

N° d'ordre :

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

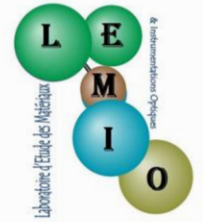
Ministère de L'enseignement Supérieur et de La Recherche Scientifique

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب

Universite Ain Témouchent-Belhadj Bouchaib



Faculté :Sciences et Technologie  
Département :Sciences de la Matière  
Laboratoire : Laboratoire d'Étude des Matériaux &  
Instrumentations Optiques (LEMIO) UDL SBA



## THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT**

**Domaine** : Sciences de la Matière

**Filière** : Physique

**Spécialité** : Physique des Matériaux

Par : MISSOUM Djamel Eddine

### Intitulé

**Etude ab-initio des propriétés électroniques, élastiques, thermiques et optiques des Semi-Heusler XNiBi :( X=Zr, Sc , Y)**

Soutenue publiquement, le / / , devant le jury composé de :

Nom & Prénom(s)	Grade	Qualité	Etablissement de rattachement
Mr. NEBATTI Ech Chergui Abdelkader	MCA	Président	Université d'Ain Temouchent
Mr. BENCHERIF Kaddour	Pr	Rapporteur	Université d'Ain Temouchent
Mr. BENSALD Djillali	Pr	Co-Rapporteur	Université d'Ain Temouchent
Mme. BOUFADI Fatima Zohra	Pr	Examineur	Université de Sidi Bel Abbès
Mr. HEBRI Salem	MCA	Examineur	ENS-Oran

Année Universitaire : 2023/2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mes chers parents, ma chère femme, mes chers frères et leurs familles, ainsi qu'à ma petite chère sœur.*

*À toutes les personnes qui me sont chères.*

## **Remerciements**

*Je remercie et exprime ma gratitude avant tout ALLAH le tout puissant qui m'a octroyé une détermination et une persévérance continue, ainsi qu'une condition physique optimale, facilitant ainsi l'achèvement fructueux de ce présent travail.*

*Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein de l'établissement universitaire Belhadj-Bouchaib Ain-Temouchent. Il a été mené sous la supervision du Professeur Kaddour Bencherif, à qui je souhaite adresser mes plus sincères expressions de gratitude et de remerciements pour la direction diligente qu'il a apportée à cette étude et la patience et la confiance qu'il m'a témoignées. Je tiens également à le remercier pour son exigence, sa disponibilité, ses encouragements et pour m'avoir supporté durant ces années de formation doctorale. Je lui exprime ma reconnaissance pour ses conseils fructueux qui m'ont été d'un grand appui. Merci professeur Bencherif.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements spécifique envers le co-directeur de cette thèse, le*

*Professeur Bensaid Djillali, pour ses conseils, son attention et son aide qui a été fort utiles. Merci professeur Bensaid.*

*Je tiens à exprimer mes sincères et vifs remerciements aux membres de jury de cette thèse: Dr. NEBATTI Ech Chergui Abdelkader qui m'a fait l'honneur de présider mon jury, Pr. BOUFADI Fatima Zohra et Dr. HEBRI Salem pour cet honneur d'être examinateurs pour cette étude. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma haute considération et respect.*

*J'exprime également ma gratitude à toutes les personnes du département des sciences de la matière, mes amis et mes collègues qui ont passé avec moi ces belles années de formation doctorale. Merci pour votre aide précieuse dans la préparation et la finalisation de cette thèse.*

# Tables des Matières

Introduction Générale.....	1
Référence.....	4
Chapitre I Aperçu sur les méthodes de calcul	
1 Introduction .....	5
2 Equation de Schrodinger pour un état stationnaire .....	5
3 Résolution de l'équation de Schrödinger.....	6
4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....	9
5 Les méthodes du premier principe .....	15
6 Le Code Wien2k .....	18
7 Conclusion .....	21
Référence.....	22
Chapitre II Présentation des matériaux semi Heusler ZrNiBi;ScNiBi;YNiBi	
1 Introduction .....	28
2 Partie 1 : La thermoélectricité.....	28
2.1 Introduction .....	28
2.2 Effet thermoélectrique .....	29
2.3 Paramètres thermoélectriques .....	32
2.4 L'efficacité (rendement) du dispositif thermoélectrique .....	35
2.5 Optimisation des matériaux thermoélectriques .....	35
3 Partie 2 : Les alliages semi Heusler .....	37
3.1 Définition d'un alliage .....	37
3.2 Les alliages Heusler.....	37
3.3 Classification des alliages Heusler .....	38
3.4 Structure cristalline des composés semi_Heusler .....	42
3.5 Matériaux utilisés .....	43
3.6 Composés Semi-Heusler: ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi.....	46
4 Conclusion .....	47
Référence .....	49
Chapitre III Résultats et discussions	
1 Détail du calcul .....	53
2 Les propriétés structurales .....	56
3 Propriétés électroniques .....	60

4	Les propriétés élastiques .....	68
5	Les propriétés optiques .....	71
6	Les propriétés thermoélectriques .....	78
	Référence .....	89
	Conclusion Générale .....	94
	Résumé	

## Liste des figures

Figure	Titre	Page
Fig I.1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent.	16
Fig I.2	division de la région Muffin Tin et de la région interstitielle d'une maille élémentaire de deux atomes ( $\alpha$ et $\beta$ ).	18
Fig I.3	Organigramme du code Wien2k.	24
Fig II.1	Illustrations schématiques de (a) l'effet Seebeck et l'effet Peltier, (b) le générateur thermoélectrique, (c) le réfrigérateur thermoélectrique	31
Fig II.2	L'évolution des propriétés thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante	36
Fig II.3	Répartition des éléments pouvant formés des alliages Heusler et semi-Heusler dans le tableau périodique des éléments	38
Fig II.4	Illustration de la phase $L2_1$ .	40
Fig II.5	(a) Full Heusler et (b) Heusler inverse.	41
Fig II.6	Structure d'un alliage Heusler quaternaire dans le prototype LiMgPdSn.	41
Fig II.7	La cellule élémentaire d'un semi Heusler.	43
Fig II.8	(a) cellule unitaire, (b) cellule unitaire primitive.	43
Fig II.9	Composition de la structure cristalline $C1_b$ .	43
Fig II.10	L'emplacement des éléments qui composent nos matériaux XNiBi (X=C, Y et Zr).	46
Fig III.1	Test de convergence de Kpoint.	54
Fig III.2	Test de convergence de $RK_{max}$ .	55
Fig III.3	Test de convergence de $G_{max}$ .	56
Fig III.4	Structure cristalline du nos composés pour les trois phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .	59
Fig III.5	Variation de l'énergie totale dans les trois configurations atomiques.	59
Fig III.6	Une lacune vide d'un atome de Zr dans sa maille élémentaire.	60
Fig III.7	Illustration du positionnement de la bande de conduction, de la bande de valence, de la bande interdite (gap) et du niveau de Fermi.	61
Fig III.8	Structure de bande du ScNiBi.	63
Fig III.9	Structure de bande du YNiBi.	64
Fig III.10	Structure de bande du ZrNiBi.	65
Fig III.11	Densité d'état de ScNiBi.	66
Fig III.12	Densité d'état de YNiBi.	67
Fig III.13	Densité d'état de ZrNiBi.	67
Fig III.14	Partie réelle de la constante diélectrique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).	74
Fig III.15	Partie imaginaire de la constante diélectrique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).	74
Fig III.16	Indice de réfraction des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).	75
Fig III.17	Coefficient d'extinction des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).	76



Fig III.18	Conductivité optique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).	77
Fig III.19	Le coefficient d'absorption des composés XNiBi (M= Sc, Y et Zr).	78
Fig III.20	La Variation du S pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).	80
Fig III.21	La variation de $\sigma/\tau$ pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).	82
Fig III.22	La variation de $\kappa_e/\tau$ pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).	83
Fig III.23	La variation du PF pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).	84
Fig III.24	La variation de $\kappa_L$ pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).	86
Fig III.25	La variation de $\kappa$ pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).	88
Fig III.26	La variation du facteur de mérite pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).	89

## Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau II.1	Les phases structurales possibles pour nos semi Heusler.	43
Tableau II.2	les propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés dans cette thèse.	47
Tableau III.1	Les paramètres sélectionnés dans nos calculs.	56
Tableau III.2	les sites occupé par les atomes X (Sc, Ni, Bi), Ni et Bi dans les différentes phases $\alpha$ , $\beta$ et $\gamma$ .	58
Tableau III.3	les valeurs calculées des paramètres structurels pour XNiBi (X=Sc, Y et Zr) à l'état optimisé.	58
Tableau III.4	les énergies de gape pour nos alliages XNiBi (X=Sc, Y et Zr).	62
Tableau III.5	Constantes élastiques de nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).	69
Tableau III.6	Valeurs du coefficient Seebeck S, la conductivité électrique $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique électronique $\kappa_e$ , facteur de puissance (PF), conductivité thermique totale $\kappa$ et du facteur de mérite ZT à 300K, 600K et 1200K pour nos composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr).	86

*Introduction*

*Générale*

# *Introduction Générale*

Dans le contexte de la recherche scientifique moderne, la recherche des alliages et des matériaux répondant à diverses exigences sont devenues des tâches essentielles dans des domaines variés tels que la physique de l'état solide et la physique de la matière condensée. Par conséquent, il est impératif d'étudier en détail les différentes caractéristiques et propriétés de ces matériaux dans le cadre de ce processus de développement. Cette étude est souvent accompagnée de calculs théoriques et de prédictions extrêmement précises. Ces calculs et prédictions théoriques, qui sont réalisés au moyen de méthodes de simulation telles que la méthode ab-initio, ont ouvert de nouvelles perspectives et orientations dans l'étude de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Ces méthodes, qui reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ont prouvé leur valeur et leur importance et sont devenues des outils fondamentaux pour le calcul des propriétés de systèmes complexes, tels que les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques, entre autres.

Selon le rapport de l'Agence internationale de l'énergie (AIE) publié en 2012 [1], la quantité d'énergie thermique perdue à l'échelle mondiale est estimée à 246 exajoules ( $1 \text{ EJ} = 10^{18} \text{ J}$ ). L'exploitation même d'une petite fraction de cette énergie thermique perdue grâce à des technologies de récupération d'énergie thermique pourrait engendrer une quantité significative d'énergie renouvelable. Par conséquent, la récupération de cette chaleur perdue a suscité un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années.

La technologie de conversion thermoélectrique (TE) est l'une des méthodes les plus simples pour exploiter la chaleur résiduelle et la convertir en énergie utilisable. Les dispositifs thermoélectriques responsables de cette conversion ont suscité un vif intérêt en raison de leurs nombreux avantages, notamment l'absence de pièces mobiles, une grande fiabilité, une longue durée de vie et un impact environnemental minimal. Ainsi, la disponibilité de matériaux thermoélectriques à haut rendement, présentant une excellente stabilité thermique et mécanique, est essentielle pour le développement des dispositifs TE.

Un vaste éventail de classes de matériaux a été étudié dans en tant que matériaux thermoélectriques, et les travaux de M. W. Gaultois et al. [2] ont résumé les résultats clés obtenus pour ces différentes classes de matériaux. Parmi eux, les alliages semi Heusler (HH) émergent comme des candidats prometteurs en tant que matériaux thermoélectriques en raison de leur facteur de mérite thermoélectrique élevé (ZT) et de leur remarquable stabilité mécanique et thermique.

Récemment, plusieurs études scientifiques, à la fois expérimentales et théoriques, se sont intéressées sur les multiples propriétés physiques des matériaux semi-Heusler, ainsi que sur leurs applications à grande échelle. Ces études nous permettent d'identifier les différents domaines dans lesquels ils peuvent être utilisés. Nous avons constaté que ces matériaux présentent des propriétés remarquables, ouvrant ainsi la voie à une multitude de technologies et d'applications industrielles variées, notamment dans les domaines de l'optique [3], des semi-conducteurs [4], des cellules solaires et les dispositifs optoélectroniques [5], et des applications thermoélectriques [6]. Les matériaux semi Heusler constituent une catégorie intéressante de matériaux intermétalliques ternaires dont la formule générale est XYZ. Ces matériaux cristallisent dans une structure cristalline cubique à faces centrées (type de structure MgAgAs) dans  $Fm\bar{3}m(216)$  où X et Y sont des métaux de transition ou des éléments métalliques tandis que Z provient de l'élément du groupe principal [7, 8]. Les composés contenant dans leur composition des éléments tels que Ni, Bi, Y et Sc présentent un grand intérêt dans les matériaux semi Heusler.

Le travail réalisé dans cette thèse se concentre sur une exploration initiale des propriétés physiques des matériaux semi Heusler XNiBi (X=Sc, Y et Zr). Les matériaux sélectionnés sont basés sur le Scandium, l'Yttrium, le Zirconium, le Nickel et le Bismuth, qui font partie des groupes des métaux de transition. Les recherches limitées sur les matériaux ScNiBi et YNiBi, et les recherches quasi inexistantes sur le composé ZrNiBi, nous ont amenés à visé à élaborer un projet de recherche théorique à part entière pour étudier autant que possible toutes les propriétés physiques de ces composés, afin de produire des résultats théoriques sur lesquels les futurs chercheurs pourront s'appuyer. Dans ce contexte, l'objectif principal de ce travail est d'étudier caractéristiques physiques des alliages semi Heusler XNiBi (X = Sc, Y et Zr), en employant la méthode FP-LAPW mise en œuvre dans le code Wien2K.

Cette thèse est organisée en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, une brève explication ainsi qu'une discussion approfondie sont consacrées à l'effet thermoélectrique et aux alliages semi Heusler.

Le deuxième chapitre offre un rappel des concepts fondamentaux de la théorie DFT et les approches premier principe. De plus, une description approfondie du code Wien2K est fournie, qui constitue l'outil de calcul utilisé dans cette recherche et qui implémente la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) que nous avons employée tout au long de cette investigation.

Les résultats de nos calculs des différentes propriétés de nos alliages XNiBi ( $X = \text{Sc}, \text{Y}$  et  $\text{Zr}$ ) sont présentés et discutés dans le troisième chapitre. Une attention particulière est accordée aux propriétés structurales, telles que la stabilité structurale et l'optimisation des paramètres du réseau cristallin, etc.... En outre, nous procédons à une analyse minutieuse des caractéristiques électroniques. Nous étudions également les propriétés élastiques de ces alliages, en analysant leur stabilité mécanique, leur fragilité ou leur ductilité, etc... Les propriétés optiques, telles que la conductivité et l'absorptivité, etc..., sont également examinées, tout comme les propriétés thermoélectriques, comme le facteur de mérite, etc.... Ces résultats sont discutés en détail et contribuent à une meilleure compréhension des caractéristiques physiques de nos alliages étudiés.

Enfin, dans la conclusion générale, une synthèse générale des résultats obtenus est présentée, mettant en évidence les principales découvertes et conclusions de cette étude.

## Référence

- [1] H. B. Kang, Half-Heusler, Thermoelectric Materials and Modules, Thèse de Doctorat, faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, July 22th.
- [2] M. W. Gaultois, T. D. Sparks, C. K. H. Borg, R. Seshadri, W. D. Bonificio, and D. R. Clarke. Data-driven review of thermoelectric materials: Performance and resource considerations. *Chem. Mater.*, 25(15):2911, 2013.
- [3] K. Bencherif et al, First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of XRuSb (X= V, Nb, Ta) semi-Heusler compounds using the mBJ exchange potential, *Journal of Electronic Materials*, 45 (2016) 7.
- [4] D. Shrivastava and S. P. Sanyal, Theoretical study of structural, electronic, phonon and thermoelectric properties of KScX (X=Sn and Pb) and KYX (X=Si and Ge) half-Heusler compounds with 8 valence electrons count, *J. Alloys and Compounds*, 784 (2019) 319-329.
- [5] D. Kieven, R. Klenk, S. Naghavi, C. Felser, and T. Gruhn, I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations, *Phys. Rev. B* 81, 075208 (2010).
- [6] L. Huang, et al, Recent progress in half-Heusler thermoelectric materials *Materials Research Bulletin*, 76 : 107-112 (2016).
- [7] A. Erkisi, G. Surucu, R. Ellialtioglu, The investigation of electronic, mechanical and lattice dynamical properties of PdCoX (X=Si and Ge) half-Heusler metallics in  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  structural phases: an ab initio study, *Phil. Mag.* 97 (2017) 2237-2254.
- [8] T. Graf, C. Felser and S. S. P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Progress in Solid State Chemistry*, 39 (2011) 1-50.

# *Chapitre I*

## *Aperçu sur les méthodes de calcul*



## **1 Introduction :**

Depuis le début du XXe siècle, l'étude et le développement de la mécanique quantique, de la physique et des sciences des matériaux ont suscité un vif intérêt dans les domaines scientifiques. Cet intérêt est principalement motivé par la nécessité de comprendre et d'expliquer les mécanismes d'interaction entre les noyaux et les électrons, ainsi que le comportement de ces particules.

Les matériaux, constitués de systèmes atomiques et moléculaires interagissant étroitement, peuvent être étudiés efficacement à l'aide de méthodes de calcul quantique. Ces méthodes fournissent des outils fiables et précieux pour examiner les diverses propriétés de ces systèmes et en comprendre les mécanismes sous-jacents.

En effet, il existe généralement deux catégories de méthodes de calculs quantiques:

1. Les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock. A partir de la fonction d'onde polyélectronique  $\Psi(1,2,\dots,n)$  on détermine les différentes propriétés physique et chimique d'un système à  $n$  électrons.
2. Approches de la théorie DFT, aussi dites les méthodes *ab initio*, basées sur des approximations qui interviennent seulement des paramètres physiques fondamentaux et ne contiennent aucun paramètre empirique.

Cependant, lorsqu'il n'est pas réalisable d'effectuer une expérience directe ou d'obtenir des mesures précises des propriétés d'un matériau, l'utilisation de la méthode *ab initio* se révèle être un avantage majeur. Cette approche constitue un outil essentiel pour déterminer de manière prédominante les diverses propriétés physico-chimiques d'un matériau.

## **2 Equation de Schrodinger pour un état stationnaire:**

L'équation de Schrödinger est l'équation de base dans la physique quantique et la physique des solides [1]. Elle a permis de déterminer pour un système donné les vecteurs propres et les valeurs propres dans les régimes stationnaires.

Une certaine quantité donnée de matière (atomes, molécules, nanosystème, ...) est un système composé de  $N$  noyaux de coordonnées  $R_N$  (de masse  $M$ , et de numéro atomique  $Z$ ) ; et de  $n_e$  électrons de coordonnées  $r_e$  (de masse  $m$ , et de charge  $e$ ) en forte interaction entre eux. Le calcul

de l'énergie totale de ce système dans l'état fondamentale est obtenu en résolvant l'équation de Schrodinger indépendante du temps qui est donnée par l'équation suivante:

$$\hat{H}\Psi(R_N, r_e) = E\Psi(R_N, r_e) \dots\dots\dots (I.1)$$

Avec:

$\hat{H}$  Représente l'hamiltonien total du système,

$E$  Symbolise l'énergie de système,

$(R_N, r_e)$  Paramètres désignent respectivement les coordonnées nucléaires et électroniques,

$\Psi(R_N, r_e)$  Représentant la fonction d'onde.

L'hamiltonien  $\hat{H}$ , associé au système qui possède plusieurs particules en interaction, s'exprime dans le cas non relativiste par la somme des énergies cinétiques et potential possible du système comme suit ( utilisons les unités atomiques  $\hbar = e^2 = m_e = 1$ ):

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-e} \dots\dots\dots (I.2)$$

Avec:

$\hat{T}_N$  est l'énergie cinétique des noyaux;

$\hat{T}_e$  est l'énergie cinétique des électrons;

$\hat{V}_{N-e}$  est l'énergie d'interaction électrons-noyaux;

$\hat{V}_{N-N}$  est l'énergie de répulsion noyaux-noyaux;

$\hat{V}_{e-e}$  est l'énergie de répulsion électrons-électrons.

Le grand nombre de particules ( $N_e + N_n$ ) rend évidente l'impossibilité de trouver une solution générale à l'équation de Schrödinger (I.1). Il est donc essentiel d'aborder ce problème en utilisant les techniques et les approximations appropriées.

### **3 Résolution de l'équation de Schrödinger**

#### **3.1 Approximation de Born-Oppenheimer :**

Born et Oppenheimer ont établi une approche théorique pour calculer les niveaux d'énergie et les fonctions d'onde d'un système atomique [2]. Cette approche nommée souvent l'approximation adiabatique néglige  $T_N$ .

Donc ceci revient à étudier l'équation électronique à coordonnées nucléaires fixes via l'hamiltonien électronique et l'équation (I-2) réécrite sous la forme:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \dots\dots\dots (I.3)$$

Le problème est contourné et consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique

$$-\frac{1}{2} \left\{ \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|} + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right\} \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) = E_e \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_e}) \dots\dots\dots (I.4)$$

L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer permet en principe de potentiellement dissocier et isoler les degrés de liberté des électrons de ceux des noyaux. La résolution de l'équation (I.4) demeure impossible en raison de l'interaction entre un grand nombre d'électrons.

### 3.2 L'approximation de Hartree et de Hartree – Fock :

L'approximation de Hartree [3] consiste à considérer que le déplacement des électrons dans le champ moyen des noyaux et celui des autres électrons se fait quasi indépendamment les uns des autres, donc le mouvement des électrons est décorrélé et par conséquent on peut représenter l'interaction de l'électron avec le noyau et les autres électrons par l'interaction de l'électron avec le champ moyen généré par ses autres partenaires.

L'hamiltonien se formule :

$$H = \sum H_i \dots (I.5)$$

Avec :

$$H_i = -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})$$

$$U_i(\vec{r}) = -\sum_{a=1}^{N_n} \frac{Z_a}{|\vec{r}_i - \vec{R}_a|}$$

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

$U_i(\vec{r})$  Représente le potentiel dû aux interactions de l'électron (i) avec le champ moyen créé par les noyaux.

$V_H(\vec{r})$  Est le champ effectif de Hartree.

On obtient alors une équation de Schrödinger pour chaque fonction d'onde tel que :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \dots\dots\dots (I.6)$$

Fock en 1930 [4] apporte des améliorations à l'approximation de Hartree pour assurer l'antisymétrie de la fonction d'onde. Il écrit la fonction d'onde électronique  $\Psi_e$  d'un système par un déterminant de Slater  $\Phi_e$  :

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \end{vmatrix}$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ,  $\vec{r}_i$  et  $\vec{\sigma}_i$  sont la constante de normalisation, les variables d'espace et de spin, respectivement.

La fonction  $\Psi_e$  extraire après l'utilisation du déterminant de Slater conduit aux équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + U_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \dots \text{(I.7)}$$

Où  $V_x(\vec{r})$  est le potentiel introduit par Fock qui désigne le potentiel d'échange non-local, il est défini par :

$$V_x(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int \frac{\Psi_j^*(\vec{r}') \Psi_i(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'$$

En raison de la grande quantité d'électrons dans les systèmes réels et du caractère non local du potentiel d'échange, la résolution des équations H-F restent difficiles.

### 3.3 Approximation $X_\alpha$ (H-F-Slater)

Pour résoudre les équations de H-F, Slater a suggéré une formulation locale du potentiel d'échange  $V_x$  pour un gaz d'électrons homogène caractérisé par une densité  $\rho(\vec{r})$  [5] :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left[ \frac{3\rho(\vec{r})}{8\pi} \right]^{1/3}$$

Où  $\alpha$  est un paramètre ajustable sans dimension. Cette méthode a permis de faire des calculs sur des systèmes physiques réels mais les résultats restent néanmoins loin de la réalité car cette méthode ignore les corrélations électroniques

provoquées par les interactions mutuelles entre les électrons, ce dernier produit un terme d'énergie de corrélation. L'énergie de corrélation  $E_c$  et l'énergie d'échange introduite par Fock  $E_x$  produisent une énergie totale d'échange et de corrélation notée  $E_{xc}$  [6]. Cette approche est considéré comme la première étape dans l'élaboration théorique de la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory - DFT).

#### **4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La théorie DFT créée par Hohenberg, Kohn et Sham en 1964 et 1965 [7,8] reste aujourd'hui l'une des approches les plus utilisées pour effectuer des calculs quantiques. Leur principal but est de reformuler le problème quantique à N corps, en remplaçant la fonction d'onde comme variable de base par une fonctionnelle de densité électronique.

##### **4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :**

###### Théorème 1:

Dans la méthode de Hartree-Fock, l'énergie dépend fonctionnellement de la fonction d'onde. En revanche, dans le cadre de la DFT, l'énergie  $E$  dépend uniquement de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$ .

$$E = E[\rho(\vec{r})] \dots\dots (I.8)$$

Pour un système de N électrons :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{n-e}[\rho(\vec{r})] \dots\dots (I.9)$$

La fonctionnelle universelle dite de Hohenberg et Kohn  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  qui regroupe la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique  $T_e[\rho(\vec{r})]$  et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons  $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$  est donnée par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \dots\dots (I.10)$$

Le potentiel extérieur  $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$  assure l'interaction  $e^- \leftrightarrow N^+$  :

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = V_{n-e}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots (I.11)$$

On aura d'après (I.9), (I.10) et (I.11) :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \dots\dots (I.12)$$

### Théorème 2:

Sur la base du principe variationnel, nous pouvons obtenir la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(r)$  qui correspond au minimum de la fonctionnelle d'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad \dots (I.13)$$

Pour cela, on doit minimiser  $E[\rho(\vec{r})]$  tout en conservant le nombre total d'électrons  $N$  avec les conditions :

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N$$

$$\left[ \frac{\delta E(\rho)}{\delta \rho} \right] = 0$$

Kohn et Sham [8] suggèrent des formalismes qui facilitent la détermination de la fonctionnelle  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ .

#### **4.2 Approche de Kohn et Sham :**

La fonctionnelle  $F_{HK}[\rho]$  s'écrit sous sa nouvelle forme d'après les théorèmes de Kohn et Hohenberg :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \dots (I.14)$$

Où

- $T[\rho(\vec{r})]$  : l'énergie cinétique qu'aurait le gaz d'électrons s'il était sans interaction,
- Second terme désigne l'énergie de Hartree, qui représente l'énergie électrostatique classique ;
- $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$  : composantes quantiques désignent l'énergie d'échange et de corrélation. regroupe tous les impacts de l'interaction qui ne sont pas incorporés dans le terme de Hartree.

La difficulté rencontrée dans la détermination de la densité et de l'énergie minimale à l'état fondamental réside dans l'absence d'une formulation précise et simple pour  $T[\rho(\vec{r})]$  et  $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ . La solution proposée par W. Kohn et L. Sham [8] en 1965 résout le problème en substituant aux particules en interaction du système réel un système fictif de  $N$  électrons

indépendants et sans interaction, immergés dans un potentiel effectif  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  et ayant la même densité d'électrons que le système réel.

En se référant aux équations (I.12-I.14), l'éq de Schrödinger pour un électron unique prend la forme suivante :

$$\left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}), \quad i = 1, \dots, N \quad \dots (I.15)$$

Où le potentiel effectif et le potentiel d'échange et de corrélation est de la forme :

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \quad \dots (I.16)$$

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})}$$

Les équations de Kohn-Sham sont couplées par la densité électronique qui s'identifie de façon exacte à la somme sur les états occupés:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad \dots (I.17)$$

### **4.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :**

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être déterminés, à l'exception de celui d'échange-corrélation, Il est donc impératif de lancer des formulations explicites pour cette fonctionnelle.

#### **4.3.1 Approximation de la densité locale (LDA)**

L'approximation de la densité locale (LDA) ou de la densité de spin locale (LSDA) [8,9] est l'une des méthodes les plus répandues et précises. L'idée essentielle est basée sur l'hypothèse que la fluctuation de la densité électronique est très lente. Par conséquent, la distribution des charges d'un gaz inhomogène en chaque point de l'espace a la même densité électronique que dans la distribution de charges d'un gaz homogène. L'énergie d'échange s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \dots (I.18)$$

Où  $\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})]$  s'écrit :

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho)$$

Tel que:

$\varepsilon_X$  : la fonctionnelle d'énergie d'échange développée par Dirac [10].

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d^3\vec{r}$$

$\varepsilon_C$  : La partie corrélation. On cite les plus utilisée comme Ceperley et Alder [11] et celle développée par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [12].

Une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille est observée comme désavantages. [13,14].

### 4.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La densité est varier très vite dans l'espace dans les systèmes réels, en d'autre terme il sera plus approprié d'introduire des améliorations à cette fonctionnelle qui tiendrait compte des variations locales de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  ainsi que son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$  qui est appelée l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation GGA). Elle vise à améliorer le potentiel d'échange et de corrélation, ce dernier s'écrit alors sous la forme [15]:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \dots\dots (I.19)$$

La forme de GGA la plus fréquemment employée parmi les propositions existantes est celle avancée par Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE) [09], WC (Wu-Cohen) [16] et EV (Engel Vosko) [17].

La recherche théorique a été consacrée à l'établissement d'une expression analytique pour  $E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})]$ , avec les contributions de Becke (B88) [18], Perdew et Wang (PW91) [19], Perdew (P86) [20], Lee, Yang et Parr (LYP) [21].

### 4.3.3 Approximation mBJ

Le potentiel d'échange a été révisé par Becke et Johnson [22], et Tran et Blaha l'ont ensuite mis à jour et publié sous le nom de TB-mBJ [23].

L'amélioration de cette dernière permet d'obtenir un niveau d'accord satisfaisant avec d'autres approximations comme celles mentionnés en [24, 25, 26].

Ce potentiel s'écrit :

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(\vec{r}) = cv_{x,\sigma}^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \dots\dots (I.20)$$



Avec :

L'indice  $\sigma$  est la notation de spin,

$t_\sigma(\vec{r})$  la densité d'énergie cinétique et  $\rho_\sigma(\vec{r})$  la densité d'électrons :

$$\rho_\sigma(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{n_e} |\Psi_{i,\sigma}(\vec{r})|^2$$
$$t_\sigma(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}$$

Le terme  $v_{x,\sigma}^{BR}(r)$  a été avancé dans le but de représenter le potentiel coulombien engendré par le trou d'échange.

Lorsque  $c=1$ , le potentiel BJ initial est restitué. En modifiant la valeur de  $c$  pour un matériau donné, il a été observé que pour de nombreux solides, l'énergie de bande interdite augmente de manière monotone par rapport à  $c$ . Plus précisément, la valeur de  $C_{opt}$  pour les solides ayant de petit gap se situe entre 1.1 et 1.3, tandis que pour les solides avec un gap plus important, sa valeur varie de 1.4 à 1.7 [23].

#### **4.3.4 L'approche hybride**

Cette approximation est basée sur le formalisme de connexion adiabatique [27]. Elle améliore la correction de l'auto-interaction des électrons.

Les fonctionnelles hybrides sont composées d'une somme de termes d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques déterminés à partir de données expérimentales.

La première fonctionnelle dite "half-half" qui a été développée par Becke contient 50 % d'échange entre les parties DFT et HF.

De nos jours, parmi les fonctionnels hybrides les plus utilisés : B3LYP [28] qui combine les fonctionnelles d'échange de Becke et d'échange HF avec les fonctionnelles de corrélations locales (VWN) et corrigé du gradient de Lee, Yang et Parr (LYP). Ainsi ils y'a la fonctionnelle hybride de Adamo et Barone [29] développée à partir de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [9].

#### **4.4 Résolutions des équations Kohn-Sham**

Dans la formulation obtenue par l'approche KS, et en supposant que le terme d'échange-corrélation est parfaitement connu, la détermination de la densité et de l'énergie de l'état fondamental du système en interaction, revient à résoudre de manière itérative par un cycle d'itérations auto-cohérent l'ensemble de ces équations :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[ -\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \end{array} \right.$$

Une tentative de résolution de ces équations nous amène à construire l'algorithme suivant :

1. Des superpositions de densités atomiques sont utilisées pour construire la densité électronique initiale  $\rho_{in}$ .
2. calculer le potentiel associé (potentiel effectif  $V_{eff}(r)$ ).
3. Résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points  $k$  (trouver la fonction d'onde, la densité électronique  $\rho_{ks}$ ).
4. Comparer la densité électronique obtenue à l'étape précédente avec la densité initiale.
5. Si on atteint le critère de convergence, le calcul s'arrête et on tire l'énergie totale.
6. Si les calculs ne concordent pas, on répète le processus depuis l'étape 1 avec la nouvelle valeur de  $\rho$  et ceci de manière auto-cohérent jusqu'à atteindre le critère de convergence donné.
7. On passe à l'étape de calculer les différentes propriétés.

Cet algorithme peut présenter avec l'organigramme suivant :

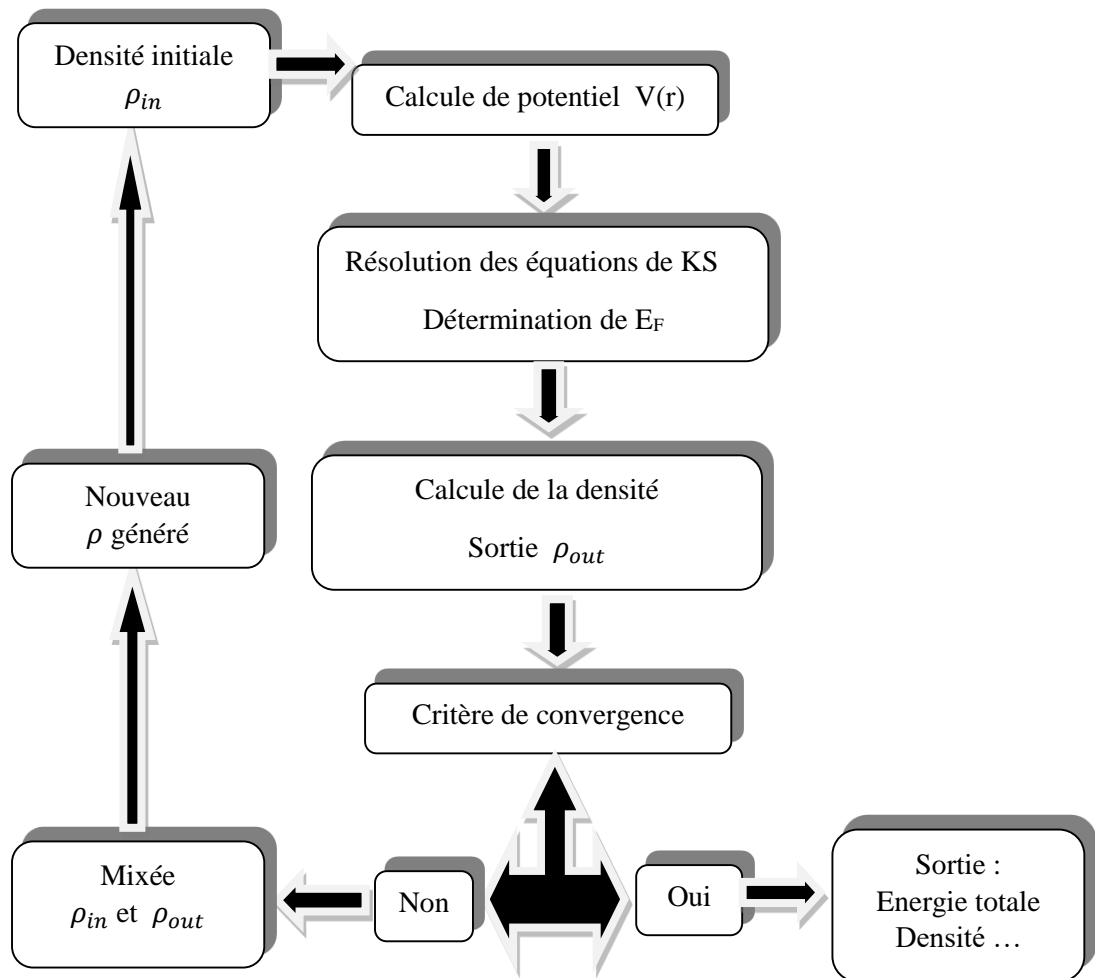


Fig I.1 : Organigramme d'un calcul auto-cohérent.

## 5 Les méthodes du premier principe

Afin d'établir des propriétés physiques fondamentales, les équations de Kohn-Sham doivent être mises en œuvre dans le formalisme DFT. Pour caractériser le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham, il faut cependant choisir des implémentations et des méthodologies appropriées, y compris des méthodes de premier principe.

Celles-ci proposent sous l'exploitation de la DFT diverses méthodologies pour résoudre l'équation de Schrödinger.

- ❖ Linear combination of atomic orbitals LCAO, c-a-d une combinaison linéaire d'orbitales atomiques.

- ❖ Les méthodes linéarisées qui sont : ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) et orbitales Muffin-Tin linéarisées (LMTO).
- ❖ Les méthodes basées sur les ondes planes (plane waves PW).

Seule la méthode (Full Potential-linearized augmented plane waves, ou FP-LAPW), telle qu'elle est utilisée dans notre code de calcul WIEN2K, est discutée dans cette section.

### 5.1 Approche (APW)

Selon cette théorie, les électrons à l'intérieur d'un atome se comportent comme s'ils étaient isolés du reste de l'atome dans la région proche du noyau, où ils sont relativement libres, où le potentiel est presque constant et où les fonctions d'onde sont définies par des ondes planes, les fonctions d'onde dans ce cas sont décrites par des fonctions atomiques, cette méthode a été développée par Slater en (1937) [30].

Selon cette idée, le système cristallin d'un atome est divisé en deux régions (voir figure I.2) :

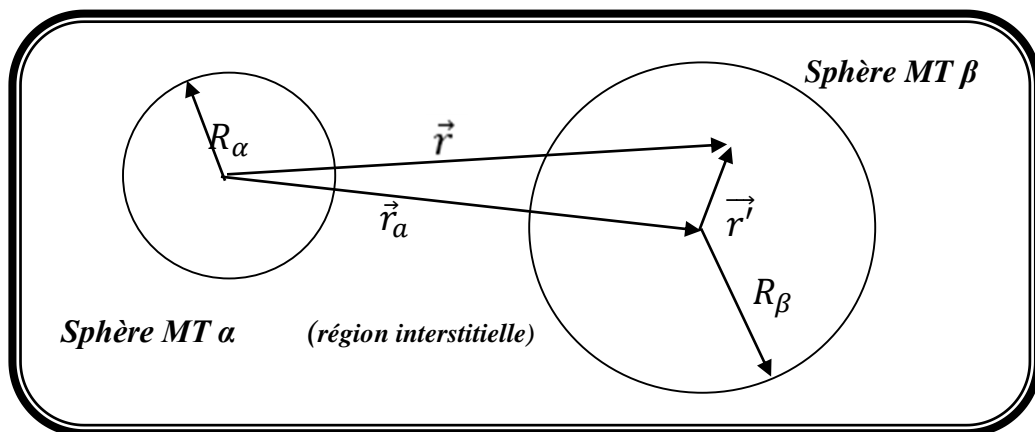


Fig I.2 : une maille élémentaire divisé de deux atomes ( $\alpha$  et  $\beta$ ).

La fonction d'onde est alors de la forme :

$$\Psi(\vec{r}, \varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{K}+\vec{K}')\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha(\vec{K}+\vec{K}')} u_l^{\alpha}(\vec{r}', \varepsilon) Y_{lm}(\vec{r}'), & \vec{r} \notin I \end{cases} \dots\dots (I.21)$$

$A_{lm}$  et  $Y_{lm}$  représente des coefficients,  $u_l^{\alpha}(\vec{r}', \varepsilon)$  correspondent aux solutions de l'équation :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - \varepsilon_l \right\} r u_l^{\alpha}(\vec{r}, \varepsilon) = 0 \dots\dots(I.22)$$

Pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, cette estimation donne d'excellents résultats, mais sa précision se dégrade à mesure que la symétrie du matériau augmente [31]. Il est impératif de prendre en compte la façon dont les fonctions à l'intérieur de la sphère muffin-tin interagissent avec les ondes planes à l'extérieur de celle-ci.  $A_{lm}$  peut s'écrire alors comme suit :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{V} u_l^\alpha(\bar{R}_\alpha, \epsilon)} \sum_{\bar{K}} C_{\bar{K}} J_l \left( \left| \bar{K} + \bar{K}' \right| R_\alpha \right) Y_{lm}^* \left( \bar{K} + \bar{K}' \right) \dots (I.23)$$

L'approche APW a fait l'objet d'un certain nombre de révisions, notamment celles proposées par Koelling [32] et Andersen [33]. Ces techniques utilisent l'approche LAPW, qui est une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées, pour décrire la fonction d'onde à l'intérieur des sphères.

### 5.2 Approche (LAPW):

En 1975, Anderson [33] a avancé une approche dans laquelle les fonctions de base, correspondant aux solutions radiales de l'équation de Kohn-Sham, à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont exprimées comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $u_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$  et de leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{u}_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ . Les  $u_l$  sont définies de la même façon que dans (eq I.22).

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\bar{K}} C_{\bar{K}} e^{i(\bar{K}+\bar{K}')\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}'), & \vec{r} \notin I \end{cases} \dots (I.24)$$

Où  $B_{lm}$  sont de même nature que  $A_{lm}$ .

### 5.3 Approche LAPW+LO

Les orbitales locales ont été recommandées par Singh [34]. Ces orbitales sont définies comme la dérivée énergétique et la combinaison linéaire de deux fonctions correspondant à deux énergies différentes.

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(\vec{r}) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r}) + C_{lm} u_l(\vec{r}, \epsilon_{LO})] Y_{lm}(\vec{r}'), & \vec{r} \notin I \end{cases} \dots (I.25)$$

#### 5.4 Approche APW+lo

Un problème émerge Dans (APW), concernant la dépendance énergétique de l'ensemble des fonctions de base. Cependant, cela conduit à une limitation notable pour les deux méthodes, APW et LAPW+LO.

Sjostedt, Nordstrom et Singh [35] ont apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo »

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

1. des fonctions APW pour des énergies fixes  $\epsilon_l$

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{K}+\vec{K}')\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(\vec{r}, \epsilon_l) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \notin I \end{cases}$$

2. des orbitales locales :

$$\Psi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm} u_l(\vec{r}, \epsilon_l) + B_{lm} \dot{u}_l(\vec{r}, \epsilon_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \notin I \end{cases}$$

#### 5.5 Approche tout électron FP-LAPW :

La méthode FP-LAPW est une amélioration de la méthode LAPW qui vise à partitionner l'espace réel en différentes régions en fonction de la forme du potentiel. Le potentiel et la densité de charge dans la méthode FP-LAPW sont développés et donnés comme suit:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{K}} V_{\vec{K}} e^{i(\vec{K}+\vec{K}')\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \notin I \end{cases} \dots\dots (I.26)$$

Bien qu'elle nécessite un traitement complexe, cette méthode est actuellement la plus précise [36]. Séparer les électrons de valence des électrons de cœur et ne traiter que ceux qui sont réellement impliqués dans la liaison peut contribuer à simplifier la gestion de ces fonctions.

## 6 Le Code Wien2k :

Le code WIEN2k est une collection de programmes informatiques écrits en langage fortran créés par Blaha, Schwarz et leurs collègues [37]. La version WIEN2k (18) a été utilisée dans notre travail.

La théorie DFT et l'approche FP-LAPW sont les fondements du code WIEN2k. Il est composé de plusieurs programmes indépendants, chacun d'entre eux effectuant une certaine étape des calculs.

Grâce à ce code, différentes propriétés physico-chimiques des matériaux peuvent être déterminées telles que :

- Paramètre de maille, l'énergie totale, ... (Les propriétés structurelles)
- Structure de bande, la densité de charges, ... (Les propriétés électroniques)
- Stabilité mécanique, module d'Young, ... (Les propriétés élastiques et mécaniques)
- Absorption, la conductivité optique, ... (Les propriétés optiques)
- La conductivité électrique, coefficient de Seebeck, ... (Les propriétés thermoélectriques)

Au début, le fichier "case.struct" est créé ainsi que d'autres. Lors de crée les fichiers, la computation s'articule autour de trois phases distinctes :

**Dans la première étape**, L'initialisation implique la création de la densité initiale. D'autres sous-programmes sont lancés afin de créer les fichiers nécessaires au lancement du cycle auto-cohérent (SCF).

**Dans la seconde phase**, Jusqu'à ce que les conditions de convergence soient remplies, une procédure itérative SCF est lancée et répétée. Des sous-programmes sont utilisés par ce cycle tel que : LAPW0, LAPW1, LAPW2, LCORE et MIXER.

**Remarque** : Pour des spins polarisés et pour chaque spin ( $\uparrow$  et  $\downarrow$ ), les sous-programmes LAPW1, LAPW2 et LCORE sont exécutés deux fois.

**Dernière étape**, une fois le calcul auto-cohérent (SCF) achevé, les caractéristiques physiques sont alors déterminées.

L'usage des différents programmes est illustré dans la Figure :

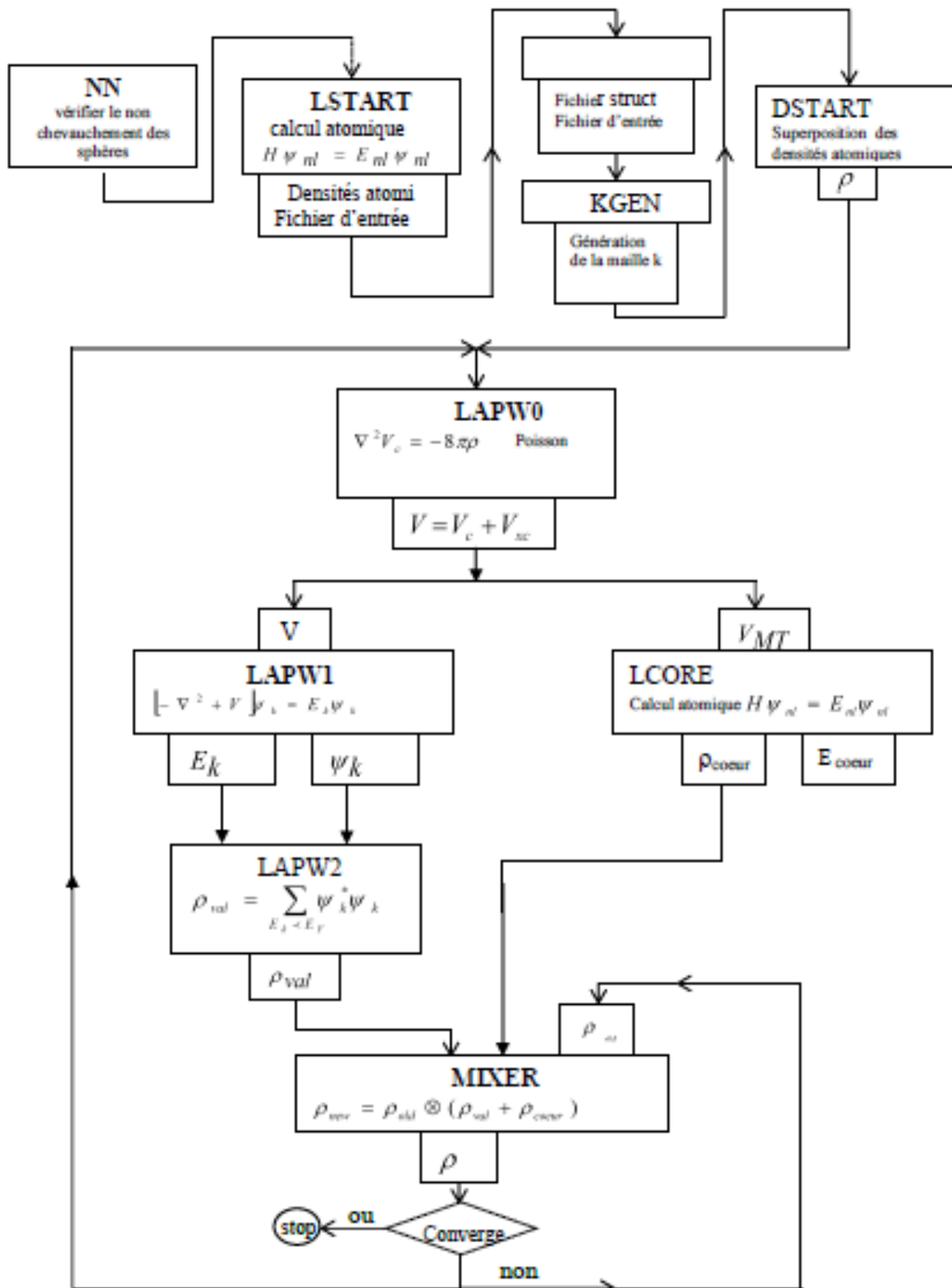


Fig I.3 : Organigramme du code Wien2k [38].



## **7 Conclusion :**

Ce chapitre a succinctement traité des bases de la théorie DFT ainsi que des méthodes fondamentales, souvent désignées comme ab initio, qui sont employées pour résoudre l'équation de Schrödinger. Le logiciel WIEN2K, qui a été utilisé tout au long de cette étude, a également été mentionné.

Grâce aux avancées de la DFT, un modèle auto-cohérent a été développé pour étudier les diverses propriétés physiques des matériaux.

Pour plusieurs matériaux, y compris nos matériaux semi-Heusler, dont nous discuterons ultérieurement, des recherches récentes ont été menées en utilisant les approches de la DFT. Ces études ont produit des résultats solides et très applicables.

Ainsi, une analyse théorique approfondie des nombreuses caractéristiques physiques de nos matériaux de type « semi-Heuser » sera réalisée à l'aide du programme WIEN2K.

## Référence

- [1] E. Schrödinger, *Phys. Rev.*, 28, 1049-1070, 1926.
- [2] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Physik* 84, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society / Volume 24, Issue 03, July 1928*, pp 426 – 437.
- [4] V. Fock, *Z. Ann. Physik.* 62, 795 (1930).
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385 (1930).
- [6] E. P. Wigner, *Trans. Faraday. Soc.* 34, 678 (1938).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn: Inhomogeneous electron gas. *Physical review*,136(3B):B864, 1964.
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 1133 (1965).
- [9] J. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, et al, *Phys. Rev. Lett*, 77(18), 3865-3868 (1996).
- [10] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26:376, (1930).
- [11] D. Ceperley et B. Alder, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 45, p. 566, 1980.
- [12] S. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, 58(8), 1200-1211.
- [13] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989).
- [14] J. Kübler and V. Eyert, *Electronic structure calculations dans : Electronic and Magnetic Properties of Metals and Ceramics* (K. H. J. Buschow (VCHVerlagsgesellschaft), Weinheim, 1992).
- [15] J. A. Sanjurjo et al, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 4579.
- [16] Z. Wu and R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [17] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblar J. A., M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671 (1992).
- [18] A. Becke, *Phys. Rev. A*, 38(6), 3098-3100, (1988).
- [19] J. Perdew, *Elec. Struc. Sol*, 91, 110-112, (1991).
- [20] J. Perdew, *Phys. Rev. B*, 34(10), 7406-7406, (1986).

- [21] C. Lee, W. Yang, R. Parr, et al, *Phys. Rev. B*, 37(2), 785-789, (1988).
- [22] A. D. Becke et E. R. Johnson, *J. Chem. Phys*, vol. 124, p. 014104, (2006).
- [23] F. Tran et P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* , vol. 102, p. 226401, (2009).
- [24] J. Paier et al, *J. Chem. Phys*, vol. 124, p. 154709, (2006).
- [25] J. Paier et al, *Physica Status Solidi (b)*, vol. 248, p. 761–1019, (2011).
- [26] V. Faleev et al, *Phys. Rev. Lett*, vol. 93, p. 126406, (2004).
- [27] J. Harris and R. Jones, *J. Phys. F*, 4, 1170-1186, (1974).
- [28] A. Becke, *J. Chem. Phys*, 98(7), 5648{5652, (1993).
- [29] C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys*, 110(13), 6158-6170, (1999).
- [30] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [31] M. Matougui, Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux Heusler (X<sub>2</sub>YZ) et demi Heusler (XYZ), Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2019).
- [32] D.D. Koelling et G.O. Arbman, *J. Phys. F*5, 2041 (1975).
- [33] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*12, 3060 (1975).
- [34] D. Singh, *Phys. B* 43, 6388 (1991).
- [35] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [36] A. Rohrbach, J. Hafner and G. Kresse, *Phys. Rev. B* 70, 125426 (2004).
- [37] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59,399 (1990).
- [38] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, Vienna University of Technology Austria, (2001).

# *Chapitre II*

*Présentation des  
matériaux Semi*

*Heusler :  $ZrNiBi$  ;*

*$ScNiBi$  ;  $YNiBi$*

## **1 Introduction :**

Une classe des matériaux qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années est connue sous le nom de composés semi-Heusler. Les alliages semi-Heusler (HH) sont constitués d'éléments peu coûteux, légers et respectueux de l'environnement. Ils se sont récemment révélés très prometteurs en tant que matériaux thermoélectriques et matériaux pour la fabrication de semi-conducteurs. De nombreux efforts de recherche récents sur les alliages HH ont en effet porté sur le développement de techniques permettant d'améliorer leurs propriétés.

Cependant, de manière surprenante, les propriétés de plusieurs alliages Heusler peuvent être prédites en comptant simplement le nombre d'électrons de valence, par exemple, les composés Heusler non magnétiques comportant environ 27 électrons de valence sont des supraconducteurs [1]. Ainsi que les semi-conducteurs extraits des alliages Heusler ont une largeur de bande interdite peuvent être facilement variées de 0 à 4 eV (LiMgP : 2.4 eV [2], NiSnHf : 0.5 eV [3]), ce qui considérés comme de nouveaux matériaux pour les technologies énergétiques.

Dans ce chapitre, La première partie a pour objet de traiter la thermoélectricité. Dans la deuxième partie, les aspects généraux des alliages d'Heusler sont décrits, et une brève discussion est donnée aux composés de semi-Heusler, en particulier nos matériaux semi-Heusler en cours d'étude ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi.

## **2 Partie 1 : La thermoélectricité**

### **2.1 Introduction :**

Afin de répondre à la demande croissante en énergie dans le contexte mondial actuel, les chercheurs ont entrepris des recherches approfondies sur les énergies renouvelables émergentes. Ils ont identifié que des quantités considérables d'énergie produites à partir des sources d'énergie disponibles sont perdues, principalement sous forme de chaleur. À ce jour, l'utilisation de la chaleur résiduelle en tant que source d'énergie s'avère extrêmement prometteuse, mais sa conversion en énergie utilisable représente un défi majeur en raison de son efficacité limitée et de son coût élevé. Les possibilités de récupération de cette chaleur peuvent être classées selon les plages de température des sources de cette chaleur dans les domaines suivants [4] :

- la récolte de chaleur de qualité inférieure (232°C et moins) provenant, par exemple, de centrales électriques, de bâtiments et d'installations domestiques, d'eau de mer et de sources géothermiques.
- Récupération de chaleur de moyenne et haute qualité (232°C et plus) provenant, par exemple, des moteurs de véhicules et d'avions, des machines électriques et de diverses installations industrielles.

Une méthode couramment utilisée pour récupérer la chaleur perdue consiste à exploiter les propriétés des matériaux thermoélectriques (TE) capables de convertir directement l'énergie thermique en électricité. La technologie de conversion thermoélectrique est considérée comme l'une des formes les plus simples de conversion d'énergie directe, tout en ayant un impact environnemental minimal [5]. Cette conversion d'énergie perdue requiert des dispositifs tels que les dispositifs TE, qui dépendent de l'utilisation de matériaux thermoélectriques performants.

Au sein de la communauté thermoélectrique, les alliages semi Heusler (half-Heusler) sont un type de matériau thermoélectrique qui a attiré beaucoup d'attention ces dernières années. Ces alliages présentent plusieurs avantages, notamment leur stabilité mécanique et thermique lors de la récupération à long terme de la chaleur perdue à des températures élevées, ainsi qu'un facteur de mérite thermoélectrique sans dimension (ZT) élevé.

Les matériaux semi-Heusler ont été envisagés pour la première fois pour des applications thermoélectriques par Hohl et al [6].

## **2.2 Effet thermoélectrique :**

Le physicien allemand T. J. Seebeck à découvert en 1821 que si deux fils de métaux différents étaient réunis pour former une boucle et que les fils étaient chauffés à leur jonction, une tension se développait entre les deux extrémités ouvertes, ce qui est appelé l'effet thermoélectrique. C'est-à-dire utiliser les porteurs de charge présents dans le fils (matériau solide) comme milieu de travail pour un générateur d'énergie ou, dans le processus inverse, comme refroidisseur. Donc un matériau thermoélectrique permet de produire de l'électricité par transformation directe de la chaleur (énergie thermique) ou de faire circuler des calories (réfrigération) par l'application d'un courant électrique.

Le phénomène TE comprend trois effets distincts : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson.

### 2.2.1 Effet Seebeck :

En appliquant un gradient de température  $\Delta T$  sur deux conducteurs dissemblables (c'est-à-dire A et B), de telle sorte que l'extrémité de la jonction (A) est maintenue à une température plus élevée que l'autre jonction (B), alors une observation remarquable importante est qu'un potentiel électrique  $\Delta V$  est généré en raison de la diffusion des porteurs de charge du côté chaud ( $T_c$ ) vers le côté froid ( $T_f$ ), (figure II.1).

Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Seebeck et la relation qui se combine entre la tension produite  $\Delta V$  et la différence de température  $\Delta T$  souvent appelée coefficient Seebeck ou thermopuissance est décrite comme suit :

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T} \dots\dots (II.1)$$

Ce coefficient peut être négatif ou positif selon que les porteurs de charge sont respectivement des électrons ou des trous.

Cet effet est utilisé dans les thermocouples (pour mesurer les températures) ou dans la production d'énergie électrique (convertir le flux de chaleur en électricité).

### 2.2.2 Effet Peltier :

En 1834, le physicien français J. Peltier a annoncé une remarque importante selon laquelle, lorsqu'un courant électrique traverse un couple TE composé de deux matériaux différents (soit des métaux, soit des semi-conducteurs), les porteurs de charge tendent vers l'équilibre en absorbant de la chaleur vers le site  $T_c$  et en la libérant vers le site  $T_h$ . Ce phénomène TE est connu sous le nom d'effet Peltier (figure II.1).

La quantité de chaleur libérée ou absorbée à la jonction entre les matériaux A et B est proportionnelle au courant I qui circule sur ce couple TE par l'équation :

$$Q = \pi I$$

Ou 
$$Q_{Peltier} = \Pi_{AB} \cdot I = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \dots\dots(II.2)$$

Où  $\Pi$  est le coefficient Peltier, Q est la chaleur absorbée ou libérée et I est le courant. L'une des applications de l'effet Peltier c'est l'utiliser comme réfrigérateur thermoélectrique.

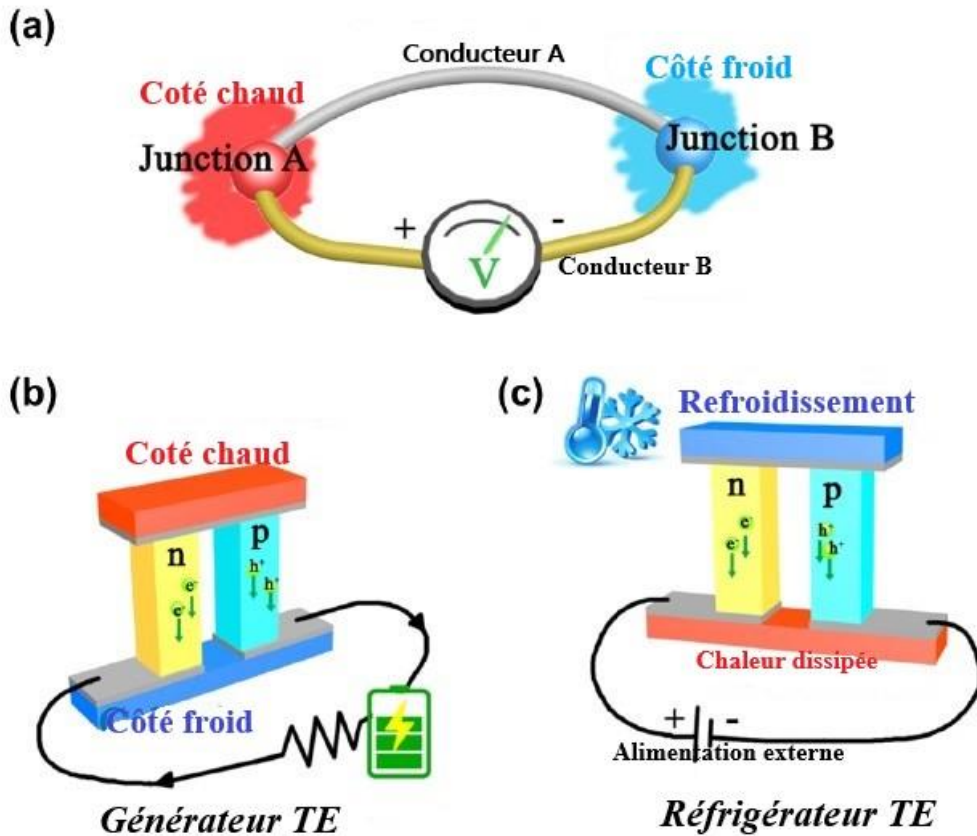


Fig II.1: Illustrations schématiques de (a) l'effet Seebeck et l'effet Peltier, (b) le générateur thermoélectrique, (c) le réfrigérateur thermoélectrique [7].

### 2.2.3 Effet Thomson :

William Thomson (qui deviendra plus tard Lord Kelvin) a prédit et observé expérimentalement en 1851 qu'une relation pouvait être établie entre les effets Seebeck et Peltier, et a déclaré qu'il y a un transfert de chaleur lorsque un courant électrique ( $I$ ) traversant un matériau conducteur, accompagnant d'une température  $\Delta T$ . Cette chaleur générée souvent appelée chaleur de Thomson ( $Q_{Thomson}$ ) peut être décrite comme suit :

$$Q_{Thomson} = \tau . I . \Delta T \quad \dots \dots (II.3)$$

Où  $\tau$  est le coefficient de Thomson.

Thomson a formulé ultérieurement les relations mentionné en Eq II.4, connues sous le nom de relations de Kelvin, en se basant sur les trois effets thermoélectriques précédemment observés, établissant ainsi une connexion entre les coefficients thermoélectriques  $S$ ,  $\Pi$  et  $\tau$  :

$$\begin{cases} \tau = T . \frac{ds}{dt} \\ \Pi = T . S \end{cases} \quad \dots \dots (II.4)$$



Où T est la température absolue.

### **2.3 Paramètres thermoélectriques :**

Les effets TE se manifestent par le transport de charges ou de porteurs de chaleur à travers un matériau, sous l'influence d'une source externe de chaleur ou d'énergie. Ce transport est influencé par plusieurs paramètres physiques, tels que le coefficient Seebeck S, la conductivité électrique  $\sigma$  et la conductivité thermique. Il est essentiel de comprendre l'interrelation entre ces paramètres, ainsi que leurs caractéristiques individuelles, afin d'expliquer de manière quantitative les phénomènes thermoélectriques observés.

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres:

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )
- La conductivité thermique (W/m.K)
- Facteur de mérite (ZT)

#### **2.3.1 Coefficient Seebeck :**

Le coefficient Seebeck (S) est défini comme la différence de potentiel créée par unité de différence de température (équation II.1). Pour les métaux ou les semi-conducteurs, le coefficient Seebeck peut être donné par la formule de Mott comme suit [8] :

$$S = \frac{\pi^3}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial E} \Big|_{E=E_f} \dots \dots \text{(II.5)}$$

La relation de Mott fournit l'interrelation entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique. Elle peut être simplifiée en supposant une structure de bande parabolique et une approximation de diffusion indépendante de l'énergie [9,10] comme suit :

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

Cette équation simplifiée indique qu'une masse effective plus importante et une concentration de porteurs plus faible contribueront à un coefficient Seebeck plus élevé.

#### **2.3.2 Conductivité électrique :**

La conduction électrique est le transport de charges électriques dans un matériau résultant d'un champ électrique appliqué. Dans la théorie classique, la conductivité électrique dans un solide peut s'écrire à l'aide du modèle de Drude comme suit :

$$\sigma = ne\mu = \frac{ne^2\tau}{m^*} \dots (II.7)$$

Où  $n$  est la concentration des porteurs,  $e$  est la charge des électrons, ( $\mu=e\tau/m^*$ ) est la mobilité des porteurs,  $m^*$  est la masse effective, et  $\tau$  est le temps de relaxation.

En mécanique quantique, le flux d'électrons dans un solide peut être décrit par l'équation de transport de Boltzmann [11]. Si nous supposons qu'il a un temps de relaxation constant ( $\tau$ ) et une bande d'énergie parabolique isotrope, la conductivité électrique peut être simplifiée comme suit :

$$\sigma = \frac{2e^2\tau}{m^*} \left( \frac{m^*k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-|E_F|}{k_B T}\right) \dots (II.8)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\hbar$  est la constante de Planck, et  $E_F$  est l'énergie de Fermi du système.

### **2.3.3 Conductivité thermique :**

#### **2.3.3.1 Conductivités thermique électronique :**

Le transport de la chaleur dans les matériaux s'effectue par l'intermédiaire des porteurs de charge et des vibrations du réseau (phonons). Pour les métaux et les semi-conducteurs, la conductivité thermique globale peut être exprimée comme la somme de deux termes indépendants :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \dots (II.9)$$

Où  $\kappa_e$  est la contribution électronique et  $\kappa_l$  est la contribution des phonons à la conductivité thermique.

La plupart des conductivités thermiques électroniques sont directement liées à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz [12] :

$$\kappa_e = L\sigma T = Lne\mu T \dots (II.10)$$

Où  $L$  est le nombre de Lorenz, qui est défini comme le rapport  $\kappa_e/\sigma T$ . Ce facteur est généralement considéré comme une constante déterminée à partir d'un modèle d'électrons libres [10], pour les métaux ou les semi-conducteurs dégénérés, il est donné par :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left( \frac{k_B}{e} \right)^2 = 2.44 * 10^{-8} W.\Omega.K^{-2} \dots (II.11)$$

Kim et al. [13] ont proposé une équation simple pour le nombre de Lorenz donnée comme suit

$$: L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \dots \text{(II.12)}$$

Le coefficient Seebeck (S) mesuré expérimentalement peut être utilisé dans le calcul pour estimer le nombre de Lorenz.

### **2.3.3.2 Conductivité thermique du réseau :**

Le transport de chaleur est également influencé par les vibrations du réseau cristallin.

Dans un matériau solide, les atomes sont interconnectés et leurs vibrations sont interdépendantes. Cela entraîne la formation d'ondes collectives, connues sous le nom de "phonons", où de nombreux atomes oscillent simultanément à une fréquence spécifique. Les phonons jouent un rôle crucial dans le transport de la chaleur et des charges. La conductivité thermique due aux phonons ( $\kappa_L$ ) est déterminée par des facteurs tels que la vitesse moyenne des phonons ( $v_{ph}$ ), la capacité thermique à volume constant ( $C_v$ ) et le libre parcours moyen des phonons ( $l_{ph}$ ). Cette relation est formulée par l'équation [14]:

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_v v_{ph} l_{ph} \dots \text{(II.13)}$$

Les ondes phononiques peuvent interagir avec d'autres phonons ou être dispersées par des défauts, des impuretés ou des limites cristallines lorsqu'elles se déplacent dans le matériau. La distance de déplacement (ou trajet) des phonons définie comme suit :

$$l_{ph} = v_{ph} \tau \dots \text{(II.14)}$$

Où  $\tau$  est le temps de relaxation des phonons pour différents types de mécanismes de diffusion, comme mentionné ci-dessus (diffusion phonon-phonon, diffusion phonon-impureté,...).

### **2.3.4 Facteur de mérite (ZT):**

La performance thermoélectrique, compte tenu du fait que tous les paramètres et leurs relations contribuent aux effets thermoélectriques, est généralement décrite par le facteur de mérite sans dimension (ZT) comme suit [15] :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \dots \text{(II.15)}$$

Où  $\sigma$ , S, T et  $\kappa$  sont respectivement la conductivité électrique, le coefficient Seebeck, la température absolue (Kelvin) et la conductivité thermique. Dans cette équation, le facteur  $S^2\sigma$ , appelé facteur de puissance, représente la capacité d'un matériau à générer de l'énergie à une température donnée.

Le facteur de mérite,  $ZT$ , est un indicateur des propriétés physiques souhaitables d'un matériau thermoélectrique. Idéalement, il est souhaitable d'avoir une conductivité électrique et un coefficient Seebeck élevés, tandis que la conductivité thermique doit être minimisée. Cependant, il est important de souligner que ces propriétés sont étroitement liées les unes aux autres, ce qui représente un défi majeur.

#### **2.4 L'efficacité (rendement) du dispositif thermoélectrique :**

Le rendement d'un dispositif thermoélectrique peut être défini comme le rapport entre l'énergie convertie et la quantité d'énergie primaire fournie au système. Le rendement d'un dispositif thermoélectrique est proportionnel au rendement de Carnot ( $\eta_C$ ) :

$$\eta_C = \frac{T_c - T_f}{T_c}$$

Où  $T_c$  et  $T_f$  sont les températures côté chaud et côté froid. Pour évaluer le rendement d'un dispositif thermoélectrique ( $\eta_{TE}$ ), le facteur de mérite ( $ZT$ ) est introduit pour décrire les performances thermoélectriques du dispositif [16] :

$$\eta_{TE} = \eta_C \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_f}{T_c}} \dots \text{(II.16)}$$

L'évaluation des performances thermoélectriques d'un matériau s'achève par la détermination de son facteur de mérite thermoélectrique ( $ZT$ ), qui est lié aux autres paramètres thermoélectriques. Pour cela, une optimisation des matériaux thermoélectriques utilisés dans ces dispositifs est nécessaire afin que ces paramètres thermoélectriques apportent les meilleures contributions, ce qui conduit finalement à une efficacité maximale.

#### **2.5 Optimisation des matériaux thermoélectriques**

Lors de la production d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance générée dépend fortement du facteur de puissance  $S^2\sigma$ . Pour obtenir une puissance maximale, il est essentiel que les matériaux utilisés présentent à la fois une conductivité électrique élevée et une conductivité thermique faible. Malheureusement, ces deux caractéristiques varient de manière opposée, ce qui pose un défi majeur.

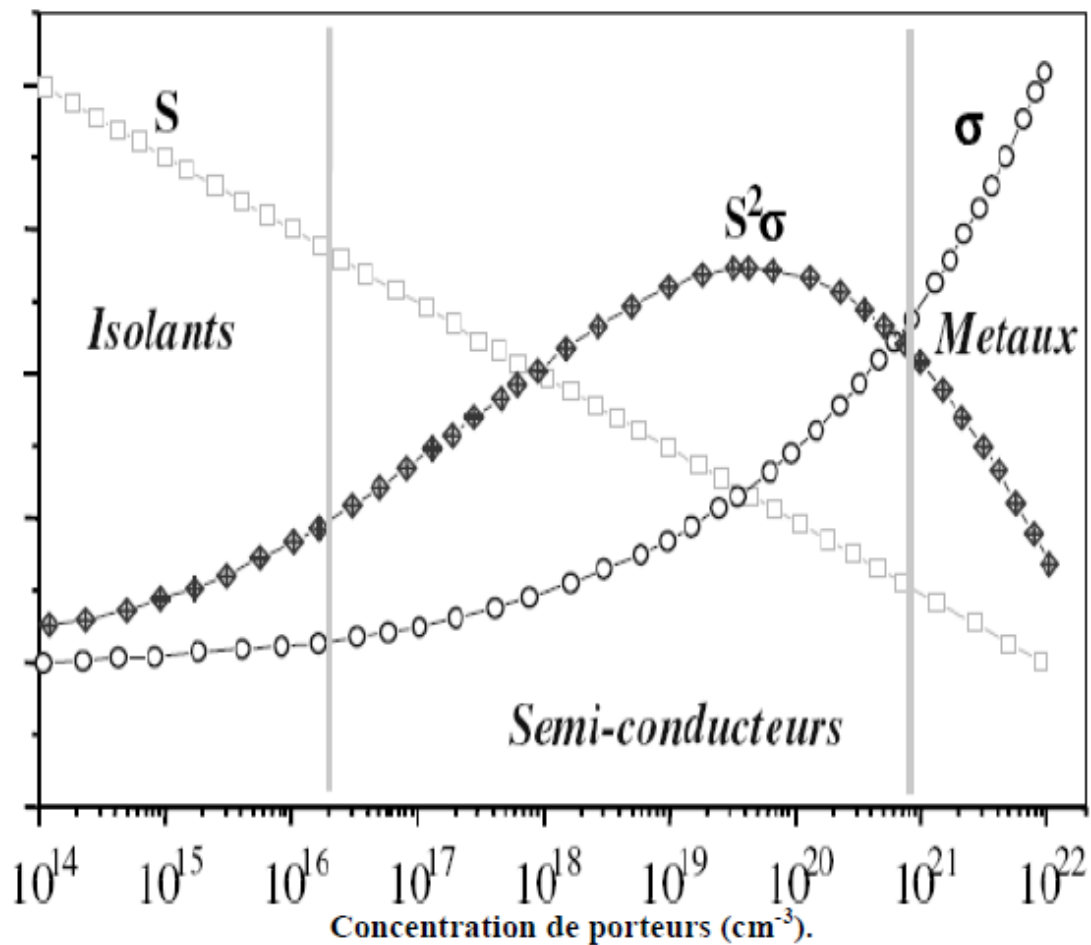


Fig II.2: l'évolution des propriétés thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux [17].

Il convient de noter que ces paramètres thermoélectriques dépendent fortement des mobilités et des concentrations des porteurs de charge. Les matériaux semi-conducteurs sont parmi les meilleurs matériaux qui offrent les deux possibilités suivantes (voir figure II.2) :

- une concentration élevée de porteurs pour une bonne conductivité électrique.
- une mobilité acceptable des porteurs, de sorte que la chaleur traverse le matériau sans rencontrer de résistance.

La stratégie visant à diminuer la conductivité thermique due aux phonons tout en maintenant la conductivité électrique intacte. Tout en préservant la contribution des porteurs de charges tels que les électrons et les trous.

Il est crucial de choisir judicieusement un matériau thermoélectrique approprié en fonction de la plage de température et de l'application spécifique. La littérature scientifique démontre

que les alliages semi-Heusler offrent d'excellentes performances thermoélectriques, ce qui les positionne comme des candidats prometteurs avec un fort potentiel et des avantages significatifs pour les applications de récupération d'énergie à des températures moyennes et élevées.

### **3 Partie 2 : Les alliages semi Heusler**

#### **3.1 Définition d'un alliage :**

Leur connotation fait référence à un mélange cohérent de deux substances ou plus. Il est aujourd'hui possible de produire une variété d'alliages grâce à l'amélioration rapide des méthodes de croissance des cristaux [18].

Un alliage est un matériau qui présente la capacité de moduler l'amplitude de la bande interdite et d'autres paramètres physiques, permettant ainsi une optimisation plus précise et une extension du domaine technologique. Les scientifiques ont réalisé des progrès significatifs dans le développement de nouveaux alliages, notamment les alliages d'Heusler.

#### **3.2 Les alliages Heusler**

Les alliages Heusler sont des composés intermétalliques ternaires constitués généralement de deux métaux de transition et d'un élément du groupe principal. Depuis leur découverte en 1903 par l'ingénieur des mines et chimiste allemand Friedrich Heusler [19, 20], les alliages Heusler suscitent un intérêt toujours croissant en raison de leurs multiples propriétés pour des applications en spintronique, en optoélectronique, en supraconductivité et en thermoélectricité [21-24]. Cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 2000 composés, connus sous le nom d'alliages Heusler.

Plusieurs études théoriques et des investigations expérimentales utilisant différents outils disponibles ont été réalisées par plusieurs chercheurs sur la structure, les propriétés électroniques, optiques, thermoélectriques, etc, des alliages Heusler et semi-Heusler, en particulier ceux basés sur des éléments comme Sc, Y, Zr, Ni et Bi. Parmi ces études, on peut citer : Romaka et al. [25] ont analysé plusieurs propriétés du demi-Heusler Y-Ni-Sb et ont constaté que ces matériaux sont des semi-conducteurs. Sarwan et al [26] discutent des propriétés physiques de HH YNiPn, les valeurs calculées montrent que YNiPn est mécaniquement stable, ductile et observé dans les propriétés électroniques que YNiPn sont des semi-conducteurs à bande interdite indirects ce qui en fait un candidat potentiel pour de nombreuses applications semi-conductrices et thermoélectriques. Guo [27] étudie les effets du couplage spin-orbite sur les structures électroniques du semi-Heusler ANiB (A = Ti, Hf, Sc, Y; B = Sn, Sb, Bi), l'étude

révèle que la force du SOC avait un impact significatif sur la structure de bande. Les calculs appor- ter par Majumder et al [28] sur la stabilité et les propriétés de transport dans le semi- Heusler ScPtBi démontrent que ScPtBi présente une solide capacité d'alliage et une stabilité structurelle conséquente. Les conclusions de Winiarskia et al [29] mettent en évidence que les semi-Heusler XNiBi favorisent le développement de PF thermoélectriques élevés. A.Bano [30] A.Bano [30] explique que le composé ScNiBi présente une stabilité et une instabilité lorsqu'il est soumis respectivement à une déformation faible ou importante. Les combinaisons possibles qui peuvent former ces matériaux est schématisé dans la figure II.3.

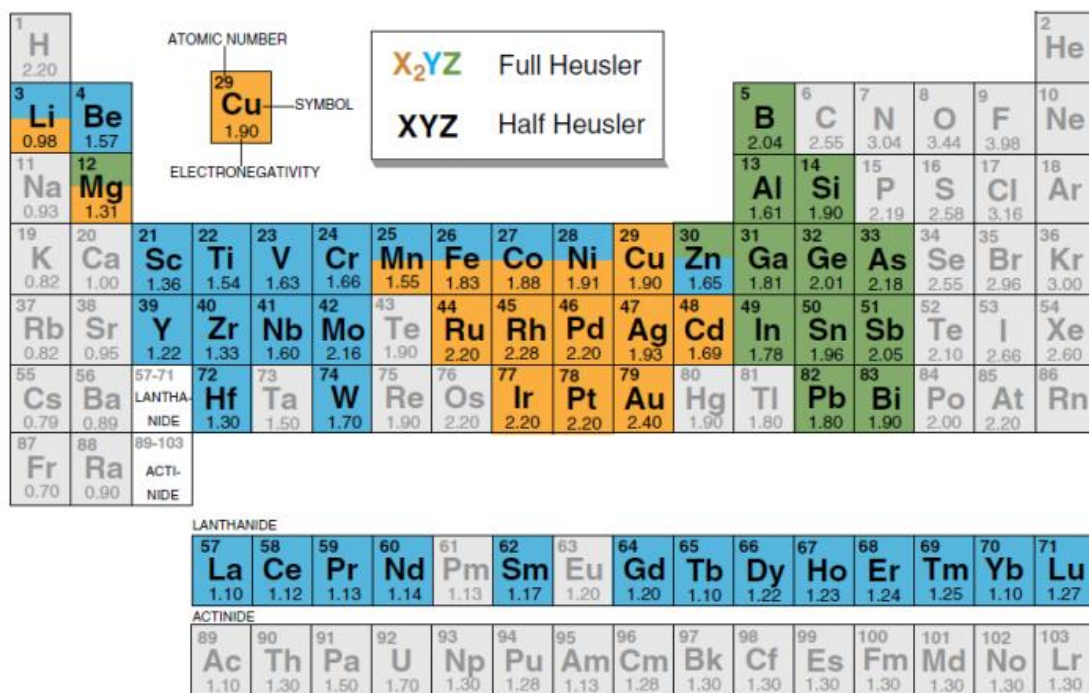


Fig II.3 : Répartition des éléments pouvant former des alliages Heusler et semi-Heusler dans le tableau périodique des éléments [31].

### 3.3 Classification des alliages Heusler :

Les alliages Heusler sont des matériaux ternaires semi-conducteurs, semi-métalliques ou métalliques avec une stoechiométrie de type 2:1:1 ou 1:1:1. Ils sont classés en 4 grandes familles en fonction de leur composition chimique

#### 3.3.1 Full Heusler (Heusler complet) :

Les alliages Heusler complet (ou Full Heusler) ont la forme  $A_2BC$ , où A et B sont des métaux de transition comme Cu, Ni, Co, Mn, Fe, et C est un élément des groupes principales. Leur maille primitive est formée de quatre cellules cubiques à faces centrées (deux cellules d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). L'ordre de classement se base sur l'arrangement des atomes dans la maille [32]. Les éléments peuvent se disposer selon trois phases :



La phase  $L2_1$  où tous les atomes sont parfaitement arrangés (groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  n°225) tel que les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), à l'exception de certains composés (principalement à base de  $Mn_2$ ) qui cristallisent dans la structure prototype  $AgLi_2Sb$  (groupe spatial  $F\bar{4}3m(216)$ ), de sorte que les atomes X occupent les positions de Wyckoff 4a (0,0,0) et 4c (1/4,1/4,1/4), et que Y et Z sont situés aux positions voisines les plus proches 4b (1/2,1/2,1/2) et 4d (3/4,3/4,3/4), respectivement. Cette structure peut également être vue comme un sous-réseau de type zinc blende, constitué par un atome X et Z, le second atome X occupe les vides tétraédriques restants et l'atome Y est situé dans les vides octaédriques.

La phase B2, implique une occupation aléatoire des sites attribués aux atomes Y et Z.

La phase A2, se caractérise par une occupation aléatoire de tous les sites atomiques par les trois types d'atomes [33].

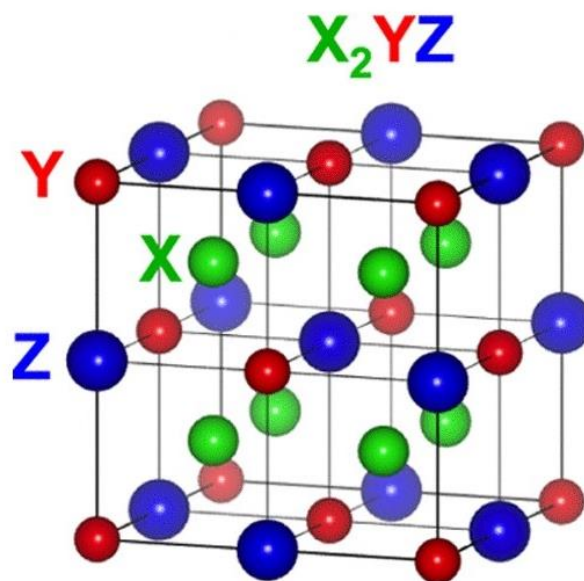


Fig II.4 : Illustration de la phase  $L2_1$ .

### 3.3.2 Heusler inverse :

Il existe un autre type d'alliages Heusler qu'on dénomme alliages Heusler inverse, elle est souvent observée quand le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X de sorte que les deux éléments sont dans la même période ( $Z_Y > Z_X$ ), comme elle peut observer aussi dans les alliages de métaux de transition de périodes différentes [34]. La Figure II.5 illustre la maille unitaire d'un Heusler inverse.

Dans la structure des alliages Heusler inverse, les atomes X et Z forment un réseau rock-salt (réseau de type NaCl) pour obtenir une coordination octaédrique pour les atomes X, et les



atomes X restants et les atomes Y remplissent les trous tétraédriques avec une symétrie quadruple. Cette structure est encore décrite par quatre sous réseaux fcc interpénétrants, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple mais ils sont placés sur les positions de Wyckoff 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4c (1/4, 1/4, 1/4) et 4a (0, 0, 0) respectivement.

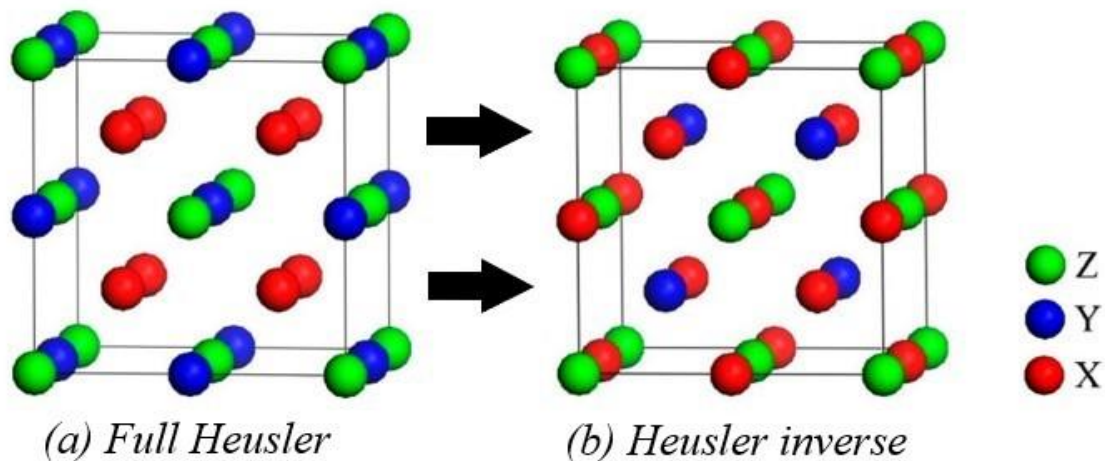


Fig II.5 : (a) Heusler complet et (b) Heusler inverse.

### 3.3.3 Heusler quaternaire :

La structure Heusler quaternaire est de type Y avec un groupe d'espace de  $F\bar{4}3m$  (N° 216) [33]. Le prototype de cette structure est LiMgPdSn [35]. Les alliages Heusler quaternaires présentent une dissipation de puissance inférieure en raison d'une résistivité de diffusion de désordre moindre par rapport aux alliages pseudoternaires.

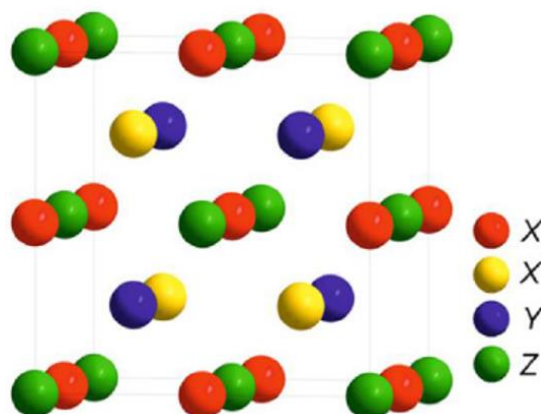


Figure II.6 : structure d'un alliage Heusler quaternaire dans le prototype LiMgPdSn.

### 3.3.4 Semi Heusler :

Les alliages intermétallique ternaires semi-Heusler ont une formule générale XYZ, où X est un métal de transition, un métal noble ou un terre rare, Y est un métal de transition ou un métal noble et Z un métalloïde sp ou un métal [36]. Dans ces alliages, les atomes X et Z occupent les coins de la structure cubiques faces centrées alors que les atomes Y occupent les sites de face (figure II.7).

Le positionnement atomique dans la littérature pour les éléments X, Y et Z est très variable, allant du classement des éléments par ordre alphabétique, en fonction de leur électronégativité ou de manière aléatoire, pour cela nous avons prudent dans le choix car souvent les mauvaises positions utilisées conduisent à de mauvais résultats.

Les alliages semi-Heusler, en revanche, sont généralement non magnétiques et peuvent être des semi-conducteurs en fonction du nombre des électrons de valences des éléments choisis [37]. Cependant, les propriétés des semi-Heusler XYZ dépendent étonnamment du nombre d'électrons de valence ( $N_v$ ) dans la cellule primitive, qui détermine la structure de bande et donc les propriétés physiques de ces composés [38,39]. La plupart des semi-Heusler avec 18 électrons de valence sont des semi-conducteurs à faible gap [36], ainsi que les semi-Heusler ayant 20 électrons de valence, sont également étudiés pour la génération de thermoélectricité en raison d'un fort potentiel pour les applications à haute température. Les composés avec  $N_v = 21$ , ou 22 ont été suggérés comme étant des ferromagnétiques semi-métalliques [40]. De plus, de nombreux alliages semi-Heusler contenant des métaux lourds (Au, Pt, Sb ou Bi) et un élément lanthanide présentent un état de bande interdite nulle, ils sont appelés semi-conducteurs sans bande interdite. C'est-à-dire que la bande interdite est fermée par le contact des bandes de valence et de conduction à  $E_F$  (niveau de Fermi) [41].

De plus, il existe une grande interchangeabilité entre les trois sites du réseau dans la structure semi-Heusler (X, Y et Z). Ainsi, il est envisageable de réaliser un dopage sur les trois sites atomiques d'un composé semi-Heusler. Cela permet d'ajuster les propriétés électroniques, de moduler la concentration des porteurs de charge... et globalement, de modifier les caractéristiques afin d'obtenir des propriétés spécifiques.

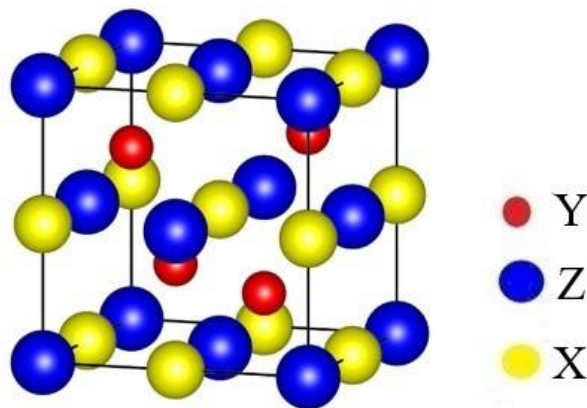


Fig II.7 : la cellule élémentaire d'un semi Heusler.

### 3.4 Structure cristalline des composés semi Heusler :

Les composés semi-Heusler adoptent une cristallisation dans la structure  $C_{1b}$ , groupe spatial  $F\bar{4}3m$  (216) [33]. Le schéma de cette structure est illustré dans la figure II.8. Les atomes désignés par x, y et z peuvent adopter trois configurations atomiques distinctes, en fonction de leur emplacement dans les positions de Wyckoff : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Ces configurations sont succinctement récapitulées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Les phases structurales possibles pour nos semi Heusler.

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
<b><math>\alpha</math></b>	Z	X	Y
<b><math>\beta</math></b>	Y	Z	X
<b><math>\gamma</math></b>	X	Y	Z

Les alliages semi-Heusler présentent une configuration structurale analogue à celle de MgAgAs. Cette configuration peut être déduite de la structure de type ZnS, qui résulte de la notable disparité d'électronégativité entre les atomes X et Z occupant respectivement les positions de Wyckoff 4a et 4c, (voir Figure II.3).

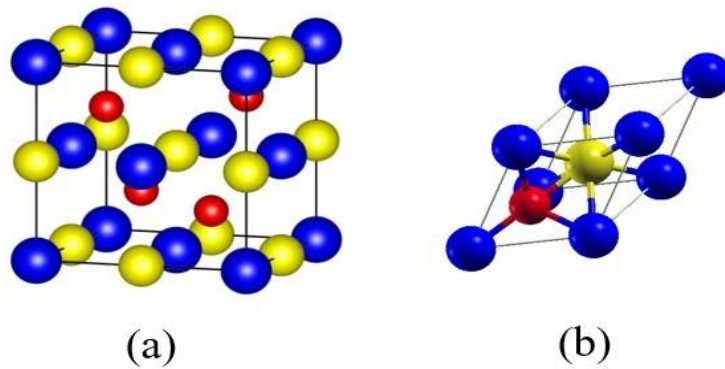


Fig II.8 : (a) cellule unitaire, (b) primitive.

Il est pertinent de souligner que les atomes occupant les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type NaCl, indiquant ainsi une interaction de nature ionique prononcée [40].

La relation entre ces différents réseaux cristallins est illustrée dans la Figure II.9.

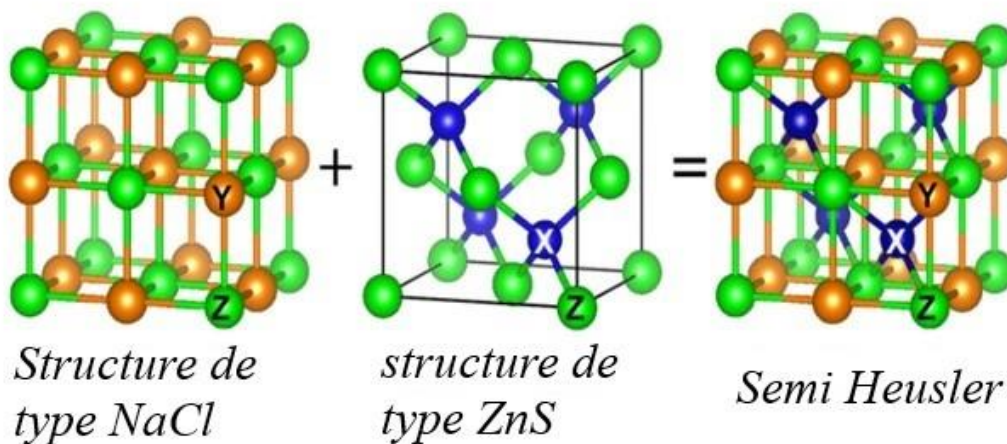


Fig II.9 : Composition de la structure cristalline C1<sub>b</sub>.

Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure C1<sub>b</sub>, où l'établissement d'un sous-réseau type ZnS et type NaCl [42]. La plupart des composés semi Heuslers suivent l'arrangement atomique du composé MgCuSb [42, 43].

### 3.5 Matériaux utilisés

#### 3.5.1 Scandium (Sc) :

Le scandium de symbole chimique (Sc) est un métal appartenant au groupe des métaux de transition. C'est un élément rare que l'on trouve généralement en très faibles concentrations

dans la croûte terrestre. Il est souvent utilisé comme élément d'alliage en raison de sa grande solidité et de ses propriétés de résistance à la chaleur et à la corrosion. Il a un point de fusion élevé et un rapport résistance/poids très élevé, ce qui en fait un matériau idéal pour les applications à haute température.

### **3.5.2 Yttrium (Y) :**

L'yttrium (Y) est un élément chimique de symbole Y. Il s'agit d'un métal blanc argenté classé parmi les terres rares, mais qui appartient en fait au groupe des métaux de transition. L'yttrium est également utilisé dans les alliages en tant que dopant, où l'yttrium augmente la résistance, ainsi que dans la production de superalliages utilisés dans les moteurs à réaction, les turbines à gaz et d'autres applications à haute température. Il est donc largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans l'électronique pour la fabrication de matériaux supraconducteurs tels que l'YBCO (oxyde d'yttrium, de baryum et de cuivre), qui est utilisé dans les appareils d'IRM et les accélérateurs de particules. Il a des applications potentielles dans le développement de dispositifs de mémoire à haute densité, d'écrans plats, systèmes de transmission et de stockage de l'énergie à haut rendement. Il est utilisé dans les filières céramiques, l'oxyde d'yttrium étant utilisé comme matériau céramique dans la production de creusets, d'outils de coupe et de revêtements à haute température. Il est un bon conducteur d'électricité et de chaleur et possède des propriétés paramagnétiques intéressantes.

### **3.5.3 Le zirconium (Zr) :**

Le zirconium (Zr) fait partie du groupe des métaux de transition du tableau périodique. Il est principalement extrait de minéraux tels que le zircon, dont il est extrait et traité pour diverses applications. Le zirconium est principalement utilisé comme réfractaire et opacifiant, bien que de petites quantités soient utilisées comme dopant dans les alliages pour améliorer la résistance et les propriétés mécaniques. Le zirconium est largement utilisé comme revêtement pour les combustibles des réacteurs nucléaires. En raison de son excellente transparence aux neutrons (faible section efficace), le zirconium métal est principalement utilisé dans l'industrie nucléaire. Néanmoins, le zirconium métal ne représente que quelques pourcents de l'usage du zirconium, le reste étant consommé principalement pour les industries céramiques sous forme de dioxyde de ZrO<sub>2</sub>. Le zirconium est résistant aux attaques de nombreux acides et bases courants, ainsi qu'à l'eau de mer. Ces propriétés ont conduit à une large utilisation du zirconium dans l'industrie chimique où des agents corrosifs sont utilisés.

### 3.5.4 Le Nickel (Ni) :

Le nickel (Ni) est un élément chimique appartenant au groupe des métaux de transition. Il présente des propriétés métalliques et non métalliques. Il est présent dans la croûte terrestre (environ 0,186 %), principalement sous forme de sulfure, d'oxyde et de silicates [44]. Il présentait d'excellentes propriétés mécaniques, notamment une grande résistance à la traction, une grande ductilité et une grande ténacité, ces propriétés le désignant pour entrer dans la production d'aciers ou d'alliages (avec du cuivre, du scandium, de l'aluminium, du bismuth, etc.), en raison de l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et de leur résistance à la corrosion, à l'oxydation et à la chaleur.

Le nickel est ferromagnétique à température ambiante et présente un paramagnétisme à haute température. Il est également utilisé pour la fabrication de noyaux magnétiques (aimants, ferrite, ...). Il possède une excellente conductivité thermique et électrique [45].

### 3.5.5 Le Bismuth (Bi) :

Le bismuth (Bi) est un élément chimique qui appartient au groupe des métaux post-transition. C'est le plus lourd du groupe Vb du tableau périodique. Le bismuth est un métal hautement thermoélectrique et sa conductivité thermique est inférieure à celle de tous les autres métaux. C'est également l'élément le plus naturellement diamagnétique et il possède l'effet Hall le plus élevé de tous les métaux. Il est employé pour ses caractéristiques physiques en phase métallique (haute résistance électrique et faible conductivité thermique). Il convient de noter que le bismuth est un élément métallique rare dans la croûte terrestre.

Tableau II.2: les propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés dans cette thèse.

Symbole atomique	Sc	Y	Zr	Ni	Bi
Numéro atomique	21	39	40	28	83
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
Structure cristallin	Hexagonale	Hexagonale	Hexagonale	Cubique a faces centrées	Rhomboédrique
Point de fusion	1541°C	1526°C	1855°C	1455°C	271°C
Point d'ébullition	2836°C	3345°C	4409°C	2913°C	1500°C
La densité	2,99 g/cm <sup>3</sup>	4,472 g/cm <sup>3</sup>	6,511 g/cm <sup>3</sup>	8,908 g/cm <sup>3</sup>	9,8 g/cm <sup>3</sup>

IA																VIIIA																			
H 1 1.008 Hydrogen																He 2 4.003 Helium																			
IIA																IIIA		IVA		VA		VIA		VIIA											
Li 3 6.941 Lithium		Be 4 9.012 Beryllium																B 5 10.81 Boron		C 6 12.01 Carbon		N 7 14.01 Nitrogen		O 8 16.00 Oxygen		F 9 19.00 Fluorine		Ne 10 20.18 Neon							
Na 11 22.99 Sodium		Mg 12 24.31 Magnesium																Al 13 26.98 Aluminium		Si 14 28.09 Silicon		P 15 30.97 Phosphorus		S 16 32.06 Sulfur		Cl 17 35.45 Chlorine		Ar 18 39.95 Argon							
K 19 39.10 Potassium		Ca 20 40.08 Calcium		Sc 21 44.96 Scandium		Ti 22 47.87 Titanium		V 23 50.94 Vanadium		Cr 24 52 Chromium		Mn 25 54.94 Manganese		Fe 26 55.85 Iron		Co 27 58.93 Cobalt		Ni 28 58.69 Nickel		Cu 29 63.55 Copper		Zn 30 65.38 Zinc		Ga 31 69.72 Gallium		Ge 32 72.63 Germanium		As 33 74.92 Arsenic		Se 34 78.96 Selenium		Br 35 79.90 Bromine		Kr 36 83.80 Krypton	
Rb 37 85.47 Rubidium		Sr 38 87.62 Strontium		Y 39 88.91 Yttrium		Zr 40 91.22 Zirconium		Nb 41 92.91 Niobium		Mo 42 95.96 Molybdenum		Tc 43 [98] Technetium		Ru 44 101.1 Ruthenium		Rh 45 102.9 Rhodium		Pd 46 106.4 Palladium		Ag 47 107.9 Silver		Cd 48 112.4 Cadmium		In 49 114.8 Indium		Sn 50 118.71 Tin		Sb 51 121.76 Antimony		Te 52 127.6 Tellurium		I 53 126.9 Iodine		Xe 54 131.3 Xenon	
Cs 55 132.9 Caesium		Ba 56 137.3 Barium		La-lu 57-71 Lanthanoids		Hf 72 178.5 Hafnium		Ta 73 180.9 Tantalum		W 74 183.8 Tungsten		Re 75 186.2 Rhenium		Os 76 190.2 Osmium		Ir 77 192.2 Iridium		Pt 78 195.1 Platinum		Au 79 197.0 Gold		Hg 80 200.6 Mercury		Tl 81 204.4 Thallium		Pb 82 207.2 Lead		Bi 83 209 Bismuth		Po 84 [209] Polonium		At 85 [210] Astatine		Rn 86 [222] Radon	
Fr 87 [223] Francium		Ra 88 [226] Radium		Ac-Lr 89-103 Actinoids		Rf 104 [261] Rutherfordium		Db 105 [262] Dubnium		Sg 106 [266] Seaborgium		Bh 107 [264] Bohrium		Hs 108 [277] Hassium		Mt 109 [276] Meitnerium		Ds 110 [281] Darmstadtium		Rg 111 [281] Roentgenium		Cn 112 [285] Copernicium		Nh 113 [286] Nihonium		Fl 114 [289] Flerovium		Mc 115 [289] Moscovium		Lv 116 [293] Livermorium		Ts 117 [294] Tennessine		Og 118 [294] Oganesson	
La 57 138.9 Lanthanum		Ce 58 140.1 Cerium		Pr 59 140.9 Praseodymium		Nd 60 144.2 Neodymium		Pm 61 [145] Promethium		Sm 62 150.4 Samarium		Eu 63 152 Europium		Gd 64 157.3 Gadolinium		Tb 65 158.9 Terbium		Dy 66 162.5 Dysprosium		Ho 67 164.9 Holmium		Er 68 167.3 Erbium		Tm 69 168.9 Thulium		Yb 70 173 Ytterbium		Lu 71 175 Lutetium							
Ac 89 [227] Actinium		Th 90 232 Thorium		Pa 91 231 Protactinium		U 92 238 Uranium		Np 93 [237] Neptunium		Pu 94 [244] Plutonium		Am 95 [243] Americium		Cm 96 [247] Curium		Bk 97 [247] Berkelium		Cf 98 [251] Californium		Es 99 [252] Einsteinium		Fm 100 [257] Fermium		Md 101 [258] Mendelevium		No 102 [259] Nobelium		Lr 103 [262] Lawrencium							

Fig II.10 : l'emplacement des éléments qui composent nos matériaux XNiBi (X=C, Y et Zr).

### 3.6 Composés Semi-Heusler: ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi

#### 3.6.1 ScNiBi :

Le ScNiBi est un alliage semi-Heusler qui a suscité l'intérêt ces dernières années en raison de ses propriétés variées et de ses applications potentielles dans divers domaines. L'alliage est composé de scandium (Sc), de nickel (Ni) et de bismuth (Bi), et sa formule chimique est ScNiBi. La structure cristalline du ScNiBi est cubique, avec un groupe spatial F-43m. Sa constante de réseau est d'environ 6,269 angströms [46]. Le ScNiBi est un composé relativement stable.

L'une des propriétés les plus remarquables du ScNiBi est sa performance thermoélectrique. Les matériaux thermoélectriques sont capables de convertir la chaleur en énergie électrique, et il a été constaté que le ScNiBi présentait un bon facteur de mérite thermoélectrique (ZT) à moyenne température [29]. Cela en fait un matériau prometteur pour la production d'énergie thermoélectrique et les applications de récupération de la chaleur perdue. Outre ses propriétés thermoélectriques prometteuses, le ScNiBi a également été étudié pour ses propriétés mécaniques et structurales. Il s'est avéré que l'alliage présentait une résistance et une ductilité élevées [26] [28] [30], ce qui en fait un candidat potentiel pour des applications structurales.

Les recherches sur le ScNiBi se poursuivent, dans le but de mieux comprendre ses propriétés électroniques, optique et thermiques,..., et d'explorer ses applications potentielles dans les



dispositifs thermoélectriques et dans d'autres domaines. Dans l'ensemble, l'alliage ScNiBi est un matériau prometteur dont les propriétés uniques en font un domaine d'étude passionnant dans le domaine de la science des matériaux.

### **3.6.2 YNiBi :**

L'YNiBi est un type d'alliage semi-Heusler, qui est une structure cristalline cubique et pouvant présenter une variété de propriétés physiques intéressantes. L'YNiBi est composé d'yttrium (Y), de nickel (Ni) et de bismuth (Bi). L'alliage YNiBi a également été étudié pour ses propriétés magnétiques, mécaniques et électroniques. Il s'agit d'un matériau non magnétique à l'état pur, mais qui peut présenter un ferromagnétisme lorsqu'il est dopé avec certains éléments. Il s'est avéré que sa résistivité électrique est relativement faible, ce qui en fait un matériau potentiellement utile pour les applications électroniques [25] [27]. Il a également été constaté que cet alliage est mécaniquement stable [46].

L'une des propriétés les plus remarquables du YNiBi est son potentiel d'utilisation dans les applications thermoélectriques [26] [29], car il présente un facteur de mérite thermoélectrique (ZT) intéressant, qui est une mesure de l'efficacité d'un matériau à convertir la chaleur en électricité.

### **3.6.3 ZrNiBi :**

L'alliage semi-Heusler ZrNiBi a attiré une attention considérable ces dernières années dans le domaine de la science des matériaux, car il possède d'excellentes propriétés thermoélectriques, qui sont cruciales pour leur application dans les dispositifs thermoélectriques. Les recherches révèlent que la conductivité thermique de cet alliage est faible en raison de la présence de centres de diffusion des phonons et de défauts dans sa structure cristalline [47]. Nous constatons également que les semi-Heuslers qui lui sont similaires présentent un facteur de mérite thermoélectrique (ZT) élevé [48] [49], ce qui nous a incités à les utiliser. Selon [50], ces différentes propriétés peuvent être améliorées en contrôlant le niveau de dopage et en optimisant la concentration des porteurs de charge le long de cet alliage.

## **4 Conclusion :**

Dans ce chapitre, nous avons exposé les principes théoriques de l'effet thermoélectrique, offert une brève présentation des alliages semi-Heusler et Heusler, et introduit les divers matériaux et constituants utilisés dans notre étude. Les matériaux semi-Heusler se sont avérés d'une grande importance dans différents domaines industriels et technologiques en raison de leurs propriétés physiques remarquables. Par conséquent, nous avons poursuivi dans le chapitre suivant une brève description des différentes propriétés physiques de nos matériaux ScNiBi, YNiBi et



ZrNiBi, basées sur des approches ab initio, en mettant l'accent sur leurs propriétés thermoélectriques.

## Référence :

- [1] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [2] K. Kushida and K. Kuriyama, Band gap of the filled-tetrahedral semiconductor LiMgP evaluated by photoacoustic spectroscopy, 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 77.
- [3] S. Ogut and K. M. Rabe, Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM (M=Ti,Zr,Hf): A first-principles study, 1995 *Phys. Rev. B* **51** 10443.
- [4] I. Johnson, W. T. Choate and A. Davidson, 2008 Waste Heat Recovery. Technology and Opportunities in Us Industry; US DOE Industrial Technologies Program, BCS, Inc.: Laurel, MD, USA.
- [5] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity, Vol. 121 (Springer, 2010).
- [6] H. Hohl, A. P. Ramirez, W. Kaefer, K. Fess, Ch. Thurner, Ch. Kloc et al, A New Class of Materials with Promising Thermoelectric Properties: MNiSn (M = Ti, Zr, Hf), MRS Online Proceedings Library (OPL) , Volume 478: Symposium Q – Thermoelectric Materials - New Directions and Approaches, 109, (1997).
- [7] B.K. Han, Half-Heusler Thermoelectric Materials and Modules, Doctorat Dissertation, faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, July 22th, Blacksburg, VA, Aug. 2019.
- [8] M. Cutler, and N. F. Mott, (1969). Observation of Anderson Localization in an Electron Gas. *Phys. Rev.*, *181*(3), 1336-&.
- [9] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick, Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide. *Phys. Rev.*, *133*(4a), 1143 (1964).
- [10] G. J. Snyder, and E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, *7*(2), 105-114 (2008).
- [11] D. A. Greenwood, The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals. *Proc. Phys. Soc.*, *71*(4), 585-596 (1958).
- [12] R. Franz, and G. Wiedemann, Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik*, *165*(8), 497-531 (1853).
- [13] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, and G. J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Mater.*, *3*(4), 041506. (2015).
- [14] R. J. B. Balaguru, Lattice Vibrations, Phonons, Specific Heat Capacity, Thermal Conductivity, School of Electrical & Electronics Engineering, SASTRA University, 1–24, 2000.
- [15] M. T. Terry, Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 41:433, 2011.
- [16] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, London: Infosearch, 1957.
- [17] Y. Benazzouzi, Etude théorique des propriétés physiques des alliages semi-Heusler de type LiSrX : (X = N, P, As, Sb et Bi), Thèse de Doctorat, universite Djillali Liabes-SBA, 2021.

- [18] S. Kacimi. Thèse de doctorat, université Djillali liabes de sidi belabes (2007).
- [19] F. Heusler, Verh. DPG, (Springer, Berlin), 5, 219, (1903).
- [20] A.J. Bradley and J.W. Rodgers, Proc. R. Soc, 57, pp. 115–133(1934).
- [21] J. K. Satyam, S. M. Saini, Electronic structure and optical properties of Rare-Earth based ErPdSb half Heusler Compound: A GGA+ U study, Materials Today: Proceedings, 44 (2021) 3040-3044.
- [22] B. I. Adetunji, P. O. Adebambo, M. K. Bamgbose, A. A. Musari, and G. A. Adebayo, Predicting the elastic, phonon and thermodynamic properties of cubic HfNiX (X= Ge and Sn) Half Heulser alloys: a DFT study, Eur. Phys. J. B, 92 (2019) 231.
- [23] S. Ahmed et al, Theoretical investigation of structural and magnetic properties of MnTiX (X= Si, Ge, Se, Te) half-Heusler alloys, Indian J. Phys 95 (2021) 841-849.
- [24] M. K. Bamgbose, Electronic structure and thermoelectric properties of HfRhZ (Z= As, Sb and Bi) half-Heusler compounds, Applied Physics A, 126 (2020) 564.
- [25] V.V. Romaka, L. Romaka, A. Horyn, Y. Stadnyk, Experimental and theoretical investigation of the Y-Ni-Sb and Tm-Ni-Sb systems, Journal of Alloys and Compounds, 855 (2021) 157334.
- [26] M. Sarwan, V. Abdul Shukoor, M. Faisal Shareef, and S. Sadhna, A first principle study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Half-Heusler compounds; YNiPn (Pn= As, sb, and bi), Solid State Sciences, 112 (2021) 106507.
- [27] S. D. Guo, Importance of spin-orbit coupling in power factor calculations for half-Heusler ANiB (A=Ti, Hf, Sc, Y; BSn, Sb, Bi), Journal of Alloys and Compounds, 663 (2016) 128-133.
- [28] R. Majumder, S. K. Mitro, Justification of crystal stability and origin of transport properties in ternary half-Heusler ScPtBi, RSC Adv, 10 (2020) 37482.
- [29] M.J. Winiarskia and K. Bilinska, Power Factors of p-type Half- Heusler Alloys ScNiBi, YNiBi, and LuNiBi by ab initio Calculations, ACTA PHYSICA POLONICA A No.3 138 (2020).
- [30] A. Bano and N. K. Gaur, Investigation of strain effect on electronic, chemical bonding, magnetic and phonon properties of ScNiBi: a DFT study, Mater. Res. Express, 5 (2018) 046502.
- [31] Z. Q. Bai, L. Shen, G. Han, and Y. P. Feng, SPIN, Vol. 2, No. 4 123000, 2012.
- [32] M. Morcrette, D. Larcher, J.M. Tarascon, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu<sub>2</sub>Sb with lithium, Electrochimica Acta 52 (2007) 5339-5345.
- [33] P. Villars, L. D. Calvert, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases. American Society for Metals. Metals Park. Ohio. 1986. Vols. 1–3. 3258 pp.
- [34] W. Jeitschko, Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu<sub>2</sub>Al type structure *Metall. Trans.* **1** 3159–62 (1970).
- [35] J. Drews, U. Eberz, and H.U. Schuster, Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen, Journal of the Less Common Metals, vol. 116, 271, (1986).

- [36] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, C. Felser, Half Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications, *Semicond.Sci. Technol*, 27 063001 (2012).
- [37] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. V. Skolozdra, and M. A. Kouacou. *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 1013 – 1032, (1998).
- [38] J. Tobola and J. Pierre, Electronic phase diagram of the XTZ (X= Fe, Co, Ni; T= Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z= Sn, Sb) semi-Heusler compounds, *J. All. Comp.*, 296, 243 – 252, (2000).
- [39] T. Tobola, L. Jodin, P. Pecheur, H. Scherrer, G. Venturini, B. Malaman, et al, Composition-induced metal-semiconductor-metal crossover in half-Heusler  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$ , *Phys. Rev. B*, 64, 155103 (2001).
- [40] 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, (1983).
- [41] X.L. Wang, X.S. Dou, and C. Zhang., Zero-gap materials for future spintronics, electronics and optics, *NPG Asia Mater.*, 2, 31-38, (2010).
- [42] H. Nowotny and W. Sibert, *J.Z. Metallkunde*, 33, pp. 391–394 (1941).
- [43] J. Nuss and M. Jansen, Zur Abgrenzung der PbFC1-und Cu2Sb-Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu2Sb und CuMgAs, *Z.Anorg.Allg.Chem*, 628, pp. 1152–1157 (2002).
- [44] Nickel, in *Air Quality Guidelines, Second Edition*. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, p. 1-15, (2000).
- [45] W. Griffin et M. Chassé, Nickel (Ni), p. 1-4, (2016). doi: 10.1007/978-3-319-39193-9\_243-1.
- [46] D.E. Missoum, K. Bencherif, D. Bensaid, First principle investigation of physical properties of MNiBi: (M = Sc, Y) half-Heusler compounds, *Revista Mexicana de Fisica* 68 061601, 1–11, (2022).
- [47] R. Wuyang, X. Wenhua, G. Shuping, H. Ran, D. Liangzi, S. Shaowei, et al, Vacancy-mediated anomalous phononic and electronic transport in defective half-Heusler ZrNiBi, consulté le 09/05/2023, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2567275/v1>.
- [48] M. Yazdani-Kachoei and S. Jalali-Asadabadi, Topological analysis of electron density in half-Heusler ZrXBi (X = Co, Rh) compounds: A density functional theory study accompanied by Bader's quantum theory of atoms in molecules, *J. Alloys Compd.*, vol. 828, p. 154287, juill. 2020.
- [49] G. Surucu, M. Isik, A. Candan, X. Wang, et H.H. Gullu, Investigation of structural, electronic, magnetic and lattice dynamical properties for XCoBi (X: Ti, Zr, Hf) Half-Heusler compounds, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 587, p. 412146, juin 2020.
- [50] M. Al-Elaimi, Structural, thermal, and electronic investigation of  $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Bi}$  (x = 0, 0.25, 0.75 and 1) half-Heusler alloys, *East european journal of physics*. 2. 103-111 (2022).

# *Chapitre III*

*Résultats et*

*Discussions*

## 1 Détail du calcul :

Sur un plan microscopique, l'analyse des propriétés physico-chimiques d'un alliage, telles que ses caractéristiques structurales, électroniques et mécaniques,..., est une étape essentielle. Dans cette étude, nous avons réalisé tous nos calculs en utilisant une méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), en utilisant le code de calcul WIEN2k [1], qui met en œuvre la méthode FP-LAPW [2]. Pour modéliser les effets d'échange et de corrélation, nous avons employé trois approximations différentes : l'approximation de la densité locale (LDA) [3], l'approximation de gradient généralisé (GGA) et l'approximation de Tran et Blaha, notée TB-mBJ, qui est une modification de la fonctionnelle de Becke et Johnson [4, 5].

La précision des calculs dans le cadre des méthodes de premier principe dépend généralement des paramètres essentiels considérés, ces paramètres sont :

- *Les rayons muffin tin  $R_{mt}$*  : le plus petit rayon muffin-tin de la sphère atomique MT, ces valeurs sont choisies de manière à ce qu'il n'y ait pas de chevauchement entre les sphères muffin tin.
- *La taille de la base d'onde  $R.K_{max}$*  : c'est le produit entre le rayon muffin tin  $R_{mt}$  et le vecteur  $K_{max}$  qui représente le plus grand vecteur des  $K$  dans l'extension des ondes planes.
- *La quantification de l'espace réciproque* : exprimé en termes de points  $K$  dans la première zone de Brillouin, correspond au nombre de points sélectionnés dans l'espace du réseau réciproque. Ce choix doit être exécuté minutieusement afin de garantir une représentation précise de la fonction d'onde.

Avant d'initier les calculs, il est impératif de procéder à l'optimisation des paramètres d'entrée, ce qui permettra d'obtenir des résultats aussi précis que possible tout en réduisant le temps de calcul nécessaire. À cet effet, nous avons réalisé des tests de convergence sur ces paramètres, en traçant les courbes de variation de l'énergie totale en fonction des kpoints (Figure III.1), de  $RK_{max}$  (Figure III.2) et de  $G_{max}$  (Figure III.3) respectivement. La valeur optimale de chaque paramètre est déterminée en identifiant le point où l'énergie totale converge vers un état stable. Les paramètres des rayons RMT sont sélectionnés de manière à éviter la superposition des électrons et à garantir leur inclusion complète.

Le tableau III.1 contient les valeurs finales sélectionnées après les tests de convergence.

La valeur de  $l_{\max} = 10$  est utilisée pour contrôler l'expansion des ondes partielles à l'intérieur des sphères Muffin-tin. L'énergie de séparation des états de cœur et des états de valence est donnée par  $-6.0$  Ry. Le critère de convergence sur l'énergie totale est de l'ordre de  $10^{-4}$  Ry.

La configuration électronique de chaque élément est:

Sc:  $[\text{Ar}] 4S^2 3d^1$  ; Y:  $[\text{Kr}] 5S^2 4d^1$  ; Zr:  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^2$  ; Ni:  $[\text{Ar}] 4S^2 3d^8$  ou  $[\text{Ar}] 4S^1 3d^9$  ; Bi:  $[\text{Xe}] 6S^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$ .

Nous avons utilisé pour les calculs de propriétés élastiques et mécaniques le package IRelast [6]. Pour les propriétés thermoélectriques, nous avons utilisé la théorie semi-classique de Boltzmann intégrée dans le code BoltzTrap2 [7], avec une grille de  $31 \times 31 \times 31$  dans la zone Brillouin.

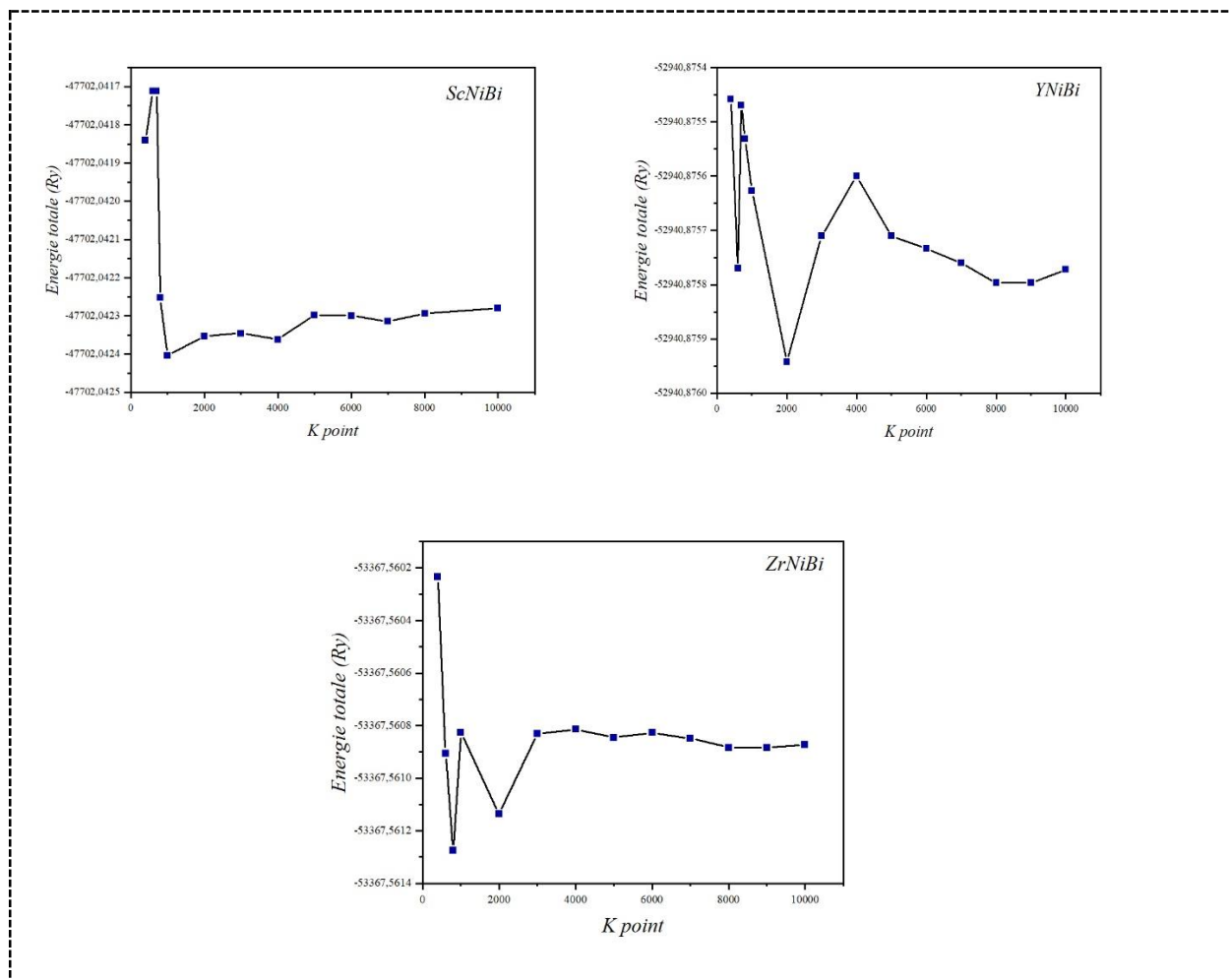


Fig III.1 : Test de convergence de Kpoint.

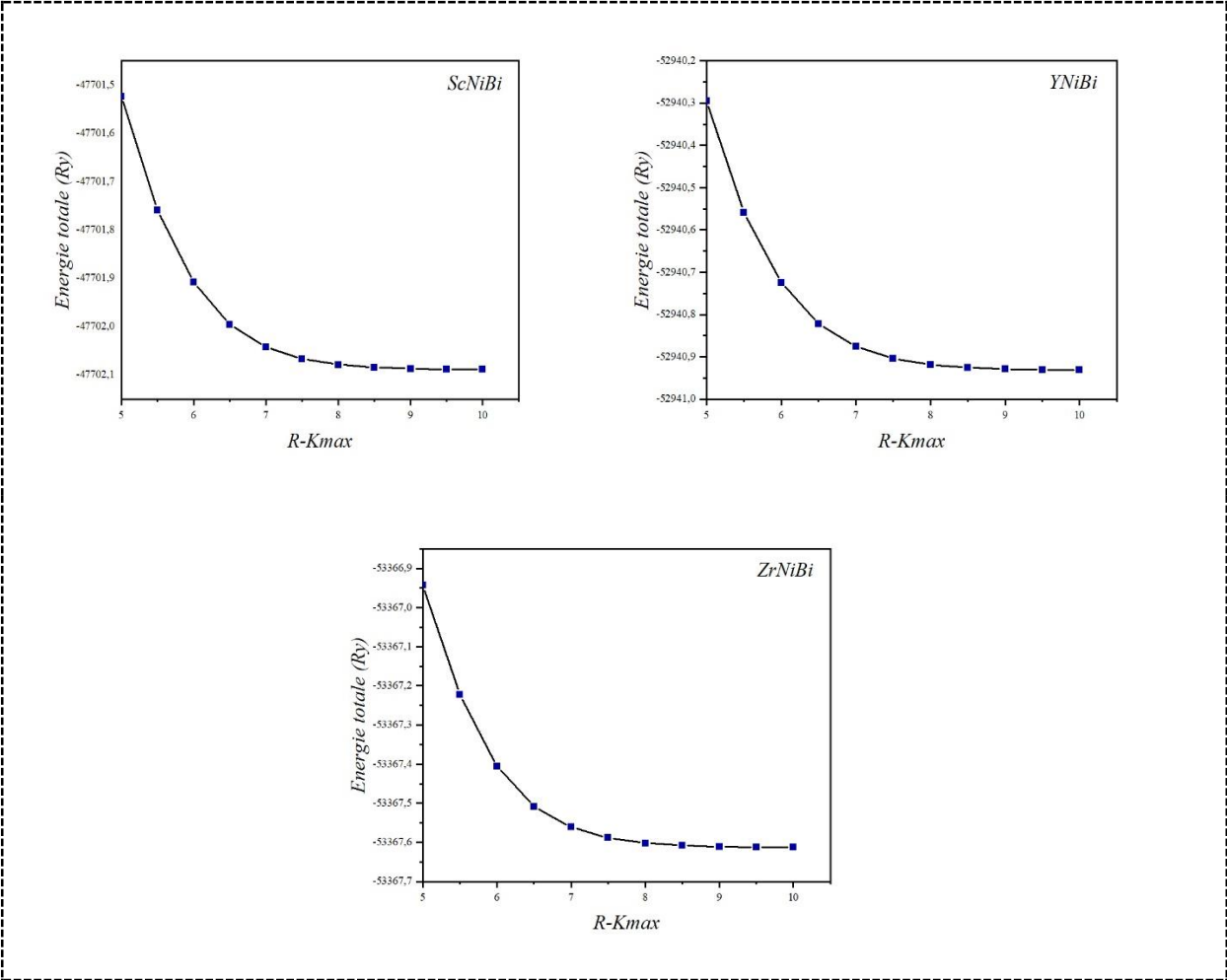
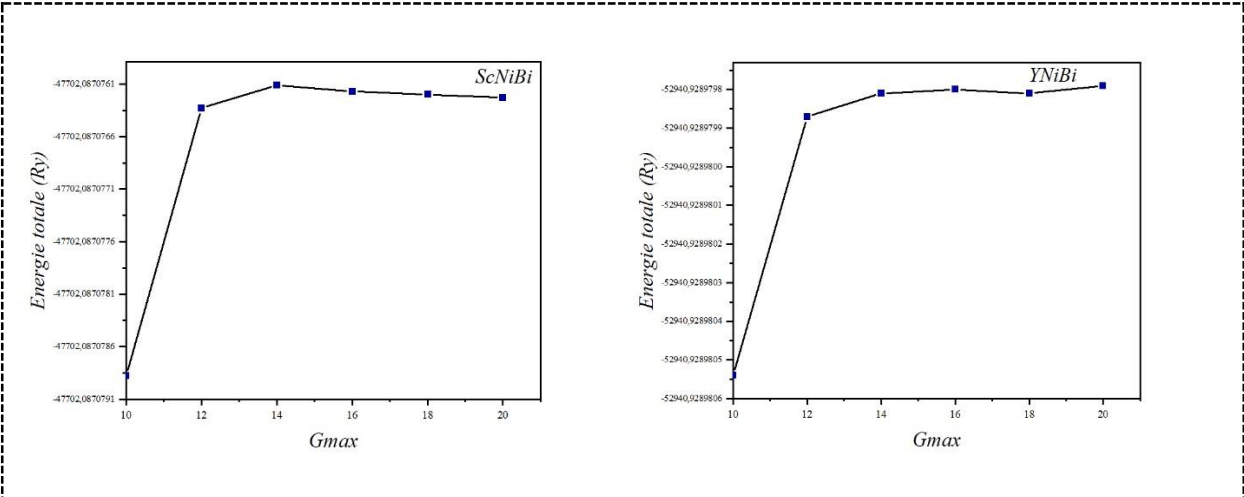


Fig III.2 : test de convergence de  $R \cdot K_{\max}$ .





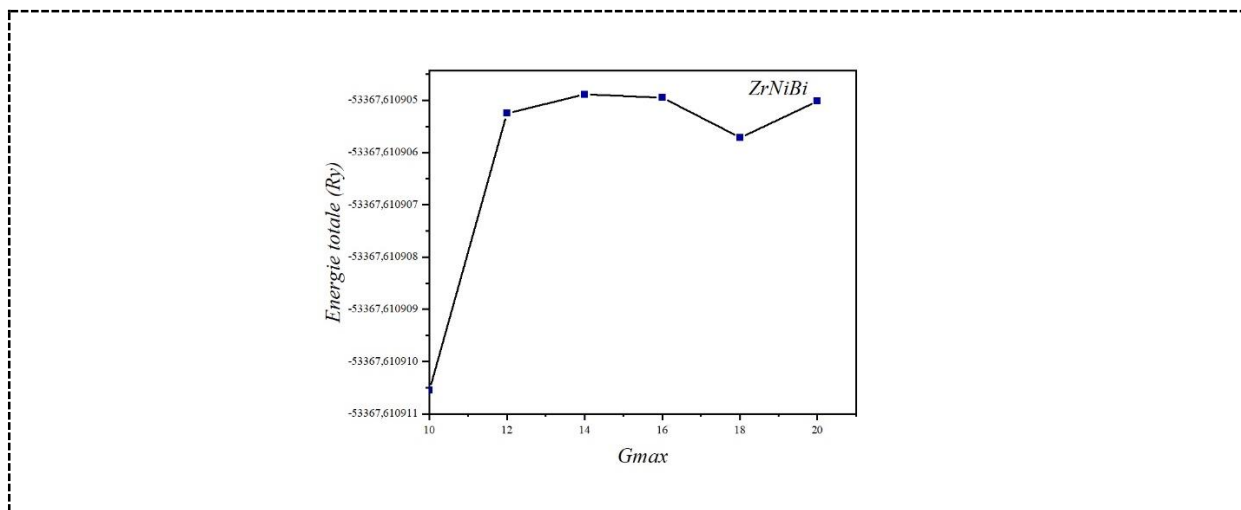


Fig III.3 : test de convergence de  $G_{max}$ .

Tableau III.1: Les paramètres sélectionnés dans nos calculs.

		$R_{MT}$	$R_{MT} * K_{max}$	$K_{points}$	$G_{max}$
	Sc	1.9			
<i>ScNiBi</i>	Ni	2.2	9	6000	12
	Bi	2.5		(18*18*18)	
	Y	2.2			
<i>YNiBi</i>	Ni	2.0	9	6000	12
	Bi	2.5		(18*18*18)	
	Zr	2.3			
<i>ZrNiBi</i>	Ni	2.2	9	6000	12
	Bi	2.5		(18*18*18)	

## 2 Les propriétés structurales :

L'évaluation des propriétés structurales à l'échelle microscopique revêt une grande importance dans l'étude de tout matériau, car elles jouent un rôle déterminant dans la détermination d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques et élastiques....

Les alliages semi-Heusler cristallisent dans la structure de la phase cubique non centrosymétrique  $C_{1b}$ , ayant une formule structurale XYZ avec le groupe spatial F-43 m ( $n^{\circ}$  216), dans ce cas il peut y avoir trois façons (phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) de localiser dans la maille élémentaire les atomes X, Y et Z. La structure cristalline des alliages semi-Heusler XNiBi

(X=Sc, Y et Zr) pour les trois phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) et l'emplacement des atomes est illustrée dans la Figure (III.4) et le tableau III.2 respectivement.

En utilisant les approximations GGA et LDA, un cycle de calculs d'optimisation auto cohérent (self-consistant) mis en place est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, afin d'obtenir une optimisation structurale. Les énergies totales calculées des composés XNiBi (où X=Sc, Y et Zr) sont tracées en fonction du volume de la maille élémentaire pour différentes phases ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ). Les données sont illustrées dans la figure III.5, mettant en évidence que pour chaque composé, la phase  $\alpha$  exhibe l'énergie totale minimale par rapport aux autres phases. En conséquence, on peut affirmer que la phase  $\alpha$  est la plus stable. Sur la base de cette constatation, tous les calculs sur les propriétés physiques dans cette thèse ont été effectués sur cette phase. Les énergies totales calculées en fonction du volume s'adaptent à l'équation d'état semi-empirique dite de Murnaghan [8] :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \dots (III.1)$$

Où  $E$  est l'énergie d'équilibre, le module d'incompressibilité  $B$  qui caractérise la résistance du système à une compression hydrostatique (Bulk modulus), sa dérivée  $B'$  et le le volume atomique  $V$  est donné par :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}; B' = \frac{\partial B}{\partial P} \dots (III.2)$$

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'}{B} P \right)^{-\frac{1}{B'}} \dots (III.3)$$

Pour trouver les différentes caractéristiques structurales dans l'état optimal, nous avons interpolé cette équation, telles que le paramètre de réseau  $a$  (Å), le module d'incompressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée  $B'$  (GPa).

Les valeurs calculées sont résumées dans le tableau III.3 où nous pouvons observer clairement que le paramètre d'équilibre de réseau est plus élevé pour YNiBi que pour ScNiBi et ZrNiBi, et ceci dans les deux approximations LDA et GGA, Cela est dû à la valeur élevée de  $Z$  pour Y (Yttrium) par rapport à Sc (Scandium), et au fait que le composé ZrNiBi présente un défaut (lacune vide pour un atome de Zr) dans sa maille élémentaire (voir figure III.6 [9]). Nous pouvons également voir dans le tableau III.3 que les valeurs du paramètre de réseau pour ScNiBi sont de 6,115 Å et 6.269 Å pour l'approximation LDA et GGA respectivement, pour YNiBi sont de 6.330 Å et 6.498 Å pour les approximations LDA et GGA respectivement et pour

ZrNiBi sont de 6.148 Å et 6.291 Å pour les approximations LDA et GGA respectivement. D'après ce résultat, les valeurs des paramètres du réseau sont mieux adaptées dans l'approximation GGA que dans l'approximation LDA et ceci est dû à la sous-estimation du volume de la maille élémentaire dans l'approximation LDA qui génère une sous-estimation des paramètres cristallins, nos valeurs obtenues pour nos composés sont surestimées d'environ  $\Delta = +1.01\%$  en GGA et  $\Delta = +1\%$  en LDA par rapport aux valeurs expérimentales [10-11] et théoriques [12, 13, 14, 15]. Les résultats affichés lors d'utiliser les approximations LDA et GGA du module de compressibilité  $B$  pour nos composés révèlent que ces alliages sont incompressibles et que le ZrNiBi est le plus incompressible par rapport aux autres.

Tableau III.2: les sites occupé par les atomes X (Sc, Ni, Bi), Ni et Bi dans les déférentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

Alliages	X (Sc, Y, Zr)	Ni	Bi
La phase $\alpha$	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0, 0)
La phase $\beta$	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4a (0, 0, 0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)
La phase $\gamma$	4a (0, 0, 0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4c (1/4, 1/4, 1/4)

Tableau III.3: les valeurs calculées des paramètres structurels pour XNiBi (X=Sc, Y et Zr) à l'état optimisé.

Matériaux	$a_0$ (Å)	Bulk modulus, B (GPa)	La dérivé de B, B'
<i>ScNiBi-LDA</i>	6.115	109.57	4.729
<i>ScNiBi-GGA</i>	6.269	89.45	4.363
<i>Réf thoer/exp</i>	6.191 <sup>[14,12]</sup> , 6.101 <sup>[13]</sup> , 6.1785 <sup>[11]</sup>		
<i>YNiBi-LDA</i>	6.330	97.12	4.549
<i>YNiBi-GGA</i>	6.498	79.46	4.345
<i>Réf thoer/exp</i>	6.411 <sup>[14,12]</sup> , 6.475 <sup>[15]</sup> , 6.328 <sup>[13]</sup> , 6.411 <sup>[16]</sup> , 6.4122 <sup>[10]</sup>	75.30 <sup>[17]</sup> , 80.9 <sup>[15]</sup>	4.67 <sup>[17]</sup>
<i>ZrNiBi-LDA</i>	6.148	126.27	5.148
<i>ZrNiBi-GGA</i>	6.291	103.60	4.516
<i>Réf thoer/exp</i>	6.148 <sup>[18]</sup> , 6.29 <sup>[19]</sup> 6.271 <sup>[20]</sup>	103.54 <sup>[9]</sup>	

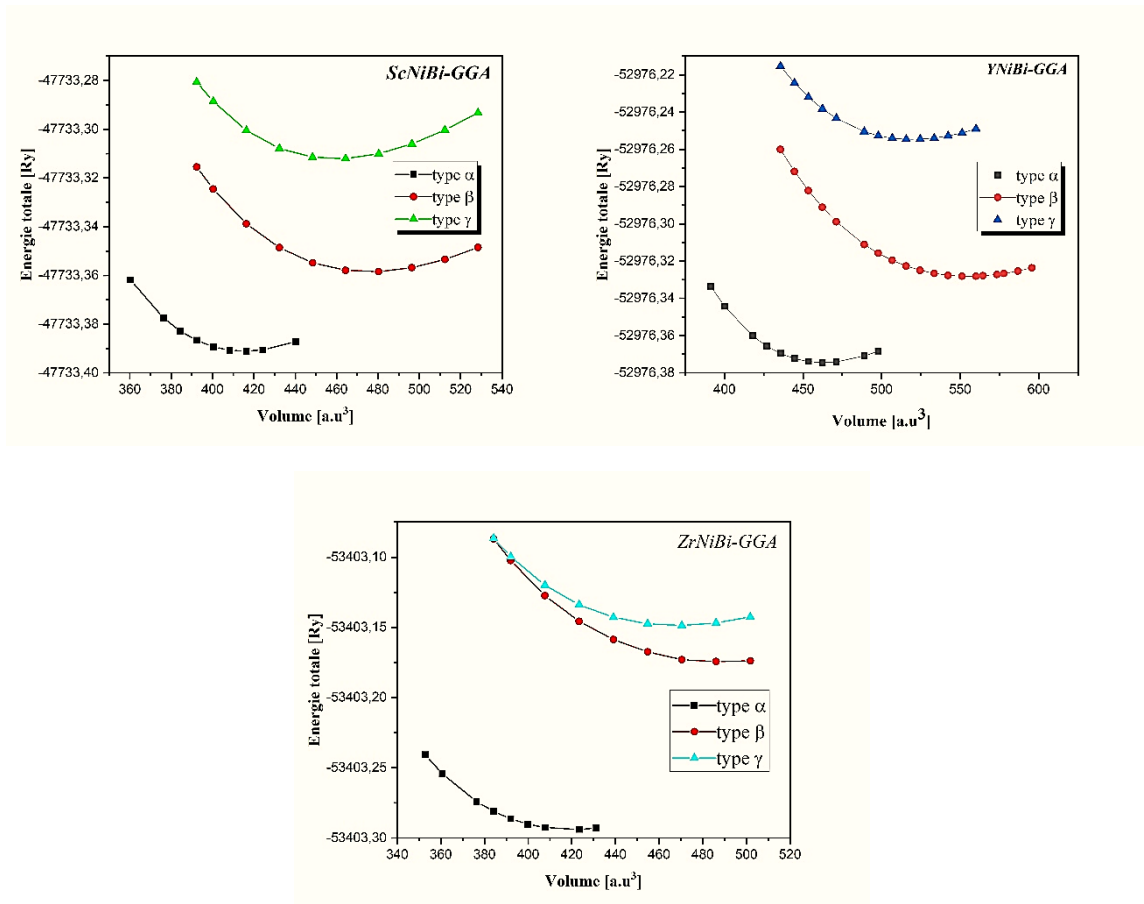


Fig III.5 : Variation de l'énergie totale dans les trois configurations atomiques.

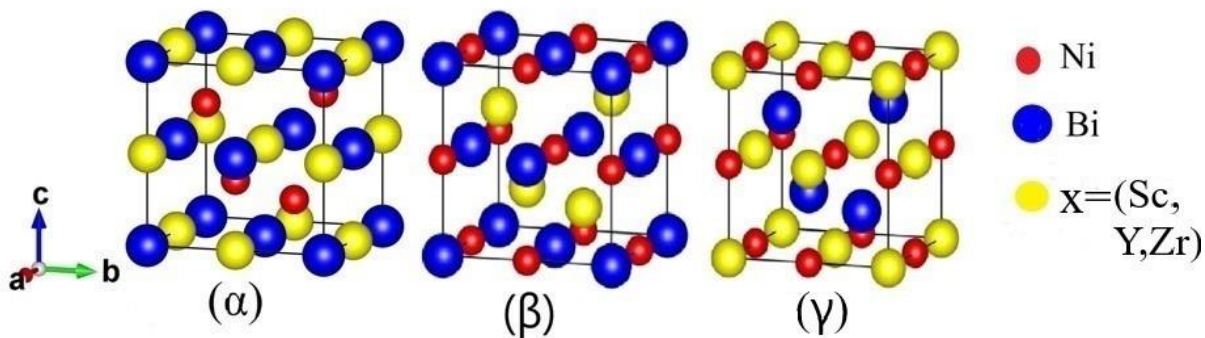


Fig III.4 : Structure cristalline du nos composés pour les trois phases  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

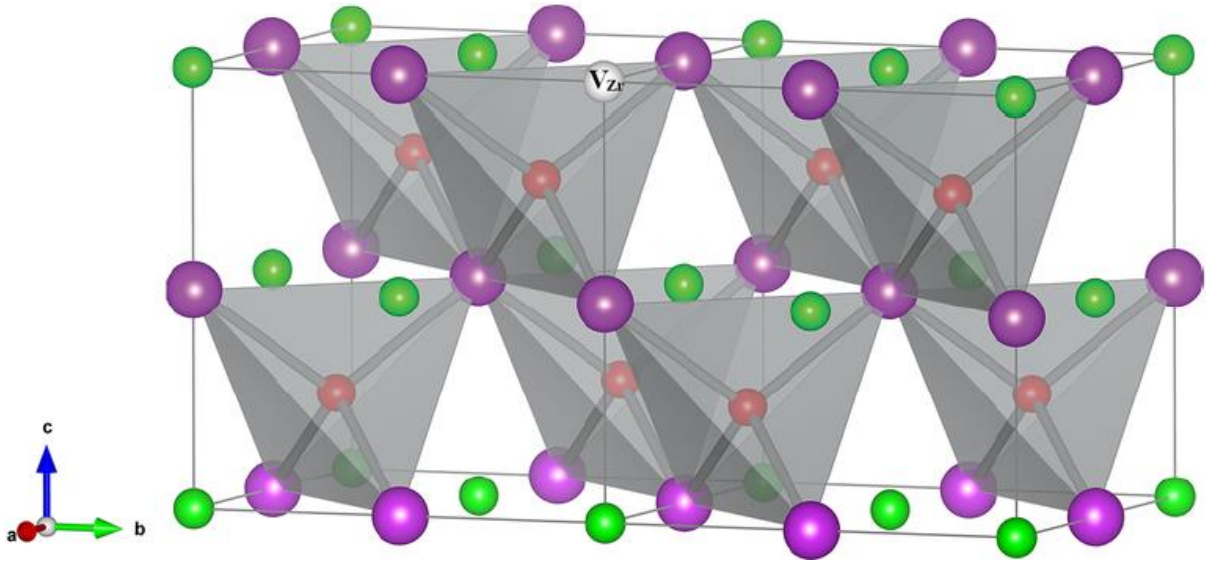


Fig III.6 : une lacune vide d'un atome de Zr dans sa maille élémentaire [9].

### **3 Propriétés électroniques :**

#### **3.1 Structure de Bande :**

L'analyse des systèmes cristallins nécessite une large compréhension des caractéristiques électroniques. Elle fournit des informations vitales sur les propriétés de ces systèmes, incluant l'énergie de la bande interdite (gap), la répartition des charges, et bien d'autres paramètres. L'analyse de ces propriétés électroniques est essentielle pour une exploitation optimale dans divers secteurs technologiques, tels que l'optoélectronique et les dispositifs de cellules solaires, ect

Les différents états d'énergie atomique s'hybrident pour produire des bandes d'énergie. Les bandes de conduction et de valence sont alors créées et séparées les une de l'autres par une bande d'énergie interdite également appelée "gap".

Le schéma des bandes d'énergie présente des variations d'un matériau à l'autre, et l'emplacement d'une énergie spécifique, dénommée énergie ou niveau de Fermi ( $E_f$ ), est un indicateur de la nature de ce matériau.

- Dans les matériaux conducteurs, le niveau de Fermi est situé dans une bande permise qui est dans ce cas la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi est situé dans la bande interdite qui sépare les bandes de conduction et de valence.

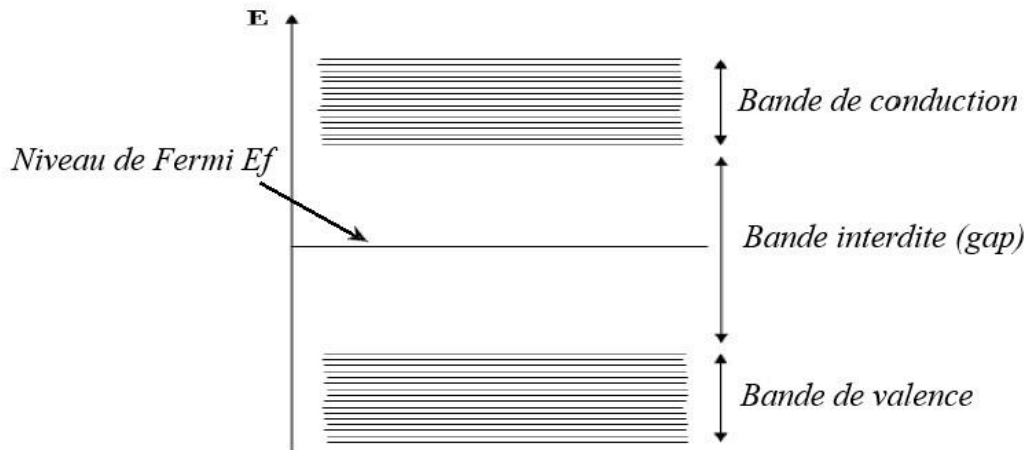


Fig III.7 : illustration du positionnement de la bande de conduction, de la bande de valence, de la bande interdite (gap) et du niveau de Fermi.

Dans le cadre de cette étude, nous avons présenté les propriétés électroniques de nos alliages semi Heusler  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ) le long des axes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Ceci a été accompli en utilisant les constantes de réseau d'équilibre déterminées dans l'état optimisé.

Les figures III.8, III.9 et III.10 montrent les structures de bandes de nos composés  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ) en utilisant LDA, GGA et TB-mBJ, le niveau de Fermi, qui sépare les états de valence et de conduction, est fixé à 0 eV. Comme le montrent les figures III.8, III.9 et III.10, le minimum de la bande de conduction (CBM) et le maximum de la bande de valence (VBM) ne sont pas situés au même point de symétrie, le CBM tombe au point X et le VBM se situe au point  $\Gamma$ . Par conséquent, les alliages semi-Heusler au cours d'étude  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ) présentent dans toutes les approximations utilisées une gap indirecte dans la direction ( $\Gamma \rightarrow X$ ). Les énergies de gap indirectes calculées sont récapitulées dans le tableau III.4. Nous pouvons observer clairement dans le tableau III.4 que la bande interdite augmente lorsque l'on passe de LDA et GGA à TBmBJ, par conséquent, l'utilisation du potentiel TB-Mbj contrairement aux approximations LDA et GGA améliore les valeurs de la bande interdite (énergie de gap) en les augmentant.

Les alliages  $ScNiBi$  et  $YNiBi$  ont 18 électrons de valence, tandis que le  $ZrNiBi$  en a 19. Dans le cas de notre matériau  $ZrNiBi$  (figure III.10), le niveau de Fermi est situé dans la bande de conduction et l'écart de la bande interdite (énergie de gap) est située en dessous du niveau de Fermi. Cela s'explique par la présence d'un électron supplémentaire dans la couche de valence,

ce qui permet de conclure malgré la présence d'un caractère métallique, que notre matériau est un semi-conducteur de type n. nous notons que pour que le niveau de Fermi soit situé dans la bande interdite, nous devons doper le matériau ZrNiBi avec un élément accepteur.

L'énergie de gap est un indicateur très important pour les applications optoélectroniques, notre valeur trouvée en utilisant Mbj-LDA s'écarte de 5.45% de la valeur expérimentale et de 6.66% de la valeur théorique ; à partir de Mbj-GGA, notre valeur est proche de celle de Ref. [12-14]. D'après ce résultat, nous pouvons facilement voir que l'utilisation de l'approche TB-Mbj améliore la valeur de la bande interdite. Les valeurs obtenues dans cette étude indiquent que les alliages ScNiBi et YNiBi présentent une nature semi-conductrice avec un gap indirect, tandis que le ZrNiBi a un caractère métallique [10, 12, 13, 14, 17, 21].

Tableau III.4: les énergies de gape pour nos alliages XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

<i>Alliages</i>	$E_g$ LDA $\Gamma \rightarrow X$	$E_g$ GGA $\Gamma \rightarrow X$	$E_g$ Mbj-LDA $\Gamma \rightarrow X$	$E_g$ Mbj-GGA $\Gamma \rightarrow X$
<i>ScNiBi</i>	0.185	0.189	0.208	0.194
<i>Réf</i> ( <i>Thoé/exp</i> )	0.158 <sup>[13]</sup>	0.195 <sup>[12]</sup> , 0.191 <sup>[14]</sup> , 0.220 <sup>[21]</sup>	0.163 <sup>[13]</sup>	
<i>YNiBi</i>	0.205	0.210	0.230	0.222
<i>Réf</i> ( <i>Thoé/exp</i> )	0.166 <sup>[13]</sup>	0.221 <sup>[12]</sup> , 0.219 <sup>[14]</sup> , 0.170 <sup>[17]</sup> , 0.248 <sup>[10]</sup>	0.190 <sup>[13]</sup>	
<i>ZrNiBi</i>	0.000	0.000	0.000	0.000
<i>Réf</i> ( <i>Thoé/exp</i> )		0.643 <sup>[14]</sup>		

### 3.2 Densités d'états électroniques

Dans le but d'élargir notre connaissance de la caractéristique de la structure de bande, nous effectuons des calculs pour déterminer la densité d'états (DOS) totale (TDOS) et partielle (PDOS) de nos composés XNiBi (Sc, Y et Zr). Dans toutes les approches employées (selon les figures concerné), nous voyons pour tous les composés que dans la bande de valence avec une gamme d'énergie de -5 eV à 0 eV, la contribution dominante provient de l'état *d* du Ni hybridé avec une petite contribution de l'état *p* du Bi. Alors que l'état *d* de Sc, Y et Zr dans toutes les approches utilisées dans cette étude dominant dans la région de la bande de conduction allant de 0 à 5 eV.

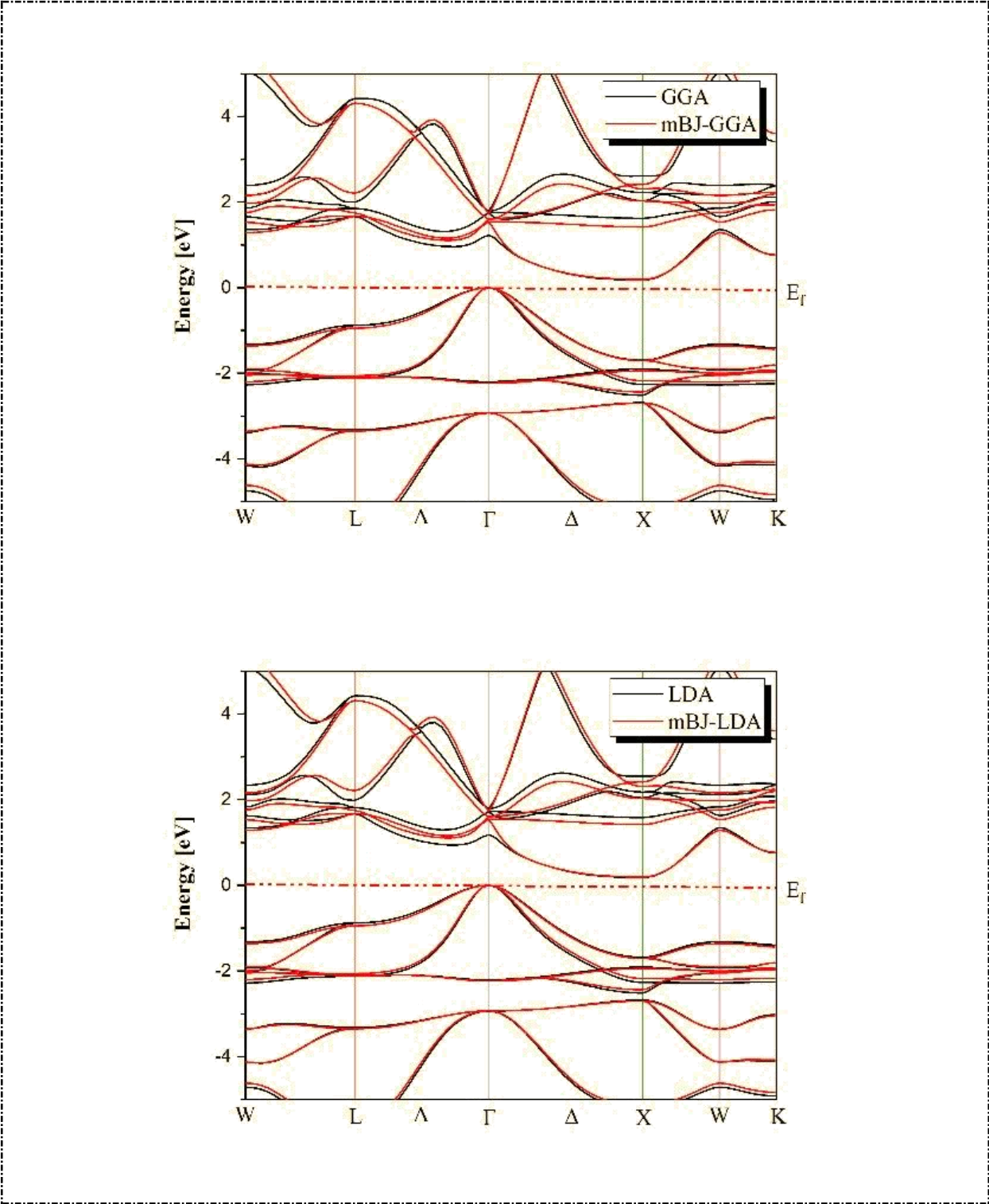


Fig III.8 : Structure de bande du matériau ScNiBi.



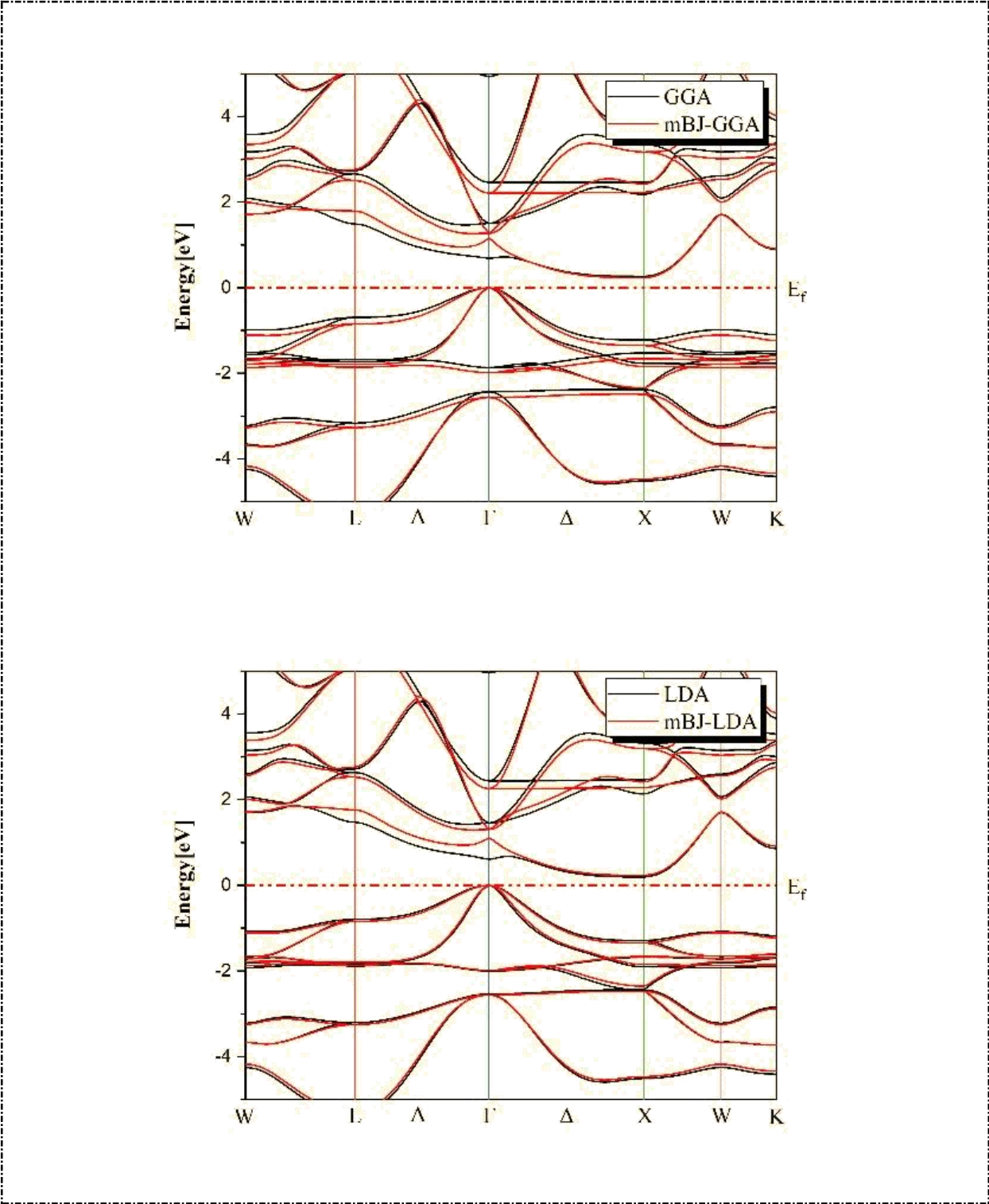


Fig III.9 : Structure de bande du matériau YNiBi.

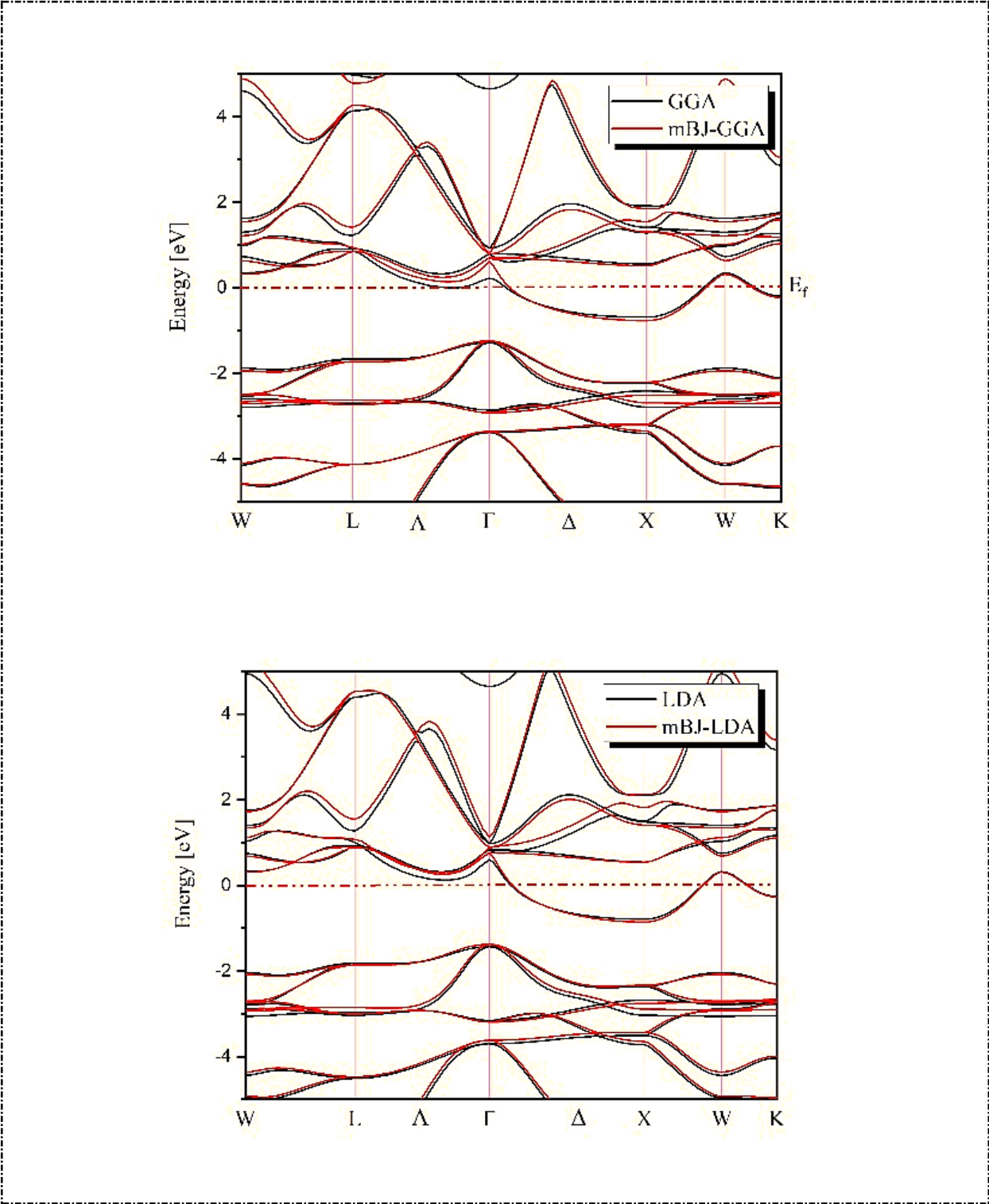


Fig III.10 : Structure de bande du matériau ZrNiBi.

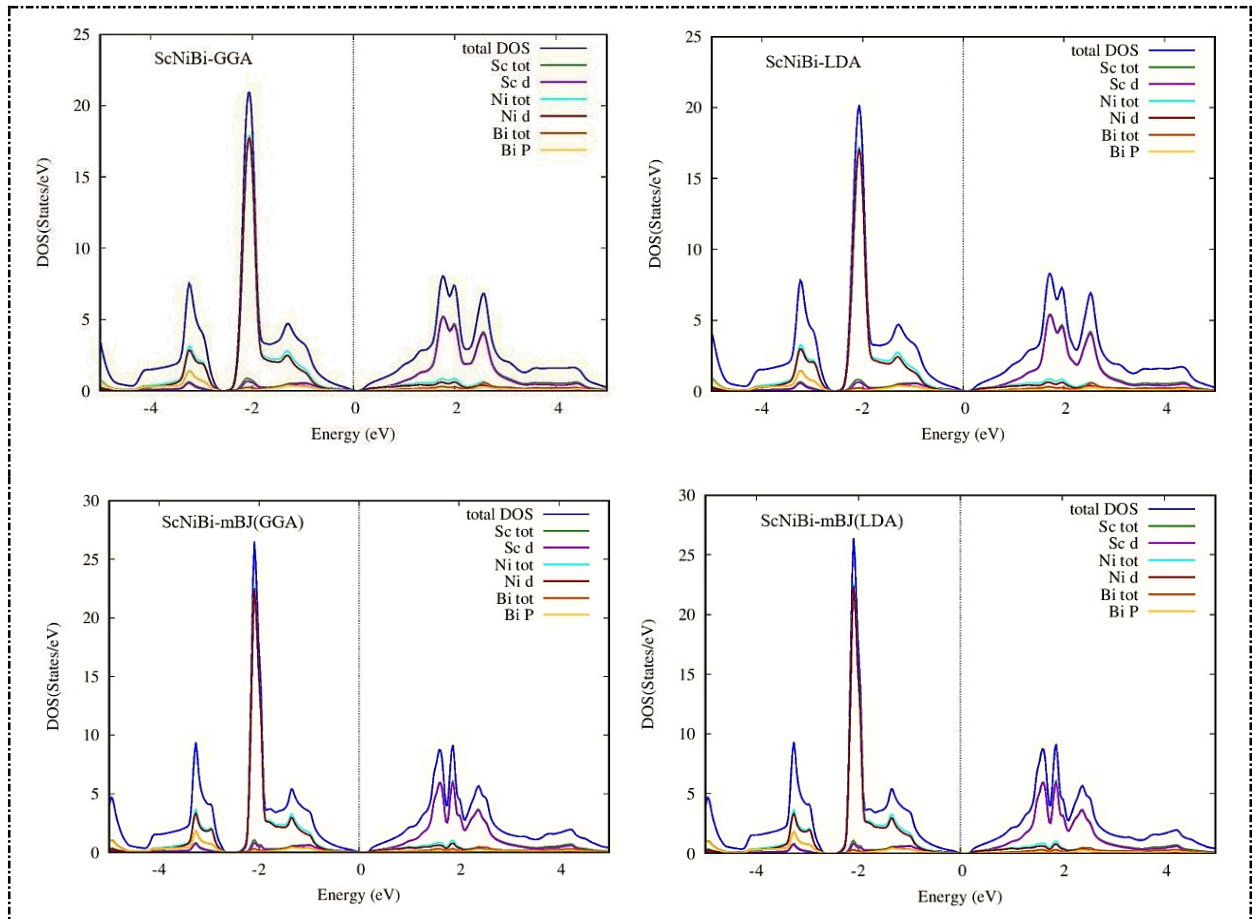
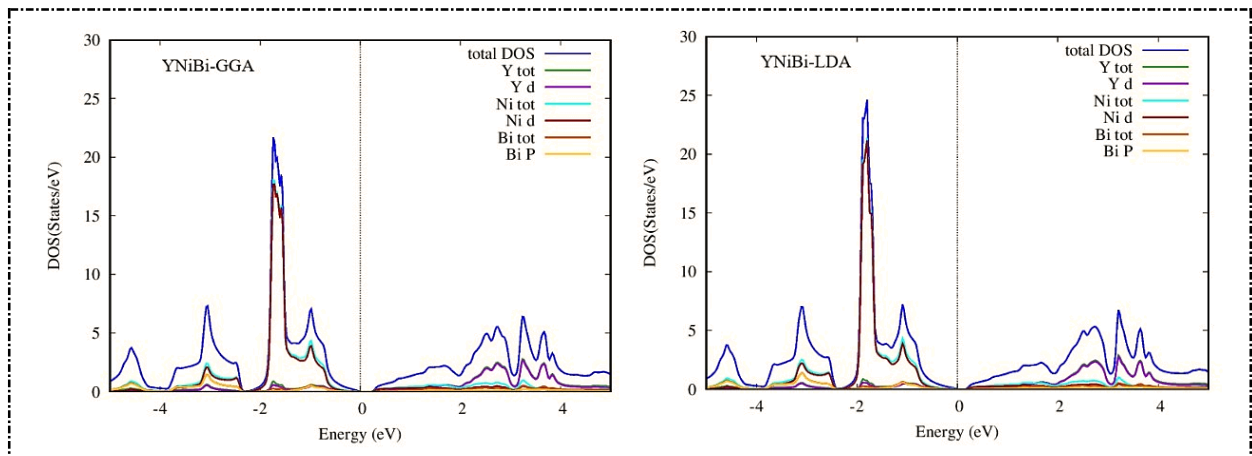


Fig III.11 : La densité d'état de ScNiBi.



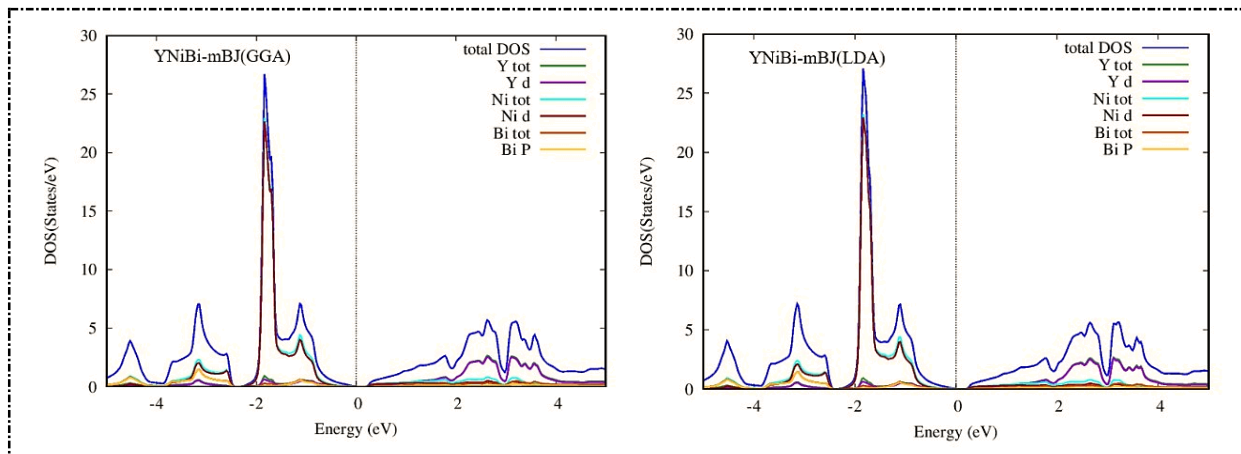


Fig III.12 : La densité d'état de YNiBi.

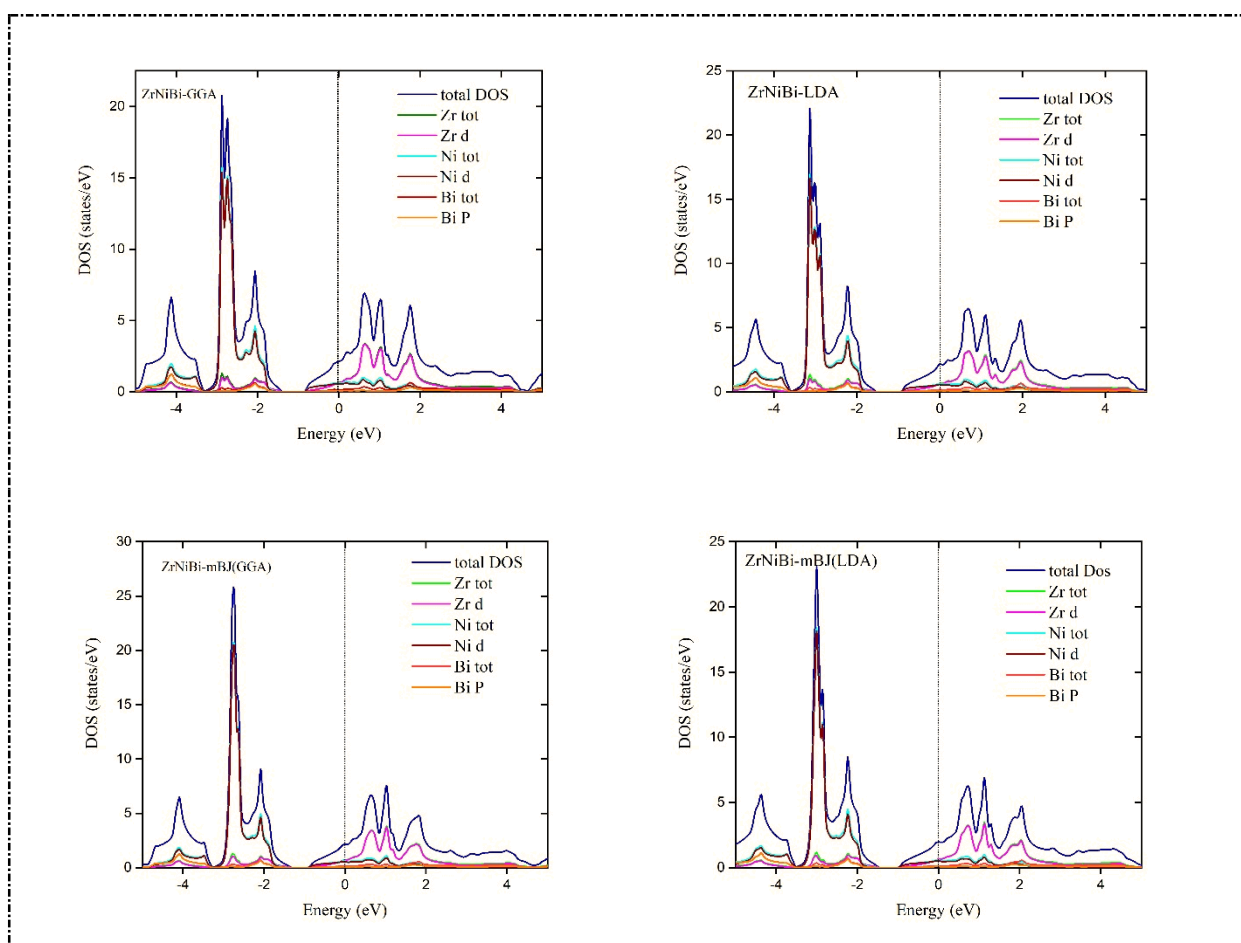


Fig III.13 : La densité d'état de ZrNiBi.

#### 4 Les propriétés élastiques :

Afin de comprendre les caractéristiques d'élasticité et de dureté du cristal que nous étudions, ainsi que sa réponse aux déformations et sa résistance aux différentes contraintes appliquées, nous utilisons les propriétés élastiques et mécaniques.

Les composés semi Heusler XNiBi (X=Sc, Ni et Zr) étudiés dans le cadre de cette thèse ont une structure cubique qui indique, en raison de sa symétrie, que dans le tenseur  $C_{ij}$  nous n'avons besoin que de trois constantes élastiques indépendantes, nous faisons référence ici à trois constantes élastiques, à savoir  $C_{11}$  qui caractérise la rigidité élastique,  $C_{12}$  qui reflète la résistance au cisaillement en traction et  $C_{44}$  qui quantifie la résistance au cisaillement diagonal.

Ces constantes élastiques nous permettront de connaître et de comprendre les propriétés élastiques et mécaniques des composés de notre étude tels que le module de compressibilité  $B$ , le module de cisaillement  $G$ , le module d'Young  $E$ , le facteur d'anisotropie  $A$  et le coefficient de Poisson  $\nu$ , car elles nous donnent des informations importantes qui sont utilisées dans le domaine des applications technologiques et fournissent également une description fondamentale du comportement mécanique d'un matériau. Les différentes propriétés élastiques et mécaniques mentionnées ci-dessus sont déterminées à l'aide des formules suivantes selon la méthode Voigt- Reuss- Hill [22] :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad \dots \text{ (III.4)}$$

$$G = \frac{G_R+G_V}{2} \quad \dots \text{ (III.5)}$$

Où  $G_R$  et  $G_V$  sont respectivement le module de cisaillement de Reuss et le module de cisaillement de Voigt, respectivement, qui sont donnés par :

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

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

$$E = \frac{9BG}{3G+B} \quad \dots \text{ (III.8)}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11}-C_{12}} \quad \dots \text{ (III.9)}$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad \dots \text{ (III.10)}$$

Les résultats que nous avons obtenus dans les propriétés structurales et électroniques indiquent que l'utilisation de l'approximation GGA est plus compatible avec les études expérimentales et théoriques précédentes que l'approximation LDA. Pour cela, nous utiliserons la fonction d'échange et de corrélation GGA pour déterminer les propriétés élastiques de nos alliages semi Heusler XNiBi (X=Sc, Ni et Zr).

Les paramètres élastiques calculés sont résumés dans le tableau III.5. D'après ces valeurs de constantes élastiques, nous pouvons constater que nos composés satisfont aux critères de stabilité de Born et al [23],  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} + 2C_{12} > 0$ , Par conséquent, nos composés semi Heusler (X=Sc, Ni et Zr) sont mécaniquement stables.

La valeur  $C_{11}$  est plus élevée que les valeurs  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , ce qui indique que ces composés présentent une résistance élevée à la compression. Les valeurs du module de compressibilité  $B$  sont de 89,656 GPa, 79.617 GPa et 105.248 GPa pour ScNiBi, YniBi et ZrNiBi respectivement, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues en ajustant l'équation d'état de Murnaghan. La comparaison entre les deux résultats indique la précision des calculs élastiques.

Tableau III.5: Constantes élastiques de nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

	C11	C12	C44	B	G	E	$\nu$	B/G	A
<i>ScNiBi</i>	166.21	51.37	58.71	89.65	58.19	143.52	0.233	1.54	1.02
<i>YNiBi</i>	161.99 144.71 <sup>[24]</sup>	38.42 47.53 <sup>[24]</sup>	46.61 21.36 <sup>[24]</sup>	79.61 79.92 <sup>[24]</sup>	52.68 27.53 <sup>[24]</sup>	129.48 121.20 <sup>[24]</sup>	0.228 0.247 <sup>[24]</sup>	1.51 2.90 <sup>[24]</sup>	0.75 0.44 <sup>[24]</sup>
<i>ZrNiBi</i>	180.06 249.53 <sup>[25]</sup>	67.84 31.43 <sup>[25]</sup>	37.02 77.80 <sup>[25]</sup>	105.24 104.13 <sup>[25]</sup>	43.75 89.08 <sup>[25]</sup>	115.29 207.95 <sup>[25]</sup>	0.317 0.277 <sup>[25]</sup>	2.40 1.17 <sup>[25]</sup>	0.66 0.71 <sup>[25]</sup>

Le module de cisaillement (G) indique la résistance des composés à la déformation par cisaillement. D'après le tableau III.5, nous avons observé que le ScNiBi (58,194 GPa) est plus rigide que l'YNiBi (52,683 GPa), et que le ZrNiBi est le moins dur (43,758 GPa).

Le module d'Young E représente le rapport entre la contrainte linéaire et la déformation. Il s'agit donc d'une mesure de la rigidité : un matériau sera plus rigide si la valeur de  $E > G$ . Le tableau III.5 montre que le ScNiBi présente une rigidité élevée (143,528 GPa) par rapport aux deux autres matériaux YNiBi (129,488 GPa) et ZrNiBi (115,295 GPa). Cette rigidité diminue donc lorsque le numéro atomique Z de Sc, Y et Zr augmente.

Nous avons analysé l'anisotropie élastique en utilisant le facteur d'anisotropie de Zener [26] symbolisé par A pour nos composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr) et les résultats sont récapitulés dans le tableau III.5. Si le facteur A obtenu est égal à 1, cela signifie que notre composé est



isotrope, alors que lorsque la valeur obtenue est inférieure ou supérieure à 1, le composé est élastiquement anisotrope. Dans notre calcul, ScNiBi montre une valeur égale à 1 qui indique que ce composé est isotrope. Par ailleurs, YNiBi et ZrNiBi affichent une valeur inférieure à 1 ce qui signifie que ces composés sont élastiquement anisotropes.

La ductilité et la fragilité d'un composé sont estimées en utilisant le rapport de Pugh [27] B/G et du coefficient de Poisson  $\nu$ . Pour le rapport de Pugh, s'il est supérieur à 1.75, le composé est ductile, sinon il sera fragile, les valeurs obtenues à partir du rapport B/G pour nos semi-Heusler ScNiBi et YNiBi sont inférieures à 1.75, ce qui indique que nos composés sont fragiles. Pour le composé ZrNiBi, la valeur du rapport B/G est supérieure à 1,75, ce qui signifie que ce composé est ductile.

Pour le coefficient de Poisson  $\nu$  qui permet de vérifier la ductilité et la fragilité selon la règle de Frantsevich [28], si la valeur  $\nu > 0.26$ , le matériau est ductile, et si  $\nu < 0.26$ , le matériau est fragile. Et aussi le coefficient de Poisson permet de vérifier la contribution des forces de liaison dans les solides, de sorte que pour les matériaux covalents,  $\nu$  est faible ( $\nu \sim 0,1$ ), tandis que pour les matériaux ioniques, la valeur typique de  $\nu$  est de 0,25 [29]. Sur la base des résultats pour  $\nu$  dans le tableau III.5, nous pouvons dire que nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr) ont une contribution ionique dans la liaison intra-atomique, et nous observons également d'après les valeurs de  $\nu$  que nos composés ScNiBi et YNiBi sont fragiles, tandis que le ZrNiBi est ductile.

En conséquence, on constate que le résultat ductilité / fragilité obtenu lors du calcul du rapport B/G et le même pour le coefficient de Poisson, ce qui confirme le résultat obtenu du calcul de propriétés élastique.

A notre connaissance, il n'existe pas de données théoriques et expérimentales permettant de comparer les résultats calculés pour l'alliage ScNiBi, nous considérons donc cette étude comme une prédiction théorique. Pour l'YNiBi le résultat obtenu dans Réf [24] présente un certain degré d'imprécision et d'ambiguïté, tel que la valeur obtenue du coefficient de Poisson montre une nature fragile tandis que le rapport B/G montre une nature ductile, pour cela nous ne pouvons pas faire une comparaison entre nos résultats et Réf [24]. Pour l'alliage ZrNiBi, les valeurs obtenues au cours de cette étude sont considérées comme légèrement différentes des données théoriques de Réf [25], l'écart étant attribué aux différentes techniques et facteurs de calcul utilisés.

## 5 Les propriétés optiques :

La compréhension des propriétés optiques et l'analyse de leurs paramètres revêtent une importance capitale dans la recherche et le développement des matériaux, en offrant des perspectives sur les performances des nouveaux dispositifs, notamment dans des domaines tels que les cellules solaires, les télécommunications et l'optoélectronique. Les propriétés optiques permettent de comprendre l'interaction qui peut se produire entre le rayonnement électromagnétique (EM) et les matériaux. Cette interaction est illustrée par trois processus distincts : une partie de l'énergie lumineuse est absorbée sous forme de photons, une deuxième partie est réfléchiée et une autre partie traverse le matériau.

Dans cette section et sur la base de la fonction d'échange et de corrélation GGA, nous avons analysé les propriétés optiques de nos composés cubiques semi Heusler XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

La relation entre la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$ , comme formulée par Ehrenreich et Cohen [30], permet d'inférer la quasi-totalité des caractéristiques optiques associées telles que la fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$ , la conductivité optique  $\sigma(\omega)$ , le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , le coefficient d'extinction  $\kappa(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$ :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \dots \text{(III.11)}$$

Où  $\varepsilon_1(\omega)$  représente la polarisation électronique [31] sous rayonnement électromagnétique incident et  $\varepsilon_2(\omega)$  décrit la transition réelle entre les états inoccupés et les états occupés, alors que nous pouvons exprimer  $\varepsilon_2(\omega)$  à partir de [32] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2\omega} \int d^k \sum_{n,n'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 * f_{kn}(1 - f_{k'n'})\delta(E_{kn} - E_{k'n'} - \hbar\omega) \dots \text{(III.12)}$$

$E_i$  est l'énergie électronique de l'état initial (la bande de valence),  $E_j$  est l'énergie électronique de l'état final (la bande de conduction), et  $f_i$  représente la distribution de Fermi.

La partie réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  est déterminée à partir de la composante imaginaire du tenseur diélectrique  $\varepsilon_2(\omega)$  en utilisant les relations de Kramers-Kronig [33, 34] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \dots \text{(III.13)}$$

Où M est désigné comme la valeur de base de l'intégrale.

Le coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ , l'indice de réfraction  $n(\omega)$  et d'autres paramètres optiques sont déterminés à l'aide de  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique [35] :



$$n(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) + \epsilon_1(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \dots \text{(III.14)}$$

$$\kappa(\omega) = \left( \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega) - \epsilon_1(\omega)}}{2} \right)^{1/2} \dots \text{(III.15)}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[ (\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \dots \text{(III.16)}$$

$$\sigma(\omega) = n(\omega)\alpha(\omega) \frac{\omega}{2\pi} \dots \text{(III.17)}$$

Pour l'état fondamental d'équilibre de nos composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr), les paramètres optiques ont été calculés avec une énergie allant jusqu'à 13 eV du rayonnement électromagnétique incident et sont présentés dans les figures III.14 à III.19.

### 5.1 Fonctions diélectriques

La figure (III.14) montre clairement qu'à  $\omega = 0$ , les valeurs de  $\epsilon_1(\omega)$ , appelé diélectrique statique, sont de 16,23, 16,26 et 68,24 pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi respectivement. La valeur élevée observée pour ZrNiBi par rapport aux autres alliages est due au fait que l'alliage ZrNiBi a un caractère métallique (souvent semi-conducteur de type n) comme nous le voyons dans leur structure de bande.

A partir de ce point symbolique, la courbe augmente pour les deux composés ScNiBi et YNiBi et prend des valeurs positives en IR-R et VR, ce qui signifie que le rayonnement EM se propage à travers ces deux composés, en notant pour les deux composés une rapidité dans l'augmentation jusqu'à ce que la courbe atteigne le maximum dans la région visible V-R, montrant un pic avec une valeur de 30,3 à 1,86 eV pour ScNiBi et un pic avec une valeur de 26,81 à 2,33 eV pour YNiBi. Pour le ZrNiBi, une diminution rapide est observée dans la région IR-R, puis une légère augmentation jusqu'à atteindre un maximum (pic) de valeur 23,1 à 1,79 eV et ce dans la région V-R.

A partir de ces maxima, nous constatons que la courbe décroît pour tous nos composés et ce de V-R vers la région ultraviolette UV-R jusqu'à s'annuler à 4,75 eV pour ScNiBi, 4,79 eV pour YNiBi et 4,35 eV pour ZrNiBi. A partir du point annulé dans l'UV-R, nous observons que  $\epsilon_1(\omega)$

prend une valeur négative ce qui nous permet d'expliquer que les composés de notre étude réfléchissent tout le rayonnement EM incident et que nos composés présentent un comportement métallique.

La partie imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  du tenseur diélectrique explique le taux d'absorption du rayonnement électromagnétique [36]. La figure (III.15) illustre la variation de  $\varepsilon_2(\omega)$  en fonction de l'énergie du rayonnement électromagnétique. L'énergie de seuil est observée à fréquence nulle. Pour ScNiBi, nous notons  $\Delta E_{og} = 0.201$  eV et pour YNiBi, nous notons  $\Delta E_{og} = 0.231$  eV. Ces valeurs indiquent un bord de bande optique pour les deux composés ScNiBi et YNiBi à l'état d'équilibre, qui est dû à la transition  $\Gamma_v \rightarrow X_c$  entre la bande de valence la plus élevée et la bande de conduction la plus basse. Selon la figure (III.15), il n'y a pas d'énergie de seuil pour l'alliage ZrNiBi, ce qui conduit à une valeur de gap optique nulle, ceci s'explique par la structure de bande de ce dernier (niveau de Fermi situé dans la bande de conduction = un caractère métallique).

Nous remarquons que la courbe dans la section V-R de la figure augmente rapidement, jusqu'à atteint ses valeurs les plus élevées telles que 25.12 à 2.92 eV pour ScNiBi, 24.87 à 2.6 eV pour YNiBi et 22.91 à 2.77 eV pour ZrNiBi, et à partir de ces maxima une décroissance avec quelques pics importants dans l'UV-R dans la gamme de 3.5 à 5.6 eV. Ces pics sont dus aux différentes transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction.

Ces résultats permettent de conclure que nos composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr) ont une grande absorption dans la région visible V-R.

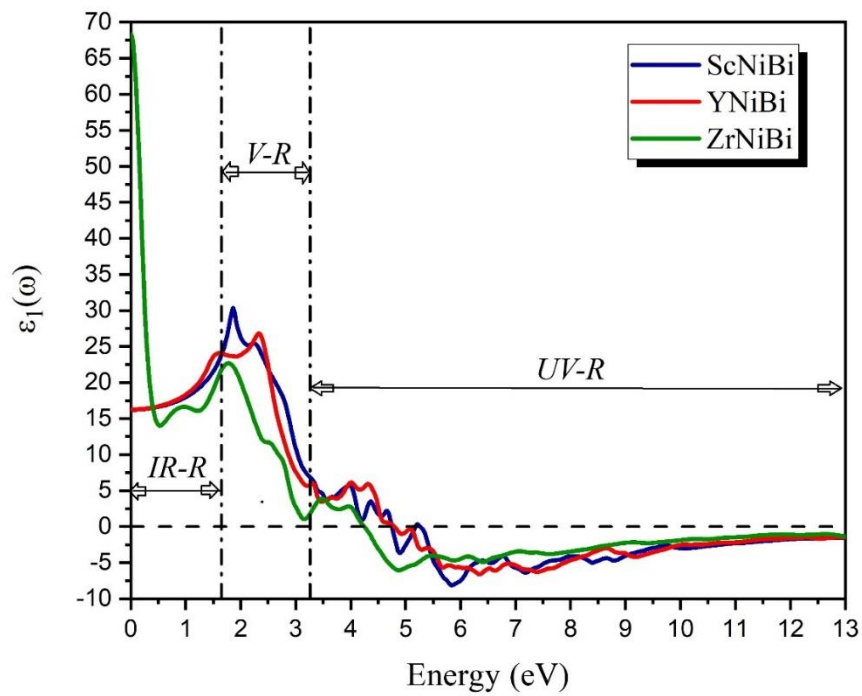


Fig III.14 : Partie réelle de la constante diélectrique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).

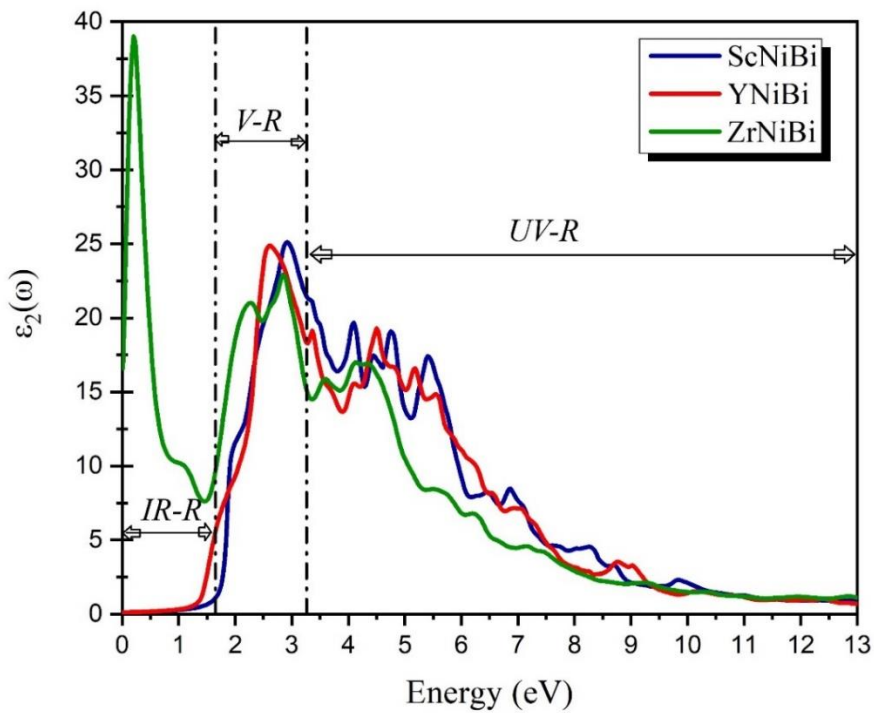


Fig III.15 : Partie imaginaire de la constante diélectrique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).

## 5.2 Indice de réfraction

L'indice de réfraction donne des indications sur la manière dont la lumière se propage à travers les matériaux, ce qui le rend crucial pour les applications photoélectriques. La courbe de l'indice de réfraction  $n(\omega)$  pour les composés XNiBi ( $X = \text{Sc}, \text{Y}$  et  $\text{Zr}$ ) est représentée dans la figure (III.16). La figure (III.16) nous permet de déduire clairement la valeur de l'indice de réfraction statique à fréquence nulle, qui est presque la même  $n(0) = 4,03$  pour les deux matériaux ScNiBi et YNiBi, et pour ZrNiBi est  $n(0) = 8,30$ . À partir de l'équation (III.14) et à basse fréquence, lorsque  $\omega \rightarrow 0$ , nous obtenons la relation suivante :  $n^2(0) = \epsilon_1(0)$ , modèle de Penn [37]. Les résultats que nous avons obtenus satisfont cette relation et donc la précision des propriétés optiques. La figure (III.16) montre clairement que l'indice de réfraction présente une diminution rapide pour ZrNiBi dans la région IR-R, puis une augmentation pour tous les alliages jusqu'à atteindre les valeurs les plus élevées dans la région visible V-R où 5,55, 5,42 et 4,93 dans le pic situé à 1,86 eV, 2,38 eV et 1,80 eV et ce pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi respectivement. Après ces maxima, la courbe diminue avec des remarques de quelques pics plus petits dans la région UV-R.

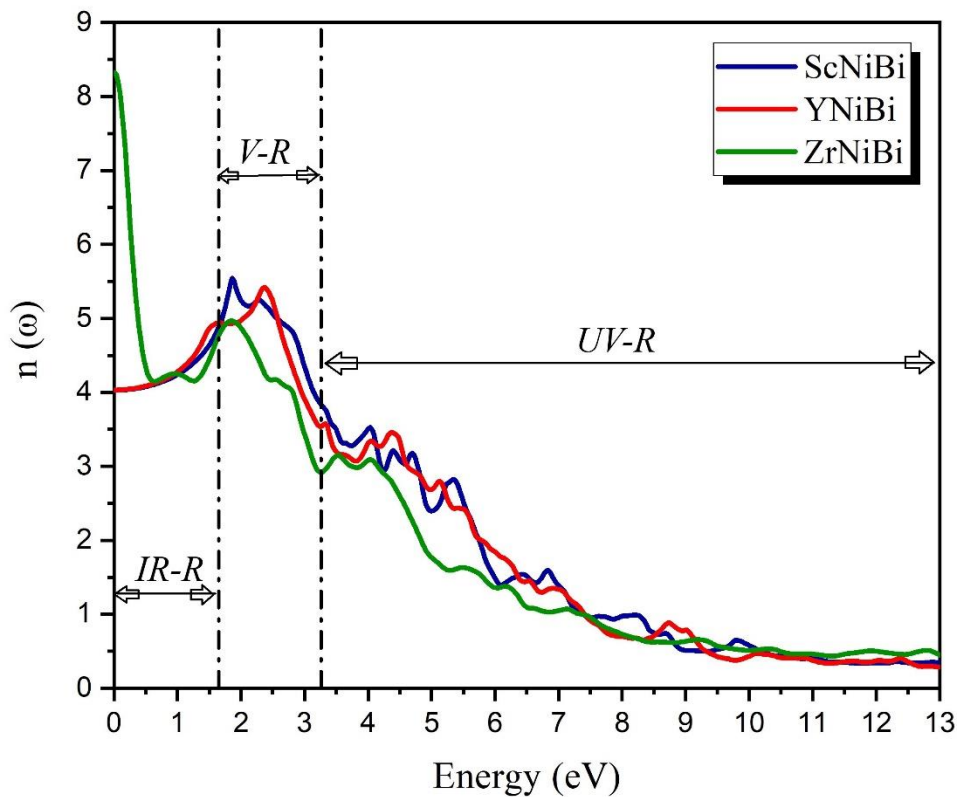


Fig III.16 : Indice de réfraction des composés XNiBi ( $M=\text{Sc}, \text{Y}$  et  $\text{Zr}$ ).

### 5.3 Coefficient d'extinction

La figure (III.17) montre le coefficient d'extinction  $\kappa(\omega)$  de XNiBi (X = Sc, Y et Zr). L'évolution du coefficient d'extinction  $\kappa(\omega)$  pour nos composés montre que la courbe atteint un pic important dans la région visible V-R situé à environ 3 eV et d'autres pics importants dans l'UV-R dans l'intervalle de 3,3 à 6,2 eV.

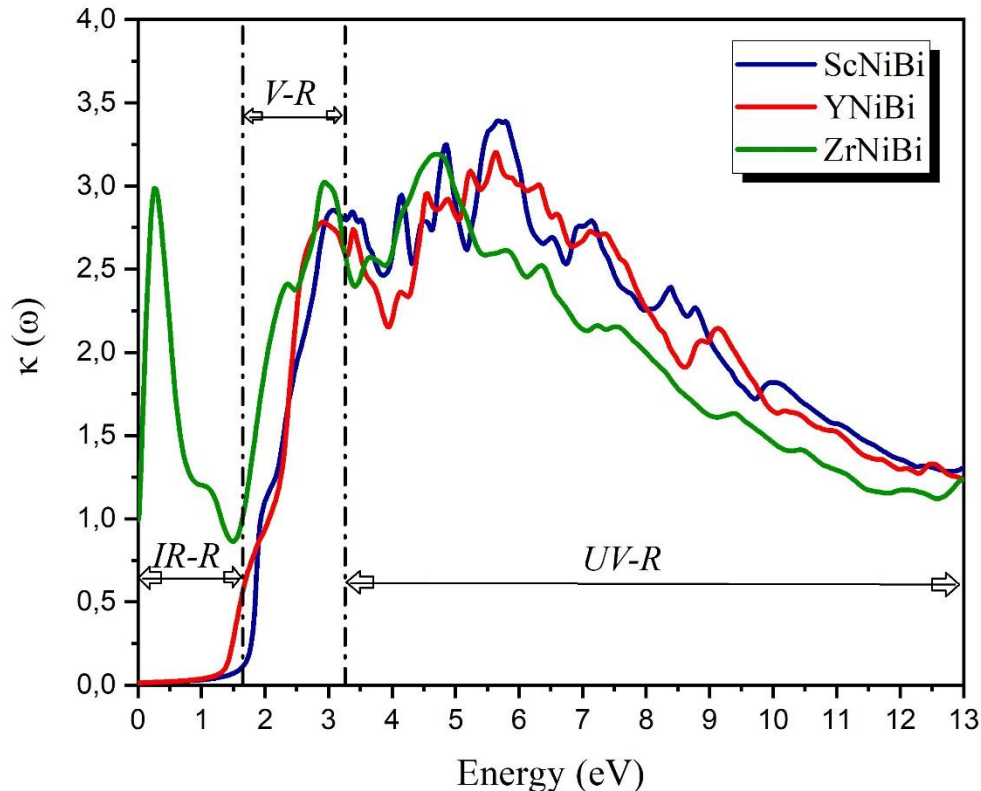


Fig III.17 : Coefficient d'extinction des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).

### 5.4 Conductivité optique

La conductivité optique est un paramètre qui nous permet de mesurer et d'estimer la quantité de réflexion optique sur la matière et le caractère dépendant de la fréquence. La figure (III.18) montre la conductivité optique en fonction de l'énergie électromagnétique incidente pour nos composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

La valeur la plus élevée de la conductivité optique est observée dans la région UV-R dans la gamme d'énergie de 4,2 à 5,8 eV avec une valeur maximale  $12690 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $11685.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  et  $9948 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi respectivement. Nous remarquons également qu'il y a aussi un pic remarquable dans la région visible V-R avec une valeur de  $9953.87 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour ScNiBi,  $9023.47 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour YNiBi et  $8956 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  pour ZrNiBi.

Nous en déduisons que les composés XNiBi (X = Sc, Y et Zr) ont une conductivité optique élevée dans la région V-R et dans la région UV-R proche de V-R.

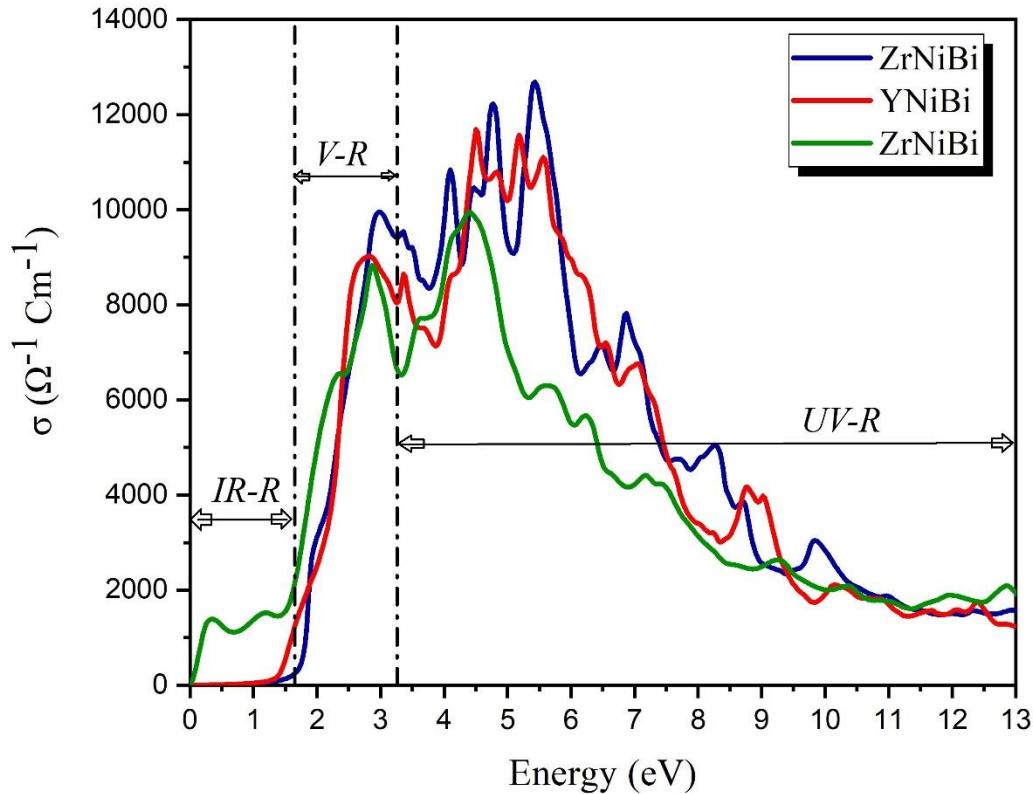


Fig III.18 : Conductivité optique des composés XNiBi (M=Sc, Y et Zr).

### 5.5 Absorption

Le coefficient d'absorption détermine la quantité de rayonnement qui pénètre un matériau avant d'être absorbé, afin de déterminer leur bonne utilisation dans les dispositifs optiques. La courbe du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$  est présentée dans la Figure (III.19). On constate que les courbes sont presque compatibles pour nos alliages, avec des variations mineures.

Le graphique de la figure (III.19) montre que l'absorption la plus élevée pour nos composés provient de région UV-R dans la gamme de 5,2 eV à 9,5 eV avec des valeurs d'environ  $180 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour ScNiBi et YNiBi, et des valeurs d'environ  $160 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  pour ZrNiBi. Nous avons également observé une certaine absorption dans la région V-R pour les trois composés, avec des valeurs d'environ  $85 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ .

Nos composés ScNiBi et YNiBi ont une forte absorption dans les domaines UV-R et V-R, ce qui leur permet d'être utilisés pour absorber la lumière solaire visible ou les rayons UV.

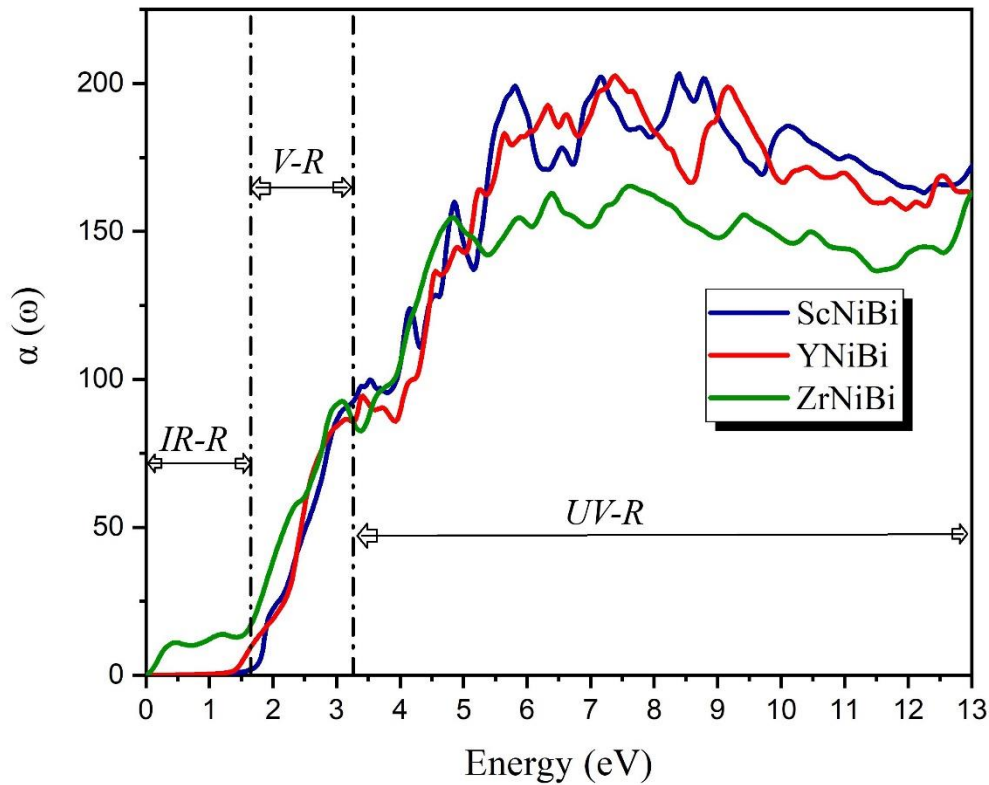


Fig III.19 : Le coefficient d'absorption des composés XNiBi (M= Sc, Y et Zr).

D'un point de vue global des informations disponibles, nous ne pouvons pas faire une comparaison de nos résultats car il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques sur les propriétés optiques de nos composés étudiés XNiBi (X = Sc, Y et Zr). Pour cela nous posons cette étude comme une prédiction théorique.

## 6 Les propriétés thermoélectriques :

Les matériaux à base de semi Heusler ont suscité un intérêt considérable dans le domaine thermoélectrique en raison de leur stabilité thermique et de leurs excellentes propriétés mécaniques. Les jonctions avec les électrodes métalliques formées avec des semi-conducteurs semi-Heusler sont robustes par rapport à d'autres semi-conducteurs non HH [38]. Pour ces raisons et d'autres encore, l'utilisation d'alliages semi Heusler dans le contexte de la thermoélectricité pourrait représenter l'un des moyens les plus fiables pour atténuer les coûts invisibles et réduire la dépendance à l'égard de métaux toxiques lors de la conversion de l'énergie thermique résiduelle en électricité.

Dans cette section, nous examinons les caractéristiques thermoélectriques de nos alliages XNiBi (X=Sc, Y et Zr) en fonction de la température (potentiel chimique) dans la plage de 100 à 1200 K. Les paramètres étudiés comprennent le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique ( $\sigma$ ), la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ), le facteur de puissance (PF) et le facteur de mérite (ZT). Le coefficient Seebeck (S) est déterminé indépendamment de toute contrainte réglable, tandis que les calculs de  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  et PF ( $S^2\sigma$ ) sont basés sur les temps de relaxation  $\sigma/\tau$ ,  $\kappa_e/\tau$  et PF/ $\tau$  ( $S^2\sigma/\tau$ ) respectivement.

Afin de réaliser cela, nous employons le logiciel BoltzTraP2 [39], qui est incorporé dans le package Wien2K. Ce choix repose sur le fait que ce logiciel est fondé sur la théorie du transport de Boltzmann [40] ainsi que sur l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) [41].

### 6.1 Coefficient de Seebeck S :

Le coefficient Seebeck S (également appelé pouvoir thermoélectrique) des alliages XNiBi (X=Sc, Y et Zr) est représenté par la figure (III.20) en fonction des températures (potentiel chimique) qui varient de 100 à 1200 K (-2 jusqu'à 2 eV).

Nous avons observé dans le graphique (III.20) des composés ScNiBi et YNiBi que le coefficient Seebeck présente deux pics distincts dans la partie positive (valeurs positives de  $\mu$ ), près des sommets de la bande de valence. Ceci suggère que les trous sont les porteurs de charge dominants (de type p). En contrastant, dans le cas du ZrNiBi, le coefficient de Seebeck présente deux pics dans la zone négative (correspondant à des partie négative de  $\mu$ ), ce qui signifie que les électrons sont les porteurs de charge dominants et que le matériau ZrNiBi est de type n. Pour tous les matériaux étudiés, le coefficient Seebeck S présente une augmentation progressive avant d'atteindre son maximum à la température ambiante. Les valeurs à ce point maximum sont de  $3,037 \cdot 10^{-4}$  V/K ( $-3,38 \cdot 10^{-4}$ ),  $3,44 \cdot 10^{-4}$  V/K ( $-4,09 \cdot 10^{-4}$ ) et  $9,72 \cdot 10^{-4}$  V/K ( $-1 \cdot 10^{-3}$ ) respectivement pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi. Le coefficient Seebeck de ZrNiBi est légèrement supérieur à celui des deux autres alliages, ScNiBi et YNiBi, ce qui confirme les excellentes performances de ce matériau en termes de thermélectricité.

Le tableau III.6 et les figures (III.20) fournissent une claire démonstration de l'élévation significative du coefficient Seebeck à basse température pour les deux matériaux ScNiBi et YNiBi. Cependant, ce coefficient diminue de manière abrupte à mesure que la température augmente, atteignant respectivement  $1,35 \cdot 10^{-4}$  V/K et  $1,37 \cdot 10^{-4}$  V/K à T=1200K. Ces caractéristiques rendent ces matériaux appropriés pour des applications à basse température. En



revanche, pour l'alliage ZrNiBi, le coefficient Seebeck près du niveau de Fermi augmente progressivement avec la température, passant de 0,0 à  $-2,5 \cdot 10^{-5}$  V/K de 300K à 1200K. Par conséquent, ce matériau est adapté aux applications à haute température.

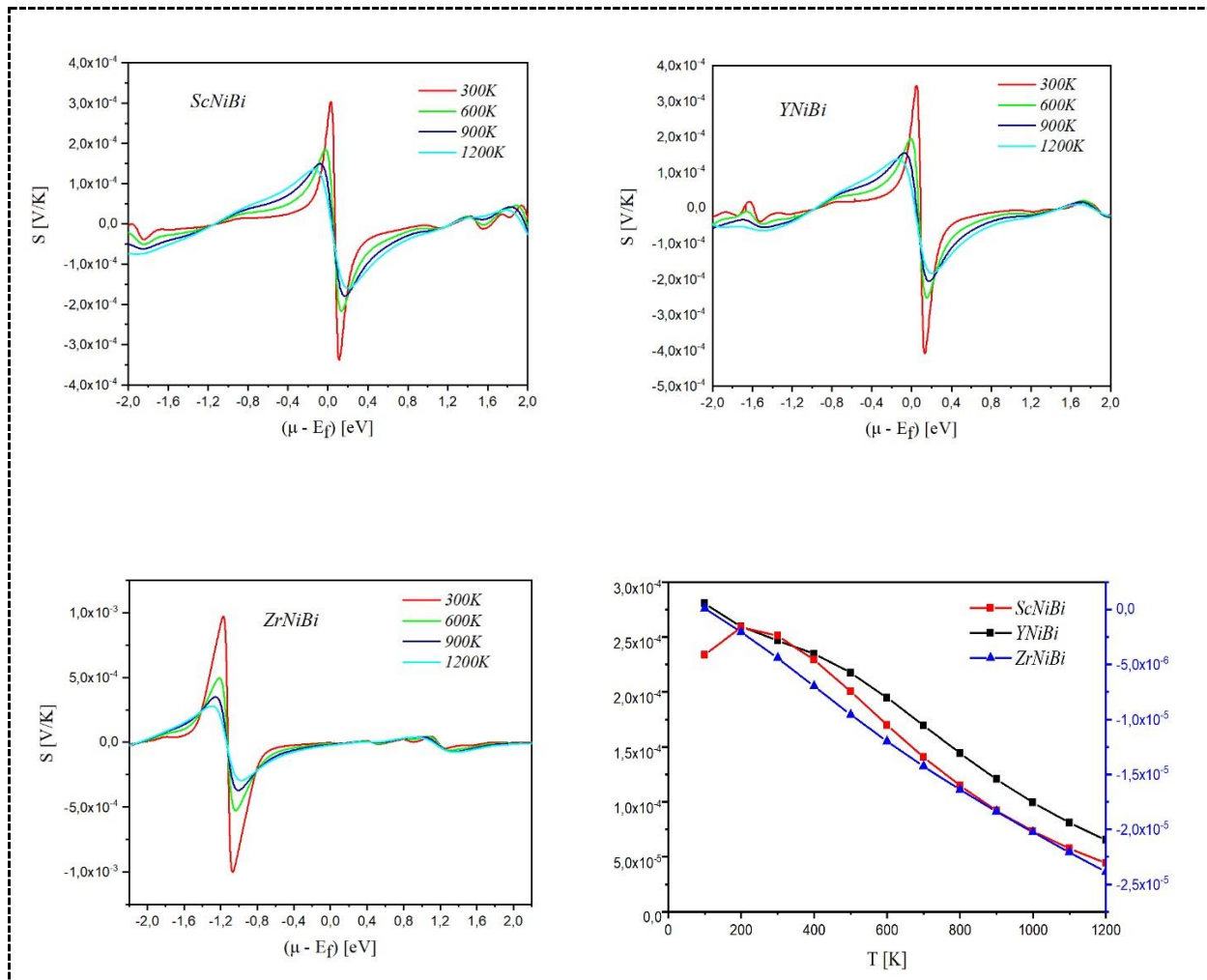


Fig III.20 : La Variation du S pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

## 6.2 Conductivité électrique $\sigma/\tau$ :

Le schéma (III.21) présentent la relation entre la conductivité électrique par unité de temps de relaxation  $\sigma/\tau$  et le potentiel chimique (la température) pour nos alliages XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

Les conductivités électriques des deux matériaux, ScNiBi et YNiBi, augmentent avec la température en raison de l'accroissement de la mobilité de leurs porteurs de charge. Ces valeurs passent progressivement de  $2,12 \cdot 10^{17} (\Omega\text{ms})^{-1}$  et  $2,44 \cdot 10^{17} (\Omega\text{ms})^{-1}$  à 100 K à  $1,5 \cdot 10^{19} (\Omega\text{ms})^{-1}$  et  $1,9 \cdot 10^{19} (\Omega\text{ms})^{-1}$  à 1200 K respectivement. En ce qui concerne le ZrNiBi, sa conductivité électrique augmente à basse et moyenne température jusqu'à environ 600 K, passant de  $3,15 \cdot 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$  à 100 K à  $3,18 \cdot 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$  à 600 K, puis diminue dans le reste de plage de

température jusqu'à atteindre  $3,12 \cdot 10^{20} (\Omega \text{ms})^{-1}$  à 1200 K. Ceci est attribuable à la diminution de la mobilité des porteurs de charge, causée par des collisions thermiques et des diffusions.

La conductivité électrique est légèrement supérieure dans la région de potentiel chimique positif par rapport à la région négative pour les matériaux YNiBi et ZrNiBi. En revanche, pour le matériau ScNiBi, la conductivité électrique est pratiquement la même dans les deux régions. Par conséquent, pour améliorer les performances thermoélectriques des alliages YNiBi et ZrNiBi, le dopage d'électrons serait plus avantageux que le dopage de trous.

Selon le tableau III.6 et les figures, on constate que ZrNiBi présente la conductivité électrique la plus élevée dans la région de type p, tandis que ScNiBi présente la valeur maximale de  $\sigma/\tau$  dans la région de type n, par rapport aux autres alliages.

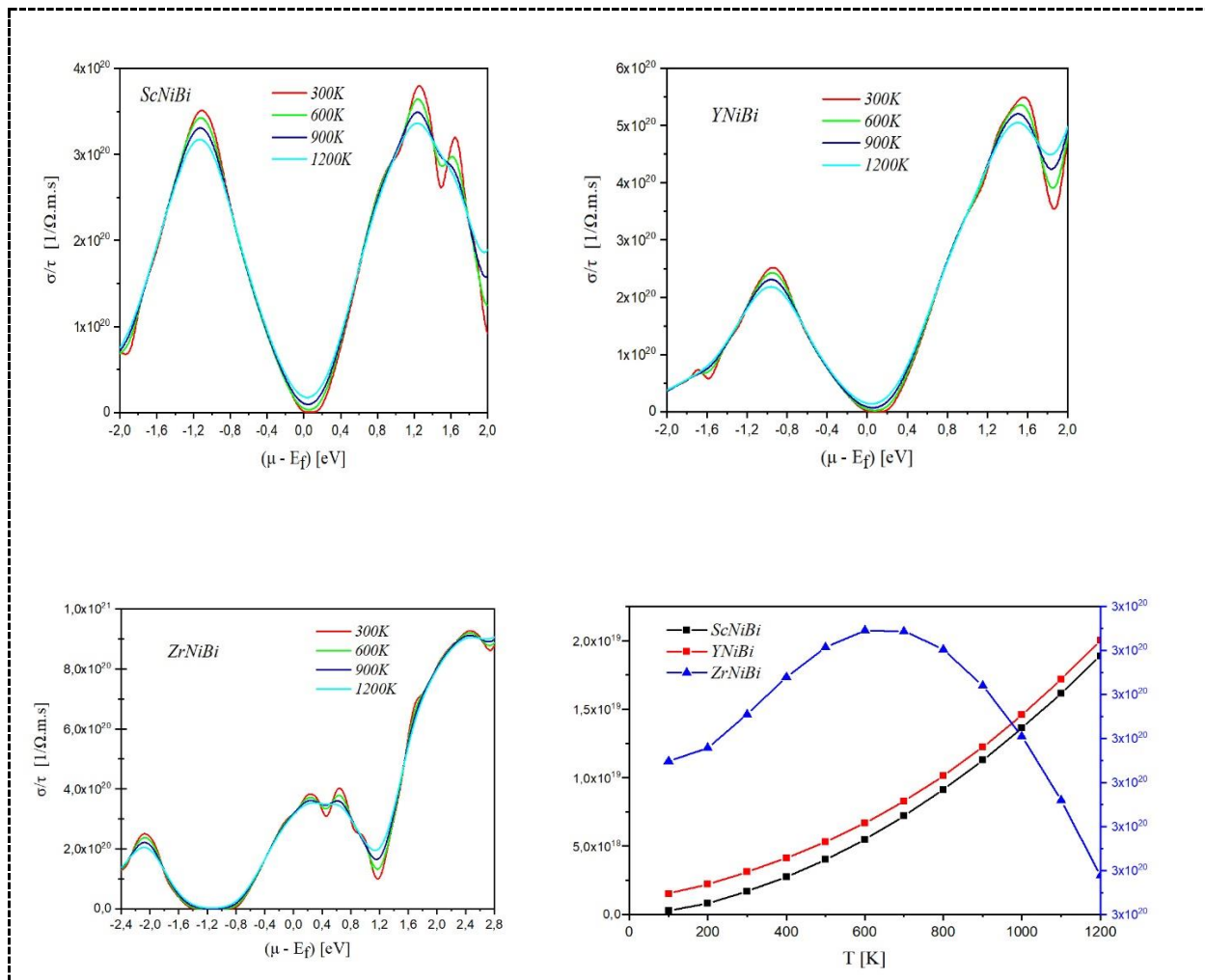
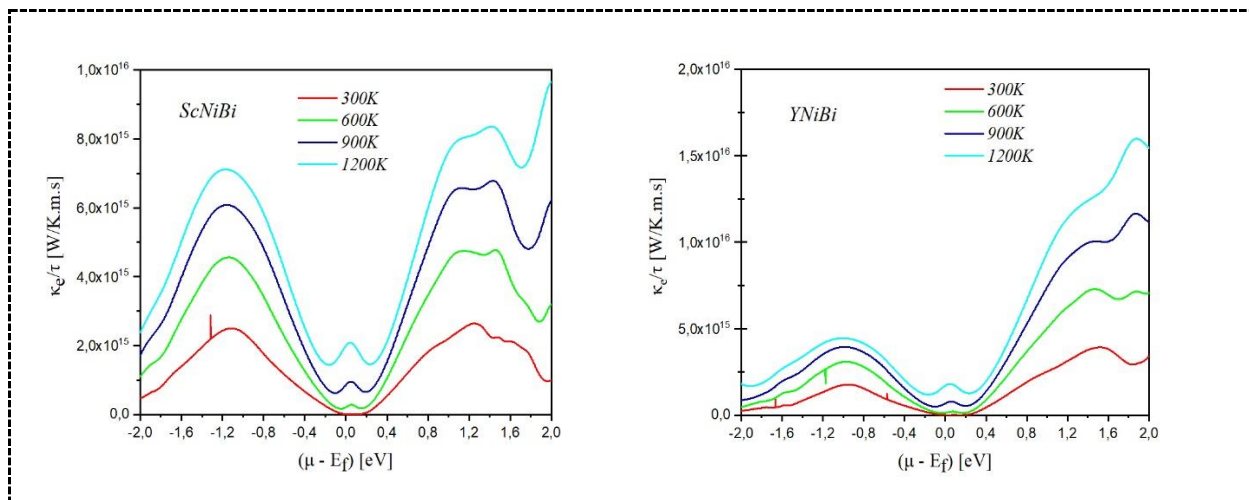


Fig III.21 : La variation de  $\sigma/\tau$  pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

### 6.3 La conductivité thermique électronique $\kappa_e$ :

La conductivité thermique ( $\kappa$ ) se décompose en deux composantes : une liée à la dépendance du paramètre de réseau ( $\kappa_L$ ) et une autre décrivant les contributions électroniques ( $\kappa_e$ ). Nous employons le package BoltzTraP2 dans le cadre de notre étude, qui est configuré pour définir  $\kappa_L = 0$ , excluant le terme de dépendance du paramètre de réseau. De ce fait, seule la contribution électronique de la conductivité thermique est calculée.

Le diagramme (III.22) exhibe la progression de la conductivité thermique électronique par unité de temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$ , en fonction du potentiel chimique (température) de nos matériaux en cours d'investigation. Les courbes de  $\kappa_e/\tau$  présentent une tendance analogique à celle de la conductivité électrique,  $\sigma/\tau$ . D'après les données présentées dans le tableau III.6 et la figure correspondantes, il est observé que l'augmentation de la température a pour effet de rendre la contribution électronique prédominante dans la conductivité thermique. Cette augmentation est due à l'augmentation du nombre de porteurs de charge, qui est de  $8.89 \cdot 10^{12}$  (W/K.m.s),  $8.53 \cdot 10^{12}$  (W/K.m.s) et  $2.43 \cdot 10^{15}$  (W/K.m.s) respectivement pour les matériaux ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi à la température ambiante ( $T=300K$ ). Les valeurs maximales de  $\kappa_e/\tau$  sont observées à haute température ( $T=1200K$ ), atteignant  $1.91 \cdot 10^{15}$  (W/K.m.s),  $1.66 \cdot 10^{15}$  (W/K.m.s) et  $7.91 \cdot 10^{15}$  (W/K.m.s) pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi respectivement.



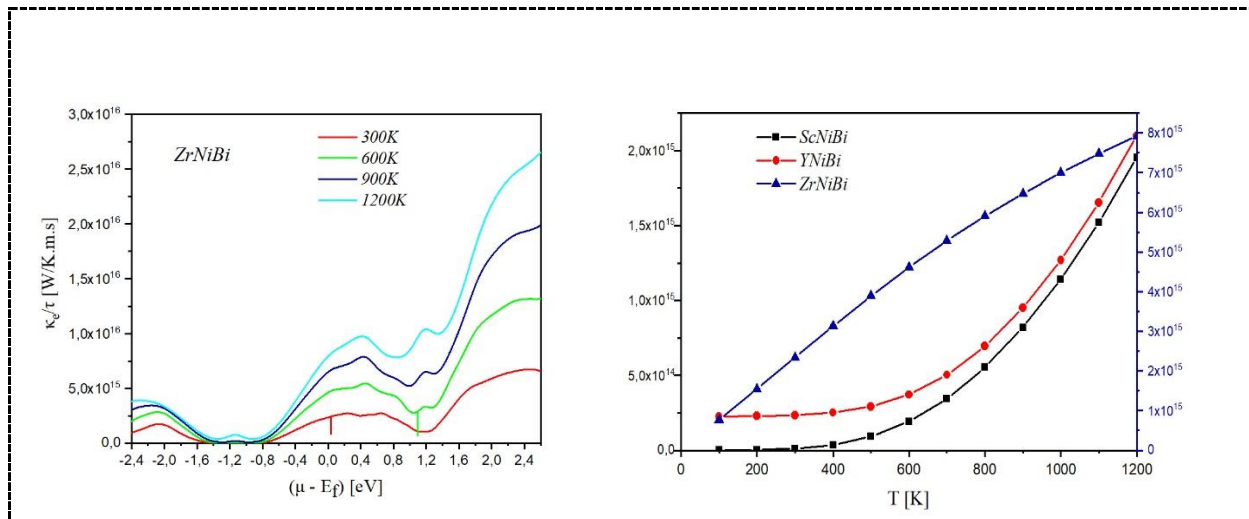


Fig III.22 : La variation de  $\kappa_e/\tau$  pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

#### 6.4 Facteur de puissance :

Le facteur de puissance PF, défini par l'expression  $PF=S^2\sigma/\tau$ , qui représente le rapport entre la puissance réelle utilisée et la puissance apparente fournie, revêt une importance cruciale lors de l'évaluation de l'efficacité des matériaux thermoélectriques. Un PF élevé indique la présence de tensions et de courants significatifs. Le graphique (III.23) présente les variations du coefficient de puissance en fonction du temps de relaxation.

Selon les données présentées dans le tableau III.6 et la figure (III.23), on peut observer pour les composés ScNiBi et YNiBi que le facteur de puissance augmente dans la gamme des basses et moyennes températures jusqu'à atteindre sa valeur maximale à 600K, puis il diminue jusqu'à atteindre sa valeur minimale à 1200K. En ce qui concerne le composé ZrNiBi, le facteur de puissance augmente avec la température jusqu'à atteindre sa valeur maximale à 1200K. De plus, le tableau et la figure révèlent que les valeurs maximales du facteur de puissance sont respectivement de 17.75 à 600K, 16.73 à 600K et 18.01 à 1200K pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi. Par conséquent, les matériaux ScNiBi et YNiBi présentent des performances thermoélectriques prometteuses dans la gamme de températures basses et moyennes, tandis que le matériau ZrNiBi démontre des performances favorables à des températures élevées.

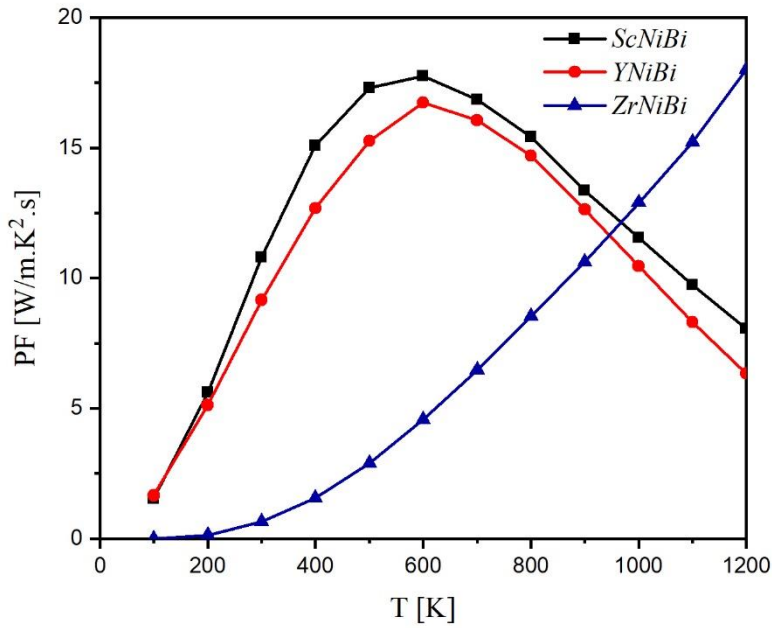


Fig III.23 : La variation du PF pour nos alliages XNiBi (X = Sc, Y et Zr).

### 6.5 La conductivité thermique du réseau:

La performance des matériaux thermoélectriques est fortement influencée par la conductivité thermique du réseau. Sa dépendance vis-à-vis de la température est illustrée dans la figure (III.24). La contribution des vibrations du réseau à la conductivité thermique (pour la condition  $T \geq \theta$ ) a été étudiée initialement par Liebfried et al. [42] pour un réseau cubique à faces centrées (FCC) avec 1 atome par cellule primitive (cristaux de gaz rares). Leurs résultats ont été corrigés par Julian [43] en appliquant un facteur 2 afin de rectifier une erreur de comptage. Slack [44] a généralisé l'équation de Julian en l'adaptant aux réseaux complexes ( $n > 1$ ) pour  $T \geq \theta$ , en supposant que le transport de chaleur est principalement dû aux vibrations acoustiques. Cette généralisation conduit à la formulation empirique de la conductivité thermique du réseau :

$$\kappa_L = Z(\gamma) \frac{M^{am} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad \dots (III.18)$$

Où  $M^{am}$  représente la masse atomique moyenne (en kg/mol),  $\delta$  est la racine cubique du volume atomique moyen,  $n$  est le nombre total d'atomes dans la cellule primitive,  $\theta_D$  est la température de Debye,  $T$  est la température absolue et  $A$  est un facteur dépendant de  $\gamma$  (en W-mol/kg/m<sup>2</sup>/K<sup>3</sup>), donnée par [43,44]

$$Z(\gamma) = \frac{5.72 \cdot 10^7 \cdot 0.849}{2(1 - 0.514 \gamma^{-1} + 0.228 \gamma^{-2})} \quad \dots (III.19)$$

$\gamma$  est le paramètre de Gruneisen exprimé comme suit [45,46] :

$$\gamma = \frac{3(1+\vartheta)}{2(2-3\vartheta)} \quad \text{Ou} \quad \gamma = \frac{9-12(v_t/v_l)^2}{2+4(v_t/v_l)^2} \quad \dots \dots \text{(III.20)}$$

Tels que  $\vartheta$  et le coefficient de Poisson,  $v_t$  la vitesse transversale et  $v_l$  la vitesse longitudinale. Le coefficient de Poisson, la température de Debye, la vitesse transversale et la vitesse longitudinale sont déterminés à partir des calculs des propriétés élastiques.

Les valeurs calculées du paramètre de Gruneisen (Température de Debye) pour les composés ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi sont respectivement de 1.422 (316K), 1.411 (285K) et 1.89 (259K). La conductivité thermique du réseau diminue progressivement avec l'augmentation de la température et atteint une valeur minimale à 1200 K, ce qui impacte favorablement les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. À température ambiante (T=300K), les valeurs de  $\kappa_L$  s'élèvent à 8.79 W/m.K, 8.04 W/m.K et 3.12 W/m.K pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi respectivement, tandis qu'à T=1200K, elles atteignent 2.2 W/m.K, 2.01 W/m.K et 0.78 W/m.K respectivement pour ScNiBi, YNiBi et ZrNiBi. Cette diminution est due à l'augmentation de la diffusion des phonons avec l'augmentation de la température.

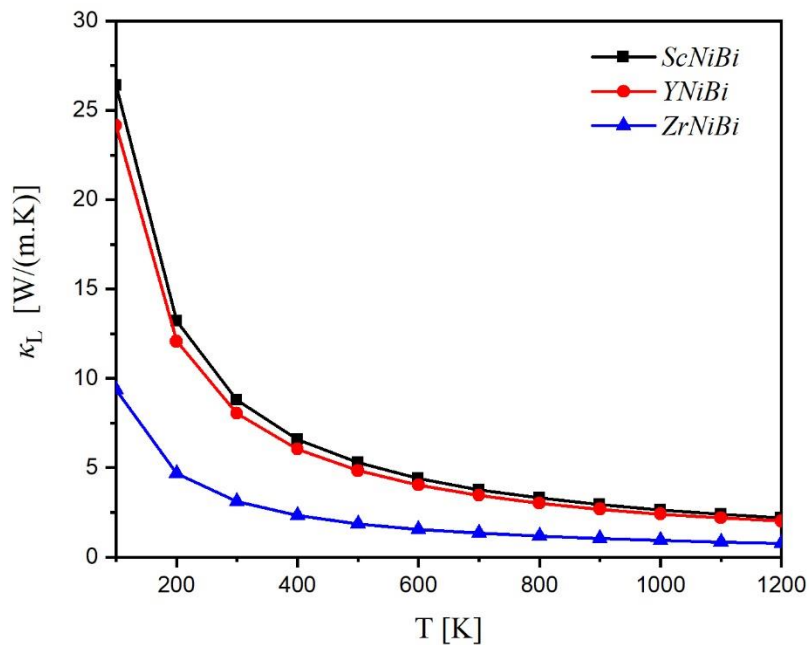


Fig III.24 : la variation de  $\kappa_L$  pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

Tableau III.6: Valeurs du coefficient Seebeck  $S$ , la conductivité électrique  $\sigma/\tau$ , la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$ , facteur de puissance (PF), conductivité thermique totale  $\kappa$  et du facteur de mérite  $ZT$  à 300K, 600K et 1200K pour nos composés  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ).

		$S*10^{-4}$ [V/K]	$\sigma/\tau*10^{20}$ [1/ $\Omega$ .m.s]	$\kappa_e/\tau*10^{14}$ [W/m.K.s]	PF* $10^{10}$ [W/m.K <sup>2</sup> .s]	$\kappa$ [W/m.K]	ZT
ScNiBi	300K	2.55 [~3] <sup>12</sup> [3.34] <sup>47</sup>	0.0166 [0.013] <sup>47</sup>	0.12 [0.52] <sup>47</sup>	10.8 [13.84] <sup>12</sup> [14.54] <sup>14</sup>	8.91	0.036
	600K	1.80	0.0548	1.92	17.75	6.32	0.17
	1200K	0.655	0.188	19.55	8.06	21.75	0.045
YNiBi	300K	2.47 [~3] <sup>12</sup> [2.28] <sup>48</sup>	0.015	0.086	9.15 [11] <sup>13</sup> [11.24] <sup>12</sup>	8.13 [3.5] <sup>47</sup> [10.06] <sup>49</sup>	0.033
	600K	1.95	0.044	1.30	16.73	5.32	0.186
	1200K	0.65	0.15	16.66	6.33	18.68	0.041
ZrNiBi	300K	-0.044	3.165	23.44	0.64	3.11	0.006
	600K	-0.12	3.184	46.13	4.58	1.56	0.176
	1200K	-0.24	3.128	79.16	18.01	0.78	2.73

## 6.6 La conductivité thermique totale $\kappa$ :

Dans le but d'obtenir une valeur adéquate du facteur de mérite  $ZT$ , la conductivité thermique totale a été calculée en multipliant la conductivité thermique électronique par  $\tau = 10^{-14}$  s (temps de relaxation par défaut) et en l'additionnant à la conductivité thermique du réseau. Par conséquent, la conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ) et la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_L$ ) sont additionnées pour obtenir la conductivité thermique totale ( $\kappa$ ), qui est égale à  $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ .

La figure (III.25) présente les variations de la conductivité thermique totale en fonction de la température pour nos matériaux  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ). On observe que la conductivité thermique totale ( $\kappa$ ) pour les composés ScNiBi et YNiBi diminue jusqu'à atteindre sa valeur minimale dans la plage de températures basses à moyennes (de 300K à 700K), ce qui indique de bonnes performances thermoélectriques dans cette gamme de température. Au-delà de 700K, la conductivité thermique totale augmente progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale à 1200K. D'autre part, pour le composé ZrNiBi, la conductivité thermique totale ( $\kappa$ ) diminue lentement jusqu'à atteindre une valeur minimale à 1200K, suggérant ainsi de bonnes performances thermoélectriques dans la plage des hautes températures. Dans la gamme de

températures basses à moyennes, c'est-à-dire de 300 K à 800 K, la contribution de la conductivité thermique du réseau s'est avérée prédominante par rapport à la contribution électronique pour les matériaux ScNiBi et YNiBi. Cependant, à mesure que la température augmente (à partir d'environ 800 K), la conductivité thermique électronique redevient la composante dominante de la conductivité thermique pour tous nos composés.

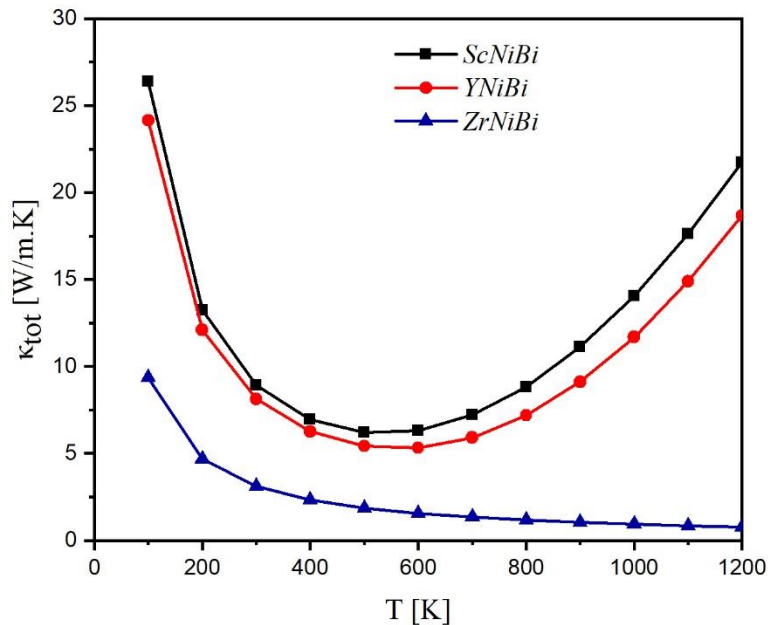


Fig III.25 : la variation de  $\kappa$  pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

### 6.7 Facteur de mérite ZT :

Le facteur de mérite (ZT) a été calculé en tenant compte de notre hypothèse selon laquelle le temps de relaxation est de  $10^{-14}$  s (valeur par défaut). L'évolution du facteur de mérite ainsi que sa valeur obtenue à 300K, 600K et 1200K pour les composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr) sont présentés dans la figure (III.26) et le tableau III.6. Une estimation précise du facteur de mérite ZT revêt une importance cruciale, car il reflète la capacité des matériaux à convertir efficacement la chaleur en énergie électrique utile. Les matériaux présentant des valeurs élevées de ZT démontrent une meilleure efficacité de conversion de chaleur en électricité lorsqu'ils sont utilisés dans des dispositifs thermoélectriques.

Le facteur de mérite, exprimé par l'équation III.21, est étroitement lié au facteur de puissance (situé dans le numérateur) et à la conductivité thermique totale (située dans le dénominateur). Dans l'optimal, il est souhaitable que le facteur de puissance soit maximisé tandis que la conductivité thermique totale est minimisée.



$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_L} = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{tot}} \dots (III.21)$$

Selon le tableau III.6 et la figure (III.26), le facteur de mérite ZT présente un comportement similaire au facteur de puissance dans l'ensemble de la plage de températures étudiée. Sa valeur maximale est obtenue à des températures basses à moyennes pour les deux composés ScNiBi et YNiBi, avec des valeurs respectives de 0.17 et 0.186 à 600K. Pour le composé ZrNiBi, la valeur maximale de ZT est observée dans la plage de températures élevées, atteignant 2.73 à 1200K. Les ZT relativement faibles pour les composés ScNiBi et YNiBi mis en évidence dans cette étude sont principalement attribuables à leurs niveaux élevés de conductivité thermique et à leurs valeurs modestes du coefficient de Seebeck S.

Le ZrNiBi est recommandé pour une utilisation à des températures extrêmement élevées, tandis que le ScNiBi et le YNiBi sont suggérés pour une utilisation à des températures basses à moyennes. Ceci est attribué aux valeurs relativement modestes de ZT enregistrées pour le ScNiBi, l'YNiBi et le ZrNiBi, respectivement, à haute et basse température.

Les propriétés thermoélectriques découvertes dans cette étude présentent une concordance remarquable, car les valeurs que nous avons estimées sont très similaires aux valeurs théoriques découvertes précédemment [12, 13, 14, 47, 48, 49].

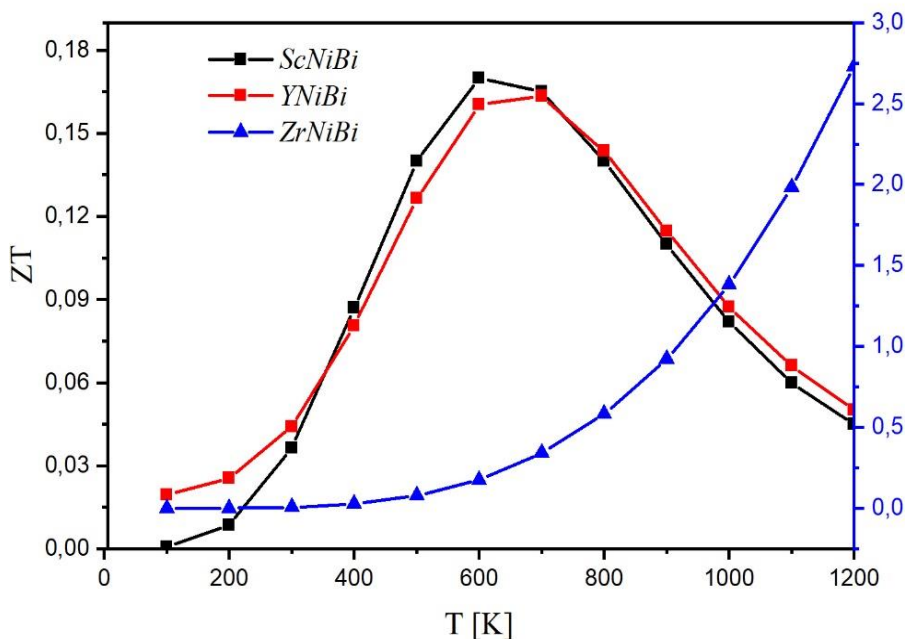


Fig III.26 : La variation du facteur de mérite pour nos composés XNiBi (X=Sc, Y et Zr).

## Référence :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna(2001).
- [2] D.Singh, Planes Waves, Pseudo-Potential sand the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.
- [3] J.R. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244 (1996).
- [4] A. D. Becke, and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [5] F. Tran and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with à Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett. 102 226401, 2009.
- [6] M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, IRelast package, J. Alloy. Compd. 735, 569–579 (2018).
- [7] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, Comput. Phys. Commun. 175 (1) 67 (2006).
- [8] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30 (1944) 244.
- [9] R. Wuyang, X. Wenhua, G. Shuping, H. Ran, D. Liangzi, S. Shaowei, et al, Vacancy-mediated anomalous phononic and electronic transport in defective half-Heusler ZrNiBi, consulté le 09/05/2023, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2567275/v1>.
- [10] L. Shanming, Z. Huaizhou, L. Dandan, J. Shifeng, and G. Lin, Synthesis and thermoelectric properties of half-Heusler alloy YNiBi, Journal of Applied Physics, 117(2015) 205101.
- [11] L. Deng *et al.* Observation of weak antilocalization effect in high-quality ScNiBi single crystal, *J. App. Phys.*, **121** (2017) 105106.
- [12] S. D. Guo, Importance of spin-orbit coupling in power factor calculations for half-Heusler ANiB (A=Ti, Hf, Sc, Y; BSn, Sb, Bi), Journal of Alloys and Compounds, 663 (2016) 128-133.
- [13] M. J. Winiarskia and K. Bilinska, Power Factors of p-type Half- Heusler Alloys ScNiBi, YNiBi, and LuNiBi by ab initio Calculations, ACTA PHYSICA POLONICA A No.3 138 (2020).

- [14] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, and J. Yang, Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 2880-2888 (2008).
- [15] H.C. Kandpal, C. Felser, R. Seshadri, Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds, *J. Phys. D.*, **39** (2006) 776-785.
- [16] P. Villars, L. D. Calvert. Pearson's handbook of crystallographic data for intermediate phases, American Society for Metals. Metals Park. Ohio, 1-3 (1986) 3258.
- [17] M. Sarwan, V. Abdul Shukoor, M. Faisal Shareef, and S. Sadhna, A first principle study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Half-Heusler compounds; YNiPn (Pn= As, sb, and bi), *Solid State Sciences*, 112 (2021) 106507.
- [18] B. H. E. Christoph, G. R. Carolin, H. Klaus and J. Wolfgang, Ternary transition metal antimonides and bismuthides with MgAgAs-type and filled NiAs-type structure, *Journal of Alloys and Compounds* 252 (1997) 93–97.
- [19] Data retrieved from the Materials Project for ZrNiBi (mp-31452) from database version v2022.10.28. DOI : 10.17188/1205667. Consulté le 20/04/2023.
- [20] S. Kirklin, J.E. Saal, B. Meredig, A. Thompson, J.W. Doak, M. Aykol et al. "The Open Quantum Materials Database (OQMD): assessing the accuracy of DFT formation energies", *npj Computational Materials* 1, 15010 (2015).
- [21] A. Bano and N. K. Gaur, Investigation of strain effect on electronic, chemical bonding, magnetic and phonon properties of ScNiBi: a DFT study, *Mater. Res. Express*, 5 (2018) 046502.
- [22] R. Majumder, Md. M. Hossain, First-principles study of structural, electronic, elastic, thermodynamic and optical properties of topological superconductor LuPtBi, *Computational Condensed Matter*, 21 (2019) e00402.
- [23] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 837-838.
- [24] M. Sarwan, V. Abdul Shukoor, M. Faisal Shareef, and S. Sadhna, A first principle study of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of Half-Heusler compounds; YNiPn (Pn= As, sb, and bi), *Solid State Sciences*, 112 (2021) 106507.
- [25] M. Al-Elaimi, Structural, thermal, and electronic investigation of ZrCo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Bi (x = 0, 0.25, 0.75 and 1) half-Heusler alloys, *East European Journal of Physics*. 2. 103-111 (2022).
- [26] C. Zener, Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure, *Phys. Rev.*, 82(1951) 403.
- [27] S. F. Pugh, XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *Philos. Mag. J. Sci.*, 45 (1954) 823.

- [28] F. Bushra, N. Acharya, S. P. Sanyal, Structural, electronic, elastic and mechanical properties of ScNi, ScPd and ScPt: A FP-LAPW study, *Advanced Materials Research*, 27 (2014) 1047.
- [29] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Synthesis and Design of Superhard Materials*, *Ann. Rev. Mater. Res.*, 31 (2001) 1.
- [30] H. Ehrenreich, M.H. Cohen, Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, 115 (1959) 786.
- [31] A. Dey, A first-principles study of  $TiX_2$  ( $X = S, Se, \text{ and } Te$ ) compounds optical properties under the effect of externally applied electric field and strain. *Phys. Solid State*, 62 (2020) 1905-1915.
- [32] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, S. Goumri-Said and R. Ahmad, Ab initio study of the bandgap engineering of  $Al_{1-x}Ga_xN$  for optoelectronic applications, *J. Appl. Phys.*, 109 (2011) 023109.
- [33] G. Marius, *The Physics of Semiconductors: Kramers-Kronig Relations* (Springer, Berlin Heidelberg, (2010), pp. 775-776.
- [34] M. Gajdos, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology. *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112.
- [35] M. Irfan et al, Electronic structure and optical properties of TaNO: an ab initio study. *J. Mol. Graph. Model.*, 92 (2019) 296-302.
- [36] J. Sun, H.T. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high pressure phases of ZnO. *Phys. Rev. B*, 71 (2005) 125132-125142.
- [37] D.R. Penn, Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors, *Phys. Rev.*, 128 (1962) 2093.
- [38] H. Joshi, D. P. Rai, L. Hnamte, A. Laref, and R. K. Thapa, A Theoretical Analysis of Elastic and Optical Properties of Half Heusler MCoSb (MTi, Zr and Hf). *Heliyon* 5, e01155. (2019).
- [39] D. Vasileska, H.R. Khan, S.S. Ahmed, G. Kannan, C. Ringhofer, *Quantum and Coulomb Effects in Nano Devices* (Springer, Nano- Electronic Devices, 2011), pp. 97–181.
- [40] A. Reshak, Thermoelectric properties of the spin-polarized halfmetallic ferromagnetic CsTe and RbSe compounds. *RSC Adv.* 6, 98197–98207 (2016).
- [41] Y. Kimura, A. Zama, Thermoelectric properties of p-type half- Heusler compound HfPtSn and improvement for high-performance by Ir and Co additions. *Appl. Phys. Lett.* 89, 172110 (2006).

- [42] G. Leibfried and E. Schlömann, Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Physik. Kl. Ila (1954) 71.
- [43] C.L. Julian, Theory of Heat Conduction in Rare-Gas Crystals, Phys. Rev. 139 (1965) A128.
- [44] G.A. Slack, in: Solid State Physics, The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals, in: F.S. Henry Ehrenreich, D. Turnbull (Eds.) vol. 34, Academic, New York, 1979, pp. 1–71.
- [45] D.T. Morelli, G.A. Slack, High Lattice Thermal Conductivity Solids, Springer, New York, USA, 2006.
- [46] D. S. Sanditov, A. A. Mashanov, M. D. Darmaev, Propagation velocity of longitudinal and transverse acoustic waves and anharmonicity of lattice oscillations, Tech. Phys. 2009, 54, 1398.
- [47] A. Bano, N. K. Gaur, Effect of Transition Metal (TM: Cr and Mn) Doping On Charge Transport Properties of ScNiBi: A Density Functional Theory Approach, Mater. Res. Express, 1-18, 2019.
- [48] S. Sharma and P. Kumar, Tuning the thermoelectric properties of YNiBi half-Heusler alloy, Mater. Res. Express **5** 046528, (2018).
- [49] J. Carrete, W. Li, N. Mingo, S. Wang, S. Curtarolo, Finding Unprecedentedly Low-Thermal-Conductivity Half-Heusler Semiconductors via High-Throughput Materials Modeling, Phys. Rev. X **4**, 011019 (2014).

## *Conclusion Générale*

Dans cette étude, nous avons examiné les caractéristiques structurales, électroniques, optiques, élastiques et thermoélectriques des composés semi Heusler  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ) à l'aide de calculs de premiers principes. Nous avons utilisé la méthode FP-LAPW et la théorie semi-classique de Boltzmann en appliquant les fonctionnelles d'échange et de corrélation LDA, GGA et TB-mBJ. Les résultats obtenus avec la fonctionnelle GGA ont montré une bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques disponibles en ce qui concerne les paramètres de réseau et d'autres propriétés structurelles. Par conséquent, nous avons adopté cette fonctionnelle pour déterminer les propriétés élastiques, optiques et thermoélectriques des matériaux étudiés.

Les structures de bandes électroniques des composés HH  $ScNiBi$  et  $YNiBi$  démontrent leur nature semi-conductrice, avec une bande interdite indirecte. Alors que le composé  $ZrNiBi$  présente un caractère métallique. Cependant, il peut être considéré comme un semi-conducteur de type n, nécessitant un dopage pour placer le niveau de Fermi dans la bande interdite "Gap". Les résultats obtenus indiquent clairement que l'utilisation de la fonction TB-mBJ permet une meilleure estimation des énergies de bande interdite par rapport aux calculs réalisés avec les fonctionnelles LDA et GGA.

Les résultats des calculs des propriétés optiques révèlent que les composés  $XNiBi$  ( $X = Sc, Y$  et  $Zr$ ) ont une excellente capacité d'absorption des radiations électromagnétiques dans les gammes visible et ultraviolette. Par conséquent, ces composés présentent un fort potentiel d'utilisation dans des dispositifs optoélectroniques tels que les cellules solaires, où ils peuvent absorber efficacement la lumière solaire visible ou les radiations ultraviolettes. Les résultats indiquent que nos alliages HH répondent aux critères de stabilité et sont mécaniquement stables en termes de caractéristiques élastiques. Les composés  $ScNiBi$  et  $YNiBi$  sont considérés comme des matériaux fragiles, tandis que  $ZrNiBi$  se révèle ductile.

Les propriétés thermoélectriques ont été calculées pour évaluer le comportement thermoélectrique de nos composés. La valeur maximale du facteur de mérite thermoélectrique (ZT) est observée dans la plage de température basse à moyenne pour  $ScNiBi$  et  $YNiBi$ , tandis que pour le composé  $ZrNiBi$ , elle est atteinte dans la plage de température élevée. Cette observation s'explique par les valeurs élevées de la conductivité thermique et les faibles valeurs du coefficient Seebeck (S) pour ces composés dans les plages de température mentionnées précédemment. En conséquence, il est préférable d'utiliser  $ScNiBi$  et  $YNiBi$  dans la plage de température basse à moyenne, tandis que  $ZrNiBi$  est plus adapté aux températures très élevées.

## **Résumé :**

Dans la présente étude, nous avons mené une investigation ab-initio à l'aide du logiciel Wien2k, dans le but d'acquérir une compréhension exhaustive et détaillée des propriétés physiques des alliages de type semi-Heusler ZrNiBi, ScNiBi et YNiBi. Cette investigation repose sur l'application de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW), en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Nos recherches ont d'abord porté sur les effets des fonctions d'échange-corrélation (GGA, LDA ou TB-mBJ) sur les caractéristiques structurales et électroniques. Les conclusions du GGA étaient plus conformes aux preuves pratiques et théoriques concernant les valeurs de la constante de réseau que celle LDA. L'étude de la réponse de ces composés à l'interaction avec le rayonnement électromagnétique a conduit à la conclusion que ces matériaux démontrent une absorption substantielle dans la gamme visible-ultraviolette. Par ailleurs, en évaluant leur réaction à la déformation ou à la dilatation par le biais des propriétés élastiques, nous avons pu établir que ces composés possèdent une stabilité mécanique. En approfondissant notre analyse des caractéristiques électroniques et thermoélectriques, nous avons pu déterminer les perspectives d'utilisation technologique de nos alliages. Les résultats indiquent que ces composés se prêtent de manière favorable à une application en tant que matériaux thermoélectriques, capables de convertir l'énergie thermique dissipée en une énergie électrique utile.

## **Abstract :**

In the present study, we carried out an ab-initio investigation using Wien2k software, with the aim of gaining a comprehensive and detailed understanding of the physical properties of the semi-Heusler type alloys ZrNiBi, ScNiBi and YNiBi. This investigation is based on the application of the linearized augmented plane wave method with total potential (FP-LAPW), using density functional theory (DFT). Our study initially focused on the influence of varying exchange-correlation functions (GGA, LDA or TB-mBJ) on structural and electronic properties. The results obtained with GGA, in terms of lattice constant values, were in good agreement with available experimental and theoretical data, compared with LDA. The study of the response of these compounds to interaction with electromagnetic radiation has led to the conclusion that these materials demonstrate substantial absorption in the visible-ultraviolet range. Furthermore, by assessing their response to deformation or expansion through elastic properties, we were able to establish that these compounds possess mechanical stability. Further analysis of the electronic and thermoelectric properties of our alloys has enabled us to determine their potential technological applications. The results indicate that these compounds lend themselves favorably to application as thermoelectric materials, capable of converting dissipated thermal energy into useful electrical energy.

## **ملخص :**

في هذه الدراسة، أجرينا تحقيقاً مبدئياً باستخدام برنامج (Wien2K) بهدف الحصول على فهم شامل و مفصل للخصائص الفيزيائية للسبائك من النوع شبهوسلر ZrNiBi و ScNiBi و YNiBi. يعتمد هذا البحث على تطبيق طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة ذات الإمكانيات الكلية (FP-LAPW) بناء على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). ركزت دراستنا في البداية على تأثير تباين وظائف ارتباط التبادل (GGA، LDA أو TB-mBJ) على الخصائص الهيكلية والإلكترونية، النتائج التي حصلت GGA فيما يتعلق بقيم ثابت الشبكة كانوا في إتفاق جيد مع البيانات التجريبية و النظرية المتاحة مقارنة LDA. وقد أدى التحقيق في إستجابة هذه المركبات للتفاعل مع الإشعاع الكهرومغناطيسي إلى إستنتاج مفاده أن هذه المواد تظهر إمتصاصاً كبيراً في نطاق الأشعة فوق البنفسجية-المرئية. علاوة على ذلك، من خلال تقييم رد فعلها على التشوه أو التمدد من خلال الخصائص المرنة، تمكنا من إثبات أن هذه المركبات تمتلك الإستقرار الميكانيكي ومن خلال تعميق تحليلنا للخصائص الإلكترونية و الحرارية، تمكنا من تحديد آفاق الإستخدام التكنولوجي لسبائكنا. تشير النتائج إلى أن هذه المركبات صالحة للتطبيق كمواد كهروحرارية قادرة على تحويل الطاقة الحرارية المتبددة إلى طاقة كهربائية مفيدة.