans son étude exprimentale et théorique [289]. Dans cette étude, les auteurs ont déduit que AuPtScIn, AuPdScAl respectent la règle de prédiction de supracondutivité par la règle de Matthias et la singularité de Van Hove et que cette règle s'étend dans le cas des Heusler quaternaires. Les mesures de résistance et de susceptibilité de l'alliage AuPdScAl ont montré une transition vers l'état supraconducteur à 3.0K. La transition vers l'état supraconducteur a été aussi prouvée par une chute brutale de la chaleur

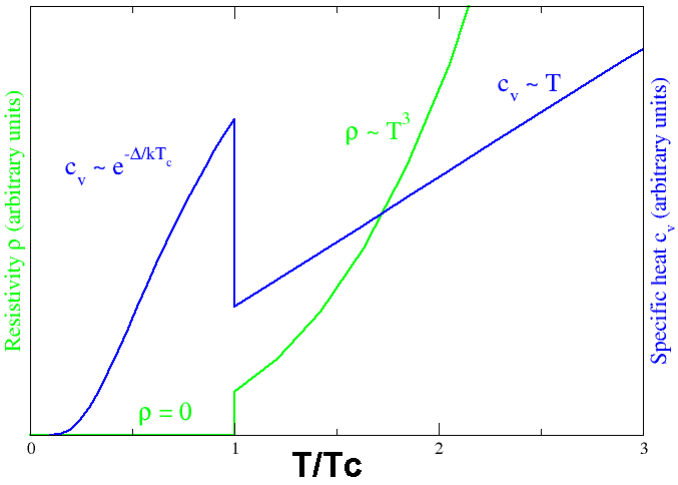


Figure F.1 – Comportement de la chaleur spécifique et de la résistivité au voisinage T_c.

spécifique à la température de transition T_c.

Les applications potentielles de la supraconductivité incluent l'imagerie médicale et le transport d'énergie. Sa capacité à améliorer considérablement l'efficacité et à minimiser la dissipation d'énergie dans une gamme diverse de systèmes rend la supraconductivité souhaitable pour la communauté scientifique [18, 291, 292].

2 Les théories de la supraconductivité

2.1 La théorie de BCS

La première théorie microscopique de la supraconductivité est BCS, et elle est formalisée par J. Bardeen, L. Niel Cooper & J. Robert Schrieffer en 1957 [292, 293]. L'hypothèse principale de la théorie de BCS est qu'il existe une sorte d'attraction entre les électrons qui surmonte l'interaction coulombienne. S'il y a dans un cristal un électron se déplaçant dans une direction, cet électron va créer une déformation du réseau avec une accumulation nette de charge positive en conséquence de cette déformation du réseau. Un autre électron se déplaçant dans la direction opposée sera attiré vers cette région de charge positive élevée (voir la figure F.2). Donc, les deux électrons deviennent corrélés et forment ce qu'on appelle une paire de Cooper. Le type d'interaction qui crée la formation de paires d'électrons dans la théorie de BCS n'est pas nécessairement spécifique, sauf que, dans le cas des supraconducteurs conventionnels, cette formation est due au couplage entre les électrons et les vibrations des phonons.

On peut également observer le mécanisme de formation des paires d'électrons à l'aide du diagramme de Feynman dans la figure F.3. Un électron dans un état $|\mathbf{k}\rangle$ qui émet un phonon, il se déplace à la suite de cette émission vers un nouvel état avec $|\mathbf{k}-\mathbf{q}\rangle$. Le phonon est ensuite absorbé par un autre électron dans l'état $|\mathbf{k}'\rangle$, et se déplace à son tour vers un nouvel état $|\mathbf{k}'+\mathbf{q}\rangle$. Les deux électrons se diffusent en échangeant un phonon. Or, pour que cet échange se produise, les états $|\mathbf{k}-\mathbf{q}\rangle$ et $|\mathbf{k}'+\mathbf{q}\rangle$ doivent être vides. Cela ne peut se produire qu'au voisinage de l'énergie de Fermi. En résumé, les électrons qui forment les paires de Cooper se situent uniquement dans une fine couche à proximité de la surface de Fermi. L'épaisseur de cette couche est déterminée par la fréquence caractéristique des phonons du matériau, c'est-à-dire qu'elle est de l'ordre de grandeur de la fréquence

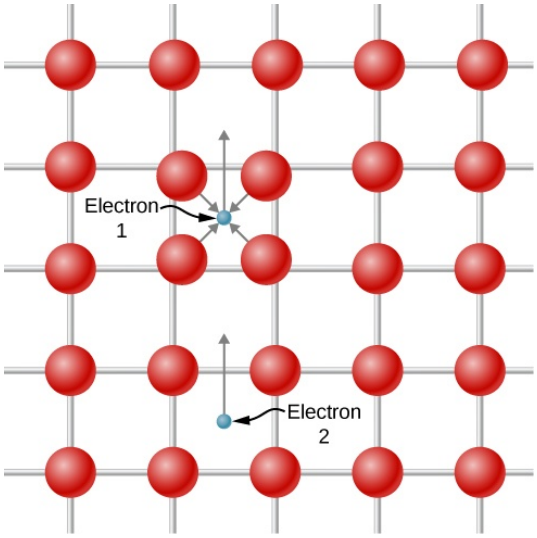


Figure F.2 – Mécanisme de formation de paire de Cooper.

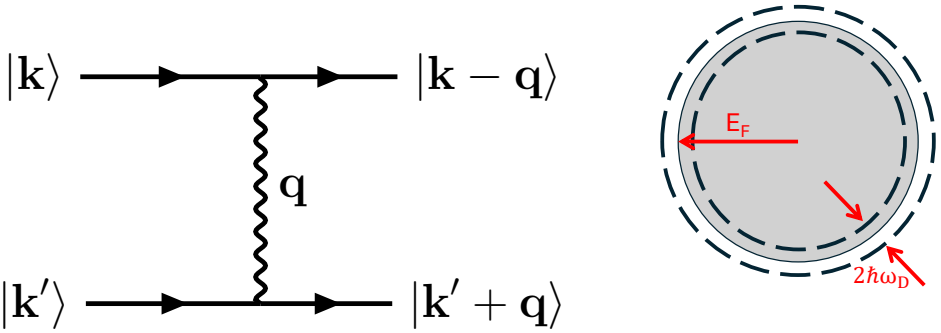


Figure F.3 – L'échange d'un phonon produit une attraction entre les électrons proches du niveau de Fermi.

des phonons dans le système, soit seulement de l'ordre de meV.

La théorie de BCS prédit aussi l'ouverture d'un gap dans la bande de valence d'un métal. En gros, comme les électrons sont des fermions, ils doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli, mais les paires de Cooper se comportent comme des bosons et peuvent donc se condenser dans le même état d'énergie. En conséquence de cette condensation, un gap s'ouvre dans la bande de valence. Cela peut se refléter dans la densité d'états des paires de Cooper. Dans ce cas, il y aura un pic dans la densité d'états au niveau de Fermi. Ce gap, 2Δ, dépend de la température, et représente l'énergie de liaison, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour briser la paire de Cooper. Cet écart d'énergie est de l'ordre de meV.

Pour résumer brièvement la théorie de BCS, elle décrit en détail le phénomène de la supraconductivité, mais, il faut garder à l'esprit qu'il s'agit d'une théorie descriptive, c'est-à-dire qu'elle ne s'applique pas à tous les matériaux. En effet, cette théorie est applicable pour les matériaux de faible couplage phonon-électron. Plus important encore, la théorie ne tient pas compte du retard de l'interaction électron-phonon $\mathbf{q}$. Lorsque les électrons se déplacent dans le cristal, les ions bougent également, créant une déformation du réseau, donc, il existe un délai entre le moment où les ions se déplacent de leur position d'équilibre et celui où ils atteignent leur déplacement maximal. Ce délai est inversement proportionnel à la fréquence caractéristique des phonons. Ainsi, une fréquence de phonon plus faible dans un matériau signifie que les ions mettent plus de temps à se déplacer et que

le retard est plus important. Ce phénomène de retard n'est pas pris en compte dans la théorie de BCS, qui considère l'interaction électron-phonon comme instantanée. Malgré ces lacunes, la théorie de BCS décrit correctement le comportement qualitatif de la plupart des quantités physiques liées à la supraconductivité.

2.2 La théorie d'Eliashberg

La théorie d'Eliashberg qui en découle étend la théorie de BCS au régime de couplage un peu fort et permet une prédiction quantitative de nombreuses propriétés de l'état supraconducteur. A. B. Migdal a développé une méthode de théorie quantique des champs permettant de traiter les interactions électron-phonon dans les métaux, que l'interaction soit faible ou forte [294]. La théorie d'Eliashberg est une extension de la théorie de Migdal pour étudier les supraconducteurs. Cette théorie décrit le rôle des phonons dans la création d'une interaction attractive entre deux électrons [295]. Elle tient compte de la dynamique des phonons, ce qui introduit des effets de retard qui impactent les électrons sous la forme d'une auto-énergie électronique dépendant de la fréquence [294–296].

La théorie d'Eliashberg est basée sur un ensemble d'équations non linéaires complexes [297, 298]. Ces équations couplent tous les impulsions $\mathbf{k}$ des électrons entre eux et intègrent l'anisotropie dans les supraconducteurs. La forme la plus simple de la théorie d'Eliashberg est obtenue lorsque l'anisotropie est négligée [298]. Cette version est appelée la théorie d'Eliashberg isotrope [298], et cela conduit aux équations d'Eliashberg isotropes ne dépendent que de la fréquence de vibration du phonon ω et non d'impulsions $\mathbf{k}$ des électrons. La théorie d'Eliashberg isotrope offre des estimations précises de la température critique $\mathrm{T_c}$ pour les supraconducteurs conventionnels avec un couplage électron-phonon λ, allant généralement de $\lambda = 0.5$ à $\lambda = 1$ [299]. Cependant, cette précision diminue pour les matériaux avec un couplage extrêmement faible $\lambda < 0.5$ ou un couplage fort $\lambda > 1.5$ [298–301].

La fonction principale dans la théorie d'Eliashberg isotrope est la fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2\mathrm{F}(\omega)$, où α représente l'interaction électron-phonon moyenne et $\mathrm{F}(\omega)$ représente la densité d'états phononique. Les propriétés de tous les matériaux supraconducteurs conventionnels peuvent être déterminées en calculant cette fonction. La fonction $\alpha^2\mathrm{F}(\omega)$ a pour expression :

$$\alpha^2\mathrm{F}(\omega) = \frac{1}{2\pi \mathrm{n}(\mathrm{E_f})} \sum_{\mathbf{q}\nu} \delta\left(\omega - \omega_{\mathbf{q}\nu}\right) \frac{\gamma_{\mathbf{q}\nu}}{\omega_{\mathbf{q}\nu}}$$

où :

$$\gamma_{\mathbf{q}\nu} = 2\pi\omega_{\mathbf{q}\nu} \sum_{\mathrm{mn}} \sum_{\mathbf{k}} |\mathrm{g_{mn\nu}}(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 \delta(\mathrm{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\mathrm{m}} - \mathrm{E_f}) \delta(\mathrm{E}_{\mathbf{k},\mathrm{n}} - \mathrm{E_f})$$

Les vecteurs $\mathbf{k}$ et $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ représentent les vecteurs d'onde des électrons associés aux indices de bande n et m.

En pratique, et dans les calculs *ab initio* réels, la situation est un peu plus compliquée, car $\mathrm{g_{mn\nu}}$

dépend des vecteurs d'onde $\mathbf{k}$ et $\mathbf{q}$ et s'exprime [302] :

$$g_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q}) = \langle u_{m\mathbf{k}+\mathbf{q}}| \, \Delta_{\mathbf{q}\nu} v_{scf} \, |u_{n\mathbf{k}}\rangle$$

Cet expression comporte deux fonctions d'onde qui sont la partie périodique de Bloch de la fonction d'onde. Ici, $\Delta_{\mathbf{q}\nu} v_{scf}$ est le potentiel de diffusion qui présente la variation du potentiel auto-cohérent pour un vecteur d'onde d'un phonon donné $\mathbf{q}$ et de mode ν. L'expression explicite de $\Delta_{\mathbf{q}\nu} v_{scf}$ est [302] :

$$\Delta_{\mathbf{q}\nu} v_{scf} = \sum_{\kappa\alpha p} e^{-i\mathbf{q}(r-R_p)} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_\kappa \omega_{\mathbf{q}\nu}}} e_{\kappa\alpha\nu}(\mathbf{q}) \frac{\partial V_{scf}(r)}{\partial \tau_{\kappa\alpha p}}$$

Dans cette équation, il y a une variation d'un potentiel $\partial V_{scf}(r)$ par rapport au déplacement $\partial\tau$ d'un seul atome d'indice κ dans une direction donnée α. Si nous avons ce changement pour chaque atome, nous devons décider dans quelles directions les atomes se déplacent. La direction de déplacement est donnée par la polarisation des phonons $e_{\kappa\alpha\nu}$ de chaque mode. Donc, nous connaissons le changement et nous savons dans quelle direction ce changement se produit, puis nous devons maintenant savoir de combien les atomes se déplacent, ce qui est donné par l'amplitude du point zéro $\sqrt{\hbar/2M_\kappa\omega_{\mathbf{q}\nu}}$ pour chaque mode vibratoire. La procédure de calcul de $g_{mn\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q})$ est implémentée dans la plupart des codes comme `PHonon` et `EPW`.

3 Supraconductivité dans les alliages Heusler à base de Palladium Pd

3.1 Méthodes computationnelles

La plupart des codes utilisés dans ces calculs font partie du package `Quantum ESPRESSO` [110–112]. Les tests de convergence ont conduit à des énergies de coupure de 60Ry pour les fonctions d'onde et de 500Ry pour la densité de charge et de potentiel. L'échantillonnage de l'espace réciproque a été réalisé à l'aide d'une grille Monkhorst-Pack de $9 \times 9 \times 9$ pour le calcul auto-cohérent et d'une grille dense de k-points de $30 \times 30 \times 30$ pour le calcul de l'élément matrice électron-phonon. Pour les calculs de champ auto-cohérent, le seuil de convergence a été fixé à 10^{-10}Ry, tandis que pour les calculs de phonons, il a été à 10^{-20}Ry. Les calculs de phonons ont été effectués sur une grille de q-point de $3 \times 3 \times 3$. Les structures de bandes électronique et phononique ont été calculées suivant les points à haute symétrie de la première zone de Brillouin, comme illustré dans la figure F.4. Les pseudo-potentiels ultra-doux, incorporant la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE, ont été obtenus à partir du site officiel de `Quantum ESPRESSO` [108,109,177]. Les configurations électroniques des atomes sont les suivantes : Pd : [Kr] $5s^1$ $5p^0$ $4d^9$, Sn : [Kr] $5s^2$ $5p^2$, Tm : [Xe] $4f^{12}$ $5d^1$ $6s^2$, Lu : [Xe] $4f^{14}$ $5d^1$ $6s^2$ et Yb : [Xe] $4f^{14}$ $5d^0$ $6s^2$.

La surface de Fermi est calculée à l'aide d'une grille de k-point $30 \times 30 \times 30$ en utilisant `Quantum ESPRESSO` [110–112]. Ensuite, le code `C2x` [303] a été utilisé pour extraire les données de la surface de Fermi à partir des calculs de la structure électronique. La surface de Fermi a été visualisée à l'aide de `FermiSurfer` [304].

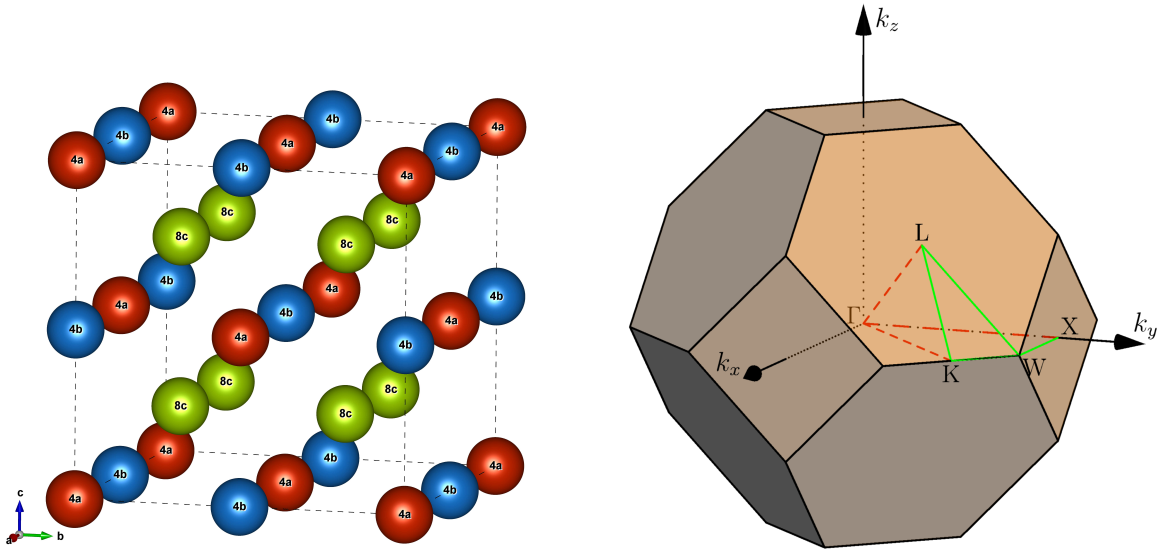


Figure F.4 – La structure cristalline Heusler et la 1^{ére} zone de Brillouin correspondante.

Le couplage électron-phonon λ peut être calculé analytiquement à partir de la densité d'états $n(E_F)$ au niveau de Fermi, de la masse ionique M, de la moyenne de l'élément matriciel électron-phonon $\langle I^2 \rangle$ et de la fréquence moyenne des phonons $\langle \omega^2 \rangle$ comme suit [27] :

$$\lambda = \frac{n(E_F)\langle I^2 \rangle}{M\langle \omega^2 \rangle} \tag{F.1}$$

Cependant, nous avons utilisé la fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2F(\omega)$ pour calculer λ. Nous avons étudié les propriétés supraconductrices à l'aide de la théorie d'Eliashberg [298] implémentée dans le packge QUANTUM ESPRESSO [110–112].

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Stabilité structurale

La préférence de site d'occupation et la compétition entre la structure régulière $L2_1$ et la structure Heusler inverse XA dans les alliages Heusler à base Palladium ont été étudiées par M. Wu et al. [305]. Les alliages Heusler examinés dans cette étude respectent la règle définie par Burch [13] et cristallisent dans la structure $L2_1$ [305]. Les atomes Pd occupent la position de Wyckoff 8c(0.25, 0.25, 0.25), le deuxième métal de transition (Tm, Yb ou Lu) occupe 4a(0.0, 0.0, 0.0) et le métal de base, l'étain Sn, occupe 4b(0.50, 0.50, 0.50). Les positions de Wyckoff sont illustrées dans la figure F.4. Les atomes Pd possèdent une symétrie tétraédrique (T_d), tandis que les autres atomes présentent une symétrie octaédrique (O_h).

L'étude menée par Y. Aoki et al. s'est concentrée sur le magnétisme de l'alliage Pd_2YbSn, révélant la coexistence de la supraconductivité et de l'état antiferromagnétique avec une très faible température de Néel autour de $T_N = 0.22K$ [308]. Une anomalie de Schottky a été observée dans la dépendance en température de la chaleur spécifique sous champ magnétique appliqué, attribuée à l'effet Zeeman qui conduit à la séparation d'un niveau d'énergie de l'ion Yb^{3+} en plusieurs sous-niveaux d'énergies distinctes [308]. Cette observation suggère la présence de corrélations antiferromagnétiques à courte portée. La distribution du champ magnétique interne se produit entre les ions

Tableau F.1 – Paramètre de la maille a_0, volume V_0, module décompression B et le rapport c/a.

Alliages	a_0 (Å)	V_0 (Å^3)	B (GPa)	c/a
Pd_2TmSn	6.742	76.60	112.0	1
Expt. [306]	6.670	—	—	—
Expt. [27]	6.668	—	—	—
Expt. [307]	6.72	—	—	—
Pd_2YbSn	6.733	76.30	91.5	1
Expt. [306]	6.658	—	—	—
Expt. [27]	6.657	—	—	—
Expt. [307]	6.73	—	—	—
Pd_2LuSn	6.711	75.56	105.8	1
Expt. [27,306]	6.644	—	—	—
Expt. [307]	6.73	—	—	—

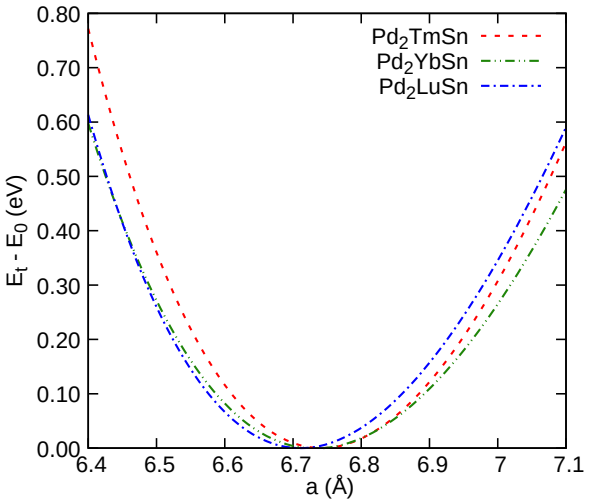


Figure F.5 – Énergie totale ($E_t - E_0$) en fonction de paramètre de la maille a.

Yb^{3+} en raison de l'ordre magnétique à courte portée. Les auteurs de ce travail ont conclu que le faible couplage magnétique entre les sous-réseaux cubiques de Pd et le cubique YbSn conduit à la coexistence de la supraconductivité et de l'ordre antiferromagnétique [308–310]. L'alliage Heusler Pd_2TmSn présente une température de Curie paramagnétique nulle, indiquant un état fondamental paramagnétique [311]. L'alliage Pd_2YbSn a une température de Curie paramagnétique négative, suggérant des interactions antiferromagnétiques entre les moments magnétiques atomiques [308,309]. Durant cette étude, et pour l'état magnétique, nous ne considérons que l'état paramagnétique, bien que Pd_2YbSn présente un faible comportement magnétique. Pour déterminer le paramètre de réseau optimal, nous avons fait varier le paramètre de la maille autour de la valeur expérimentale et calculé l'énergie totale correspondante. Les données obtenues ont été ajustées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan du troisième ordre basée sur la déformation Eulérienne [180,312]. La figure F.5 montre la différence d'énergie $E_t - E_0$ des courbes ajustées en fonction du paramètre de la maille, et le tableau F.1 regroupe les paramètres de la maille optimisés a_0 avec les valeurs expérimentales pour chaque alliage. Les paramètres optimisés sont $a_0 = 6.742$Å, $a_0 = 6.733$Å, et $a_0 = 6.711$Å pour Pd_2TmSn, Pd_2YbSn, et Pd_2LuSn, respectivement, et ils sont sensiblement plus élevés que les valeurs mesurées [27, 306]. En ce qui concerne le module d'élasticité volumique B présenté dans le tableau F.1, on observe que l'alliage Heusler Pd_2TmSn a une résistance à la compression ou à la

déformation légèrement supérieure à celle du Pd_2LuSn, qui à son tour a une résistance plus élevée que le Pd_2YbSn.

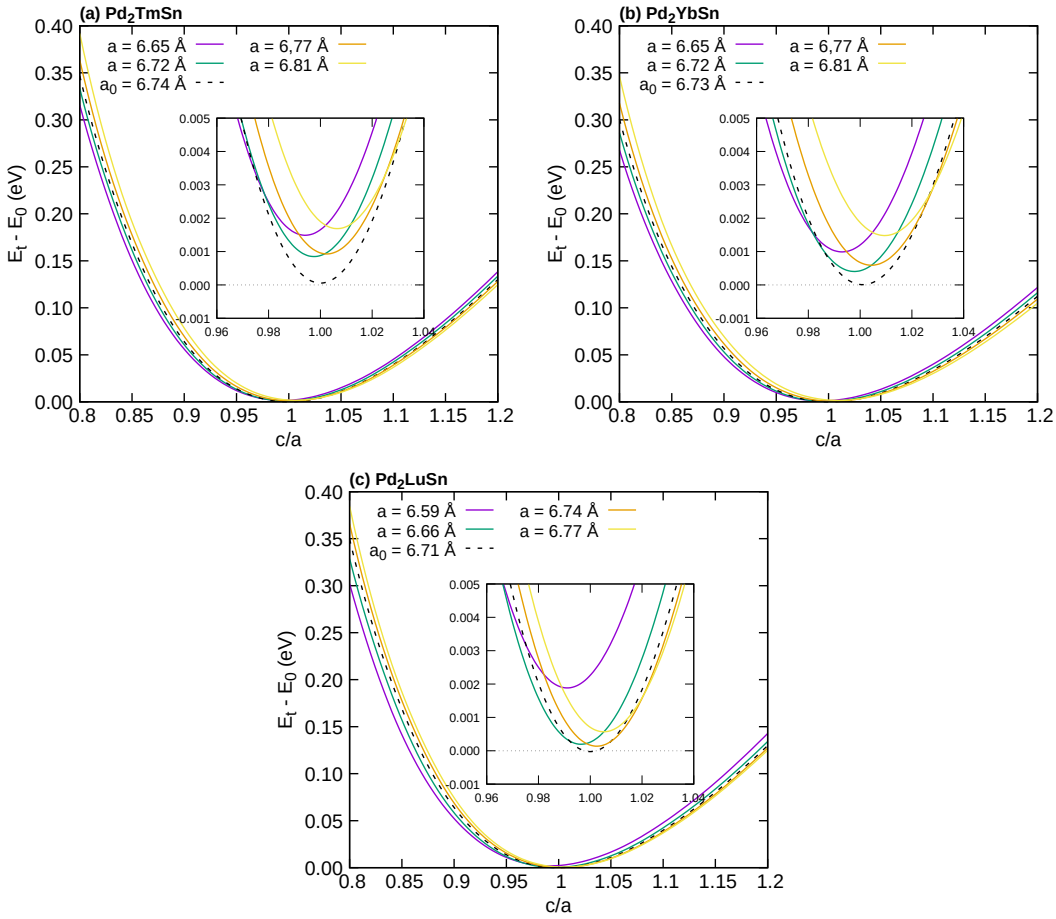


Figure F.6 – Énergie total ($E_t - E_0$) en fonction de rapport c/a. (a_0 : Paramètre optimisé)

Certains alliages Heusler subissent une distorsion due à l'instabilité électronique. Cette distorsion conduit à un système de symétrie inférieure, supprimant la dégénérescence de certains états électroniques et abaissant ainsi l'énergie de l'état fondamental [313, 314]. La distorsion tétragonale se manifeste par un allongement le long de l'axe z. Pour l'induire, une contrainte c/a est appliquée à la structure cubique pour un paramètre de réseau spécifique autour de la valeur théorique a_0 de la structure cubique. Les courbes de la figure F.6(a-c) montrent que les énergies les plus basses pour les trois alliages se situent à (c/a = 1) au paramètre de réseau d'équilibre. Cela suggère qu'aucune distorsion tétragonale ne peut se produire dans ces alliages Heusler. La transition martensitique est liée à l'instabilité de la structure électronique, correspondant à une distorsion de type Jahn-Teller. La distorsion tétragonale en tant que transition martensitique dans les alliages Heusler a été étudiée par Servey V. Faleev [1] et peut être anticipée directement à partir de la densité d'états de la structure cubique. La possibilité d'observer une distorsion tétragonale est corrélée à la densité d'états au niveau de Fermi ; une densité d'états élevée à ce niveau indique une forte probabilité ; dans ce contexte, une densité d'états élevée pourrait être due à la présence d'une singularité de Van Hove près de E_F [1].

3.2.2 Propriétés électroniques

Les structures de bandes électroniques et la densité d'états de −4eV à +4eV sont illustrées dans la figure F.7. On observe que la densité d'états reste inférieure à $3eV^{-1}$ et ne présente aucun pic ni

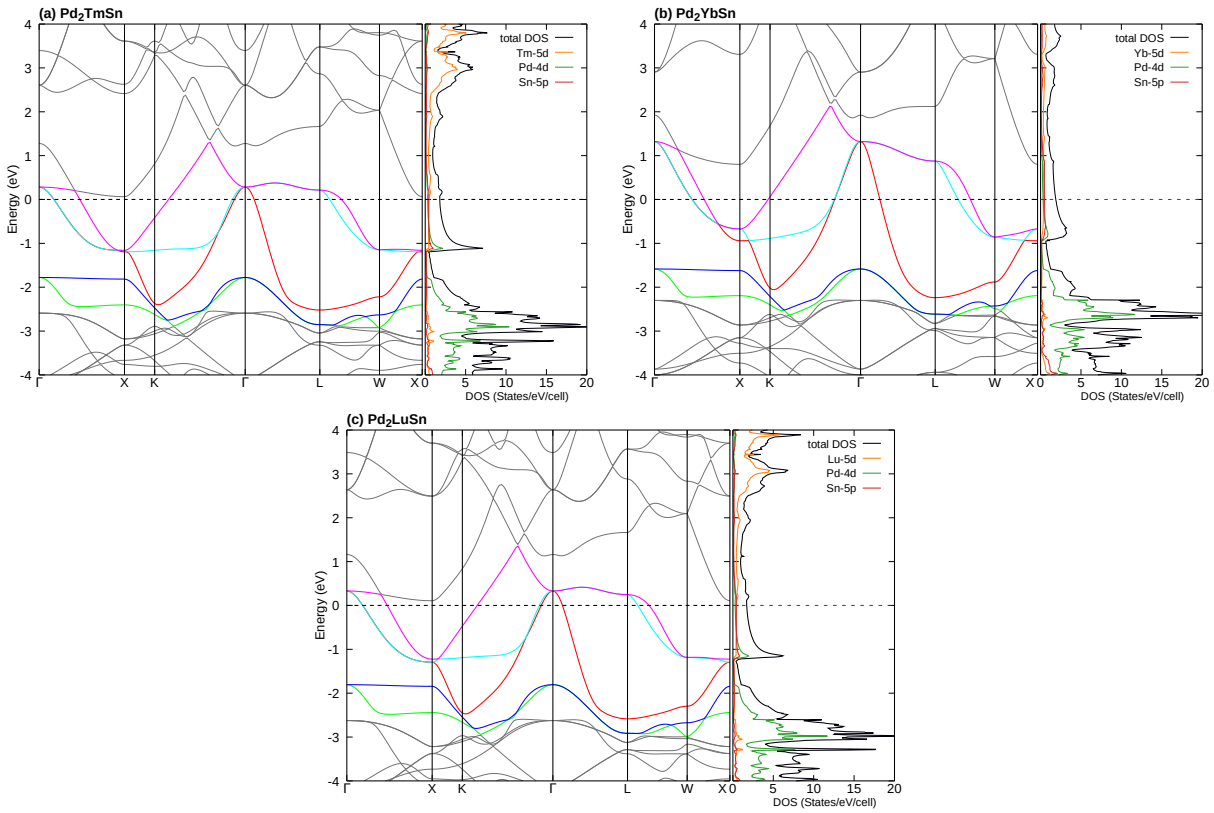


Figure F.7 – Les structures de bandes et la densité d'états électroniques.

singularité de Van Hove autour du niveau de Fermi ($E_F = 0eV$), par conséquent, en ce qui concerne la distorsion tétragonale et en se basant sur l'étude de Servey V. Faleev [1], l'absence de pic et la densité d'états relativement faible suggèrent une faible probabilité de distorsion tétragonale. Ceci est en accord avec le résultat précédent, qui stipule qu'aucune phase tétragonale ne peut se produire dans les alliages Heusler étudiés.

Dans les mêmes figures F.7(a-c), on observe un chevauchement entre les bandes de conduction et les bandes de valence, ce qui indique un comportement métallique. La courbe de densité d'états suggère une contribution significative des orbitales Pd-4d à la bande de valence, tandis que les atomes de Lanthanides (Tm, Yb et Lu) contribuent aux bandes de conduction. Juste en dessous du niveau de Fermi, un pic est observé autour de $-1eV$, indiquant une hybridation entre les orbitales Pd-4d et Sn-5p. En raison de l'environnement électrostatique créé par les atomes Sn autour des atomes Pd, les orbitales Pd-4d se divisent en bande doublement dégénérée $2e_g$ (bandes en bleu et vert) et en bande triplement dégénérés $3t_{2g}$ (bandes en rouge, cyan et magenta). Dans une symétrie tétraédrique, les états triplement dégénérés $3t_{2g}$ se déplacent vers des niveaux d'énergie plus élevés, alors que les états doublement dégénérés $2e_g$ se déplacent vers des niveaux d'énergie plus bas.

La surface de Fermi (SF) est la surface d'énergie tridimensionnelle des électrons à l'intérieur de la $1^{ère}$ zone de Brillouin où l'énergie est égale à l'énergie de Fermi E_F. Cette surface sépare les états occupés des états non occupés à la température du zéro absolu. La densité d'états à E_F révèle un mélange égal d'orbitales Pd-4d, Tm-5d (ou Lu-5d ou Yb-5d) et Sn-5p. À partir de la structure de bande électronique dans la figure F.7, les trois bandes traversent l'énergie E_F, indiquant que la SF sera formée de trois nappes (ou feuillets) pour chaque Heusler étudié. Pour faciliter la description, on a attribué à la nappe la même couleur que la bande dans la structure de bande. Les nappes de la SF

en rouge présentées dans les figures F.8(a), F.9(a) et F.10(a) sont enfermées et situées au centre de la 1ère, au point Γ. Les nappes en cyan présentées dans les figures F.9(b,c) et F.10(b,c) se constituent de quatre cols (ou cylindres) dans la direction $\Gamma - L$. Ces cylindres s'intersectent au centre de la 1ère zone de Brillouin. Les nappes en magenta présentées dans les figures F.8(c), F.9(c) et F.10(c) sont ouvertes et coupent les bordures de la zone de Brillouin. Les nappes en cyan et magenta des 1ères zones de Brillouin sont connectées dans la direction $\Gamma - L$ où les nappes sont en contact avec les faces hexagonales. En raison de la présence de cols dans les SFs, les Heusler Pd_2YbSn, Pd_2TmSn et Pd_2LuSn présentent un comportement supraconducteur, similaire au lithium sous pression [315]. Le mécanisme de supraconductivité impliquant les nappes de formes cylindriques est aussi observé dans le Lithium sous pression.

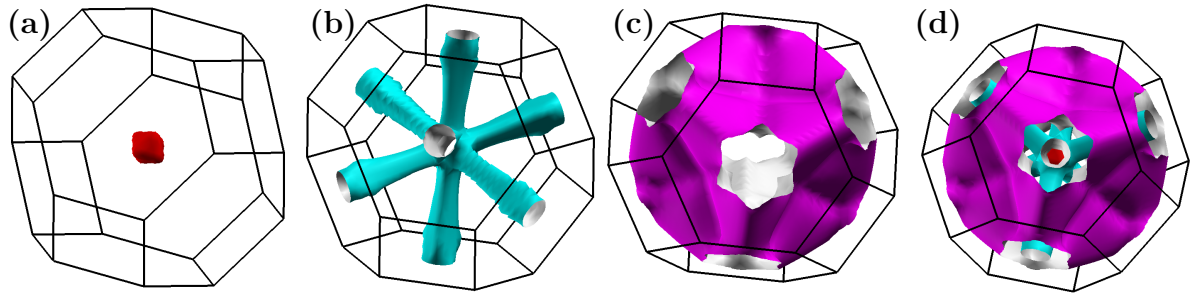


Figure F.8 – Les surfaces de Fermi de Pd_2TmSn dans la 1^{ére} zone de Brillouin.

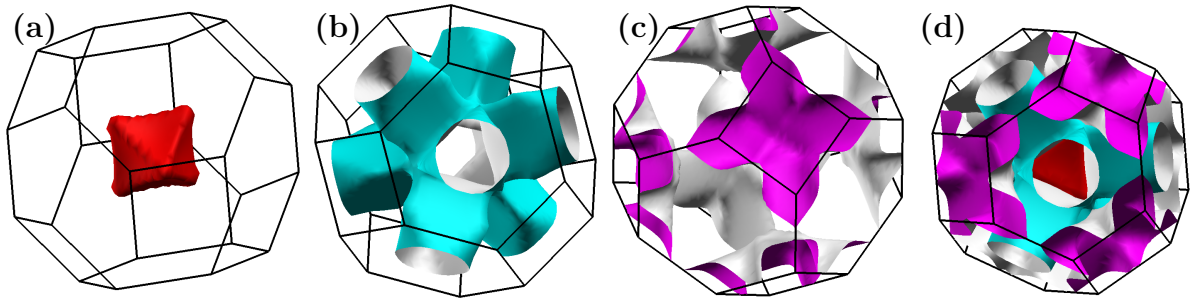


Figure F.9 – Les surfaces de Fermi de Pd_2YbSn dans la 1^{ére} zone de Brillouin.

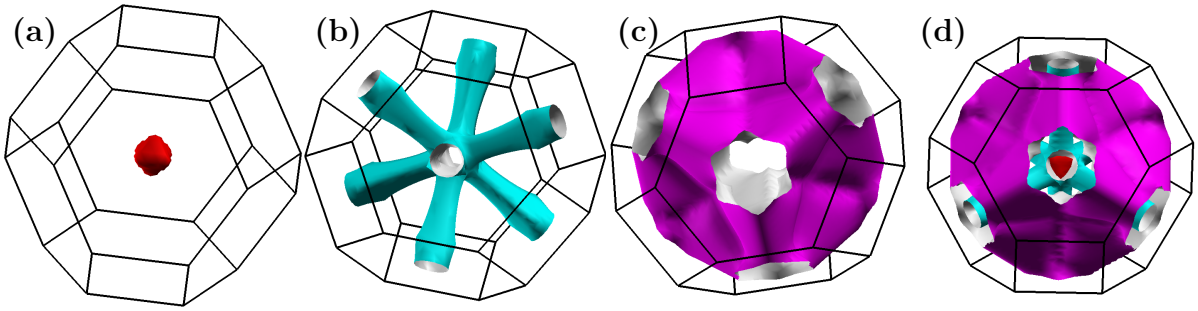


Figure F.10 – Les surfaces de Fermi de Pd_2LuSn dans la 1^{ére} zone de Brillouin.

3.2.3 Couplage électron-phonon

La structure de bandes des phonons et la densité d'états correspondante sont calculées à l'aide de la théorie DFPT [125, 209], et sont représentées dans la figure F.11. Comme on peut le voir dans la structure de bandes, il existe 3 bandes acoustiques avec une fréquence nulle au point Γ et 9 bandes optiques. Les fréquences de vibration des atomes sont positives, indiquant la stabilité dynamique de ces alliages dans la structure Heusler. En raison de la masse importante des atomes, les fréquences des phonons sont inférieures à 5THz. Pour chaque alliage Heusler, les vibrations des atomes de Pd et

de Lanthanide sont réparties uniformément sur toutes les gammes de fréquences, tandis que l'atome de Sn a une contribution légèrement plus importante aux hautes fréquences par rapport aux autres atomes. Les fréquences maximales des phonons dans ces alliages étudiés sont presque égales à la fréquence maximale dans le cas du YPd_2Sn, qui ne dépasse pas 5.25THz [290].

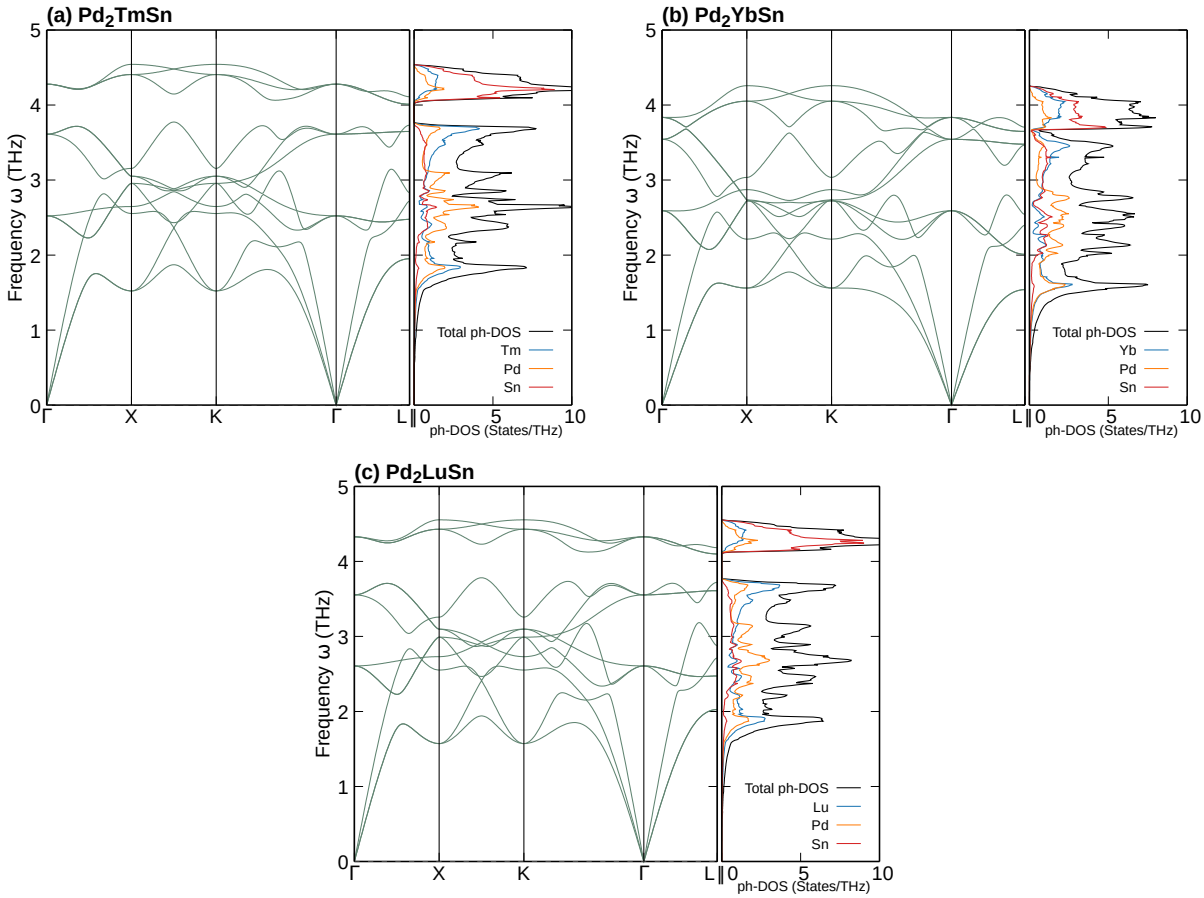


Figure F.11 – La structure de bandes et la densité d'états phononique.

Pour calculer la fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2F(\omega)$, nous utilisons DFPT [125,209]. Les courbes $\alpha^2F(\omega)$ sont illustrées dans la figure F.12. L'analyse des courbes $\alpha^2F(\omega)$ révèle trois pics dans la gamme de fréquences où les modes optiques et acoustiques se croisent. De plus, un pic à sommet plat provient uniquement des modes acoustiques pour chaque alliage. La fonction d'Eliashberg isotrope quantifie l'impact des phonons de fréquence ω sur les processus de diffusion des électrons au niveau de Fermi. Cette fonction est directement liée au couplage électron-phonon sans dimension λ [298] :

$$\lambda = 2\int_0^\infty \frac{\alpha^2F(\omega)}{\omega}d\omega \tag{F.2}$$

La contribution principale au couplage électron-phonon provient des modes acoustiques, comme montre le tableau F.2, qui présente le couplage électron-phonon partiel. Ainsi, le facteur $1/\omega$ dans l'expression de l'équation F.2 indique que les phonons de basse fréquence sont plus efficaces que ceux de haute fréquence [297, 316]. D'après la densité d'états des phonons, les atomes de Pd et de lanthanide contribuent fortement aux modes acoustiques, ce qui indique que ces atomes jouent un rôle important dans la supraconductivité des alliages Heusler étudiés. L'intégration complète du couplage électron-phonon λ sur toute la gamme de fréquences conduit à des valeurs de 0.67, 0.63 et 0.61

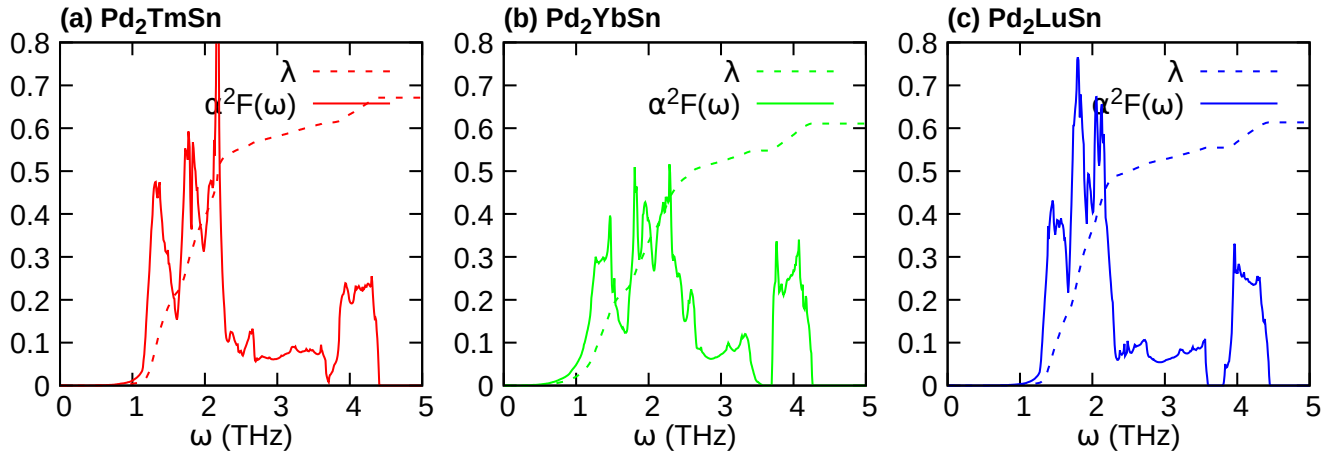


Figure F.12 – La fonction d'Eliashberg isotrope $\alpha^2F(\omega)$ et le couplage électron-phonon λ.

pour Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn respectivement. Les valeurs de λ s'alignent bien avec celles calculées en utilisant la méthode décrite par l'équation F.1 et publiées dans d'autres articles [27,283]. Les alliages Heusler considérés présentent un couplage électron-phonon modéré puisque les valeurs de λ sont inférieures à 1, ils sont donc classés parmi les matériaux à couplage intermédiaire [299]. Les valeurs de λ sont presque égales. Cette quasi-égalité est principalement due au fait que le couplage électron-phonon est proportionnel au produit de la densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$ et de la moyenne de l'élément matriciel électron-phonon $\langle I^2 \rangle$, alors qu'il est inversement proportionnel au produit du carré de la fréquence moyenne des phonons et de la masse ionique, et ces paramètres sont presque égaux.

Tableau F.2 – Contribution de chaque mode phononique au couplage électron-phonon λ.

Alliages	Acoustique			Optique									Total
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Pd_2TmSn	0.125	0.109	0.105	0.086	0.091	0.049	0.019	0.014	0.017	0.020	0.020	0.020	0.67
Pd_2YbSn	0.135	0.104	0.081	0.079	0.069	0.049	0.020	0.016	0.015	0.021	0.021	0.024	0.63
Pd_2LuSn	0.097	0.092	0.091	0.093	0.093	0.041	0.018	0.011	0.015	0.019	0.019	0.020	0.61

3.2.4 Propriétés supraconductrices

La température critique T_c du supraconducteur a été déterminée à l'aide de l'équation d'Allen-Dynes [299], qui est compatible avec la théorie d'Eliashberg isotrope pour les faibles valeurs de T_c. Cette équation s'exprime comme suit :

$$T_c = \omega_{log} \frac{f_1 f_2}{1.2} \exp\left(\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^* - 0.62\lambda\mu^*}\right) \tag{F.3}$$

où :

$$f_1 = \sqrt[3]{1 + \left(\frac{\lambda}{2.46(1+3.8\mu^*)}\right)^{\frac{3}{2}}}$$

$$f_2 = 1 - \frac{\lambda^2(1 - \frac{\overline{\omega_2}}{\omega_{\log}})}{\lambda^2 + \left[1.82(1 + 6.3\mu^*)\left(\frac{\overline{\omega_2}}{\omega_{\log}}\right)\right]^2}$$

$$\omega_{\log} = \exp\left(\frac{2}{\lambda}\int_0^\infty \frac{\alpha^2 F(\omega)\log(\omega)}{\omega} d\omega\right)$$

$$\overline{\omega_2} = \sqrt{\frac{2}{\lambda}\int_0^\infty \alpha^2 F(\omega)\omega d\omega}$$

Les facteurs de correction f_1 et f_2 doivent satisfaire la relation $f_1 f_2 = 1$ pour les supraconducteurs à matériaux à couplage faible et modéré [299]. La fréquence moyenne logarithmique est notée $\omega_{\log}$, la fréquence quadratique moyenne est $\overline{\omega_2}$ et le paramètre semi-empirique μ^* représente la répulsion coulombienne effective. Généralement, μ^* est compris entre 0 et 0.2 [299,300,317], et pour les alliages Heusler, μ^* se situe entre 0.10 et 0.16 [283, 285, 309]. Pour obtenir une valeur satisfaisante de la température critique T_c proche de l'expérimentale, la valeur choisie pour μ^* doit être comprise entre 0.10 et 0.16 [283, 285, 309].

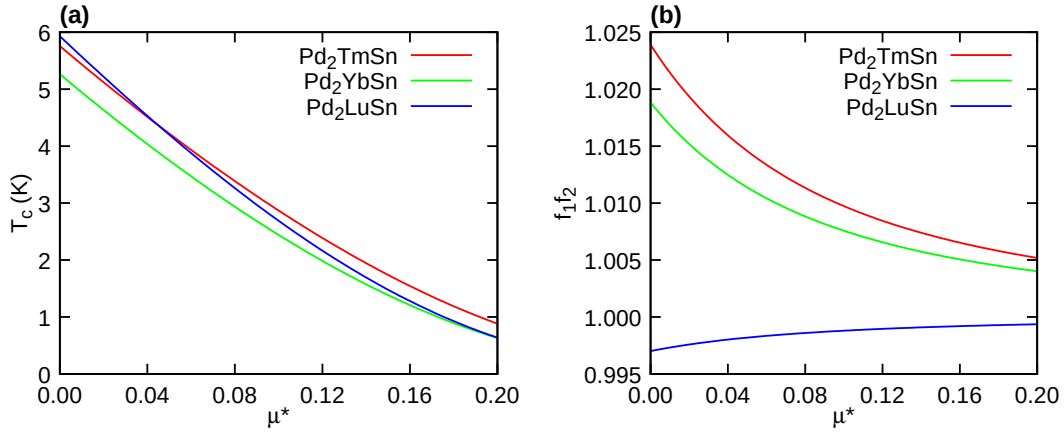


Figure F.13 – Température de supraconductivité T_c et facteur de correction $f_1 f_2$ en fonction répulsion coulombienne effective μ^*.

La figure F.13(a) illustre la température de supraconductivité T_c en fonction de la répulsion coulombienne effective μ^* pour chaque alliage. Une corrélation négative claire est observée, indiquant une diminution de T_c avec l'augmentation de μ^*. La figure F.13(b) représente le facteur de correction $f_1 f_2$ en fonction du potentiel effectif μ^*. Notablement, $f_1 f_2$ reste systématiquement proche de 1 pour toutes les valeurs de μ^*. Cette observation apporte un soutien supplémentaire à la classification des Heusler étudiés en tant que matériaux de couplage intermédiaire, confirmant les prédictions théoriques antérieures [27, 283, 306].

La valeur $\mu^* = 0.10$ fournit une meilleure estimation de T_c pour les trois alliages, avec des valeurs de 2.87K, 2.30K et 2.64K pour Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn, respectivement. Ces estimations présentent un excellent accord avec les données expérimentales rapportées dans d'autres études [27, 283, 306]. Dans le tableau F.3, nous listons toutes les quantités physiques pertinentes utilisées dans l'équation d'Allen-Dynes.

Contrairement aux non supraconducteurs, où la chaleur spécifique électronique est proportionnelle à la température selon la formule $C_v^{el} = \gamma T$, avec γ est le coefficient de Sommerfeld ; dans les

Tableau F.3 – Les caractéristiques de supraconductivité des alliages Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn.

Alliages	$n(E_F)$ (eV^{-1})	ω_{log} (K)	$\overline{\omega_2}$ (K)	λ	μ^*	T_c (K)
Pd_2TmSn	1.88	88.55	105.93	0.67 [318] ; 0.56 [27]	0.10	2.87 [318] ; 2.82*[306]
Pd_2YbSn	1.88	90.57	107.31	0.63 [318] ; 0.57 [27]	0.10	2.30 [318] ; 2.36*[308] ; 2.42*[306]
Pd_2LuSn	1.71 ; 1.99 [283]	109.791	106.58	0.61 [318] ; 0.58 [283] ; 0.67 [27]	0.10	2.64 [318] ; 2.8*[283] ; 3.05*[306]

* Valeurs expérimentales.

supraconducteurs, la chaleur spécifique électronique change de manière exponentielle en dessous de T_c selon l'expression suivante [56] :

$$C_v^{el} \propto \gamma T_c \exp(-\frac{\Delta}{k_B T})$$

La grandeur Δ est la bande interdite supraconductrice. Le coefficient de Sommerfeld γ est lié au couplage électron-phonon λ par l'équation :

$$\gamma = \frac{1}{3}\pi^2 k_B N_a n(E_F)(1+\lambda)$$

avec k_B est la constante de Boltzmann, N_a est la constante d'Avogadro et $n(E_F)$ est la densité électronique à l'énergie de Fermi.

L'état supraconducteur présente un degré d'ordre plus élevé par rapport à l'état métallique, comme en témoigne la formation de paires de Cooper d'électrons. Ce phénomène conduit à une discontinuité significative de l'entropie et à une chute de chaleur spécifique à la température de transition T_c [319]. La chute de chaleur spécifique $\Delta C(T_c)$ dans la théorie de BCS est lié à T_c par la formule $\Delta C_v(T_c) = 1.43\gamma T_c$ [317], mais dans ce travail, nous utiliserons cette formule [317] :

$$\frac{\Delta C_v}{\gamma T_c} = 1.43\left(1 + 53\left(\frac{T_c}{\omega_{log}}\right)^2 \log\left(\frac{\omega_{log}}{3T_c}\right)\right)$$

Tableau F.4 – Calcul du coefficient de Sommerfeld γ, rapports $2\Delta_o/k_B T_c$ et ΔC_v, chute de chaleur spécifique $\Delta C_v(T_c)$ et de la bande interdite supraconductrice Δ_o.

Alliages	γ ($mJ/mol \cdot K^2$)	$\Delta C_v/\gamma T_c$	$2\Delta_o/k_B T_c$	ΔC_v ($mJ/mol \cdot K$)	Δ_o (meV)
Pd_2TmSn	7.12	1.616	3.656	74.72	0.45
Pd_2YbSn	7.15	1.550	3.611	59.38	0.35
Pd_2LuSn	6.51 ; 7.4 [283]	1.548 ; 1.45 [283]	3.607	62.00	0.41

Dans les non supraconducteurs, toutes les bandes électroniques situées en dessous du niveau de Fermi sont complètement remplies, tandis que toutes les bandes au-dessus sont complètement vides. Cependant, dans l'état fondamental d'un supraconducteur, des paires de Cooper se forment. Alors que les électrons individuels sont des fermions et obéissent au principe d'exclusion de Pauli, les paires de Cooper peuvent être décrites comme des particules bosoniques. Cela signifie qu'elles peuvent se condenser et occuper simultanément le même niveau d'énergie [56, 320]. Cette condensation résulte à l'ouverture d'une bande interdite de $2\Delta_o$ au-dessus de l'énergie de Fermi. Il est important de noter que la bande interdite supraconductrice $2\Delta_o$ fait référence à l'énergie requise pour rompre les

paires de Cooper. La bande $2\Delta_o$ est généralement de l'ordre de 10^{-4} eV [320]. Cette bande atteint sa valeur maximale à zéro absolu et diminue progressivement pour disparaître complètement à la température critique T_c [317,320,321]. La théorie de BCS fournit une formule entre la bande interdite supraconductrice à température nulle et la température critique, $2\Delta_o = 3.53 k_B T_c$. Cependant, cette formule néglige l'effet de retard et suppose une bande interdite indépendante de la fréquence. Pour remédier à ces limitations, Mitrović, Zarate et Carbotte ont proposé une formule plus complète pour le rapport $2\Delta_o/k_B T_c$ dans la théorie d'Eliashberg [317, 322] :

$$\frac{2\Delta_o}{k_B T_c} = 3.53 \left(1 + 12.5 \left(\frac{T_c}{\omega_{log}}\right)^2 \log\left(\frac{\omega_{log}}{2T_c}\right)\right)$$

Les deux dernières formules prennent à la fois en compte T_c et la fréquence moyenne logarithmique ω_{log}, ce qui permet une estimation plus précise de la valeur de la bande interdite dans les supraconducteurs et de la chute de chaleur spécifique, en particulier pour ceux présentant un couplage électron-phonon modéré et fort. Toutes les valeurs calculées relatives aux grandeurs thermodynamiques sont répertoriées dans le tableau F.4. Le rapport $\Delta C_v/\gamma T_c$ est d'environ 1.58, légèrement supérieur au rapport de $\Delta C_v(T_c)/\gamma T_c = 1.45$ donné par la théorie de BCS [317]. De même, le rapport de $2\Delta_o/k_B T_c = 3.52$ donné par la même théorie est presque égal à la valeur calculée dans ce travail, soit environ 3.6. Le Heusler Pd_2TmSn présente une bande interdite relativement élevée ($\Delta_o = 0.45$meV), suivi d'une importante chute $\Delta C_v = 74.72$mJ/mol·K, tandis que Pd_2YbSn présente les valeurs les plus basses parmi les alliages Heusler étudiés dans ce travail [318]. Il est à noter que les valeurs calculées de Pd_2LuSn dans ce travail sont en bonne concordance avec celles publiées dans d'autres études.

4 Conclusion

En utilisant des calculs basés sur DFT, nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques des alliages Heusler Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn Les résultats indiquent que ces alliages Heusler ne subissent aucune transition martensitique. L'analyse des surfaces de Fermi indique qu'il existe deux surfaces qui touchent les bordures de la $1^{ére}$ zone de Brillouin et sont caractérisées par la présence de col qui relient les premières zones de Brillouin les unes aux autres. Les cols renforcent l'interaction entre les électrons et facilitent l'appariement des électrons. Dans le cadre de la théorie DFPT, nous avons calculé les fréquences des phonons, révélant que tous les alliages Heusler sont dynamiquement stables, comme l'indique le signe positif des valeurs de fréquence des modes phononique.

Les propriétés supraconductrices sont explorées à travers la fonction d'Eliashberg isotrope, qui est dérivée de l'élément de matrice électron-phonon. Ce calcul inclut l'effet de retard électron-phonon, qui est négligé dans la théorie de BCS. L'étude de la fonction d'Eliashberg isotrope et de la densité d'états phononique indique que la contribution des modes de phonons à basse fréquence est significative dans le couplage phonon-électron, en particulier les modes acoustiques. En revanche, la contribution des modes optiques à haute fréquence est presque négligeable. Les valeurs de couplage électron-phonon pour Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn sont respectivement de 0.67, 0.63 et 0.61. En utilisant l'équa-

tion d'Allen-Dynes, les températures critiques supraconductrices calculées pour ces matériaux sont respectivement de 2.87K, 2.30K et 2.64K. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales et théoriques rapportées dans d'autres études. Les valeurs de couplage électron-phonon indiquent une supraconductivité de couplage modéré. Les bandes interdites supraconductrices Δ_o ont de valeurs 0.45, 0.35 et 0.41meV. Pour Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn, les chutes de chaleur spécifique ΔC_v à T_c sont respectivement de 74.72, 59.38 et 62.00mJ/mol $\cdot$ K. En résumé, la combinaison de DFT et de la fonction d'Eliashberg fournit un bon calcul des propriétés supraconductrices.

Conclusion générale et perspectives

Dans cette étude théorique, nous avons étudié les propriétés physiques des alliages Heusler réguliers, inverses et quaternaires, à l'aide d'un ensemble de codes inclus dans le package QUANTUM ESPRESSO. Ce package est principalement basé sur la DFT et son extension DFPT. D'autres codes ont été utilisés pour traiter les propriétés thermoélectriques, à savoir le package BoltzTraP et la simulation Monte Carlo pour traiter les propriétés magnétiques.

Dans la première étude, nous avons étudié les propriétés physiques de quelques Heusler réguliers. Les résultats obtenus à l'aide de la fonctionnelle PBE attestent que les deux Heusler ferromagnétiques à base de cobalt, Co_2MnSi et Co_2MnGe présentent une bonne stabilité mécanique selon le critère de Born dans la gamme de températures de $0 - 1000$ K, même si les constantes élastiques, donc aussi les modules d'élasticité, décroissent avec la température. De plus, la polarisation de spin préserve sa valeur maximale de 100% pour Co_2MnSi dans la marge de température de $0 - 550$K et pour Co_2MnGe, la polarisation de spin préserve sa valeur maximale de 91.73% en dessous de 350K. Ces résultats soulignent le potentiel de ces deux alliages pour des applications en spintronique. D'autre part, la même fonctionnelle PBE est utilisée pour étudier les propriétés mécaniques des deux Heusler semi-conducteurs à base de fer et de titane, Fe_2TiSi et Fe_2TiSn, considérés comme des matériaux thermoélectriques. Par conséquent, les constantes élastiques isothermes ou adiabatiques décroissent dans la marge de température de $0 - 1000$K en respectant le critère de Born.

Dans la seconde étude, nous avons étudié quelques alliages Heusler inverses. Le premier Heusler étudié est Mn_2RhSi. Cet alliage présente un moment magnétique total de $+3\mu$B, en accord avec la règle de Slater-Pauling. La valeur entière du moment est aussi en bon accord avec le caractère demi-métallique prévu par les fonctionnelles PBE et r^{2}SCAN. La densité d'états et la structure de la bande montrent qu'il y a une bande interdite de largeur de 0.49eV donnée par la fonctionnelle PBE et 0.85eV donnée par la fonctionnelle r^{2}SCAN. La simulations Monte Carlo basée sur le modèle d'Ising indiquent une température de Curie de 460K. Ce Heusler inverse présente une bonne stabilité mécanique entre 0 et 1000K. De ce fait, ce Heusler ferrimagnétique présente une bonne solution alternative pour être utilisé en spintronique au lieu des matériaux ferromagnétiques demi-métalliques. Les deux autres Heusler traités dans cette même étude sont Fe_2RhSi et Fe_2RhGe qui sont ferromagnétiques et ont une température de Curie environ 900K. Pour ces Heusler, nous avons utilisé les trois fonctionnelles PBE, PBE+U et SCAN pour calculer les contributions électroniques aux fonctions thermodynamiques et les propriétés élastiques. La fonctionnelle PBE donne des résultats en bon accord avec les mesures expérimentales de la capacité calorifique par rapport aux autres fonctionnelles. Les calculs prédisent une stabilité mécanique de ces matériaux sur une plage de températures allant de 0 à 1000K. Nous

avons également étudié les coefficients de Poisson et de Pugh et montrent que ces matériaux sont ductiles.

Les Heusler peuvent être des matériaux thermoélectriques, c'est l'objectif de la troisième étude où nous avons consacré notre étude aux Heusler quaternaires CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl. L'étude structurale révèle que ces Heusler sont ferrimagnétiques avec un moment total nul, ce qui est en accord avec la mesure expérimentale du moment de CrVTiAl. L'étude électronique montre l'existence d'une bande interdite dans les deux directions de spin, donc les Heusler CrVTiAl, CrVZrAl et CrVHfAl sont des semi-conducteurs avec des gaps respectifs de 0.530, 1.158 et 1.255eV calculés en utilisant la fonctionnelle r^{2}SCAN. Les résultats de l'étude thermoélectrique mettent en évidence un coefficient Seebeck élevé pour ces composés, et même si ce coefficient diminue avec la température, il reste supérieur à 600μV/K à T = 900K et dépasse 1900μV/K à basse température pour CrVZrAl et CrVHfAl. La performance et l'efficacité thermoélectriques sont aussi calculées en incluant la conductivité thermique du réseau, calculée à l'aide du modèle de Slack. La conductivité thermique du réseau ne dépasse pas 20W/m$\cdot$K pour des valeurs de température de 300K. Pour certaines valeurs de potentiel chimique, zT atteint la valeur de 0.7 que ce soit pour un dopage de type P ou N. Pour mieux comprendre l'impact du dopage sur l'efficacité et la performance, nous avons aussi évalué le facteur de mérite zT et le facteur de puissance PF en fonction de la concentration de charge des électrons ou des trous. Les matériaux montrent une bonne performance et efficacité pour les deux types de dopage, et une concentration de 1×10^{21} cm^{-3} est considérée comme la plus optimale, garantissant une bonne efficacité et performance, avec zT = 0.7 et PF = 7×10^{-2}W/m$\cdot$K^2. Les Heusler quaternaires sont prévus d'avoir de bonnes propriétés thermoélectriques, bien que la préférence soit donnée au CrVHfAl et CrVZrAl en raison de leurs propriétés électroniques cohérentes avec les valeurs du gap relativement plus large.

La dernière étude s'est focalisée sur les propriétés de supraconductivité de trois alliages Heusler à base de palladium : Pd_2TmSn, Pd_2YbSn et Pd_2LuSn. Sur la base d'un modèle simplifié d'interaction électron-phonon, nous avons établi que ces matériaux présentent une structure cristalline stable, ne subissant aucune transition de phase à basse température. Le calcul du couplage électron-phonon a révélé des valeurs moyennes d'environ 0.6 pour ces trois alliages. Cette valeur les classe parmi les supraconducteurs à couplage intermédiaire. En conséquence, les températures critiques de supraconductivité ont été estimées à 2.87, 2.30 et 2.64K respectivement. Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

Les études précédentes ont été réalisées sur la base de l'état fondamental des phonons ou des électrons, mais la température est un paramètre fondamental qui influence les propriétés dynamiques et électroniques des matériaux. L'étude de l'impact de la température peut être réalisée par l'analyse de la dépendance en température des propriétés électroniques à l'aide de la théorie du champ moyen dynamique (DMFT), et de la dépendance en température des phonons à l'aide de l'approximation SSCHA, ainsi que par l'étude des propriétés mécaniques en présence de fortes anharmonicités. L'étude des propriétés thermoélectriques peut être réalisée de manière plus sophistiquée en surmontant les limites des codes comme `BoltzTraP`, qui calculent les grandeurs thermoélectriques en interpolant la structure de bande électronique de l'état fondamental. Des méthodes plus avancées consistent à

prendre en compte le couplage électron-phonon, notamment la méthode EPA. Cette méthode fournit un outil efficace pour le calcul des coefficients de transport électronique limités par la diffusion électron-phonon.

L'étude des propriétés physiques des alliages Heusler n'est qu'une première étape pour approfondir la compréhension d'autres propriétés physiques ou de phénomènes fascinants observés dans ce type d'alliages. En effet, les alliages Heusler sont connus pour être des matériaux topologiques. Les alliages Heusler *all-d-metal*, par exemple, sont prévus pour être plus stables dans des structures tétragonales, ce qui assure une forte anisotropie magnétique perpendiculaire ... De plus, la description des propriétés supraconductrices peut être réalisée par l'application de la théorie anisotrope de Migdal-Eliashberg, où la fonction d'Eliashberg dépend de la fréquence phononique ω et de l'impulsion $\mathbf{k}$.

Bibliographie

[1] Sergey V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, Mahesh G. Samant, B. Jones, and Stuart S. P. Parkin. Origin of the tetragonal ground state of heusler compounds. *Phys. Rev. Appl.*, 7 :034022, Mar 2017.

[2] V. V. Marchenkov, V. Yu Irkhin, and A. A. Semiannikova. Unusual kinetic properties of usual heusler alloys. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(8) :2153–2168, 2022.

[3] S. J. Ahmed, C. Boyer, and M. Niewczas. Magnetic and structural properties of Co_2MnSi based heusler compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 781 :216–225, 2019.

[4] S. Mouchou, Y. Toual, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, N. Benzakour, and A. Hourmatallah. The effect of temperature on electronic, elastic and thermodynamic properties of Co_2MnX (X = Si and Ge). *Physica B : Condensed Matter*, 655 :414751, 2023.

[5] S. Mouchou, Y. Toual, M. Khatiri, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, and N. Benzakour. Ferrimagnetic half-metal Mn_2RhSi inverse heusler for spintronic applications. *Materials Chemistry and Physics*, 320 :129455, 2024.

[6] S. Mouchou, Y. Toual, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour, and A. Hourmatallah. Temperature dependence of thermodynamic and mechanical properties of Fe_2RhSi and Fe_2RhGe : An ab-initio investigation. *Solid State Communications*, 376 :115374, 2023.

[7] S. Mouchou, Y. Toual, A. Azouaoui, A. Maouhoubi, R. Masrour, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, N. Benzakour, and 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 :112840, 2024.

[8] O. Heusler. Kristallstruktur und ferromagnetismus der mangan-aluminium-kupferlegierungen. *Annalen der Physik*, 411(2) :155–201, 1934.

[9] F. Heusler. Über magnetische manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges*, 5(12) :219, 1903.

[10] S. Tavares, K. Yang, and M.A. Meyers. Heusler alloys : Past, properties, new alloys, and prospects. *Progress in Materials Science*, 132 :101017, 2023.

[11] W. Everhart and J. Newkirk. Mechanical properties of heusler alloys. *Heliyon*, 5(5) :e01578, 2019.

[12] S. C. Das, J. Sannigrahi, P. Dutta, S. Pramanick, D. Khalyavin, D. T. Adroja, and S. Chatterjee. Martensitic transition assisted modification of the antiferromagnetic ordering in Ge-site doped MnNiGe alloys. *Phys. Rev. B*, 103 :094422, Mar 2021.

[13] T. J. Burch, T. Litrenta, and J. I. Budnick. Hyperfine studies of site occupation in ternary systems. *Phys. Rev. Lett.*, 33 :421–424, Aug 1974.

[14] Sergey V. Faleev, Y. Ferrante, J. Jeong, Mahesh G. Samant, B. Jones, and Stuart S. P. Parkin. Unified explanation of chemical ordering, the slater-pauling rule, and half-metallicity in full heusler compounds. *Phys. Rev. B*, 95 :045140, Jan 2017.

[15] B. T. Matthias. Transition temperatures of superconductors. *Phys. Rev.*, 92 :874–876, Nov 1953.

[16] B. T. Matthias. Empirical relation between superconductivity and the number of valence electrons per atom. *Phys. Rev.*, 97 :74–76, Jan 1955.

[17] Peter J. Webster. Heusler alloys. *Contemporary Physics*, 10(6) :559–577, 1969.

[18] T. Graf, C. Felser, and Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1) :1–50, 2011.

[19] Albert J. Bradley, J. W. Rodgers, and William L. Bragg. The crystal structure of the heusler alloys. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 144(852) :340–359, 1934.

[20] H Nowotny and K Bachmayer. Die verbindungen LiMgP, LiZnP und LiZnAs. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 81 :488–496, 1950.

[21] Robert Juza and Franz Hund. Die ternären nitride LiMgN und LiZnN. 16. mitteilung über metallamide und metallnitride. *Zeitschrift fuer anorganische Chemie*, 257(1-3) :1–12, 1948.

[22] L Castelliz. Eine ferromagnetische phase im system nickel-mangan-antimon. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 82 :1059–1085, 1951.

[23] L Castelliz. Über eine mischkristallreihe zwischen zwei terären vertretern des c1-typs. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 83 :1314–1317, 1952.

[24] P.J. Webster. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6) :1221–1231, 1971.

[25] 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.

[26] S. Ishida, S. Fujii, S. Kashiwagi, and S. Asano. Search for half-metallic compounds in Co_2MnZ ($Z = \mathrm{IIIb}, \mathrm{IVb}, \mathrm{Vb}$ element). *Journal of the Physical Society of Japan*, 64(6) :2152–2157, 1995.

[27] M. J. Johnson and R. N. Shelton. Pressure effects on the superconductivity of ternary rare earth palladium heusler alloys. *Solid State Communications*, 52(10) :839–842, 1984.

[28] G. Kuderowicz and B. Wiendlocha. Strong-coupling superconductivity of the heusler-type compound $scau_2al$: Ab initio studies. *Phys. Rev. B*, 108 :224501, Dec 2023.

[29] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler. Realization of spin gapless semiconductors : The heusler compound Mn_2CoAl. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :100401, Mar 2013.

[30] S. Ouardi, G. H. Fecher, C. Felser, and J. Kübler. Erratum : Realization of spin gapless semiconductors : The heusler compound Mn_2CoAl [phys. rev. lett. 110, 100401 (2013)]. *Phys. Rev. Lett.*, 122 :059901, Feb 2019.

[31] A. Kundu, S. Ghosh, R. Banerjee, S. Ghosh, and B. Sanyal. New quaternary half-metallic ferromagnets with large curie temperatures. *Scientific reports*, 7(1) :1803, 2017.

[32] L. Bainsla, A. I. Mallick, M. M. Raja, A. K. Nigam, B. S. D. Ch. S. Varaprasad, Y. K. Takahashi, Aftab Alam, K. G. Suresh, and K. Hono. Spin gapless semiconducting behavior in equiatomic quaternary CoFeMnSi heusler alloy. *Phys. Rev. B*, 91 :104408, Mar 2015.

[33] Nuno M. Fortunato, X. Li, S. Schönecker, R. Xie, A. Taubel, F. Scheibel, I. Opahle, O. Gutfleisch, and H. Zhang. High-throughput design of all-d-metal heusler alloys for magnetocaloric applications, 2023.

[34] Tarek Bachagha and Joan-Josep Suñol. All-d-metal heusler alloys : A review. *Metals*, 13(1), 2023.

[35] Vinicius G. de Paula and Mario S. Reis. All-d-metal full heusler alloys : A novel class of functional materials. *Chemistry of Materials*, 33(14) :5483–5495, 2021.

[36] A. Rodriguez, C. Lin, H. Yang, M. Al-Fahdi, C. Shen, K. Choudhary, Y. Zhao, J. Hu, B. Cao, H. Zhang, et al. Million-scale data integrated deep neural network for phonon properties of heuslers spanning the periodic table. *npj Computational Materials*, 9(1) :20, 2023.

[37] Lin, Z. Progress review on topological properties of heusler materials. *E3S Web Conf.*, 213 :02016, 2020.

[38] Mois I. Aroyo, Juan M. Perez-Mato, C. Capillas, E. Kroumova, S. Ivantchev, G. Madariaga, A. Kirov, and H. Wondratschek. Bilbao crystallographic server : I. databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 221(1) :15–27, 2006.

[39] M. Gilleßen and R. Dronskowski. A combinatorial study of full heusler alloys by first-principles computational methods. *Journal of Computational Chemistry*, 30(8) :1290–1299, 2009.

[40] Anton O. Oliynyk, Erin Antono, Taylor D. Sparks, Leila Ghadbeigi, Michael W. Gaultois, Bryce Meredig, and Arthur Mar. High-throughput machine-learning-driven synthesis of full-heusler compounds. *Chemistry of Materials*, 28(20) :7324–7331, 2016.

[41] M. Gilleßen and R. Dronskowski. A combinatorial study of inverse heusler alloys by first-principles computational methods. *Journal of Computational Chemistry*, 31(3) :612–619, 2010.

[42] I. Galanakis. Slater–pauling behavior in half-metallic heusler compounds. *Nanomaterials*, 13(13), 2023.

[43] S. Mesbah, M. Houari, F.Z. Boufadi, B. Bouadjemi, T. Lantri, S. Bentata, and M. Ameri. Full heusler alloys, with high absorption coefficient, insight into the optical properties of li2cac and li2src. *Solid State Communications*, 328 :114238, 2021.

[44] M. Matougui, S. Benatmane, B. Bouadjemi, M. Houari, S. Mesbah, T. Lantri, M.A. Kadaoui, A. Zitouni, and S. Bentata. A dft study of new full heusler compound Li_2MgC insights into the structural, electronic and thermoelectric properties : A high efficiency performance thermoelectric material. *Chemical Physics Letters*, 814 :140352, 2023.

[45] S. Benatmane and B. Bouhafs. Investigation of new d0 half-metallic full-heusler alloys $N_2BaX(X = Rb, Cs, CaandSr)$ using first-principle calculations. *Computational Condensed Matter*, 19 :e00371, 2019.

[46] J. He, M. Amsler, Yi Xia, S. Shahab Naghavi, Vinay I. Hegde, Shiqiang Hao, Stefan Goedecker, Vidvuds Ozoliņš, and Chris Wolverton. Ultralow thermal conductivity in full heusler semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 117 :046602, Jul 2016.

[47] F. Khelfaoui, M. Ameri, D. Bensaid, I. Ameri, and Y. Al-Douri. Structural, elastic, thermodynamic, electronic, and magnetic investigations of full-heusler compound Ag_2CeAl : Fp-lapw method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 31 :3183–3192, 2018.

[48] Y. Gao, X. Wang, and H. Rozale. First principles study on d^0 half-metallic properties of full-heusler compounds $RbCaX_2(X = C, N, andO)$*. *Chinese Physics B*, 24(6) :067102, apr 2015.

[49] Z. Y. Wei, E. K. Liu, J. H. Chen, Y. Li, G. D. Liu, H. Z. Luo, X. K. Xi, H. W. Zhang, W. H. Wang, and G. H. Wu. Realization of multifunctional shape-memory ferromagnets in all-d-metal Heusler phases. *Applied Physics Letters*, 107(2) :022406, 07 2015.

[50] M. Yu, G. Li, C. Fu, E. Liu, K. Manna, E. Budiyanto, Q. Yang, C. Felser, and H. Tüysüz. Tunable eg orbital occupancy in heusler compounds for oxygen evolution reaction**. *Angewandte Chemie International Edition*, 60(11) :5800–5805, 2021.

[51] C.Y. Fong, J.E. Pask, and L.H. Yang. *Half-metallic Materials and Their Properties*. EBSCO ebook academic collection. Imperial College Press, 2013.

[52] I. Galanakis, P. H. Dederichs, and N. Papanikolaou. Slater–pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 66 :174429, Nov 2002.

[53] S. Ghosh and S. Ghosh. Systematic understanding of half-metallicity of ternary compounds in heusler and inverse heusler structures with 3d and 4d elements. *Physica Scripta*, 94(12) :125001, sep 2019.

[54] S. Chakraborty, S. Gupta, and C. Mazumdar. Rare coexistence of disorder-induced griffiths phase and reentrant spin-glass state in a heusler alloy Rh_2FeAl with high curie temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 976 :173215, 2024.

[55] K. Bhattacharya, S. Conti, G. Zanzotto, and J. Zimmer. Crystal symmetry and the reversibility of martensitic transformations. *Nature*, 428(6978) :55–59, 2004.

[56] L.P. Levy. *Magnetism and Superconductivity*. Texts and monographs in physics. Springer, 2000.

[57] J. Winterlik, S. Chadov, A. Gupta, V. Alijani, T. Gasi, K. Filsinger, B. Balke, Gerhard H. Fecher, Catherine A. Jenkins, F. Casper, J. Kübler, G.-D Liu, L. Gao, Stuart S. P. Parkin, and C. Felser. Design scheme of new tetragonal heusler compounds for spin-transfer torque applications and its experimental realization. *Advanced Materials*, 24(47) :6283–6287, 2012.

[58] Oliver S Whear. *The Growth and Crystallisation of Polycrystalline Heusler Alloy Thin Films*. PhD thesis, University of York, 2014.

[59] C. Guillemard, S. Petit-Watelot, T. Devolder, L. Pasquier, P. Boulet, S. Migot, J. Ghanbaja, F. Bertran, and S. Andrieu. Issues in growing Heusler compounds in thin films for spintronic applications. *Journal of Applied Physics*, 128(24) :241102, 12 2020.

[60] P. Dey and J.N. Roy. *Spintronics : Fundamentals and Applications*. Springer Nature Singapore, 2021.

[61] Y. Xu, D.D. Awschalom, and J. Nitta. *Handbook of Spintronics*. Handbook of Spintronics. Springer Netherlands, 2015.

[62] C. Felser and A. Hirohata. *Heusler Alloys : Properties, Growth, Applications*. Springer Series in Materials Science. Springer International Publishing, 2015.

[63] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I.-L. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, and B. Hillebrands. Review on spintronics : Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509 :166711, 2020.

[64] Se Kwon Kim, Geoffrey S. D. Beach, Kyung-Jin Lee, Teruo Ono, Theo Rasing, and Hyunsoo Yang. Ferrimagnetic spintronics. *Nature Materials*, 21(1) :34–40, jan 2022.

[65] C. M. Fang, G. A. de Wijs, and R. A. de Groot. Spin-polarization in half-metals. *Journal of Applied Physics*, 91(10) :8340–8344, 05 2002.

[66] V. Lakshminarayanan and N. Sriraam. The effect of temperature on the reliability of electronic components. In *2014 IEEE International Conference on Electronics, Computing and Communication Technologies (CONECCT)*, pages 1–6, 2014.

[67] A. Fert. Les débuts de la spintronique - travaux précurseurs et magnétorésistance géante. *Reflets phys.*, 01(15) :5–10, 2009.

[68] K. Ullakko, J. K. Huang, C. Kantner, R. C. O'Handley, and V. V. Kokorin. Large magnetic field induced strains in Ni_2MnGa single crystals. *Applied Physics Letters*, 69(13) :1966–1968, 09 1996.

[69] A. T. Zayak, P. Entel, K. M. Rabe, W. A. Adeagbo, and M. Acet. Anomalous vibrational effects in nonmagnetic and magnetic heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 72 :054113, Aug 2005.

[70] T. Graf, C. Felser, and Stuart S. P. Parkin. *Heusler Compounds : Applications in Spintronics*, pages 335–364. Springer Netherlands, Dordrecht, 2016.

[71] A. Tripathi, A. Shankar, and P. Goswami. First principle investigations of half metallicity in heusler compounds with $X_2TiZ(X = V,\ Cr,\ Mn,\ Fe,\ Co,\ and\ Ni;\ Z = Si,\ Ge)$. *AIP Conference Proceedings*, 2352(1) :020092, 2021.

[72] Y. Ando. Topological insulators. In Tapash Chakraborty, editor, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics (Second Edition)*, pages 690–699. Academic Press, Oxford, second edition edition, 2024.

[73] L.D. Hung Anh and Z. Pásztory. An overview of factors influencing thermal conductivity of building insulation materials. *Journal of Building Engineering*, 44 :102604, 2021.

[74] H. Liu, J. Liang, T. Sun, and L. Wang. Recent progress in topological semimetal and its realization in heusler compounds. *Materials Today Physics*, 41 :101343, 2024.

[75] Jason K. Kawasaki. Heusler interfaces—Opportunities beyond spintronics ? *APL Materials*, 7(8) :080907, 08 2019.

[76] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, Gerhard H. Fecher, C. Felser, and Shou C. Zhang. Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds. *Nature materials*, 9(7) :541–545, 2010.

[77] S. Hébert. La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. *Reflets phys.*, 41(41) :18–22, 2014.

[78] M. Wolf, R. Hinterding, and A. Feldhoff. High Power Factor vs. High zT-a review of thermoelectric materials for high-temperature application. *Entropy*, 21(11), 2019.

[79] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2) :105–114, 2008.

[80] H.J. Goldsmid and J.W. Sharp. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from seebeck measurements. *Journal of electronic materials*, 28 :869–872, 1999.

[81] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang, and S. Curtarolo. Finding unprecedentedly low-thermal-conductivity half-heusler semiconductors via high-throughput materials modeling. *Phys. Rev. X*, 4 :011019, Feb 2014.

[82] Eric J. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, and Donald T. Morelli. High thermoelectric power factor near room temperature in full-heusler alloys. *Journal of electronic materials*, 38 :1221–1223, 2009.

[83] Y. Nishino, S. Deguchi, and U. Mizutani. Thermal and transport properties of the heusler-type $Fe_2VAl_{1-x}Ge_x$ $(0 \leq x \leq 0.20)$ alloys : Effect of doping on lattice thermal conductivity, electrical resistivity, and seebeck coefficient. *Phys. Rev. B*, 74 :115115, Sep 2006.

[84] S.S. Shastri and S.K. Pandey. A comparative study of different exchange-correlation functionals in understanding structural, electronic and thermoelectric properties of Fe_2VAl and Fe_2TiSn compounds. *Computational Materials Science*, 143 :316–324, 2018.

[85] J. Jong, J. Yan, J. Zhu, and C. Kim. Stability and elastic, electronic, and thermodynamic properties of $Fe_2TiSi_{1-x}Sn_x$ compounds. *Journal of Electronic Materials*, 46 :6038–6044, 2017.

[86] A.I. Voronin, V.Y. Zueva, D. Y. Karpenkov, D.O. Moskovskikh, A.P. Novitskii, H. Miki, and V.V. Khovaylo. Preparation and study of the thermoelectric properties of $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ heusler alloys. *Semiconductors*, 51(7) :891–893, 2017.

[87] T.M. Bhat, M. Nabi, and D.C. Gupta. Structural, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Fe_2TiSn heusler alloy : High pressure study. *Results in Physics*, 12 :15–20, 2019.

[88] A. Ślebarski. Electron-correlation effects in a disordered Fe_2TiSn heusler alloy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :856, feb 2006.

[89] S.M. Blinder and J.E. House. *Mathematical Physics in Theoretical Chemistry*. Developments in Physical & Theoretical Chemistry. Elsevier Science, 2018.

[90] G.W. Watson, P. Tschaufeser, A. Wall, R.A. Jackson, and S.C. Parker. 3 - lattice energy and free energy minimization techniques. In C.R.A. Catlow, editor, *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*, pages 55–81. Academic Press, London, 1997.

[91] R. M. Martin. *Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2020.

[92] I. Timrov, F. Aquilante, M. Cococcioni, and N. Marzari. Accurate electronic properties and intercalation voltages of Olivine − Type Li-ion cathode materials from extended hubbard functionals. *PRX Energy*, 1 :033003, Oct 2022.

[93] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.

[94] D.R. Hartree. *The Calculation of Atomic Structures*. Structure of matter series. J. Wiley, 1957.

[95] N.H. March. The thomas-fermi approximation in quantum mechanics. *Advances in Physics*, 6(21) :1–101, 1957.

[96] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964.

[97] Y. Nomura and R. Akashi. Density functional theory, 2022.

[98] James W. Furness, Aaron D. Kaplan, Jinliang Ning, John P. Perdew, and Jianwei Sun. Construction of meta-GGA functionals through restoration of exact constraint adherence to regularized SCAN functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 156(3) :034109, 01 2022.

[99] Aaron D. Kaplan, Mel Levy, and John P. Perdew. The predictive power of exact constraints and appropriate norms in density functional theory. *Annual Review of Physical Chemistry*, 74(Volume 74, 2023) :193–218, 2023.

[100] John P. Perdew and K. Schmidt. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1) :1–20, 07 2001.

[101] N. Mardirossian and M. Head-Gordon. Thirty years of density functional theory in computational chemistry : an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular Physics*, 115(19) :2315–2372, 2017.

[102] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.

[103] John P. Perdew. Climbing the ladder of density functional approximations. *MRS Bulletin*, 38(9) :743–750, 2013.

[104] J. L. Bao, L. Gagliardi, and D. G. Truhlar. Self-interaction error in density functional theory : An appraisal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(9) :2353–2358, 2018. PMID : 29624392.

[105] K. Sharkas, K. Wagle, B. Santra, S. Akter, Rajendra R. Zope, T. Baruah, Koblar A. Jackson, John P. Perdew, and Juan E. Peralta. Self-interaction error overbinds water clusters but cancels in structural energy differences. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(21) :11283–11288, 2020.

[106] P. Ziesche, S. Kurth, and John P. Perdew. Density functionals from LDA to GGA. *Computational Materials Science*, 11(2) :122–127, 1998.

[107] C. Ullrich. *Time-Dependent Density-Functional Theory : Concepts and Applications*. Oxford Graduate Texts. OUP Oxford, 2012.

[108] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, Koblar A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46 :6671–6687, Sep 1992.

[109] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, Oct 1996.

[110] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R.M. Wentzcovitch. Quantum ESPRESSO : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(39) :395502 (1GG), 2009.

[111] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R.A. DiStasio Jr, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N.L. Nguyen, H-V. Nguyen, A. Otero de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 29(46) :465901, 2017.

[112] P. Giannozzi, O. Baseggio, P. Bonfà, D. Brunato, R. Car, I. Carnimeo, C. Cavazzoni, S. De Gironcoli, P. Delugas, F. Ferrari Ruffino, et al. Quantum ESPRESSO toward the exascale. *The Journal of chemical physics*, 152(15) :154105, 2020.

[113] J. Sun, A. Ruzsinszky, and John P. Perdew. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115 :036402, Jul 2015.

[114] J. 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. *Phys. Rev. Lett.*, 91 :146401, Sep 2003.

[115] 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. PMID : 32876454.

[116] V. Sokolovskiy, D. Baigutlin, O. Miroshkina, and V. Buchelnikov. Meta-gga scan functional in the prediction of ground state properties of magnetic materials : Review of the current state. *Metals*, 13(4) :728, Apr 2023.

[117] Y. Yao and Y. Kanai. Plane-wave pseudopotential implementation and performance of SCAN meta-GGA exchange-correlation functional for extended systems. *The Journal of Chemical Physics*, 146(22) :224105, 06 2017.

[118] R. Kingsbury, A. Gupta, C. Bartel, J. Munro, S. Dwaraknath, M. Horton, and K. Persson. Performance comparison of r^{2}SCAN and SCAN meta-GGA density functionals for solid materials via an automated, high-throughput computational workflow. *ChemRxiv*, 2021.

[119] Albert P. Bartók and Jonathan R. Yates. Regularized scan functional. *The Journal of Chemical Physics*, 150(16) :161101, 04 2019.

[120] J. Tao, Ireneusz W. Bulik, and Gustavo E. Scuseria. Semilocal exchange hole with an application to range-separated density functionals. *Phys. Rev. B*, 95 :125115, Mar 2017.

[121] John P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22) :9982–9985, 12 1996.

[122] J. Heyd, Gustavo E. Scuseria, and M. Ernzerhof. Erratum : "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 124(21) :219906, 06 2006.

[123] Aliaksandr V. Krukau, Oleg A. Vydrov, Artur F. Izmaylov, and Gustavo E. Scuseria. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *The Journal of Chemical Physics*, 125(22) :224106, 12 2006.

[124] Y. Matsushita, K. Nakamura, and A. Oshiyama. Comparative study of hybrid functionals applied to structural and electronic properties of semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 84 :075205, Aug 2011.

[125] S. Baroni, P. Giannozzi, and E. Isaev. Density-Functional Perturbation Theory for Quasi-Harmonic Calculations. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1) :39–57, 01 2010.

[126] C. Wolverton and A. Zunger. First-principles theory of short-range order, electronic excitations, and spin polarization in Ni − V and Pd − V alloys. *Physical Review B*, 52(12) :8813, 1995.

[127] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña. Gibbs2 : A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Computer Physics Communications*, 182(10) :2232–2248, 2011.

[128] X. Zhang, B. Grabowski, F. Körmann, C. Freysoldt, and J. Neugebauer. Accurate electronic free energies of the $3d, 4d$, and $5d$ transition metals at high temperatures. *Phys. Rev. B*, 95 :165126, Apr 2017.

[129] Y. Zhang, Z. Wang, J. Xi, and J. Yang. Temperature-dependent band gaps in several semiconductors : from the role of electron–phonon renormalization. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 32(47) :475503, aug 2020.

[130] G. Gulyamov, N. Yusupjanovich Sharibaev, and U. Inoyatillaevich Erkaboev. The temperature dependence of the density of states in semiconductors. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 3(4) :216–220, 2013.

[131] J.F. Nye et al. *Physical properties of crystals : their representation by tensors and matrices*. Oxford university press, 1985.

[132] D.C. Wallace. Thermodynamics of crystals. *American Journal of Physics*, 40(11) :1718–1719, 1972.

[133] G. F. Davies. Effective elastic moduli under hydrostatic stress— I. quasi-harmonic theory. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(11) :1513–1520, 1974.

[134] W. Voigt. Lehrbuch der kristallphysik, verlag und druck, von bg teubner. *Leipzig und Berlin*, 1928.

[135] A. 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.

[136] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5) :349–354, may 1952.

[137] B.J. Zadler, J.H.L. Le Rousseau, J.A. Scales, and M.L. Smith. Resonant Ultrasound Spectroscopy : theory and application. *Geophysical Journal International*, 156(1) :154–169, 01 2004.

[138] M. Destefanis, C. Ravoux, A. Cossard, and A. Erba. Thermo-elasticity of materials from quasi-harmonic calculations. *Minerals*, 9(1), 2019.

[139] I. Stephen Sokolnikoff, Robert D. S., et al. *Mathematical theory of elasticity*, volume 83. McGraw-Hill New York, 1956.

[140] A. L. Ivanovskii. Hardness of hexagonal AlB_2-like diborides of s, p and d metals from semi-empirical estimations. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 36 :179–182, 2013. Special Section : Recent Advances of Functionally Graded Hard Materials.

[141] H. Niu, X. Chen, P. Liu, W. Xing, X. Cheng, D. Li, and Y. Li. Extra-electron induced covalent strengthening and generalization of intrinsic ductile-to-brittle criterion. *Scientific reports*, 2(1) :1–6, 2012.

[142] O.N. Senkov and D.B. Miracle. Generalization of intrinsic ductile-to-brittle criteria by pugh and pettifor for materials with a cubic crystal structure. *Scientific reports*, 11(1) :1–4, 2021.

[143] S.F. Pugh. Xcii. relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 45(367) :823–843, 1954.

[144] X. Chen, H. Niu, D. Li, and Y. Li. Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 19(9) :1275–1281, 2011.

[145] S. Wu, Gerhard H. Fecher, S. Shahab Naghavi, and C. Felser. Elastic properties and stability of heusler compounds : Cubic Co_2YZ compounds with l 21 structure. *Journal of Applied Physics*, 125(8) :082523, 2019.

[146] J. Cao and F. Li. Critical poisson's ratio between toughness and brittleness. *Philosophical Magazine Letters*, 96(11) :425–431, 2016.

[147] F. Mouhat and F. Coudert. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems. *Phys. Rev. B*, 90 :224104, Dec 2014.

[148] M. Born. On the stability of crystal lattices. I. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 36(2) :160, January 1940.

[149] Stefaan Cottenier et al. Density functional theory and the family of (l) apw-methods : a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0) :41, 2002.

[150] O. Krogh Andersen. Linear methods in band theory. *Phys. Rev. B*, 12 :3060–3083, Oct 1975.

[151] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces : o_2 molecule. *Phys. Rev. B*, 24 :864–875, Jul 1981.

[152] K. Lejaeghere et al. Reproducibility in density functional theory calculations of solids. *Science*, 351(6280) :aad3000, 2016.

[153] B. Meyer. The pseudopotential plane wave approach. *NIC Series*, 31 :71, 2006.

[154] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, Nov 1979.

[155] P. Giannozzi. Notes on pseudopotential generation, 2019.

[156] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41 :7892–7895, Apr 1990.

[157] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59 :1758–1775, Jan 1999.

[158] C. Tantardini, M. Iliaš, M. Giantomassi, Alexander G. Kvashnin, V. Pershina, and X. Gonze. Generating and grading 34 optimised norm-conserving vanderbilt pseudopotentials for actinides and super-heavy elements in the pseudodojo. *Computer Physics Communications*, 295 :109002, 2024.

[159] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Cengage Learning, 1976.

[160] P. L. Taylor and O. Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2002.

[161] J. M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1979.

[162] J. Zhou, J. Park, I-Te Lu, I. Maliyov, X. Tong, and M. Bernardi. Perturbo : A software package for ab initio electron–phonon interactions, charge transport and ultrafast dynamics. *Computer Physics Communications*, 264 :107970, 2021.

[163] Georg K.H. Madsen and D.J. Singh. BoltzTraP. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1) :67–71, 2006.

[164] P. B. Allen. New method for solving boltzmann's equation for electrons in metals. *Phys. Rev. B*, 17 :3725–3734, May 1978.

[165] Georg K. H. Madsen, J. Carrete, and Matthieu J. Verstraete. BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients. *Comput. Phys. Commun.*, 231 :140 – 145, 2018.

[166] G. Pizzi, D. Volja, B. Kozinsky, M. Fornari, and N. Marzari. *BoltzWann* : A code for the evaluation of thermoelectric and electronic transport properties with a maximally-localized wannier functions basis. *Computer Physics Communications*, 185(1) :422–429, 2014.

[167] C. Felser, L. Wollmann, S. Chadov, G.H. Fecher, and S.S.P. Parkin. Basics and prospective of magnetic heusler compounds. *APL Materials*, 3(4) :041518, 2015.

[168] P. J. Webster. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese, 1971.

[169] B. Deka, D.Chakraborty, and A.Srinivasan. Magnetic properties of $Co_2Fe(Ga_{1-x}Si_x)$ alloys. *Physica B : Condensed Matter*, 448 :173–176, 2014.

[170] K. Ramesh Kumar, K. Kamala Bharathi, J. Arout Chelvane, S. Venkatesh, G. Markandeyulu, and N. Harishkumar. First-principles calculation and experimental investigations on full-heusler alloy Co_2FeGe. *IEEE Transactions on Magnetics*, 45(10) :3997–3999, 2009.

[171] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, and J. Hayakawa. Large seebeck coefficients of Fe_2TiSn and Fe_2TiSi : First-principles study. *Applied Physics Express*, 6(2) :025504, jan 2013.

[172] M. Meinert, M.P. Geisler, J. Schmalhorst, U. Heinzmann, E. Arenholz, W. Hetaba, M. Stöger-Pollach, A. Hütten, and G. Reiss. Experimental realization of a semiconducting full-heusler compound : Fe_2TiSi. *Phys. Rev. B*, 90 :085127, Aug 2014.

[173] M.K. Choudhary, H. Fjellvåg, and P. Ravindran. First principle studies on electronic and thermoelectric properties of Fe_2TiSn based multinary heusler alloys. *Computational Materials Science*, 216 :111856, 2023.

[174] G. M. Guttmann and Y. Gelbstein. Mechanical properties of thermoelectric materials for practical applications. In Patricia Aranguren, editor, *Bringing Thermoelectricity into Reality*, chapter 4. IntechOpen, Rijeka, 2018.

[175] S. Patidar. Applications of thermoelectric energy : A review. *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, 6 :1992–1996, 05 2018.

[176] Andrea D. C. Pseudopotentials periodic table : From H to Pu. *Computational Materials Science*, 95 :337–350, 2014.

[177] A.M. Rappe, K.M. Rabe, E. Kaxiras, and J.D. Joannopoulos. Optimized pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 41 :1227–1230, Jan 1990.

[178] Anton Kokalj. Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4) :176–179, 1999.

[179] F.D. Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, 30(9) :244, 1944.

[180] F. Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev.*, 71 :809–824, Jun 1947.

[181] M. Yin, S. Chen, and P. Nash. Enthalpies of formation of selected Co_2YZ heusler compounds. *Journal of alloys and compounds*, 577 :49–56, 2013.

[182] M. Özduran, A. Candan, S. Akbudak, A. K. Kushwaha, and A. İyigör. Structural, elastic, electronic, and magnetic properties of Si-doped Co_2MnGe full-heusler type compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 845 :155499, 2020.

[183] M. P. Raphael, B. Ravel, Q. Huang, M. A. Willard, S. F. Cheng, B. N. Das, R. M. Stroud, K. M. Bussmann, J. H. Claassen, and V. G. Harris. Presence of antisite disorder and its characterization in the predicted half-metal Co_2MnSi. *Physical Review B*, 66(10) :104429, 2002.

[184] E. Şaşıoğlu S. Skaftouros, K. Özdoğan and I. Galanakis. Generalized slater-pauling rule for the inverse heusler compounds. *Phys. Rev. B*, 87 :024420, Jan 2013.

[185] A.L. Parrill and K.B. Lipkowitz. *Reviews in Computational Chemistry, Volume 29*. Reviews in Computational Chemistry. Wiley, 2016.

[186] A. Jezierski, J. A. Morkowski, A. Szajek, and M. Pugacheva. Electronic structure in ternary intermetallic Pd_2TiX (X = Al, Ga, In) heusler-type alloys : are they magnetic ? *Journal of Physics : Condensed Matter*, 7(23) :4447, jun 1995.

[187] M. Sieberer, S. Khmelevskyi, and P. Mohn. Magnetic instability within the series TCu_3N (t = Pd, Rh, and Ru) : A first-principles study. *Phys. Rev. B*, 74 :014416, Jul 2006.

[188] S. S. Jaswal. Electronic structure and magnetism in transition metal compounds : VNi_3, $MnPd_3$ and $MoPd_3$. *Solid State Communications*, 52(2) :127–129, 1984.

[189] J. F. Janak. Uniform susceptibilities of metallic elements. *Phys. Rev. B*, 16 :255–262, Jul 1977.

[190] M. A. Zagrebin, V. V. Sokolovskiy, and V. D. Buchelnikov. Electronic and magnetic properties of the Co_2-based heusler compounds under pressure : first-principles and monte carlo studies. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 49(35) :355004, 2016.

[191] A. Candan, G. Uğur, Z. Charifi, H. Baaziz, and M. R. Ellialtıoğlu. Electronic structure and vibrational properties in cobalt-based full-heusler compounds : A first principle study of Co_2MnX ($X = Si, Ge, Al, Ga$). *Journal of alloys and compounds*, 560 :215–222, 2013.

[192] M. Meinert. Modified becke-johnson potential investigation of half-metallic heusler compounds. *Physical Review B*, 87(4) :045103, 2013.

[193] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76 :323–410, Apr 2004.

[194] R. P. Thompson and W. J. Clegg. Predicting whether a material is ductile or brittle. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 22(3) :100–108, 2018.

[195] S. Amari, R. Mebsout, S. Méçabih, B. Abbar, and B. Bouhafs. First-principle study of magnetic, elastic and thermal properties of full heusler Co_2MnSi. *Intermetallics*, 44 :26–30, 2014.

[196] S. Ouardi, Gerhard H. Fecher, B. Balke, A. Beleanu, X. Kozina, G. Stryganyuk, C. Felser, W. Klöß, H. Schrader, F. Bernardi, et al. Electronic and crystallographic structure, hard x-ray photoemission, and mechanical and transport properties of the half-metallic heusler compound co2mnge. *Physical Review B*, 84(15) :155122, 2011.

[197] M.E. Fine, L.D. Brown, and H.L. Marcus. Elastic constants versus melting temperature in metals. *Scripta Metallurgica*, 18(9) :951–956, 1984.

[198] O. 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.

[199] Masakazu Ito, Tatsuya Furuta, Keita Kai, Atsushi Taira, Keijiro Onda, Iduru Shigeta, and Masahiko Hiroi. Thermodynamic properties of heusler fe2-xcoxmnsi. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 428 :390–393, 2017.

[200] S. Baroni, P. Giannozzi, and E. Isaev. Density-functional perturbation theory for quasi-harmonic calculations. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 71(1) :39–57, 2010.

[201] Gilbert Newton Lewis. The specific heat of solids at constant volume, and the law of dulong and petit. *Journal of the American Chemical Society*, 29(8) :1165–1168, 1907.

[202] Y. Wang, J. J. Wang, H. Zhang, V. R. Manga, S. L. Shang, L-Q. Chen, and Z-K. Liu. A first-principles approach to finite temperature elastic constants. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(22) :225404, may 2010.

[203] D. R. Hamann. Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 88 :085117, Aug 2013.

[204] D. R. Hamann. Erratum : Optimized norm-conserving vanderbilt pseudopotentials [phys. rev. b 88, 085117 (2013)]. *Phys. Rev. B*, 95 :239906, Jun 2017.

[205] M.J. van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M.J. Verstraete, D.R. Hamann, X. Gonze, and G.-M. Rignanese. The Pseudo Dojo : Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, 226 :39–54, 2018.

[206] D. R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 40 :2980–2987, Aug 1989.

[207] Miguel A.L. Marques, Micael J.T. Oliveira, and Tobias Burnus. Libxc : A library of exchange and correlation functionals for density functional theory. *Computer Physics Communications*, 183(10) :2272–2281, 2012.

[208] Y. Wang, S. Shang, H. Fang, Z. Liu, and L. Chen. First-principles calculations of lattice dynamics and thermal properties of polar solids. *npj Computational Materials*, 2(1) :1–10, 2016.

[209] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515–562, Jul 2001.

[210] C. Malica and A. Dal Corso. Quasi-harmonic thermoelasticity of palladium, platinum, copper, and gold from first principles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 33(47) :475901, 2021.

[211] A.I. Taranova, A.P. Novitskii, A.I. Voronin, S.V. Taskaev, and V.V. Khovaylo. Influence of V doping on the thermoelectric properties of $Fe_2Ti_{1-x}V_xSn$ heusler alloys. *Semiconductors*, 53(6) :768–771, 2019.

[212] Y. Kurosaki, S. Yabuuchi, A. Nishide, N. Fukatani, and J. Hayakawa. Thermoelectric properties of composition-controlled Fe_2TiSi-based full-heusler thin films. *Applied Physics Express*, 15(8) :085502, jul 2022.

[213] Jun-Won Rhim and Bohm-Jung Yang. Singular flat bands. *Advances in Physics : X*, 6(1) :1901606, 2021.

[214] S. Mouchou, Y. Toual, A. Azouaoui, K. Bouslykhane, N. Benzakour, and A. Hourmatallah. Temperature dependence of the mechanical properties of heusler **Fe_2TiSi** and **Fe_2TiSn** using the quasi-harmonic approximation. *Computational Condensed Matter*, 37 :e00852, 2023.

[215] J. Jong, J. Zhu, S. Pak, and G Sim. Theoretical investigation of mechanical, electronic, and thermal properties of Fe_2TiSi and Fe_2TiSn under pressure. *Journal of Electronic Materials*, 45 :5104–5111, 2016.

[216] B.R. Nag. Direct band-gap energy of semiconductors. *Infrared Physics & Technology*, 36(5) :831–835, 1995.

[217] R. M. Hornreich, M. Kugler, S. Shtrikman, and C. Sommers. Phonon band gaps. *Journal de Physique I*, 7(3) :509–519, 1997.

[218] C.S. Park. *Prediction of High-Performance Thermoelectric Materials and Optimal Electronic Structures for Thermoelectricity*. University of California, Los Angeles, 2019.

[219] A. Ślebarski, M.B. Maple, E.J. Freeman, C. Sirvent, D. Tworuszka, M. Orzechowska, A. Wrona, A. Jezierski, S. Chiuzbaian, and M. Neumann. Weak ferromagnetism induced by atomic disorder in Fe_2TiSn. *Phys. Rev. B*, 62 :3296–3299, Aug 2000.

[220] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1985.

[221] R. He, S. Gahlawat, C. Guo, S. Chen, T. Dahal, H. Zhang, W. Liu, Q. Zhang, E. Chere, K. White, and Z. Ren. Studies on mechanical properties of thermoelectric materials by nanoindentation. *physica status solidi (a)*, 212(10) :2191–2195, 2015.

[222] J. Finley and L. Liu. Spintronics with compensated ferrimagnets. *Applied Physics Letters*, 116(11) :110501, 03 2020.

[223] A. K. Nayak, M. Nicklas, S. Chadov, P. Khuntia, C. Shekhar, A. Kalache, M. Baenitz, Y. Skourski, V. K. Guduru, A. Puri, et al. Design of compensated ferrimagnetic heusler alloys for giant tunable exchange bias. *Nature materials*, 14(7) :679–684, 2015.

[224] V. Kamberský. On the landau–lifshitz relaxation in ferromagnetic metals. *Canadian Journal of Physics*, 48(24) :2906–2911, 1970.

[225] H. Zhou, T. Xu, H. Bai, and W. Jiang. Efficient spintronics with fully compensated ferrimagnets. *Journal of the Physical Society of Japan*, 90(8) :081006, 2021.

[226] M. Samiepour T. Kubota K. Takanashi H. Sukegawa S. Mitani K. Elphick, W. Frost and A. Hirohata. Heusler alloys for spintronic devices : review on recent development and future perspectives. *Science and Technology of Advanced Materials*, 22(1) :235–271, 2021. PMID : 33828415.

[227] D. P. Rai, J. Hashemifar, M. Jamal, Lalmuanpuia, M. P. Ghimire, Sandeep, D. T. Khathing, P. K. Patra, B. Indrajit Sharma, Rosangliana, and R. K. Thapa. Study of Co_2MnAl heusler alloy as half metallic ferromagnet. *Indian Journal of Physics*, 84 :717–721, 2010.

[228] L. Siakeng, Gennady M. Mikhailov, and D. P. Rai. Electronic, elastic and x-ray spectroscopic properties of direct and inverse full heusler compounds Co_2FeAl and Fe_2CoAl, promising materials for spintronic applications : a DFT + U approach. *J. Mater. Chem. C*, 6 :10341–10349, 2018.

[229] F. Dahmane, Y. Mogulkoc, B. Doumi, A. Tadjer, R. Khenata, S. Bin Omran, D.P. Rai, G. Murtaza, and Dinesh Varshney. Structural, electronic and magnetic properties of Fe_2-based full heusler alloys : A first principle study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 407 :167–174, 2016.

[230] L. Boumia, F. Dahmane, B. Doumi, D. P. Rai, S. A. Khandy, H. Khachai, H. Meradji, A. H. Reshak, and R. Khenata. Structural, electronic and magnetic properties of new full heusler alloys Rh_2CrZ ($Z = Al, Ga, In$) : First-principles calculations. *Chinese Journal of Physics*, 59 :281–290, 2019.

[231] R. F. L. Evans, W. J. Fan, P. Chureemart, T. A. Ostler, M. O. A. Ellis, and R. W. Chantrell. Atomistic spin model simulations of magnetic nanomaterials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(10) :103202, feb 2014.

[232] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. *The journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953.

[233] Pratik D. Patel, Sharad Babu Pillai, Satyam M. Shinde, Sanjay D. Gupta, and Prafulla K. Jha. Electronic, magnetic, thermoelectric and lattice dynamical properties of full heusler alloy Mn_2RhSi : DFT study. *Physica B : Condensed Matter*, 550 :376–382, 2018.

[234] A. Duran. Magnetic properties of Mn_2RhSi heusler alloy : phase transition and hysteresis behavior at a very low temperature. *Journal of Low Temperature Physics*, 203(1-2) :127–142, 2021.

[235] M. Zemouli, A. Boudali, B. Doumi, A. Mokaddem, M. Elkeurti, F. Saadaoui, and M. D. Khodja. First-principles investigation of elastic, electronic, and half-metallic ferrimagnetic properties in the Mn_2RhSi heusler alloy. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 29 :3187–3192, 2016.

[236] Z. Ren, Y. Liu, S. Li, X. Zhang, and H. Liu. Site preference and electronic structure of Mn_2RhZ ($Z = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb$) : a theoretical study. *Materials Science-Poland*, 34(2) :251–259, 2016.

[237] Y.P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1) :149–154, 1967.

[238] K. P. O'Donnell and X. Chen. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied Physics Letters*, 58(25) :2924–2926, 1991.

[239] MY. Raïâ, R. Masrour, M. Hamedoun, J. Kharbach, A. Rezzouk, A. Hourmatallah, N. Benzakour, and K. Bouslykhane. Study of optical, magnetic, electronic, thermodynamic and mechanical properties of effect of substitution Co on Ti site on half metallicity of XA type ordering of Ti_2FeGe compound. *Optical and Quantum Electronics*, 55(7) :641, 2023.

[240] I. Timrov, N. Marzari, and M. Cococcioni. Hubbard parameters from density-functional perturbation theory. *Phys. Rev. B*, 98 :085127, Aug 2018.

[241] I. Timrov, N. Marzari, and M. Cococcioni. Self-consistent hubbard parameters from density-functional perturbation theory in the ultrasoft and projector-augmented wave formulations. *Phys. Rev. B*, 103 :045141, Jan 2021.

[242] I. Pallikara, P. Kayastha, Jonathan M. Skelton, and Lucy D. Whalley. The physical significance of imaginary phonon modes in crystals. *Electronic Structure*, 4(3) :033002, jul 2022.

[243] James D. Patterson and B. C. Bailey. *Solid-state physics : introduction to the theory*. Springer Science & Business Media, 2007.

[244] J. Liu, D. Zhao, and Y. Li. Exploring magnetic elastocaloric materials for solid-state cooling. *Shape Memory and Superelasticity*, 3 :192–198, 2017.

[245] Susi Lehtola, Conrad Steigemann, Micael J.T. Oliveira, and Miguel A.L. Marques. Recent developments in libxc — a comprehensive library of functionals for density functional theory. *SoftwareX*, 7 :1–5, 2018.

[246] M. Shishkin and H. Sato. DFT+U in Dudarev's formulation with corrected interactions between the electrons with opposite spins : The form of Hamiltonian, calculation of forces, and bandgap adjustments. *The Journal of Chemical Physics*, 151(2) :024102, 07 2019.

[247] Y. Venkateswara, S. Shanmukharao Samatham, A. K. Patel, P. D. Babu, M. R. Varma, K. G. Suresh, and A. Alam. High-T_C ferromagnetic inverse heusler alloys : A comparative study of Fe_2RhSi and Fe_2RhGe. *Phys. Rev. B*, 104 :094402, Sep 2021.

[248] R. F. L. Evans, U. Atxitia, and R. W. Chantrell. Quantitative simulation of temperature-dependent magnetization dynamics and equilibrium properties of elemental ferromagnets. *Phys. Rev. B*, 91 :144425, Apr 2015.

[249] N. Furukawa. Unconventional one-magnon scattering resistivity in half-metals. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(7) :1954–1957, 2000.

[250] J. W. Jaeken and Stefaan Cottenier. Solving the christoffel equation : Phase and group velocities. *Computer Physics Communications*, 207 :445–451, 2016.

[251] M. Zebarjadi, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, and G. Chen. Perspectives on thermoelectrics : from fundamentals to device applications. *Energy & Environmental Science*, 5(1) :5147–5162, 2012.

[252] M. Markov, S.E. Rezaei, S.N. Sadeghi, K. Esfarjani, and M. Zebarjadi. Thermoelectric properties of semimetals. *Physical Review Materials*, 3(9) :095401, 2019.

[253] M. Duan, H. Sun, B. Lin, and Y. Wu. Evaluation on the applicability of thermoelectric air cooling systems for buildings with thermoelectric material optimization. *Energy*, 221 :119723, 2021.

[254] S. Swathilakshmi, R. Devi, and G. Sai Gautam. Performance of the r^2SCAN functional in transition metal oxides. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 0(0), 0. PMID : 37329316.

[255] G. Santra and Jan M. L. Martin. Pure and hybrid SCAN, rSCAN, and ršSCAN : Which one is preferred in ks- and hf-dft calculations, and how does d4 dispersion correction affect this ranking ? *Molecules*, 27(1) :141, Dec 2021.

[256] I. Galanakis, K. Özdoğan, and E. Şaşıoğlu. High-T_C fully compensated ferrimagnetic semiconductors as spin-filter materials : the case of CrVXAl (X = Ti, Zr, Hf) heusler compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 26(8) :086003, feb 2014.

[257] K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, and I. Galanakis. Ab-initio investigation of electronic and magnetic properties of the 18-valence-electron fully-compensated ferrimagnetic (CrV)XZ heusler compounds : A prototype for spin-filter materials. *Computational Materials Science*, 110 :77–82, 2015.

[258] G. Winter, M. Matzelle, C. Lane, and A. Bansil. Fully-compensated ferrimagnetic spin filter materials within the CrMNAl equiatomic quaternary heusler alloys, 2020.

[259] Y. Venkateswara, Sachin Gupta, S. Shanmukharao Samatham, Manoj Raama Varma, Enamullah, K. G. Suresh, and Aftab Alam. Competing magnetic and spin-gapless semiconducting behavior in fully compensated ferrimagnetic CrVTiAl : Theory and experiment. *Phys. Rev. B*, 97 :054407, Feb 2018.

[260] G.M. Stephen, I. McDonald, B. Lejeune, L.H. Lewis, and D. Heiman. Synthesis of low-moment CrVTiAl : A potential room temperature spin filter. *Applied Physics Letters*, 109(24), 12 2016. 242401.

[261] G.M. Stephen, G Buda, M.E. Jamer, C. Lane, S. Kaprzyk, B. Barbiellini, D. Graf, L. H. Lewis, A. Bansil, and D. Heiman. Structural and electronic properties of the spin-filter material CrVTiAl with disorder. *Journal of Applied Physics*, 125(12) :123903, 2019.

[262] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K.A. Persson. Commentary : The Materials Project : A materials genome approach to accelerating materials innovation. *APL Materials*, 1(1), 07 2013. 011002.

[263] T. Graf, J. Winterlik, L. Müchler, G.H. Fecher, C. Felser, and Stuart S.P. Parkin. Chapter one - magnetic heusler compounds. In K. H. J. Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 21 of *Handbook of Magnetic Materials*, pages 1–75. Elsevier, 2013.

[264] Z. Chen, Xinyue Zhang, and Yanzhong Pei. Manipulation of phonon transport in thermoelectrics. *Advanced Materials*, 30(17) :1705617, 2018.

[265] Z. Li, D. Shi, J. Yang, W. Luo, C. Wan, and W. Pan. Contribution of optical phonons to lattice thermal conductivity in complex structural thermal insulation materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(15) :7981–7987, 2021.

[266] Jan W.F. Dorleijn. *Electrical conduction in ferromagnetic metals*. PhD thesis, 1976.

[267] G.E. Bauer, E. Saitoh, and B.J. Van Wees. Spin caloritronics. *Nature materials*, 11(5) :391–399, 2012.

[268] K. Hayashi, H. Li, M. Eguchi, Y. Nagashima, and Y. Miyazaki. Magnetic full-heusler compounds for thermoelectric applications. In D. R. Sahu and V. N. Stavrou, editors, *Magnetic Materials and Magnetic Levitation*, chapter 4. IntechOpen, Rijeka, 2020.

[269] Z. Shuai, L. Wang, and C. Song. *Deformation Potential Theory*, pages 67–88. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012.

[270] J. Bardeen and W. Shockley. Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals. *Phys. Rev.*, 80 :72–80, Oct 1950.

[271] G. A. Slack. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 34(2) :321–335, 1973.

[272] G. Qin, A. Huang, Y. Liu, H. Wang, Z. Qin, X. Jiang, J. Zhao, J. Hu, and M. Hu. High-throughput computational evaluation of lattice thermal conductivity using an optimized slack model. *Mater. Adv.*, 3 :6826–6830, 2022.

[273] X. Yang, J. Tiwari, and T. Feng. Reduced anharmonic phonon scattering cross-section slows the decrease of thermal conductivity with temperature. *Materials Today Physics*, 24 :100689, 2022.

[274] S. Tariq, A. A. Mubarak, and F. Hamioud. Tuning the electronic and magnetic properties of $CoZr_xNb_{1-x}FeSi$ alloys for spintronic and thermoelectric applications. *International Journal of Quantum Chemistry*, 121(12) :e26628, 2021.

[275] H. Kara, M. Upadhyay Kahaly, and K. Özdoğan. Thermoelectric response of quaternary heusler compound CrVNbZn. *Journal of Alloys and Compounds*, 735 :950–958, 2018.

[276] José A. Flores-Livas, Lilia Boeri, Antonio Sanna, Gianni Profeta, Ryotaro Arita, and Mikhail Eremets. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure : Methods and materials. *Physics Reports*, 856 :1–78, 2020. A perspective on conventional high-temperature superconductors at high pressure : Methods and materials.

[277] P. Aynajian. *Electron-phonon interaction in conventional and unconventional superconductors*. Springer Science & Business Media, 2011.

[278] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the $Ba - La - Cu - O$ system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2) :189–193, 1986.

[279] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. *nature*, 410(6824) :63–64, 2001.

[280] Pedro P. Ferreira, Lewis J. Conway, A. Cucciari, S. Di Cataldo, F. Giannessi, E. Kogler, Luiz T. F. Eleno, Chris J. Pickard, C. Heil, and L. Boeri. Search for ambient superconductivity in the lu-n-h system. *Nature Communications*, 14(1) :5367, 2023.

[281] N. Dasenbrock-Gammon, E. Snider, R. McBride, H. Pasan, D. Durkee, N. Khalvashi-Sutter, S. Munasinghe, S. E Dissanayake, K. V. Lawler, A. Salamat, et al. RETRACTEDARTICLE : Evidence of near-ambient superconductivity in a n-doped lutetium hydride. *Nature*, 615(7951) :244–250, 2023.

[282] D. Garisto. Lk-99 isn't a superconductor - how science sleuths solved the mystery. *Nature*, 620, 08 2023.

[283] T. Klimczuk, C. H. Wang, K. Gofryk, F. Ronning, J. Winterlik, G. H. Fecher, J.-C. Griveau, E. Colineau, C. Felser, J. D. Thompson, D. J. Safarik, and R. J. Cava. Superconductivity in the heusler family of intermetallics. *Phys. Rev. B*, 85 :174505, May 2012.

[284] P. V. Sreenivasa Reddy, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, and David J. Singh. Predicted superconductivity of Ni_2VAl and pressure dependence of superconductivity in Ni_2NbX (X = Al, Ga and Sn) and Ni_2VAl. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 28(11) :115703, feb 2016.

[285] J. Winterlik, Gerhard H. Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, K. L. Holman, and R. J. Cava. Ni-based superconductor : Heusler compound $ZrNi_2Ga$. *Phys. Rev. B*, 78 :184506, Nov 2008.

[286] O. Pavlosiuk, D. Kaczorowski, X. Fabreges, A. Gukasov, and P. Wiśniewski. Antiferromagnetism and superconductivity in the half-heusler semimetal HoPdBi. *Scientific reports*, 6(1) :18797, 2016.

[287] H. Xiao, T. Hu, W. Liu, Y. L. Zhu, P. G. Li, G. Mu, J. Su, K. Li, and Z. Q. Mao. Superconductivity in the half-heusler compound TbPdBi. *Phys. Rev. B*, 97 :224511, Jun 2018.

[288] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang, K. Wang, R. Wang, Shanta R. Saha, D. Pratt, Jeffrey W. Lynn, and J. Paglione. Topological RPdBi half-heusler semimetals : A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors. *Science Advances*, 1(5) :e1500242, 2015.

[289] L. Kautzsch, F. Mende, Gerhard H. Fecher, J. Winterlik, and C. Felser. Are AuPdTM (T = Sc, Y and M = Al, Ga, In), heusler compounds superconductors without inversion symmetry ? *Materials*, 12(16), 2019.

[290] H. M. Tütüncü and G. P. Srivastava. Phonon anomalies and superconductivity in the Heusler compound YPd_2Sn. *Journal of Applied Physics*, 116(1) :013907, 07 2014.

[291] C. Yao and Y. Ma. Superconducting materials : Challenges and opportunities for large-scale applications. *iScience*, 24(6) :102541, 2021.

[292] Richard A Dunlap. *Electrons in Solids*. 2053-2571. Morgan & Claypool Publishers, 2019.

[293] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108 :1175–1204, Dec 1957.

[294] A. B. Migdal. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. *Sov. Phys. JETP*, 7(6) :996–1001, 1958.

[295] G.M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys. JETP*, 11(3) :696–702, 1960.

[296] A. Fortini. Improved calculation of the electron self-energy due to electron-phonon coupling in solids. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 31(23) :5299, jun 1998.

[297] E. Pavarini, E. Koch, R. Scalettar, and R. Martin, editors. *The Physics of Correlated Insulators, Metals, and Superconductors*, volume 7 of *Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Modeling and Simulation*. Forschungszentrum Jülich GmbH Zentralbibliothek, Verlag, Sep 2017.

[298] F. Marsiglio. Eliashberg theory : A short review. *Annals of Physics*, 417 :168102, 2020. Eliashberg theory at 60 : Strong-coupling superconductivity and beyond.

[299] P. B. Allen and R. C. Dynes. Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys. Rev. B*, 12 :905–922, Aug 1975.

[300] W. L. McMillan. Transition temperature of strong-coupled superconductors. *Phys. Rev.*, 167 :331–344, Mar 1968.

[301] A. V. Chubukov, A. Abanov, I. Esterlis, and S. A. Kivelson. Eliashberg theory of phonon-mediated superconductivity — when it is valid and how it breaks down. *Annals of Physics*, 417 :168190, 2020. Eliashberg theory at 60 : Strong-coupling superconductivity and beyond.

[302] F. Giustino. Electron-phonon interactions from first principles. *Rev. Mod. Phys.*, 89 :015003, Feb 2017.

[303] M.J. Rutter. C2x : A tool for visualisation and input preparation for castep and other electronic structure codes. *Computer Physics Communications*, 225 :174–179, 2018.

[304] Mitsuaki Kawamura. FermiSurfer : Fermi − surface viewer providing multiple representation schemes. *Computer Physics Communications*, 239 :197–203, 2019.

[305] M. Wu, Y. Han, A. Bouhemadou, Z. Cheng, R. Khenata, M. Kuang, X. Wang, T. Yang, H. Yuan, and X. Wang. Site preference and tetragonal distortion in palladium-rich Heusler alloys. *IUCrJ*, 6(2) :218–225, Mar 2019.

[306] S. K. Malik, A. M. Umarji, and G. K. Shenoy. Depression of the superconducting transition temperature of the heusler alloy Pd_2YSn with the addition of magnetic rare-earth metals. *Phys. Rev. B*, 32 :4426–4430, Oct 1985.

[307] C. L. Seaman, N. R. Dilley, M. C. de Andrade, J. Herrmann, M. B. Maple, and Z. Fisk. Superconductivity and magnetism in the heusler alloys MPd_2Pb (M = rare earth, Th, and U). *Phys. Rev. B*, 53 :2651–2657, Feb 1996.

[308] H. A. Kierstead, B. D. Dunlap, S. K. Malik, A. M. Umarji, and G. K. Shenoy. Coexistence of ordered magnetism and superconductivity in Pd_2YbSn. *Phys. Rev. B*, 32 :135–138, Jul 1985.

[309] Y. Aoki, Hiroki R. Sato, H. Sugawara, and H. Sato. Anomalous magnetic properties of heusler superconductor $YbPd_2Sn$. *Physica C : Superconductivity*, 333(3) :187–194, 2000.

[310] T. Jeong and Y. Kwon. Ab-initio studies on the electronic structure of $YbPd_2Sn$. *Solid State Communications*, 143(8) :429–431, 2007.

[311] A.M. Umarji, S.K. Malik, and G.K. Shenoy. Effect of paramagnetic rare earth ions on the superconducting transition temperature of the heusler alloy Pd_2YSn. *Physica B+C*, 135(1) :423–425, 1985.

[312] T. Katsura and Y. Tange. A simple derivation of the birch–murnaghan equations of state (eoss) and comparison with eoss derived from other definitions of finite strain. *Minerals*, 9(12) :745, Nov 2019.

[313] C. E. Housecroft and A. G. Sharpe. *Inorganic chemistry*, volume 1. Pearson Education, 2008.

[314] H. A. Jahn, E. Teller, and Frederick George Donnan. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - i—orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) :220–235, 1937.

[315] D. Kasinathan, J. Kuneš, A. Lazicki, H. Rosner, C. S. Yoo, R. T. Scalettar, and W. E. Pickett. Superconductivity and lattice instability in compressed lithium from fermi surface hot spots. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :047004, Feb 2006.

[316] E. Pavarini, E. Koch, and U. Schollwöck. *Emergent Phenomena in Correlated Matter*, volume 3. Forschungszentrum Jülich, 2013.

[317] J. P. Carbotte. Properties of boson-exchange superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 62 :1027–1157, Oct 1990.

[318] S. Mouchou, Y. Toual, A. Azouaoui, A. Rezzouk, K. Bouslykhane, A. Hourmatallah, and N. Benzakour. Superconductivity properties of pd-heusler rare earth from ab initio and isotropic eliashberg function. *Physica C : Superconductivity and its Applications*, 622 :1354517, 2024.

[319] R. Kishore and S. Lamba. Specific heat jump in bcs superconductors. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 8(2) :161–164, 1999.

[320] R.G. Sharma. *Superconductivity : Basics and applications to magnets*, volume 214. Springer Nature, 2021.

[321] I. M. Eremin, J. Knolle, and R. Moessner. *Magnetism and Superconductivity*, pages 1–31. Springer International Publishing, Cham, 2020.

[322] B. Mitrović, H. G. Zarate, and J. P. Carbotte. The ratio $\frac{2\Delta_0}{k_B T_c}$ within eliashberg theory. *Phys. Rev. B*, 29 :184–190, Jan 1984.

Liste des publications

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.

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. Mouchou**u, 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.

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.