

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE RELIZANE
Faculté des Sciences et Technologies Département de physique



THESE DE DOCTORAT LMD 3^{ème} CYCLE

Filière : physique

Spécialité : Physique Energétique et Energie Renouvelable

Présenté par :

Mr MISSOUM HAMID

Intitulé :

Etude de premier-principes des alliages Half-Heusler

Devant le jury composé de :

Président	Mesbah smain	MCA. Université de Relizane
Directeur de thèse	Cherchab Youcef	Prof. Université de Relizane
Co-directeur de thèse	Talbi Khedija	MCA. Université de Relizane
Examineur	Boudia keltouma	Prof. Université de Tessaemt
	Khelfaoui Friha	MCA.Ecole Normale Supérieure de Saida
	Khelifa-Kerfa Kamel	MCA. Université de Relizane

Année universitaire:2025/2026

Dédicace

À la mémoire de mon cher père,

Qui nous a quittés trop tôt, mais dont l'amour, les conseils et les valeurs continuent de m'accompagner chaque jour. Ce travail est aussi le fruit de son éducation et de ses sacrifices.

À ma chère mère,

Dont le courage face à l'épreuve force mon admiration. Son amour infini et ses prières ont été ma lumière dans les moments d'ombre, me donnant la force d'aller au bout de ce chemin. Avec toute ma gratitude et mon amour éternel.

À mes frères et sœurs,

Pour leur soutien, leur bienveillance et leur présence précieuse dans ma vie.

À ma femme et à mes enfants, Zakaria, Anfel, Ilyes et Romaissa,

Source de bonheur et de motivation, leur amour et leur patience m'ont donné la force de persévérer dans cette aventure.

À mon ami Mohamed Benelmouaz,

Pour son amitié sincère et son soutien indéfectible.

À tous mes amis,

Pour leur accompagnement, leurs encouragements et leur précieuse présence à mes côtés.

Remerciements

Avant toute chose, je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Dieu, qui m'a accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail doctoral. C'est grâce à Sa guidance constante que j'ai pu franchir les différentes étapes de ce parcours avec confiance.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à mon directeur de thèse, **Professeur Cherchab Youcef** de l'Université de Relizane, pour son encadrement rigoureux, ses conseils éclairés et son soutien indéfectible. Sa grande disponibilité et son exigence scientifique ont constitué un appui précieux tout au long de cette recherche.

Je remercie également ma co-directrice de thèse, **Madame Talbi Khedidja**, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Relizane, pour son accompagnement attentif, ses encouragements constants et la qualité de ses remarques, qui ont enrichi et structuré ma réflexion.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à **Monsieur Mesbah Smain**, président du jury, ainsi qu'aux membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en évaluant ce travail :

- **Professeure Boudia Keltouma**, Université de Tissemsilt,
- **Madame Khelfaoui Friha**, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Saïda,
- **Monsieur Khelifa-Kerfa Kamel**, Maître de Conférences Classe A à l'Université de Relizane.

Je vous remercie vivement pour l'attention portée à ce manuscrit, ainsi que pour vos remarques constructives et vos suggestions pertinentes qui ne manqueront pas d'enrichir cette recherche.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de cette thèse, que ce soit par leur aide académique, leur soutien moral ou leur présence bienveillante.

Table des matières

Dédicace

Remerciement

Table des matières

Listes des figures et des tableaux

Introduction générale.....2

Références4

Chapitre I Généralités sur les alliages Heuslers

I.1 Nomenclature des alliages Heusler7

I-1.1. Alliages Heusler7

I.1.2 Alliages demi-Heusler (XYZ).....7

I.1.3. Alliages Heusler complets (X_2YZ).....8

I.1.4.Composés Heusler quaternaires9

I-3. Applications des alliages de Heusler 10

I-4. Composantes d'alliage LiYGe ; LiYSi, LiLaGe, LiLaSi 10

I-4.1. Lithium (Li) 10

I-4.2. Yttrium (Y)..... 10

I-4.3. Germanium (Ge)..... 10

I-4.4. Lanthane (La) 12

I-4.5. Silicium (Si)..... 12

I-5. Applications des matériaux 13

I-5.1. Applications de lithium 13

I-5.2. Applications d'Yttrium..... 13

I-5.3. Applications de Germanium..... 14

I-5.4. Applications de lanthan 14

I-5.5. Applications de Le silicium..... 14

I-6. Présentation différentes structure cristallines 14

I-6.1. Structure du chlorure de sodium (NaCl)..... 15

I-6.2. Structure Zinc blende Zn S(B3).....	16
I-7. Propriétés mécaniques et dynamiques des alliages demi-Heusler.....	17
I-7.1. Propriétés mécaniques	17
I-7.1. a) Module d'élasticité.....	17
I-7.1. b) Dureté	17
I-7.1.c) Ténacité à la rupture	17
I-7.2. Propriétés dynamiques.....	17
I-7.2. a) Phonons et propriétés vibratoires	17
I-7.2. b) Effets de masse réduite.....	17
I-7.2.c) Dynamique à haute température	18
I-7.2. d)Transition de phase.....	18
I-8. Conductivité thermique des alliages demi-Heusler	18
I-8.1. Mécanismes de conductivité thermique	18
I-8.1. a) Contribution des phonons.....	18
I-8.1. b) Contribution électronique.....	18
I-8.1.c) Effet des éléments lourds.....	18
I-8.2. Facteurs influençant la conductivité thermique.....	19
I-8.2. a) Structure cristalline.....	19
I-8.2. b) Dopage et substitutions atomiques.....	19
I-8.2.c) Température.....	19
I-8.3. Applications liées à la conductivité thermique.....	19
I-8.3. a) Dispositifs thermoélectriques	19
I-8.2. b) Gestion thermique	19
I-9. Propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler	19
I-9.1. Principes fondamentaux des propriétés thermoélectriques	20
I-9.1. a) Facteur de mérite (ZT).....	20
I-9.1. b) FacteurSeebeck (S).....	20
I-9.2. Optimisation des propriétés thermoélectriques	20
I-9.2. a) Dopage et substitutions atomiques	20

I-9.2. b) Contrôle de la conductivité thermique	20
I-9.2.c) Effets de la température	20
I-9.3. Applications thermoélectriques	20
I-9.3. a) Générateurs thermoélectriques	21
I-9.3. b) Refroidissement thermoélectrique.....	21
I-9.4. Défis et perspectives	21
Références	22

Chapitre II Méthodes de calcul

II-1. Théorie de la densité fonctionnelle de la Densité	25
II-1.2.1. Équation de Schrödinger à un électron	25
II-1.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer.....	26
II-1.2.3. Approximation à un électron de Hartree-Fock.....	27
II-1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	27
II-1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn (HK)	28
II-1.3.2. Equations de Kohn et Sham (KS)	29
II-1.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation	30
II-1.4.2. Développement en gradient.....	32
II-1.4.2.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	32
II.2. Méthode de Calcul FP-LAPW.....	33
II-2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	34
II-2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	36
II-2.3. Code Wien2k.....	37
II-2.4. Interface graphique du code Wien2K.....	40
Références	41

Chapitre III Résultats et discussions

Partie I Alliages demi-Heusler LiXZ (X=La, Y et Z=Ge, Si)	44
III-1. Détail de calculs	45
III-2. Résultats et discussion	45
III-2.1. Propriétés structurales.....	45

III-2.2. Propriétés mécaniques et dynamiques	48
III-2.3. Propriétés électroniques	51
III-2.4. Propriétés thermoélectriques.....	55
III-2.5 Température dépend du temps de relaxation $\tau(T)$	62
III-2.6 Masses effectives et potentiel de déformation	63
III-2.7 Conductivité thermique.....	64
III-3. Conclusion	67
Références.....	69
Partie II Doubles demi-alliages de Heusler (DHH) :Li₂YLaSi₂	71
III-2 Propriétés structurales	74
III-2.1 Énergie totale	74
III-3 Propriétés mécaniques et dynamique.....	75
III-3.1 Stabilité mécanique	75
III-3.1 Stabilité dynamique	78
III-4 Propriétés électroniques	78
III-4.1 Structure de bandes	78
III-4.2 Densité d'état (DOS).....	80
III-5 propriétés thermoélectriques	81
III-5.1 Coefficient de Seebeck (S).....	82
III-5.2 Conductivité électronique et Conductivité thermique	84
III-5.3 Facteur de puissance (PF) et Facteur de mérite (ZT).....	87
III-6. Conclusion	89
Références	91
Conclusion générale	94
Resumé	

I *ntroduction générale*

Introduction générale

Les progrès les plus significatifs dans les applications thermoélectriques sont présentés dans une revue complète de différents aspects : refroidissement/chauffage [1], générateur thermoélectrique (TEG) [2,3], capteur de flux de chaleur [4] et industrie des matériaux [5]. Les meilleurs matériaux thermoélectriques choisis depuis longtemps par la plupart des entreprises pour des applications commerciales sont le tellure de bismuth (Bi_2Te_3) et ses alliages présentant un facteur de mérite (ZT) élevé, d'environ 1 [6], ainsi que le tellure de plomb (PbTe) utilisé à des températures plus élevées allant jusqu'à 900 K [7]. Le principal problème réside dans une large conductivité thermique du réseau, de sorte que la structuration nano-bloc [8] améliore les propriétés thermoélectriques en réduisant la conductivité thermique du réseau [9]. Les alliages demi-Heusler (HH) suscitent un intérêt de recherche considérable depuis deux décennies. En général, pour les alliages demi-Heusler de type n et p, la plupart des ZT à 300 K sont inférieurs à 0,3. Au-dessus de 300 K, de nombreux pics ZT sont inférieurs à 1 mais peuvent atteindre 1,6 [10]. Alors que le système le plus réussi pour le type n est le système (Ti, Zr, Hf) NiSn avec substitution Sb/Sn, pour le type p, c'est le système (V, Nb, Ta) FeSb dopé avec Ti, Zr ou Hf [11-15]. Divers groupes ont utilisé des additifs, principalement des nanoparticules, pour réduire la conductivité thermique afin d'améliorer ZT [16-19]. Chauhan et al. [20] ont obtenu de meilleurs résultats en mélangeant ZnO avec ZrNiSn avec $\text{ZT} \sim 1$. Pour améliorer ZT grâce à une réduction drastique de la conductivité thermique, Rogl et al. [21,22] ont étudié l'influence d'une déformation plastique sévère par torsion à haute pression. Les alliages demi-Heusler à 8 électrons constituent une autre classe dont le ZT est proche de 1. L'expérience montre que l'utilisation de nano-inclusions de phase métallique comme dopants en faisant varier le nombre d'électrons de valence pour améliorer le coefficient de Seebeck [23]. Vikram et al [24] ont calculé $\text{ZT} = 1,37$ pour RbPBa et $\text{ZT} = 1,56$ pour AgPMg . Par ailleurs, Hoat et al. [25] et Ciftci et al. [26] ont montré que les alliages demi-Heusler KScX ($\text{X}=\text{C}$ et Ge) sont considérés comme des matériaux efficaces du point de vue thermoélectrique, avec une efficacité 1,5 fois supérieure à celle de Bi_2Te_2 à température ambiante. De plus, Kieven et al. [27] ont sélectionné les alliages demi-Heusler à base de Li (LiCuS et LiZnP) comme couche tampon potentielle pour l'optoélectronique. À la lumière de ces études, nous avons trouvé l'inspiration pour mener nos recherches. Nous avons choisi les alliages demi-Heusler (LiXZ), en prenant $\text{X}=\text{La}$ et Y ; $\text{Z}=\text{Ge}$ et Si . La motivation de notre choix réside dans la ressemblance des propriétés physiques avec celles obtenues pour LiScSi [28], XScZ ($\text{X}=\text{K}, \text{Na}, \text{Li}$; $\text{Z}=\text{Ge}, \text{Si}, \text{C}$) [29] et les alliages demi-Heusler à base de Li ($\text{Z}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}$; $\text{Y}=\text{Sc}, \text{Be}$; $\text{X}=\text{Li}$) [30], tous des alliages demi-

Heusler à huit électrons de valence. D'autre part, Kamlesh et al. [29] ont démontré la ressemblance entre LiScGe (LiScSi) et KScGe (KScSi) et confirmé leur stabilité dynamique par dispersion de bande de phonons.

Ce travail étudie les propriétés thermoélectriques, électroniques et structurales des alliages demi-HeuslerLiXZ ($Z=Si, Ge$; $X=Y, La$) en utilisant la méthode FP-LAPW [31] dans le cadre de la DFT [32] et de la théorie du transport de Boltzmann semiclassique [33]. De plus, les propriétés de l'état fondamental sont calculées en utilisant la GGA [34]. La stabilité structurale est également vérifiée par le calcul des constantes élastiques. De plus, pour une bonne estimation de la bande interdite d'énergie liée aux données expérimentales, le potentiel d'échange modifié Beck-Johnson (mBJ) [35] est impliqué dans le calcul. Le présent travail sur les alliages demi-HeuslerLiXZ contribue à estimer leur potentiel en tant que bons matériaux thermoélectriques et fournit des indications aux expérimentateurs pour produire ces nouveaux alliages demi-Heusler.

Le premier chapitre traite des bases théoriques et de l'overview sur les alliages Heusler. Le second chapitre se concentre sur l'examen de la méthode DFT, y compris les deux approximations LDA et GGA ainsi que les principes théoriques de la méthode FP-LAPW. Le chapitre trois présente les résultats et les discussions sur les propriétés structurales, électroniques, dynamiques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler LiXZ (où $Z=Si$ ou Ge ; $X=Y$ ou La), et la structure double half-Heusler DHH. , nous présenterons une conclusion globale qui résume l'ensemble des résultats significatifs de cette étude.

Références**Références**

- [1] M. Sajid, I. Hassan, A. Rahman, Energy Rev. 2017, 1, 78–15.
- [2] R. Ahiska, H. Mamur, Int. J. Green Energy, 2016, 13, 7, 672.
- [3] R. Ahiska, H. Mamur, IET Renew. Power Gener. 2013, 7 (6) 700.
- [4] HUANG, Liuyijie, ZHENG, Yihua, XING, Luyi, et al. Thermal Science and Engineering Progress, 2023, 102064.
- [5] C. Bhowmik, S. Bhowmik, A. Ray, K.M. Pandey, Energy Rev. 2017, 1 (71), 796.
- [6] YAMASHITA, Osamu, TOMIYOSHI, Shoichi, et MAKITA, Ken. Journal of Applied Physics, 2003, 93, 1, 368.
- [7] PEI, Yanzhong, LALONDE, Aaron, IWANAGA, Shiho, et al. Energy & Environmental Science, 2011, vol. 4, 6, 2085.
- [8] A. Zolriasatein, X. Yan, E. Bauer, et al., Mater. Des. 2015, 87, 883.
- [9] Han, C., Li, Z., & Dou, S. Chinese science bulletin, 2014, 59, 2073.
- [10] G. Rogl, P. Rogl. Crystals. 2023; 13(7), 1152.
- [11] Gürth, M.; Rogl, G.; Romaka, V.V.; Grytsiv, A.; Bauer, E.; Rogl, P. Acta Mater. 2016, 104, 210.
- [12] Zhu, T.; Fu, C.; Zhao, X. High figure of merit p-type FeNbHfSb thermoelectric material and the preparation method thereof. U. S. Patent US2018/0331268A1, 2018.
- [13] Zhu, H.; Mao, J.; Li, Y.; Sun, J.; Wang, Y.; Zhu, Q.; Li, G.; Song, Q.; Zhou, J.; Fu, Y.; et al. Nat. Commun. 2019, 10, 270.
- [14] Yu, J.; Fu, C.; Liu, Y.; Xia, K.; Aydemir, U.; Chasapis, T.C.; Snyder, G.J.; Zhao, X.; Zhu, T. Adv. Energy Mater. 2017, 8, 1701313.
- [15] Rogl, G.; Sauerschnig, P.; Rykavets, Z.; Romaka, V.V.; Heinrich, P.; Hinterleitner, B.; Grytsiv, A.; Bauer, E.; Rogl, P. Acta Mater. 2017, 131, 336.
- [16] Kang, H.B.; Poudel, B.; Li, W.; Lee, H.; Saparamadu, U.; Nozariasbmarz, A.; Kang, M.G.; Gupta, A.; Heremans, J.; Priy, S. Mater. Today 2020, 36, 63.
- [17] Makongo, J.P.A.; Misra, D.K.; Zhou, X.Y.; Pant, A.; Shabetai, M.R.; Su, X.L.; Uher, C.; Stokes, K.L.; Poudeu, P.F.P. J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18843.
- [18] Makongo, J.P.A.; Misra, D.K.; Salvador, J.R.; Takas, N.J.; Wang, G.; Shabetai, M.R.; Pant, A.; Poudel, P.; Uher, C.; Stokes, K.L.; et al. J. Solid State Chem. 2011, 184, 2948–2960.
- [19] Douglas, J.E.; Birkel, C.S.; Miao, M.-S.; Torbet, C.J.; Stucky, G.D.; Pollock, T.M.; Seshadri, R. Appl. Phys. Lett. 2012, 101, 183902.

- [20] Chauhan, N.S.; Bathula, S.; Vishwakarma, A.; Bhardwaj, R.; Gahtori, B.; Srivastava, A.K.; Saravanan, M.; Dhar, A. A. *Materialia* 2018, 1, 168.
- [21] Rogl, G.; Zehetbauer, M.J.; Rogl, P.F. *Mater. Trans.* 2019, 60, 2071.
- [22] Rogl, G.; Ghosh, S.; Wang, L.; Bursik, J.; Grytsiv, A.; Mallik, R.C.; Chen, X.-Q.; Zehetbauer, M.; Rogl, P. *Acta Mater.* 2020, 183, 285.
- [23] S, Chen, Z. Ren, *Mater.Today*, 2013, 16387.
- [24] Vikram, B.S.; Kangsabanik, J.; Alam, A. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 15, 6364.
- [25] Hoat, D.M.; Naseri, M. *Chem. Phys.* 2020, 528, 110510.
- [26] Ciftci Y O, Mahanti S D, *J. Appl. Phys.* 2016 119 145703.
- [27] Kieven D, Klenk R, Naghavi S, Felser C, Gruhn T. *Phys. Rev B.* 2010, 81075208.
- [28] Ciftci Y O, and Evecen M, *Ph.Transit.* 2018, 91 1206.
- [29] Kamlesh P K, Gautam R, Kumari S and Verma A S; *Physica B: Condens. Matter*, 2021, 615 412536.
- [30] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R, Iyakutti K. and Kushwaha A. K, *Comput. Cond. Mat.* 2018 14 55.
- [31] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, and Luitz J 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria
- [32] Hohenberg P, and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* 136 B864
- [33] Allen B, Boltzmann theory and resistivity of metals 1996 in: J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), Kluwer, Boston pp. 219
- [34] Perdew J P, Burke S, and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* 77 3865 [35] Tran F, Blaha P, and Schwarz K, *J. Phys. Condens. Matter* , 2007, 19 196208.
- [35] Tran F, and Blaha P; *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102 226401.

Chapitre I

Généralités sur les alliages Heuslers

Full-Heusler

Half-Heusler

7

propriétés physiques riches, Les alliages demi-Heusler XYZ La troisième configuration de la FCC est inversée d'un quart. Les alliages demi-Heusler constituent généralement une variété très riche de semi-conducteurs classiques de symétrie Zinc blende (comme le ZnS) [6,7]. Au lieu de deux électrons de valence, il y a huit. Dans le réseau de type ZnS, le troisième atome occupe les sites vacants octaédriques. La structure est similaire à la structure ZB lorsque les sites de la l'atome Z sont inoccupés, ce qui est fréquent pour de nombreux semi-conducteurs [8].

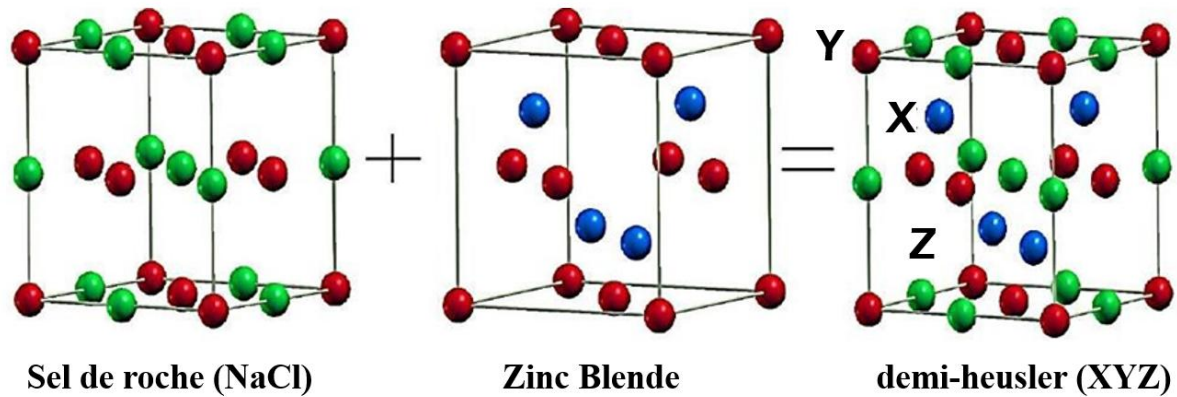


Figure I- 2. Représente la structure demi-Heusler

I-1.3. Alliages Heusler complets (X_2YZ)

Les alliages X_2YZ qui se sont cristallisés en :

- Configuration cubique régulière de Heusler (Type- Cu_2MnAl) présentant une symétrie $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ (N 225), [10]. Quand le nombre atomique de X excède ($Z(\text{X}) > Z(\text{Y})$), les atomes de X se positionnent sur des sites tétraédriques (0, 0, 0) et (1/2,1/2,1/2), alors que Y et Z sont situés sur des sites octaédriques (1/4,1/4,1/4) et (3/4,3/4,3/4), comme illustré dans la Figure I.2 (a).
- La configuration cubique inverse de Heusler (Type- Hg_2CuTi) associée au groupe spatial $\text{F}\bar{4}3\text{m}$ (N 216) [11]. Si $Z(\text{Y})$ dépasse $Z(\text{X})$, les atomes X se situent à 4a (0, 0,0) et 3d (3/4,3/4,3/4). Pour ce qui est des atomes Y et Z, ils occupent respectivement les positions 4b (1/2,1/2,1/2) et 4c (1/4,1/4,1/4) Figure I-2(b).

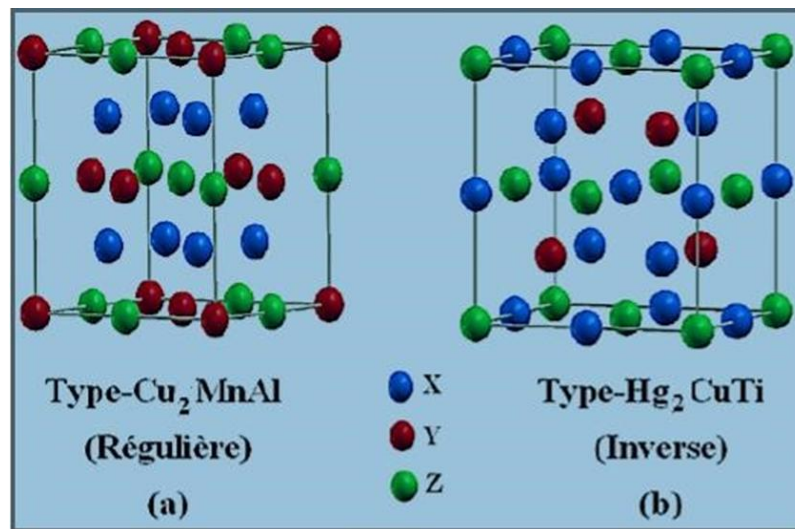


Figure I- 3. Représentation de diverses structures d'alliages Heusler complets

I-1.4. Composés Heusler quaternaires

Actuellement, la catégorie des alliages quaternaires de Heusler suscite un vif intérêt pour leur application dans les éléments spintroniques [12]. Si l'un des atomes X dans les composés X_2YZ est substitué par un autre métal de transition différent X' , cela donne lieu à une composition Heusler quaternaire $\text{XX}'\text{YZ}$, avec X et Y représentant des métaux de transition et Z étant des éléments du groupe principal (Figure I.3).

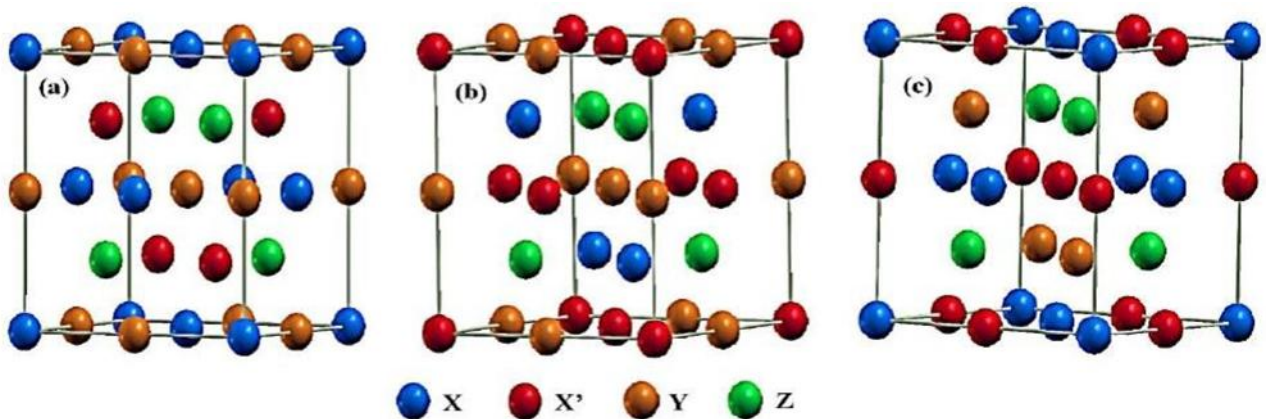


Figure I- 4. Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

Il y a trois configurations d'atomes différentes possibles pour la configuration de type LiMgPbSb [13,14] (voir tableau I.1).

Tableau I- 1. Les positions des atomes pour les trois configurations possibles pour les alliages Heusler quaternaires $XX'YZ$.

	$4a (0,0,0)$	$4c (1/4,1/4,1/4)$	$4b (1/2,1/2,1/2)$
1 ^{er} arrangement	X	Z	Y
2 ^{ème} arrangement	Z	Y	X
3 ^{ème} arrangement	Y	X	Z

I-3. Applications des alliages Heusler

Depuis leur découverte en 1903, les alliages Heusler ont éveillé un vif intérêt grâce à leurs multiples caractéristiques dans diverses applications technologiques. La nature semi-métallique est l'une des caractéristiques qui a contribué à l'expansion des recherches sur ces alliages. Cela provoque une polarisation de spin chez les électrons de conduction. Ainsi, les HMFs disposent d'un courant totalement polarisé par le spin et peuvent être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires MRAM (Mémoires à Accès Aléatoire Magnétique), ainsi que pour les dispositifs basés sur le spin, tels que les jonctions magnétiques par tunnel [15]. Par ailleurs, on peut ajuster leurs bandes interdites entre 0 et 4 eV en fonction de la disparité d'électronégativité des éléments constitutifs. Les problématiques actuelles, telles que la crise énergétique et la pollution environnementale, encouragent l'étude de nouveaux matériaux thermoélectriques de qualité supérieure [7]. Les alliages Heusler ont des applications potentielles au-delà de la spintronique, notamment dans le domaine de la supraconductivité [16] et de la mémoire à forme magnétique [17].

I-4. Les composantes d'alliage LiYGe ;LiYSi, LiLaGe,LiLaSi

I-4.1. Lithium (Li)

Le lithium a été mis au jour par Johan August Arfwedson en 1817. Il trouva en effet un nouveau sel dans des minéraux de lépidolite, de pétalite et de spodumène. Par la suite, William Thomas Brande et Humphry Davy isolèrent l'élément. Le nom de lithium lui fut donné, en référence au grec « lithos », « pierre », car il a été trouvé dans des minéraux.

Le métal lithium est d'un blanc argenté. Il s'agit d'un métal très sensible qui interagit principalement avec l'azote. Il réagit de manière violente et dangereuse à l'eau. Il peut être incendié. La gamme de températures où il se trouve sous forme liquide est très étendue. Le taux de ce métal dans la croûte terrestre est moyen, inférieur à celui du nickel et du cuivre. Ses caractéristiques physiques et chimiques sont plus proches de celles des métaux alcalins que de

celles de son propre groupe. Il se distingue par une grande chaleur spécifique et une conductivité thermique élevées, une viscosité faible et une densité faible. Les amines aliphatiques à chaînes courtes, telles que l'éthylamine, sont solubles dans le lithium métallique. De plus, il ne se dissout pas dans les hydrocarbures [18].



Figure I- 5. Échantillons de lithium métallique [19].

I-4.2. Yttrium (Y)

L'yttrium est un élément métallique de transition qui présente des similitudes avec les Lanthanides et a été historiquement classé comme une terre rare, en compagnie du Scandium et des Lanthanides. On ne l'a jamais observé à l'état sauvage dans la nature. C'est en 1789 que Johan Gadolin a identifié l'yttrium sous sa forme oxydée à partir d'un échantillon de gadolinite déniché par Carl Axel Arrhenius. D'après Anders Gustaf Ekeberg, ce nouvel oxyde a reçu le nom d'yttria. Friedrich Wöhler a isolé ce composant pour la première fois en 1828.



Figure I- 6. Yttrium sublimé-dendritiques pur à 99,99 % placé à côté d'un cube d'un cm d'arrête [20].

I-4.3. Germanium (Ge)

En 1886, Clemens Winkler (Allemagne) a découvert le germanium. Mendeleïev a prévu certaines propriétés de cet élément qui se trouve au-dessus du silicium dans son tableau périodique [21]. Le germanium présente une couleur blanche ou argentée pâle et une fragilité. Il est imperméable à l'air, à l'eau, aux bases et à une grande majorité des acides (sauf pour

l'acidenitrate). Il s'agit d'un semi-conducteur. C'est l'une des rares substances dont le volume s'accroît lorsqu'elle se transforme de l'état liquide en état solide [21].



Figure I- 7. Germanium est un métalloïde gris-blanc. C'est l'un des rares éléments dont le volume augmente lorsqu'il passe de l'état liquide à l'état solide [21].

I-4.4. Lanthane (La)

Le lanthane, qui porte le symbole La et a pour numéro atomique 57, est un métal argenté et gris qui se montre malléable et ductile. Il s'oxyde lorsqu'il est exposé à l'air et à l'eau. L'appellation de cet élément dérive du grec lanthanein, qui signifie « être caché », en raison de sa découverte tardive dans l'oxyde de cérium.

- **Découverte** : C'est en 1839 que le chimiste suédois Carl Gustaf Mosander a isolé le lanthane en manipulant de l'oxyde de cérium avec un acide nitrique dilué, mettant alors à jour un nouvel oxyde qu'il a appelé lanthana.

- **Caractéristiques** : Parmi les métaux des terres rares, le lanthane se distingue par sa réactivité la plus élevée. Il s'oxyde promptement au contact de l'air et interagit avec l'eau pour produire de l'hydroxyde de lanthane.



Figure I- 8: Échantillon de lanthane (La) illustrant ses propriétés métalliques [22].

I-4.5. Silicium (Si)

Le silicium, qui porte le symbole Si et a un numéro atomique de 14, est un métalloïde largement présent dans la croûte terrestre, où il compose approximativement 25,7 % de sa masse. Son

appellation provient du latin silex, qui veut dire « caillou ».

- **Découverte** : Malgré la connaissance de la silice (dioxyde de silicium) depuis l'Antiquité, le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius a été le premier à isoler le silicium élémentaire en 1823.

- **Caractéristiques** : Dans le secteur de l'électronique, le silicium est un semi-conducteur crucial, notamment pour la production de puces et de panneaux solaires. On l'utilise aussi dans la fabrication de céramiques et de verres.



Figure I- 9: Échantillons de silicium utilisés dans les applications industrielles [23].

I-5. Applications des matériaux

I-5.1. Applications de lithium

En tant qu'alcalin, le lithium a de multiples utilisations dans le domaine industriel. On l'emploie, par exemple, pour lustrer les porcelaines. Il est utilisé comme additif dans les piles alcalines afin d'améliorer sa durée de vie. On l'utilise également dans certaines méthodes de soudage, telles que le soudage au laiton. Il joue également un rôle essentiel dans les batteries-ion (anode), en particulier dans le domaine de l'électronique mobile [18].

Le lithium est utilisé depuis des années dans le domaine médical pour traiter les troubles bipolaires. Le traitement de référence est utilisé pour comparer les autres thymiques régulateurs. Les sels de lithium utilisent l'ion Li^+ comme principe actif, mais les mécanismes d'action précis demeurent encore controversés [18].

I-5.2. Applications d'Yttrium

Principalement utilisé pour la fabrication de phosphores, tels que ceux utilisés dans les téléviseurs à tube cathodique ou les LED. On s'en sert pour produire des électrodes, des électrolytes, des filtres électroniques, des lasers et des matériaux supraconducteurs, sans oublier diverses utilisations dans le domaine médical [20].

I-5.3. Applications de Germanium

Le germanium est obtenu à partir du processus de raffinage du cuivre, du zinc et du plomb. On le trouve souvent dans les semi-conducteurs. Les semi-conducteurs de haute qualité peuvent être obtenus à partir d'alliages contenant du phosphore, de l'arsenic, du gallium et de l'antimoine. Ainsi, le Germanium est employé dans les transistors et l'optoélectronique. On combine cet élément avec le silicium pour produire des circuits intégrés de haute performance.

Certains verres l'apprécient également pour sa transparence à l'infrarouge. Il est donc présent dans certaines fibres optiques. Dans les années 1980, le germanium a été considéré comme une matière première stratégique en raison de ces applications [21].

I-5.4. Applications de Lanthan

Le lanthane (La), élément des terres rares, possède de nombreuses applications, notamment les catalyseurs automobiles pour réduire les émissions polluantes, dans la fabrication de verres spéciaux pour caméras et télescopes, et dans des alliages métalliques pour améliorer leur résistance. Il joue un rôle clé dans les batteries nickel-métal-hydrure (NiMH) des véhicules hybrides et est présent dans les lampes fluorescentes ainsi que dans les aimants puissants. Dans le domaine médical, quelques composés de lanthane sont employés pour soigner l'hyperphosphatémie chez les patients atteints d'insuffisance rénale chronique [6].

I-5.5. Applications de Le silicium

Le silicium (Si) est un matériau clé dans diverses industries grâce à ses propriétés semi-conductrices et mécaniques. Il est largement utilisé dans l'électronique, notamment pour la fabrication de semi-conducteurs, de circuits intégrés et panneaux solaires photovoltaïques. Le silicium utilisé comme un dopant, pour améliorer la résistance des alliages et leurs durabilités. En construction, il est utilisé dans les ciments et les bétons comme composant principal. On le retrouve aussi dans les verres, les céramiques et les fibres optiques. En chimie, il est un ingrédient de base pour les silicones, utilisées dans de nombreuses applications industrielles. Enfin, le silicium est crucial pour les capteurs MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) [24].

I-6. Présentation différentes structure cristallines

La cristallographie est une branche de la science qui analyse la matière au niveau atomique. Elle s'intéresse essentiellement à la distribution spatiale des atomes ou des assemblages d'atomes, non seulement dans les solides, mais aussi dans d'autres états de la matière comme les liquides, les

gaz et autres. La cristallographie étudie aussi les liens entre la structure des substances et leurs caractéristiques physiques.

I-6.1. Structure du chlorure de sodium NaCl (B1)

Le NaCl est constitué d'une quantité égale d'ions sodium et d'ions chlorure agencés en alternance sur deux réseaux cristallins décalés l'un par rapport à l'autre de la moitié d'un côté, de sorte que chaque ion ait six ions de l'autre catégorie comme voisin le plus proche.

Le réseau de Bravais est un réseau cubique à faces centrées (CFC) : la base comprend un atome de Cl situé à (0 0 0), éloigné d'une demi-diagonale du cube de l'atome de Na positionné à ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$). Chaque cube élémentaire renferme quatre fois cette base [25 ; 26] :

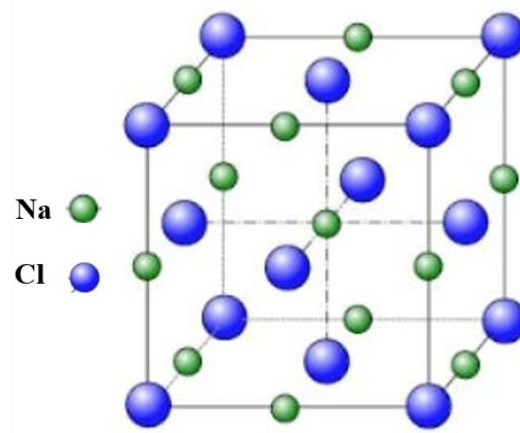


Figure I- 10 Structure du chlorure de sodium. Dans ce cristal ion est entouré des six ions de signe opposé. Le réseau spatial et la base comprend d'un ion Cl- en 000 et un ion Na+ en $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$. [25].

Tableau I- 2. Quelques exemples de cristaux ayant la structure de chlorure de sodium Na Cl

Cristal	a ((Å))	Cristal	a((Å))
LiF	4.02	AgCl	5.55
LiCl	5.13	CsF	6.01
NaF	4.62	RbBr	6.85
NaCl	5.64	CaTe	6.34
AgF	4.92	BaO	5.52

I-6.2. Structure Zinc blende Zn S(B3)

La structure ZnS est composée d'un nombre égal d'ions de zinc et d'ions de sulfure, disposés sur un réseau en forme de diamant de manière à ce que chaque ion ait quatre ions du type opposé. Pour les atomes de Zinc, les coordonnées sont 0, 0, 0. ; 0 1/2 1/2 ; 1/2 0 1/2 ; 1/2 1/2 0 ; tandis que les coordonnées des atomes de Sulfure sont 1/4 1/4 1/4 ; 1/4 3/4 3/4 ; 3/4 1/4 3/4 ; 3/4 3/4 1/4. Le CFC est utilisé dans le réseau, avec quatre molécules de Zn S par maille traditionnelle. Quatre atomes équidistants de l'espèce sont placés autour de chaque atome, opposés aux sommets d'un tétraèdre régulier.

Tableau I- 3. Quelques composés possédant la structure Zinc blende [25 ;27].

Cristal	$a(\text{\AA})$	Cristal	$a(\text{\AA})$
Cu F	4.26	Ga As	5.65
Si C	4.35	Al As	5.66
Cu Cl	5.41	Cd S	5.82
Zn S	5.41	In Sb	6.46
Al P	5.45	Ag I	6.47

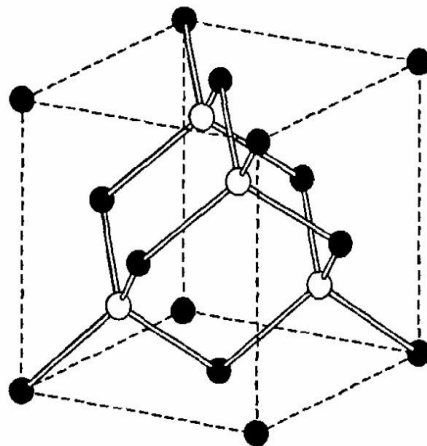


Figure I- 11: Structure cristalline cubique du sulfure de zinc (ZnS) de type sphalérite [28]

I-7. Propriétés mécaniques et dynamiques des alliages demi-Heusler

Les demi-Heuslers, caractérisés un ensemble de propriétés mécaniques et dynamiques remarquables, rendant ces matériaux adaptés pour diverses applications technologiques, notamment dans l'énergie et l'électronique. Ces propriétés découlent de leur structure cristalline ordonnée et de leur liaison chimique mixte.

I-7.1. Propriétés mécaniques**I-7.1. a) Module d'élasticité**

Le module d'élasticité, qui mesure la rigidité d'un matériau. Les alliages demi-Heusler présentent des modules élevés, généralement supérieurs à ceux des semi-conducteurs traditionnels (GaAs ou le Si), en raison de leurs liaisons covalentes et métalliques combinées [6 ;12]. Cette rigidité permet une résistance accrue à la déformation sous contrainte mécanique.

I-7.1. b) Dureté

La dureté des alliages demi-Heusler est directement liée à leur structure cristalline compacte et à la distribution homogène des atomes. Leur dureté les rend résistants à l'usure et adaptés aux environnements abrasifs [7].

I-7.1. c) Ténacité à la rupture

La ténacité des alliages demi-Heusler peut être affectée par des fissures cristallographiques. Toutefois, des ajustements de composition, tels que l'introduction d'éléments de renforcement ou des traitements thermiques, permettent d'améliorer leur résistance à la fracture [8].

I-7.2. Propriétés dynamiques**I-7.2. a) Phonons et propriétés vibratoires**

Les propriétés dynamiques des alliages demi-Heusler sont principalement dictées par le comportement des phonons, qui influencent la conductivité thermique et les interactions électro-phononiques. Ces matériaux présentent des fréquences de phonons élevées, indiquant une rigidité interatomique importante [12]. Cette propriété est essentielle pour des applications nécessitant un transfert de chaleur efficace ou une isolation thermique.

I-7.2. b) Effets de masse réduite

La présence d'atomes lourds dans certains alliages demi-Heusler peut entraîner des effets de masse réduite, modulant ainsi les fréquences de vibration atomique. Cela impacte directement les propriétés dynamiques et la stabilité thermique des matériaux [7].

I-7.2. c) Dynamique à haute température

Les alliages demi-Heusler montrent une excellente stabilité dynamique à haute température. Ils conservent leur structure cristalline même sous des contraintes thermiques, ce qui est crucial pour des applications dans des environnements extrêmes [8].

I-7.2. d) Transition de phase

Certaines compositions spécifiques des alliages demi-Heusler présentent des transitions de phase à haute température, qui peuvent être exploitées pour des dispositifs thermoélectriques ou magnétiques. Ces transitions influencent les propriétés mécaniques et dynamiques de manière significative [6].

I-8. Conductivité thermique des alliages demi-Heusler

La conductivité thermique ces alliages est une propriété clé pour des applications dans les dispositifs thermoélectriques et les systèmes nécessitant un transfert de chaleur contrôlé. Cette conductivité résulte principalement de la contribution des phonons et des électrons libres.

I-8.1. Mécanismes de conductivité thermique**I-8.1. a) Contribution des phonons**

La conductivité thermique dans les alliages demi-Heusler est majoritairement dominée par les vibrations du réseau cristallin, ou phonons. En raison de leur structure cristalline ordonnée, les interactions phononiques sont bien définies, mais peuvent être modifiées par des défauts ou des substitutions atomiques [6-7]. Ces défauts provoquent une diffusion des phonons, réduisant ainsi la conductivité thermique.

I-8.1. b) Contribution électronique

Dans les alliages demi-Heusler présentant une conductivité électrique élevée, comme ceux utilisés dans les dispositifs thermoélectriques, les électrons libres contribuent également à la conductivité thermique. Cette contribution, cependant, est généralement inférieure à celle des phonons dans la plupart des alliages [8].

I-8.1. c) Effet des éléments lourds

L'inclusion d'atomes lourds dans les alliages demi-Heusler, comme Sn ou Sb, diminue la conductivité thermique du fait d'une réduction de la vitesse des phonons et d'une augmentation de la diffusion phonon-phonon. Ce mécanisme est essentiel pour optimiser ces matériaux dans des applications thermoélectriques [12].

I-8.2. Facteurs influençant la conductivité thermique**I-8.2. a) Structure cristalline**

La structure cubique de type $MgAgAs$, caractéristique des alliages demi-Heusler, est essentielle pour contrôler la conductivité thermique. Les interactions atomiques et les liaisons chimiques déterminent la propagation des phonons dans le réseau [6].

I-8.2. b) Dopage et substitutions atomiques

Le dopage avec des éléments étrangers ou des substitutions atomiques introduisent des imperfections dans la structure cristalline, augmentant la diffusion des phonons et réduisant ainsi la conductivité thermique [7 ;14].

I-8.2. c) Température

La conductivité thermique des alliages demi-Heusler décroît généralement avec l'accroissement de la température, en raison de l'amplification des interactions phonon-phonon à haute température. Ce comportement est exploité pour des dispositifs fonctionnant dans des environnements thermiques extrêmes [12].

I-8.3. Applications liées à la conductivité thermique**I-8.3. a) Dispositifs thermoélectriques**

La faible conductivité thermique intrinsèque des alliages demi-Heusler, combinée à une conductivité électrique élevée, les rend idéaux pour des applications thermoélectriques, telles que les générateurs thermoélectriques et les dispositifs de refroidissement [7].

I-8.2. b) Gestion thermique

Grâce à leur capacité à moduler la conductivité thermique par des ajustements de composition, les alliages demi-Heusler sont utilisés pour des systèmes nécessitant un contrôle précis du transfert de chaleur, comme les systèmes électroniques et les échangeurs thermiques [6].

I-9. Propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler

Les alliages demi-Heusler (XYZ) sont particulièrement attractifs pour les applications thermoélectriques grâce à leur combinaison unique de conductivité électrique importante, de conductivité thermique réduite et de facteur Seebeck modulable. Ces propriétés font d'eux des candidats idéaux à la conversion d'énergie thermique en énergie électrique et pour les dispositifs de refroidissement.

I-9.1. Principes fondamentaux des propriétés thermoélectriques**I-9.1. a) Facteur de mérite (ZT)**

Les caractéristiques thermoélectriques d'un matériau sont quantifiées par le facteur de mérite,

$ZT = T \cdot S^2 \frac{\sigma}{\kappa}$ où (σ) est la conductivité électrique, (S) le facteur Seebeck, (κ) la conductivité thermique, et (T) la température absolue. Les alliages demi-Heusler ont un ZT optimisé grâce à une faible conductivité thermique et une conductivité électrique ajustable [6-7].

I-9.1. b) Facteur Seebeck (S)

Les alliages demi-Heusler possèdent des valeurs élevées du facteur Seebeck, en particulier lorsque des éléments fortement électronégatifs ou des substitutions atomiques sont introduits, ce qui accroît l'asymétrie des densités d'états à proximité du niveau de Fermi [12].

I-9.2. Optimisation des propriétés thermoélectriques**I-9.2. a) Dopage et substitutions atomiques**

Le dopage des alliages demi-Heusler, comme l'introduction d'éléments tels que le Ni, Sb ou Ti, permet de moduler la densité d'états électroniques et de réduire la conductivité thermique par diffusion phononique. Cela améliore considérablement le facteur de mérite [8 ;14].

I-9.2. b) Contrôle de la conductivité thermique

L'introduction de défauts cristallins et d'atomes lourds permet de diminuer la conductivité thermique, essentiellement phononique. Ces méthodes diminuent la diffusion des phonons sans impacter de manière importante la conductivité électrique [7].

I-9.2. c) Effets de la température

Les alliages demi-Heusler montrent une performance accrue à des températures élevées, généralement dans la plage de 600–1000 K, pour un usage dans des environnements industriels exigeants [6,12].

I-9.3. Applications thermoélectriques**I-9.3. a) Générateurs thermoélectriques**

Les alliages demi-Heusler sont utilisés dans des générateurs thermoélectriques pour convertir les déchets thermiques en énergie électrique. Leur conductivité thermique réduite associée combinée à une haute conductivité électrique améliore leur performance dans ces dispositifs [7].

I-9.3. b) Refroidissement thermoélectrique

Les dispositifs de refroidissement thermoélectriques exploitent les propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler pour des systèmes nécessitant une gestion thermique efficace, tels que les composants électroniques et les systèmes de refroidissement automobile [6].

I-9.4. Défis et perspectives

Bien que les alliages demi-Heusler aient des performances thermoélectriques prometteuses, des efforts supplémentaires sont nécessaires pour optimiser leur ZT à travers des techniques avancées de nanostructuration et de conception de matériaux composites [14].

Références

- [1] Rappe, A.M., et al., Optimized pseudopotentials. *Physical Review B*, 1990. 41(2): p. 1227.
- [2] Shirley, E.L., et al., Extended norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 1989. 40(6): p. 3652.
- [3] Ritchie, L., et al., Magnetic, structural, and transport properties of the Heusler alloys Co_2MnSi and NiMnSb . *Physical Review B*, 2003. 68(10): p. 104430.
- [4] Nishino, Y., et al., Semiconductorlike behavior of electrical resistivity in Heusler-type Fe_2VAl compound. *Physical review letters*, 1997. 79(10): p. 1909.
- [5] Morcrette, M., et al., Influence of electrode microstructure on the reactivity of Cu_2Sb with lithium. *Electrochimica acta*, 2007. 52(17): p. 5339-5345.
- [6] Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 2011. 39(1): p. 1-50.
- [7] Casper, F., et al., Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 2012. 27(6): p. 063001.
- [8] Nanda, B. and I. Dasgupta, Electronic structure and magnetism in doped semiconducting half-Heusler compounds. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005. 17(33): p. 5037.
- [9] Heusler, F., Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus magnetischen Metallen. *Angewandte Chemie*, 1904. 17(9): p. 260-264.
- [10] De Groot, R., R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, and K.H.J. Buschow, *Phys. Rev. Lett.* 50, 2024 (1983). *Phys. Rev. Lett.*, 1983. 50: p. 2024.
- [11] Pušelj, M. and Z. Ban, Ternärephasen des Typs MIVMIB (IIB) Hg_2 . *Journal of the Less Common Metals*, 1975. 42(3): p. 279-283.
- [12] Yan, P.-L., et al., The structural, electronic, magnetic and mechanical properties of quaternary Heusler alloys ZrTiCrZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, In, Si, Ge, Sn}$): a first-principles study. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016. 49(25): p. 255002.
- [13] Ma, J., et al., New Half-Metallic Materials: FeRuCrP and FeRhCrP Quaternary Heusler Compounds. *Materials*, 2017. 10(12): p. 1367.
- [14] Gao, Y. and X. Gao, The half-metallicity of LiMgPdSn -type quaternary Heusler alloys FeMnScZ ($\text{Z} = \text{Al, Ga, In}$): A first-principles study. *AIP Advances*, 2015. 5(5): p. 057157.
- [15] Felser, C., C. Felser, B. Heitkamp, F. Kronast, D. Schmitz, S. Cramm, H.A. Dürr, H.-J. Elmers, G.H. Fecher, S. Wurmehl, T. Block, D. Valdaitsev, S.A. Nepijko, A. Gloskovskii, G.

- Jakob, G. Schönhense, and W. Eberhardt, J. Phys.: Condens. Matter 15, 7019 (2003). J. Phys.: Condens. Matter, 2003. 15: p. 7019.
- [16] Winterlike, J., J. Winterlik, GH Fecher, C. Felser, M. Jourdan, K. Grube, F. Hardy, H. von Löhneysen, KL Holman, and RJ Cava, Phys. Rev. B 78, 184506 (2008). Phys. Rev. B, 2008. 78: p. 184506.
- [17] Blum, C.G., et al., Exploring the details of the martensite–austenite phase transition of the shape memory Heusler compound Mn_2NiGa by hard x-ray photoelectron spectroscopy, magnetic and transport measurements. Applied Physics Letters, 2011. 98(25): p. 252501.
- [18] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-lithium-12336/>
- [19] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Lithium>
- [20] Mémoire de wafaa. L'étude électronique de ScN , YN et leur alliage YScN.2017/2018
- [21] <https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-germanium-4190/>
- [22] Johnson, T., Lee, M., & Carter, R. (2019). *Metallic Properties of Rare Earth Elements*. Journal of Materials and Metallurgy, 32(8), 451-460.
- [23] Smith, J., Brown, T., & Taylor, R. (2020). *Silicon Applications in Modern Industries*. Materials Science Review, 58(4), 322-335.
- [24] Lurie, A., Smith, J., & Brown, P. (2018). *Applications industrielles et avancées du silicium*. Journal of Materials Science, 45(12), 1024-1036.
- [25] Kittel.C Introduction to solid state physics, [1996]. ed. John Wiley Sons,Inc. 7th ed.
- [26] Neil–W Ashcroft. Solid State Physics livre 1976 - 826 pages
- [27] Ashcroft.N.W. and N.D. Mermin, Solid State Physics, (Holt, Rinehart, and Winston, New York,1976).
- [28] Miller, A., Johnson, B., & Taylor, C. (2016). Crystal Structures and Applications of Zinc Sulfide (ZnS). Journal of Crystallography, 12(3), 213-225.

Chapitre II

Méthode de calcul

I-1. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II-1.1 Équation de Schrödinger à un électron

L'équation de Schrödinger est l'une des plus compliquées de la physique quantique, et elle a rencontré de nombreuses difficultés et obstacles.

Afin de traiter les grands systèmes quantiques, qui contiennent une multitude de défis et d'obstacles, notamment les électrons, qui ont poussé les chercheurs à trouver une méthode alternative pour calculer les propriétés électroniques de ces systèmes.

Ils ont élaboré l'un des concepts les plus cruciaux, la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), qui s'appuie sur des approximations de l'équation de Schrödinger. Cette théorie s'appuie sur des approximations de l'équation de Schrödinger, ce qui la rend plus efficace pour les systèmes quantiques complexes.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une vue d'ensemble détaillée de la théorie DFT, en commençant par ses origines et en continuant par l'importance de ses approximations. Nous nous pencherons également sur l'importance de la théorie DFT dans la recherche scientifique. Nous aborderons également la définition du logiciel utilisé dans notre étude.

Les solides sont constitués fondamentalement d'un ensemble de particules élémentaires, essentiellement des ions et des électrons. La mécanique classique montre rapidement ses limites, nécessitant ainsi l'utilisation de la mécanique quantique, qui est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], est formulée ainsi :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{II.5}$$

Avec :

- E : énergie totale du système,
- Ψ : fonction d'onde du système (fonction propre),
- $\hat{H}$: opérateur Hamiltonien.

L'Hamiltonien total $\hat{H}_T$ d'un cristal peut être exprimé par:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{II.6}$$

Où :

- $\hat{T}_n$ est l'énergie cinétique des noyaux, donnée par : $\hat{T}_n = -\sum_A \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$

- $\hat{T}_e$ est l'énergie cinétique des électrons, donnée par : $\hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar}{2m_A} \nabla_i^2$

- $\hat{V}_{n-n}$ représente l'énergie potentielle d'interaction coulombienne entre les noyaux :

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_B|}$$

- $\hat{V}_{n-e}$ correspond à l'énergie potentielle d'attraction coulombienne entre les électrons et les

noyaux : $\hat{V}_{n-e} = -\sum_{i,A} \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_A - R_i|}$

- $\hat{V}_{e-e}$ représente l'énergie potentielle de répulsion coulombienne entre les électrons

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

II-1.2. L'Approximation de Born-Oppenheimer

Selon l'approximation introduite par Born et Oppenheimer [2], les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement. Par conséquent, il est raisonnable, dans une première approche, de négliger le mouvement nucléaire en comparaison de celui des électrons. Le réseau nucléaire est alors considéré comme rigide, produisant un potentiel périodique statique dans lequel évoluent les électrons. Dans cette approximation, $\hat{T}_n$ est négligée, et $\hat{V}_{n-e} = Cte$ et peut-être simplement intégrée à une référence d'énergie. Ainsi, l'équation (II.6) se simplifie par:

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad \text{II.7}$$

Dans cette approximation adiabatique, la fonction d'onde s'écrit:

$$\Psi(R, r) = \Psi_n(R) \cdot \Psi_e(r) \quad \text{II.8}$$

Où :

- $\Psi_n(R)$ désigne la fonction d'onde nucléaire,

- $\Psi_e(r)$ représente la fonction d'onde électronique.

À ce stade, plusieurs approches sont envisageables pour résoudre l'équation simplifiée (II.7). Parmi les premières et les plus couramment utilisées figurent les méthodes de Hartree [2] et Hartree-Fock [3], toutes deux fondées initialement sur l'hypothèse d'électrons évoluant de manière indépendante dans un potentiel moyen.

II-1.2.3. Approximation à un électron de Hartree-Fock

Selon cette approximation chaque électron évolue de manière indépendante dans un potentiel moyen généré par les autres électrons et des noyaux. Sous cette hypothèse, l'Hamiltonien total du système peut être exprimé en somme des H_i individuels décrivant chacun des électrons

$$H = \sum_i H_i \quad \text{II.9}$$

Avec chaque Hamiltonien individuel H_i donné par :

$$H_i = \frac{p^2}{2m} + V(r) \quad \text{II.10}$$

Où $V(r)$ représente un potentiel périodique généré par le réseau cristallin.

Ainsi, l'équation fondamentale du solide selon cette approximation s'écrit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E(K) \cdot \Psi(\vec{r}) \quad \text{II.11}$$

Où :

- $\Psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde propre,
- $E(K)$ représente l'énergie propre.

Bien que cette méthode soit très répandue, elle présente des limites importantes en termes de précision lorsqu'elle est appliquée aux solides. C'est pour cette raison qu'une approche plus moderne et plus précise, la DFT, est aujourd'hui privilégiée pour traiter ce type de systèmes complexes.

II-1.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme l'indique son nom, la DFT utilise la densité électronique comme grandeur fondamentale. Cette approche repose sur l'idée de substituer la fonction d'onde $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, un objet complexe dépendant simultanément de trois coordonnées spatiales et des coordonnées de spin de N électrons, par la densité électronique $\rho(x)$, une grandeur beaucoup plus simple qui ne dépend que des coordonnées spatiales (x, y, z) et du spin σ .

En apparence, remplacer Ψ par ρ pourrait impliquer une perte importante d'informations, ce qui pourrait théoriquement compliquer le calcul précis des propriétés des systèmes. Cependant, les théorèmes fondamentaux énoncés par Hohenberg et Kohn assurent que l'état fondamental peut être déterminée par minimisation d'une fonctionnelle de la densité, plus simple à manipuler que la fonction d'onde initiale.

En pratique, cette fonctionnelle universelle n'a pas de forme précise connue, ce qui rend nécessaire l'introduction d'approximations pour son évaluation concrète. Généralement, ces approximations impliquent la densité électronique et ses gradients spatiaux, et sont obtenues grâce aux méthodes du calcul variationnel, lesquelles seront abordées dans les sections suivantes [3].

II-1.3.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn(HK)

Les deux théories de base de la théorie DFT ont été établies par Hohenberger et Kuhn[4] :

Théorie I :

La théorie stipule que l'énergie totale E d'une particule (N électrons) dans l'état fondamental est liée au potentiel externe (r) des noyaux et considérée la seule et unique fonction de la densité électronique (r) :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad \text{II.12}$$

où : $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonction de densité électronique universelle donnée par :

$$F[\rho(\vec{r})] = T(\rho) + Ve-e[\rho(r)] \quad \text{II.13}$$

$T(\rho)$: Énergie cinétique

$Ve-e$: Énergie d'interaction électron-électron

La deuxième théorie :

Ce théorème stipule que si un potentiel externe constant (r) est présent, l'énergie de l'état fondamental E_0 peut être calculée en réduisant au minimum l'énergie totale du système (ρ). La densité d'électrons (r) correspondant à l'énergie minimale est identifiée par $\rho_0(r)$.

$$\text{Où: } E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{II.14}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = \min[F[\rho(\vec{r})] + \int \hat{V}_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}] \quad \text{II.15}$$

Cependant, les théorèmes de HK ne fournissent pas une forme explicite de $F[\rho(\vec{r})]$, ce qui rend nécessaire l'emploi d'approximations dans les calculs pratiques.

II-1.3.2. Equations de Kohn et Sham (KS)

Kohn et Sham [5] ont introduit une approche alternative en 1965 consistant à remplacer un système réel d'électrons en interaction par un système fictif équivalent, constitué d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif. Cette méthode permet ainsi d'établir une correspondance rigoureuse entre l'énergie et $\rho(\vec{r})$ d'état fondamental du système réel en interaction, et celles du système fictif sans interaction. Par conséquent, $\rho(\vec{r})$ ainsi que l'énergie de l'état fondamental du système réel sont préservées dans ce système auxiliaire.

Les théorèmes de HK restent valides pour ce système fictif, permettant d'écrire explicitement la fonctionnelle universelle $F[\rho(\vec{r})]$ sous la forme suivante :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{II.16}$$

Où :

- $T_0[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système d'électrons non interagissants,
- $E_H[\rho(\vec{r})]$ est le terme de Hartree.
- $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation.
- $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ représente l'interaction externe, notamment celle entre les électrons et les noyaux.
- $E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ regroupe les corrections nécessaires.

L'approche KS s'écrit alors comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad \text{II.17}$$

Le potentiel effectif utilisé dans cette équation se décompose ainsi :

$$\hat{V}_{eff} = \hat{V}_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} \quad \text{II.18}$$

$\hat{V}_{xc}$ est défini comme la dérivée fonctionnelle suivante

$$\hat{V}_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{II.19}$$

Enfin, la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$ du système fictif est obtenue par sommation:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{II.20}$$

La force de la méthode KS réside principalement dans sa procédure auto-cohérente (« self-consistent »), dont la démarche itérative est schématisé par le cycle représenté dans la Figure

II.1. La résolution des équations de KS nécessite la détermination successive du potentiel de Hartree V_H , du potentiel V_{XC} , ainsi que $\rho(\vec{r})$ associée aux fonctions d'onde dans la procédure suivante :

1. Choisir $\rho_0(\vec{r})$.
2. Résoudre les équations de KS à partir de cette densité initiale pour déterminer les fonctions d'onde de particules indépendantes $\phi_i(\vec{r})$.
3. Calculer la nouvelle $\rho_{KS}(\vec{r})$.
4. Comparer $\rho_{KS}(\vec{r})$ calculée à la densité initiale $\rho(\vec{r})$. Si les densités concordent, le processus converge et $\rho_{KS}(\vec{r})$ permettant ainsi le calcul de l'énergie totale. Dans le cas contraire, le processus est répété depuis l'étape 2 avec la nouvelle densité obtenue.

Cette démarche constitue un cycle itératif auto-cohérent (voir la Figure II.1).

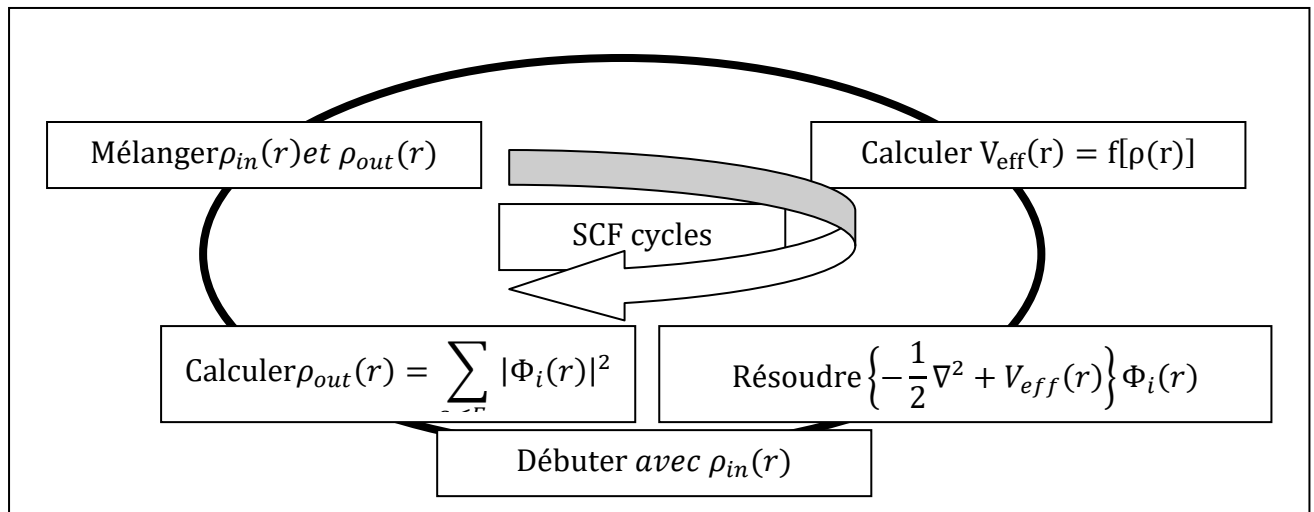


Figure II-1. Cycle self consistent

II-1.4. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ peut elle-même être subdivisé en deux composantes :

- Une fonctionnelle d'échange $E_X[\rho(\vec{r})]$.
- Une fonctionnelle de corrélation $E_C[\rho(\vec{r})]$, qui incorpore les effets dynamiques liés aux corrélations entre les mouvements des électrons.

L'approximation précise de cette fonctionnelle est cruciale pour la qualité des résultats obtenus via la DFT. Les approches les plus répandues pour approximer $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ seront présentées dans les sections suivantes.

II-1.4.1. Différents types de fonctionnelles d'échange et de corrélation

II-1.4.1.1. Approximations locales de la fonctionnelle d'échange-corrélation : LDA et LSDA

LDA constitue l'une des premières tentatives pour modéliser la fonctionnelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ au sein de la DFT. Elle basée sur l'idée que, localement, un système électronique réel est considéré à un gaz d'électrons homogène (HEG –Homogeneous Electron Gas). Ainsi $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime comme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad \text{II.21}$$

Dans cette expression, ε_{xc}^{hom} décompose en deux parties principales :

$$\varepsilon_{xc}^{hom} = \varepsilon_x^{hom} + \varepsilon_c^{hom}$$

L'énergie d'échange homogène ε_x^{hom} , souvent appelée énergie de Dirac, est donnée par :

$$\varepsilon_x^{hom} = \varepsilon_x^{Dirac} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}} = \frac{0.458}{r_s} u. a$$

Avec le paramètre de densité électronique r_s défini par :

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot a_0$$

Où a_0 est le rayon de Bohr.

La composante de corrélation ε_c^{hom} , plus complexe, ne dispose pas d'expression analytique universelle exacte. Elle est généralement obtenue par ajustement sur des résultats issus de simulations numériques du gaz d'électrons homogène. Plusieurs formulations empiriques ont été proposées, parmi lesquelles :

- Vosko-Wilk-Nusair (VWN) [6],
- Perdew-Zunger (PZ81) [7, 8],
- Cole-Perdew (CP) [9],
- Perdew-Wang (PW96) [10].

L'approximation LDA peut être généralisée aux systèmes magnétiques en introduisant la dépendance au spin, ce qui conduit à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Celle-ci applique l'approche LDA séparément aux densités électroniques de spin opposés $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$, permettant ainsi de traiter des matériaux présentant un ordre magnétique.

II-1.4.2. Développement en gradient

Bien que les approximations LDA et LSDA aient démontré leur efficacité dans la description de nombreuses propriétés structurales des matériaux, elles présentent néanmoins certaines limites. En particulier, elles tendent à surestimer l'énergie de cohésion et deviennent insuffisantes pour des systèmes électroniques fortement inhomogènes.

Sur le plan théorique, la LDA (ou LSDA) peut être vue comme une approche du premier ordre dans un développement fonctionnel en série autour de la densité électronique. Le développement en gradient constitue une extension naturelle de cette approche, dans laquelle les dérivées spatiales de la densité électronique sont progressivement introduites. La première amélioration est l'approximation (GGA – Generalized Gradient Approximation).

E_{xc}^{LDA} peut être exprimée de la manière générale :

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) F_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}), \nabla^2 \rho(\vec{r}) \dots] d\vec{r} \quad \text{II.22}$$

Dans cette expression, ε_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation locale, tandis que F_{xc} est un facteur correctif dépendant des gradients de la densité électronique. Lorsque l'on limite le développement à l'ordre du premier gradient, on obtient l'approximation de GGA.

II-1.4.2.1. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

GGA constitue une avancée directe de la LDA en incluant explicitement les dérivées spatiales de la densité électronique. Contrairement à la LDA, qui se base uniquement de la valeur locale de la densité $\rho(\vec{r})$, la GGA introduit la dépendance aux gradients $\nabla \rho(\vec{r})$, ce qui permet une meilleure description des systèmes électroniques inhomogènes.

La forme typique de $E_{xc}(\rho)$ exprimée par:

$$E_{xc}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}),] d\vec{r} \quad \text{II.23}$$

Si l'on se limite à un développement du gradient au second ordre, on obtient une expression du type :

$$\varepsilon_{xc}[\rho] = \int A_{xc}[\rho] \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} + \int C_{xc}(\rho) \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} d\vec{r} \quad \text{II.24}$$

Dans cette formulation, le terme principal correspond à celui de la LDA, tandis que le terme correctif introduit l'effet du gradient de la densité.

La première GGA proposée dans la littérature est due à Langreth [11], et s'exprime comme suit pour les parties échange et corrélation :

$$\varepsilon_x = \varepsilon_x^{LDA} - a \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} \left(\frac{7}{9} + 18f^2 \right) \quad \text{II.25}$$

$$\varepsilon_c = \varepsilon_c^{RPA} + a \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|^2}{\rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}}} (2e^{-F} + 18f^2) \quad \text{II.26}$$

Avec :

$$- F = b |\nabla \rho(\vec{r})| / \rho(\vec{r})^{\frac{7}{6}},$$

$$- b = (9\pi)^{\frac{1}{6}} f,$$

$$- a = \pi / 16 (3\pi^2)^{\frac{4}{3}},$$

$$- f = 0.15$$

Une des formulations les plus connues et les plus utilisées est celle suggérée par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996 (PBE96) [10].

Il y a d'autres types de fonctionnelles plus sophistiquées que la GGA, telles que :

- Les fonctionnelles méta-GGA [12], qui intègrent également la densité du courant cinétique ou la dérivée seconde de la densité,
- Les fonctionnelles hybrides, qui mélangent les contributions de la DFT.

II.2. Méthode de Calcul FP-LAPW

On peut subdiviser trois groupes, selon qu'elles nécessitent ou non des données expérimentales :

- **Méthodes empiriques** : ces méthodes reposent largement sur des données expérimentales pour établir les paramètres nécessaires aux calculs.
- **Méthodes semi-empiriques** : elles combinent des paramètres expérimentaux et des données théorique.
- **Méthodes ab initio** : également appelées méthodes de premier principe, elles s'appuient uniquement sur les constantes fondamentales, sans recours préalable à l'expérimentation.

Parmi Les méthodes ab initio, fondées sur des concepts théoriques rigoureux, se sont imposées comme des outils puissants. Parmi les approches basées sur DFT, on peut citer trois grandes familles:

- Méthodes utilisant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [13, 14] : elles sont particulièrement adaptées à la description des bandes d'électrons « d », notamment dans les métaux de transition.
- Méthodes basées sur les ondes planes orthogonalisées (OPW) [15, 16] : elles sont plus efficaces pour modéliser les bandes des métaux simples de type « s-p ».
- Méthodes cellulaires : cette catégorie regroupe notamment les ondes planes augmentées (APW) [17] et la méthode de la fonction de Green développée par Korringa, Kohn et Rostoker (KKR) [18, 19]. Ces approches sont utilisables pour une grande variété de structures cristallines.

Parmi les évolutions notables, les méthodes linéarisées introduites par Andersen [20] ont apporté une amélioration d'avantage de l'efficacité numérique. Les méthodes LAPW (Linearized Augmented Plane Wave) et LMTO (Linearized Muffin-Tin Orbital). Ils permettent de diminuer le temps de traitement tout en gardant une précision élevée. La méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), constitue aujourd'hui l'un des outils puissants et les plus précis.

II-2.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Dans un article fondateur publié en 1937, Slater [21] introduisit la méthode APW comme base de fonctions pour gérer équations relatives à un électron, que l'on assimile aux équations de KS dans le cadre de la DFT. Le principe fondamental de la APW repose sur la division de la cellule primitive cristalline en deux régions distinctes :

- des sphères atomiques (Muffin-Tin) dans lesquelles la fonction d'onde est exprimée en produit de fonctions radiales et d'harmoniques sphériques,
- une région interstitielle décrite par des ondes planes.

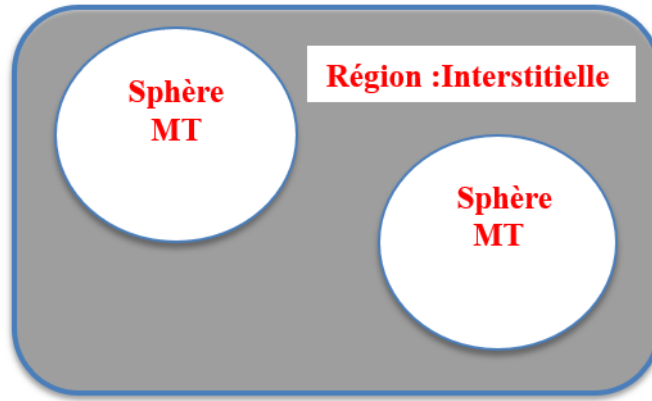


Figure II-2. Division d'une maille élémentaire contenant deux atomes en deux zones : sphères Muffin-Tin et région interstitielle.

La fonction d'onde selon la région considérée, comme exprimé dans l'équation suivante [34]:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega R_\alpha}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.27}$$

Où :

- R_α est le rayon de la sphère Muffin-Tin,
- Ω le volume de la cellule primitive,
- C_G et A_{lm} sont les coefficients des développements en ondes planes et en harmoniques sphériques respectivement.
- U_l est la solution radiale régulière.

Cette fonction radiale U_l satisfait l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d^2}{dr^2}(rU_l) + \left[E_1 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] rU_l = 0 \quad \text{II.28}$$

Ici, $V(r)$ fait référence au potentiel Muffin-Tin et E_1 correspond à l'énergie de linéarisation. Ces fonctions radiales sont orthogonales par rapport aux états du cœur :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \left(\frac{d^2}{dr^2} rU_1 \right) - U_1 \left(\frac{d^2}{dr^2} rU_2 \right) \quad \text{II.29}$$

Le recouvrement des fonctions est alors évalué par intégration par parties. Cette méthode est particulièrement performante pour les composés à symétrie CFC. Toutefois, sa précision décroît lorsque la symétrie diminue.

Les coefficients A_{lm} sont représentés en termes des coefficients C_G des ondes planes dans l'espace interstice, afin d'assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la limite des sphères MT, conformément à :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{II.30}$$

Où j_l est la fonction de Bessel sphérique de premier type. L'origine des coordonnées est centré sur la sphère MT.

Toutefois, APW présente certaines limitations. En fonction de la valeur de E_l la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir négative à la limite de la sphère. Pour remédier à ces difficultés, plusieurs améliorations ont été proposées, notamment par Koelling [22] et Andersen [23]. La méthode FP-LAPW est ainsi née de ces perfectionnements, en construisant $\phi(r)$ comme une combinaison linéaire de $U_l(r)$ et de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$, offrant une meilleure flexibilité et une précision accrue dans la résolution des équations de KS.

II-2.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

LAPW met en place une linéarisation des fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) pour surmonter les limites associées à la dépendance énergétique des fonctions radiales. Les fonctions $U_l(r)$ sont analogue à la méthode APW, c'est-à-dire comme solutions régulières de l'équation de Schrödinger radiale suivante :

$$\frac{d^2}{dr^2}(rU_1) + \left[V(r) + \frac{l(l+1)}{r^2} - E_1 \right] rU_1(r) = rU_1 \quad \text{II.31}$$

Dans le cadre non relativiste, l'emploi conjoint de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ garantit la continuité de la fonction d'onde à la limite entre la sphère MT et la zone interstitielle. Par conséquent, la fonction d'onde étendue peut être exprimée comme suit :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{II.32}$$

Cette méthode permet de mieux adapter les fonctions de base aux variations locales du potentiel dans chaque région de l'espace. Elle constitue le fondement de la méthode FP-LAPW, qui représente une version encore plus avancée, sans aucune approximation sur la forme du potentiel.

FP-LAPW permet notamment de résoudre l'équation de Poisson pour le potentiel total, en assurant la continuité de celui-ci à la surface des sphères MT. Le potentiel $V(\vec{r})$ est ainsi défini selon :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & \text{si } \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{si } \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{II.33}$$

Les fonctions élémentaires au sein des sphères MT sont déterminées, à l'instar de la LAPW, par une combinaison linéaire des fonctions radiales U_l et de leurs dérivées $\dot{U}_l$. Cela garantit une continuité impeccable de la fonction d'onde et du potentiel dans toute la cellule cristalline.

Cette approche offre une grande précision pour la modélisation des propriétés électroniques des matériaux complexes.

II-2.3. Code Wien2k

Un groupe de chercheurs de l'université de Vienne en Autriche a conçu un programme dénommé Wien (qui signifie Vienne en allemand) en 1990. Wien2K, le programme le plus couramment utilisé en 2000, repose sur FP-LAPW dans le contexte de la DFT (Théorie de la Fonctionnalité de Densité), et fait appel à l'une des approximations évoquées précédemment. L'outil WIEN2k, élaboré par Blaha et son équipe [24], figure parmi les plus prisés pour l'analyse des caractéristiques électroniques des matériaux. WIEN2k a fait ses preuves dans plusieurs domaines, tels que :

- le calcul du gradient du champ électrique [25, 26],
- la recherche sur les systèmes supraconducteurs à haute température [27],
- l'examen des structures minérales [28],
- l'investigation des surfaces métalliques, en particulier celles des métaux de transition [29],
- les recherches sur les oxydes non ferromagnétiques [30].

Le code est structuré en plusieurs modules indépendants interconnectés via des scripts shell (figure II.3). Ces modules remplissent chacun des rôles spécifiques dans le processus de calcul :

- **NN**: permet de fixer les rayons des sphères atomiques (MT).
- **LSTART**: génère les densités atomiques et décide du traitement des orbitales.
- **SYMMETRY**: établit le groupe ponctuel de chaque site atomique, génère l'expansion en harmoniques sphériques (LM).
- **KGEN**: construit l'échantillonnage des états électroniques.
- **DSTART**: produit une densité électronique initiale par superposition des densités atomiques obtenues via LSTART.

Une fois cette densité initiale obtenue, un cycle d'autocohérence (cycle SCF est lancé. Ce cycle repose sur:

- **LAPW0**: calcule le potentiel électronique.
- **LAPW1**: Résout les équations de KS concernant les états de valence et détermine les valeurs propres ainsi que les fonctions d'onde correspondantes.
- **LAPW2**: évalue la densité de valence à partir des fonctions propres.
- **LCORE**: calcule les états électroniques du cœur et les densités associées.
- **MIXER**: effectue la mixture entre la densité d'entrée et celle obtenue en sortie du cycle, jusqu'à convergence.

Le code WIEN2k offre ainsi une architecture modulaire, robuste et hautement précise, adaptée à une grande variété de systèmes cristallins et de propriétés électroniques.

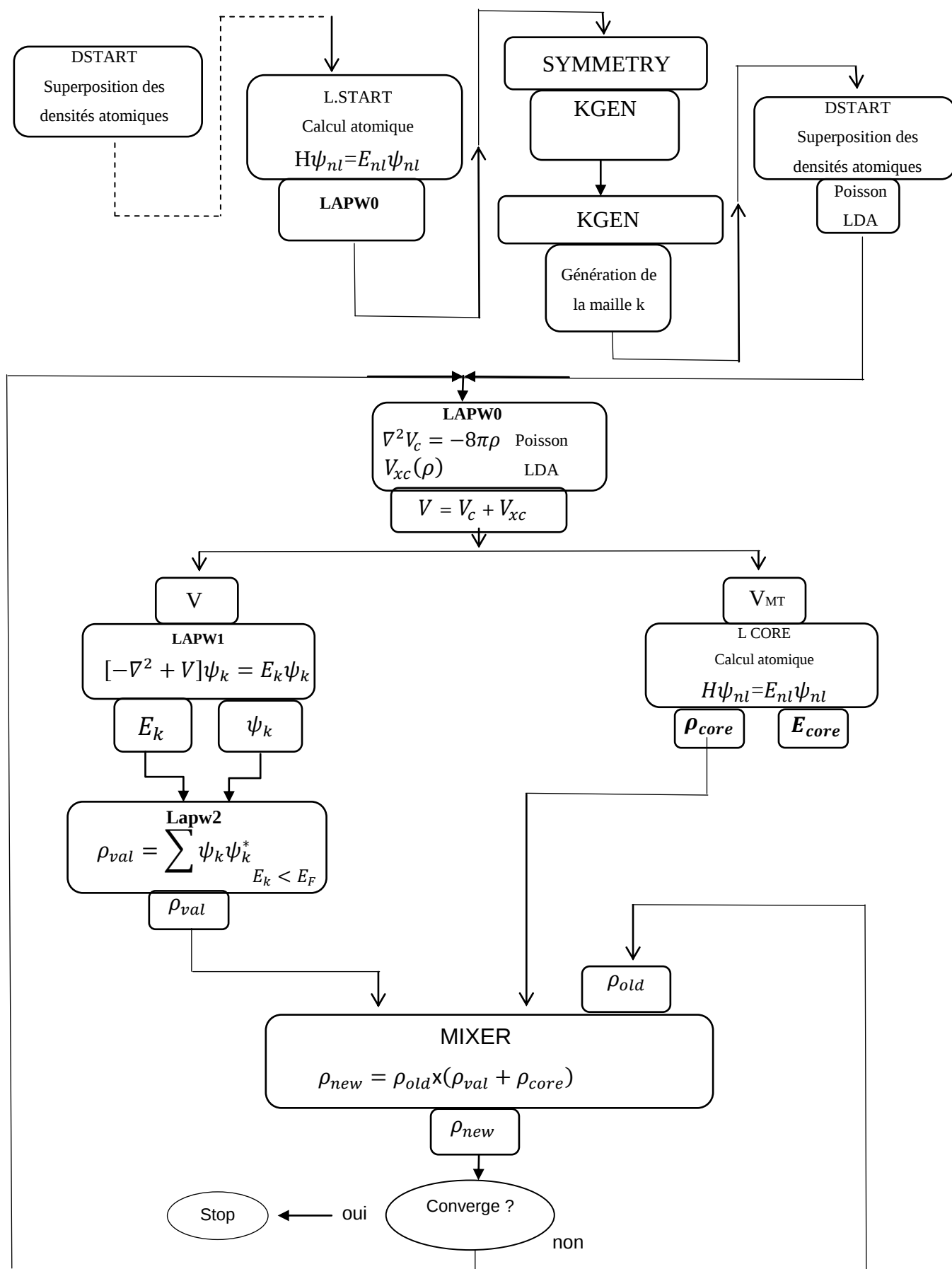


Figure II-3. Schéma du cycle de calcul dans Wien2k [31].

II-2.4. Interface graphique du code Wien2K

The screenshot displays the Wien2K StructGen™ graphical user interface. On the left, a yellow sidebar lists various tasks and options. On the right, a green window titled 'StructGen™' shows the current session configuration for 'TiC'.

Left Sidebar (Yellow):

- Structure generator**
 - spacegroup selection
 - import cif file
- step by step initialization**
 - symmetry detection
 - automatic input generation
- SCF calculations**
 - Magnetism (spin-polarization)
 - Spin-orbit coupling
 - Forces (automatic geometry optimization)
- Guided Tasks**
 - Energy band structure
 - DOS
 - Electron density
 - X-ray spectra
 - Optics

Right Window (Green):

Session: TiC
/area51/pblaha/lapw/2005-june/TiC

StructGen™

You have to click "Save Structure" for changes to take effect!

Save Structure (button)

Title: TiC

Lattice: Type: F

Spacegroups from Bilbao Cryst Server

Lattice parameters in Å

a=4.328000038 b=4.328000038 c=4.328000038
α=90.000000 β=90.000000 γ=90.000000

Inequivalent Atoms: 2

Atom 1: Ti Z=22.0 RMT=2.0000 remove atom

Pos 1: x=0.0000000 y=0.0000000 z=0.0000000 remove
add position

Atom 2: C Z=6.0 RMT=1.9000 remove atom

Pos 1: x=0.5000000 y=0.5000000 z=0.5000000 remove
add position

Figure II-4. Interface graphique du code wien2K [22].

Références

- [1] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, in **Electronic States and Optical Transitions in Solids**, Pergamon Press (1975).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87, 457 (1927).
- [3] D.R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [5] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 13, 3050 (1975).
- [6] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200 (1980).
- [7] J.P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048 (1981).
- [8] L.A. Cole and J.P. Perdew, *Phys. Rev. A* 25, 1265 (1982).
- [9] J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 (1992).
- [10] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [11] D.C. Langreth and M.J. Mehl, *Phys. Rev. Lett.* 47, 446 (1981).
- [12] F. Zahariev, S.S. Leang, M.S.J. Gordon, *J. Chem. Phys.* 138, 244108 (2013).
- [13] C. Herring, *Phys. Rev.* 57, 1169 (1940).
- [14] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937).
- [15] J. Korrynga, *Physica* 13, 392 (1947).
- [16] F.S. Ham and B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [17] O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [18] J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 1, 35 (1964).
- [19] T.L. Loucks, « *The Augmented Plane Wave Method* », Benjamin, New York (1967).
- [20] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [21] K. Schwarz, Institute of Materials Chemistry, TU Wien, Austria.
- [22] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, **WIEN2k: Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties**, TU Vienna (2008).
- [23] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B* 10, 767 (1974).
- [24] W.A. Harrison and S. Ciraci, *Phys. Rev. B* 10, 1516 (1974).
- [25] S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. McFeely, D.A. Shirley, *J. Chem. Phys.* 61, 2850 (1974).
- [26] D.R. Penn, *Phys. Rev.* 128, 2093 (1962).
- [27] P.J. Stiles, *Solid State Commun.* 11, 1063 (1972).
- [28] D. Shifert, *Phys. Rev. B* 10, 3316 (1974).
- [29] Mebarki Djalel, *Mémoire de Magister*, Université (2018).
- [30] Beloufa Nabil, *Mémoire de Magister*, Université (2018).
- [31] D. Shifert, *Phys. Rev. B* 10, 3316 (1974).

Chapitre III

Résultats et discussion

LiXZ-Half-Heusler

Partie I

Alliages demi-Heusler LiXZ (X=La, Y et Z=Ge, Si)

III-1. Détail de calculs :

On examine les caractéristiques thermoélectriques, électroniques et mécaniques des alliages de demi-Heusler LiXZ (où $X=\text{La}$, Y et $Z=\text{Ge}$, Si) à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le programme Wien2k [1]. La paramétrisation PBE-GGA [2] est utilisée pour traiter le potentiel d'échange-corrélation.

De plus, le potentiel d'échange modifié Tran–Blaha de Becke–Johnson (mBJ), qui dépend uniquement de quantités semi-locales, est utilisé en combinaison avec la corrélation PBE pour obtenir une valeur précise du gap d'énergie [3-5]. L'approche HSE a été utilisée pour confirmer ces résultats. La valeur maximale d'expansion des fonctions d'onde à l'intérieur des sphères est fixée à $l = 10$. Le seuil de coupure des ondes planes est fixé à $k = 9/R$, où R est la plus petite valeur des rayons des sphères atomiques dans la cellule, tandis que $G = 14Ry$ est la valeur maximale d'expansion de Fourier de la densité de charge, avec une maille Monkhorst-Pack $17 \times 17 \times 17$ points [6]. Nous avons sélectionné une convergence de charge de 0,0001e et une convergence d'énergie de 0,00001 Ryd lors des cycles d'auto-consistance.

Les propriétés de transport thermique sont calculées à l'aide de la théorie semiclassique du transport de Boltzmann [7], telle quelle est réalisée dans le code BoltzTrap [8]. Nous avons calculé les propriétés de transport en fonction du potentiel chimique, et de la concentration de porteurs et de la température en utilisant un maillage dense de k avec $43 \times 43 \times 43$ points Monkhorst-Pack. Les courbes de dispersion des phonons sont obtenues en utilisant le code Phonopy [9] au sein de la transformation de Fourier rapide de la matrice de constante de force interatomique dans l'espace réel, obtenue à partir des matrices dynamiques calculées pour le maillage de $5 \times 5 \times 5$ points q .

III-2. Résultats et discussion**III-2.1. Propriétés structurales**

Les résultats des calculs structuraux des alliages demi-Heusler (HH) LiXZ ($X=\text{La}$, Y et $Y=\text{Ge}$, Si) sont présentés dans le tableau 2. Il existe trois configurations α , β et γ pour les alliages demi-Heusler Li-basés XYZ, comme illustré dans la figure 1. Pour le type α , les atomes Li, X et Z sont situés respectivement aux positions de Wyckoff 4b ($1/2, 1/2, 1/2$), 4c ($1/4, 1/4, 1/4$) et 4a (0,0,0). Les phases β et γ ne sont que l'échange des sites d'occupation 4a et 4c (4b et 4c), respectivement. Le tableau 1 présente toutes les positions. La figure 2 montre que la phase α est la plus stable dans les alliages LiXZ . L'équation d'état de Murnaghan [10] est ajustée aux courbes $E(V)$ pour définir les paramètres d'équilibre, tels que l'énergie de cohésion (E_{Coh}), le module de bulk (β) et les paramètres de l'état fondamental (a_0) des alliages HH LiXZ . Les résultats montrent que la

constante de réseau (a_0) décroît accompagnée d'un accroissement du module de bulk (β) en changeant l'élément Z. Nous avons conclu que les alliages HH LiXZ deviennent plus rugueux en passant de LiLaGe à LiYSi et que les alliages plus lourds sont plus compressibles que les composés plus légers ; la même conclusion est observée dans la référence [11].

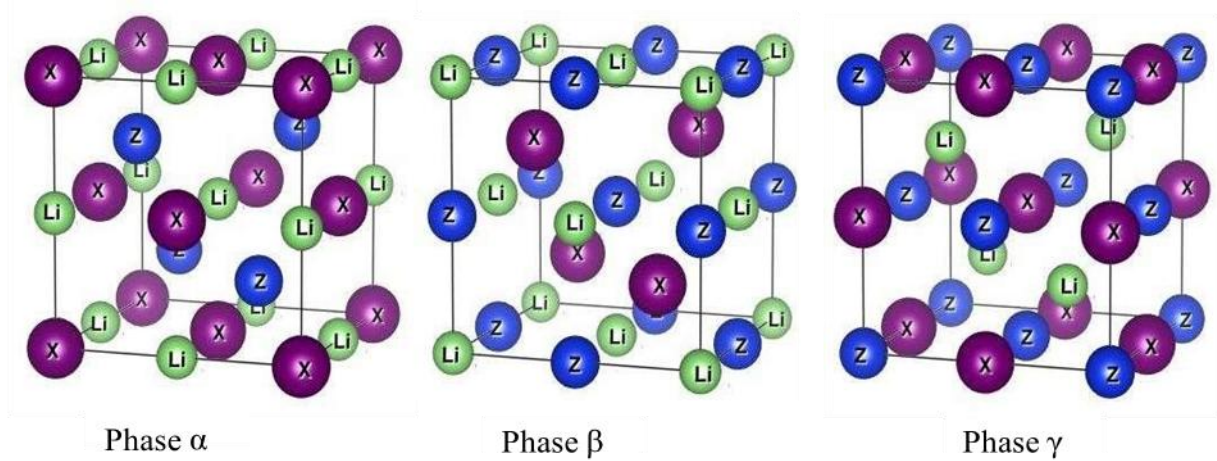


Figure III-1. Structure cristalline de LiXZ ($X = \text{La}$, Y et $Z = \text{Ge, Si}$) dans trois phases différentes : α , β et γ . Dans la structure cubique MgAgAs avec un groupe d'espace $F-43m$ (No. 216) (C1b).

Tableau III-1. Positions atomiques pour les trois configurations structurales : type 1 (α), type 2 (β) et type 3 (γ).

	Li	X (=Y,La)	Z (Z=Ge,Si)
Type1	$4b \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$4(0,0,0)$	$4c \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}$
Type2	$4(0,0,0)$	$4c \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}$	$4b \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$
Type3	$4c \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 4 & 4 & 4 \end{smallmatrix}$	$4b \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix}$	$4a (0,0,0)$

Tableau III-2. Stabilité de l'énergie minimale de trois types d'alliages LiXZ demi-Heusler

Énergie minimale		Types		
		Type1	Type2	Type3
LiLaGe	E _{tot} (ev)	-28854 3.62	-28854 2.06	-288543.36
LiLaSi	E _{tot} (ev)	-23931 8.98	-23931 7.39	-239318.63
LiYGe	E _{tot} (ev)	-14944 7.82	-14944 5.35	-149447.47
LiYSi	E _{tot} (ev)	-10022 3.22	-10022 1.70	-100222.92

D'après les tableaux 2 et 3, nous pouvons observer que ces alliages ont presque la même énergie de cohésion avec un signe négatif, ce qui donne l'impression qu'ils sont stables dès le premier instant. De plus, les enthalpies de formation sont calculées pour examiner la stabilité de nos alliages, ce qui reflète la capacité. Par ailleurs, l'énergie de formation par atome des composés LiXZ a été déterminée afin d'évaluer leur stabilité structurale. Cette énergie a été calculée selon [12] :

$$\Delta H_{for}^{LiXZ} = \frac{[E_{tot}^{LiXZ} - (E_{tot}^{Li} + E_{tot}^X + E_{tot}^Z)]}{3} \quad \text{III.1}$$

Où E_{tot}^{LiXZ} est l'énergie totale de l'alliage HH, tandis que E_{tot}^{Li} , E_{tot}^X et E_{tot}^Z sont relatives aux lithium (Li), des atomes X (lanthane et yttrium) et des atomes Z (germanium et silicium), respectivement. Les valeurs de E_{tot}^{LiXZ} sont toutes négatives (voir le tableau3), ce qui confirme la stabilité structurale; ces composés sont donc stables, ce qui indique qu'ils peuvent exister dans la nature. Étant donné que l'énergie de formation négative des alliages LiYSi, LiYGe, LiLaSi et LiLaGe augmente progressivement, on peut conclure que LiLaGe présente la stabilité énergétique la plus forte. Ces résultats impliquent une stabilité structurale dans cette phase et suggèrent qu'ils peuvent être préparés et stabilisés expérimentalement dans des conditions normales.

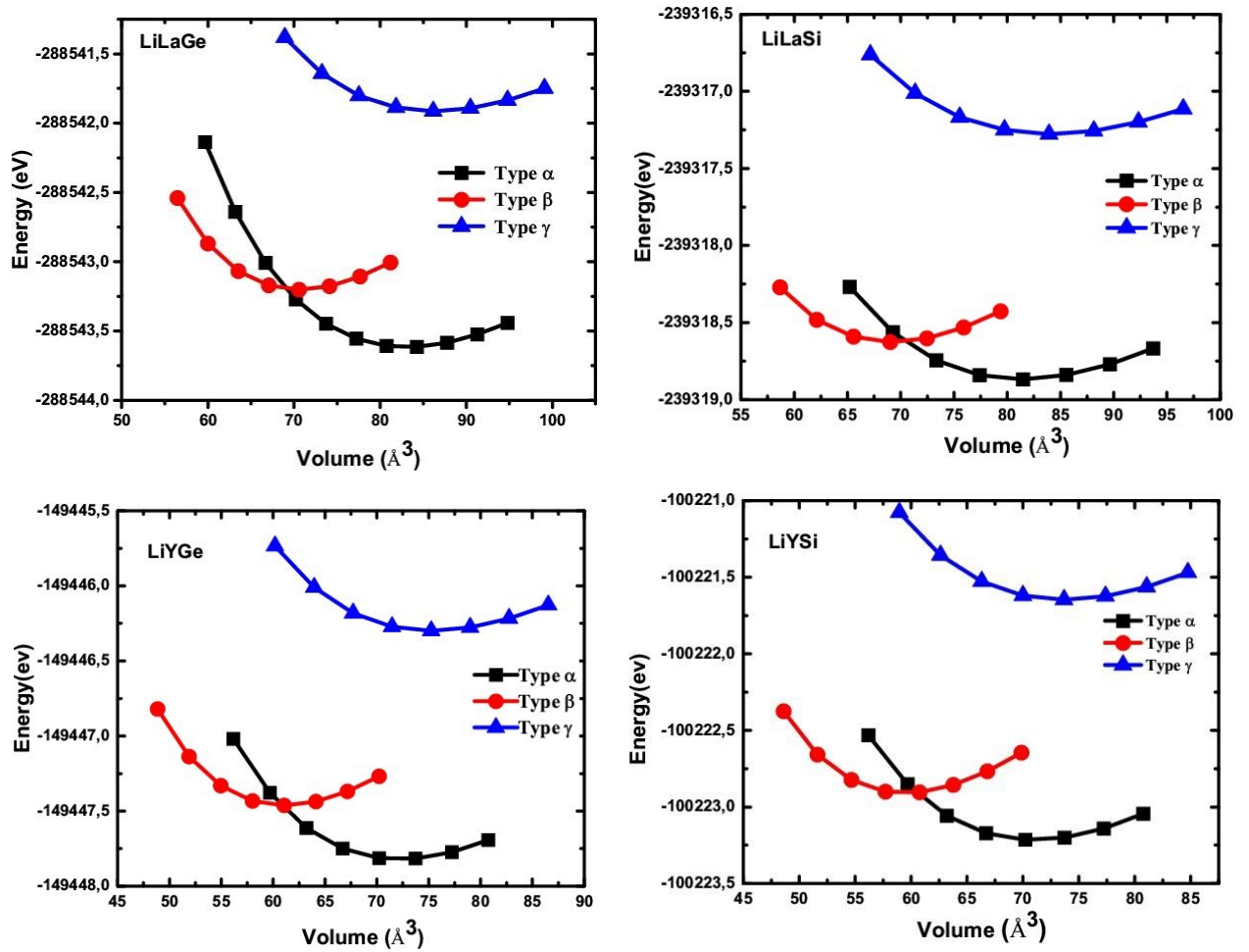


Figure III-2. Énergie totale en fonction du volume de LiXZ (X= La, Y et Z=Ge, Si) dans trois phases.

III-2.2. Propriétés mécaniques et dynamiques

Les valeurs calculées des alliages LiXZ (X=La, Y, et Y=Ge, Si) HH sont indiquées dans le tableau 3. Nous avons utilisé le code cubique [13], développé pour les systèmes à symétrie cubique, pour calculer C_{11} , C_{12} et C_{44} . Le module de compressibilité est calculé en utilisant $B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$. Le tableau 3 montre que C_{11} , C_{12} , et C_{44} diminuent respectivement entre LiYSi, LiYGe, LiLaSi et LiLaGe. Dans cette séquence, les résultats montrent que la diminution des longueurs de liaison des alliages LiXZ et accompagnées par une augmentation dans les énergies de cohésion. En outre, Les propriétés mécaniques des composés LiXZ ont été validées par l'application des critères de stabilité mécanique des structures cubiques :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.2}$$

Les constantes élastiques calculées sont présentées dans le tableau 3 pour satisfaire tous les critères mentionnés, indiquant que LiXZ est stable du point de vue élastique. La connaissance

des constantes élastiques fournit des quantités supplémentaires sur les alliages demi-HeuslerLiXZ, tels que le module de bulk et de cisaillement, le module de Young et le rapport de Poisson. Toutes ces quantités sont incorporées dans le tableau 3. La moyenne arithmétique de BV (module de bulk de Voigt) [15], BR (module de bulk de Reuss) [16], défini comme le module de bulk BH, BV et BR sont les limites extrêmes de BH. Une approche similaire est appliquée au module de cisaillement GH comme au module de bulk BH. D'après le tableau 3, les valeurs les plus élevées de BH et GH sont observées dans l'alliage demi-HeuslerLiYSi en raison de sa courte longueur de liaison. Les valeurs de BH des alliages LiXZ sont supérieures à celles de GH, ce qui signifie que les alliages LiXZ sont plus inflexibles à la déformation uniaxiale qu'à la contraction latérale [17]. Le module de cisaillement GH présente les mêmes tendances que C_{44} . À partir de BH et GH, le calcul du module de Young (Y) et du rapport de Poisson est possible en utilisant [18].

$$Y = \frac{9BG}{3B + G} \quad \text{III. 3}$$

Et
$$\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{B - (2/3)G}{B + (1/3)G} \right) \quad \text{III. 4}$$

Les résultats du module de Young sont présentés dans le tableau 3. Toutes les valeurs obtenues pour le rapport B/G suggéré par Pugh [19] sont supérieures à la limite extrême du coefficient ductile ($\geq 1,75$). D'après le tableau 3, Coefficient de Poisson est supérieur à 0,25, ce qui suggère que le LiXZ demi-Heusler a un caractère ionique supplémentaire selon les types de force de liaison [20]. Les valeurs de ν_m concordent avec celles du groupe de demi-Heusler AIBIICIV [17,21,22]. La température de Debye (θ_D) est exprimée comme suit [23] :

$$\theta_D = (h/k_B) \left[\left(\frac{3n}{4\pi} \right) (N_A \rho / M) \right]^{\frac{1}{3}} \cdot \nu_m \quad \text{III.5}$$

Où ρ , M , h , N , n et k sont respectivement la densité de masse, le poids moléculaire de la cellule primitive, la constante de Planck, le nombre d'Avogadro, le nombre d'atomes dans la cellule primitive et la constante de Boltzmann. ν représente la vitesse moyenne de l'onde, qui est définie par l'équation suivante [23] :

$$\nu_m = \frac{1}{3} \left[\left(\frac{1}{\nu_s^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.6}$$

Avec :
$$v_s = \sqrt{\frac{3B+4G}{\rho}} \quad \text{et} \quad v_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$
 III.7

Tableau III-3. Paramètres structuels et élastiques des alliages LiXZ demi-Heusler. (E_{Coh} et ΔH_{form}) sont en eV/atom, (B , C_{11} , C_{12} , C_{44} , B_H , G_H , Y_H , et γ) sont en Gpa. et (v^s , v^l et v^m) sont en Km/s

Paramètres structuels				
Matériaux	LiLaGe	LiLaSi	LiYGe	LiYSi
$a(\text{\AA})$	6,930	6,880	6,610	6,570
B	42,250	42,550	48,210	49,280
E_{Coh}	-3,460	-3,740	-3,630	-3,930
ΔH_{form}	-1,180	-0,890	-0,770	-0,490
Paramètres élastiques				
Matériaux	LiLaGe	LiLaSi	LiYGe	LiYSi
C_{11}	75,330	89,090	95,030	99,450
C_{12}	26,560	20,390	25,550	25,190
C_{44}	9,170	18,070	18,890	18,520
B_H	42,830	43,290	48,710	49,940
G_H	13,770	23,440	24,140	24,560
Y_H	37,280	59,560	62,140	63,310
ν	0,3540	0,270	0,2870	0,2880
B/G	3,110	1,850	2,020	2,030
ν^s	1,780	2,570	2,490	3,250
ν^l	3,750	4,590	4,570	3,370
ν^m	1,990	2,860	2,780	3,250
$\Theta_D(K^\circ)$	196,560	283,490	287,060	336,7640
$T_m(300^\circ K)$	998,190	1079,520	1114,640	1140,750
$A(Ws^3m^{-4})$	$0,270 \cdot 10^{-7}$	$0,330 \cdot 10^{-7}$	$0,310 \cdot 10^{-7}$	$0,050 \cdot 10^{-7}$
γ	2,170	1,610	1,650	-0,370
γ^2	4,700	2,60	2,70	0,1370

Les résultats de ν_l (vitesse de compression), ν_s (vitesse du son), ν_m (vitesse moyenne du son) et Θ_D (température de Debye) des alliages demi-Heusler LiXZ sont résumés dans le tableau 3. La

valeur ν_m de LiYSi est significativement plus élevée que celle de LiYGe, LiLaSi et LiLaGe. θ_D (K) et T_m (K) présentent la même tendance que ν_m . Les résultats concordent avec ceux observés dans les alliages demi-Heusler $A^I B^{III} C^{IV}$ [17,21,22].

De plus, la stabilité dynamique des alliages demi-Heusler LiXY (X=La, Y et Z=Ge, Si) est confirmée en calculant la courbe de dispersion phononique grâce au code Phonopy [9]. La figure 3 illustre la courbe phononique obtenue le long de Γ -X-K- Γ -L-X-W. D'après la figure 3, nous avons trouvé des fréquences positives pour les courbes de dispersion des phonons des alliages LiXY ; par conséquent, il n'y a pas de modes imaginaires. Cela indique que les alliages demi-Heusler LiXZ sont stables dynamiquement. Tous ces composés ont trois atomes dans leur cellule primitive, ce qui génère 9 modes vibrationnels ; 3 acoustiques et 6 optiques. En raison d'une forte dispersion des modes acoustiques et de vitesses de groupe élevées, l'implication maximale dans le transfert de chaleur provient des modes acoustiques [11], et les fréquences acoustiques maximales sont trouvées à environ 3.260THz (108.720 cm^{-1}), 3.410THz (113.72 cm^{-1}), 4,150THz (138,400 cm^{-1}) et 4,00THz (146.740 cm^{-1}) pour les alliages LiLaGe, LiLaSi, LiYGe et LiYSi, respectivement. Cela est cohérent avec d'autres alliages demi-Heusler qui présentent une fréquence acoustique d'environ 100 cm^{-1} [24]. Nous n'avons pas non plus de chevauchement entre les branches acoustiques et optiques, et cet écart de bande de phonons est élargi des alliages LiYGe, LiLaGe, LiLaSi et LiYSi, respectivement. Le même comportement a été rapporté pour les alliages LiScZ (Z = C, Si & Ge) [29] et LiScSi [25]. Nous concluons que LiXY (avec X=La, Y et Z=Ge, Si) remplit tous les critères de stabilité mécanique et dynamique.

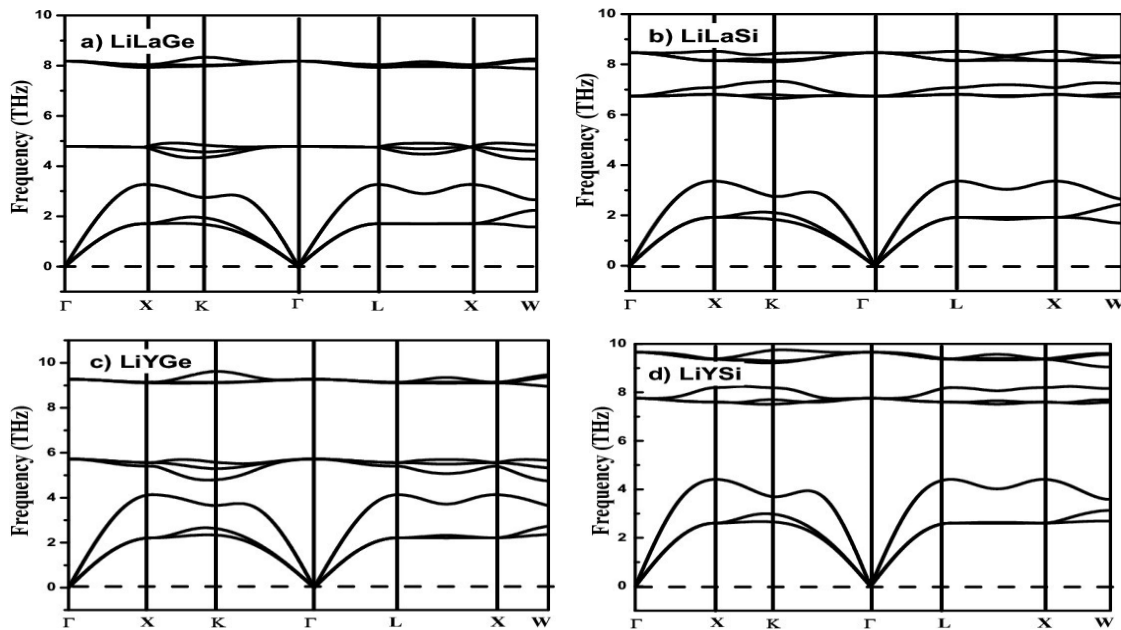


Figure III-3. Courbes de dispersion des phonons pour les alliages demi-Heusler
(a) LiLaGe, (b) LiLaSi, (c) LiYGe et (d) LiYSi.

III-2.3. Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques sont étudiées en utilisant la méthode mBJ par rapport à l'approche HSE [4]. Les calculs sont réalisés en se servant des bandes de gaps relativistes scalaires auto-consistantes avec des constantes de réseau (tableau 4) et une configuration d'équilibre de type α .

La figure 4 montre les structures de bandes des alliages HH LiXZ, et EF est fixé à 0eV. La structure de bande électronique est calculée dans la direction W-L- Γ -X-W-K. D'après la figure 4, les structures de bandes des alliages LiXZ pour les mêmes atomes X sont très similaires. En fait, pour l'atome X=La, nous identifions une bande interdite d'énergie indirecte (Γ -W). Pour l'atome X=Y, la structure de bande au voisinage des bords de bande est située au point X, démontrant un comportement direct de la bande interdite sans bande plus plate dans les bandes BV et BC. La zone de Brillouin du calcul électronique est montrée dans la figure 4. Nous avons observé que les structures de bandes des alliages LiLaGe et LiLaSi, présentées dans la figure 4, montrent que le VBM a une dégénérescence double dans la direction L- Γ -X. De plus, le CBM a une dégénérescence double dans la direction L- Γ . La planéité et donc les grandes masses effectives des porteurs de charge donneront lieu à un thermo-pouvoir élevé, comme indiqué dans les alliages demi-Heusler à base de Li [21]. De plus, le minimum de BC est caractérisé par la bande f dérivée de l'atome La, ce qui conduit à un déplacement vers le bas du CBM de LiLaSi et LiLaGe. La bande plus plate observée dans le CBM de LiLaSi et LiLaGe implique une grande masse effective et suggère un facteur critique pour améliorer le facteur de puissance (PF). La bande interdite directe est de 0,9740 eV (0,8780 eV) pour LiYGe (LiYSi), et le gap indirect est de 0,804 eV (0,704 eV) pour LiLaGe (LiLaSi), ce qui conduit au comportement semi-conducteur des alliages demi-HeuslerLiXZ. Ces valeurs sont comparées aux approximations HSE (voir tableau 2).

Tableau III-4. Bandes interdites directes et indirectes de LiXZ calculées avec deux approches différentes MBJ et HSE. D pour Direct bandgap et I pour indirect bandgap.

MATÉRIAU	MBJ (eV)	HSE (eV)
LiLaGe	0,804(I)	0,845 (I)
LiLaSi	0,704(I)	0,690 (I)
LiYGe	0,974(D)	0,969 (D)
LiYSi	0,878(D)	0,875(D)

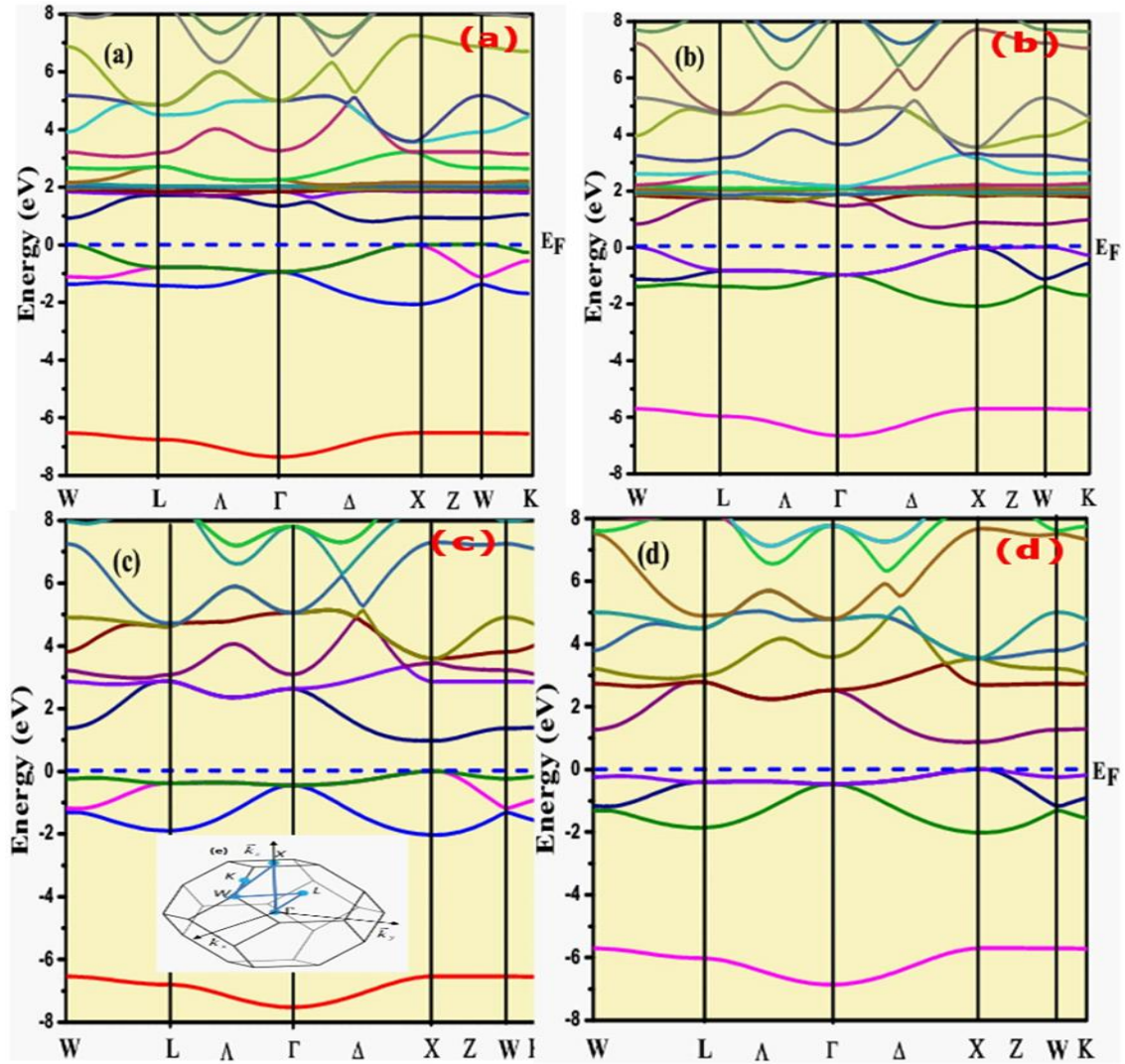


Figure III-4. Structures de bandes électroniques des alliages de demi-Heusler a) LiLaGe, b) LiLaSi c) LiYGe d) LiYSi, y compris la première zone de Brillouin avec des points de symétrie élevés sont marqués.

À notre connaissance, les alliages demi-Heusler étudiés dans ce travail n'ont pas encore été confronté à des recherches exhaustives dans la littérature. Bien que l'absence de données expérimentales ou théoriques spécifiques empêche une confrontation directe avec nos résultats, une comparaison pertinente peut être établie avec d'autres alliages I-III-IV présentant des bandes interdites similaires, notamment ceux à base de potassium [17,12,26] ou de lithium [11,21].

Les valeurs des bandes interdites directes que nous avons calculées sont légèrement supérieures à celles rapportées par Amudhavalli et collaborateurs [21], qui indiquent 0.9190 eV pour LiScGe et 0.7820 eV pour LiScSi. Nos résultats s'accordent néanmoins étroitement avec ceux publiés par Naseri et al. [17], notamment 0.8520 eV (KYGe) et 0.9210 eV (KYSn), ainsi qu'avec les

données rapportées par Cherchab et al. [22] concernant l'alliage KLaX (X = Ge, Si), pour lequel gap indirect de 0,81 eV a été observée.

Il convient de souligner l'impact du l'effet du couplage spin-orbite (SOC) peut influencer la valeur de la bande interdite fondamentale en la réduisant légèrement, comme cela a été suggéré dans plusieurs études [27].

Les densités d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) ont été obtenues à partir des calculs utilisant mBJ. La [Figure III-5 ici] montre que le sommet VBM proche du niveau de Fermi (E_F) présente deux groupes distincts de pics. Le premier groupe de pics, proche de la VBM, est issu de l'hybridation entre les orbitales d des atomes X (La, Y) et les orbitales p des atomes Z (Si, Ge), ce qui confirme une forte interaction p-d. Ce comportement contraste avec celui observé dans les alliages demi-Heusler à base de potassium tels que KLaGe et KLaSi [17].

Le second groupe, situé plus bas en énergie, résulte également des mêmes orbitales hybrides. Les contributions des orbitales s et p de l'atome de lithium sont très faibles dans les deux groupes, quel que soit le composé considéré.

Dans le cas des systèmes contenant du lanthane (X=La), la CB située juste au-dessus d' E_F se divise en deux sous-bandes, l'une dominée par les orbitales f du La et l'autre par ses orbitales d, comme représenté dans la [Figure III-5 ici]. À l'inverse, une inversion des contributions des orbitales f et d est observée dans l'alliage KLaGe [17].

Pour les composés contenant de l'yttrium (X=Y), la BC est majoritairement influencée par les orbitales d de l'yttrium, avec une participation notable des orbitales de Li, notamment dans l'alliage LiYGe. Cette tendance est également retrouvée dans les composés LiScZ (Z = Si, Ge) [22].

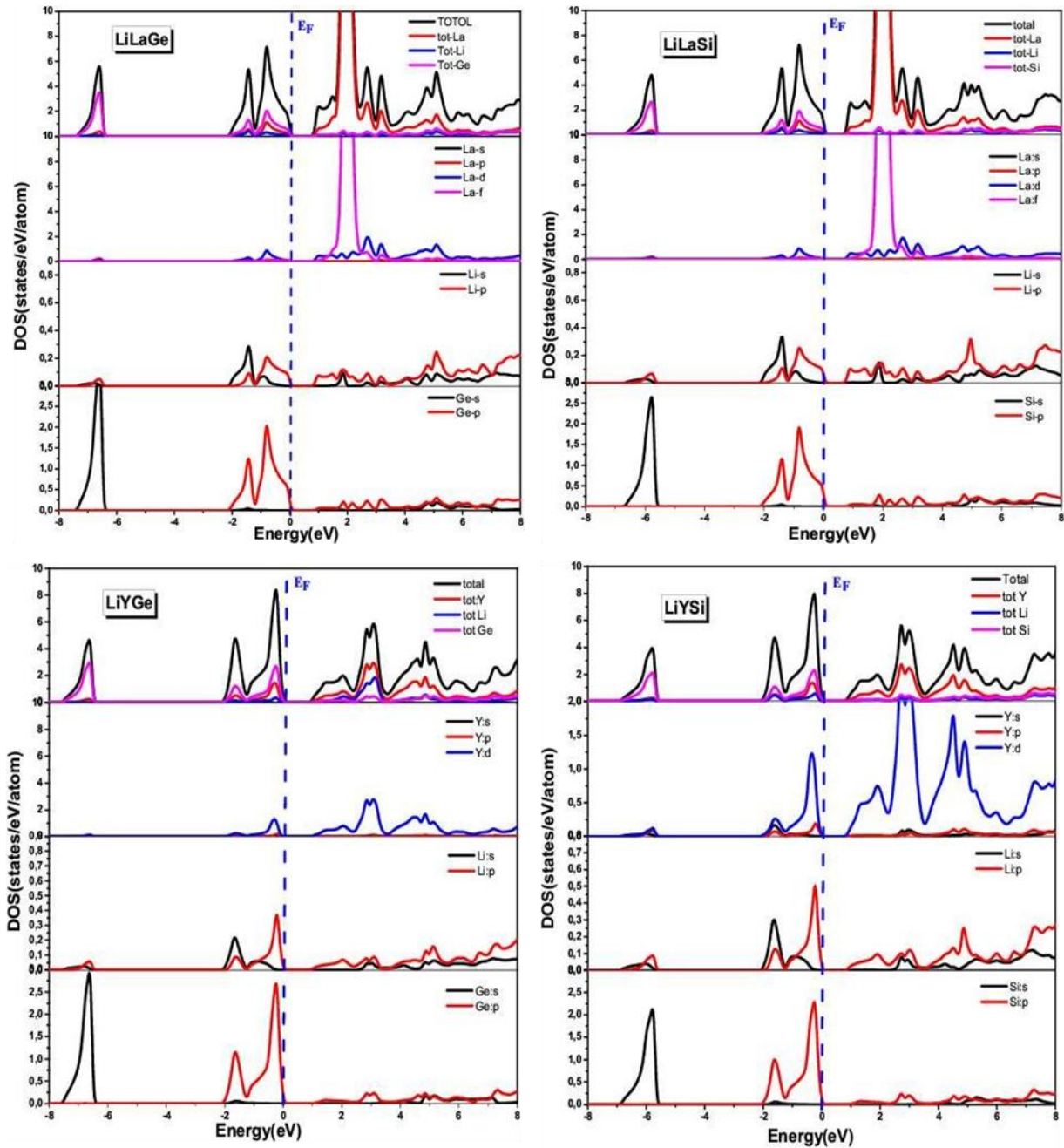


Figure III-5. DOS totale et partielle des alliages LiXZ ($X = \text{La}, \text{Y}$ et $Z = \text{Ge}, \text{Si}$) de demi-Heusler.

III-2.4. Propriétés thermoélectriques

Afin d'illustrer que les alliages demi-Heusler LiXZ ($X = \text{La}, \text{Y}$ et $Y = \text{Ge}, \text{Si}$) Ils constituent des candidats envisageables pour des applications dans les générateurs thermoélectriques, nous avons effectué des calculs des propriétés de transport en utilisant le code BoltzTraP [7]. La figure 6 illustre la variation du coefficient de Seebeck (S) en fonction du potentiel chimique à des températures de 300K, 600K et 800K dans la plage -0.6 eV à 1.2 eV. D'après la figure 6, le coefficient de Seebeck présente deux pics dans les régions positives près du VBM et négatives près du CBM, ce qui indique que les trous ou les électrons peuvent être impliqués dans le

transport de charge. Autour du milieu de la bande interdite des deux côtés, la valeur ($\mu\text{VK}/$) augmente avec l'augmentation du potentiel chimique. Pour de bonnes performances thermoélectriques, le coefficient S doit avoir une valeur substantielle lorsque le niveau de Fermi entre dans l' à proximité de BV et BC [28]. Les pics les plus élevés du coefficient de Seebeck (S) à 300 K près du EF sont de 1334,0 (-1252,0 $\mu\text{V}/\text{K}$), 1176,0 (-1068,0) $\mu\text{V}/\text{K}$), 1623,0 (1547,0) $\mu\text{V}/\text{K}$) et 1449,0 (-1402,0) $\mu\text{V}/\text{K}$) de type p(n) pour les alliages LiLaGe, LiLaSi, LiYGe et LiYSi, respectivement. La concentration de trous ou d'électrons fait augmenter σ/τ par rapport à la température T dans la région de la bande interdite, puis diminue des deux côtés lorsque le trou ou l'électron atteint sa concentration maximale.

Généralement, la grande valeur de PF est liée aux bandes dégénérées qui sont proches du niveau de Fermi. Cette dégénérescence augmente le DOS avec une faible symétrie générée par les orbitales d. Les bandes plates et dispersives que nous avons dans ces alliages jouent un rôle crucial dans l'augmentation de PF.

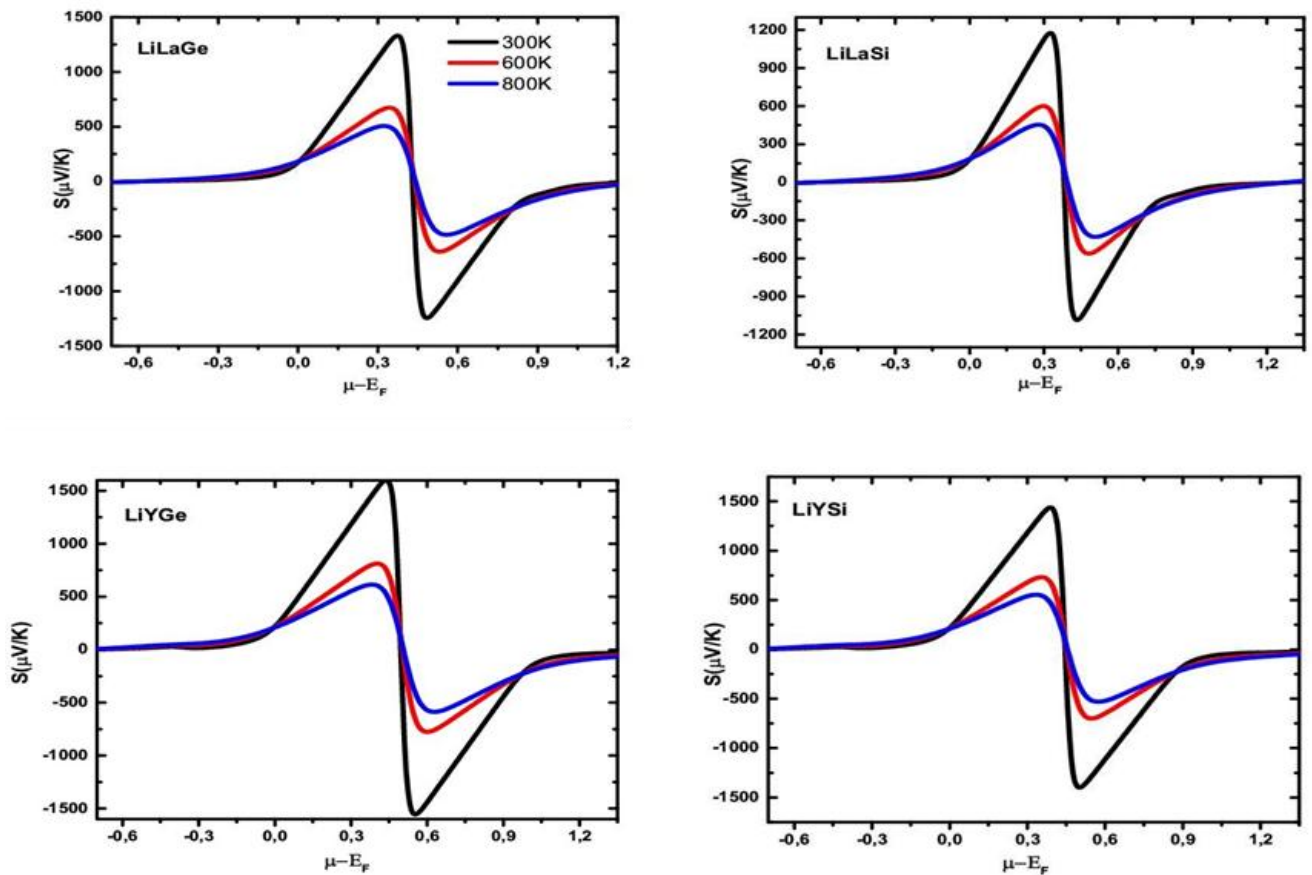


Figure III-6. Coefficient Seebeck (S) des alliages LiXZ de demi-Heusler calculé à différentes températures.

La figure 6 indique que les alliages LiXZ ($X = \text{La, Ge}$ et $Z = \text{Ge, Si}$) présentent un dopage de type p à température ambiante au niveau de Fermi. De plus, il a été constaté qu'en augmentant la

température, le maximum de S diminue considérablement. Cependant, les résultats actuels sont cohérents avec les calculs précédents des alliages demi-Heusler I-III-IV, qui présentent une qui montrent une progression comparable à celle mentionnée par Naseri et al. [17] et Kamlesh et al. [11]. Les figures 7 et 8 montrent la variation de la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) et de la conductivité électrique (σ/τ) des alliages LiXZ ($X=\text{La}, \text{Y}$ et $Z=\text{Si}, \text{Ge}$) en fonction du potentiel chimique dans l'intervalle de température 300 K, 600 K et 800 K, ce qui correspond à un profil comparable indiquant que le dopage par trous dans les alliages demi-Heusler LiXZ ($X=\text{La}$) sera valorisé pour l'efficacité thermoélectrique par rapport au dopage par électrons. κ/τ se compose de deux parties, (κ_L/τ) la partie vibration du réseau et (κ_e/τ) la partie électronique, qui est la partie unique utilisée par le code BoltzTraP.

Pour LiXZ ($X=\text{La}$), la région des porteurs de trous et (σ/τ) sont supérieures à la région des porteurs d'électrons. La tendance opposée est observée pour $X=\text{Yttrium}$ (Y). À partir de la figure 7 à température ambiante, les valeurs les plus élevées de conductivité sont approximativement de $2.050 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ et $2.090 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ à 0.600 eV et 0.620 eV pour les alliages LiLaGe et LiLaSi , respectivement, dans la région de type p, la région de type n prend les valeurs $2.61 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ et $2.690 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ à 1.890 eV et 1.790 eV, respectivement.

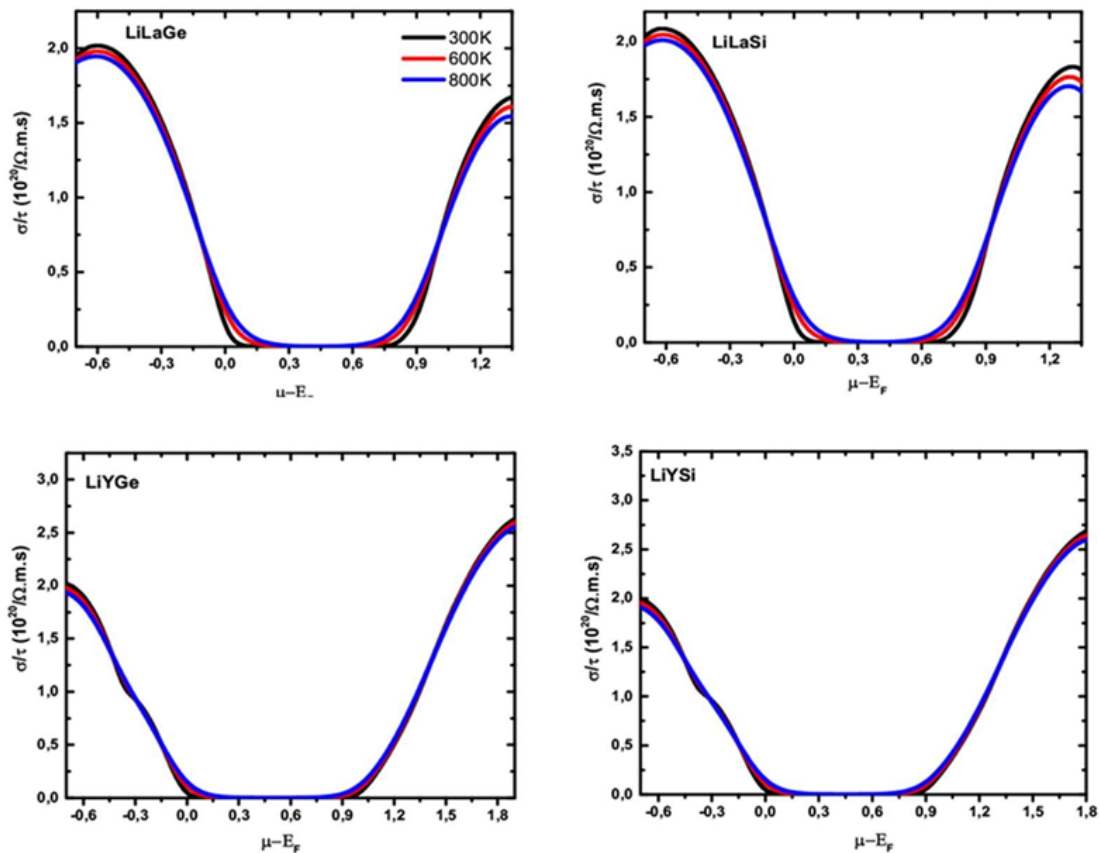


Figure III-7. Conductivité électrique des alliages LiXZ demi-Heusler en fonction du potentiel chimique calculé à différentes températures.

La différence mineure observée dans (σ/τ) est probablement due à la légère différence entre leurs bandes interdites. Pour le type n, Shrivastava et al. [24] ont fourni des valeurs comparables plus élevées, qui sont de $2.02 \times 10^{20} (\Omega \text{ ms})^{-1}$ et $2.04 \times 10^{20} (\Omega \text{ ms})^{-1}$ pour KYSi et KYGe, tandis que pour le type p, des valeurs légèrement plus faibles sont de $2.09 \times 10^{20} (\Omega \text{ ms})^{-1}$ et $1.75 \times 10^{20} (\Omega \text{ ms})^{-1}$ pour KLaSi et KLaGe, respectivement, comme indiqué par Cherchab et al. [22]. De plus, la variation de (κ/τ) avec (σ/τ) obéit à la loi de Wiedemann-Franz [20], qui stipule que $\kappa = \sigma \cdot L \cdot T$, où L est le nombre de Lorenz. On remarque sur la figure 8 que la valeur minimale de $(\kappa\epsilon/\tau)$ se situe dans l'intervalle de potentiel chimique -0.30 à 0.90 eV pour LiXZ (X=La) et entre -0.30 et 1.20 eV pour LiXZ (X=Y), ce qui correspond aux régions où les meilleures performances des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans des dispositifs potentiels.

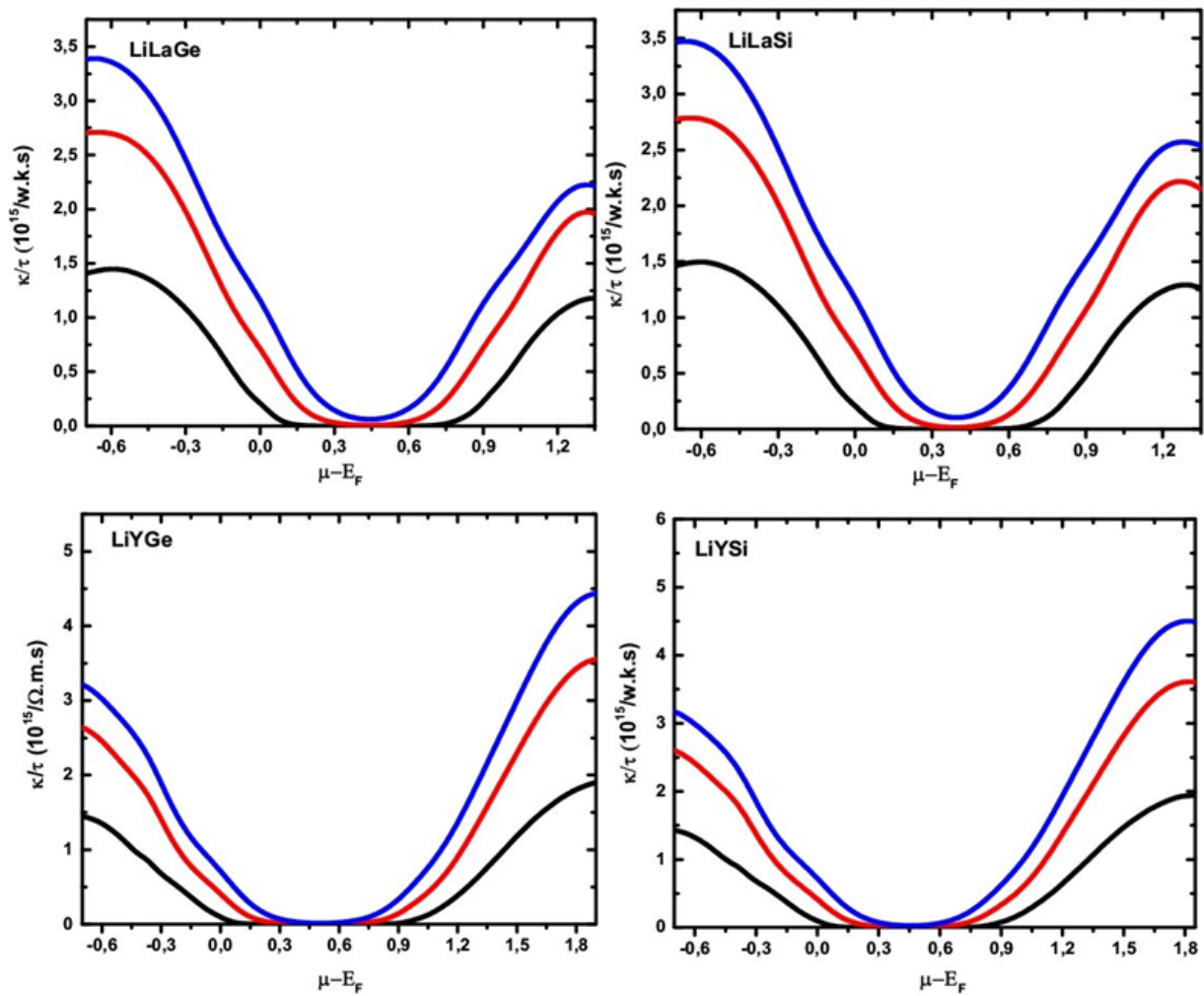


Figure III-8. Conductivité électrique thermique des alliages LiXZ demi-Heusler en fonction du potentiel chimique calculé à différentes températures.

Les valeurs les plus faibles de $(\kappa\epsilon/\tau)$ à température ambiante et à potentiel chimique -0.3 eV dans les régions de type p (n) sont respectivement 1.07 (0.22) $\times 10^{15} (\text{W/Kms})$, 1.08 (0.48) $\times 10^{15} (\text{W/Kms})$, 0.67 (0.025) $\times 10^{15} (\text{W/Kms})$ et 0.74 (0.075) $\times 10^{15} (\text{W/Kms})$ pour les alliages

LiLaGe, LiLaSi, LiLaGe et LiLaSi. Les résultats de $(\kappa\epsilon/\tau)$ sont supérieurs à ceux rapportés par Citifi et al. [28] pour KScX (X=C et Ge) et Kamlesh et al. [29] pour LiScX (X=Ge et Si). À $\mu=Ef$ et à 300K, les valeurs sont de $1.94 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$, $1.90 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$, $1.120 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ et $1.070 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ pour les alliages LiLaGe, LiLaSi, LiLaGe et LiLaSi, respectivement, comparées à celles de Shrivastava et al. [24], qui sont de $1.48 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ et $1.360 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ pour KScX (X= Sn et Pb). Cependant, Cherchab et al. [22] ont rapporté en utilisant l'effet SOC des valeurs légèrement plus faibles, qui sont de $1.3 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$, $0.720 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$, $0.620 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ et $0.360 \times 10^{14}(\text{W/Kms})$ pour les alliages KLaSi, KLaGe, KLaSn et KLaC, respectivement.

La performance thermoélectrique est reflet par leur facteur de mérite, qui est donné par $ZT=(S^2.\sigma.T/\kappa\epsilon)$ en unités τ . Le ZT des alliages demi-Heusler est d'environ ≈ 1 dans la plage de température 500 – 1000 K [29-31]. Zhu et al. [31] ont rapporté que les alliages LaPtSb demi-Heusler présentent de hautes performances thermoélectriques avec un ZT atteignant 2.2 à 300 K, ce qui témoigne d'une très faible conductivité thermique. $ZT = 1.5$ à 700K pour $\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$, comme indiqué par Sakurada et al. [32], ce qui est amélioré par la substitution de Ti sur les propriétés thermoélectriques des alliages (Zr,Hf)NiSn. La figure 9 montre la variation de ZT pour les alliages LiXZ à 300K. Nous avons constaté que $ZT \approx 1$ au voisinage des BV et BC, montrant des résultats comparables à ceux trouvés dans les alliages demi-Heusler à base de K et de Li [11,17,25,22]. Nous avons utilisé l'approche mbj pour tous les calculs, l'augmentation de la température de 300 K à 800 K réduit le facteur de mérite pour tous les alliages. Chacun présente deux pics ZT, l'un pour le type n et l'autre pour le type p avec les mêmes valeurs opposées.

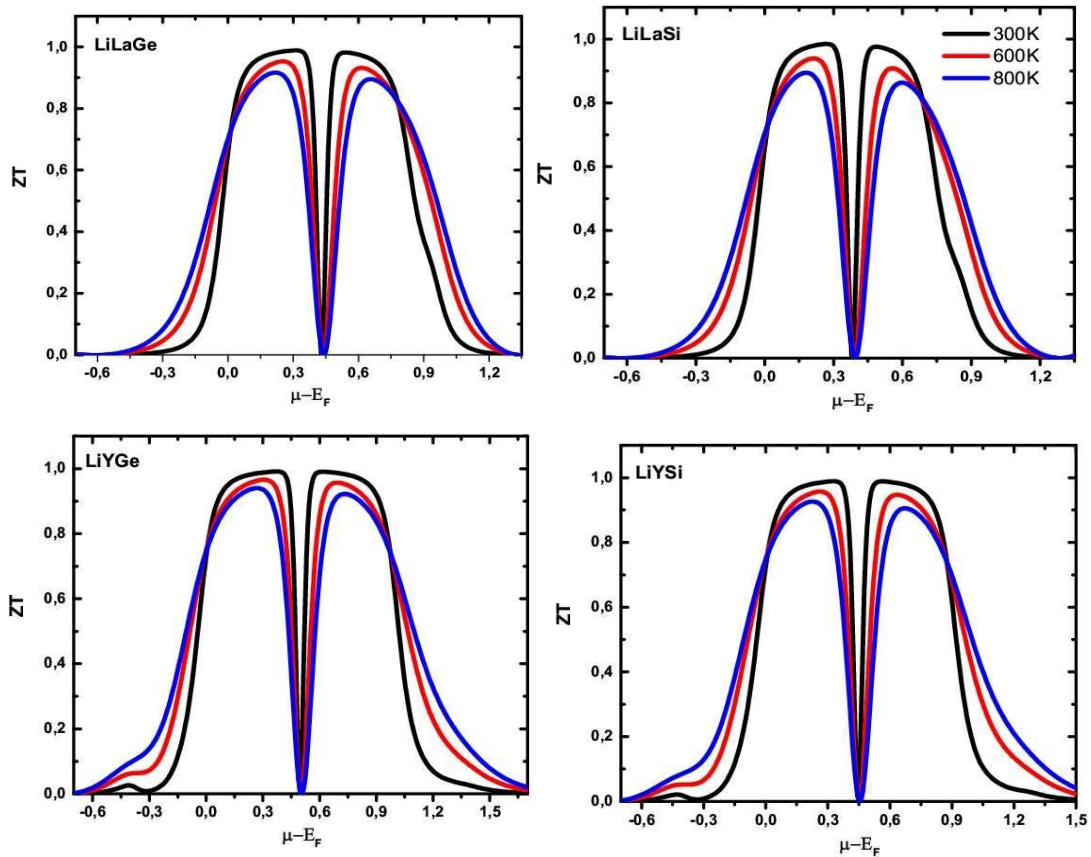


Figure III-9. Figure de mérite (ZT) des alliages LiXZ de demi-Heusler en fonction du potentiel chimique calculé à différentes températures.

Nous constatons que les courbes de conductivité électronique totale sont sensibles à la température et diminuent avec l'augmentation de celle-ci. Par conséquent, les alliages demi-Heusler LiXZ pourraient être prometteurs pour les applications thermoélectriques. Le facteur de puissance (PF), qui est directement proportionnel à $S^2 \cdot \sigma$ en unités τ . Le niveau optimal de dopage (concentrations de porteurs) où PF présente une valeur maximale permet de réduire le dopage expérimentalement [33]. La figure 10(a) montre la variation de PF en fonction du potentiel chimique des alliages LiXZ ($X=\text{La}$, Y et $Z=\text{Ge}$, Si) à température ambiante. Il augmente avec l'augmentation du potentiel chimique, ce qui produit deux pics de PF, le plus élevé étant pour la région de dopage de type p et l'autre pour la région de dopage de type n dans les alliages demi-Heusler LiXZ . L'augmentation rapide de la DOS associée au comportement de la structure de bande près de VBM et CBM est la cause de la valeur plus élevée du facteur de puissance (PF) [34]. La figure 10(b) illustre la variation de PF avec les concentrations de porteurs des alliages LiXZ ($X=\text{La}$, Y et $Z=\text{Ge}$, Si) à 300K. Le tableau 5 résume le facteur de puissance en fonction des niveaux de dopage optimaux. Pour LiXZ ($X=\text{La}$), le PF présente des valeurs plus élevées pour la concentration de type p de $0,77 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ au lieu de la concentration d'électrons, qui est de $2,2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Une tendance similaire semble être observée pour $X=Y$, et la valeur maximale

de PF est de $0,85 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ pour la concentration de trous, tandis que pour les concentrations d'électrons, elle est de $35-38 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Nous pouvons conclure que le PF de LiXZ (X=La) est supérieur à celui de LiXZ (X=Y). D'après la structure de bande électronique décrite dans les sections antérieures, nous avons remarqué que les bandes plates observées dans LiXZ (X=La), plutôt que dans LiXZ (X=Y), impliquent une masse effective élevée, ce qui améliore le facteur de puissance. La figure 10(c) montre la variation du PF en fonction de la température au niveau de Fermi. La valeur de PF diminue avec la température dans les alliages demi-Heusler LiXZ, en raison de σ/τ . Les valeurs maximales de PF près du niveau de Fermi à 300 K sont de $15 \times 10^{12} \text{ (W/K}^2\text{ms)}$, $12 \times 10^{12} \text{ (W/K}^2\text{ms)}$, $15,6 \times 10^{12} \text{ (W/K}^2\text{ms)}$ et $14,9 \times 10^{12} \text{ (W/K}^2\text{ms)}$ pour les alliages LiLaGe, LiLaSi, LiYGe et LiYSi, respectivement. Les valeurs de ZT sont comparées à celles d'autres alliages demi-Heusler qui sont proches de l'unité [35-39].

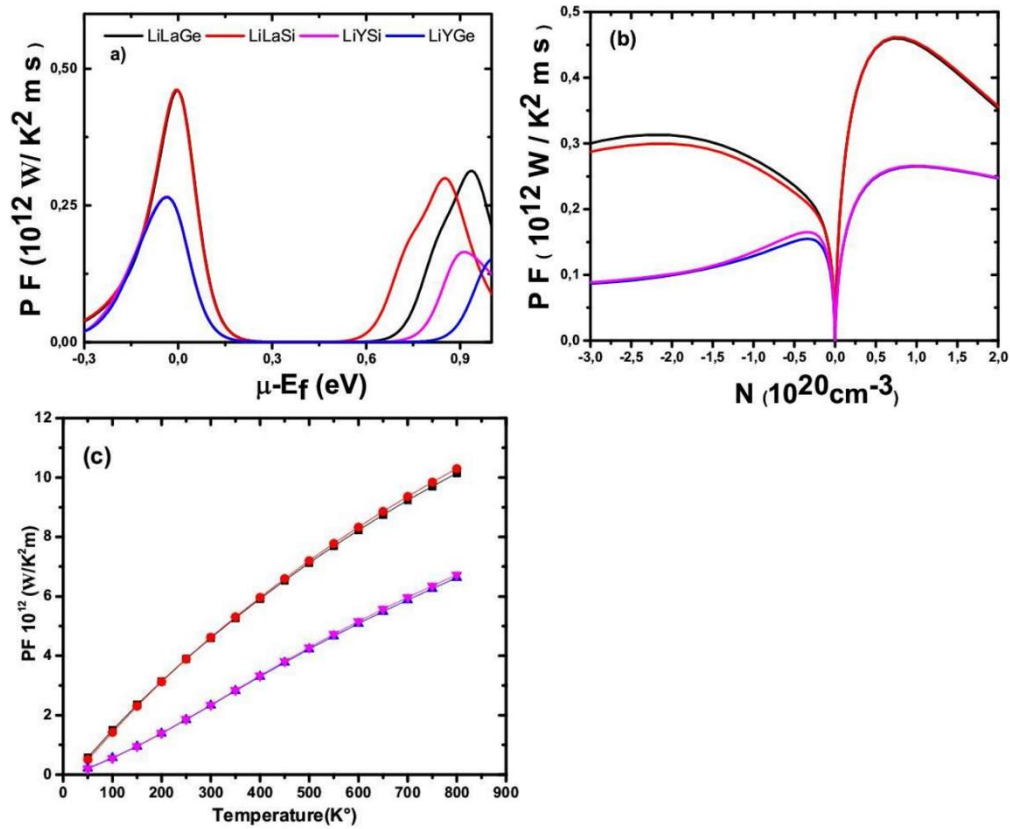


Figure III-10. Facteur de puissance des alliages LiXZ de demi-Heusler en fonction a) de la concentration en porteurs b) du potentiel chimique à température ambiante c) des températures.

III-2.5 Température dépend du temps de relaxation $\tau(T)$

La température dépendante du temps de relaxation $\tau(T)$ calculée pour le type n et le type p des alliages LiXY HH est présentée dans la figure 11, en utilisant l'équation de Slack [40] basée sur la théorie du potentiel de déformation [41], les paramètres élastiques et les masses effectives des porteurs de charges. En nous basant sur les structures de bandes électroniques déterminées, nous avons procédé au calcul des masses effectives des porteurs de charge situés au point le plus bas de la bande de conduction (CBM) et au point le plus haut de la bande de valence (VBM).

Nous avons ensuite calculé les potentiels de déformation uniaxiale des électrons et des trous en calculant les changements dans la CBM et la VBM sous la déformation le long de l'axe a. Le potentiel de déformation d'un cristal cubique est défini comme $E_a^b = \frac{dE^b}{da} a_0$ pour la direction de déformation le long de l'axe a. Ici, a_0 est le réseau latéral de la structure du cristal. Ici, a_0 est la constante de réseau à l'équilibre. L'exposant b représente le CBM ou le VBM d'un matériau. Nous avons ensuite calculé les propriétés élastiques des alliages HH susmentionnés à l'aide de cubiccode [42].

Le $\tau(T)$ est calculé en basant sur la théorie du potentiel de déformation [43,44], qui se présente comme suit :

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^4 C_a}{3(E_a^b)^2 (m_x^* k_B T)^{3/2}} \quad \text{III.8}$$

Où m_x^* , T, C_a , E_a^b respectivement, sont la masse effective des porteurs de charge, la température en Kelvin, la constante élastique le long de l'axe a et le potentiel de déformation pour la direction de déformation le long de l'axe a.

Dans les alliages LiXY HH de type p et de type n, $\tau(T)$ diminue fortement avec l'augmentation de la température. En outre, $\tau(T)$ est plus grand dans le type n d'environ 100 par rapport à celui du type p. Les résultats de $\tau(T)$ des alliages LiXY HH sont similaires à ceux trouvés dans les composés à base de Li-half-Heusler [41,45]. Pour une meilleure compréhension du calcul de la température dépendant de la relaxation temporelle $\tau(T)$ utilisé dans le présent manuscrit, Nous recommandons au lecteur de se référer à l'article pédagogique de Saini et al [41].

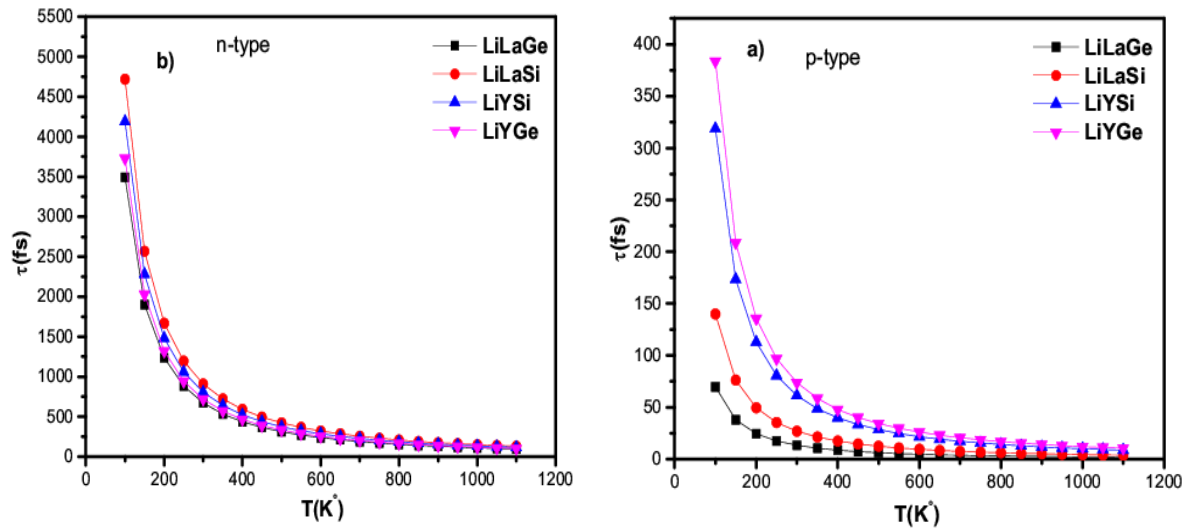


Figure III-11. Le temps de relaxation (τ) en fonction de la température des alliages LiXY HH.

III-2.6 Masses effectives et potentiel de déformation

Les masses effectives de l'électron (m_e^*) et du trou (m_h^*) ont été évaluées en utilisant la relation

$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2}$ où E_E a été évaluée à CBM et VBM. Les valeurs (m_e^*) et (m_h^*) dans ces alliages sont

indiquées dans le tableau 5. Les masses effectives des trous sont assez importantes par rapport à celles des électrons. Cela signifie que la conductivité thermique des trous dans ces alliages sera plus faible que celle des électrons.

Nous calculons ensuite le potentiel de déformation des électrons et des trous dans ces alliages en calculant les changements dans le CBM et le VBM sous la déformation uniaxiale le long de l'axe a . La variation du CBM et du VBM en fonction de la déformation appliquée illustré par la figure 12. Les valeurs des constantes du potentiel de déformation sont indiquées dans le tableau 5. Le potentiel de déformation du CBM est presque le même dans tous les alliages LiX Z (X= La, Y et Z=Ge, Si).

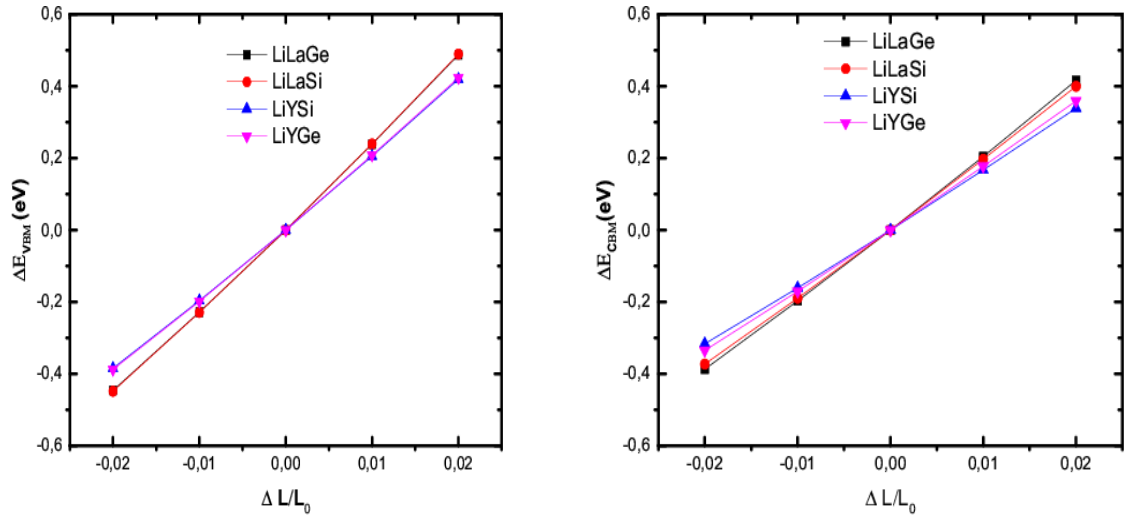


Figure III-12. Les énergies des bandes E_{VBM} et E_{CBM} du VBM et du CBM, respectivement, en fonction de la déformation uni-axiale le long de l'axe a .

Tableau III- 5 : Valeurs calculées des constantes de réseau (a), des bandes interdites (E_g), des masses effectives (m_e^* de l'électron, m_h^* du trou) en termes de masse au repos m_0 de l'électron libre, des potentiels de déformation (E_d^c de la bande de conduction, E_d^v de la bande de valence) des porteurs de charge et de l'énergie de formation dans les alliages $LiXZ$ ($X = La, Y$ et $Z = Ge, Si$).

Matériau x	$a(\text{\AA})$	$E_g(\text{eV})$	m_e^*/m_0	m_h^*/m_0	$E_d^c(\text{eV})$	$E_d^v(\text{eV})$	E_{for}
LiLaGe	6.93	0.804	0.387	2.177	5.019	5.840	-1.18
LiLaSi	6.88	0.704	0.373	1.520	4.827	5.863	-0.89
LiYGe	6.61	0.974	0.525	0.983	4.341	5.073	-0.77
LiYSi	6.57	0.878	0.541	1.161	4.096	5.025	-0.49

III-2.7 Conductivité thermique

Cette étude est fondée sur le modèle semi-empirique Debye-Callaway et nous avons supposé que la diffusion Umklapp est le mécanisme dominant. La conductivité thermique totale du réseau exprimée par l'équation (2).

Nous avons utilisé l'équation 3 pour normaliser le coefficient A . Cette valeur est calculée pour les matériaux LiLaGe, LiLaSi et LiYGe alors que V_S est le paramètre décisif du modèle. Ainsi, puisque V_S est un paramètre mesurable, il n'y a pas de paramètres libres dans ce modèle lorsque A est maintenu constant [46,47].

Comme prévu, la conductivité thermique du réseau de ces alliages diminue avec l'augmentation de la température en raison de l'augmentation de la diffusion des phonons. À haute température, les processus d'Umklapp dominent la diffusion des phonons pour laquelle kl est proportionnel à

T^{-1} . La réduction de la conductivité thermique κ_L entraîne une amélioration du facteur ZT . Il est bien connu que κ_L est très sensible aux variations de la dispersion des phonons, c'est-à-dire que κ_L est sensible aux variations de la vitesse du son à l'intérieur du matériau. Cela conduit à une analyse de la conductivité thermique des phonons par l'équation de Slack[40,41,45-49].

$$\kappa_L = \frac{\delta^{1/3} A \bar{M} \langle \theta_D^3 \rangle}{(\eta)^{(2/3)} \gamma^2 T} \quad \text{III.9}$$

$$A = \frac{2,4310^{-8}}{1 - \frac{0,514}{\gamma} + \frac{0,228}{\gamma^2}} \quad \text{III.10}$$

La variation de $\kappa_L(T)$ a été calculée et illustrée dans la figure 13. La figure 13 nous offre la possibilité de comparer les quatre matériaux. Tout d'abord, nous remarquons que, à partir de la conductivité thermique totale, la conductivité thermique du réseau $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ de LiLaGe et LiYSi prend presque les mêmes valeurs. Les valeurs de LiLaGe à 300K sont proches des valeurs de PtLaSb (0.84W/mk) [50]. Ces valeurs sont favorables à la synthèse de matériaux TE (thermoélectriques). LiLaSi et LiYGe dont les valeurs de κ_L à 300K sont de 6w/mk et 5.9 w/mk. Les deux valeurs sont proches l'une de l'autre et diminuent à 0.6 w/mk à 800K. La conclusion générale de ces calculs montre que ces valeurs sont très faibles et n'influencent pas le κ_L .

Tableau III-6. Données utilisées dans la conductivité thermique du réseau pour $LiXZ$ ($X = La, Y$ et $Z = Ge, Si$).

Matériaux	M_i (amu)	$\delta_i = V_{cell}/3$	θ_D K	ν
LiLaGe	218.477	27.73437975	196.56	0.354
LiLaSi	173.932	27.13838933	283.49	0.270
LiYGe	168.478	24.067065083	287.06	0.287
LiYSi	123.933	23.63278275	336.764	0.288

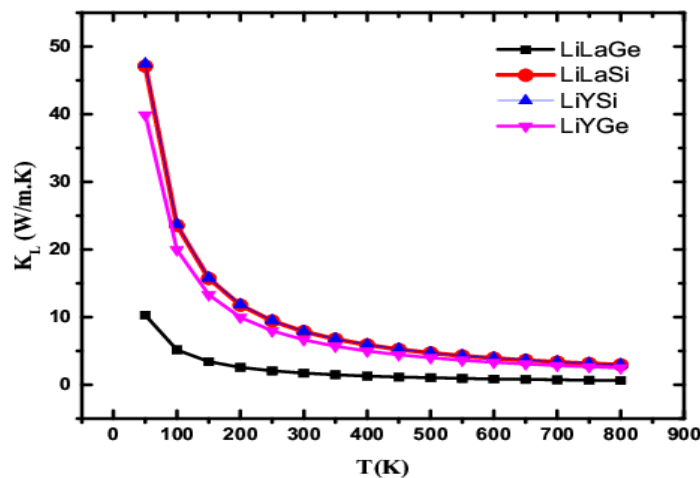


Figure III-13. Conductivité thermique du réseau κ_L en fonction de la température pour $LiXZ$ ($X = La, Y$ and $Z = Ge, Si$).

L'efficacité thermoélectrique maximale du matériau TE est déterminée par le facteur de mérite (ZT) de ce matériau. Par conséquent, pour connaître la capacité thermoélectrique efficace du composé dopé, les valeurs de ZT ont été estimées dans la plage de température 100-800K. ZT est calculé en utilisant $S^2 \cdot \sigma \cdot T / (\kappa_e + \kappa_L)$ en prenant en considération la température selon le temps de relaxation $\tau(T)$, les résultats sont rassemblés dans le tableau 7. Nous l'avons aussi les estimé pour les valeurs constantes $\tau=0.1fs$, $\tau=1fs$ et $\tau=10fs$ respectivement. Pour les matériaux dopés de type p et n, les variations du ZT en fonction de la température des alliages LiXY HH sont présentées dans la figure 14 (a, b, c, d). Il s'accroît avec la croissance de la température à divers temps de relaxation. Les ZT max pour le type p de LiLaGe, LiLaSi, LiYSi et LiYGe sont respectivement de 0,582(0,642), 0,497(0,601), 0,532(0,501) et 0,563(0,487). Les ZT sont plus grands que ceux obtenus avec $\tau=0.1fs$, $\tau=1fs$ et $\tau=10fs$, sauf pour LiLaGe et LiLaSi dans le type p qui sont légèrement améliorés dans le cas $\tau=10 fs$. Ces résultats confirment que la température dépendante du temps de relaxation $\tau(T)$ pourrait jouer un rôle important dans l'écart entre les résultats des ZT calculés et expérimentaux.

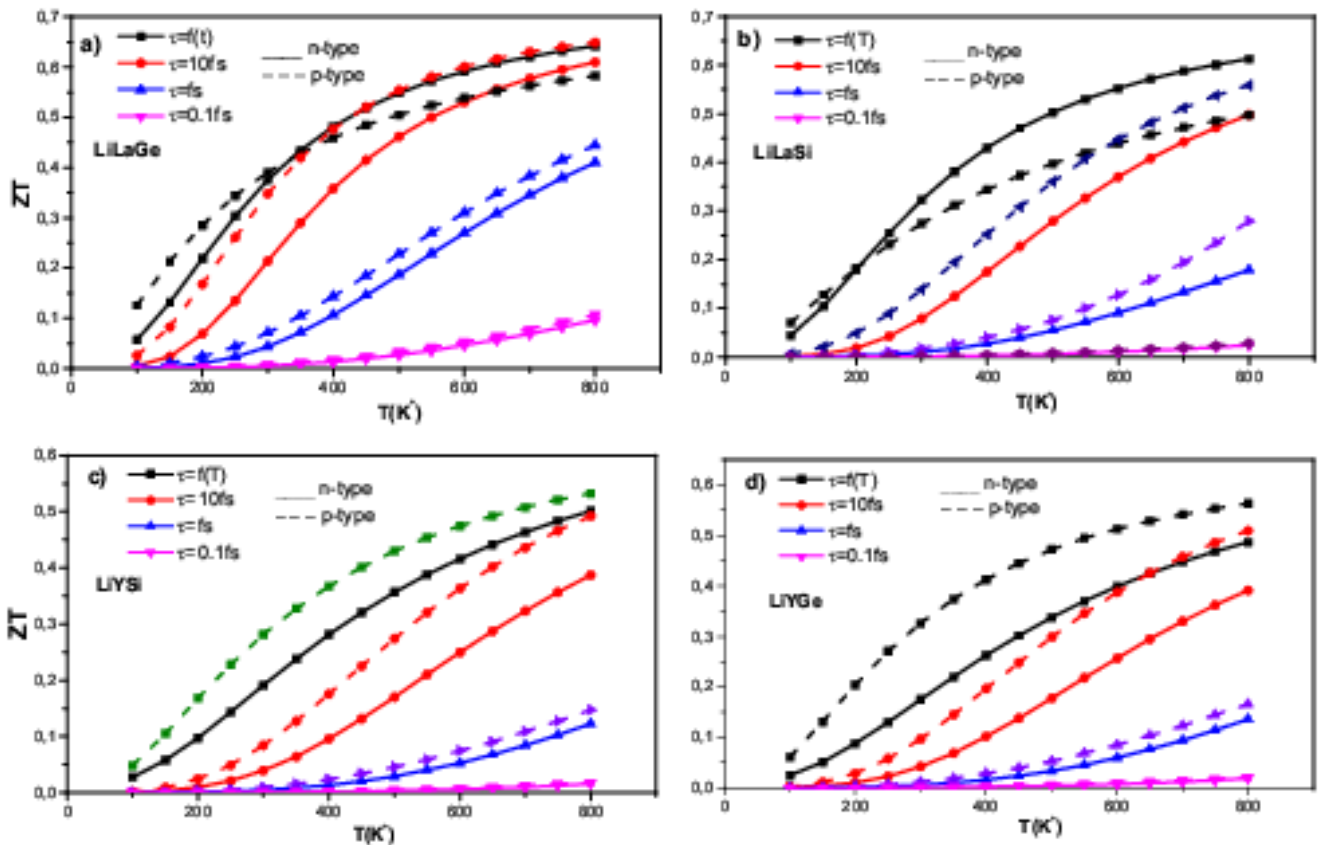


Figure III-14. Facteur de mérite ZT en fonction de la température pour ($X= La, Y$ and $Z=Ge, Si$).

Tableau III-7. Valeurs maximales du facteur de mérite (ZT) de différents matériaux.

Matériau	Type	Facteur de mérite (ZT _{max})
Bi ₂ Te ₃	n/p	0.7-1.1 ^a
SiGe	n/p	0.6-1.0 ^a
PbTe	n/p	0.7-0.8 ^a
TiNiSn or ZrNiSn	n/p	0.4-0.6 ^b
PbYSb	p	0.57 ^c
LiScC	p	0.4 ^d
LiScSi	p	0.15 ^d
LiScGe	n	0.39 ^d
LiLaGe*	p	0.64
LiLaSi*	p	0.60
LiYGe*	n	0.56
LiYSi*	n	0.53

*Nos Calculs, ^aRéférence [51], ^bRéférence [52], ^cRéférence [53], ^dRéférence [45].

III-3. Conclusion

Dans ce travail, la stabilité structurale, la structure électronique, la dispersion phononique et les propriétés thermoélectriques de nouveaux composés demi-Heusler (HH) LiXZ (avec X=La, Y et Z=Ge, Si) sont étudiées. Ces composés présentent une structure tétraédrique remplie et sont stables dans la phase α avec une grande plage de constantes de réseau allant de 6,59 Å à 6,93 Å. Ce paramètre τ dépendant de la température des porteurs de charge est utilisé pour étudier son effet sur les propriétés thermoélectriques de ces alliages demi-Heusler. De plus, la conductivité thermique réticulaire est calculée par l'équation de Slack basée sur les propriétés élastiques et thermiques. Il est montré qu'il y a un effet significatif du paramètre τ dépendant de la température des porteurs de charge sur les propriétés thermoélectriques de LiXZ (X=La, Y et Z=Ge, Si) demi-Heusler. Nous constatons qu'il y a un effet significatif du temps de relaxation dépendant de la température des porteurs de charge sur les propriétés thermoélectriques de ces alliages HH. Par conséquent, il est essentiel d'évaluer le temps de relaxation des porteurs de charge pour prédire avec précision les matériaux thermoélectriques.

References

- [1] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvasnicka D, and Luitz J 2001 WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria
- [2] Perdew J P, Burke S, and Ernzerhof M 1996 Phys. Rev. Lett. 77 3865 [35] Tran F, Blaha P, and Schwarz K, J. Phys. Condens. Matter , 2007, 19 196208.
- [3] Tran F, Blaha P, and Schwarz K, J. Phys. Condens. Matter , 2007, 19 196208.
- [4] Tran F, and Blaha P; Phys. Rev. Lett., 2009, 102 226401.
- [5] Becke A D, and Johnson E R, J. Chem. Phys. 2012, 124 221101.
- [6] Monkhorst. H. J, Pack. J. D Phys. Rev. B, 1976, 13 5188
- [7] Allen B, Boltzmann theory and resistivity of metals 1996 in: J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), Kluwer, Boston pp. 219
- [8] Madsen G K, and Singh D J, Comput. Phys. Commun. 2006, 175 67.
- [9] Togo A and Tanaka; ScriptaMaterialia, 2015 108 1.
- [10] Murnaghan F D, Proc. Nat. Acad. Sci. 1944, 30 5390.
- [11] Kamlesh P K, Gautam R, Kumari S and Verma A S; Physica B: Condens. Matter, 2021, 615 412536.
- [12] Almaghbash ZAAR, Arbouche O, DahaniA, Cherifi A, Belabbas M, Zenati A et al; Int.J. Thermophys, 2021, 421.
- [13] Jamal M. A. Package for Calculating Elastic Tensors of Cubic Phases by Using Secondorder Derivative with Wien2k Package, 2013.
- [14] D C .Wallace. in Willey and sons (Ltd.) Thermodynamics of crystals, 1972.
- [15] Voigt W, Lehrbuch de Kristallphysik in Terubner, Leipzig (Eds), 1928.
- [16] Reuss A, and Angew. Z, Math. Mech. 1929, 9 49.
- [17] Naseri M, M, Hoat D M, J. Mol. Graph. Model. 2019, 92 249.
- [18] Wang. G, and Wang. D, J. Alloy. Comp. 2016, 682 375.
- [19] Pugh S. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954 45 823.
- [20] Zhang, J., Liu, H., Cheng, L. et al..Sci Rep, 2014, 4, 6452.
- [21] Amudhavalli A, Rajeswarapalanichamy R, Iyakutti K. and Kushwaha A. K, Comput. Cond. Mat. 2018 14 55.
- [22] Y. Cherchab, R. González-Hernández, Comput. Theor. Chem. 2021, 1200 113231.
- [23] X.Q. Chen, H.Y. Niu, D.Z. Li., Y.Y.Li,..Intermetallics, 2011, 19, 1275.
- [24] D. Shrivastava, S P. Sanyal, J. Alloy. Comp. 2019, 784 319

- [25] Ciftci Y O, and EvecenM, Ph. Transit. 2018, 91 1206.
- [26] Ciftci Y O, Mahanti S D, J. Appl. Phys. 2016 119 145703.
- [27] Hoat, D.M.; Naseri, M. Chem. Phys. 2020, 528, 110510.
- [28] Han, C., Li, Z., & Dou, S.. Chinese science bulletin, 2014, 59, 2073.
- [29] W. Xie , A. Weidenkaff , X. Tang, Q. Zhang, Poon J and Tritt T Nanomaterials. ; 2012, 2 379.
- [30] S Chen and Z Ren, Mater. Today 2013, 16 387.
- [31] T.Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao. Adv. Energy. Mater, 2015, 5 1500588.
- [32] Q Y. Xue, H J. Liu, D. Fan, L. Cheng, B Y. Zhao, J. Shi. Phys. Chem. Chem. Phys, 2016, 181.
- [33] S. Sakurada, N.Shutoh. Appl. Phys. Lett. 2005, 86 082105.
- [34] F. Kong, Y. Hu, H. Hou, Y. Liu, B. Wang, L .Wang, J. Solid. State. Chem. 2012 196 5.
- [35] Yan, J, Gorai, P, Ortiz, B., Miller, S., Barnett, S. A.; Mason, T.; Stevanović, V.;Toberer, E. S. Material descriptors for predicting thermoelectric performance. Energy Environ. Sci. 2015, 8(3), 983.
- [37] G.S. AlGhamdi, A. Saini, A.A. AlShaikhi. R. Kumar. J Supercond Nov Magn 2021, 35, 1–10.
- [38] A .Azouaoui,, A. Harbi, M . Moutaabbid, AEddiai, N. Benzakour, A. Rezzouk, Indian J Phys 2022, 97(6), 172.
- [39] B. Rani, A.F. Wani, U.B. Sharopov. L. Patra, J. Singh, A.M. Ali, A.F. Abd El-Rehim,.S.A .Khandy, S. Dhiman, K. Kaur,. Molecules 2022, 27, 6567.
- [40] D.T. Morelli et G.A. Slack, *High lattice thermal conductivity solids*, in : *High Thermal Conductivity Materials*, édité par S. L. Shindé et J. S. Goela, Springer, New York, 2006.
- [41] A. Saini, R. Singh, A.A. AlShaikhi et R. Kumar, « Effet de la dépendance en température du temps de relaxation des porteurs de charge sur les propriétés thermoélectriques des alliages demi-Heusler LiScX (X = C, Si, Ge) », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 806, 2019, pp. 1536–1541.
- [42] M.A. Jamal, *Package for Calculating Elastic Tensors of Cubic Phases by Using Second-order Derivative with Wien2k Package*, 2013. Logiciel non publié.
- [43] J. Xi, M. Long, L. Tang, D. Wang et Z. Shuai, « Prédiction *ab initio* de la mobilité de charge dans les matériaux nanostructurés carbonés et organiques », *Nanoscale*, vol. 4, no. 15, 2012, pp. 4348–4369.
- [44] J. Bardeen et W. Shockley, « Potentiels de déformation et mobilités dans les cristaux non polaires », *Physical Review*, vol. 80, no. 1, 1950, pp. 72–80.

- [45] A. Saini, S. Nag, R. Singh et R. Kumar, « Amélioration des performances thermoélectriques de l'alliage demi-Heusler LiScGe sous pression hydrostatique », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 818, 2020, article 152929.
- [46] S.A. Miller, P. Gorai, B.R. Ortiz, A. Goyal, D. Gao, S.A. Barnett, T.O. Mason, G.J. Snyder, Q. Lv, V. Stevanović et E.S. Toberer, « Prise en compte de l'anharmonicité dans un modèle de conductivité thermique pour des prédictions à haut débit », *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 6, 2017, pp. 2494–2501.
- [47] J.J. Toher, O. Plata, O. Levy, M. de Jong, M. Asta, M.B. Nardelli et S. Curtarolo, « Criblage computationnel à haut débit de la conductivité thermique, de la température de Debye et du paramètre de Grüneisen à l'aide d'un modèle quasi-harmonique de Debye », *Physical Review B*, vol. 90, no. 17, 2014, article 174107.
- [48] M.D. Nielsen, V. Ozolins et J.P. Heremans, « Les électrons de paires libres minimisent la conductivité thermique du réseau », *Energy & Environmental Science*, vol. 6, 2013, pp. 570–578.
- [49] E.J. Skoug, J.D. Cain et D.T. Morelli, « Effets structuraux sur la conductivité thermique du réseau dans des semi-conducteurs chalcogénures ternaires à base d'antimoine et de bismuth », *Applied Physics Letters*, vol. 96, 2010, article 181905.
- [50] Z. Feng, Y. Fu, Y. Zhang et D.J. Singh, « Caractérisation de l'effet de rattling sur la conductivité thermique dans les semi-conducteurs ordonnés de type demi-Heusler », *Physical Review B*, vol. 101, no. 1, 2020.
- [51] L. Huang, Y. Zheng, L. Xing et al., « Progrès récents des applications thermoélectriques pour le refroidissement/chauffage, la génération d'électricité, les capteurs de flux thermique et perspectives d'intégration », *Thermal Science and Engineering Progress*, 2023, article 102064.
- [52] M. Gürth, G. Rogl, V.V. Romaka, A. Grytsiv, E. Bauer et P. Rogl, « Alliages demi-Heusler à haut facteur de mérite thermoélectrique $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{NiSn}$ », *Acta Materialia*, vol. 104, 2016, pp. 210–222.
- [53] G. Rogl et P.F. Rogl, « Nouveaux matériaux thermoélectriques à base d'alliages demi-Heusler », *Crystals*, vol. 13, no. 7, 2023, article 1152.

Partie II

Doubles demi-alliages de Heusler

(DHH) : $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$

Après avoir exploré, dans les chapitres précédents, les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages massifs de type Half-Heusler LiYZ, nous proposons ici la modélisation d'une structure double Half-Heusler (DHH), fondée sur les composés étudiés antérieurement. Les calculs de premier principe ont été réalisés en utilisant la méthode FP-LAPW telle qu'elle est intégrée dans le logiciel WIEN2k [1]. Ces calculs ont été réalisés dans le cadre de la DFT [2]. Cette approche divise la structure cristalline en deux parties distinctes : des sphères non superposées, positionnées au centre de chaque site atomique et nommées sphères Muffin-tin, d'un rayon R_{MT} , ainsi qu'une zone interstitielle qui les sépare.

Le potentiel V_{XC} est traité selon l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE) [3].

Les fonctions d'onde, la densité électronique et le potentiel sont développés respectivement :

- à l'intérieur des sphères Muffin-tin, en une combinaison d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales ;
- dans la région interstitielle, en séries de Fourier avec un produit $R_{MT} \cdot k_{max} = 8$ ou k_{max} est la norme maximale des vecteurs d'onde utilisés pour le développement des fonctions propres. Le développement de la densité de charge fait intervenir un vecteur de coupure $G_{max} \sqrt{12Ryd}$.

Afin d'éviter tout chevauchement entre sphères et garantir l'inclusion des électrons de cœur, les valeurs R_{MT} adoptées sont les suivantes

- Yttrium (Y) : 2,50 u.a.
- Lanthane (La) : 2,50 u.a.
- Lithium (Li) : 2,34 u.a.
- Germanium (Ge) : 2,50 u.a.
- Silicium (Si) : 2,50 u.a.

En présence d'éléments lourds, l'effet spin-orbite (SOC) devient significatif. C'est pourquoi il est introduit dans nos calculs via la seconde méthode variationnelle [4]. L'Hamiltonien total s'écrit alors :

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \Delta^2 + V_{eff} + H_{SO} \quad \text{III-11}$$

Où H_{SO} représente l'**interaction spin-orbite**, donnée par :

$$H_{SO} = \frac{1}{2Mc^2} \frac{1}{r^2} \frac{dV_{MT}}{dr} \begin{pmatrix} \vec{\sigma} & \vec{l} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{III-12}$$

Avec $\vec{\sigma}$ désignant la matrice de Pauli et V_{MT} le potentiel dans la sphère Muffin-tin.

Le processus auto-cohérent est itéré jusqu'à convergence de l'énergie totale avec une précision de $10^{-5} Ry$ et une variation maximale de la charge électronique inférieure à $10^{-4} e$.

III-1. Présentation de la structure

Récemment, une nouvelle classe d'alliages de Heusler, appelés doubles demi-alliages de Heusler (DHH), a été découverte, inspirée par la conception des pérovskites doubles $A_2B'B''O_6$. Dans lequel le mot « double » pourrait se référer au doublement de l'unité de formule de la pérovskite ABO_3 . DHH peuvent être considérés comme une collection de deux demi-alliages Heusler [5]. Il convient de noter que la première prédiction de cette classe de matériaux a été faite par Anand et al.[6]. On classe ces composés en trois classes différentes en fonction des sites de substitution dans la phase XYZ : $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, et $X_2Y_2Z'Z''$. Cette classification a suscité un intérêt considérable, car chaque variante présente des propriétés uniques [7].

La configuration double demi-Heusler (DHH) est obtenue en substituant deux atomes dans la cellule unitaire cubique conventionnelle du composé $LiLaSi$ demi-Heusler, qui possède un paramètre de réseau appelé a_{HH} . Cette substitution implique l'introduction d'atomes de Y, ce qui donne une structure tétragonale nommée Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 respectivement (avec des paramètres de réseau ($a_{DHH} = a_{HH}/2$, $c_{DHH} = a_{HH}$). Les composés étudiés, Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 , cristallisent dans une structure tétragonale avec un groupe spatial (P-4m2) numéro 115 représentée dans la Figure 1. Les six atomes situés à (0,0,0) pour X ; (0,0,5,0,5) pour X' ; (0,0,5,0,25) et (0,5,0,0,75) pour Y ; (0,0,0,0,5) et (0,5,0,5,0) pour Z [8].

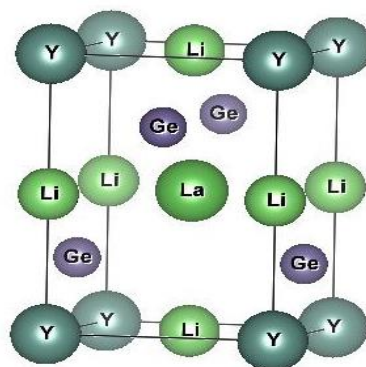


Figure III-1. Structure cristalline de l'alliage du DHH (Li_2YLaSi_2).

III -2 Propriétés structurales

III-2.1 Énergie totale

Dans cette partie, nous avons réalisé des calculs cohérents de l'énergie totale pour divers paramètres de réseau, afin d'identifier les caractéristiques structurales à l'équilibre. L'ajustement des courbes obtenues a été réalisé à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [9], selon l'expression suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad \text{III-3}$$

Où:

- B_0 désigne le module de compressibilité à l'équilibre,
- B'_0 sa dérivée par rapport à la pression,
- V_0 le volume à l'état fondamental,
- et E_0 l'énergie minimale.

La constante de réseau d'équilibre est extraite du minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Quant au module de compressibilité B_0 , il est obtenu par dérivation seconde de cette même courbe selon la relation :

$$B = V \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad \text{III-4}$$

La Figure III2 présente la fluctuation de l'énergie globale en relation avec le volume les composés étudiés, et permet ainsi de déterminer de manière précise le paramètre de maille, le module de compressibilité B et sa dérivée B' Le Tableau III.1 regroupe les résultats numériques.

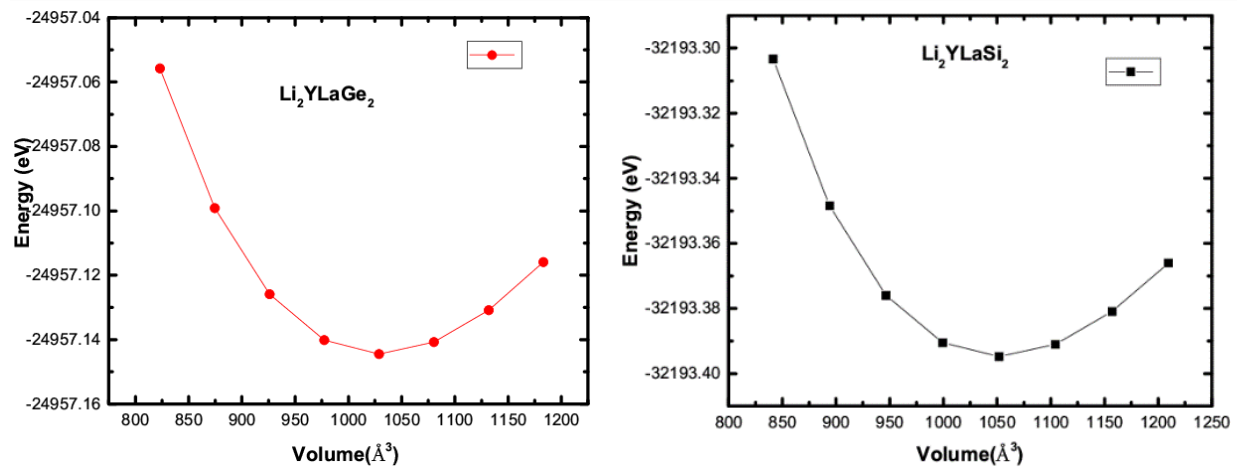


Figure III-2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du Li₂YLaGe₂ (gauche) Li₂YLaSi₂(Droite).

Tableau III-1. Paramètres structurales des composés Li₂YLaGe₂ et Li₂YLaSi₂ DHH.

PHASE TETRAGONALE	Présent travail	
Li ₂ YLaGe ₂ Li ₂ YLaSi ₂		
V ₀ (Å ³)	150.42	152.33
A _{HH} (Å)	4.79	4.76
c ₀ /a ₀	√2	√2
B (GPa)	44.25	44.67
B'	3.80	3.54
E _{Coh} (eV/cell)	-437991.13	-339541.95

III-3 Propriétés mécaniques et dynamique

III-3.1 Stabilité mécanique

Les coefficients élastiques sont obtenus à partir de l'application des petites contraintes à la structure cristalline, qui induit un changement de l'énergie totale. Effectivement, toute distorsion provoque un changement dans les positions relatives des atomes, ce qui influence ensuite la rigidité de la liaison atomique. Quelques-unes de ces déformations modifient le volume de la structure cristalline tout en préservant sa symétrie.

La distorsion de la structure cristalline, due aux contraintes, transforme le vecteur de réseau $\vec{a}$ vers le vecteur de réseau $\vec{a}'$ tel que :

$$\vec{a}' = (\vec{I} + \vec{\varepsilon})\vec{a} \quad \text{III-5}$$

Où :

$\bar{I}$: Matrice identité et,

$\bar{\varepsilon}$: Matrice de composants des contraintes.

Le cristal Tétragonal possède six constantes élastiques indépendants C_{11} , C_{12} , C_{33} , C_{13} , C_{44} et C_{66} . Sont reportés dans le tableau 2, on conclut qu'ils satisfont aux conditions Born-Huang [10]:

$$\begin{aligned} C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, \\ 2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13} > 0 \end{aligned} \quad \text{III-6}$$

Les constantes élastiques C_{11} et C_{33} illustrent la résistance à la compression unidimensionnelle, tandis que C_{12} , C_{13} , C_{44} et C_{66} caractérisent la résistance à une déformation par cisaillement. Dans le Tableau 2, les résultats montrent que les valeurs C_{11} et C_{33} pour tous les composés sont plus grandes que celles de C_{12} , C_{13} , C_{33} , C_{44} et C_{66} , ce qui indique que la déformation par cisaillement peut se former plus facilement que la compression [11].

D'autres quantités mécaniques importantes telles que le module de compressibilité, le module de cisaillement, le module de Young, le coefficient de Poisson, et le coefficient de Pugh peuvent être dérivées des constantes élastiques C_{ij} (voir tableau 2). Dans le cadre de l'approximation Voigt-Reuss-Hill[12-14], la limite supérieure (Voigt), la limite inférieure (Reuss) et les valeurs moyennes du module d'élasticité et du module de cisaillement sont données comme suit :

$$B_V = [2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}] / 9 \quad \text{III-7}$$

$$G_V = [M + 3C_{11} - 3C_{12} + 12C_{44} + 6C_{66}] / 30 \quad \text{III-8}$$

$$B_R = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 / M \quad \text{III-9}$$

$$G_R = 15 / \{ (18B_V / C_2) + [6(C_{11} - C_{12}) + (6/C_{44}) + (3/C_{66})] \} \quad \text{III-10}$$

$$\text{Où } C_2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - C_{13}^2; M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}, \quad \text{III-11}$$

$$BH = (B_V + B_R) / 2 \quad \text{III-12}$$

$$GH = (G_V + G_R) / 2 \quad \text{III-13}$$

Le module d'Young (E), et le coefficient de Poisson (ν) ont été calculés à l'aide des équations suivantes [15-16] et illustrées dans le tableau 2 :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad \text{III-14}$$

$$\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{B_H - (2/3)G_H}{B_H + (1/3)G_H} \right) \quad \text{III-15}$$

Toutes les valeurs obtenues pour le rapport B/G proposé par Pugh [17] sont supérieures à la valeur la plus basse du régime ductile ($\geq 1,75$). Le rapport indique que les alliages DHH $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$

et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ sont donc classés dans la catégorie des composés ductiles même conclusion est reporté dans le travail de Slamani et al [8]. Le coefficient ν est lié aux types de force de liaison [10]. D'après le tableau 2, les valeurs de ν sont supérieures à 0.25, indiquant que $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ ont un caractère plus ionique. Les valeurs de ν concorde avec travail présenté par Sofrani et al sur double halfheusler $\text{K}_2\text{NaRbAs}_2$ [18].

Tableau III-2. Paramètres élastiques des composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$.

	$\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$	$\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$
$C_{11}(\text{Gpa})$	70.98	68.05
$C_{12}(\text{Gpa})$	41.81	42.41
$C_{13}(\text{Gpa})$	28.21	28.84
$C_{33}(\text{Gpa})$	79.44	81.81
$C_{44}(\text{Gpa})$	10.46	9.66
$C_{66}(\text{Gpa})$	23.03	29.57
B_H	46.41	46.45
$G_H(\text{Gpa})$	15.83	15.82
$Y_H(\text{Gpa})$	42.65	42.63
N	0.346	0.347
B/G	2.93	2.94
$\nu_s (\text{Km/s})$	1.96	2.21
$\nu_l (\text{Km/s})$	4.05	4.56
$\nu_m (\text{Km/s})$	2.20	2.48
$\theta_D (^\circ\text{K})$	221.401	251.365
$T_m (\pm 300^\circ\text{K})$	686.1	680.9

La température de Debye $\theta_D(^\circ\text{K})$ est exprimée comme suit [19]:

$$\theta_D = (h/k_B) \left[\left(\frac{3n}{4\pi} \right) (N_A \rho / M) \right]^{\frac{1}{3}} \cdot \nu_m \quad \text{III.16}$$

Où h est la constante de Planck, n est le nombre d'atomes dans la cellule primitive, k_B est la constante de Boltzmann, M est la masse molaire de la cellule primitive, N_A est le nombre d'Avogadro et ρ est la densité de masse.

ν_m Désigne la vitesse moyenne de l'onde, qui est établie par l'équation suivante [19] :

$$\nu_m = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\nu_s^3} + \frac{1}{\nu_l^3} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.17}$$

Avec $v_s = \sqrt{\frac{3B+4G}{\rho}}$ IV.18

et $v_l = \sqrt{\frac{G}{\rho}}$ III.19

Les valeurs calculées de v_s , v_l , v_m and θ_D des composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ sont listées dans Tableau 2.

La vitesse acoustique moyenne dans $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ est considérablement plus élevée que dans le $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$. θ_D et T_m présentent une tendance similaire à la vitesse acoustique moyenne (v_m).

III-3.1 Stabilité dynamique

La stabilité dynamique des composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ a été confirmée par le calcul de la structure de bandes phononique à l'aide du code Phonopy [20] le long de Z-A-M- Γ -Z-R-X-W et illustrée par la figure III-3. Nous avons trouvé des fréquences positives pour les composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, il n'y a donc pas de modes imaginaires. Cela indique que nos composés sont dynamiquement stables. Nous n'avons pas de chevauchement entre les branches acoustiques et optiques, et cette bande interdite phononique est élargie pour des $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$. Le même comportement est rapporté pour la famille Half-Heuslers basés sur Lithium LiScZ (Z = C, Si & Ge) [21], LiScSi [22] et LiXY (avec X=La, Y et Z=Ge, Si)[23]. Nous concluons que les composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ remplissent tous les critères de stabilité mécanique et dynamique.

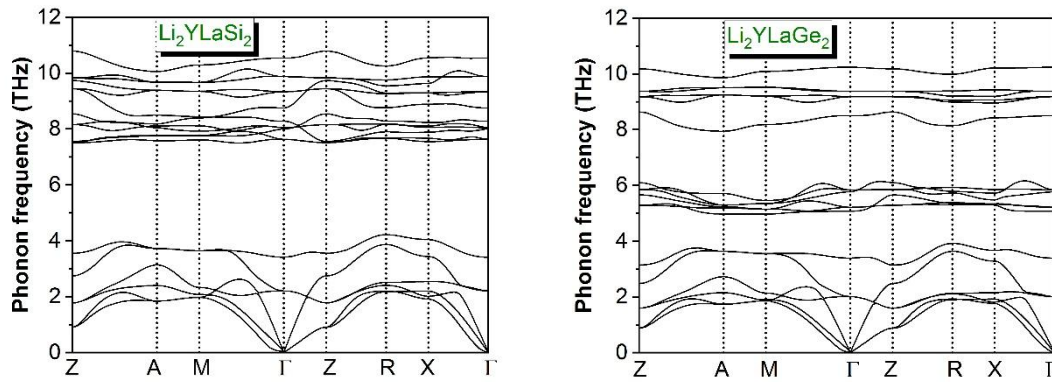


Figure III-3. Courbe de dispersion des $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$

IV-4 Propriétés électroniques

III-4.1 Structure de bandes

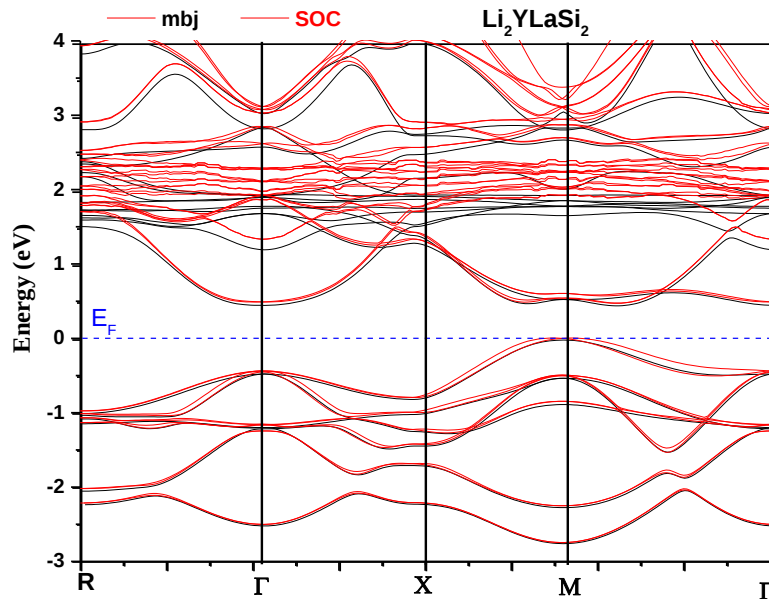
La structure de bandes des composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ double Half-Heusler (HDD) ont été calculées en utilisant les constantes de réseau optimisée (Tableau 1) et selon la chemin de points de haute symétrie R- Γ -X-M- Γ dans une plage d'énergie allant de -3 eV à 4 eV.

Nous avons utilisé la méthode Beck-Jhonson modifié (mBJ) [24], La figure III-4 montre les structures de bandes de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, EF fixé à 0 eV. Les résultats révèlent une nette

ressemblance entre les structures de bandes des composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, Les résultats présentent des bandes quasi plates (quasi flat band) dans les bandes de conduction (BC), non observé dans les bandes de valence (BV). Nous avons observé un léger abaissement des bandes de conduction (BC) plus marqué dans $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ que dans la structure $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$, causé par le couplage spin-orbite (SOC).

Dans tous les cas, le VBM est situé au point de haute symétrie noté M et le CBM au point situé sur la ligne $\text{M} \rightarrow \Gamma$, ce qui implique un gap indirect. D'après la figure III-4 de valeur 0.46eV et 0.33eV et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ respectivement ce qui la nature semi-conducteur de nos composés. A notre connaissance, on ne dispose pas de données compétitives pour établir une comparaison les résultats actuels.

Les bandes plates inspectée dans la conduction de bande (BC) dans les composés $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ sont des bandes fortement non paraboliques est responsable des valeurs de puissance importantes dans la conversion de l'énergie impliquant les masses effectives lourds au CBM. Elle indique également une caractéristique importante pour améliorer le facteur de puissance (PF).



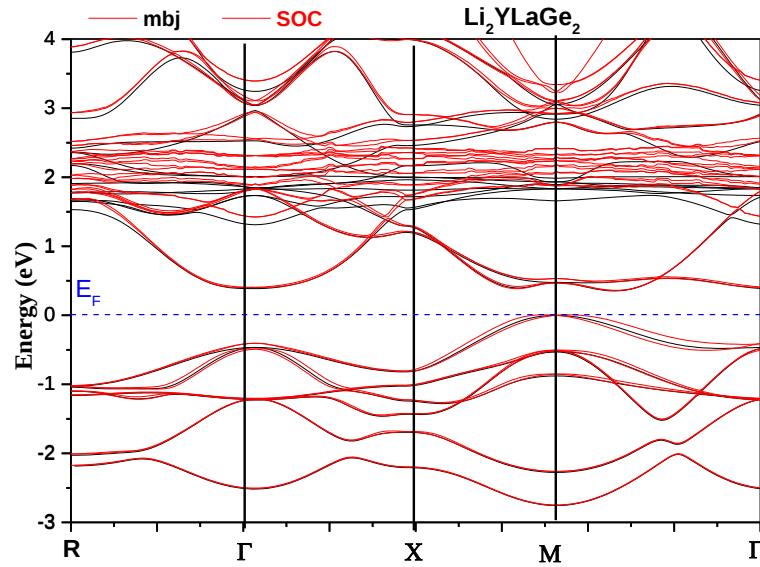
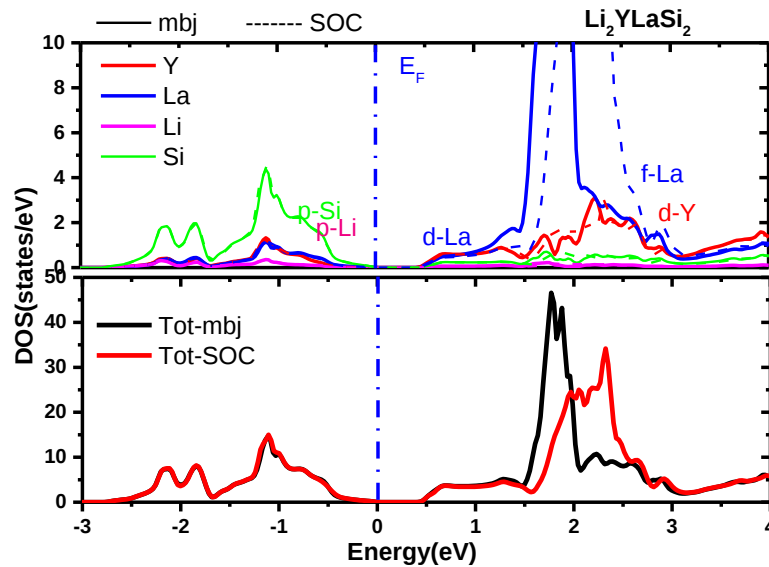


Figure III-4. Structure de bandes de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ double Half-Heusler

III-4.2 Densité d'état (DOS)

Afin de mieux appréhender la structure électronique de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, nous avons procédé au calcul de leur densité d'états (DOS) y compris la DOS totale (TDOS) et la DOS partielle (PDOS), en utilisant la méthode mBJ, comme le montre la figure III-5. Elle permet aussi l'identification des types de liaisons chimiques dans un matériau (en déterminant le taux d'occupation de chaque état atomique) et, par extension, le transfert de charge entre les atomes.



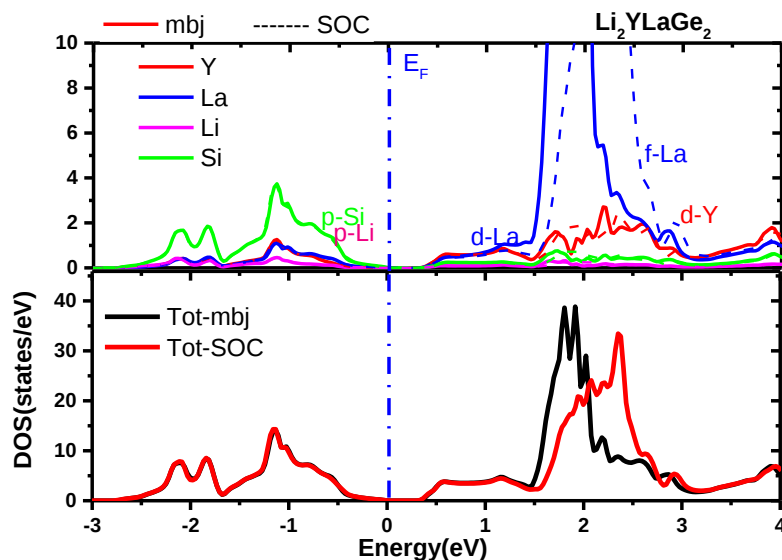


Figure III-5. TDOS (densité totale d'états) et PDOS (densité partielle d'états) près du niveau de Fermi calculées pour des composés de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH.

La figure montre que le VBM au voisinage E_F est identifiée par deux groupes distincts de pics. Le premier groupe, situé plus près du VBM, provient principalement de hybridation entre les orbitales p-Si(Ge) et l'orbitale d(La) avec une contribution de l'orbitale et p(Li). Le deuxième groupe de pics, légèrement moins énergétique, provient des mêmes orbitales. Une tendance similaire a été observée dans d'autres systèmes [25].

Dans la bande de conduction (BC), le bas de la bande de conduction (CB), juste au-dessus de E_F , est divisé en deux sous-bandes, toutes deux principalement attribuées aux atomes de La. La sous-bande supérieure est dominée par une forte présence de l'orbital f, en outre que la sous-bande inférieure se compose essentiellement des orbitales d. On constate aussi la contribution mineurs de l'orbitale p-Si(Ge), et l'orbitale d(Y). Notamment, une relation inverse entre les contributions des orbitales f et d a été observée dans les alliages halfheusler comme KLaGe [26] et KLaX [23].

III-5 propriétés thermoélectriques

Les matériaux semi-Heusler semblent prometteurs pour la production de puissance thermoélectrique dans l'intervalle de température de 300 à 900 °C [27]. Effectivement, ils ont un coefficient de Seebeck élevé ainsi qu'une conductivité électrique importante. Toutefois, leur conductivité thermique est assez élevée par rapport à d'autres matériaux thermoélectriques.

Nous avons étudié les propriétés thermoélectriques de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ), la conductivité thermique (κ), facteur de

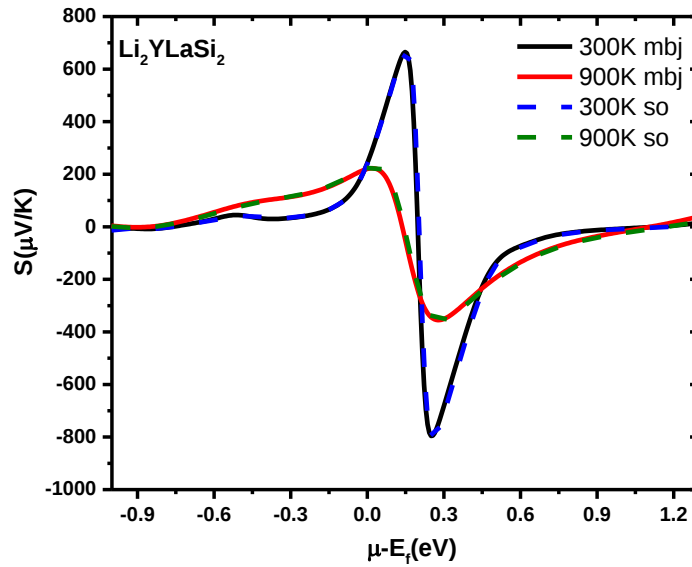
puissance (PF) et la figure de mérite (ZT) sont calculés en basant sur la théorie semi classique de Boltzmann via une approximation de bande rigide implémentée dans le code BoltzTraP [28], qui suppose la structure de bande du système n'est affectée pas par le changement de la température ou dopage. Pour le calcul ces propriétés, nous avons utilisé une grille de k-points de Monkhorst-Pack à $43 \times 43 \times 43$.

III-5.1 Coefficient de Seebeck (S)

La différence de potentiel produit dV proportionnelle au gradient de température appliqué dT , ainsi le rapport de dV à dT est appelé le coefficient de Seebeck ou la puissance thermoélectrique nommé S (V/K) comme indiqué dans l'équation (III.20) :

$$S = \frac{dV}{dT} \quad \text{III.20}$$

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



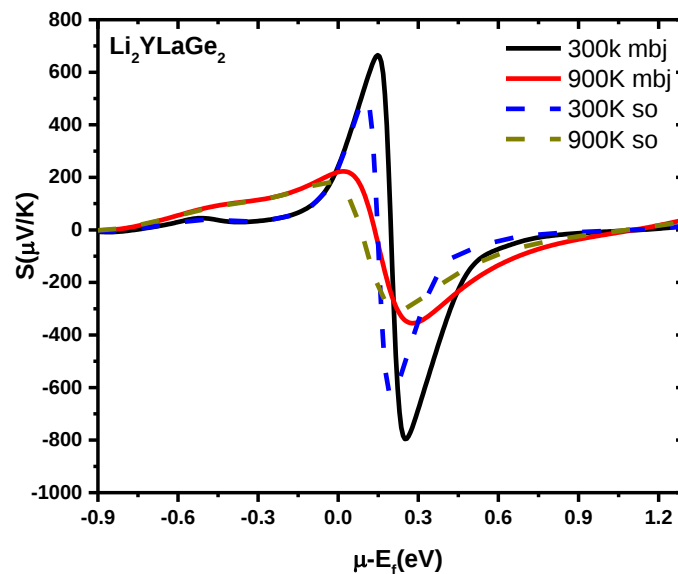


Figure III-6. Coefficient Seebeck (S) de composés de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) aux températures $T=300\text{K}$ et 900K avec et sans SOC.

Ces calculs sont basés sur l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA), qui est une méthode largement utilisée dans les études de calcul pour estimer le coefficient Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique. Toutefois, il est important de noter que cette approche suppose un temps de relaxation fixe pour les porteurs de charge, indépendamment de la température, du niveau de dopage ou des mécanismes de diffusion. Bien que cette simplification fournisse un cadre utile pour comprendre les tendances relatives des performances thermoélectriques, elle ne tient pas compte des dépendances complexes du temps de relaxation par rapport à divers facteurs spécifiques aux matériaux, tels que les interactions phonon-électron, la diffusion des défauts et les concentrations de porteurs.

La figure III-6 montre le coefficient Seebeck (S) de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH en fonction du potentiel chimique ($\mu - E_f$) à différentes températures (300 K, 900 K) dans la plage (-0,9eV à 1,2 eV). Le coefficient Seebeck présente deux pics importants, l'un dans la région positive près du VBM (dominance de type p) et l'autre dans la région négative près du CBM (dominance de type n), ce qui suggère que les deux porteurs de charge (trous/électrons) peuvent être impliqués. Les valeurs du coefficient Seebeck augmentent avec le potentiel chimique près du milieu de la bande interdite des deux côtés. Les pics maximales du coefficient Seebeck à $T = 300\text{ K}$ sont 665.5 (-800.8) $\mu\text{V/K}$, et 220 (-350.6) $\mu\text{V/K}$ à $T = 900\text{ K}$ pour $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH et 660.4(-800.8) $\mu\text{V/K}$ et 230 (-350.6) $\mu\text{V/K}$ pour $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ DHH. Nous constatons une réduction en

valeur sous couplage du spin-orbite (SOC) est remarquable sur $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ telle qu'à température ambiante le maximum de S sont $500 (-616)\mu\text{V/K}$, tandis à $T=900\text{K}$ sont à $184.7(-300.7)\mu\text{V/K}$. Un comportement similaire avec les observations rapportées pour l'alliage RbYGe Half-Heusler [29].

III-5.2 Conductivité électronique et Conductivité thermique

La conductivité électronique σ/τ et la conductivité thermique électronique ke/τ de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH en fonction du potentiel chimique $(\mu - E_f)$ à 300K et à 900K sont montrés dans les figures III-7, III-8. Les valeurs de σ/τ et ke/τ dans la région des porteurs de trous sont plus importantes que celles dans la région des porteurs d'électrons pour les deux composés, ce qui prouve que le dopage en trous est plus bénéfique pour les performances thermoélectriques que le dopage des électrons pour $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH.

À température ambiante, les valeurs les plus élevées de σ/τ pour le type p sont $1.96 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$, $1.94 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ pour $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ respectivement, tandis à $T=900\text{K}$ les valeurs inscrites sont $2.04 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$, $1.83 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$. On remarque une légère augmentation du pic de la conductivité électronique sous l'effet du couplage spin-orbite (SOC) dans cette région. Dans la région type n, le maximum de la conductivité électronique σ/τ sont $1.02 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$, $1.00 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ à $T=300\text{K}$ et $0.96 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$, $0.93 \times 10^{20} (\Omega\text{ms})^{-1}$ à $T=900\text{K}$ respectivement.

L'effet de SOC est légèrement marqué dans $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ DHH. Il est évident que σ/τ décroît avec l'accroissement de la température, ce résultat est dû à la forte concentration de porteurs de charge et à l'effet de dispersion à haute température.

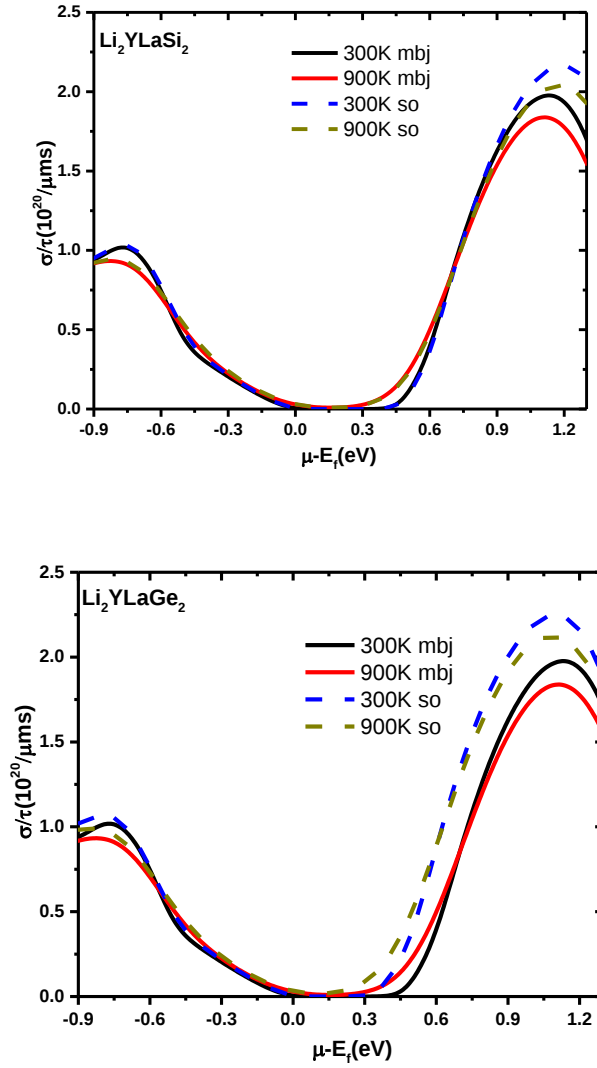


Figure III-7. Conductivité électronique σ/τ en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) des composés de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHHaux températures $T=300\text{K}$ et 900K avec et sans SOC.

La conductivité thermique a deux contributions : (1) la contribution des phonons (κ_{ph}) et (2) la contribution électronique el. Dans ce Dans ce travail, nous calculons la partie électronique de la conductivité thermique. D'après la figure III.8, la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) diminue avec la variation de potentiel chimique (μ) accompagné de diminution de σ/τ , ces résultats concordent avec la loi de Wiedemann-Franz [30], qui énonce comme suit :

$$\kappa = \sigma \cdot L \cdot T \quad \text{III.21}$$

Où : L : est le nombre de Lorenz .

Pour une performance efficace, les matériaux thermoélectriques doivent présenter une conductivité thermique réduite, les valeurs minimales observées dans ce travail étant comprises entre -0,3eV et 0,6 eV.

A température ambiante et dans le potentiel chimique ($\mu-E_f$) à -0.3 eV région de type n (p), les valeurs minimales de κ_e/τ sont $0.16(0.30) \times 10^{15}$ (W/K.m.s) et $0.15 (0.71) \times 10^{15}$ (W/K.m.s) pour les composés $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ DHH respectivement. On remarque décalage de minimum de κ_e/τ vers des valeurs légèrement supérieures avec l'augmentation de température de 300K vers 900K. On mentionne que couplage spin-orbite (SOC) est n'a pas d'effet au minimum de la conductivité thermique, tandis aux valeurs maximums il y'a une augmentation

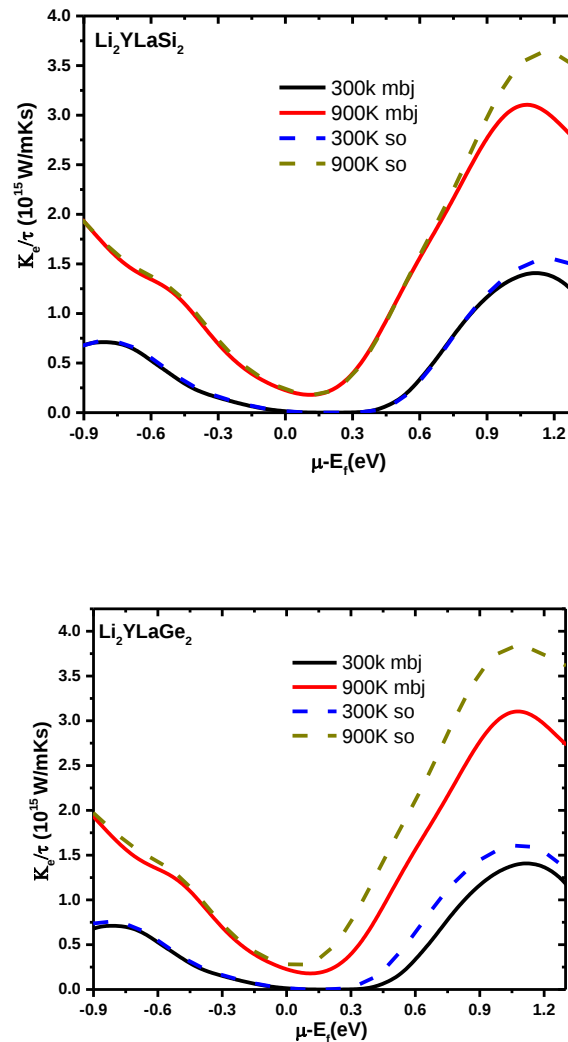


Figure III-8. Conductivité thermique électronique κ_e/τ en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) des composés de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHH aux températures $T=300\text{K}$ et 900K avec et sans SOC.

III-5.3 Facteur de puissance (PF) et Facteur de mérite (ZT)

Le coefficient de puissance PF joue un rôle crucial dans l'évaluation de l'efficacité de conversion thermoélectrique du matériau. Il peut être déterminé par l'information du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique ($PF=S^2\sigma$). En général, ce paramètre est utilisé pour déterminer la contribution optimale du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique. (Comme nous l'avons vu plus haut, ces deux propriétés ont toujours des comportements opposés). En plus, le facteur de puissance thermoélectrique ($PF= S^2\sigma$) en unité de τ , qui apparaît dans la formule de ZT, qui sert à équilibrer le terme de conductivité thermique.

La figure III-9 montrée la variation du Facteur de puissance des composés Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 DHH respectivement, en fonction de potentiel chimique à des températures de 300 K et 900K. Les courbes illustrent que les valeurs du facteur de puissance augmentent avec l'augmentation de la température de 300K vers 900K. On note que les valeurs élevées de PF sont attribuées au comportement de la structure de bande près du CBM et du VBM, où une augmentation rapide du DOS se produit près du bord de la bande [31].

Comme le montre la figure III-9, la performance thermoélectrique du composé HH considéré sera très faible pour les potentiels chimiques au-delà des plages [-0,7 eV à 0.06 eV] dans la région n et [0,7 eV-1,06 eV] dans la région p, dans lesquelles le PF prend des valeurs très faibles. On observe deux pics, soit à la température 300K ou température 900K, l'un pour le type n et l'autre pour le type p. Les valeurs de ces pics sont illustrées dans le tableau 3. L'augmentation de la température provoque une amélioration notable du facteur de puissance du matériau examiné. L'effet de couplage spin-orbite (SOC) sur le facteur de puissance (PF) est légèrement décalé vers des valeurs plus élevées dans la région-p, des études antérieures [32-34] ont démontré qu'une combinaison de trous lourds et légers est avantageuse pour obtenir des valeurs de PF plus élevées dans le dopage de type p.

Tableau III-3. Valeurs maximums du facteur de puissance PF (10^{11} W/mK²S) et la Figure de mérite ZT des composés Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 DHH.

			Facteur de puissance PF		Figure de mérite ZT	
			Type-n	Type-p	Type-n	Type-p
Li_2YLaSi_2	300K	mBJ(mBJ+SOC)	1.00(0.82)	2.1(2.22)	0.94(0.96)	0.96
	900K	mBJ(mBJ+SOC)	3.63(3.57)	9.23(9.63)	0.62(0.63)	0.81
Li_2YLaGe_2	300K	mBJ(mBJ+SOC)	1.03(0.75)	2.1(2.13)	0.94(0.91)	0.96(0.92)
	900K	mBJ(mBJ+SOC)	3.60(3.51)	9.26(9.75)	0.62(0.54)	0.81(0.75)

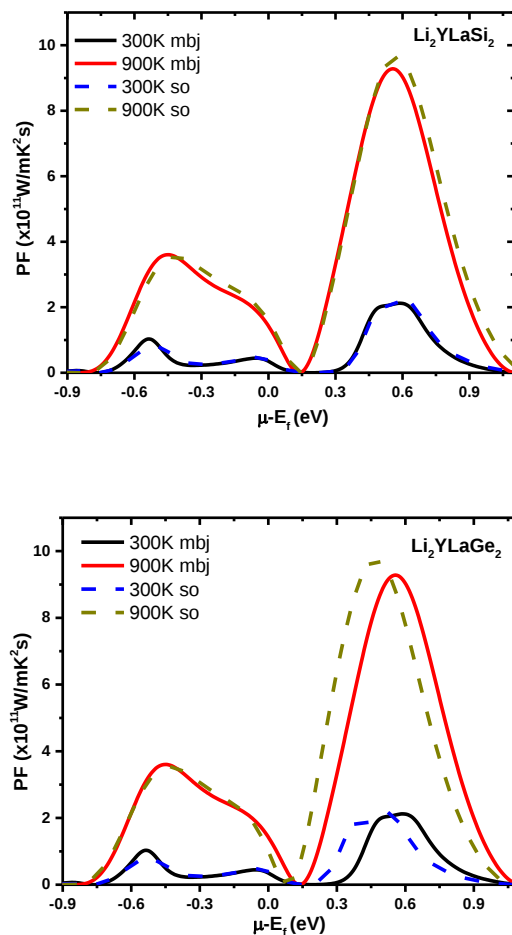


Figure III-9. Facteur de puissance PF en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) des composés de Li_2YLaGe_2 et Li_2YLaSi_2 DHHaux températures $T=300K$ et $900K$ avec et sans SOC.

La combinaison du coefficient Seebeck (S), du coefficient électrique (σ), de la température absolue (T) et de la conductivité thermique (κ) est donnée par : $(S^2\sigma T)/\kappa$, et cette relation représente la figure de mérite (ZT) en unité du temps de relaxation (τ). Cette quantité est utile pour mesurer l'efficacité des matériaux thermoélectriques. La figure III-10, montre la variation de la figure de mérite (ZT) des composés Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 DHH à différentes températures 300K et 900K. Les valeurs de ces pics sont illustrées dans le tableau 3.

Le profil des tracés présentés sur la figure III-10 suggère le même comportement du ZT dans les deux matériaux étudiés. À 300 K, la valeur maximale de ZT est d'environ 0,94 (0,96) pour Li_2YLaSi_2 et Li_2YLaGe_2 DHH, respectivement, produit au potentiel chimique 0,94 (0,96)eV, indiquant des valeurs élevée qui peut suggérer les bonnes caractéristiques thermoélectriques de ces composés. La valeur des pics ZT décroît avec l'augmentation de la température.

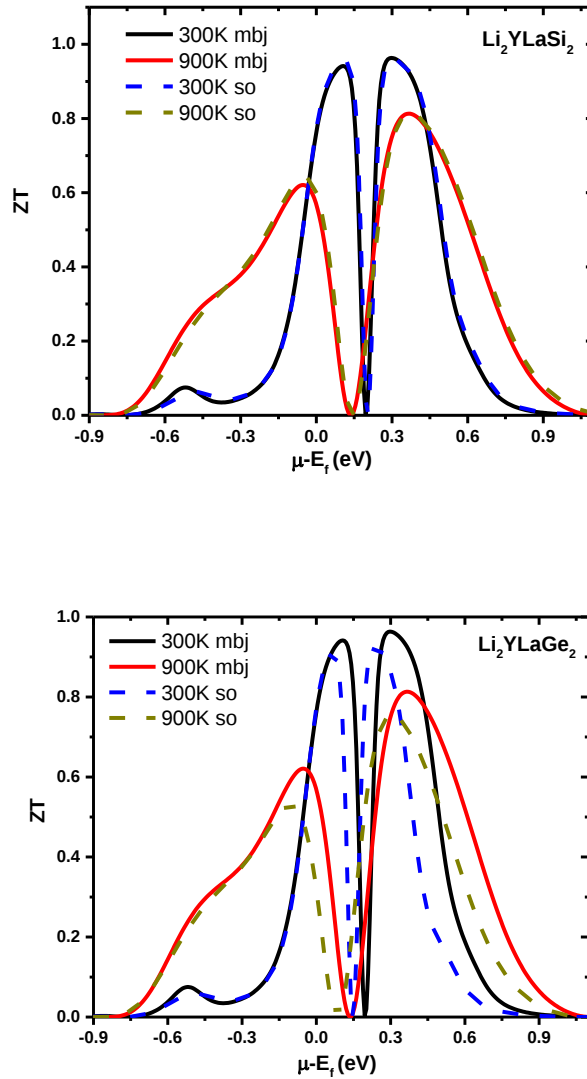


Figure III-10. Facteur de mérite ZT en fonction du potentiel chimique ($\mu-E_f$) des composés de $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ DHHaux températures $T=300\text{K}$ et 900K avec et sans SOC.

III-6. Conclusion

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés thermoélectriques, électroniques et structurales du $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, en utilisant la méthode FP-LAPW. Nos résultats ont démontré que nos composés cristallisent dans une structure Double Half Heusler DHH. L'étude la structure de bandes phononique et les constants élastiques suggère Que l'alliage est stable thermodynamiquement et qu'une synthèse expérimentale de celui-ci peut être réalisée. Les calculs de structure électronique indiquent que le $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, présente des caractéristiques prometteuses, ce qui en fait un candidat potentiel pour les applications électroniques et énergétiques. En outre, notre analyse approfondie des propriétés

thermoélectriques du $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ a révélé plusieurs caractéristiques avantageuses, soulignant encore davantage son potentiel d'utilisation pratique. L'alliage présente un facteur de puissance élevé, en particulier dans le régime de dopage de type p. Le couplage spin-orbite SOC a un impact légèrement significatif sur la structure électronique plus précisément sur $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et les propriétés de transport, avec des effets particulièrement prononcés observés dans le régime de type p. L'amélioration du facteur de puissance thermoélectrique pour le dopage de type p est principalement due à une structure de bande quasi non parabolique au CBM.

Références

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (3B) (1964) B864
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, (1996) 3865.
- [4] D. Koelling, B. Harmon, A technique for relativistic spin-polarised calculations, J. Phys. C: Solid State Phys. 10 (16) (1977) 3107.
- [5] Mishra, R. K.; Rajput, P.; Chakrabarti, A. The double half-Heusler structure: A novel intermetallic structure. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 179, n. 7, p. 2228-2231, 2006. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.04.040.
- [6] Uğur, G. Ö. K. A. Y., Kushwaha, A. K., Güler, M. E. L. E. K., Charifi, Z., Uğur, Ş. U. L. E., Güler, E. M. R. E., & Baaziz, H. Electronic structure, optical and vibrational properties of Ti₂FeNiSb₂ and Ti₂Ni₂InSb double half heusler alloys. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 123, 105531. 2021
- [7] S Anand, M Wood, Y Xia and C Wolverton Joule. 3 1226 (2019)
- [8] A. Slamani, F. Khelifaoui, O. Sadouki, A. Bentayeb, K. Boudia, K. F. Belkharroubi, F. Structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of TiZrCo₂Bi₂, TiHfCo₂Bi₂, and ZrHfCo₂Bi₂ double half Heusler semiconductors. *Emergent Materials*, 6(2), 681-690.(2023)
- [9] F.D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30 (1944) 5390.
- [10] M. Born, K. Huang. Dynamical theory of crystal lattices. (Clarendon Press, 1966)
- [11] Naseri, M., Hoat, D. M. Journal of Molecular Graphics and Modelling, 92,(2019) 249-255.
- [12] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik (Textbook of crystal physics). (BG Teubner, Leipzig und Berlin, 1928)
- [13] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mech 9, 49–58 (1929)
- [14] R. Hill, Proceedings of the Physical Society. Section A 65, 349 (1952)
- [15] H. Chen, L. Yang, J. Long, Superlattices Microstruct. 79, 156–165 (2015)
- [16] S.I. Ranganathan, M. Ostojia-Starzewski, Phys. Rev. Lett. 101, 055504 (2008)
- [17] S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45 (1954) 823-843.
- [18] Sofrani, F., Boudia, K., Khelifaoui, F., Hamlat, M., Bouhemadou, A., Lorf, A., ... & Slamani, A. (2023). Half-metallic character and thermoelectric properties of the K₂NaRbAs₂ double half Heusler alloy. *Indian Journal of Physics*, 97(13), 3875-3885.
- [19] X.Q.Chen, H.Y. Niu, D.Z. Li and Y.Y. Li. Intermetallics 19(2011) 1275.

- [20] A. Togo, Tanaka, Scripta Mater. 108 (2015) 1.
- [21] P.K. Kamlesh, R. Gautam, S. Kumari, A.S. Verma, B. Physica, Condens. Matter 615 (2021) 412536.
- [22] Y.O. Ciftci, M. Evecen, Ph. Transit 91 (2018) 1206.
- [23] Missoum, H., Talbi, K., Khelfaoui, F., Bouhadeb, B., Mir, A., Cherchab, Y., Al-Douri, Y. High ZT of new half-Heusler LiXZ (X= La, Y and Z= Ge, Si) alloys at room temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 193, 112186. (2024).
- [24] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (22) (2009) 226401.
- [25] P. Larson, S. Mahanti, S. Sportouch, M. Kanatzidis, Electronic structure of rare-earth nickel pnictides: Narrow-gap thermoelectric materials, Physical Review B 59 (1999) 15660.
- [26] M. Naseri, D. Hoat, First principles investigation on elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of KYX (X= Ge, Sn and Pb) half-heusler compounds, Journal of Molecular Graphics and Modelling 92 (2019) 249-255.
- [27] Alizée Visconti. These doctorat. Université Grenoble Alpes, 2017.
- [28] G.K. Madsen, D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (1) (2006) 67.
- [29] D. Hoat, M. Naseri, Electronic and thermoelectric properties of RbYSn half-Heusler compound with 8 valence electrons: Spin-orbit coupling effect, Chemical Physics 528 (2020) 110510.
- [30] J. Zhang, H. Liu, L. Cheng, J. Wei, J. Liang, D. Fan, J. Shi, X. Tang, Q. Zhang, Sci. Rep. 4 (2014) 6452.
- [31] A. Reshak, S. Auluck, Thermoelectric properties of nowotny–juzaNaZnX (X= P, as and Sb) compounds, Computational Materials Science 96 (2015) 90-95.
- [32] M.-S. Lee, F.P. Poudeu, S. Mahanti, Electronic structure and thermoelectric properties of Sb-based semiconducting half-Heusler compounds, Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics 83 (2011) 085204.
- [33] M.K. Yadav, B. Sanyal, First-principles study of thermoelectric properties of CuI, Materials Research Express 1 (2014) 015708.
- [34] D.J. Singh, Doping-dependent thermopower of PbTe from Boltzmann transport calculations, Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics 81 (2010) 195217.

C *onclusion générale*

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'explorer en profondeur les propriétés structurales, mécaniques, électroniques et thermoélectriques des alliages demi-Heusler (HH) de type LiXZ (X = La, Y ; Z = Ge, Si) afin de mieux comprendre leur potentiel pour des applications dans le domaine de la conversion thermoélectrique. À travers une combinaison de méthodes théoriques avancées, incluant la méthode FP-LAPW et la théorie semiclassique du transport de Boltzmann, des résultats robustes et détaillés ont été obtenus.

D'un point de vue structurel, les calculs ont démontré que ces alliages possèdent des paramètres de réseau stables et des énergies de cohésion négatives, ce qui indique leur stabilité thermodynamique. Les structures cristallines, configurées dans la phase α (MgAgAs), présentent une configuration équilibrée qui peut être synthétisée expérimentalement.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques et dynamiques, les constants élastiques calculés respectent les critères de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques. Cela confirme que les alliages LiXZ sont élastiquement stables et adaptés à une utilisation dans des dispositifs soumis à des contraintes mécaniques. La température de Debye relativement élevée et les modules de Young suggèrent une rigidité suffisante des matériaux, tout en maintenant une bonne ductilité.

Sur le plan électronique, les résultats révèlent que les alliages LiXZ possèdent des bandes interdites de type direct et indirect, avec des largeurs comprises entre 0,7 eV et 0,9 eV, selon la composition. Ce comportement semi-conducteur, combiné à une densité d'états fortement localisée près des bords de bande, favorise une conduction efficace des porteurs de charge. Les structures de bandes plates observées dans certains alliages, comme LiLaGe, impliquent une masse effective élevée, propice à une meilleure performance thermoélectrique.

Les propriétés thermoélectriques sont particulièrement remarquables. Les coefficients de Seebeck atteignent des valeurs élevées, dépassant celles des matériaux thermoélectriques conventionnels comme le Bi₂Te₃. Le facteur de puissance (PF) est optimisé dans la région de dopage de type p, grâce à la forte densité d'états au voisinage du niveau de Fermi. La faible conductivité thermique du réseau, en particulier pour LiLaGe et LiYSi, renforce l'efficacité thermoélectrique globale. De plus, les alliages présentent un facteur de mérite (ZT) proche de l'unité, même à haute température, ce qui les rend compétitifs face aux autres matériaux à base de demi-Heusler.

En termes de conductivité thermique, les processus d'Umklapp dominants limitent efficacement la propagation des phonons, ce qui conduit à une réduction notable de la conductivité thermique

à mesure que la température augmente. Cette caractéristique est essentielle pour améliorer les performances thermoélectriques, car elle maximise la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique.

Comme extension de notre travail nous avons étudié les propriétés thermoélectriques, électroniques et structurales du $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, en utilisant la méthode FP-LAPW. Nos résultats ont démontré que nos composés cristallisent dans une structure Double Half Heusler DHH. L'étude la structure de bandes phononique et les constants élastiques suggère que l'alliage est thermodynamiquement stable et qu'il est possible de le synthétiser expérimentalement. Les calculs de structure électronique indiquent que le $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$, présente des caractéristiques prometteuses, ce qui en fait un candidat potentiel pour les applications électroniques et énergétiques. En outre, notre analyse approfondie des propriétés thermoélectriques du $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et $\text{Li}_2\text{YLaSi}_2$ a révélé plusieurs caractéristiques avantageuses, soulignant encore davantage son potentiel d'utilisation pratique. L'alliage présente un facteur de puissance élevé, en particulier dans le régime de dopage de type p. L'inclusion du couplage spin-orbite SOC a un impact légèrement significatif sur la structure électronique plus précisément sur $\text{Li}_2\text{YLaGe}_2$ et les propriétés de transport, avec des effets particulièrement prononcés observés dans le régime de type p. L'amélioration du facteur de puissance thermoélectrique pour le dopage de type p est principalement due à une structure de bande quasi non parabolique au minimum de la bande de conduction.

Finalement, cette étude met en évidence le fort potentiel des alliages demi-Heusler LiXZ ($X = \text{La, Y}$; $Z = \text{Ge, Si}$) pour des applications thermoélectriques. Leur combinaison unique de stabilité mécanique, comportement semi-conducteur, faible conductivité thermique et excellentes propriétés thermoélectriques en fait des matériaux prometteurs pour les générateurs thermoélectriques et autres dispositifs de conversion énergétique. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes pour des recherches futures, incluant l'optimisation expérimentale des propriétés des alliages, ainsi que l'étude de nouvelles compositions pour élargir le champ des applications potentielles.

Résumé

Les propriétés thermoélectriques, électroniques et structurales des nouveaux alliages demi-Heusler (HH) LiXZ ($\text{X} = \text{La}$, Y ; $\text{Z} = \text{Ge}$, Si) sont étudiées à l'aide de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) et de la théorie du transport de Boltzmann semiclassique dans le cadre de la relaxation constante du temps. Nos résultats révèlent que tous les alliages peuvent être synthétisés expérimentalement car ils présentent une stabilité énergétique, mécanique et dynamique. De plus, tous ces systèmes présentent un comportement semiconducteur avec une bande plate proche du niveau d'énergie de Fermi (E_F), ce qui les rend favorables pour les composés thermoélectriques. Les propriétés thermoélectriques calculées montrent que LiLaZ présente un pouvoir thermoélectrique de type p plus élevé. Cependant, LiYZ présente un pouvoir thermoélectrique de type n plus élevé. Les coefficients de Seebeck sont supérieurs à la température ambiante du thermoélectrique Bi_2Te_3 . La conductivité est considérablement faible pour LaLiGe et LiYSi . Les valeurs plus élevées du facteur de mérite (ZT) et du facteur de puissance des alliages demi-Heusler LiXZ en font des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques à hautes performances, grâce aux caractéristiques favorables de leur structure de bande et à leur stabilité mécanique élevée.

Mots-clés : DFT ; demi-Heusler ; thermoélectrique ; électronique ; mécanique.

Abstract

The thermoelectric, electronic and structural properties of novel half-Heusler (HH) LiXZ ($\text{X} = \text{La}$, Y ; $\text{Z} = \text{Ge}$, Si) alloys are researched using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method and semi-classical Boltzmann transport theory under the constant time relaxation. Our results reveal that all alloy can be experimentally synthesized due to they have exhibited energetic, mechanical and dynamic stability. In addition, all these systems present semiconducting behaviour with a flatness band near Fermi energy (E_F) level, which makes its favourable for thermoelectric compounds. The calculated thermoelectric properties show that LiLaZ is highest p-type thermo power. However, LiYZ is highest n-type thermo power performance. The Seebeck coefficients are higher than at room temperature of thermoelectric Bi_2Te_3 . The conductivity is considerably low of LaLiGe and LiYSi . The higher values of figure of merit (ZT) and power factor of LiXZ half-Heusler alloys make them promising for high-performance thermoelectric applications resulting from the favourable features of their band structure and high mechanical stability.

Keywords: DFT; half-Heusler; Thermoelectric; Electronic; Mechanical.

المخلص

تمت دراسة الخصائص الحرارية الكهربائية والإلكترونية والبنوية للسبائك الجديدة من نوع نصف-هيوستلر (HH) ذات الصيغة $LiXZ$ حيث $X = La$ أو Y ، و $Z = Ge$ أو Si ، باستخدام طريقة الموجات المستوية الخطية المعززة ذات الجهد الكامل (FP-LAPW) ، بالإضافة إلى نظرية النقل شبه الكلاسيكية لبولتزمان في إطار تقريب زمن الاسترخاء الثابت. تكشف نتائج الدراسة أن جميع هذه السبائك قابلة للتخصير تجريبيًا، نظرًا لما تتمتع به من استقرار طاقي وميكانيكي وديناميكي. كما أظهرت هذه الأنظمة سلوكًا شبه موصل، مع وجود نطاق طاقي مستوي بالقرب من مستوى طاقة فيرمي (EF) ، مما يجعلها ملائمة للتطبيقات في مجال المواد الحرارية الكهربائية. تشير الخصائص الحرارية الكهربائية المحسوبة إلى أن المركب $LiLaZ$ يمتلك قدرة حرارية كهربائية من النوع p أعلى، في حين يظهر المركب $LiYZ$ قدرة أعلى من النوع n. كما أن معاملات سيبيك المحسوبة تفوق تلك الخاصة بالمركب الحراري الكهربائي Bi_2Te_3 عند درجة حرارة الغرفة. ومن ناحية أخرى، فإن التوصيلية الكهربائية منخفضة بشكل ملحوظ في كل من $LaLiGe$ و $LiYSi$. تعكس القيم المرتفعة لعامل الجودة (ZT) وعامل القدرة لهذه السبائك من نوع نصف-هيوستلر $LiXZ$ أنها مرشحة واعدة لتطبيقات الطاقة الحرارية الكهربائية عالية الكفاءة، وذلك بفضل الخصائص البنيوية المواتية لها ودرجة الاستقرار الميكانيكي العالية.