

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE
CHIMIE
N° :



DOMAINE : Science de la matière
FILIERE : Chimie
OPTION : Chimie des matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par :

Boukrina SMAIN

Intitulé

**Étude des propriétés structurales,
électroniques et optique d'un alliage
demi-Heusler par la méthode de DFT**

Soutenu devant le jury composé de :

Yousfi SAMIA	MA (A) Université de M'sila	Président
Berarma KHADIDJA	MC (A) Université de M'sila	Rapporteur
Raghdî AMINA	MC (B) Université de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2024/2025

Remerciement

Avant tout, alhamdou li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail

Mes remerciements les plus sincères vont à Mme Berarma Khadidja , mon encadrante, pour ses conseils avisés, sa disponibilité, son soutien précieux et ses encouragements, qui m'ont permis de mener à bien ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble de mes enseignants du Département des Sciences de la Matière pour la qualité de leur enseignement et leur accompagnement tout au long de mon parcours.

Mes plus chers remerciements vont à mes parents, à mon épouse et à mes enfants pour leurs encouragements, leur soutien, et surtout pour m'avoir épaulé tout au long de cette année d'études.

Enfin, un merci spécial à toutes les personnes qui m'ont soutenu dans l'accomplissement de ce travail.

Table des matières

Introduction générale :	1
References bibliographique:	3
I.1 Introduction.....	5
I.2 Généralités sur les alliages Heusler	5
I.2.1 Heusler complet.....	5
I.2.2 Demi-Heusler.....	6
I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler.....	7
I.2.4 Procédés de synthèse des Heusler	10
I.2.5 Application des alliages Heusler	11
I.3 Les alliages Heusler et la thermodynamique.....	12
I.4. Demi_Heusler HfNiSn :	13
Références bibliographiques	15
II.1 Introduction :	18
II.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :.....	18
II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :	19
II.2.2 L'approximation de Hartree – Fock :	20
II.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :.....	21
II.3.1 Approximation de la Densité locale (LDA).....	22
II.3.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	23
II.3.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin :	23
II.3.4 La méthode onde planes :.....	24
II.3.5 L'énergie de coupure :.....	24
II.4 Méthode de calcul.....	25
II.4.1 Pseudo potentiel :	25
II.5 Code de CASTEP :.....	25
Références bibliographiques	26
III.1 Introduction :.....	29
III.2 Détails de calculs	29
III.2.1 Description du Code de calcul	29
III.2.2 Paramètres de calculs.....	29
III.3 Test de convergence :.....	30

Table des matières

III.4 Propriétés structurales :.....	31
III.4.1 Détermination du paramètre structurale	32
III.5 Propriétés électroniques :.....	34
III.5.1 Structure de band :	35
III.5.2 Densité d'état électronique :	36
III.5.3 Densité de charge électronique :	38
III.6 Les propriétés optiques	39
III.6.1 La permittivité diélectrique complexe (réelle et imaginaire)	39
III.6.2 Le coefficient d'absorption:	42
III.6.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction :	44
III.6.4 La réflectivité :	45
III.6.5 Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) :.....	47
Références bibliographiques :.....	49
Conclusion générale :.....	51
Résumé :.....	52

Table des matières

LISTE DES FIGURES :

Figure (I.1) : Répartition des éléments composants les alliages Heusler

Figure (I.2) : Représentation schématique L2₁, B2, et A2 pour l'alliage Heusler type X₂YZ

Figure (I.3) : Représentation schématique de la structure C1_b du demi-Heusler type XYZ

Figure (I.4) : Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb

Figure (I.5) : Illustration schématique de la structure électronique des matériaux

Figure (I.6) : Schéma représentant d'une Spark Plasma Sintering

Figure (II.1) : convergence d E_{cut}

Figure (III.1) : Convergence de l'énergie totale de HfNiSn en fonction l'énergie
De coupure (E_{cutoff}).

Figure (III.2) : Convergence de L'énergie totale de HfNiSn en fonction du nombre
De Kpoint pour $E_{cut}=800$ eV.

Figure (III.3) : La maille conventionnelle de HfNiSn

Figure (III.4) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'approximation
GGA

Figure (III.5) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'approximation
LDA

Figure (III.6) : la structure des bandes de HfNiSn pour l'approximation GGA

Figure (III.7) : la structure des bandes de HfNiSn pour l'approximation LDA

Figure (III.8) : la densité d'états totale électroniques DOS de HfNiSn pour
l'approximation GGA

Figure (III.9) : la densité d'états totale électroniques DOS de HfNiSn pour
L'approximation LDA

Figure (III.10) : La distribution de charge électronique de HfNiSn

Figure (III.11) : La fonction diélectrique de HfNiSn pour l'approximation GGA

Table des matières

Figure (III.12) : La fonction diélectrique de HfNiSn pour l'approximation LDA

Figure (III.13) : L'absorption de HfNiSn pour l'approximation GGA

Figure (III.14) : L'absorption de HfNiSn pour l'approximation LDA

Figure (III.15) : L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de HfNiSn pour l'approximation GGA

Figure (III.16) : L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de HfNiSn pour l'approximation LDA

Figure (III.17) : La réflectivité de HfNiSn pour l'approximation GGA

Figure (III.18) : La réflectivité de HfNiSn pour l'approximation LDA

Figure (III.19) : Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) de HfNiSn pour l'approximation GGA

Figure (III.20) : Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) de HfNiSn pour l'approximation LDA

Table des matières

LISTE DES TABLEAUX :

Tableau (III.1) : les propriétés structurales de HfNiSn ; Energie, Volume, paramètre de maille, le module de compressibilité B et sa dérivé B'.

Tableau (III.2) : les valeurs du gap de HfNiSn pour les approximations GGA et LDA

Tableau (III.3) : Les valeurs statiques de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ et le gap énergétique du composé HfNiSn avec les deux approximations GGA et LDA

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale :

Les chercheurs en science des matériaux tentent de comprendre le comportement électrique des matériaux solides et l'interprétation des données expérimentales afin d'améliorer leurs performances dans le domaine de l'électronique avancée. Le principal pilier de la plupart des recherches actuelles repose sur la découverte de nouvelles propriétés dans les matériaux ou sur leur amélioration de manière pratique, que ce soit en les combinant avec d'autres composés pour former des alliages ou en les dopant avec d'autres éléments chimiques.

L'intérêt direct porté aux caractéristiques électroniques des matériaux dans les recherches est dû à la forte demande de semi-conducteurs dans le domaine de l'énergie, en particulier pour la fabrication des panneaux utilisés dans les équipements à commande à distance [1, 2, 3, 4, 5]. Les composés abondants dans la nature ou faciles à fabriquer à faible coût ont suscité le plus grand intérêt. Parmi eux, on trouve les composés Heusler, à la fois de type complet et de type demi-Heusler, qui ont montré de bonnes propriétés, notamment optiques, magnétiques et thermoélectriques.

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude théorique du composé **HfNiSn**, appartenant à cette famille des demi-Heusler à 18 électrons de valence. L'objectif est d'examiner ses propriétés structurales, électroniques et optiques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs ont été menés en utilisant le code **Castep** (Cambridge serial total Energie Package) par l'approximation du gradient généralisé **GGA** du Perdew Burke Ernzerh (PBE)

Dans le premier chapitre une brève généralité sur les alliages Heusler est présentée. On y détaillera leurs principales caractéristiques et leurs origines, expliquer leurs structures et introduire le matériau étudié HfNiSn.

Dans le chapitre 2 nous présentons le contenu des bases théoriques nécessaires utilisées dans ce travail, particulièrement la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que les approches de l'échange-corrélation considérées, notamment PBE et la fonctionnelle GGA. Nous présentons d'abord, avec un certain niveau de détail, la théorie de la fonctionnelle de la densité, avant d'aborder la méthode du pseudo-potentiel (PP). Nous introduisons par la suite la méthode de calcul utilisé dans notre travail, en l'occurrence le calcul de la structure électronique des bandes et le calcul des propriétés optiques.

Introduction générale

Les résultats de calcul réalisés dans ce travail sont discutés dans le chapitre 3.

Et enfin la dernière section est consacrée pour résumer les résultats et donner la conclusion générale tout en traçant des perspectives pour la continuation de ce travail.

Introduction générale

References bibliographique:

- [1] Hirohata, A., Sagar, J., Lari, L., Fleet, L., & Lazarov, V. (2013). Structural and magnetic properties of epitaxial Heusler alloy thin films. *Applied Physics A*, 111(2), 423–428.
- [2] Felser, C., Wollmann, L., Chadov, S., Fecher, G. H., & Parkin, S. S. P. (2015). Basics and prospective of magnetic Heusler compounds. *APL Materials*, 3(4), 041518.
- [3] Tanaka, C. T., Nowak, J., & Moodera, J. S. (1999). Spin-polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions with Heusler alloys. *Journal of Applied Physics*, 86(11), 6239–6242.
- [4] Hordequin, C., Nozières, J., & Pierre, J. (1998). Magnetoresistance of the half-Heusler compound NiMnSb. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183(3), 225–231.
- [5] Van Roy, W., De Boeck, J., Brijs, B., & Borghs, G. (2000). Magnetoresistance of NiMnSb-based spin-valve structures. *Applied Physics Letters*, 77(26), 4190–4192.

Chapitre I :

Généralités sur les alliages-Heusler

I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons tout d'abord une vue d'ensemble des matériaux de la classe exceptionnelle des Heusler, qui font l'objet de cette thèse. Nous présentons ensuite une synthèse des travaux les plus marquants réalisés à ce jour sur ces matériaux. Enfin, nous concluons le chapitre en exposant les motivations ayant conduit à ce travail de recherche.

I.2 Généralités sur les alliages Heusler

Les alliages Heusler sont des composés ternaires, quaternaires ou autres types ferromagnétiques. Cette classe de matériaux a été découverte en 1903 par Friedrich Heusler [1], lors de l'étude de l'alliage Cu_2MnSb . Ce qui rend cette découverte remarquable, c'est que la combinaison de trois éléments individuellement non magnétiques engendre un composé présentant une aimantation nette. Par la suite il a été montré en 1963 que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique est l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage [2].

Il a également été démontré que les propriétés magnétiques des alliages Heusler dépendent fortement de leur structure cristalline, l'arrangement atomique étant déterminant dans l'apparition du ferromagnétisme.

Selon leur composition chimique, ces alliages se répartissent en deux grandes familles : les Heusler complets et les demi-Heusler.

À ce jour, environ 3000 composés de ce type ont été identifiés. Grâce à la diversité de leurs propriétés, ces matériaux peuvent se comporter comme des métaux, semi-métaux, semi-conducteurs, supraconducteurs, et plus encore.

I.2.1 Heusler complet

Les alliages Heusler complets, appelés également Full-Heusler, obéissent à une formule chimique générale de type X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition, et Z est un élément appartenant aux groupes III, IV ou V du tableau périodique voir (figure I.1).

Dans certains cas, l'élément Y peut être substitué par un métal des terres rares ou un métal alcalino-terreux. L'élément apparaissant en double (X) est systématiquement placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal (Z) figure en dernière position [3-4].

L'ordre des éléments dans la formule chimique d'un composé Heusler peut toutefois varier selon leur degré d'électropositivité. Par exemple, dans les composés LiCu_2Sb et

possibles permet de moduler les propriétés structurales, thermodynamiques, thermoélectriques et autres.

I.2.3 Structure cristalline des alliages Heusler

Les composés full Heusler (X_2YZ) commandés avec la stœchiométrie 2: 1: 1 cristallisent dans la structure cubique à face centrée avec le prototype Cu_2MnAl ($L2_1$) qui appartient au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (225) [8]. Cette structure se compose de quatre sous-réseaux cfc interpénétrés (les atomes Y et Z ont 8 atomes X comme premiers proches voisins et l'atome X a 4 atomes Y et 4 atomes Z comme premiers proches voisins). Si l'atome Y est plus électronégatif que l'atome X, le composé se cristallise dans la structure prototype $AgLi_2Sb$ qui appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (216) [9]. Lorsque les atomes Y et Z sont localisés de manière aléatoire, la structure cristalline $L2_1$ de phase complètement ordonnée passe à la phase B2 partiellement désordonnée. Les sites Y et Z sont peuplés aléatoirement avec des atomes Y et Z ce qui donne une structure semblable à celle du CsCl. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, elle passe à la phase A2 complètement désordonnée (figure I. 2)

Il a été rapporté en 2004 par l'équipe d'A.J.Freeman (Northwestern University, Chicago) que certains types de désordre peuvent conduire à des états supplémentaires au niveau de Fermi, réduisant ainsi la polarisation en spin ce qui va se répercuter sur les propriétés des composés.

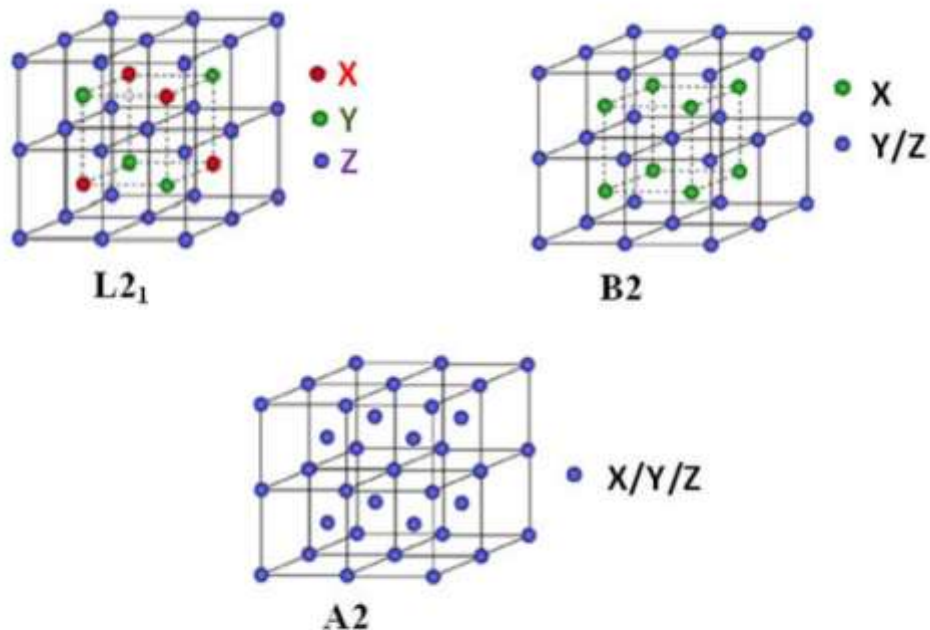


Figure I.2: Représentation schématique de la structure $L2_1$, B2 et A2 pour l'alliage Heusler type X_2YZ

Les alliages demi-Heusler ternaires (XYZ) commandés avec la stœchiométrie 1: 1: 1 Cristallisent dans la structure cubique avec le prototype **MgAgAs** ($C1_b$, groupe spatial $F\bar{4}3m$ (216)) qui peut être dérivée d'une combinaison de la structure tétraédrique de type zinc blend et la structure de type rock salt (figure I.3).

La structure demi-Heusler est constituée de trois sous-réseaux cfc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z respectivement. Ces éléments peuvent peupler des positions atomiques dans trois arrangements de types différents [10] :

Type (I) X(0,0,0), Y(1/2,1/2,1/2), Z(1/4,1/4,1/4), Type (II) X(1/2,1/2,1/2), Y(1/4,1/4,1/4), Z(0,0,0) et Type (III) X(1/4,1/4,1/4), Y(0,0,0), Z(1/2,1/2,1/2). La position (3/4,3/4,3/4) est vacante pour ce type de composés. Les demi-Heusler quaternaires de formule chimique $XX'YZ$ cristallisent dans la structure prototype du LiMgPdSb [11] de groupe spatial $F\bar{4}3m$ (216) (figure I.4).

Au sein de la structure cubique, les éléments X, X', Y et Z peuvent être arrangés selon trois différents types : Type (I) X (0,0,0), X' (1/4,1/4,1/4), Y (1/2,1/2,1/2), Z (3/4,3/4,3/4), Type (II) X (1/2,1/2,1/2), X'(0,0,0), Y(1/4,1/4,1/4), Z(3/4,3/4,3/4) et Type (III) X(0,0,0), X'(1/2,1/2,1/2), Y (1/4,1/4,1/4), Z(3/4,3/4,3/4).

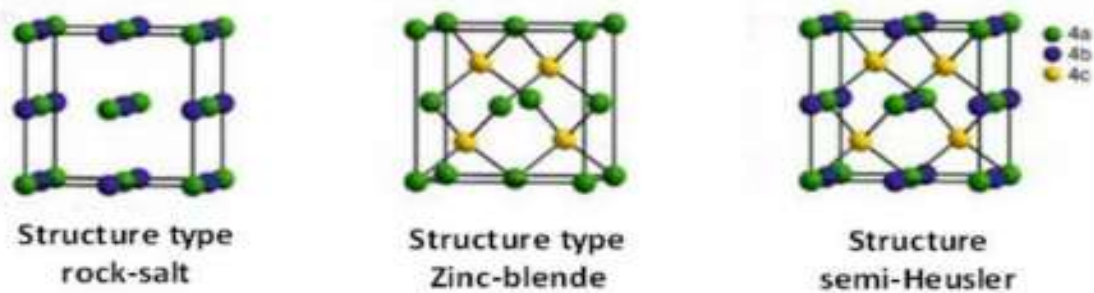


Figure I.3 Représentation schématique de la structure $C1_8$ du semi Heusler type XYZ

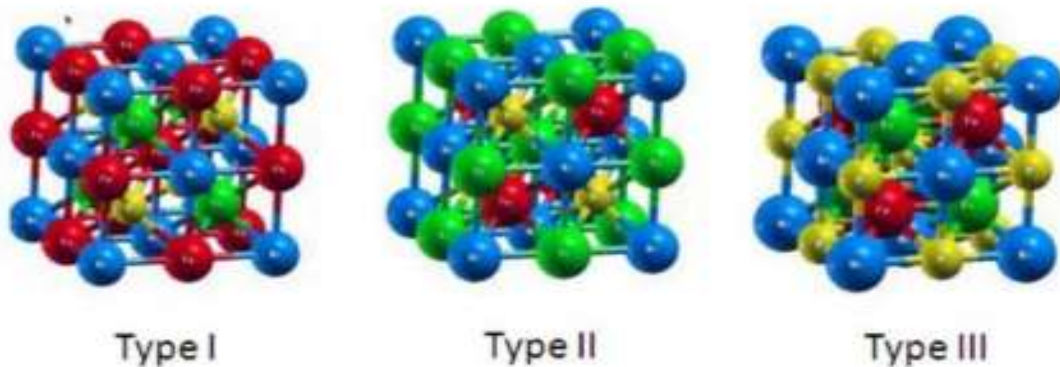


Figure I. 4 Représentation schématique de la structure prototype LiMgPdSb

Les caractéristiques des composés XYZ dépendent fortement du nombre d'électrons de valence (N_v). En 1970, Jeitschko a constaté [12] que les électrons de valence déterminent La structure de bande et par conséquent ils sont responsables des propriétés physiques de ces types de composés.

Les composés avec $N_v = 21$ ou 22 tel que le NiMnSb ont été considérés comme des semi-métaux ferromagnétiques [13] alors que les composés avec $N_v = 20$ ne sont pas stables en raison de la localisation du niveau de Fermi aux états de la région anti-liante [14].

Les composés avec $N_v = 18$ ont été considérés comme semi-métalliques ou semi-conducteurs extraordinairement stables. Une illustration schématique de la structure de bande des différents groupes est donnée par la (figure I.5).

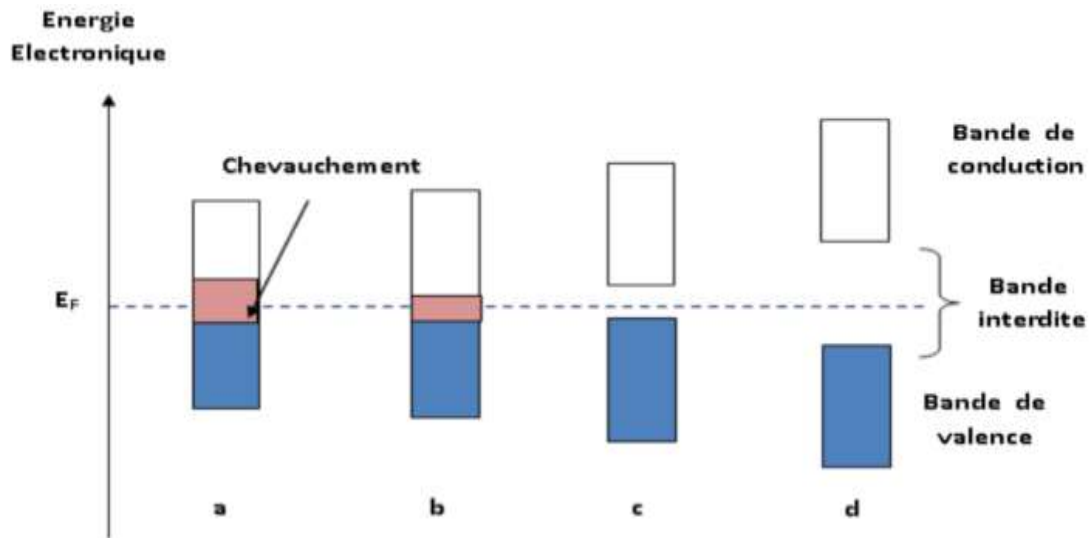


Figure I.5. Illustration schématique de la structure électronique des matériaux
 a) Métal b) demi-métal c) semi-conducteur d) isolant

I.2.4 Procédés de synthèse des Heusler

La méthode « Spark Plasma Sintering » SPS ou littéralement « frittage plasma par étincelage » est la plus utilisée pour la synthèse des alliages Heusler [15].

Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique pour chauffer très rapidement la poudre (l'effet Joule). Dans la pratique, les poudres éventuellement les nanopoudres, généralement en graphite, sont enfermées dans un container de forme cylindrique. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (Figure I.6).

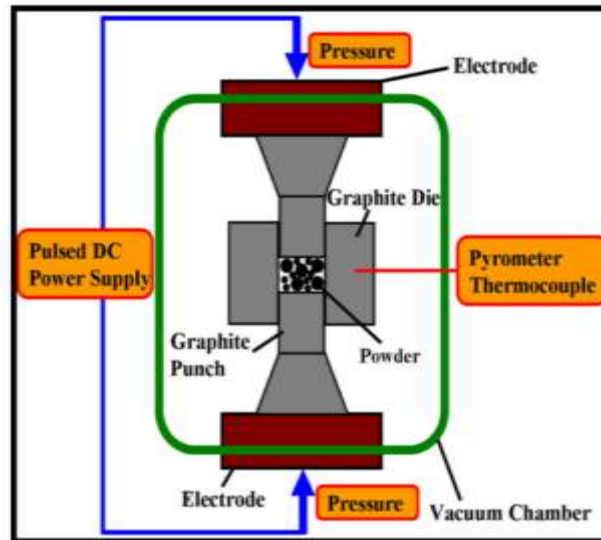


Figure I.6 Schéma représentant le fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering

I.2.5 Application des alliages Heusler

Depuis leur découverte en 1903, les composés de Heusler suscitent un intérêt croissant en raison de la richesse de leurs propriétés, exploitables dans de nombreux domaines technologiques. Parmi ces propriétés, la spintronique également appelée électronique de spin occupe une place particulière. Considérée comme un domaine émergent de la chimie des matériaux, elle a fortement contribué à l'intensification des recherches sur ces alliages, et définie comme un nouveau type d'électronique. Le développement de ce dernier est dû à la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988 par P. Grünberg [16] et par A. Fert [17]. Car avec la découverte de GMR, la spintronique a suscité un intérêt commercial et de recherche intense notamment dans le domaine du stockage de l'information. Contrairement à l'électronique classique qui exploite seulement la charge des électrons, la spintronique se base sur l'utilisation de la charge de l'électron et le moment magnétique des électrons et cela pour l'augmentation de la capacité de la mémoire. L'électronique de spin a pour principe d'exploité le fait de passer les électrons dans des matériaux ferromagnétiques et l'influence du spin sur la mobilité des électrons. Pour l'utilisation de la spintronique il faut que les matériaux combinent des propriétés magnétiques et électriques (transport de charge) mais malheureusement les ferromagnétiques typiques des métaux de transition ne sont pas adaptés en raison de la capacité de polarisation de spin habituellement inférieure à 50% d'où une efficacité d'injection à faible spin.

Donc les alliages Heusler semi-métallique est considéré comme l'un des candidats les plus avantageux pour la spintronique [18] car :

- Ils offrent une polarisation de spin beaucoup plus grande, qui pourrait atteindre 100%.
- Une haute température de Curie.
- Moment magnétique élevée.

Aussi leurs bandes interdites peuvent être réglées entre 0 et 4 eV par la différence d'électronégativité des constituants, quand au magnétisme il peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique.

Les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité [19]. Parmi les domaines d'utilisation des alliages Heusler autre que la spintronique on cite, l'optoélectronique [20], la supraconductivité [21], la mémoire à forme magnétique [22].

I.3 Les alliages Heusler et la thermodynamique

Les alliages Heusler sont des composés intermétalliques présentant de nombreuses propriétés intéressantes, telles que la polarisation de spin ou l'effet de mémoire de forme magnétique. Une meilleure compréhension de leurs caractéristiques thermodynamiques est essentielle pour la conception et le développement de nouveaux dispositifs fonctionnels.

Marcel Gueltig et ses collaborateurs [23] ont mené une étude thermodynamique sur des alliages demi-Heusler ternaires de type NiMnX, ainsi que sur des alliages quaternaires de type NiCoMnX (où X = Ga, In, Sn, etc.). Ils ont observé des transformations de phase multiferroïques accompagnées de variations significatives de plusieurs pourcents des paramètres de réseau, ainsi que de brusques changements dans l'ordre ferromagnétique à proximité des températures de transition. Ces observations suggèrent que les alliages demi-Heusler pourraient permettre le développement d'une nouvelle génération de générateurs thermomagnétiques, capables de convertir la chaleur en électricité avec une faible différence de température (inférieure à 5 K).

Par ailleurs, A. Bouabça et al. [24] ont étudié thermodynamiquement des alliages demi-Heusler quaternaires ne contenant aucun élément de transition. Ils ont montré que les composés de type CsSrCZ (avec Z = Si, Ge, Sn, P, As, Sb) présentent une capacité calorifique C_V proche de la limite de Dulong-Petit, une caractéristique typique des solides à haute température.

Dans le cadre de sa thèse, Yin Ming [25] a déterminé les enthalpies standard de formation et les capacités thermiques de différents composés Heusler de formule X_2YZ

(**X** = Co, Fe, Ni, Pd, Rh, Ru ; **Y** = Co, Cu, Fe, Hf, Mn, Ni, Ti, V, Zr ; **Z** = Al, Ga, In, Si, Ge, Sn), ainsi que des composés demi-Heusler **XYSn** (**X** = Au, Co, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh ; **Y** = Hf, Mn, Ti, Zr), dans un intervalle de température allant de la température ambiante jusqu'à 1500 K. Pour cela, il a utilisé une calorimétrie à réaction directe à haute température. Les enthalpies de formation expérimentales ont été comparées aux valeurs théoriques issues de calculs *ab initio* et du modèle semi-empirique de Miedema. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a également été employée pour déterminer les points de fusion et les températures de transformation de phase. Enfin, les relations de phase ont été analysées par microscopie électronique à balayage avec un spectromètre à dispersion d'énergie. Ils ont relié la variation de l'enthalpie standard de formation à la classification périodique des éléments. Pour prédire le comportement de l'alliage Heusler $\text{Ni}_{44}\text{Co}_6\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ à la conversion directe de la chaleur en électricité pour un régime de faible différence de température (10-100 K). Yintao Song et al [26] ont étudié thermodynamiquement la transformation de la phase non ferromagnétique à la phase ferromagnétique. Cette recherche basée sur la fonction d'énergie libre de Gibbs associé aux mesures magnétiques et calorimétriques relative au comportement magnétique et de la transformation de la phase martensitique. Ils ont relié l'énergie libre à la cristallographie de la transformation de la phase martensitique.

Plusieurs études thermodynamiques basées sur l'approximation quasi-harmonique de Debye ont été faites jusqu'à présent et qui avait comme objectif la détermination avec précision de la chaleur de formation, la capacité thermique, les points de fusion, les équilibres de phase et les paramètres de maille. Leurs résultats thermodynamiques obtenus ont été par conséquent confrontés aux valeurs expérimentales et aux modèles mathématiques, en cas de leurs convergences ils seront par la suite incorporés dans le code Gibbs basé sur la méthode *ab initio* afin de prédire les équilibres de phase.

I.4. Demi_Heusler HfNiSn :

Le groupe bien connu des composés de type Heusler, comprenant des métaux de transition basés sur la formule MNiSn ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$), a été largement étudié et a démontré un comportement semi-conducteur avec de bonnes performances thermoélectriques [27].

Ces composés Heusler, ayant une structure de type MgAgAs et possédant 18 électrons de valence, ont récemment suscité un grand intérêt en raison de leur fort pouvoir thermoélectrique et de leur conductivité électronique adaptée [28].

Dans cette structure cristalline appartenant au groupe spatial 216 : $F\bar{4}3m$, les atomes M sont localisés en (0, 0, 0), les atomes de Ni en (0.25, 0.25, 0.25), et les atomes de Sn en (0.75, 0.75, 0.75).

L'analyse de la structure électronique de ces composés, incluant la structure de bandes et la densité d'états, révèle un comportement semi-conducteur non magnétique caractérisé par un gap indirect et étroit, situé à proximité de point X dans la zone de Brillouin [29].

Références bibliographiques

- [1] Nolas, G. S., Sharp, J., & Goldsmid, H. J. (2001). *Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments*.
- [2] Bonnissel, M. (1997). *Adsorption de gaz modulée en température par des éléments thermoélectriques à effet Peltier* [Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine].
- [3] Tritt, T. M. (2011). *Thermoelectric phenomena, materials, and applications*. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 433–448.
- [4] Rowe, D. M., & Bhandari, C. M. (1983). *Modern thermoelectrics*. Holt, Rinehart and Winston.
- [5] Barnard, R. D. (1982). *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor & Francis Ltd.
- [6] Patiño López, L. D. (2004). *Caractérisation des propriétés thermoélectriques des composants en régime harmonique: Techniques et modélisation* [Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1-France].
- [7] Lemal, S. (2013). *First-principles study of the electronic and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉* [Thèse de doctorat, Université de Liège, Belgique].
- [8] Rowe, D. M. (1995). *CRC handbook of thermoelectrics*. CRC Press.
- [9] Tritt, T. M. (2002). Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 1–11.
- [10] Ioffe, A. F. (1957). *Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling*. Infosearch.
- [11] Madsen, G. K. H., & Singh, D. J. (2006). BoltzTraP: A code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175, 67–71.
- [12] Jeitschko, W. (1970). *Met. Trans.*, 1, 3159–3162.
- [13] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). *WIEN2k: An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*. Vienna University of Technology.
- [14] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186.
- [15] Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargusch, M. S., Kessel, T., Orfila, A., & Kasperovich, G., et al. (2014). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830–849.

- [16] Grünberg, P., Schreiber, R., Pang, Y., Brodsky, M. B., & Sowers, H. (1986). Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical Review Letters*, 57(19), 2442.
- [17] Baibich, M. N., Broto, J. M., Fert, A., Nguyen Van Dau, F., Petroff, F., Etienne, P., ... & Seiden, J. (1988). Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21), 2472.
- [18] Huminiuc, T. (2017). *Novel antiferromagnets for spintronic devices* [Thèse de doctorat, University of York].
- [19] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., & Felser, C. (2012). Half-Heusler compounds: Novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6).
- [20] Kieven, D., Klenk, R., Naghavi, S., Felser, C., & Gruhn, T. (2010). Electronic structure and transport properties of thermoelectric TiCoSb alloys. *Physical Review B*, 81(7), 075208. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.075208>
- [21] Winterlik, J., Fecher, G. H., & Felser, C. (2008). *Solid State Communications*, 145, 475–478.
- [22] Blum, C. F. G., Ouardi, S., Fecher, G. H., & Felser, C. (2011). *Applied Physics Letters*, 98, 252501.
- [23] Gueltig, M., Wendler, F., Ossmer, H., Ohtsuka, M., Miki, H., Takagi, T., & Kohl, M. (2017). High-performance thermomagnetic generators based on Heusler alloy films. *Advanced Energy Materials*, 7(5).
- [24] Bouabça, A., Rozale, H., Amar, A., Wang, X. T., Sayade, A., & Chahed, A. (2016). First-principles study of new series of quaternary Heusler alloys CsSrCZ (Z = Si, Ge, Sn, P, As, and Sb). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 419, 210–217.
- [25] Ming, Y. (2015). *Thermodynamic properties and phase equilibria of selected Heusler compounds* [Thèse de doctorat, Illinois Institute of Technology].
- [26] Song, Y., Bhatti, K. P., Srivastava, V., Leighton, C., & James, R. D. (2013). Thermodynamics of energy conversion via first order phase transformation in low hysteresis magnetic materials. *Energy & Environmental Science*, 4.
- [27] Rai, D. P., Shankar, A., Sandeep, Ghimire, M. P., Khenata, R., & Thapa, R. K. (2016). *RSC Advances*, 6, 13358. <https://doi.org/10.1039/C6RA90008A>
- [28] Zou, D. F., Xie, S. H., Liu, Y. Y., Lin, J. G., & Li, J. Y. (2013). *Journal of Applied Physics*, 113(19), 193705. <https://doi.org/10.1063/1.4804939>
- [29] Shahrokhi, M. (2020). *ACS Omega*, 5(2), 1270. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03845>

Chapitre II :
La théorie de la fonctionnelle
De la densité (DFT)

II.1 Introduction :

II.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [2] :

$$H\Psi = E\Psi \quad (\text{II-1})$$

Où H est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. E est l'énergie totale du cristal, et Ψ est la fonction d'onde du système, fonction des coordonnées des noyaux et des électrons, et contient toute l'information du système.

$$\Psi = \Psi (r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (\text{II-2})$$

r_i ($i=1, \dots, N_e$) représente les coordonnées des électrons, N_e est le nombre d'électrons et R_i ($R=1, \dots, N_a$) sont les coordonnées des noyaux, N_a est le nombre d'atomes dans le système. L'opérateur hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

1) L'énergie cinétique totale des électrons :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (\text{II-3})$$

Avec m la masse de l'électron.

2) L'énergie cinétique totale des noyaux :

$$T_z = \sum_{\alpha=1}^{N_a} \alpha T \alpha = \sum_{\alpha=1}^{N_a} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta \alpha}{2M} \right) \quad (\text{II-4})$$

Avec M la masse du noyau.

3) L'énergie d'interaction des électrons entre eux :

$$U_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II-5})$$

4) L'énergie d'interaction des noyaux entre eux :

$$U_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} \quad (\text{II-6})$$

Z_α et Z_β sont la charge des noyaux α et β .

5) L'énergie d'interaction noyaux-électrons :

$$U_{ez} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} U_{i\alpha} \quad (\text{II-7})$$

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_z + U_e + U_z + U_{ez}) \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots). \quad (\text{II-8})$$

Cette équation contient $3(Z+1)N_\alpha$ variables, et puisque on trouve dans un cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est plus qu'évident que l'on ne saurait obtenir une solution car il s'agit d'un problème à N corps qui n'est résolu moyennant un certain nombre d'approximations. A l'ordre zéro on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer ou Approximation adiabatique [3].

II.2.1 L'approximation de Born-Oppenheimer :

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, ce qui est justifiée par le fait que la masse des noyaux est bien supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c'est-à-dire pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance. L'hypothèse la plus grossière que l'on pourrait faire est celle qui imposerait que les noyaux atomiques soient immobiles. En adoptant cette hypothèse, on simplifie notablement l'équation de Schrödinger, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable de l'origine. Compte tenu de ce que $T_z=0$ et $U_z=0$, nous pouvons définir une fonction d'onde Ψ_e comme fonction d'onde des électrons, et un nouvel hamiltonien, c'est l'hamiltonien des électrons qui est donnée par :

$$H_e = T_e + U_e + U_{ez} \quad (\text{II-9})$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II-10})$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} + \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0)$$

$$(\text{II-11})$$

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT)

Dans cette équation comme dans l'expression de Ψ_e , le R_α^0 apparaît non plus comme une variable mais plutôt comme un paramètre. E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ électrique créé par les noyaux fixes.

Cette approximation réduit de manière significative le nombre de variables nécessaires pour décrire la fonction Ψ . En outre, tous les termes de l'hamiltonien impliquant les noyaux sont éliminés. Cette approximation ne suffit cependant pas à elle seule à résoudre l'équation de Schrödinger, à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est très souvent couplée à l'approximation de Hartree.

II.2.2 L'approximation de Hartree – Fock :

L'approximation de Hartree- Fock [4] consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et noyaux .

On ramène donc le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron. Cela permet de remplacer le potentiel du type $1/r_{ij}$ qui dépend des coordonnées de deux électrons par une expression définissant l'interaction électronique qui dépend des coordonnées des chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-12})$$

Avec
$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-13})$$

$$U_i(\mathbf{r}) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k^0|} \quad \text{Est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k). } R(R_k^0) \text{ est la position fixe de noyau.}$$

$$V_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{Est le champ effectif de Hartree.}$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(\mathbf{r}) \quad (\text{II-14})$$

Représente le potentiel moyen du cristal, il trouve le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tous les autres électrons. Dans cette l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$\Phi_e(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots \mathbf{r}_n) = \Phi_1(\mathbf{r}_1), \Phi_2(\mathbf{r}_2), \Phi_3(\mathbf{r}_3) \dots \Phi_n(\mathbf{r}_n) \quad (\text{II-15})$$

Avec
$$H_e \Phi_e = E_e \Phi_e \quad (\text{II-16})$$

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT)

On construit l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron par le champ Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(\mathbf{r}) + V_i(\mathbf{r}_i)\right] \Phi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \Phi_i(\mathbf{r}_i). \quad (\text{II-17})$$

L'électron ce caractère comme un fermion donc la fonction d'onde totale doit être Antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques qui est Négligé par Hartree. Pour corriger ce défaut Fock, a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de pauli, donc la fonction d'onde électroniques l'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [4] :

$$\psi_{\text{Hartree-Fock}}(\{\mathbf{r}\}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(\mathbf{r}_1) & \psi_\beta(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_1) \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_2) & \psi_\beta(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_\alpha(\mathbf{r}_n) & \psi_\beta(\mathbf{r}_n) & \cdots & \psi_\nu(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II-18})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{n}}$ est la constante de normalisation.

II.3 Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité :

La résolution de l'équation stationnaire reste une tâche très difficile compte tenu de sa complexité, lors de son application à des systèmes réels incluant plusieurs atomes et électrons.

Cependant dans la plupart des cas, des traitements simplifiés basés sur la théorie du champ moyen sont adéquats pour donner réponse au problème.

Une preuve formelle a ces approches est établie en particulier dans la théorie de la fonctionnelle densité (DFT), cette dernière a pour principe fondamental, que n'importe quelle propriété d'un système de particules interagissant entre elle, peut être considérée comme une fonctionnelle de la densité à l'état fondamental du système $\rho(\mathbf{r})$. Ceci dit, une fonction scalaire de la position $\rho(\mathbf{r})$, détermine principalement, toute l'information relative aux fonctions d'onde du système à l'état fondamental, ainsi que dans les états excités.

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT)

Les preuves d'existence de telles fonctionnelles, disponibles dans les premiers travaux de Hohenberg et Kohn [5] ainsi que Mermin [6], sont relativement simples. Cependant les auteurs ne fournissent aucun conseil sur la construction de ces fonctionnelles et nulle fonctionnelle exacte n'est connue pour un système plus d'un électron.

La théorie de la fonctionnelle de densité aurait suscité peu de curiosité de nos jours, si ce n'est dans le cadre $E_{xc}^{LDA}(\rho)$, comme établi par Kohn et Sham [7], ce qui l'a rendue utile à travers des approximations sur les fonctionnelles de l'état fondamental, afin de décrire les systèmes réels à plusieurs électrons. L'idée originale de cette théorie a vu le jour dans les travaux de Thomas [8] et Fermi [9] en 1927. Bien que leurs approximations ne soient pas suffisamment appropriées pour des calculs de structure électronique, cette approche élucide la manière de fonctionnement de la DFT. Dans leur premiers travaux, Thomas et Fermi ont écarté les interactions entre les électrons, considérant ainsi le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité (locale). Les deux auteurs ont négligé les effets d'échange-corrélation qui surgissent entre les électrons, cependant ce défaut fut corrigé par Dirac [10] en 1930, qui a introduit l'approximation d'échange locale.

L'importance considérable de la DFT fut évidente compte tenu de la simplicité de l'équation de la densité comparée à l'équation de Schrödinger complexe. L'approche de Thomas-Fermi a été appliquée, à titre d'exemple, aux équations d'état des éléments. Cependant elle manque de l'essentiel des principes de chimie et de physique, ce qui la rend inappropriée dans sa description des électrons dans la matière.

II.3.1 Approximation de la Densité locale (LDA)

Dans leur article original, Kohn et Sham ont souligné le fait que l'on peut considérer les solides très proches d'un gaz d'électrons homogène. Dans cette limite, il est soutenu que les effets d'échange-corrélation ont un caractère local. Les deux auteurs ont proposé l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA), dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation n'est autre qu'une intégrale sur tout l'espace, en supposant que $\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ .

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \{ \epsilon_x^{hom} \rho(\mathbf{r}) + \epsilon_c^{hom} \rho(\mathbf{r}) \} d^3\mathbf{r} \quad (\text{II-19})$$

Le terme d'échange peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo, par Ceperley et Alder (CA) [11] et ensuite paramétré en différentes formes [12]. Hormis la nature locale du terme d'échange-corrélation, L'approximation LDA suppose que la distribution de la densité n'affiche pas une variation rapide. En dépit de sa simplicité cette approximation a fait ses preuves notamment dans le cas traitant les systèmes non homogènes. La réussite de cette approximation à traiter des systèmes différents, l'a rendue très réputée et a donné naissance à de nouvelles idées pour l'améliorer.

II.3.2 Approximation du Gradient généralisé (GGA)

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité n , mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale. $|\nabla\rho|$

Une première approche (GEA4) (Gradient Expansion Approximation) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [13]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats.

La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r = \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3r \quad (\text{II-20})$$

Où ε_x^{hom} : est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité n . Il existe de très nombreuses formes de, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88) [14], Perdew et Wang (PW91) [14] et Perdew, Burke et Ernzerhof [15].

II.3.3 Échantillonnage de la zone de Brillouin :

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point k pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k - points et les bandes occupées' Plus

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT)

on a un grand nombre de k -point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

II.3.4 La méthode onde planes :

L'ensemble des ondes planes est une base de projection des fonctions d'ondes, on la retrouve dans de nombreux codes : CASTEP, CPI4D, Ab initio, VASP, ... Dans le cadre de la théorie de la DFT, la base des ondes planes sont associées à des conditions aux limites périodiques.

La de composition en onde planes des fonctions $\phi_{\vec{k}}(\vec{r})$ d'onde consiste à exprime ces fonctions à partir de séries de Fourier :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}}^{n,\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{II-21})$$

II.3.5 L'énergie de coupure :

Représente un critère d'arrêt correspondant à minimisation de l'erreur Commise au niveau de I 'énergie cinétique. L'ensemble d'ondes planes est limite a une sphère dans I 'espace réciproque représente en termes d'énergie de coupure, E_{cut} , tel que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}+\vec{K}|^2 < E_{cut} \quad (\text{II-22})$$

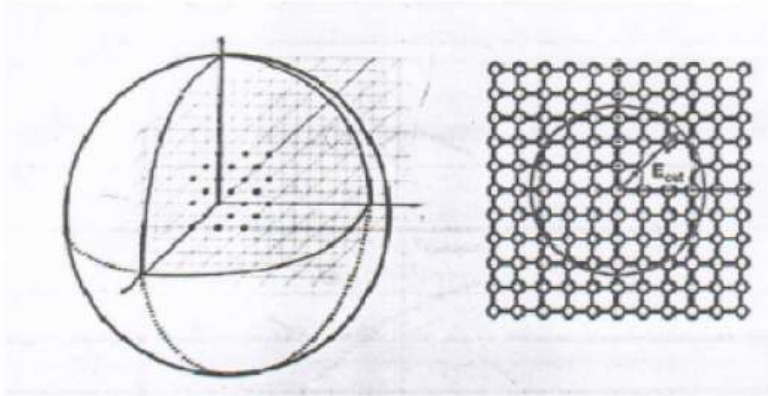


Figure II.1 : convergence d E_{cut}

Alors le nombre d'ondes planes est obtenu à partir de nombre k et \vec{K} de vecteur est défini comme :

$$N_{pw} = N_k \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II-23})$$

II.4 Méthode de calcul

Nous venons de voir qu'il était conceptuellement possible, moyennant quelques Approximations, de calculer au moins une observable physique d'un système de N_e électrons et de N_n noyaux atomiques. Il existe différentes méthodes basées sur la DFT. Nous choisissons de nous concentrer ici sur la méthode que nous avons Principalement utilisée : L'approche ondes planes- pseudo potentiels.

II.4.1 Pseudo potentiel :

L'idée du pseudo potentiel [16] est de considérer que seuls les électrons de valence contribuent aux liaisons chimiques du système .la technique consiste à remplacer le vrai potentiel coulombien et les effets des élections de cœur par un potentiel effectif agissant uniquement sur les électrons de valence. Le pseudo potentiel et le pseudo fonction d'onde des électrons de cœur ont la même forme que le vrai potentiel et les vraies fonctions d'ondes, au de la d'un certain rayon de coupure.

II.5 Code de CASTEP :

CASTEP (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) [17], est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, ce code permet donner des informations sur les énergies est totales, les forces et contraintes exercées sur un système atomique, ainsi que le calcul de la géométrie optimal, les structures des bandes, les spectres optiques et constants élastiques.

Ce logiciel a été développé par le professeur K.C.Payne [18] et commercialisé par Accelerys. CASTEP est programme basse sur la mécanique quantique et les calculs Sont effectué par l'utilisation de la technique pseudo-potentiel est d'ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Ce code sert à simuler l'énergie totale par l'utilisation de l'intégration Spéciale des K-points dans la première zone de Brillouin avec un base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack [19]. Il peut exécute une solution vibrationnelle aux équations de Kolm-Sham employant la méthode de mélange des densités [20], pour réduire au minimum l'énergie et détordre les ions sous l'influence des forces, en utilisant la transformée rapide de Fourier pour fournir une manière efficace une transformation de diverses entités fonction d'onde, les deux espaces, réel et réciproque ceci réduire aussi les ressources informatiques ce que baisse le cout des opérations.

Références bibliographiques

- [1] Chihi, T. (2013). *Contribution à l'étude des nitrures à base de métaux de transition des groupes IV et V : Phases stables et métastables* (Thèse de doctorat). Université Ferhat Abbas – Sétif.
- [2] Kireev, P. (1975). *La physique des semiconducteurs* (2e éd.). Éditions Mir.
- [3] Born, M., & Oppenheimer, J. R. (1927). Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 87, 457.
- [4] Hartree, D. R. (1928). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89.
- [5] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864–B871.
- [6] Mermin, N. D. (1965). Thermal properties of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 137(5A), A1441–A1443.
- [7] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133–A1138.
- [8] Thomas, L. H. (1927). The calculation of atomic fields. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, 542–548.
- [9] Fermi, E. (1927). Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Rendiconti Accademia Nazionale dei Lincei*, 6, 602–607.
- [10] Dirac, P. A. M. (1930). Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 26, 376–385.
- [11] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45(7), 566–569.
- [12] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048–5079.
- [13] Herman, F., Van Dyke, J. P., & Ortenburger, I. P. (1969). Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. *Physical Review Letters*, 22, 807–810.
- [14] Perdew, J. P., & Burke, K. (1996). Comparison shopping for a gradient-corrected density functional. *International Journal of Quantum Chemistry*, 57(3), 309–319.
- [15] Becke, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098–3100.

Chapitre II La théorie de la fonctionnelle De la densité (DFT)

- [16] Vanderbilt, D. (1990). Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41, 7892–7895.
- [17] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14, 2717–2743.
- [18] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: Molecular dynamics. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097.
- [19] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188–5192.
- [20] Kresse, G., & Furthmüller, J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16), 11169–11186.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on s'intéresse au composé ternaire HfNiSn de type demi-Heusler avec une formule chimique XYZ. L'objectif de cette étude est la contribution à la détermination des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totales et partielles) et les propriétés optiques telles que (la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, le spectre de réflectivité). À cet effet, nous avons utilisé une méthode *ab-initio* dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité.

III.2 Détails de calculs**III.2.1 Description du Code de calcul**

L'ensemble des résultats de calculs que nous allons présenter dans la suite de ce manuscrit sont obtenus en employant un code de calcul *ab-initio* connue sous le nom de "CASTEP" (Cambridge Sequential Total Energy Package). Le code CASTEP, développé à l'origine en 1988 par Payne et al [1,2], emploie le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité plus les pseudopotentiels à ondes planes pour calculer l'énergie totale et ainsi les différentes propriétés physico-chimiques d'un système donné.

Le potentiel électron-ion est décrit au moyen des pseudopotentiels *ab initio* avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft).

III.2.2 Paramètres de calculs

Pour l'ensemble de nos calculs, nous avons utilisé pour l'évaluation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les deux approximations ; l'approximation de la densité local LDA développée par Ceperley et Adler [3] et analytiquement paramétrée par Perdew et Zunger [4] (LDA ; CA-PZ), et l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof, (GGA-PBE96) [5]. Pour le traitement de l'interaction électron-ion, nous avons choisi pour chaque élément les pseudopotentiels ultrasoft de Vanderbilt extraits de la bibliothèque de Materials Studio (Accelrys ©).

Les états de valence considérés au cours de nos calculs pour les différents atomes constituant les matériaux étudiés sont donnés comme suit :

- [Hf]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
- [Ni]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

- [Sn]: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Deux points techniques doivent être fixés dans un calcul de premier principe pour un matériau donné : la taille de la base d'ondes plane par le choix de l'énergie de *cutoff* et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin par le choix de nombre de *points-k* dans l'espace du réseau réciproque. Ce dernier paramètre dépend fortement de la taille ainsi que la symétrie de la structure que nous voulons calculer.

III.3 Test de convergence :

Pour le calcul des propriétés de HfNiSn en structure cubique nos tests (Figure III.1) montrent qu'on peut atteindre de bons résultats une densité de maillage $8 \times 8 \times 8$ avec une énergie de coupure dépasse 550 eV ; donc on pris comme valeur 800 (eV)

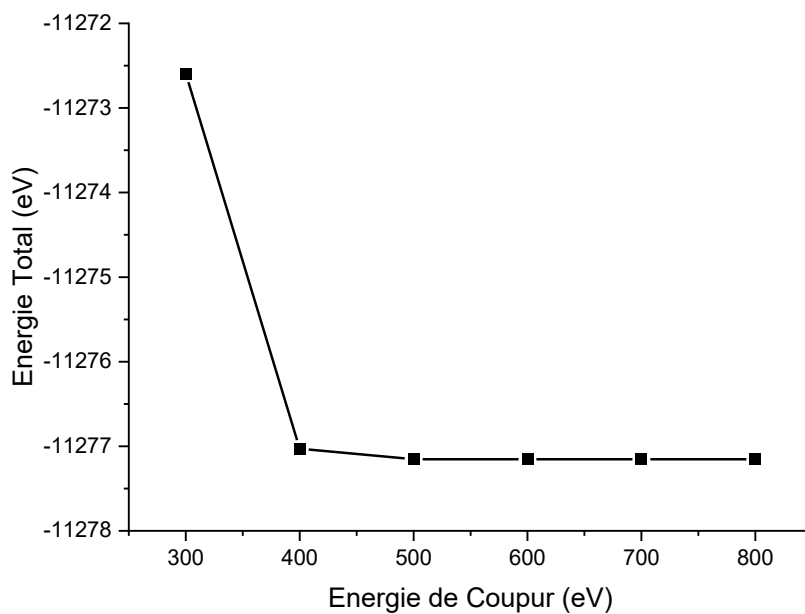


Figure (III.1) : Convergence de l'énergie totale de HfNiSn en fonction l'énergie De coupure (E_{cutoff}).

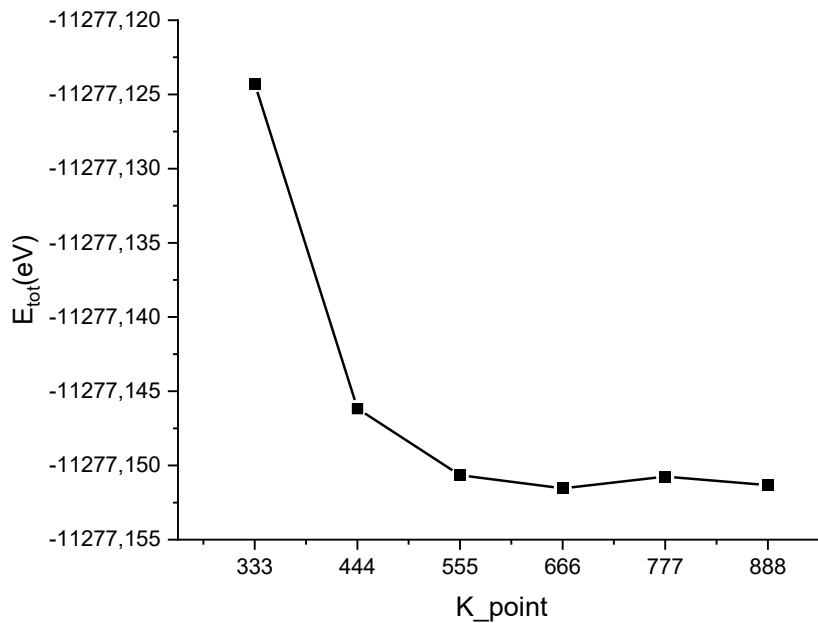


Figure (III.2) : Convergence de L'énergie totale de HfNiSn en fonction du nombre De Kpoint pour Ecut=800ev.

III.4 Propriétés structurales :

Les alliages HfNiSn nommé demi-Heusler cristallise dans une structure cubique non-Centro symétrique (groupe d'espace N° 216, F-43m), le type de réseau est cubique à faces centrées (CFC) la maille conventionnelle cubique contient 3 atomes.

En général, l'alliage demi-Heusler HfNiSn peut être compris comme un composé chimique de type XYZ. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique (voir Figure III.2). Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure C1_b, où les éléments Y et Z forment un sous réseau covalent de type ZnS, alors que X et Y forme une maille de type NaCl [6].

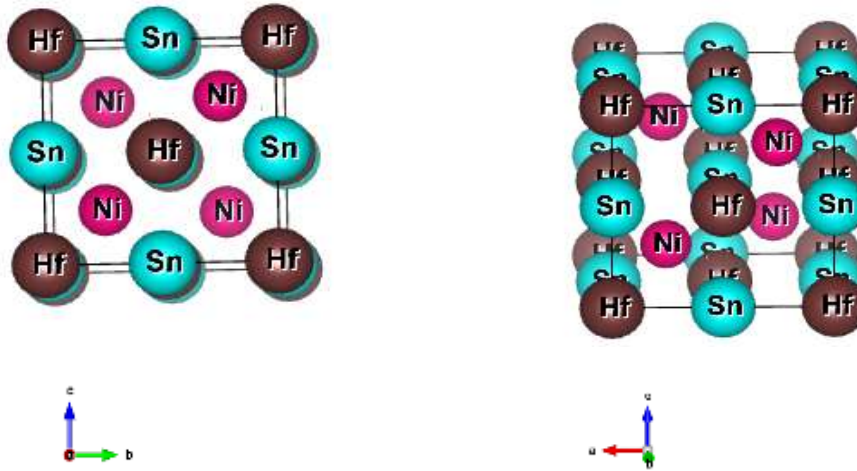


Figure (III.3) : La maille conventionnelle de HfNiSn

III.4.1 Détermination du paramètre structurale

Pour mener les calculs, le premier point à réaliser concerne le paramètre de maille. Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le paramètre du réseau (a°), le module de compressibilité B , et sa dérivée B' l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ensuite interpolée par l'équation d'état de Murnaghan [7] donnée par

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

Où E_0 , V_0 , B , et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée.

Le module de rigidité volumique, mesure la résistance à une compression ou à une dilatation uniforme, due à un changement du volume de la maille par rapport à celui de

l'équilibre et il est donné par : $B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$

Le tracé la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume est présentée

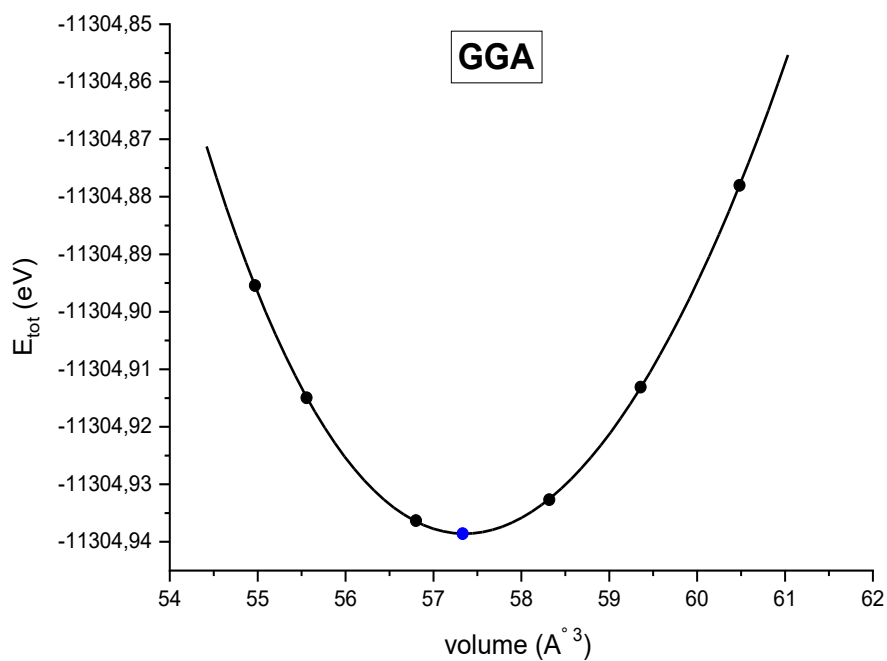


Figure (III.4) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'approximation GGA

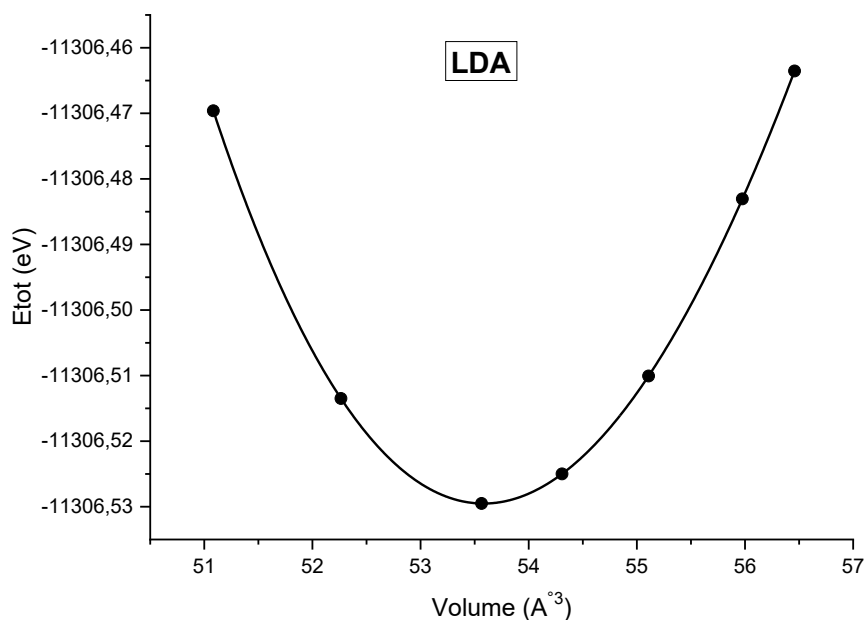


Figure (III.5) : la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour l'approximation LDA

À partir des courbes tracées dans les figures (III.4) et (III.5), nous avons déterminé le volume correspondant à l'énergie minimale. En utilisant cette valeur, nous avons calculé le paramètre de maille cristalline (a°) en (Å), ainsi que le module de compressibilité B, comme indiqué dans le tableau (III.1). Nous constatons, d'après ces résultats, que l'approximation GGA fournit des résultats très proche à elle de l'approximation LDA. Concernant le module de compressibilité B, qui reflète la résistance du matériau à la déformation sous une contrainte extérieure, les valeurs trouvés par LDA et GGA sont **150.74GPa** et **126.84GPa** montrent que le matériau est relativement rigide et difficile à comprimer. De plus, nos résultats sont en bon accord avec les travaux théoriques précédents.

Tableau (III.1) : les propriétés structurales de HfNiSn ; Energie, Volume, paramètre de maille, le module de compressibilité B et sa dérivé B'.

	GGA	LDA	
Energie(eV)	-11304.94	-11306.52	
Volume (A⁰³)	57.37	53.58	
a	4.32	4.2316	
B (GPa)	126.84	150.74	147.95 [8]
B'	4.76	4.53	

III.5 Propriétés électroniques :

L'étude des propriétés électroniques revêt une importance majeure, car elle permet de sélectionner le champ électrique ou électronique le plus adapté pour l'utilisation d'un matériau donné. Cette démarche s'inscrit dans un objectif plus large, à savoir la compréhension des propriétés électroniques du composé. Dans le cadre de cette étude, une analyse approfondie des gammes d'énergie a été conduite afin d'identifier le comportement électronique du composé en question. Cette démarche a permis de déterminer sa classe de matériaux, qu'il s'agisse d'un isolant, d'un conducteur ou d'un semi-conducteur.

III.5.1 Structure de band :

D’après les diagrammes des bandes énergétiques Figures (III.6), (III.7), et les valeurs du gap tableau (III.2). On remarque que le demi-Heusler HfNiSn est un semi-conducteur, présentant un gap indirect, le maximum de bandes de valence se trouve au point Γ tandis que le minimum des bandes de conduction se trouve au point X dans la zone de Brillouin.

Tableau (III.2) : les valeurs du gap de HfNiSn pour les approximations GGA et LDA

	GGA	LDA
Valeur du gap (eV)	0,433	0,411

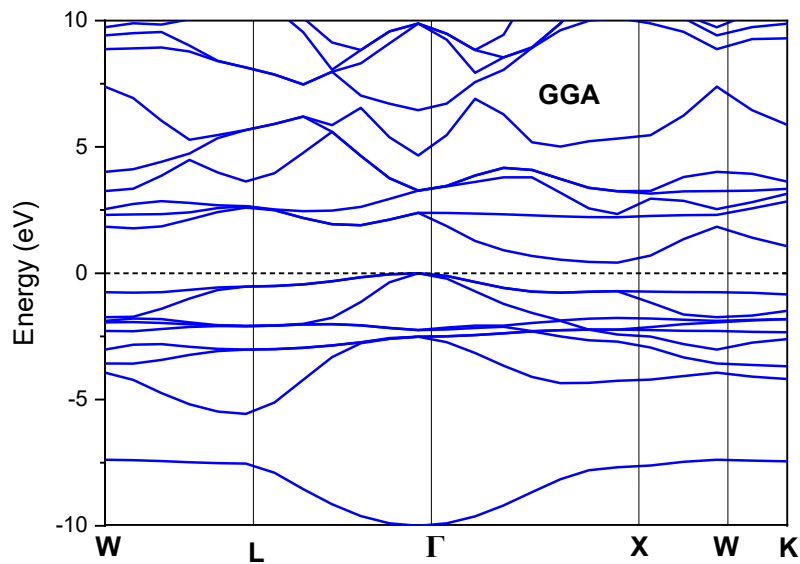


Figure (III.6) : la structure des bandes de HfNiSn pour l’approximation GGA

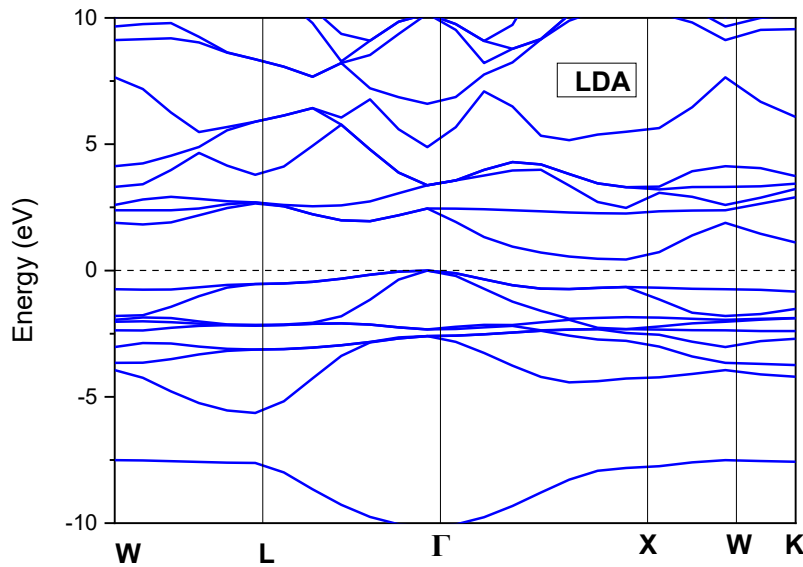


Figure (III.7) : la structure des bandes de HfNiSn pour l'approximation LDA

III.5.2 Densité d'état électronique :

Afin de mieux comprendre l'origine de la structure électronique des bandes, nous avons mesuré la densité d'états totales (DOS) de composés HfNiSn.

La quantification du nombre d'états électroniques possédant une énergie spécifique s'effectue par le biais de la densité d'état. À titre d'illustration, elle permet l'accès aux caractéristiques de conduction électronique d'un matériau donné. En outre, pour chaque atome, une sphère de rayon spécifique est définie à l'intérieur de laquelle la densité électronique est projetée sur des harmoniques sphériques de type s, p, d ou f. Les densités d'état partielles sont donc obtenues et permettent de définir la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. Le niveau de Fermi est communément admis comme l'origine des énergies.

Comme l'illustrent les figures (III.8) et (III.9), la densité d'état totale du composé HfNiSn a été obtenue par le biais des approximations LDA et GGA. Il est possible de constater que le profil de la densité d'état du composé présente une similitude, révélant ainsi une propriété commune aux composés de type semi-conducteur. Cette observation suggère une analogie entre leurs propriétés électroniques et leurs propriétés de liaisons chimiques. L'analyse de ces spectres révèle des différences qualitatives subtiles.

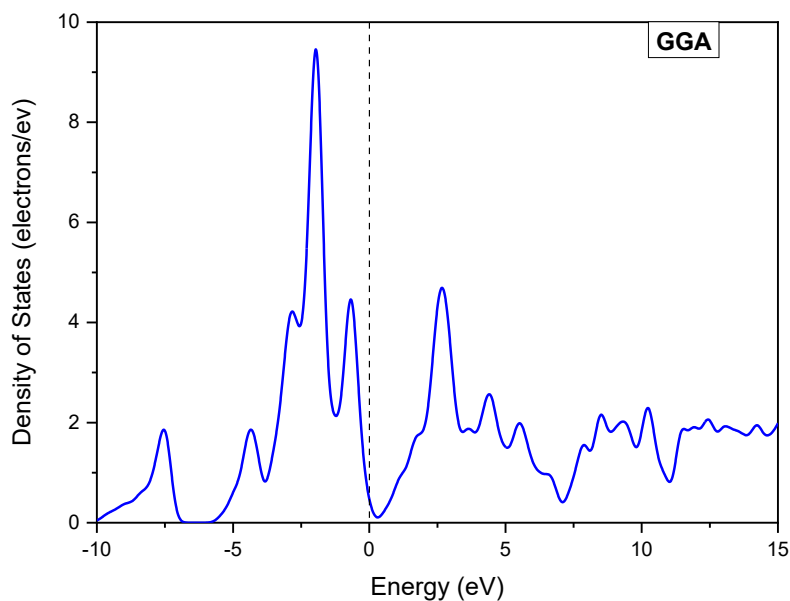


Figure (III.8) : la densité d'états totale électroniques DOS de HfNiSn pour l'approximation GGA

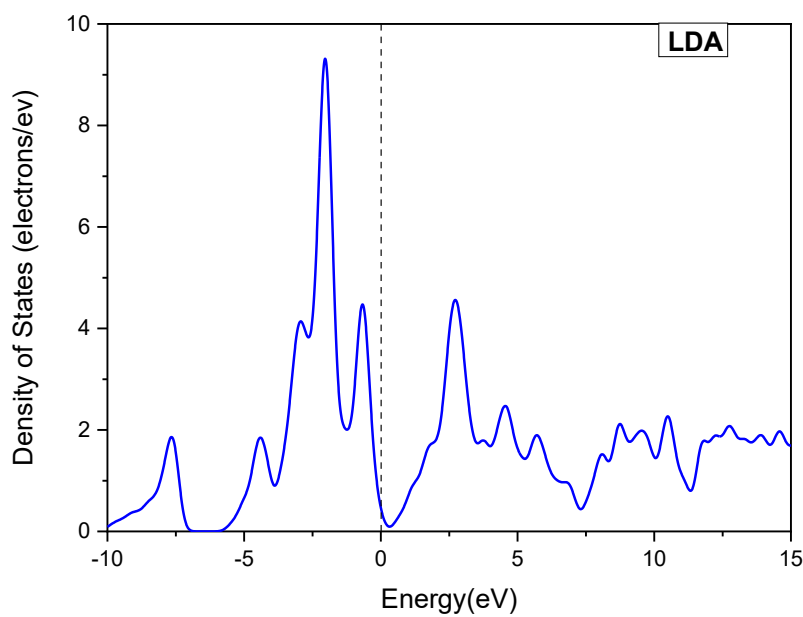


Figure (III.9) : la densité d'états totale électroniques DOS de HfNiSn pour l'approximation LDA

III.5.3 Densité de charge électronique :

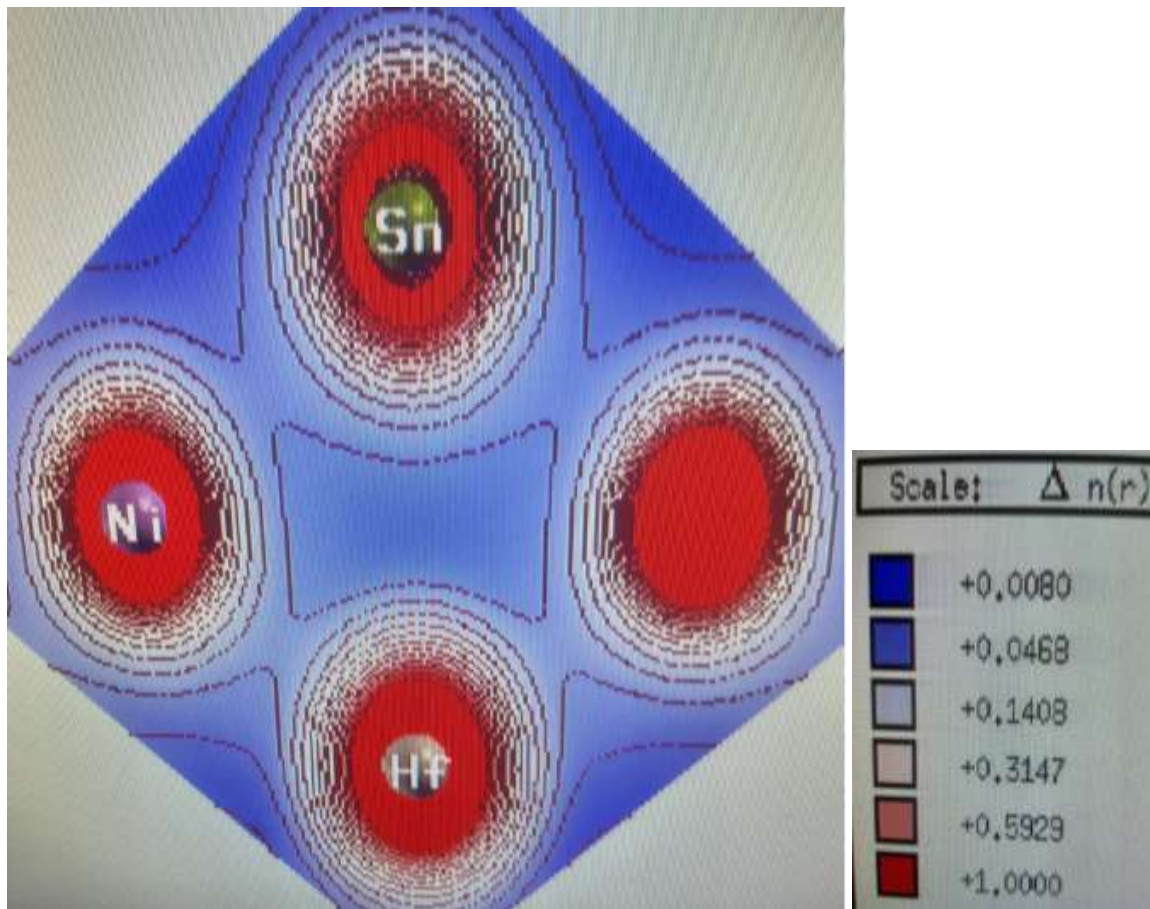


Figure (III.10) : La distribution de charge électronique de HfNiSn

La distribution de charge électronique calculée montre une forte concentration de densité électronique autour des atomes de Ni, Hf et Sn, indiquant des zones d'accumulation d'électrons localisées principalement autour des noyaux atomiques. Les régions interstitielles présentent une faible densité de charge, ce qui suggère une faible délocalisation électronique entre les atomes. Cette répartition traduit la nature des liaisons présentes dans le matériau : des liaisons majoritairement **métalliques** et des liaisons plus polarisées ou covalentes du fait de la différence d'électronégativité des différents atomes (valeurs d'électronégativité sur l'échelle de Pauling (χ) : Ni 1.91 ; Hf 1.30 ; Sn 1.96). Ainsi, la structure électronique du matériau révèle un caractère combiné de **liaisons métalliques** et **covalentes polarisées**, typique des alliages complexes ou des composés intermétalliques.

III.6 Les propriétés optiques

Les semi-conducteurs jouent un rôle crucial dans de nombreuses technologies optoélectroniques, telles que les cellules photovoltaïques, les LED, les lasers, et les détecteurs optiques. Comprendre leurs propriétés optiques est donc essentiel pour optimiser leur performance et concevoir de nouveaux matériaux.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une méthode de calcul ab initio largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques des matériaux. Grâce à DFT, on peut obtenir la structure électronique fondamentale d'un semi-conducteur, notamment la distribution des niveaux d'énergie, la bande interdite (gap), et les états électroniques.

Pour étudier les propriétés optiques, on s'appuie sur ces résultats électroniques pour calculer des grandeurs telles que : La permittivité complexe (réelle et imaginaire), Le coefficient d'absorption optique, La fonction de perte d'énergie (EELS)

Ces grandeurs permettent de décrire comment le matériau interagit avec la lumière : absorption, réflexion, transmission, et émission. La DFT offre un cadre théorique pour prédire et comprendre les propriétés optiques des semi-conducteurs, ce qui facilite le développement de dispositifs optoélectroniques innovants.

III.6.1 La permittivité diélectrique complexe (réelle et imaginaire)

Les figures (III.11) et (III.12) illustrent les variations des parties réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du composé étudié par les deux approximations GGA et LDA. On observe une forte similitude entre les courbes obtenues à l'aide des deux approximations GGA et LDA.

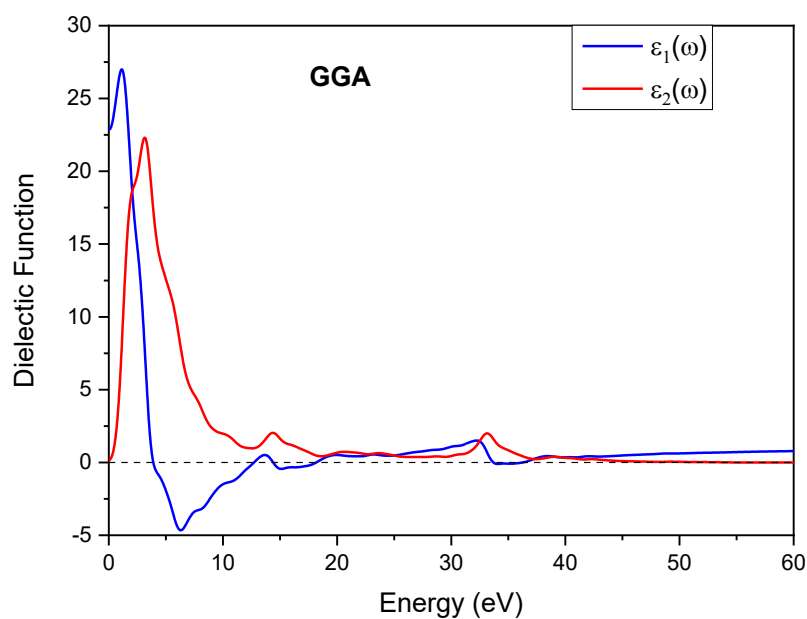


Figure (III.11) : La fonction diélectrique de HfNiSn pour l'approximation GGA

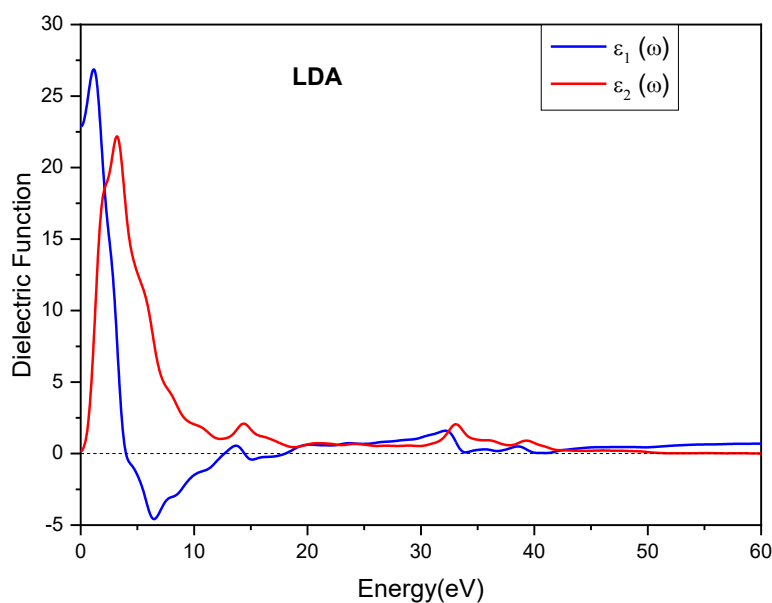


Figure (III.12) : La fonction diélectrique de HfNiSn pour l'approximation LDA

Il apparaît également que, pour une fréquence nulle, la partie réelle de la permittivité du composé HfNiSn est 22.96 et 24 par GGA et LDA respectivement. À partir de cette

valeur initiale, la partie réelle augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum : à 1.2 eV pour GGA et à 1 eV pour LDA

Elle décroît ensuite de manière progressive, devenant négative dans les intervalles d'énergie [4 eV – 13 eV] pour GGA, et [5 eV – 12 eV] pour LDA. Dans ces domaines spectraux, le matériau n'interagit plus avec la lumière incidente (pas de polarisation optique), et le comportement du composé passe d'un état isolant à un état métallique, c'est-à-dire qu'ils deviennent optiquement transparents. Quant à la partie imaginaire de la permittivité, qui reflète l'absorption de l'énergie lumineuse par les composés, il est clair que l'absorption n'apparaît que lorsque l'énergie du rayonnement incident dépasse la valeur de la bande interdite (gap), obtenue précédemment lors de l'étude des propriétés électroniques. L'absorption débute ainsi à 0.5eV pour GGA et LDA ce qui correspond aux seuils d'absorption optique du matériau par GGA et LDA, respectivement.

Tableau. (III.3) : Les valeurs statiques de $\epsilon_1(0)$ et $n(0)$ et le gap énergétique du composé HfNiSn avec les deux approximations GGA et LDA

HfNiSn	GGA	LDA	Etude théorique
Eg (eV)	0,43	0.41	0.36 [9]
$\epsilon_1(0)$	22.96	24	20 [9]
n(0)	4.78		

III.6.2 Le coefficient d'absorption:

Le coefficient d'absorption est étroitement lié aux propriétés électroniques du matériau. En effet, une absorption optique ne peut se produire que lorsque l'énergie du photon incident dépasse la valeur de la bande interdite (gap). Les électrons de la bande de valence absorbent l'énergie incidente et sont excités vers la bande de conduction, ce qui correspond à une transition inter-bandes entre des états situés respectivement sous et au-dessus du niveau de Fermi.

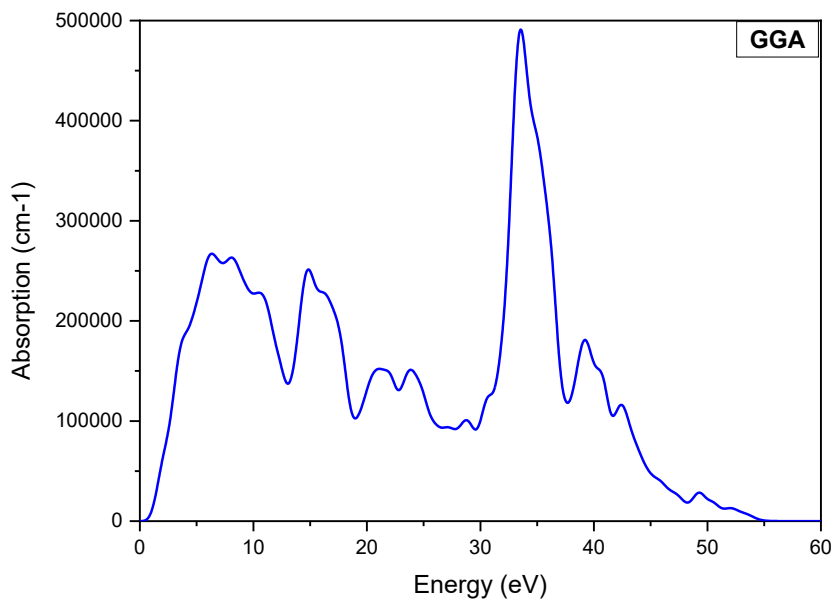


Figure (III.13) : L'absorption de HfNiSn pour l'approximation GGA

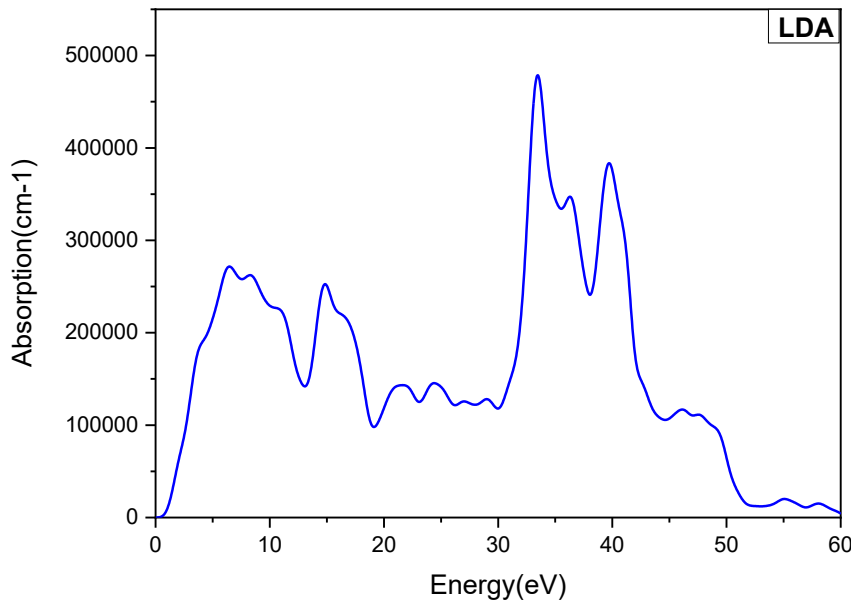


Figure (III.14) : L'absorption de HfNiSn pour l'approximation LDA

Les figures (III.13), (III.14) présentent l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie du photon incident pour le composé HfNiSn, en tenant compte des deux approximations GGA et LDA.

- Zone 5 – 20 eV : Plusieurs pics modérés d'absorption. Ces pics indiquent des transitions électroniques inter-bandes, généralement du type {valence-conduction, probablement $p \rightarrow d$ ou $s \rightarrow p$.
- Zone 30 – 45 eV : Forte double structure de pics d'absorption intenses (jusqu'à $\sim 400\,000\text{ cm}^{-1}$).

Cela peut correspondre à des transitions profondes (niveau profond \rightarrow conduction), Au-delà de 50 eV : l'absorption chute brutalement. Cela signifie que les états accessibles pour l'absorption deviennent rares ou bien les coefficients dipolaires décroissent.

D'après le spectre le matériau étudié a un comportement dans l'UV ou rayons X mous \rightarrow utile pour les détecteurs, photocatalyse, couches optiques.

III.6.3 L'indice de réfraction et le coefficient d'extinction :

L'indice de réfraction d'un matériau mesure la vitesse à laquelle la lumière se propage dans ce matériau par rapport à la vitesse dans le vide. Lorsqu'il est élevé, cela signifie que la lumière est fortement ralentie et que le matériau est très polarisable.

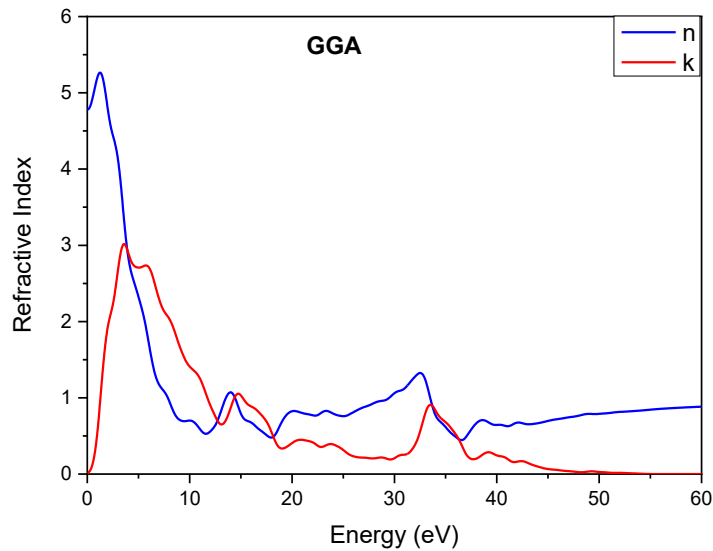


Figure (III.15) : L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de HfNiSn pour l'approximation GGA

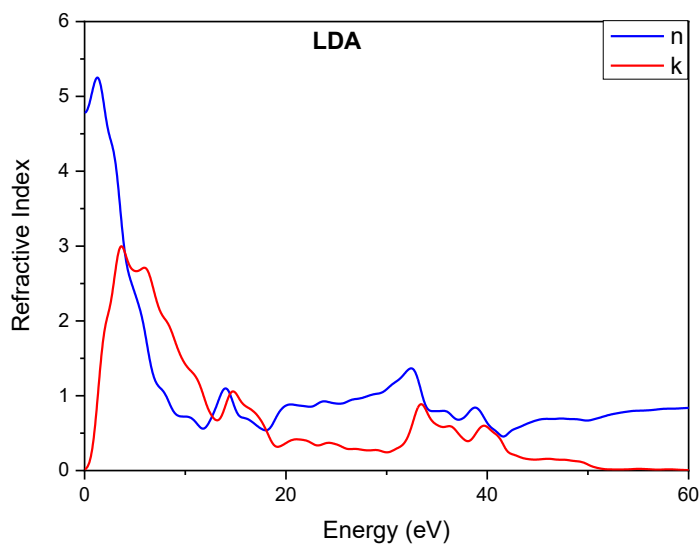


Figure (III.16) : L'indice de réfraction (n) et le coefficient d'extinction (k) de HfNiSn pour l'approximation LDA

Dans les figures (III.15), (III.16), nous avons tracé les courbes de l'indice de réfraction pour le composé calculé par les deux approximations GGA et LDA.

À partir de cette représentation, nous observons que le coefficient de réfraction présente une valeur élevée de manière significative lorsque l'énergie du photon incident est inférieure à 1.5 eV pour les. Plus précisément, pic intense est observé autour de « 1.4 eV__ 1.5eV », indiquant une forte interaction optique dans cette région énergétique.

À basse énergie photonique (par exemple, en dessous de 1.5 eV), les électrons peuvent facilement être polarisés par le champ électrique de la lumière incidente. Cette polarisation électronique augmente la permittivité réelle, ce qui entraîne une augmentation de l'indice de réfraction. Cette augmentation marquée de l'indice de réfraction à basse énergie est typique des matériaux diélectriques et traduit une forte polarisation électronique du matériau en réponse au champ électromagnétique incident.

III.6.4 La réflectivité :

L'analyse du spectre de réflectivité obtenu pour le composé étudié révèle une série de comportements caractéristiques, directement liés à la structure électronique et aux transitions inter-bandes possibles.

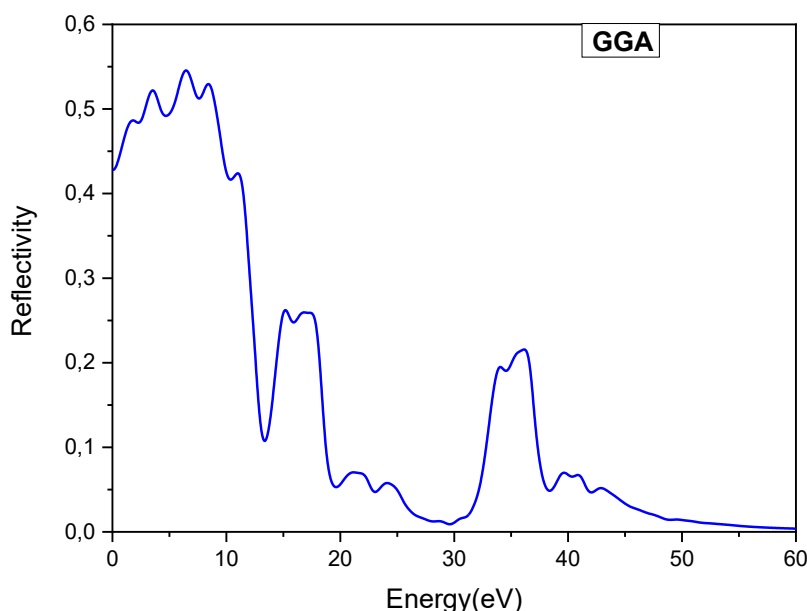


Figure (III.17) : La réflectivité de HfNiSn pour l'approximation GGA

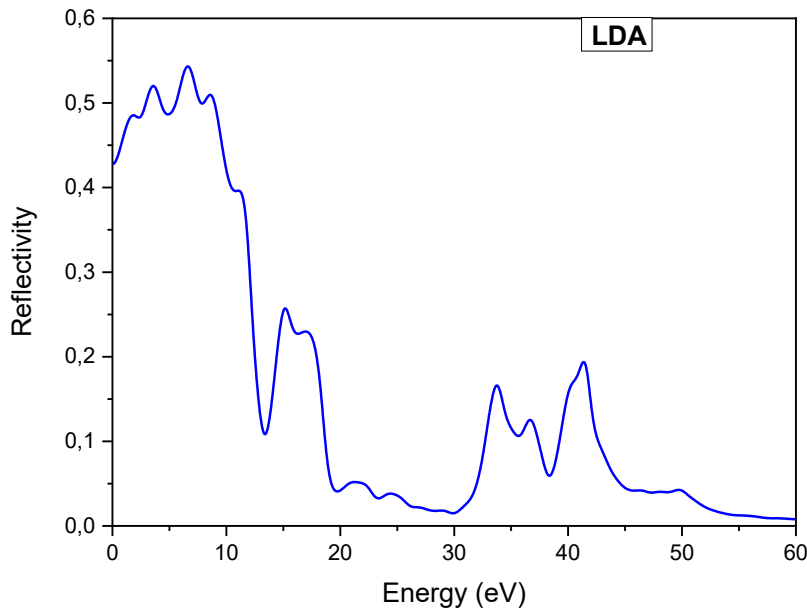


Figure (III.18) : La réflectivité de HfNiSn pour l'approximation LDA

On remarque un palier de haute réflectivité dans la région (1eV–10 eV) suggère une forte interaction entre le champ électromagnétique incident et les électrons du matériau. Cette plage énergétique couvre à la fois l'infra-rouge proche, le visible et le début de l'ultraviolet. Deux phénomènes peuvent expliquer cette réflectivité, d'une part, la faible bande interdite ($\sim 0,45$ eV) permet des transitions électroniques dès les très basses énergies, ce qui favorise la réflexion, d'autre part, la forte densité d'états électroniques dans cette région facilite les transitions inter-bandes, augmentant la permittivité complexe et donc la réflectivité. Ensuite, on observe une diminution progressive de la réflectivité au-delà de 10 eV, indiquant une réduction de la probabilité de transitions électroniques permises dans cette plage d'énergie. Cela peut être dû à une zone du diagramme de bandes où peu d'états disponibles existent (gap secondaire), ou à une compensation entre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, réduisant la réflectivité.

Enfin, l'annulation de la réflectivité au-delà de 44 eV, le matériau devient quasi transparent ou absorbe toute l'énergie incidente, sans réflexion notable.

III.6.5 Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) :

La Conductivité optique c'est la réponse du matériau à un champ électrique oscillant à haute fréquence (celui de la lumière ou d'un champ électromagnétique variable). Elle est notée : $\sigma(\omega)$, dépend de la fréquence ω (ou de l'énergie des photons). Décrite par une fonction complexe :

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$$

$\sigma_1(\omega)$ Liée à l'absorption (perte d'énergie)

$\sigma_2(\omega)$ Liée au stockage de l'énergie

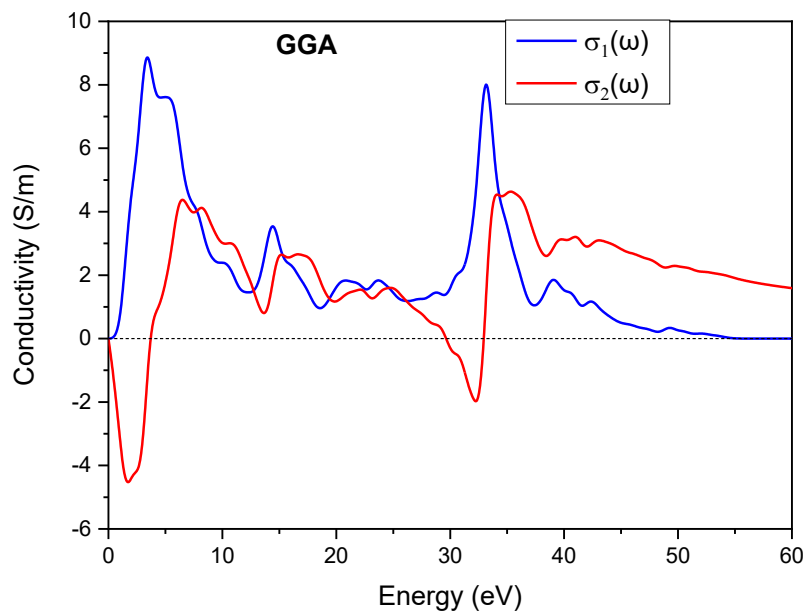


Figure (III.19) : Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) de HfNiSn pour l'approximation GGA

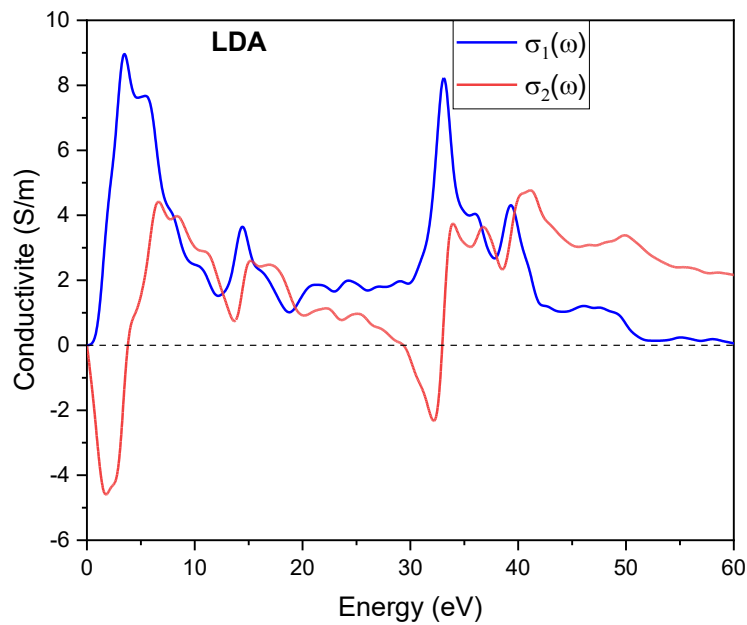


Figure (III.20) : Conductivité optique ($\sigma(\omega)$) de HfNiSn pour l'approximation LDA

On peut observer, à partir des courbes, que la conductivité optique $\sigma(\omega)$ atteint ses valeurs maximales dans la région d'énergie comprise entre 1,6 eV et 5,6 eV, puis diminue progressivement avec l'augmentation supplémentaire de l'énergie des photons.

On remarque que tous les pics et caractéristiques de $\sigma(\omega)$ coïncident avec ceux du spectre d'absorption (α) pour les deux composés, dans la plage d'énergie étudiée. Il est probable que la conductivité optique dans ces composés soit principalement due à l'absorption.

Références bibliographiques :

- [1] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *14*, 2717–2743.
- [2] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: Molecular dynamics. *Reviews of Modern Physics*, *64*(4), 1045–1097.
- [3] Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, *45*, 566–569.
- [4] Perdew, J. P., & Zunger, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, *23*, 5048–5079.
- [5] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized Gradient Approximation made simple. *Physical Review Letters*, *77*, 3865–3868.
- [6] Wunderlich, W., & Motoyama, X. (2009). Thermoelectric properties of half-Heusler compounds. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, *1129*, 1128–U01–10.
- [7] Murnaghan, F. D. (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *30*(9), 539–544.
- [8] Mirmehdi, M. Boochani. A. Masharian. S. R. (2023). *Archives of Metallurgy and Materials*, *68*(3), 851–860.
- [9] D. F. Zou, S. H. Xie, Y. Y. Liu, J. G. Lin. (2013). *Journal of Applied Physics*, *113*, 193705.

Conclusion générale :

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et optiques du composé HfNiSn. Les calculs ont été effectués par la méthode des pseudo-potentiels à ondes planes dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code (CASTEP : Cambridge Séquentiel Total Energy Package). Le terme de potentiel d'échange et de corrélation était traité par deux approximations : l'approximation du gradient généralisé et l'approximation de la densité locale (LDA).

- ✓ Nous avons étudié les propriétés structurales à l'état fondamental, notamment les volumes d'équilibre, le module de compressibilité B ainsi que sa dérivée première B' .

Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques disponibles dans la littérature, ce qui confirme la fiabilité des méthodes de calcul utilisées. En particulier, les valeurs du module de compressibilité de HfNiSn calculées à 150,74 GPa par GGA et 126,84 GPa par LDA, indiquent que le matériau présente une rigidité mécanique notable, ce qui le rend peu compressible sous pression.

- ✓ Le calcul de la structure de bande électronique du composé HfNiSn montre que ce composé est un semi-conducteur, présentant un gap indirect (Γ -X), sont appropriés pour des applications dans des dispositifs optoélectroniques.
- ✓ L'examen spectre d'absorption du matériau montre une absorption notable quand l'énergie du photon incident est moindre que 1,5 eV, avec un pic marqué détecté autour de 1,4 eV.

Cette forte interaction optique dans cette région énergétique montre le potentiel du matériau pour des applications optoélectroniques spécifiques. En outre, le spectre révèle que le matériau manifeste des propriétés remarquables dans le domaine de l'ultraviolet (UV) et des rayons X mous, ce qui en fait un candidat idéal pour des applications telles que les détecteurs, la photocatalyse et les couches optiques.

- ✓ La réflexion élevée, qui atteint presque 60 % dans les régions infrarouge et UV proches, est liée à la nature des liaisons chimiques. Ces dernières sont dominées par des liaisons métalliques, ainsi que par des liaisons plus polarisées ou covalentes. Ce comportement optique est cohérent avec la structure électronique du matériau, qui est qualifié de semi-conducteur à gap indirect.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales (paramètre de maille), électronique (structure de bande et densité d'états) et optique (fonction diélectrique, conductivité optique, indice de réfraction etc..) de demi-Heusler HfNiSn en utilisant le code CASTEP. Ce dernier est basé sur le principe de la théorie de la fonctionnel de la Densité (DFT) couplé avec Les méthodes des pseudopotentiels (PPs) et des ondes planes (PWs). On utilise l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation de la densité locale de Perdew et Zunger (LDA-PZ) pour l'Energie d'échange et de corrélation. Enfin on compare nos résultats obtenus par calculs ab initio avec d'autres résultats disponibles.

Mots clé : demi-Heusler, optique, DFT, (GGA-PBE), (LDA-PZ),

Abstract:

This work is based on the study of the structural properties (lattice parameter), electronic structure (band structure and density of states) and optical properties (dielectric function, optical conductivity, refractive index etc.....) of the half_Heusler HfNiSn using the CASTEP code. The CASTEP code is based on the principle of functional density theory (DFT) coupled with the methods of pseudopotentials (PPs) and plane waves (PWs). We use the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the Perdew and Zunger local density approximation (LDA-PZ) for exchange and correlation energy. Finally, we compare our results obtained by ab initio calculations with the available other results.

Key words: demi-Heusler, optic, DFT, (GGA-PBE), (LDA-PZ)

ملخص:

هذا العمل مبني على دراسة الخصائص البنيوية (معامل الشبكة)، والخصائص الإلكترونية (تركيب الحزمة وكثافة الحالات)، والخصائص البصرية (دالة العزل الكهربائي، الموصلية البصرية، معامل الانكسار، وغيرها) لمركب HfNiSn من نوع نصف-هيسلر باستخدام كود CASTEP. يعتمد كود CASTEP على مبدأ نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، مقترناً بأساليب الجهود الكاذبة (PPs) والموجات المستوية (PWs). نستخدم تقريب التدرج المعمم لبيريديو-بورك-إرنز هوف (GGA-PBE) والتقريب المحلي للكثافة لبيريديو وزونجر (LDA-PZ) لحساب طاقة التبادل والارتباط. وفي النهاية، نقارن نتائجنا المحسوبة من خلال الحسابات الأولى بالمبادئ (ab initio) مع النتائج المتوفرة الأخرى.

الكلمات المفتاحية: نصف-هيسلر، الخصائص البصرية، DFT، GGA-PBE، LDA-PZ.