

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE
N° : PHMAT /07 /2024



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE DES MATERIAUX
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique
Par : BENAMRA Rzika**

Intitulé

**Propriétés Physique De Nouveaux Matériaux :
Application Dans Le Domaine De L'énergie**

Soutenu le devant le jury composé de :

Charifi Zoulikha	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Président
Baaziz Hakim	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Promoteur
Ghellab Torkia	Université Mohamed Boudiaf- M'sila	Examineur

Année universitaire : 2023-2024

Remerciements

{Celui qui ne remercie pas Allah ne remercie pas les gens}

Tout d'abord, nous louons et remercions Dieu tout-puissant qui nous a inspiré la patience et la force d'âme et nous a donné la force et la détermination de poursuivre notre carrière universitaire et d'accomplir cet humble travail.

Ce travail a été effectué au laboratoire de physique et chimie, faculté des sciences, Département de physique, Université de M'sila, Mohamed Boudiaf.

J'adresse mes sincères remerciements à mon professeur et superviseur de ce travail, le Prof. "*Hakim Baaziz*" pour sa supervision, son suivi continu et ses précieux conseils. Pour la réalisation de ce mémoire.

Je remercie les membres du comité de discussion, le professeur *CHARIFI Zoulikha* d'avoir présidé le comité, et je remercie Dr. *Ghellab Torkia* d'avoir accepté de discuter de ce mémorandum.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues, *Saadi Tayeb* et *Hadjer Imma*, pour son aide, sa présence et ses conseils constructifs, je tiens à remercier mes parents, ma famille, mes collègues, mes amis et mes camarades de classe pour leurs encouragements, leur soutien et leurs conseils, et je ne saurais omettre de mentionner mes amis, mes collègues et tous les professeurs du Département de Physique.

Dédicace

Je dédie cet humble travail :

À mes chers parents.

À mes sœurs : Hassiba et Habiba.

À mes frères : Abdelkarim, Jamaledin,
Mahmoud et Abdelhakim.

Aux femmes et aux enfants de mes frères.

À tous les membres de ma famille.

À ma meilleure amie Amani, à tous mes
amis.

Liste des figures

<i>Figures</i>	<i>Titres</i>	<i>Pages</i>
Figure I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	12
Figure I.2	L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).	14
Figures I.3	Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode <i>APW</i> .	19
Figures I.4	les fenêtres d'énergies multiples.	27
Figures I.5	L'organigramme des programmes du code Wien2k .	30
Figures II.1	Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler.	35
Figures II.2	Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.	36
Figures II.3	Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X_2YZ (b).	37
Figures II.4	Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.	37
Figures II.5	Structure cristalline de Heusler inverses X_2YZ .	38
Figures II.6	Illustration visuelle du concept de double demi-Heusler.	39
Figures II.7	structure de demi-Heusler (Half-Heusler)	40
Figures II.8	Demi-Heusler quaternaires prédits et stabilité.	41

Figures III.1	Structure cristalline des composés M_2FeSn_2Pd , $M=(Ta, Nb)$ dans les Deux types.	45
Figures III.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Nb_2FeSn_2Pd .	49
Figures III.3	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Nb_2FeSn_2Pd et Ta_2FeSn_2Pd .	50
Figures III.4	La première zone de Brillouin des structures tetragonal.	51
Figures III.5	La structure de bandes du composée Nb_2FeSn_2Pd calculé par GGA et LDA et mBJ-LDA et mBJ-GGA.	52
Figures III.6	La structure de bandes du composée Ta_2FeSn_2Pd calculé par GGA et LDA et mBJ-LDA et mBJ-GGA.	53
Figures III.7	La densité d'états électroniques du Nb_2FeSn_2Pd calculée par les approximations GGA et LDA et mBJ-GGA et mBJ-LDA.	55
Figures III.8	La densité d'états électroniques du Ta_2FeSn_2Pd calculée par les approximations GGA et LDA et mBJ-GGA et mBJ-LDA.	56
Figures III.9	Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction d'isolation.	62
Figures III.10	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie Nb_2FeSn_2Pd pour en utilisant l'approximation GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.	63
Figures III.11	Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie Ta_2FeSn_2Pd pour en utilisant l'approximation GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.	64
Figures III.12	Évolution des coefficients d'amortissement en fonction de l'énergie pour Ta_2FeSn_2Pd et Nb_2FeSn_2Pd en utilisant des approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.	66
Figures III.13	Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés Nb_2FeSn_2Pd et Ta_2FeSn_2Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	69
Figures III.14	Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les composites Nb_2FeSn_2Pd et Ta_2FeSn_2Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	70

Figures III.15	Spectres de perte d'énergie des composés Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	72
Figures III.16	Le coefficient d'absorption des composés Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	74
Figures III.17	Spectres de conductivité optique des composés Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	76
Figures III.18	Specters de réflectivité des composés pour Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	78

Liste des tableaux

Tableaux	Titres	Pages
Tableau III.1	Les positions des atomes des composés M ₂ FeSn ₂ Pd, M = (Ta, Nb.)	44
Tableau III.2	les valeurs de RMT*K _{max} , K _{point} , R _{mt} de Nb, Ta et Sn, Fe, Pd pour les composés M ₂ FeSe ₂ Pd (M=Nb, Ta).	46
Tableau III.3	les paramètres structuraux du M ₂ FeSe ₂ Pd (M=Nb, Ta), constante du réseau a, c, c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale E _{min} (Ry) calculé par les approximations GGA, LDA.	48
Tableau III.4	Valeurs des gaps énergétiques calculées par les approximations pour les composés Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd.	54
Tableau III.5	Les valeurs de n(0) et ε ₁ (0) calculées pour Nb ₂ FeSn ₂ Pd et Ta ₂ FeSn ₂ Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.	68

Sommaire

Introduction générale

Référence

Chapitre I : Méthodes de calcul (DFT et FP-LAPW)

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	5
I.1.1. Introduction	5
I.1.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	5
I.1.3. Approximation de Born Oppenheimer	7
I.1.4. L'approximation de Hartree	8
I.1.5. Approximation de Hartree –Fock.....	9
I.1.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
I.1.7 L'approximation de Thomas-Fermi.....	10
I.1.8 Théorème de Hohenberg et Kohen	12
I.1.8.1. Théorème 1	12
I.1.8.2. Théorème 2 de Hohenberg et Kohn	13
I.1.8.3. Equations de Kohn-Sham	13
I.1.8.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	15
I.1.9. Différents types de fonctionnelles	17
I.1.9.1. Approximation de la densité locale LDA	17
I.1.9.2. Approximation du gradient généralisé GGA.....	18
I.1.9.3. Approximation du potentiel modifié mBJ-GGA	19
I.2 Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)	20

I.2.1. Introduction.....	20
I.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)	20
I.2.3. Principe de la méthode LAPW.....	24
I.2.4 Les rôles des énergies de linéarisation (EI).....	25
I.2.5 Constructions des fonctions radiales.....	26
I.2.6.Les fonctions radiales relativistes.....	26
I.2.7 Amélioration de la méthode (<i>FP-LAPW</i>)	28
I.2.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples.....	29
I.2.8 Le code Wien2k.....	30
I.2.8.1. L'initialisation.....	31
I.2.8.2. Calcul SCF.....	31
I.2.8.3. Détermination des propriétés.....	31
Référence	32
 <i>Chapitre II : Généralités sur les Heuslers et Les demi- Heuslers</i>	
II.1. Introduction.....	35
II.2.Types d'alliages Heusler	36
II.2.1. Alliages Full-Heusler.....	36
II.2.2. Heusler quaternaires.....	37
II.2.3 Alliages Heusler inverses.....	38
II.3Double Demi-Heuslers.....	38
II.3.1Structure cristalline des alliages demi-Heusler	39
II.3.2 Types de structures pour les phases.....	40
II.4 Les Avantages double demi-Heusler.....	41
II.5 Applications double demi-Heusler.....	42

Référence.....	43
----------------	----

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1.Introduction.....	44
III.2.La structure cristalline des composés	44
III.3. Détails des calculs	45
III.4. Les propriétés structurales du composé $M_2 FeSn_2Pd$, $M = (Ta, Nb)$	47
III.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés $M_2 FeSn_2Pd$, $M = (Ta, Nb)$	47
III.5. Etude de la stabilité des phases des composés $M_2 FeSe_2Pd$ ($M=Nb, Ta$).....	48
III.5.1 Stabilité magnétique.....	48
III.6. Les Propriétés électroniques	50
III.7. Structure de bandes d'énergie	51
III.7.1. Gap énergétique des composés.....	54
III.8. La densité d'états électronique	54
III.9. Propriétés optiques	57
III.9.1. Rappel théorique	58
III.9.1.1. Interaction rayonnement-matière.....	58
III.9.1.2. La réflexion des ondes planes.....	58
III.9.1.3 Propriétés de la fonction diélectrique	59
III.9.1.4 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k :.....	61
III.9.2 Résultats et discussions	62
III.9.3 La partie imaginaire de la fonction diélectrique	63

III.9.4 Coefficient d'extinction.....	65
III.9.5 Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction	66
III.9.6.La fonction de perte d'énergie.....	71
III.9.7. Le coefficient d'absorption	73
III.9.8 La conductivité optique.....	75
III.8.9 Le spectre de réflectivité	77
Références.....	79

Introduction général :

Au cours de la dernière décennie, les composés demi-Heusler ont captivé l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés thermoélectriques [1-2]. Cette famille de composés a attiré l'intérêt en raison de sa diversité dans l'espace chimique, permettant ainsi d'ajuster ses propriétés. Des exemples notables de matériaux thermoélectriques performants incluent NbFeSb [3], TaFeSb [4], et ZrCoBi [5] pour le transport de type p, ainsi que TiNiSn [6-7] pour le transport de type n. Les performances élevées des composés demi-Heusler sont principalement attribuées à leurs propriétés exceptionnelles de transport électrique [8]. Cependant, malgré ces avancées, ces composés restent moins performants que certains des meilleurs matériaux thermoélectriques basés sur des composés IV-VI [9-10].

La principale limitation des composés demi-Heusler réside dans leur conductivité thermique intrinsèquement élevée (k_L), qui est bien plus élevée que celle des meilleurs matériaux thermoélectriques comme le PbTe [11]. Ainsi, il devient impératif de rechercher de nouveaux semi-conducteurs présentant les propriétés électroniques des composés demi-Heusler, mais avec une conductivité thermique intrinsèquement plus faible.

Pour explorer de telles alternatives, nous nous appuyons sur les compositions ternaires possibles des demi-Heusler (nommées XYZ), où chaque élément du composé se voit attribuer une valence, et où la règle de la valence équilibrée est appliquée [12]. Cette règle stipule que la somme des valences nettes (NV) des trois composants doit être égale à zéro pour assurer la stabilité du composé. Par exemple, pour TiCoSb, $NV = 4(\text{Ti}+4 \text{ s}0\text{d}0) -1 (\text{Co}-1 \text{ d}10) -3 (\text{Sb}-3 \text{ s}2\text{p}6) = 0$. Cependant, bien que les phases demi-Heusler ternaires aient été largement étudiées, les compositions quaternaires sont souvent des solutions désordonnées, ce qui limite leur stabilité [13].

Une stratégie prometteuse consiste à explorer la substitution alovalente, qui peut conduire à des compositions uniques et stables. Inspirés par les pérovskites doubles, nous proposons les "doubles demi-Heusler", des composés quaternaires stables basés sur la substitution aliovalente ($X_2Y'Y''Z_2$ contre XYZ, où Y' et Y'' ne sont pas isovalents). Cette approche garantit des composés stables, même lorsqu'ils subissent une transition ordre-

désordre à des températures élevées. Bien que la phase désordonnée puisse présenter un mécanisme de diffusion distinct pour les phonons, la composition en double demi-Heusler assure que pour kL , le N effectif > 3 .

Ce travail se structure comme suit :

Le premier chapitre présente les méthodes de calcul utilisées, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de Kohn-Sham, ainsi que la méthode ab initio FP-LAPW, nécessaire à l'étude des propriétés des composés double demi Heusler M_2FeSn_2Pd ($M=Nb, Ta$). Le deuxième chapitre offre un aperçu des alliages Heusler et double demi-Heusler, avec un accent sur leurs applications. Enfin, le troisième chapitre présente et discute les résultats obtenus concernant les propriétés structurales, électroniques et optiques des composés M_2FeSn_2Pd ($M=Nb, Ta$), suivis d'une conclusion générale.

Référence :

- [1]. Zeier, W.G., Schmitt, J., Hautier, G., Aydemir, U., Gibbs, Z.M., Felser, C., and Snyder, G.J. (2016). Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry. *Nat. Rev. Mater.* 1, 16032.
- [2]. Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., and Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Adv. Phys.* 67, 69–147.
- [3]. Fu, C., Bai, S., Liu, Y., Tang, Y., Chen, L., Zhao, X., and Zhu, T. (2015). Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nat. Commun.* 6, 8144.
- [4]. Zhu, H., Mao, J., Li, Y., Sun, J., Wang, Y., Zhu, Q., Li, G., Song, Q., Zhou, J., Fu, Y., et al. (2019). Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance. *Nat. Commun.* 10, 270.
- [5]. Zhu, H., He, R., Mao, J., Zhu, Q., Li, C., Sun, J., Ren, W., Wang, Y., Liu, Z., Tang, Z., et al. (2018). Discovery of ZrCoBi based half Heuslers with high thermoelectric conversion efficiency. *Nat. Commun.* 9, 2497.
- [6]. Sakurada, S., and Shutoh, N. (2005). Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.* 86, 082105.
- [7]. Rogl, G., Sauerschnig, P., Rykavets, Z., Romaka, V., Heinrich, P., Hinterleitner, B., Grytsiv, A., Bauer, E., and Rogl, P. (2017). (V, Nb)-doped half heusler alloys based on {Ti, Zr, Hf} NiSn with High zT. *Acta Mater.* 131, 336–348. *Joule* 3, 1–13, May 15, 2019
I please cite this article in press as Anand et al. Double Half-Heuslers, *Joule* (2019).
- [8]. Zhou, J., Zhu, H., Liu, T.-H., Song, Q., He, R., Mao, J., Liu, Z., Ren, W., Liao, B., Singh, D.J., et al. (2018). Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding Orbital in half-Heuslers. *Nat. Commun.* 9, 1721.
- [9]. Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L., and Snyder, G.J. (2011). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature* 473, 66–69.

- [10]. Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A. Yamanaka, S., and Snyder, G.J. (2008). Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science* 321, 554–557.
- [11]. Romero, A., Gross, E., Verstraete, M., and Hellman, O. (2015). Thermal conductivity in PbTe from first principles. *Phys. Rev. B* 91,214310.
- [12]. Anand, S., Xia, K., Hegde, V.I., Aydemir, U., Kocevski, V., Zhu, T., Wolverton, C, and Snyder, G.J. (2018). A valence balanced rule for discovery of 18-electron half-Heuslers with defects. *Energy Environ. Sci.* 11, 1480.
- [13]. Page, A., Van der Ven, A., Poudeu, P., and Uher, C. (2016). Origins of phase separation in thermoelectric (Ti, Zr, Hf) NiSn half-Heusler alloys from first-principles. *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 4, 13949–13956.
- [14]. Gautier, R., Zhang, X., Hu, L., Yu, L., Lin, Y., Sunde, T.O., Chon, D., Poeppelmeier, K.R., and Zunger, A. (2015). Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX₃
- [15] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23,542 (1927).
- [16] E. Fermi, *Z. phys.* 48, 73 (1928).
- [17] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, (1975) 3060.
- [18] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, *Computer Code WIEN93*, Technical University, (1993).

Chapitre I



*Méthodes de
calcul*

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.1 Introduction

Les simulations numériques ont acquis depuis quelques années une place de choix dans les sciences physiques. Il est devenu courant de parler à leur sujet « d'expériences numériques ». Cette appellation définit de fait un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Pour comprendre les différentes propriétés physiques des solides, il faut étudier le système lié au comportement des électrons. Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation... [1]. La résolution de l'équation de Schrödinger multi-particule étant très complexe, sa simplification en un système d'équations mono-particules est plus aisée à résoudre numériquement, notamment grâce à quelques approximations [1]. Dans ce chapitre, nous allons nous familiariser avec les approximations permettant de résoudre l'équation de Schrödinger.

I.1.2 L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin

L'équation de Schrödinger est à la base de la mécanique quantique et sa résolution peut nous donner des informations sur les électrons d'un atome, telles que leur fonction d'onde, leur position et leur probabilité d'existence. Cependant, le traitement du problème à N corps (équation à plusieurs corps) le rend presque impossible à résoudre en raison de l'interaction entre les électrons et les noyaux des atomes qui composent le matériau et entre eux.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (\text{I.1})$$

Dans laquelle :

- \hat{H} : est l'opérateur *Hamiltonien* qui inclut tous les termes d'énergie cinétique et potentielle des particules (électrons et noyaux).
- ψ : La fonction d'onde du cristal.
- E : L'énergie totale du système.

L'Hamiltonien \hat{H} est défini par :

$$H_{tot} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (\text{I.2})$$

- T_n est l'énergie cinétique des noyaux:

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{I.3})$$

Où M_i est la masse du noyau i à distance R_i .

- V_{n-n} est l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.4})$$

- V_{n-e} est l'énergie potentielle d'attraction entre les noyaux et les électrons :

$$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.5})$$

- V_{ee} est l'énergie de répulsion entre les électrons :

$$V_{ee} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.6})$$

- T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{I.7})$$

Telle que m_e est la masse de l'électron qui se trouve à distance r_i .

Donc Hamiltonienne totale écrit :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{I.8})$$

I.1.3. Approximation de Born Oppenheimer

L'équation (I.8) est trop complexe pour être résolue analytiquement et a été simplifiée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer, qui se sont appuyés sur la séparation des électrons et des noyaux en mouvement. Une approximation de l'équation de Schrödinger simplifiée a été proposée. Basée sur la séparation entre le mouvement des électrons et celui des noyaux, elle prend en compte la grande différence entre la masse des électrons et celle des noyaux, où la masse de l'électron est beaucoup plus petite que la masse du noyau, et où la vitesse de l'électron est beaucoup plus grande que la vitesse du noyau. La vitesse de l'électron est beaucoup plus grande que celle du noyau [2], de sorte que l'énergie cinétique du noyau est nulle ($T_N=0$). L'énergie d'interaction noyau-noyau est une constante $V_{nn}=\text{cte}$. Le hamiltonien total de la combinaison du hamiltonien de l'électron et du hamiltonien du noyau est le suivant.

$$H_{tot} = T_e + V_{e-e} + V_{ex} \quad (\text{I.9})$$

- ❖ L'énergie cinétique du gaz d'électron T_e
- ❖ L'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons V_{e-e}
- ❖ Le potentiel des noyaux agissant sur les électrons comme potentiel externe V_{ex}

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{I.10})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \right] \psi_e = E \psi_e \quad (\text{I.11})$$

L'équation obtenue (I .9) est plus simple que l'originale (I .2), mais elle reste toujours très difficile à résoudre à cause de la complexité des interactions électron-électron. C'est pourquoi elle est souvent couplée à l'approximation de Hartree [3].

I.1.4. L'approximation de Hartree

En 1928, Hartree [4] a proposé une approximation basée sur le concept d'électrons indépendants. En considérant cette approximation, un système avec N électrons en interaction devient un groupe d'électrons indépendants sans corrélation ni spin. Chaque électron a la moyenne résultante dans le champ. Mouvement. Traversant le noyau et les autres électrons du système Cette approximation permet d'exprimer la fonction d'onde de l'électron N comme le produit des fonctions d'onde d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (I.12)$$

La fonction d'onde totale de la phrase s'écrit comme la somme des fonctions d'état de tous les électrons du diagramme :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (I.13)$$

L'énergie totale de la phrase s'écrit comme la somme de l'énergie correspondant à chaque état électronique :

$$E = \sum E_i \quad (I.14)$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (I.15)$$

1-L'énergie potentielle d'un électron dans le champ des noyaux k :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (I.16)$$

R_k Représente la position des noyaux :

2- Temps de latence effectif pour Hartree :

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I.17})$$

I.1.5. Approximation de Hartree –Fock

Une approximation proposée par Hartree en 1928. L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, ce qui signifie qu'elle considère que chaque électron évolue dans un champ créé par d'autres électrons. Il en résulte le produit des fonctions d'onde comme la fonction totale du système :

$$\psi = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(r_N) \quad (\text{I.18})$$

En 1930, Falk corrige la méthode de Hartree qui n'obéit pas au principe d'antisymétrie. Fonction d'onde [5], c'est-à-dire que l'équation ne prend pas en compte le principe d'exclusion de Pauli [6]. L'approximation Hartree-Fock [5] est introduite pour résoudre ce problème par : Tenez compte du spin électronique lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. Il s'agit d'une La fonction d'onde multiélectronique est représentée par le déterminant de Slater [7], contenant N fonctions d'onde monoélectroniques pour prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(x_1) & \dots & \psi_N(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_N) & \dots & \psi_N(x_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.19})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ Est un facteur de normalisation [8].

Ce déterminant qui permet de calculer les fonctions d'onde se minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une

équation d'onde mono-électronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r})$$

(I.15)

$V_X(\vec{r})$ Est le terme de Fock définit par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$

$$V_X(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = \sum \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{I.20})$$

Cette méthode prend en considération l'échange électronique, mais elle ignore la corrélation existant entre le mouvement d'un électron et les mouvements des autres, car l'électron est placé dans un champ moyen. D'autres méthodes ont apparu pour améliorer cette approximation mais d'après leurs résultats, ils sont applicables beaucoup plus en chimie quantique [9], tandis qu'en solide, elles sont moins précises. Les méthodes utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) s'avèrent bien plus adaptées.

I.1.6 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'énergie d'un système d'électrons s'exprime en fonction de la densité électronique. Pour un système d'électrons, elle peut être exprimée en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Pour un système de N électrons, $\rho(\mathbf{r})$ correspond à la densité d'électrons en un point de l'espace \mathbf{r} [10].

La DFT est basée sur deux théories fondamentales introduites par Hohenberg et Kohn, puis étendues par Kohn et Sham [11,12].

I.1.7 L'approximation de Thomas-Fermi

Thomas-Fermi a formulé l'énergie totale d'un gaz hétérogène d'électrons en fonction de la densité d'électrons. Connue pour un gaz homogène [13,14], en divisant la zone de Brillouin, on trouve que dans la dernière division la densité d'électrons est constante dans chacune des régions partitionnées, ce qui permet d'écrire l'énergie totale du système E comme suit :

$$E_\alpha = \int E_\alpha [\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{I.21})$$

$E_\alpha = [\rho(\vec{r})]$ Où représente la densité d'énergie correspondante à la portion α pour le gaz homogène d'électrons, cette méthode repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués d'une manière uniforme dans l'espace des phases, dans chaque volume $V = L^3$ on a un certain nombre fixe des électrons N et nous supposons que les électrons de chaque cellule sont des fermions indépendants à la température 0K [15]. Pour chaque élément volumique $d^3\vec{r}$ il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au rayon de Fermi [16] R_f :

$$V = \frac{4}{3} \pi R_f^3 (r) \quad (\text{I.22})$$

Le nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8}{3L^3} \pi R_f^3 (r) \quad (\text{I.23})$$

D'après la distribution de Fermi-Dirac donnant la densité de charge sous la forme suivante :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.24})$$

Avec E_f est l'énergie de Fermi. Par contre l'énergie cinétique du gaz homogène est donnée

par la formule suivante :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.25})$$

Ça veut dire que la densité de l'énergie cinétique est donnée comme suit :

$$E(\rho) = \frac{3}{5} \frac{\hbar}{2m} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.26})$$

Donc l'énergie cinétique est écrite sous la forme :

$$T_F = C_K \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} d^3\vec{r} \quad (\text{I. 27})$$

Où $C_K = \frac{3(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}}{10} = 2871 u.a$ c'est-à-dire que le système inhomogène est considéré

Localement comme étant un système homogène, c'est la même approximation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*). Le point faible de cette démarche réside cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitale et ne lui permet pas d'atteindre une précision satisfaisante.

Un peu plus tard, Dirac [17] a proposé que les effets d'échanges soient pris en compte en incorporant un terme correspondant à la densité d'énergie d'échange dans un gaz homogène d'électrons. Toutes ces approximations auparavant ont contribué au développement de la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.1.8 Théorème de Hohenberg et Kohen

La théorie de Hohenberg et Cohen est basée sur deux théories.

I.1.8.1. Théorème 1:

Hohenberg et Kohen ont représenté V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de la densité des électrons $\rho(r)$, par conséquent la fonctionnelle de l'énergie s'exprime en fonction de $\rho(r)$.

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d(r) \quad (\text{I. 28})$$

Avec :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (\text{I. 29})$$

$F_{HK}[\rho(r)]$ Représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohen.

$V_{ext}(r)$ Représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

V_{e-e} Est l'interaction électron-électron.

I.1.8.2. Théorème 2 :

Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental.

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \quad (\text{I.30})$$

Toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental. Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle.

I.1.8.3 Equations de Kohn-Sham

La densité électronique s'écrit comme la somme des densités des particules et pour obtenir l'énergie de l'état fondamental en utilisant le principe de covariance [18], la densité de

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I.31})$$

Les particules étant indépendantes, les fonctions d'ondes associées sont orthogonales et l'Hamiltonien est symétrique.

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(\rho) = T_{KS} + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{I.32})$$

Avec T_{KS} l'énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i(r) | \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} | \varphi_i(r) \rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\vec{\nabla} \varphi_i(r)|^2 \quad (\text{I. 33})$$

E_H L'énergie d'Hartree.

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I. 34})$$

Et E_{xc} L'énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde φ sont alors obtenues par la solution d'une équation de type Schrödinger avec un potentiel effectif.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff} \right) \varphi_i(r) = \xi_i \varphi_i(r) \quad (\text{I. 35})$$

Avec $V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)$
(I.36)

Et $V_{xc}(r)$: Le potentiel d'échange et de corrélation qui est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I. 37})$$

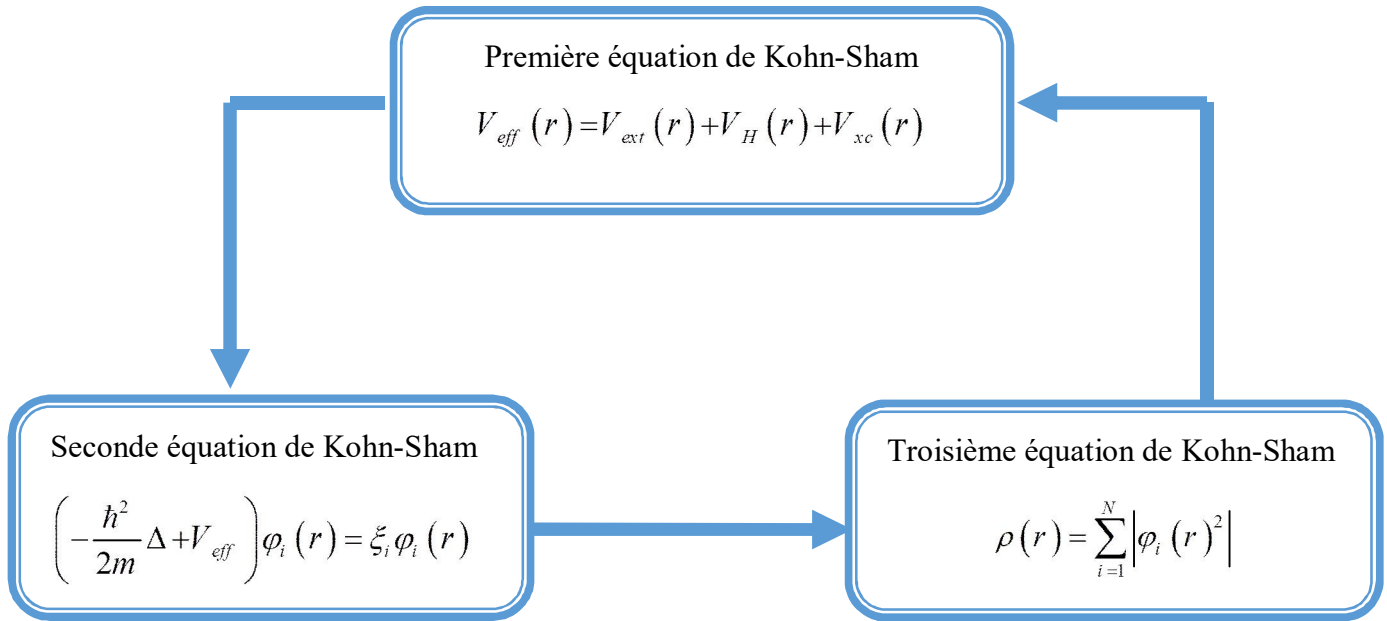


Figure.I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.1.8.3.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

Les différentes méthodes de calcul de la structure des bandes d'énergie sont initialement centrées sur la DFT et sont classées en fonction de leur utilisation des orbitales de densité, de latence et de Cahoon-Sham

Les orbitales de densité-latence et les orbitales de Cahoon-Sham [19] sont utilisées comme fonction d'onde fondamentale

$$\psi_i(r) = \sum C_{ji} \phi_i(r) \quad (I. 38)$$

Où les $\phi_i(r)$: sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement.

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations

auto cohérent (*Figure I.1*). Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \xi_i S)C_i = 0 \quad (\text{I. 39})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I.11). Si l'on n'obtient pas la convergence des calculs, on mélange les densités de charges ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I. 40})$$

i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

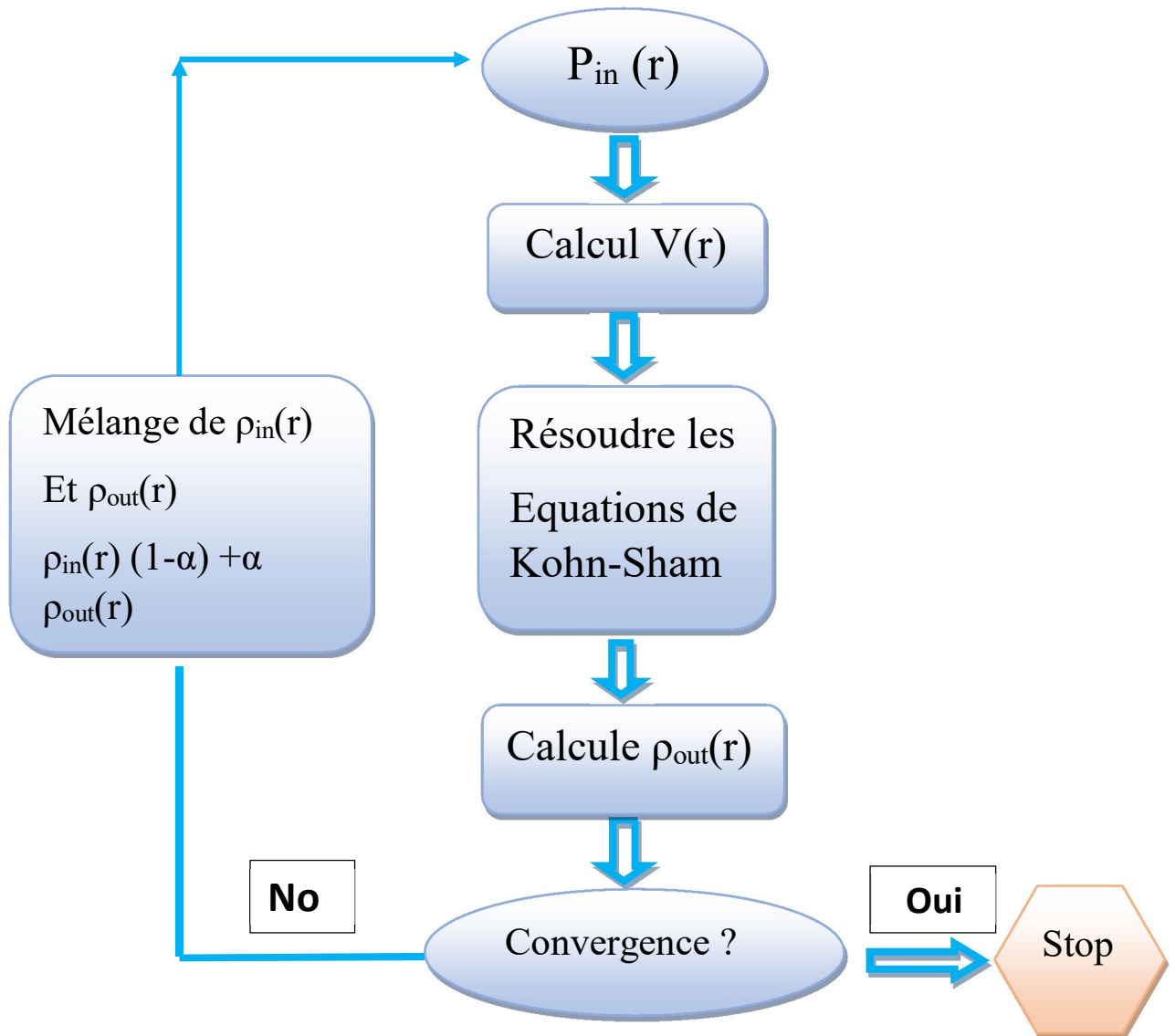


Figure I.2 : L'organigramme d'un calcul auto-cohérent de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

I.1.9 Différents types de fonctionnelles

I.1.9.1 Approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité de position est une approximation du système hétérogène d'électrons comme une position homogène [20], où Une énergie d'échange-corrélation est donnée dans cette approximation

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I. 41})$$

Où ξ_{xc} Est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.42})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]; \quad (\text{I.23})$$

$$v_{xc} [\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.44})$$

I.1.9.2 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation du gradient généralisé (GGA) est utilisée pour améliorer la description des systèmes électroniques en tenant compte de l'hétérogénéité de la densité électronique. Cette méthode introduit des termes de gradient dans l'expression des énergies d'échange et de liaison, ce qui permet de mieux décrire les systèmes présentant de grandes variations de densité électronique. Il a été démontré que les fonctions de type GGA fournissent des résultats plus précis que la méthode d'approximation de la densité locale (LDA), en particulier pour les systèmes magnétiques.

$$E_{xc}^{GGA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{I.45})$$

Où $[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation de la *GGA* a augmenté la précision des calculs en comparaison avec ceux réalisés par la *LDA*, en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Elle tend à augmenter le magnétisme, à diminuer les énergies de cohésion et à augmenter les paramètres de maille.

I.1.9.3 Approximation modifiée Becke-Johnson (mBJ)

Le mBJ (fonction Brick-Johnson modifiée) s'est avérée plus rapide et plus efficace que les deux méthodes de calcul les plus courantes, la fonction Brick-Johnson modifiée [21] et la fonction GGA [22], qui sont liées au calcul de l'écart énergétique en tant que changement quantique de la quantité Brick-Johnson.

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r + \int |\nabla \rho(\vec{r})|^2 \xi_{xc}(\vec{r}) d^3r \quad (\text{I.46})$$

Où ξ_{xc} Est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité $\rho(\vec{r})$.

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla \rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.47})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left[1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right]; \quad (\text{I.48})$$

$$v_{xc} [\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.49})$$

La LDA généralisée aux systèmes magnétiques de spins polarisés (\uparrow et \downarrow), connue sous le nom de la LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange et de corrélation est donnée par les équations suivantes :

$$E_{xc}^{\uparrow\downarrow} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}^{\uparrow\downarrow} [\rho(\vec{r})] \quad (\text{I.50})$$

$$\rho(\vec{r}) = \rho^\uparrow(\vec{r}) + \rho^\downarrow(\vec{r}) \quad (\text{I.51})$$

$$v_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})] = \frac{\delta(\rho(\vec{r}))\xi_{xc}[\rho^\uparrow(\vec{r}), \rho^\downarrow(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I.52})$$

I.2. Méthode des Ondes Planes Linéarisées Augmentées (FP-LAPW)

I.2.1. Introduction

Ces dernières années, les chercheurs ont développé des méthodes de calcul basées principalement sur des concepts théoriques, connues sous le nom de méthodes de premier principe. On peut distinguer trois groupes de méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

- Les méthodes empiriques : qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres, et qui peuvent être appliquées à des processus de formation des matériaux (écoulements, pulvérisation, cristallisation).
- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également des systèmes complexes et parfois, quelques propriétés moléculaires.
- Les méthodes *ab-initio* (ou du premier-principes) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques. La puissance des calculs *ab-initio* a pour origine le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) et ses deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient, généralisé (GGA).

I.2.2 La méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater [23] a présenté la méthode des ondes planes augmentées qui base sur l'idée principale suivante : « le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un

atome isolé ». D'où on peut tirer les deux conclusions suivantes :

- ❖ Le potentiel et les fonctions d'ondes présentent une symétrie sphérique et ils varient fortement au voisinage du noyau.
- ❖ Entre les atomes, c'est-à-dire loin du noyau, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être considérés comme étant lisses (approximation muffin tin).

En conséquence, l'espace est divisé en deux régions distinctes : (1) des sphères centrées sur les sites atomiques de rayons R_{MT} et (2) une région interstitielle (**Figure. I.3**) De ce fait, les fonctions d'ondes du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région

Considérée : des solutions radiales de l'équation de Schrödinger dans la sphère de rayon R_{MT} et des ondes planes dans la région interstitielle.

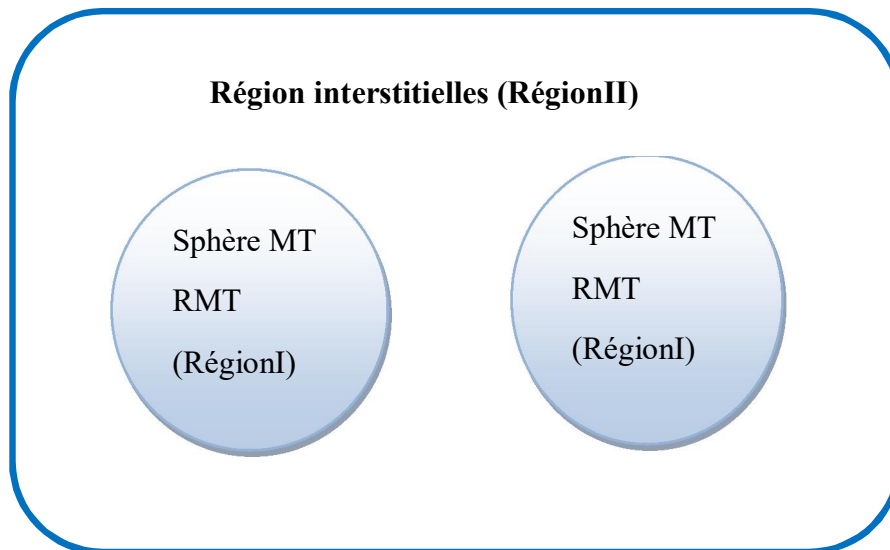


Figure I.3 : Division des cellules atomiques unitaires en sphères muffin tin (S) de rayon R_{MT} et en une région interstitielle (I) adoptée dans la méthode APW.

Alors La fonction d'onde $\phi(r)$ est alors de la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (I.53)$$

Où Ω est le volume de la cellule unitaire, A_{lm} et C_G sont des coefficients de développement En harmoniques sphérique.

$Y_{lm}(r)$ Et la solution régulière de l'équation de $U_{lm}(r)$ *Schrödinger* pour la partie radiale qui est donnée par :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.54)$$

Où est E_l l'énergie de linéarisation.

$V(r)$ Est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (potentiel Muffin-Tin).

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur de la sphère. L'orthogonalité de ces fonctions disparaît à la limite de la sphère [24] comme c'est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.55)$$

Telles que U_1 et U_2 des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est construit par intégration par parties de cette équation.

Slater considère que :

- ❖ Slater considère que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- ❖ Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique lorsqu'est

E_l Une valeur propre.

Cette approximation est très satisfaisante pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais non applicable pour les matériaux asymétriques.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(r)$ à la surface de la sphère MT , les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes de la région interstitielle. Ces coefficients sont ainsi exprimés de la façon suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_1 |R_{MT}|} \sum_G C_G j_l (|K + G| R_{MT}) Y_{lm}^* (\vec{K} + \vec{G}) \quad (I.56)$$

j_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon R_{MT} , et ainsi les coefficients sont exprimés en fonction des coefficients des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode *APW*.

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région du cœur et se comportent comme des fonctions radiales.

Pour l'énergie E_l , Les fonctions *APWs* sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(r)$ qui apparaît dans l'équation est dépendante de E_l , qui peut prendre la valeur zéro à la surface de la sphère MT , entraînant ainsi une séparation entre les fonctions radiales et les fonctions d'onde plane. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées à la méthode *APW*,

les plus répandues sont celles de Koelling [25] et Andersen [26].

La modification d'Andersen consiste à représenter les fonctions d'ondes à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie E_l , soit :

$$\dot{U}_l(r) = \frac{dU_l}{dE_l} \quad (I.57)$$

Donnant ainsi naissance à la méthode *LAPW*.

I.2.3 Principe de la méthode LAPW

La méthode FP-LAPW est plus précise pour calculer la structure des bandes des réseaux cristallins. Cette méthode est une amélioration de la méthode APW développée par Anderson [27], où la fonction de base de la sphère MT est une combinaison linéaire de la fonction radiale. $U_l(r)Y_{lm}(r)$ Et de leurs dérivées $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie.

Les fonctions U_l Sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.58)$$

La combinaison des fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère muffin-tin, la continuité avec les ondes planes à l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r \in I \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & r \in S \end{array} \right\} \quad (I.59)$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondants à la fonction $U_l(r)$.

B_{lm} : Correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

Les fonctions *LAPW* sont des ondes planes uniquement dans la région interstitielle comme dans la méthode *APW*.

A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs, en effet si E diffère un peu de l'énergie propre de bande E_l , reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs prises toute seules.

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0 \left((E - E_l)^2 \right) \quad (\text{I.60})$$

Où, $0 \left((E - E_l)^2 \right)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Le passage vers cette méthode introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une bonne base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

Il arrive cependant de diviser l'intervalle d'énergie en plusieurs fenêtres énergétiques, dont chacune correspond à une énergie E et où la solution sera obtenue séparément [27].

I.2.4 Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère muffin-tin. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FPLAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont Des orbitales différentes.

Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande, si la bande a le même l .

I.2.5 Constructions des fonctions radiales

Les fonctions de bases dans la méthode (FP-LAPW) sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition que les fonctions U_l et leurs dérivées \dot{U}_l sont continuées à la limite de la sphère, et dans la région interstitielle sont des ondes planes. La construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- a) les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$.
- b) les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cutoff du moment angulaire l_{\max} et pour la représentation du cutoff G_{\max} des ondes planes dans la sphère

MT pour un rayon R_{MT} . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cutoff, tel que $R_{MT}G_{\max} = l_{\max}$, ce qui est réalisé en pratique. Puisque les calculs FP-LAPW sont généralement très convergent pour $R_{MT}G_{\max}$ dans la rangée 7.5-9, ceci est un résultat de la valeur de $l_{\max} = 8$.

I.2.6 Les fonctions radiales relativistes

Les effets relativistes concernent seulement les fonctions radiales dans les sphères MT. Pour introduire cet effet, il faut remplacer les équations (I.35) et (I.36) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie. Dans le but de résoudre ces équations, Koelling et Harman [28] trouvaient une technique qui néglige l'effet spin-orbite. Les solutions de l'équation de Dirac sont :

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -if_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (\text{I.61})$$

Où k est le nombre quantique relativiste donné par l et j .

χ_{kv} Représente l'opérateur de spin (la coordonnée radiale a été supprimée). Koelling et Harmon [28] utilisent une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2MC} g_k' \quad (I.62)$$

Avec :

$$M = m + \frac{1}{2C^2}(E - V) \quad (I.63)$$

g_k' Est la dérivée de g_k . Et m est la masse.

C 'est la vitesse de la lumière dans le vide.

On réécrit la solution au niveau de l'énergie E , avec les nombres quantiques habituels lm [26] tout en négligeant le terme spin-orbite :

$$\phi_k = \left[\begin{array}{c} g_k Y_{lm} \chi_s \\ \frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g_k' + \frac{1}{r} g_l \sigma \right) \end{array} \right] Y_{lm} \chi_s \quad (I.64)$$

Où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste (spin haut, spin bas).

Définissant $P_l = rg_l$ et $Q_l = rC\phi_l$ l'équation séculaire relativiste devient :

$$P_l' = 2MQ + \frac{1}{r}P_l \quad (I.65)$$

$$Q_l' = -\frac{1}{r}Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (I.66)$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement comme dans le cas de l'équation de Schrödinger non relativiste en utilisant la méthode prédicteur -correcteur par exemple, en donnant les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = C \frac{\left[l(l+1) + 1 - \left(\frac{2Z}{C} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1}{\left(\frac{2Z}{C} \right)} \quad (\text{I.67})$$

Le terme de spin-orbite est alors ajouté à l'équation (I-44).

La dérivée par rapport à l'énergie conduit à des équations similaires à celles du cas non relativiste, soit :

$$P_i^{\bullet'} = 2(\dot{M} Q_i + M \dot{Q}_i) + \frac{1}{r} P_i^{\bullet} \quad (\text{I.68})$$

Et les composantes g_l et f_l peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l .

$$Q_i^{\bullet} = -\frac{1}{r} Q_i^{\bullet} \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_i^{\bullet} - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{I.69})$$

Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'Hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité U^2 est remplacée dans l'équation (I.23) de normalisation par le terme $g^2 + f^2$.

I.2.7. Amélioration de la méthode (FP-LAPW)

L'énergie de linéarisation E_l est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de E_l , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable. Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens :

- ✓ L'usage de fenêtres d'énergies multiples.
- ✓ Le développement en orbitales locales.

I.2.7.1. Les fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie E_l [26]. Cette procédure de traitement est illustrée dans

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel

La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

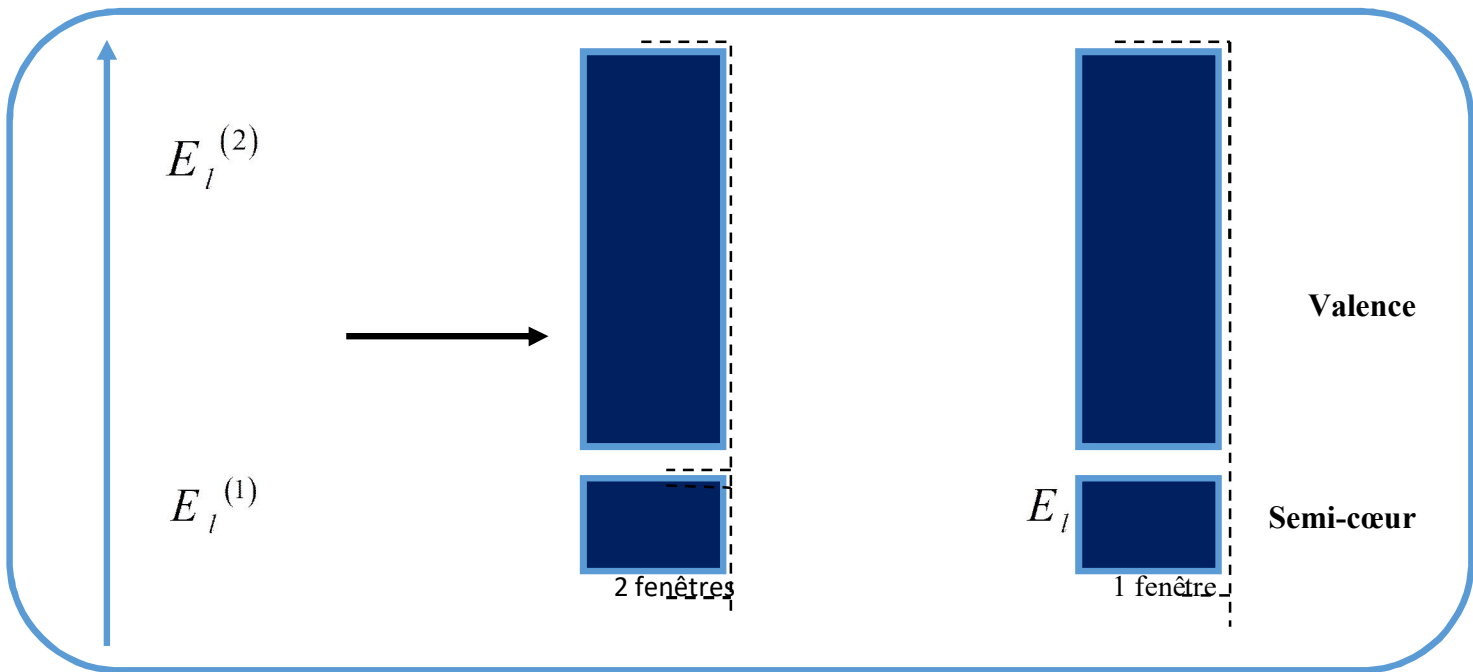


Figure I.4 : les fenêtres d'énergies multiples.

I.2.8. Le code Wien2k

Il s'agit d'un programme de calcul pour l'étude des propriétés cristallines développé à l'Institut de chimie des matériaux de l'Université technique de Vienne par Blaha et ses collègues (Luiz, Schwartz) (29). Il est principalement basé sur la théorie de la fonction de densité et utilise la méthode LAPW (linearly augmented plane wave), l'une des meilleures méthodes de calcul des bandes d'énergie écrite par Wien2K en FORTRAN (90 FORTRAN). Cette méthode fonctionne sous LINUX et a été appliquée à des problèmes clés tels que les gradients de champ électromagnétique [30], les systèmes supraconducteurs à haute température [31], les métaux de transition et les surfaces [32], les oxydes non magnétiques [33] et même les molécules [34].

I.2.8.1. L'initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

- ❖ **NN** : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.
- ❖ **LSTART** : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.
- ❖ **SYMMETRY** : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.
- ❖ **KGEN** : génère une maille de points k dans la zone de Brillouin.
- ❖ **DSTART** : génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II.8.2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

- ❖ **LAPW0** : génère le potentiel à partir de la densité.

- ❖ **LAPW1** : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)
- ❖ **LAPW2** : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.
- ❖ **LCORE** : calcule les états de cœur et les densités.
- ❖ **MIXER** : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

I.2.8.2. Détermination des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

- ❖ **OPTIMISE** : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.
- ❖ **TETRA** : calcule la densité d'état totale et partielle.
- ❖ **SPAGHETTI** : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

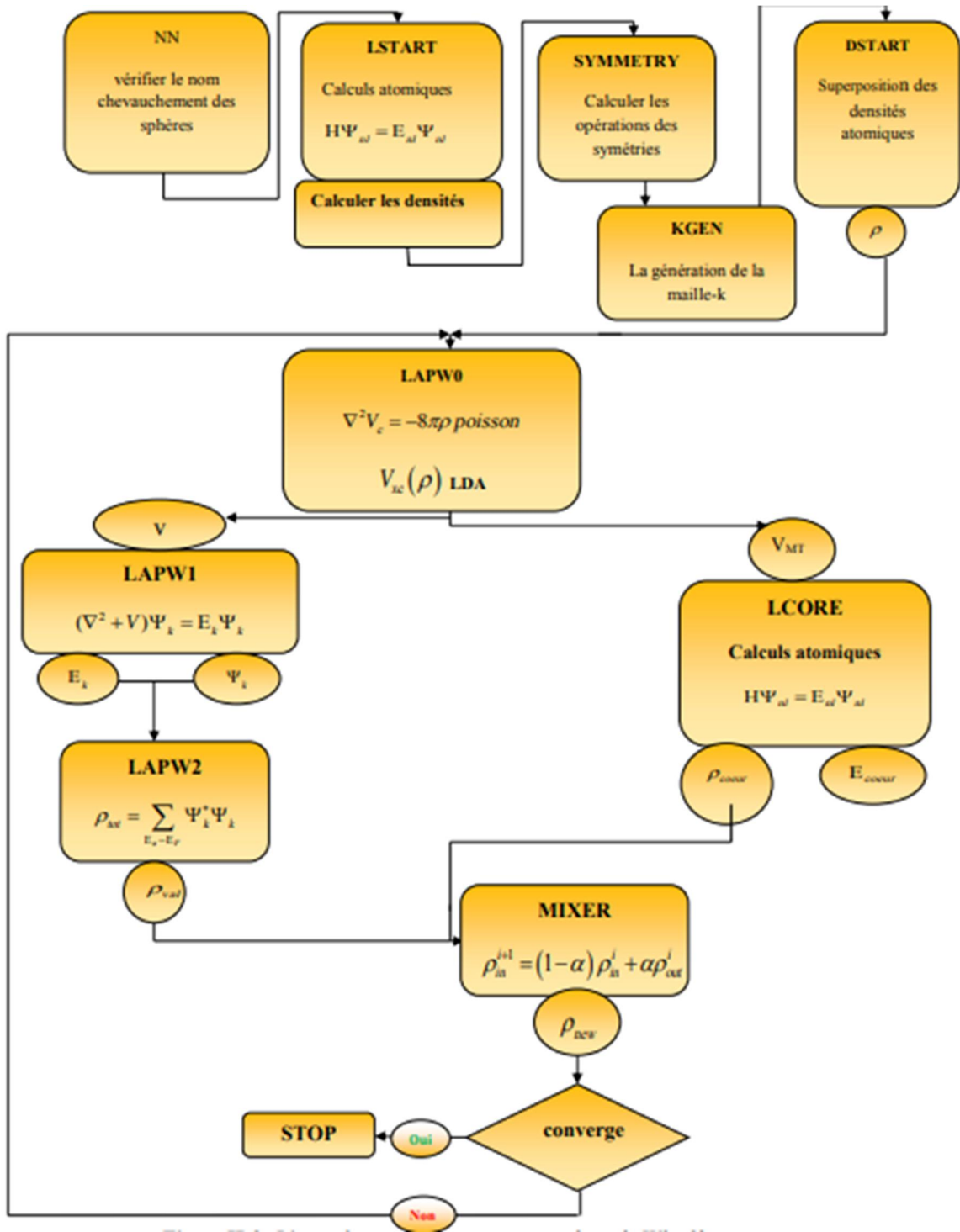


Figure I.5 : L'organigramme des programmes du code Wien2k.

Référence

- [1] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Université de ABOU BAKR BELKAID, Telemcen, 2013.
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, (1928) 89
- [4] J. Slater, Adv. Quantum. Chem, vol. 1, p. 35, (1964).
- [5] V. Fock, Z.Phys. 126 (1930), 62, 795 (1930).
- [6] W. Pauli Jr., Z. Phys. 31, 765 (1925).
- [7] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [8] J.C. Slater, Phys. Rev. 34, 1293 (1929).
- [9] Szabo, A. Ostlund, N. S. (1996). Modern Quantum Chemistry. Mineola, New York: Dover Publishing.
- [10] K.Hamar.Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt L10, mémoire de master académique, Université de MOULOUD MAMMERI, Tizzi Ouezzo.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev. 1, 36, B 864 (1964).
- [12] W. Kohn et L.J Sham, Phys. Rev. 140, A1113 (1965).
- [13] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [14] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [15] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [16] Norman H. March, Electron Density Theory of atoms and Molecules, Elsevier Science & Technology Books, 339 (1997).
- [17] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc.26, 376(1930).
- [18] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [19]d.j. singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw method, Kluwer academic publisher, boston ,1994.
- [20]J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.

- [21]. J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [22]. D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.
- [23] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846(1937).
- [24] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35
- [25] S. Goedecker, K. Maschke, Phys. Rev. B. 42 (1990) 8858
- [26] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [27] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, Phys.Rev.B33, 823 (1986).
- [28] D. Koelling and B.N. Harmon, J. Phys. C 10 (1977) 3107.
- [29] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an Augmented plane – wave +local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [30] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [31] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).
- [32] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).
- [33] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikrutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).
- [34] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba and C. Ambrosch – Draxl, Comp. Phys. Commun 94, 31 (1996).

Chapitre II

*Généralités sur
les Heuslers et
Les doubles
demi- Heuslers*

II.1 INTRODUCTION

En 1903, l'Allemand Friedrich Heusler a découvert une nouvelle classe de composés intermétalliques connus sous le nom d'alliages Heusler, qui ont suscité un regain d'intérêt scientifique parce qu'ils constituaient de nouveaux candidats pour de futures applications. Les alliages Heusler sont des composés ternaires. Ils se divisent en deux grandes familles : les "demi-Heusler" de formule générale XYZ et les «fulls Heusler" de formule générale X_2YZ . Les alliages Heusler cristallisent dans un réseau cubique et présentent des propriétés magnétiques intéressantes. Ces alliages sont connus pour leurs bonnes propriétés thermoélectriques et peuvent être utilisés dans diverses applications, notamment comme matériaux ferromagnétiques. Les structures cristallines des alliages de Heusler varient en fonction de leur composition, offrant un large éventail de propriétés et d'applications potentielles.

Le diagramme illustre la classification des éléments chimiques en fonction de leur rôle dans les composés Heusler. Les éléments sont colorés en fonction de leur famille :

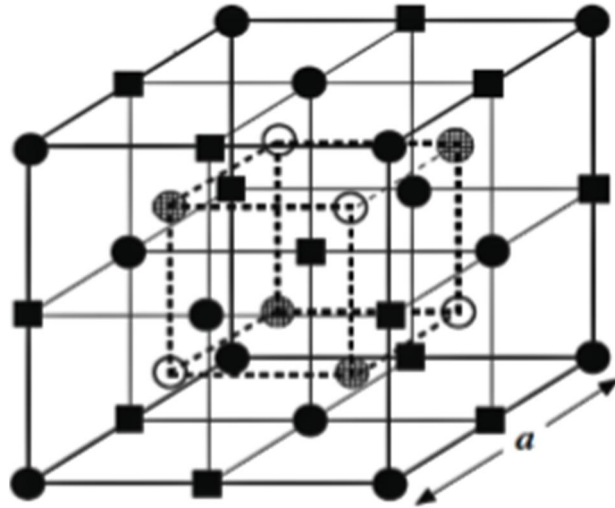
- Éléments X (rouge) :** Li, Be, Na, Mg, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- Éléments Y (bleu) :** Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- Éléments Z (vert) :** B, C, N, O, F, Ne, Al, Si, P, S, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, In, Sn, Sb, Te, I, Xe, Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn.

Les éléments non colorés (H, He, Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sr, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) ne font pas partie des éléments X, Y ou Z.

Figure II.1 : Éléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler

II.2.Types d'alliages Heusler :

Dans la littérature, il existe plusieurs types d'alliages Heusler tels que la **figure (II.2)** représente ces différents types d'alliages :



	●	○	■	⊗
	A	B	C	D
demi-Heusler (C1b) : XYZ	X	Y		Z
Full-Heusler (L21) : X ₂ YZ	X	Y	X	Z
Heusler quaternaire :(XX') YZ	X	Y	X'	Z
Heusler inverse (XA) : X ₂ YZ	X	X	Y	Z

Figure II.2 : Représentation schématique des différentes structures des composés Heusler.

II.2.1. alliages Full-Heusler

Les alliages de cette famille sont décrits par la formule X₂YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal du groupe s-p. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique **Figure (II.3)** [1].

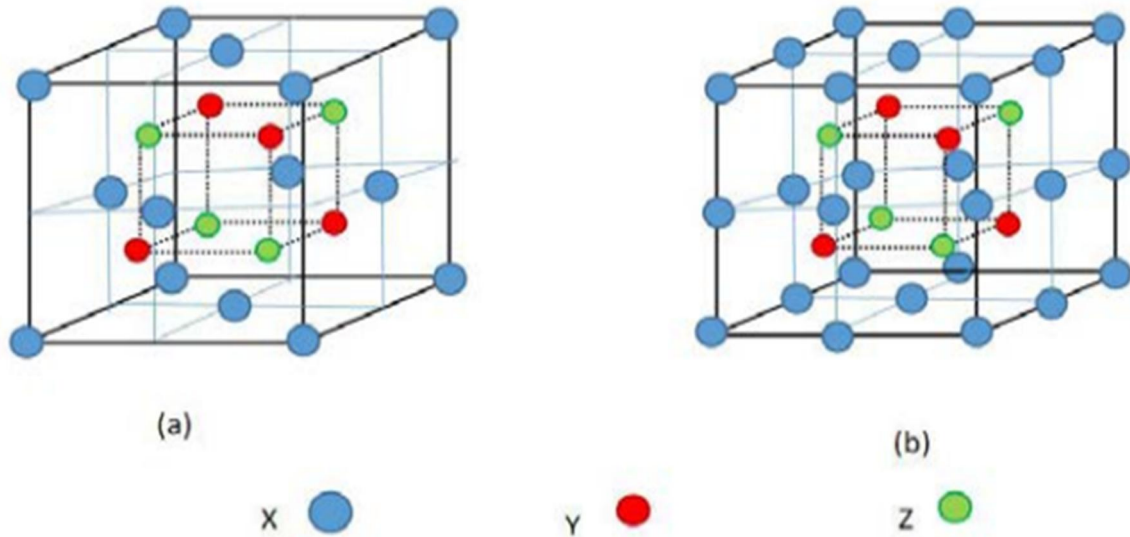


Figure II.3 : Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X₂YZ (b).

II.2.2. Heusler quaternaires

Lorsque l'un des deux atomes X dans les composés X_2YZ (composés full Heusler) est remplacé par un métal de transition différent X' , un composé quaternaire avec la composition $XX'YZ$ peut être désigné comme Heusler quaternaire, où X' et Y représentent des métaux de transition et Z représente les éléments du groupe principal. $XX'YZ$ qui se cristallise dans l'une des trois configurations suivantes (**Figure. II.4**) [1].

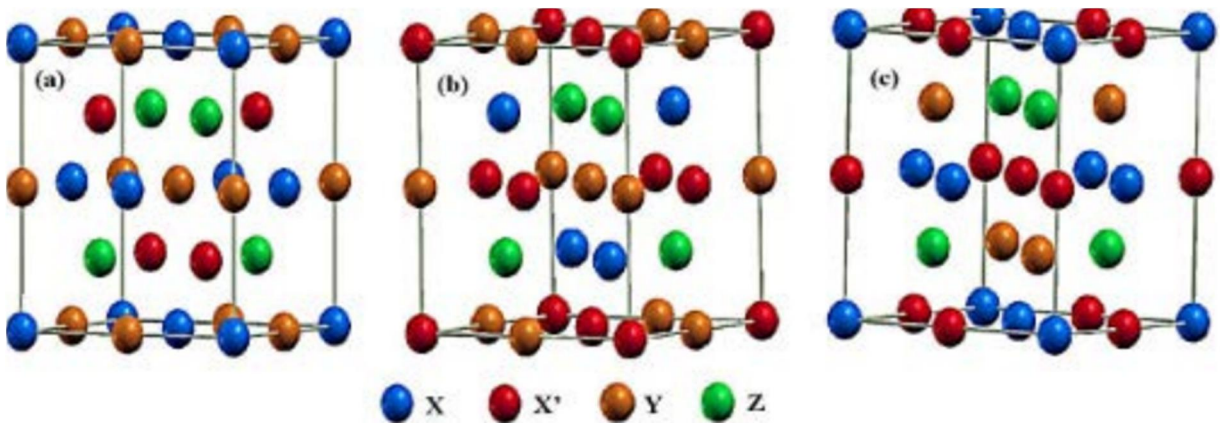


Figure II.4 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.

II.2.3 Alliages Heusler inverses

Les Full-Heusler inverses ont la formule où la X_2YZ valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. Comme conséquence, les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z.

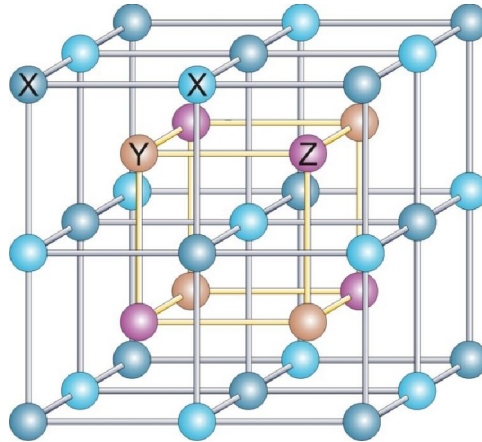


Figure II.5 : Structure cristalline de Heusler inverses X_2YZ .

II.3 Doubles Demi-Heuslers

Les composés double demi-Heusler sont une classe importante de composés intermétalliques qui ont suscité un grand intérêt pour diverses applications en raison de leurs propriétés uniques. Le terme "double demi-heuslers" fait référence à une classe de composés connus sous le nom de composés double demi-heuslers, formés par une substitution aliphatique dans la structure de Heusler. Ces composés ont des propriétés uniques et des applications potentielles dans divers domaines. Les recherches ont permis d'identifier différentes classes de composés à double demi-Heusler en fonction du site de substitution dans la structure XYZ, avec un large éventail de structures stables. La stabilité et les propriétés des composés à double demi-Heusler sont influencées par des facteurs tels que la taille des atomes, l'électronégativité et les arrangements atomiques spécifiques au sein de la structure cristalline. Au cours de la dernière décennie, les composés à demi-Heusler ont attiré l'attention des chercheurs en raison de leurs propriétés thermoélectriques [2], [3].

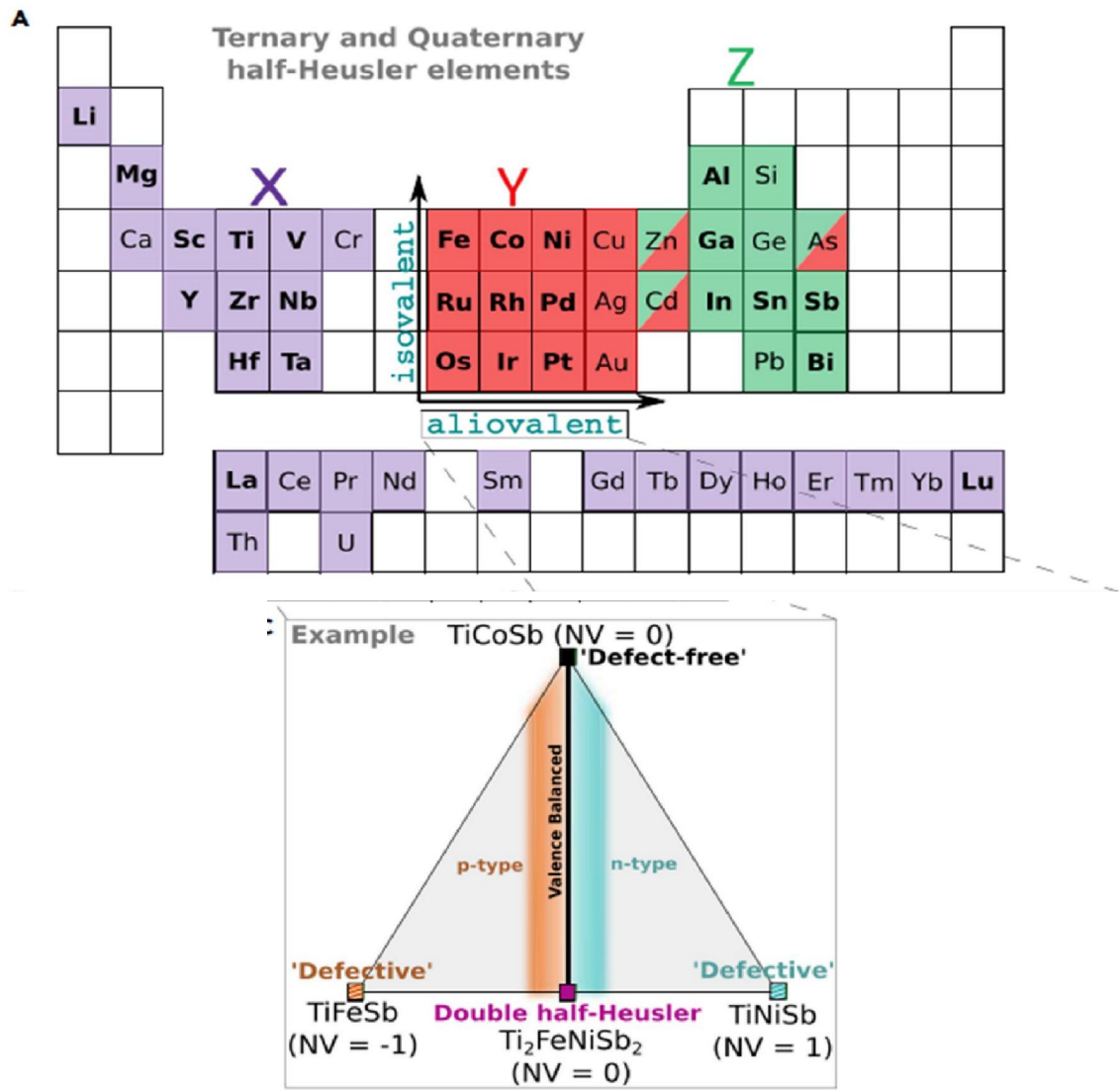


Figure II.6 : Illustration visuelle du concept de double demi-Heusler.

II.3.1 Structure cristalline des composés doubles demi-Heusler

La structure chimique de cette série composés est composée XYZ double demi-Heusler, un alliage intermétallique ternaire qui comprend divers types de métaux de transition. Les composés doubles demi-Heusler cristallisent dans une structure cubique asymétrique [4], où deux éléments formant la structure NaCl cristallisent et le troisième élément occupe quatre réseaux tétraédriques (1/4,1/4,1/4). Ce type de structure est reconnaissable à la superposition de trois réseaux cubiques avec des sous-réseaux occupant chacun des atomes X, Y et Z [5].

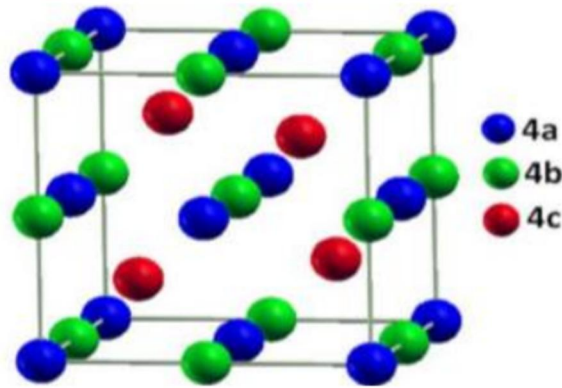


Figure II.7 : structure de double demi-Heusler (double Half-Heusler).

II.3.2 Types de structures pour les phases

Il existe de nombreuses combinaisons, y compris des combinaisons doubles demi-Heusler basées sur l'occupation égale des sites X et Z. Il existe également des combinaisons de double demi-Heusler tertiaires et quaternaires qui suivent la règle de la valence équilibrée. De plus, il existe d'autres combinaisons "ternaires" et "quaternaires" de structures de double demi-Heusler qui respectent la règle de la valence équilibrée. En appliquant la règle d'équivalence pondérée aux combinaisons initiales de la figure 1a, nous trouvons un énorme espace de phase de 7 719 combinaisons possibles de combinaisons tétraédriques double demi-Heusler. C'est plus de 10 fois le nombre de systèmes ternaires sans défaut sur la base du même ensemble d'éléments. Nous estimons que la proportion de combinaisons explorées de systèmes ternaires sans défaut est de 64 % (voir figure 2). En revanche, seulement 0,07 % des compositions tétraédriques demi-triples potentielles avec 4 rapports ($\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, [6]. $\text{ScNbNi}_2\text{Sn}_2$, $\text{Zr}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, et $\text{Hf}_2\text{Ni}_2\text{InSb}$, [7]) de la phase demi-triple sans défaut ont été explorées dans des expériences antérieures.

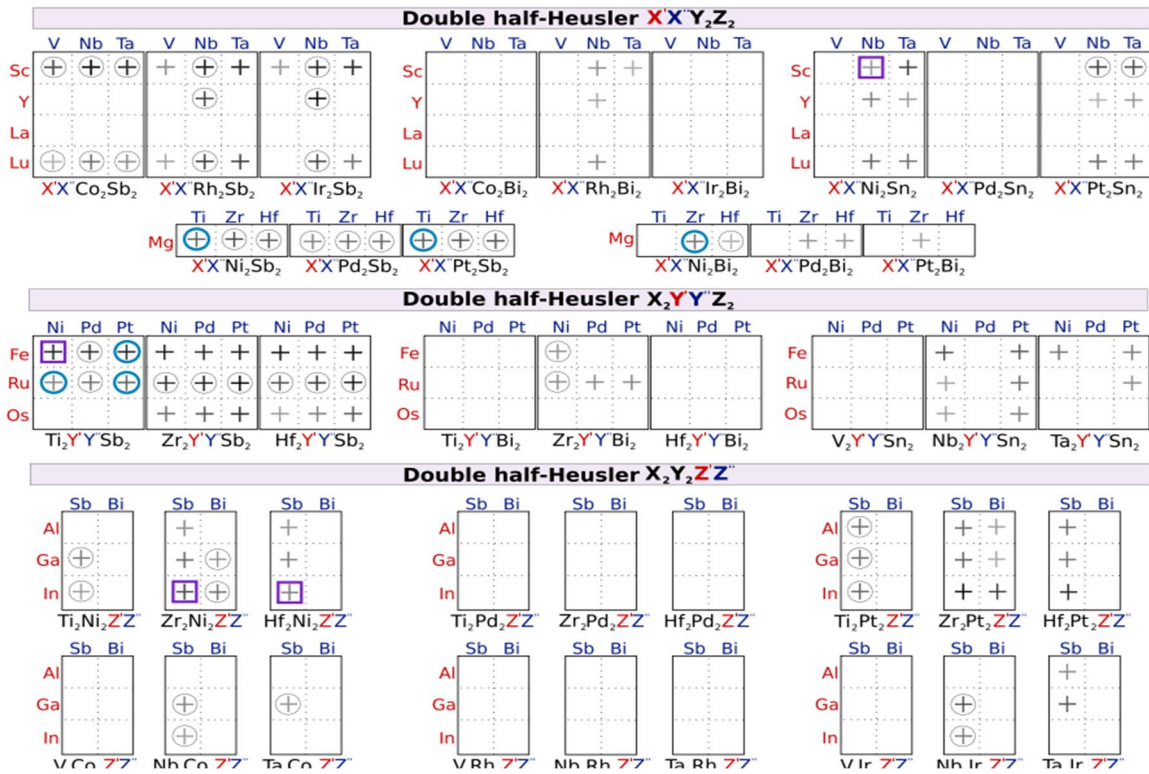


Figure II.8: Double Demi-Heusler quaternaires prédits et stabilité.

II.4 Les Avantages Double Demi-Heusler

Les avantages des composés à double demi-hybride résident dans leur capacité à améliorer les performances thermoélectriques par rapport aux composés à simple demi-Heusler. Les recherches indiquent que ces matériaux peuvent présenter une conductivité thermique (κ) inférieure à celle des composés demi-Heusler conventionnels, ce qui en fait des candidats prometteurs pour les applications thermoélectriques, [8]. En explorant une large gamme de composés demi-hybrides, les chercheurs visent à développer une large gamme de composés thermoélectriques. Globalement, les principaux avantages des composés à deux demi-Heusler sont l'amélioration des performances thermoélectriques, comme le démontrent des études telles que ZrNi (In, Sb), [9], la réduction de la conductivité thermique et l'amélioration des propriétés de transport électronique, ce qui les rend très prometteurs pour les applications technologiques de pointe.

II.5 Applications double demi-Heusler

En raison de leurs propriétés uniques, les composés double demi-Heusler ont un large éventail d'applications dans différents domaines. Les composés double demi-Heusler peuvent trouver une utilité dans des domaines aussi divers que la thermoélectricité, les couches minces conductrices transparentes (par exemple, TaIrGe, [10]), les semi-métaux contrastés (par exemple, HfIrAs, [11].) et la magnéto électronique. Ces matériaux sont connus pour leur potentiel en matière d'applications énergétiques. Ces composés peuvent être utilisés pour la récupération de la chaleur perdue, la production d'énergie, le refroidissement à l'état solide, les capteurs magnétiques et la mémoire vive magnétique non volatile (MRAM), [12], [13]. Il est possible de créer des composés dotés de propriétés isolantes ou semi-conductrices pour des électrons ayant des spins différents en manipulant les spins des électrons dans les moitiés d'hydrogène double, ce qui est essentiel pour les applications magnéto électroniques,[12]. En outre, la faible conductivité thermique intrinsèque des moitiés d'hydrogène double les rend attrayants pour les applications thermoélectriques[13]. Dans l'ensemble, la large gamme de matériaux et leurs propriétés uniques font des alliages double demi-Heusler des candidats prometteurs pour les futures technologies de pointe.

Référence

- [1]. Zeier, W.G., Schmitt, J., Hautier, G., Aydemir, U., Gibbs, Z.M., Felser, C., and Snyder, G.J. (2016). Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry. *Nat. Rev. M*
- [2]. Mao, J., Liu, Z., Zhou, J., Zhu, H., Zhang, Q., Chen, G., and Ren, Z. (2018). Advances in thermoelectrics. *Adv. Phys.* 67, 69–147.
- [3] : P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer.19 (1988) 75-184.
- [4] : P. J. Webster, K. R. A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [5]. Zhou, J., Zhu, H., Liu, T.-H., Song, Q., He, R., Mao, J., Liu, Z., Ren, W., Liao, B., Singh, D.J., et al. (2018). Large thermoelectric power factor from crystal symmetry-protected non-bonding orbital in half-Heuslers. *Nat. Commun.* 9, 1721.ater. 1, 16032.
- [6]. Toboła, J., Jodin, L., Pecheur, P., Scherrer, H., Venturini, G., Malaman, B., and Kaprzyk, S. (2001). Composition-induced metalsemiconductor-metal crossover in half-heusler $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{TiSb}$. *Phys. Rev. B* 64, 155103
- [7]. Skolozdra, R., Romaka, L., Aksel'rud, L., Mel'nik, G., and Tatomir, Y.T. (1999). New phases of MgAgAs , LiGaGe and TiNiSi structural types containing d-and p-elements. *Ofpr[ao. natfr.* 35, 456–460.
- [8]. Shashwat Anand, Max Wood, Yi Xia ,et al, Double Half-Heuslers, Volume 3, Issue 5, 15 May 2019, Pages 1226-1238.
- [9]. Compounds Shiyang He,ab Amin Bahrami,a Pingjun Ying,Improving the thermoelectric performance of $\text{ZrNi}(\text{In,Sb})$ -based double half-Heusler. *Journal of Materials Chemistry A*
- [10].G. Tan et al.*ACS Energy Lett.* (2018).
- [11].M.R. winter ET al.*J. Am. Ceram. Soc.* (2007).
- [12]. Mudasser Husain, Hind Albalawi, Maryam Al Huwayz.et al, First-principle computation of some physical properties of half-Heusler compounds for possible thermoelectric applications. Published online 2023 Aug 7. doi: 10.1039/d3ra04192a.
- [13]. Shiyang He, Amin Bahrami, Pingjun Ying,et al , Improving the thermoelectric performance of $\text{ZrNi}(\text{In,Sb})$ -based double half-Heusler compounds, *Journal of Materials Chemistry A.* 07 July 2022, Issue 25,Page 13139 to 13572.

Chapitre III



*Résultats
et
discussion*

III.1. Introduction

Les Doubles demi- Heusler. Sont nouveaux alliages sont des composés intermétalliques ternaires dont la structure cristalline est similaire à celle des alliages Heusler standard. La caractéristique distinctive des doubles demi-Heusler est leur composition quaternaire distincte, qui se caractérise par une substitution aliovalente. La substitution aliovalente dans les doubles demi-Heuslers fait référence à la substitution d'éléments spécifiques dans le cristal.

L'objectif principal de ce chapitre est d'analyser les propriétés structurales des alliages de Heusler à double demi récemment développés. M_2FeSn_2Pd , $M = (Ta, Nb)$, y compris le paramètre de réseau, le module de compressibilité, le module d'élasticité, la résistance à la traction et la résistance à la traction. De réseau, le module de compressibilité et sa dérivée. En outre, nous étudions les propriétés électroniques, ainsi que les propriétés optiques.

III.2. La structure cristalline des composés

Les complexes $M_2 FeSn_2Pd$, $M = (Ta, Nb)$ cristallisent dans une structure tétragonale avec une symétrie $I-42d$, comme le montre **la figure (III.1)**

L'atome	composé I	composé II
Fe	(0,0,0)	(0,0,0)
Pd	(0.5,0.5,0)	(0.5,0.5,0)
Sn	(0.74,0.25,0.63)	(0.74,0.25,0.63)
M = (Ta,Nb)	(0.75,0.23,0.87)	(0.75,0.23,0.87)

Tableau III.1 : Les positions des atomes des composés M_2FeSn_2Pd , $M = (Ta, Nb)$

Distribution électronique des atomes:

[Ta]: [Xe] $4f^{14} 5d^3 6s^2$

[Pd]: [Kr] $4d^{10} 5s^0$

[Fe]: [Ar] $3d^6 4s^2$

[Nb]: [Kr] 4d⁴ 5s¹

[Sn]: [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p²

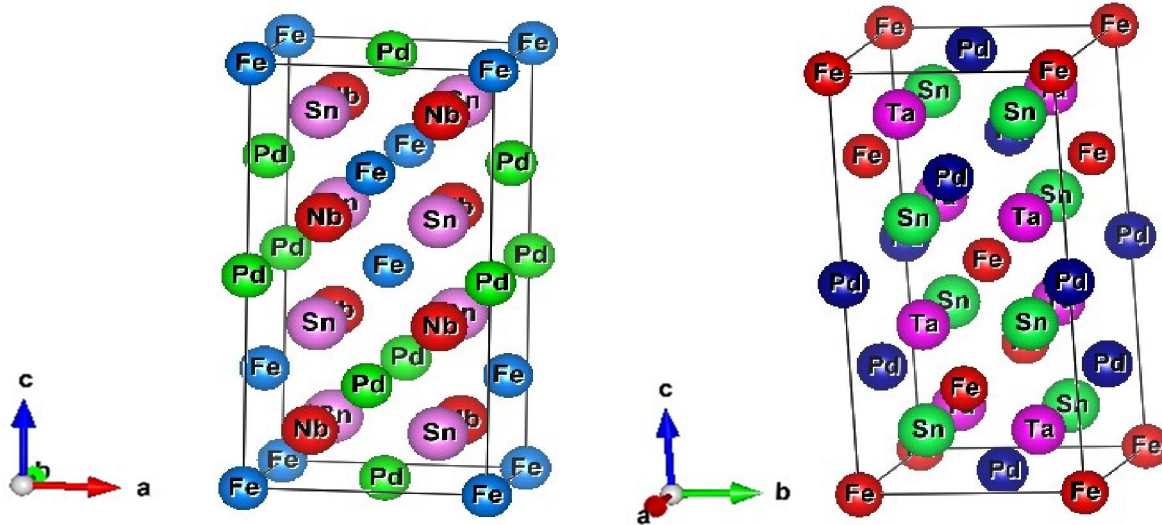


Figure III.1 : Structure cristalline des composés M_2FeSn_2Pd , $M = (Ta, Nb)$.

III.3. Détails des calculs

Les propriétés physico-chimiques sont calculée par une méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) [1] avec un potentiel total implémentée dans le code Wien2k [2]. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé les approximations suivantes :

- L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation)

Paramétrisée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

-L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [4].

Suivant la méthode LAPW, la cellule unitaire est divisée en deux régions :

- ❖ Les sphères qui ne se chevauchent pas qui sont centrées sur chaque atome de rayon R_{MT} .
- ❖ La région interstitielle (la région qui reste entre les sphères).

Pour étudier les différentes propriétés, la première chose est de préciser les meilleures valeurs des paramètres importants :

Les rayons de Muffin-tin (RMT), donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs que nous avons utilisées pour les atomes Fe, Sn, Pd, Ta, Nb (**Tableau (III.2)**) représentent un bon choix pour notre calcul. Ce choix est basé sur la convergence d'énergie.

Ce choix est basé sur deux critères :

- 1) Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2) Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - ❖ Le paramètre de coupure $RK_{\max} = R_{MT}^{\min} * K_{\max}$ avec R_{MT}^{\min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{\max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - ❖ G_{\max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - ❖ Le nombre de points K considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points K employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [5,6].

Convergence de RMT*Kmax et NKpoint

Le composé	L'approximation	R _{mt} *K _{max}	K _{points}	R _{mt} (Nb)	R _{mt} (Ta)	R _{mt} (Sn)	R _{mt} (Fe)	R _{mt} (Pd)
Nb ₂ FeS ₂ Pd	GGA	8	1000	2,24	-	2,34	2,34	2,38
	LDA	8	1000	2,24	-	2,34	2,34	2,38
Ta ₂ FeSn ₂ Pd	GGA	8	1000	-	2,31	2,34	2,31	2,39
	LDA	8	1000	-	2,31	2,34	2,31	2,39

Tableau III.2 : les valeurs de RMT*K_{max}, K_{point}, R_{mt} de Nb, Ta et Sn, Fe, Pd pour les composés double demi Heusler M₂FeSe₂Pd (M=Nb, Ta).

III.4. Les propriétés structurales du composé M_2FeSn_2Pd , $M = (Ta, Nb)$

III.4.1. Détermination des paramètres structurales des composés M_2FeSn_2Pd , $M = (Ta, Nb)$

Le calcul des propriétés structurales est la première et la fondamentale étape qu'on doit faire dans tout calcul théorique. Ce calcul nous permet d'optimiser les grandeurs nécessaires aux calculs des autres propriétés : électroniques, optiques, thermiques...etc. On commence par le calcul de l'énergie totale d'une façon auto-cohérente.

Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale). Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivé B' sont les paramètres structuraux déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [7] qui décrit la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante :

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

Où E_0 , V_0 , B_0 et B' sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par :

$$B_0 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (III.2)$$

$$\text{Où} \quad P = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (III.3)$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (III.4)$$

Le volume à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Le composé	Les paramètres	GGA	LDA	Résultats théoriques
Nb₂FeSn₂Pd	a(A ⁰)	6,076	6,031	6,138
	c (A ⁰)	12,037	11,948	12,151
	c /a	1,981	1,981	
	V ₀	1498,413	1465,225	
	B(GPa)	167,097	176,458	
	B'	4,828	4,583	
	Emin (Ry)	-105223,546748	-105174,096141	
Ta₂FeSn₂Pd	a(A ⁰)	6,066	6,019	6,128
	c (A ⁰)	12,016	11,923	12,159
	c /a	1,981	1,981	
	V ₀	1494,509	1459,954	
	B(GPa)	175,459	186,137	
	B'	4,740	4,608	
	Emin (Ry)	-199648,184412	-199577,682963	

Tableau III.3 : Les paramètres structuraux du M₂ FeSe₂Pd (M=Nb, Ta), constante du réseau a, c, c/a, le module de compressibilité B, sa dérivée B' et l'énergie minimale Emin (Ry) calculé par les approximations GGA, LDA

- On observe que les constantes de réseau a(A⁰), c(A⁰) dans l'approximation GGA pour les deux composés sont plus proches des valeurs théoriques
- Nous remarquons que le coefficient de compressibilité de LDA est plus grand que celui de GGA

III.5. Etude de la stabilité des phases des composés M₂ FeSe₂Pd (M=Nb, Ta)

III.5.1 stabilité magnétique

Tout d'abord, nous avons calculé l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Nb₂FeSn₂Pd en utilisant l'approximation GGA avec et sans rotation et nous avons trouvé de

meilleurs résultats dans le cas de l'absence de rotation, ce qui nous permet de conclure que l'état est plus stable en l'absence de spin non (magnétique).

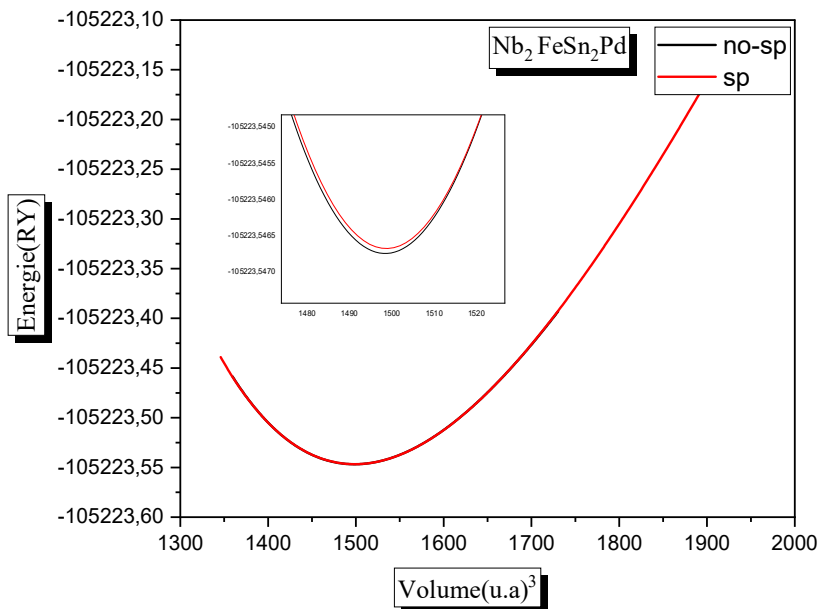
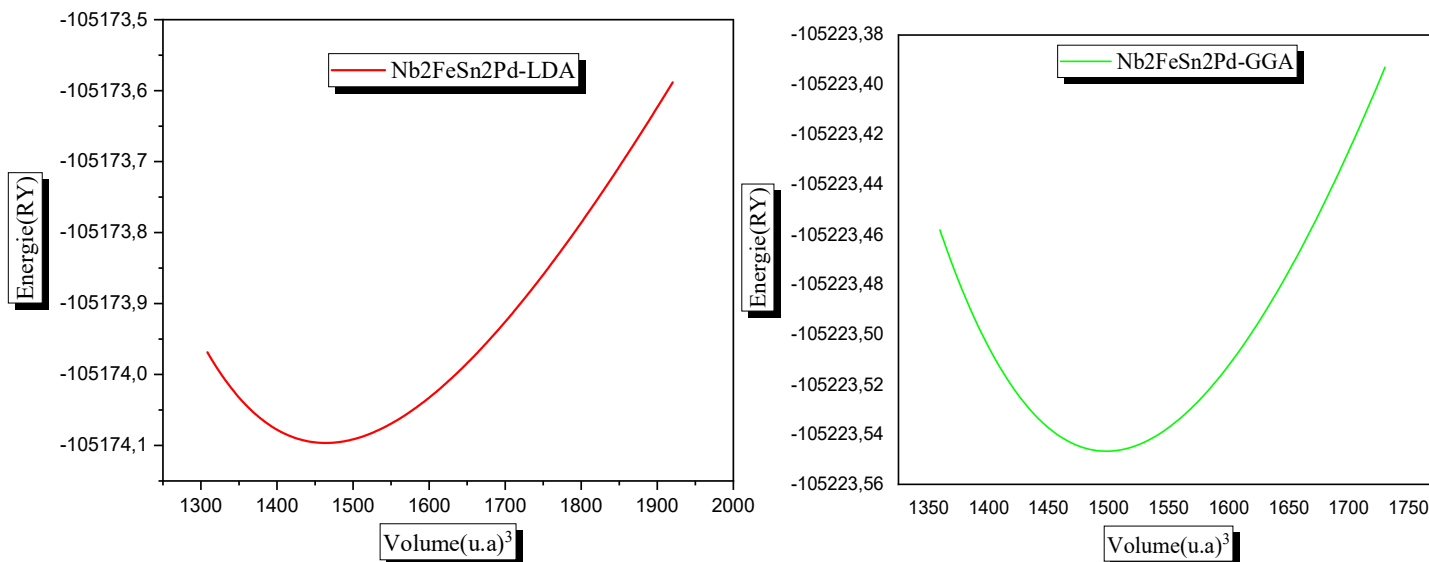


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$

On a Calculé l'énergie totale en fonction du volume pour deux composés de $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ afin de trouver énergie total qui en accord avec les résultats théorique disponible est trouvé que



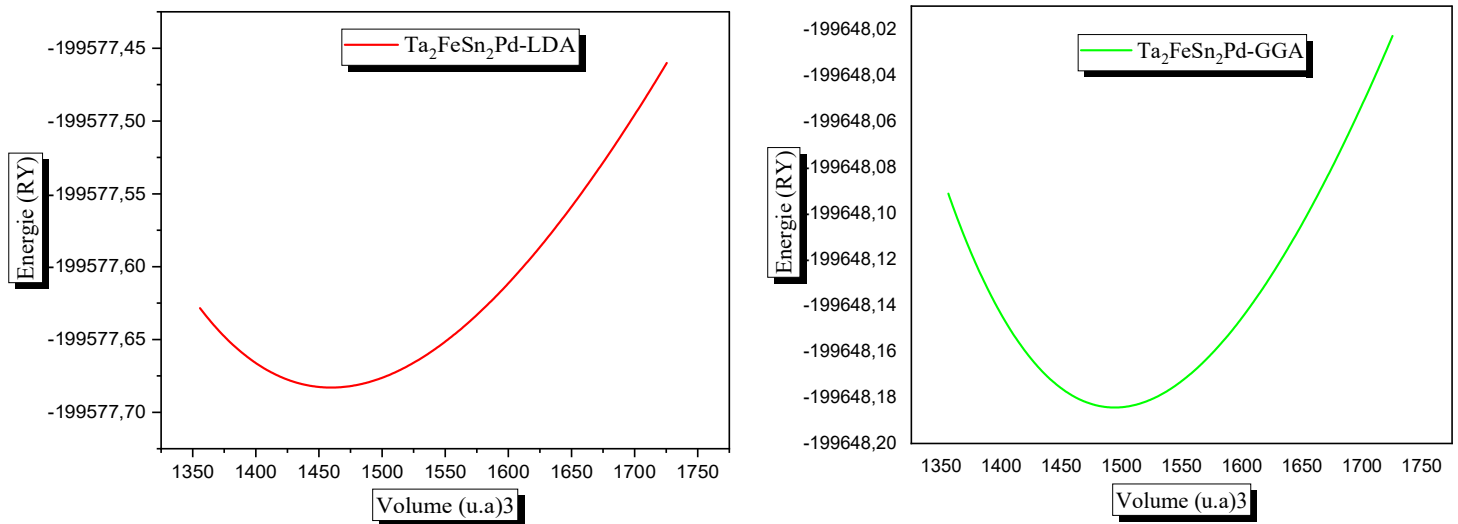


Figure III.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Nb₂FeSn₂Pd et Ta₂FeSn₂Pd

- La **figure (III.3)** représente les courbes de variation de l'énergie en fonction du volume pour deux approximations, GGA et LDA, où l'on observe que l'énergie dans l'approximation GGA est inférieure à l'énergie dans l'approximation LDA et concluons que la valeur de l'approximation GGA est plus proche de la valeur de la théorie.

III.6. Les Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques dans la matière nous permet d'analyser et de comprendre la nature des liens qui se forment entre les différents éléments de la matière. Ces propriétés comprennent (les bandes d'énergie, la densité de charge et la densité d'état).

Cette bande est représentée dans la première zone de Brillouin de la structure tétragonal (I-42d) par le treillis inversé avec des lignes reliant les points hautement symétriques illustrés à la **figure (III.4)**

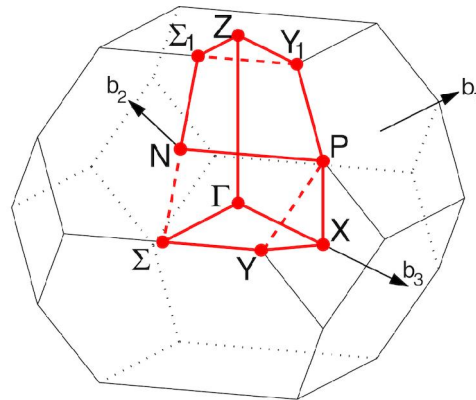


Figure III.4 : La première zone de Brillouin des structures tétragonales

III.7. Structure de bandes d'énergie

En physique du solide, la théorie des bandes d'énergie est la modélisation des valeurs d'énergie que les électrons d'un solide peuvent prendre à l'intérieur de son intérieur. D'une manière générale, ces Les électrons ne peuvent accéder qu'aux valeurs d'énergie contenues dans certains intervalles, séparés par des « bandes » d'énergie interdite.

Cela amène à parler de bandes d'énergie ou de structure de bande. Les bandes d'énergie donnent l'énergie possible de l'électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes d'énergie sont donc représentées dans un espace réciproque Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. Pour les conducteurs le spectre est caractérisé par le chevauchement des bandes de valence et de conduction en l'absence du gap énergétique. Pour les isolants la bande de valence et la bande de conduction sont éparées entre eux par un gap énergétique très élevé

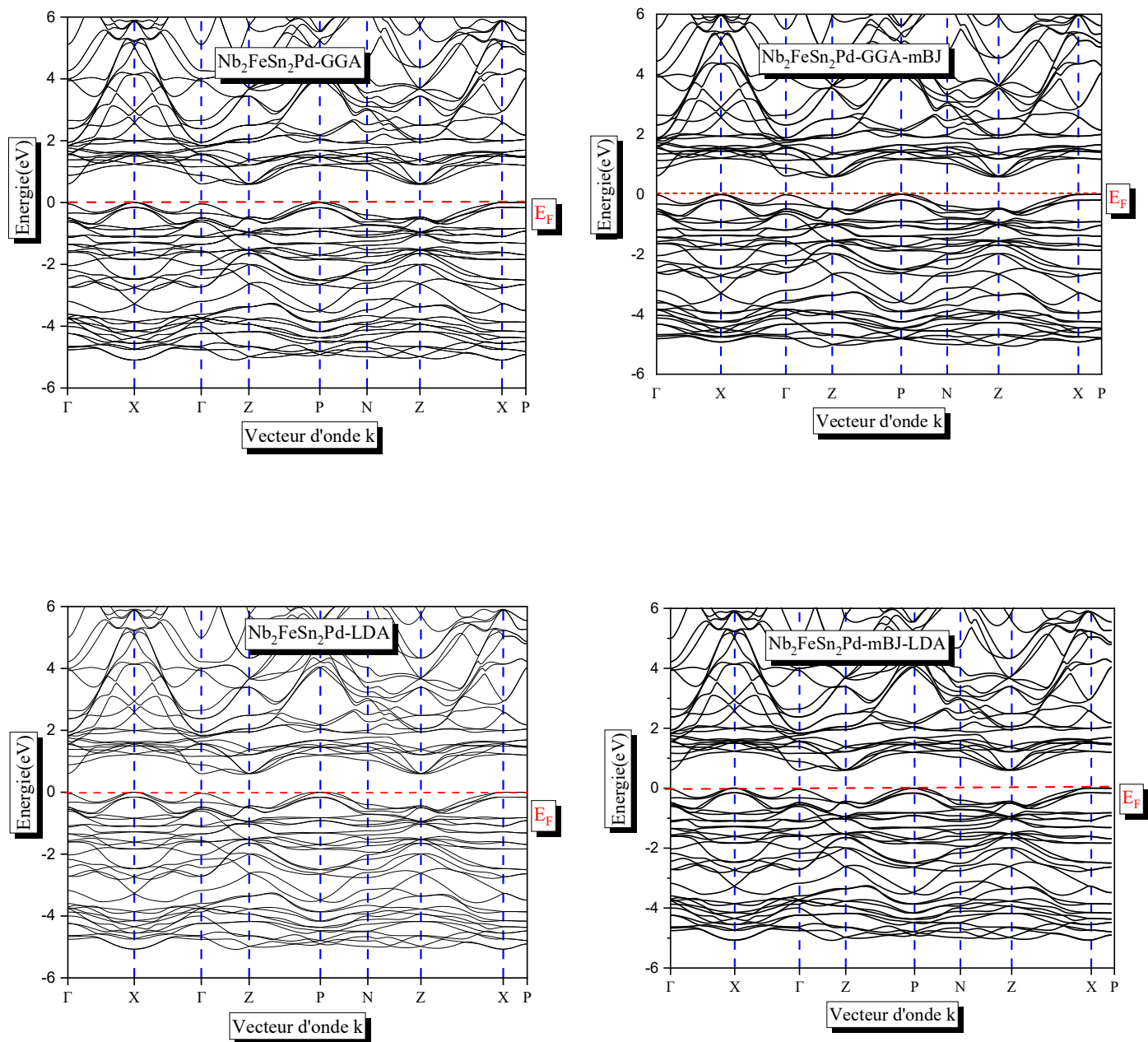


Figure III.5 : La structure de bandes du composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ calculé par GGA et LDA et mBJ-LDA et mBJ-GGA

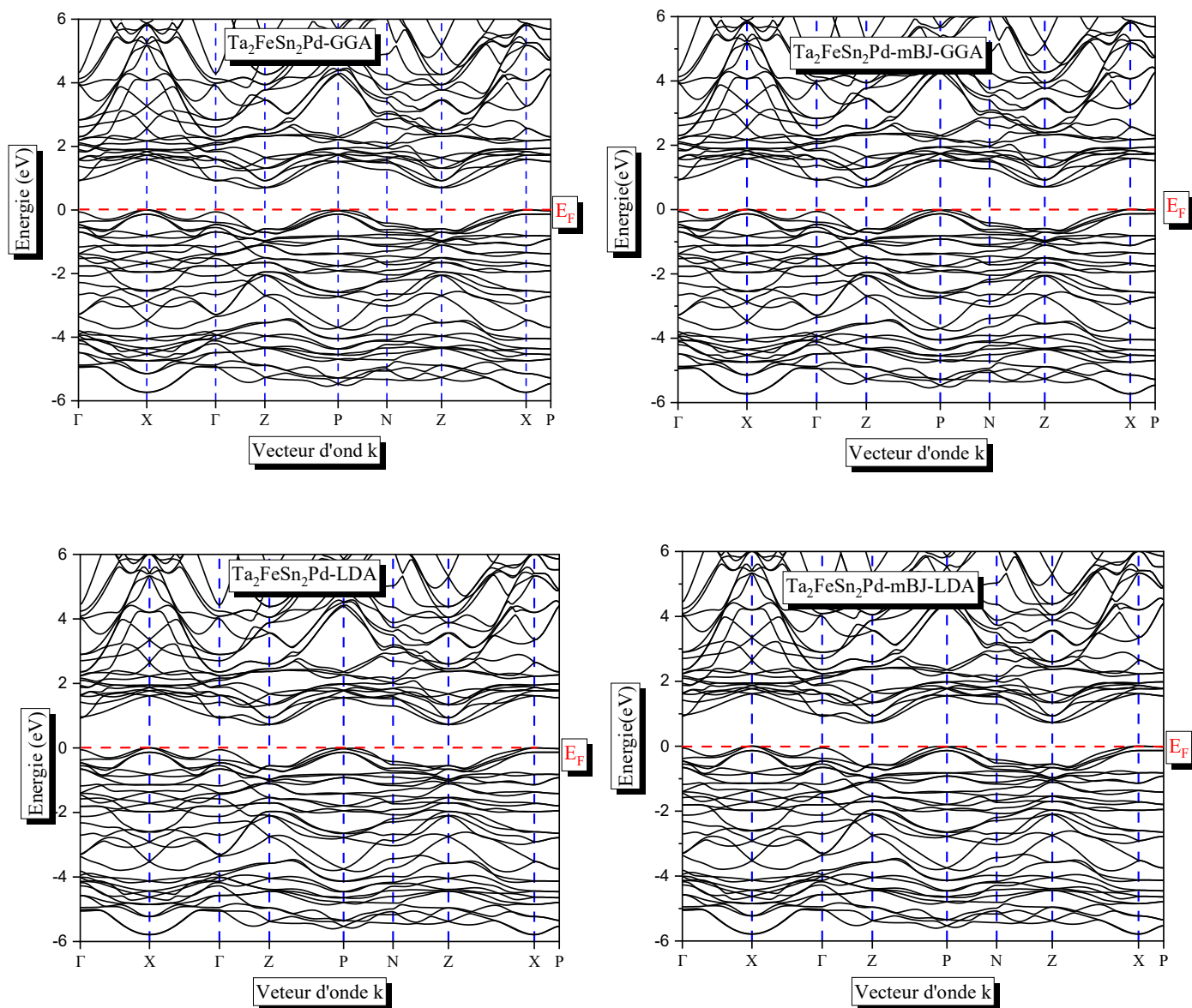


Figure III.6 : La structure de bandes du composé Ta_2FeSn_2Pd calculé par GGA et LDA et mBJ-LDA et mBJ-GGA

- ✓ La figure(III.5), (III.6) montre les structures de bandes pour Nb_2FeSn_2Pd et Ta_2FeSn_2Pd obtenues en utilisant les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

Le niveau d'énergie de Fermi E_F est représenté par une ligne horizontale en pointillés.

Première zone de Brillouin

- ✓ Un gap est observé dans la bande d'énergie, ce qui indique que le métal est un semi-conducteur.
- ✓ La structure montre que Nb₂FeSn₂Pd et Ta₂FeSn₂Pd sont des semi-conducteurs et présentent un gap énergétique indirect (P→Z)

III.7.1. Gap énergétique des composés

Nous avons calculé gap l'énergétique en utilisant les approximations et nous avons trouvé les valeurs suivantes, que nous avons résumées dans un tableau :

Les composés	Eg(eV)						Autre calculs Gap (eV)
	GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA	So-GGA	So-LDA	
Nb ₂ FeSn ₂ Pd	0.578	0.600	0.578	0.587	0.561	0.585	0,6
Ta ₂ FeSn ₂ Pd	0.687	0.714	0.687	0.714	0.638	0.659	0,8

Tableau III.4 : Valeurs des gaps énergétiques calculées par les approximations pour les composés double demi Heusler Nb₂FeSn₂Pd et Ta₂FeSn₂Pd

Le tableau montre que :

L'effet de spin-orbital est clair par sur les valeurs gap énergétique calculées à l'aide de l'approximation So-GGA et So-LDA.

Alors que les valeurs de gap énergétique, calculées avec une approximation de LDA, sont cohérentes avec les résultats théoriques disponibles.

III.8. La densité d'états électronique

La connaissance de la densité d'état d'un matériau est indispensable pour la compréhension du matériau, elle nous donne des informations sur la distribution concernant la contribution des différents orbitales des atomes qui constituent ce compos, la densité d'états électroniques quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau étudié, elle permet également de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau ainsi que le transfert de charge entre les orbitales et les atomes.

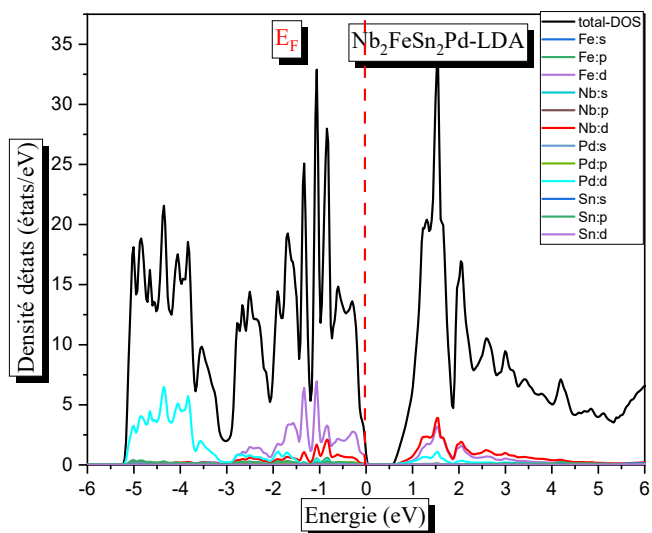
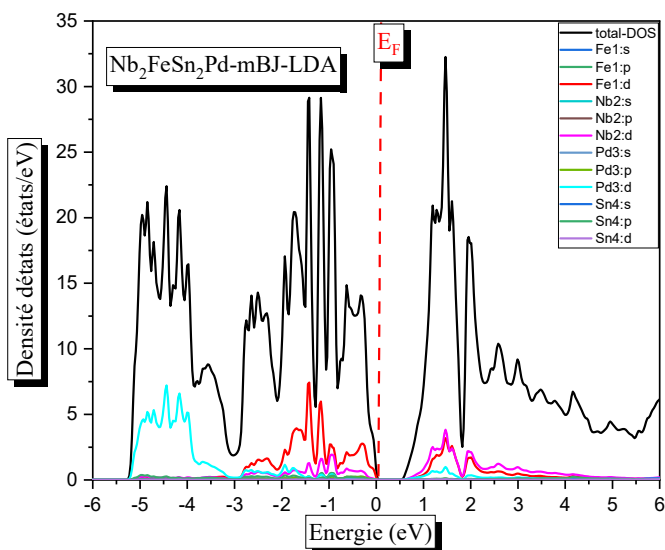
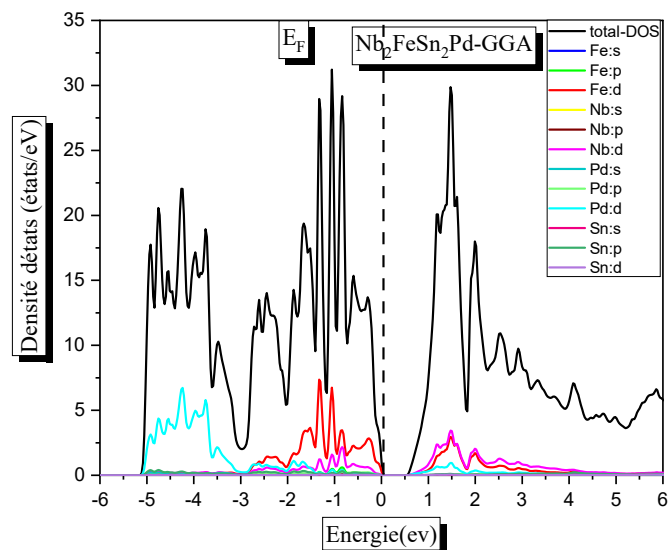
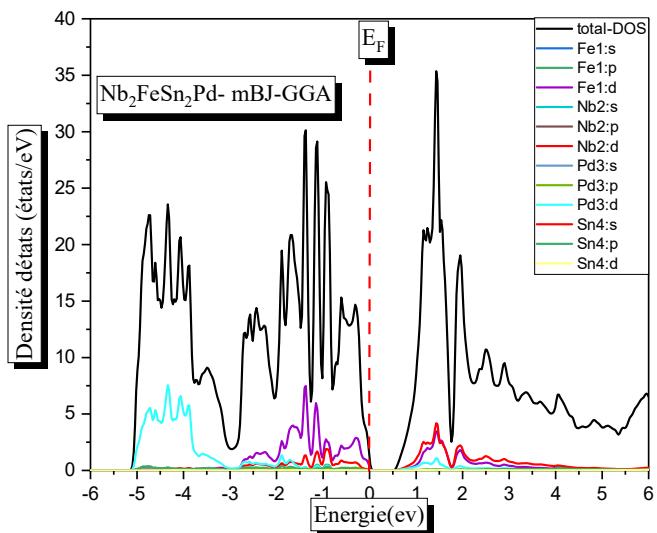


Figure III.7 : La densité d'états électroniques du $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ calculée par les approximations GGA et LDAet mBJ-GGA et mBJ-LDA.

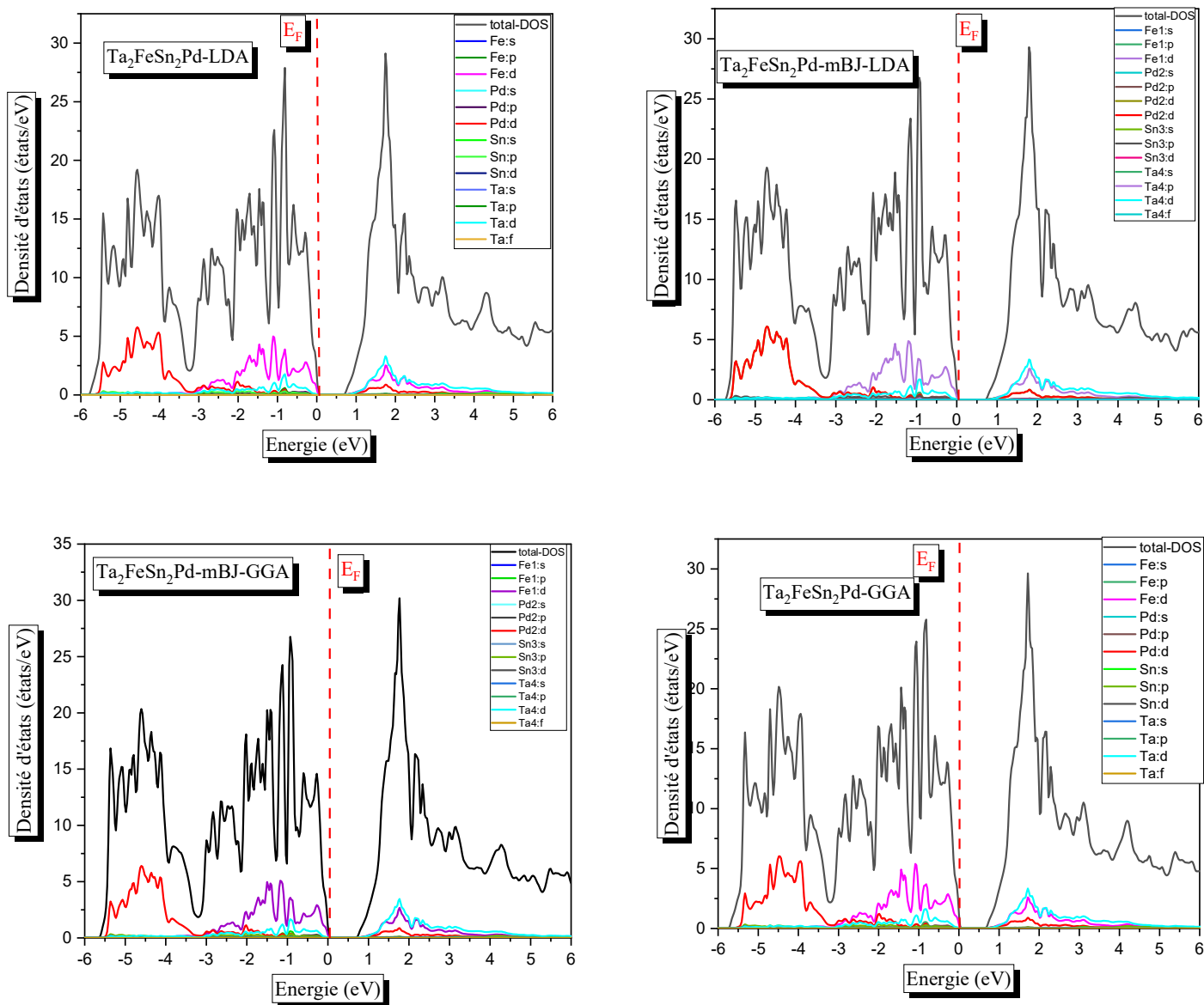


Figure III.8 : La densité d'états électroniques du $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ calculée par les approximations GGA et LDAet mBJ-GGA et mBJ-LDA

Pour comprendre l'origine de la structure de bande électronique, nous avons calculé les densités d'état totales et partielles de $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, pour lesquelles nous avons utilisé les approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

Selon le diagramme de densité d'état totale et partielle de $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ présenté dans la figure (III-7) et la figure (III-8)

La structure des bandes électroniques de puissance comporte deux parties : la bande de valence et la bande de conduction.

❖ **La bande de valence dans la figure (III-7)**

- ✓ (-6 eV → 0 eV) Nous observons une forte contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Pd** Et de l'orbitale **d** de l'atome **Fe** et une faible contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Nb**.

❖ **La bande de conduction dans la figure (III-7)**

- ✓ (0,62 eV → 6 eV) Nous observons une forte contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Nb** et **d** de l'atome **Fe**. une faible contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Pd**

❖ **La bande de valence dans la figure (III-8)**

- ✓ (-6eV → 0eV) Nous observons une forte contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Pd** Et de l'orbitale **d** de l'atome **Fe** et une faible contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Ta**

❖ **La bande de conduction dans la figure (III-8)**

- ✓ (0,69 eV → 6eV) Nous observons une forte contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Ta** et **d** de l'atome **Fe**. une faible contribution de l'orbitale **d** de l'atome **Pd**

III.9. Propriétés optiques

Dans cette section, nous verrons que notre compréhension du comportement des électrons sera Expliquez-nous la réflexion de la lumière par certains solides, alors que certains solides Absorbent-le et tout le reste est transparent. Il nous fournit également quelques explications Les solides peuvent émettre de la lumière dans certaines conditions [8]. Plusieurs domaines où la lumière réagit avec la matière présentent clairement un intérêt Pratique. Étude des propriétés optiques des solides (absorption, réflexion, transmission, etc.), Il s'est avéré être un outil puissant pour comprendre la structure électronique atomes de ces matériaux [9].

III.9.1. Rappel théorique

III.9.1.1. Interaction rayonnement-matière

Dans l'interaction radiative de la matière, en particulier lorsqu'il y a un échange d'énergie, comme dans les composants photovoltaïques, la représentation du rayonnement des particules est plus appropriée. Einstein a proposé que l'énergie rayonnante ne se propage pas dans tout l'espace, mais qu'elle se concentre dans certaines zones et se déplace comme des particules et des photons. L'énergie du photon est donnée par [10] :

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (\text{III-1})$$

III.9.1.2. La réflexion des ondes planes

Les ondes planes se propagent entre deux milieux avec des constantes diélectriques différentes et sont divisées en deux types : les ondes réfléchies et les ondes réfractées. L'indice de réfraction complexe N est donné par

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (\text{III-2})$$

$n(\omega)$: étant l'indice de réfraction réelle.

$k(\omega)$: est l'indice d'atténuation appelé aussi coefficient d'extinction.

Pour l'incidence normale d'un rayonnement sur la surface d'un solide, le coefficient de réflexion s'écrit :

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III-3})$$

Pour $K = 0$, où n est réel, le coefficient de réflexion devient

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (\text{III-4})$$

La mesure de la réflexion de la lumière fournit l'information la plus complète sur les systèmes les électroniques [11].

III.9.1.3 Propriétés de la fonction diélectrique

La réponse des électrons à un solide peut être décrite au niveau microscopique par la permittivité complexe, liée au vecteur champ électromagnétique et à l'induction électrique dans le solide. Cette fonction a une influence importante sur les propriétés physiques des solides.

La relation reliant les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique est appelée relation Cramer-Kron. Le constant diélectrique est obtenu à partir de la formule suivante [12-13] :

$$\mathcal{E}(w) = \mathcal{E}_1(w) + i \mathcal{E}_2(w) \quad (\text{III-5})$$

La partie imaginaire $\mathcal{E}_2(w)$ de la fonction d'isolation est décrite par la relation suivante [14] :

$$\mathcal{E}_2(w) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 w^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (\text{III-6})$$

Elle relie le vecteur du champ électrique \vec{E} au déplacement dans le solide \vec{D} par la relation.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (\text{III. 10})$$

Ceci est strictement valable que pour les composés isotropes, c'est le cas des matériaux étudiés dans ce travail car ils cristallisent dans un système cubique.

La partie imaginaire ε_2 traduit l'absorption du matériau tandis que la partie réelle ε_1 est liée

La partie imaginaire ε_2 pour une fréquence ω est proportionnelle à la somme de toutes les transitions entre états occupés et états vides séparés en énergie par $\hbar\omega$ [15-16] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int |\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (\text{III. 8})$$

Où les $\langle i|M|j \rangle$ représentent les composantes de la matrice du moment dipolaire, i et j sont les états : initial et final respectivement, f_i est la fonction de distribution de Fermi du $i^{\text{ème}}$ état et E_i est l'énergie de l'électron du $i^{\text{ème}}$ état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_j) = P_{vc}$ est l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

En effet, les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par la relation Kramers-Kronig [17- 18] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega)}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (\text{III. 9})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega)} d\omega' \quad (\text{III. 10})$$

Où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III. 11})$$

Dans ces équations, la dispersion dans l'espace (variation avec k) est négligée, car pour la plupart des phénomènes optiques, la longueur d'onde de la lumière est grande comparée aux dimensions du système. Ces résultats ne sont valables également qu'en absence de champ magnétique.

Dans le cas d'un milieu isotrope ou d'un cristal cubique ε se réduit à un scalaire, la réponse du système a une onde plane électromagnétique peut alors être décrite à l'aide d'un indice de réfraction scalaire complexe : $N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$

Avec :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (\text{III. 12})$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (\text{III. 13})$$

Les grandeurs $n(\omega)$ et $k(\omega)$ sont appelées respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction. Elles sont définies par les relations suivantes [19-20]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 14})$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III. 15})$$

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ obtenu directement à partir de la relation [21-22] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}} \quad (\text{III-16})$$

Le spectre de la réflectivité $R(\omega)$, pour une incidence normale sur la surface d'un cristal, se déduit à partir de la relation [23] :

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (\text{III-17})$$

III.9.1.4 Détermination de la fonction diélectrique par le code Wien2k :

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent Field », SCF), le calcul des valeurs propres E_i et des vecteurs propres correspondants $|\varphi_{ik}\rangle$ est effectué pour un très grand nombre de points k . Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans **Wien2k** pour le calcul de la fonction diélectrique en nous aidant de la **Figure (III-9)**

- ✓ La routine « optic » calcule pour chaque point k et pour chaque combinaison de bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{jk} | e \cdot p | \varphi_{ik} \rangle$
- ✓ Le calcul des composantes de $\varepsilon_2(\omega)$ et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitélaire de chaque bande, il est
- ✓ possible de séparer les différentes composantes du spectre de $\varepsilon_2(\omega)$. Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés.
- ✓ La formule de Cramers-Kronig est appliquée pour calculer les composantes de la routine de Cram. À ce niveau, une valeur du "facteur de ciseau" Δc est donnée, cette valeur est déterminée par la différence entre l'écart optique mesuré et l'écart optique calculé. Il est également possible d'ajouter une expansion de Lorentzien, qui explique l'expansion

expérimentale à l'aide du logiciel Wien2k. Les différentes routines du logiciel sont encadrées et la formule utilisée est la suivante.

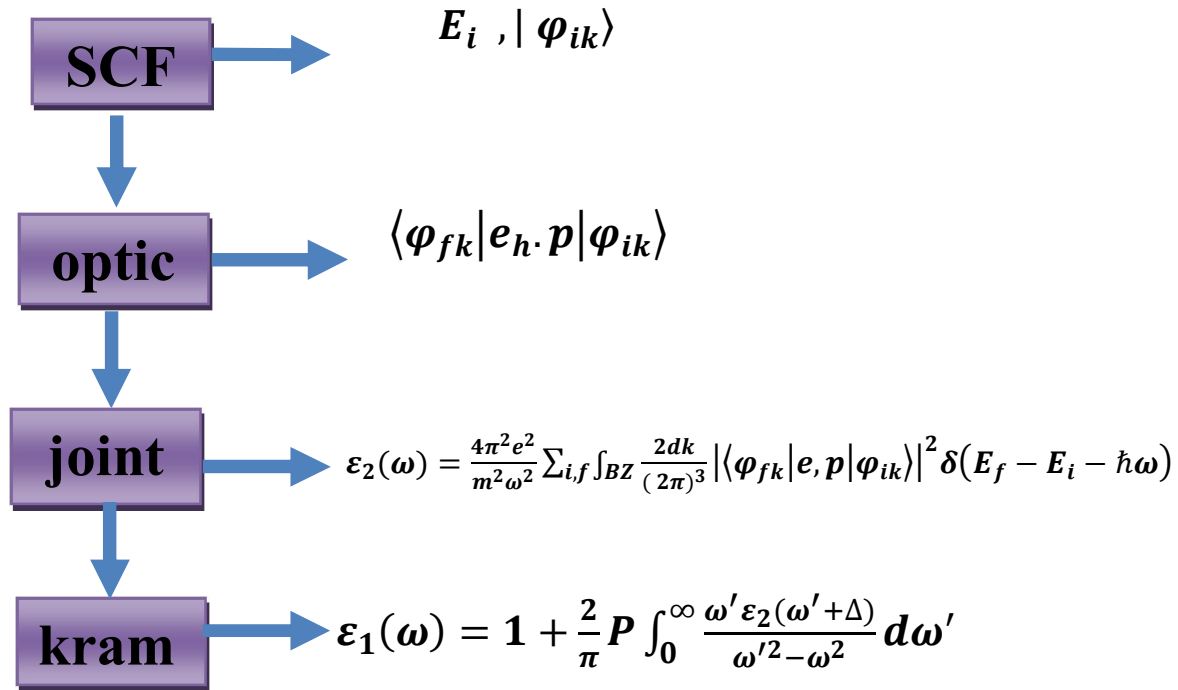


Figure III.9 : Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction d'isolation.

III.9.2 Résultats et discussions

Les propriétés optiques des cristaux sont principalement déterminées par la fonction diélectrique

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III-17})$$

Qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électromagnétique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le cristal. La contribution interbande à la partie imaginaire de $\varepsilon(\omega)$ Elle est calculée en ajoutant les transitions entre les états occupés et inoccupés dans la zone de Brillouin, et la partie réelle de la fonction diélectrique peut être extraite de la partie imaginaire à l'aide de la relation de Kramers-Kronig.

Pour décrire le comportement du $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ exposé à une excitation externe (lumière), nous avons calculé la fonction diélectrique. Pour caractériser toutes ces propriétés optiques, il suffit de calculer la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

En utilisant la constante de réseau optimisée, les calculs ont été effectués en utilisant les approximations LDA, GGA, mBJ-GGA et mBJ-LDA dans la gamme d'énergie de 0 à 54 eV.

III.9.3 La partie imaginaire de la fonction diélectrique

La variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ en fonction de l'énergie est illustrée sur la **Figure (III.10)**. A partir de cette courbe qui reflète l'absorption du matériau, nous pouvons obtenir les différentes transitions inter bandes. La symétrie tétragonale donne naissance à deux composantes des fonctions diélectriques $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$.

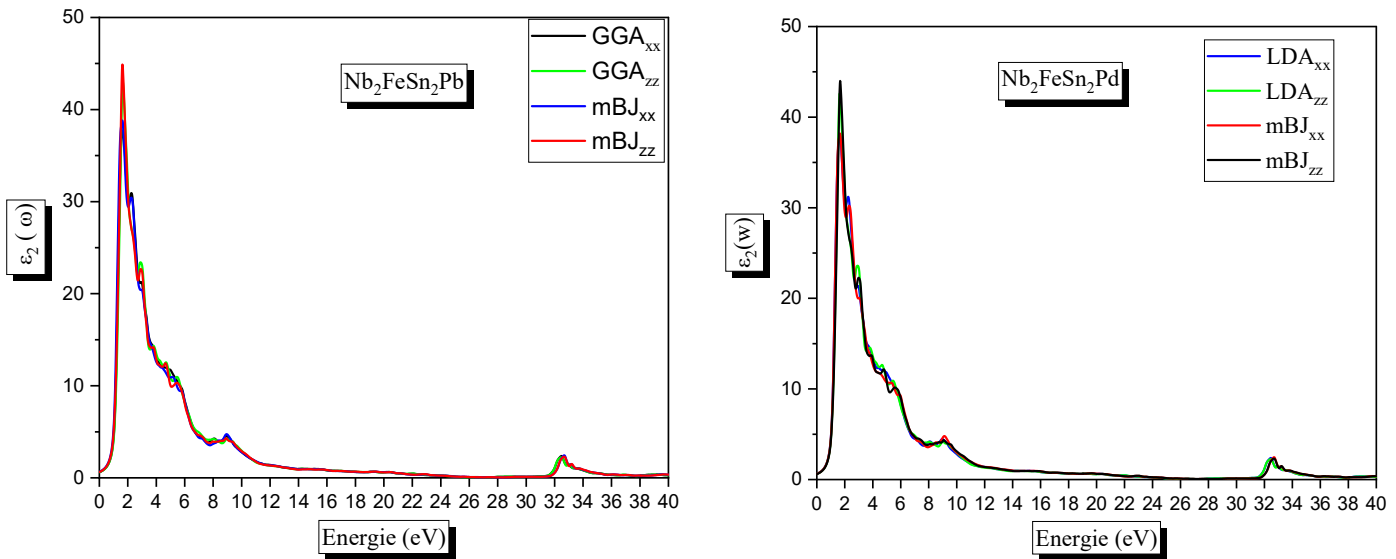


Figure (III.10) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ pour en utilisant l'approximation GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

La **Figure (III.10)** illustre la variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$.

Nous constatons que l'absorption commence à des énergies de 0eV pour le $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations mBJ-GGA, mBJ-LDA, LDA et GGA. La Figure (III.10) nous permet de reconnaître la structure de bande où ces énergies correspondent à un gap optique indirect (P→Z).

Les maxima d'absorption pour le composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ sont à 1.646 eV et 1,619 eV. Le pic principal se trouve à $\varepsilon_2(\omega) = 43,040$ et $\varepsilon_2(\omega) = 44,893$ pour les approximations GGA, mBJ-GGA. Respectivement ce qui correspond à une valeur d'énergie de 1,619eV le long de l'axe des x.

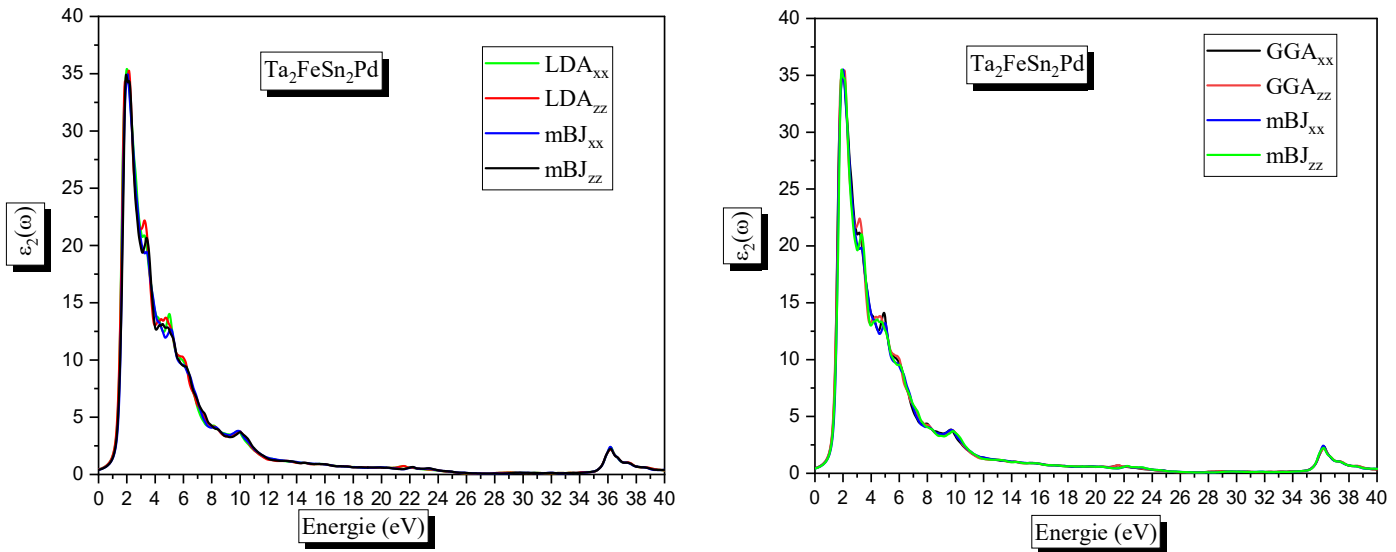


Figure (III.11) : Variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ pour en utilisant l'approximation GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA.

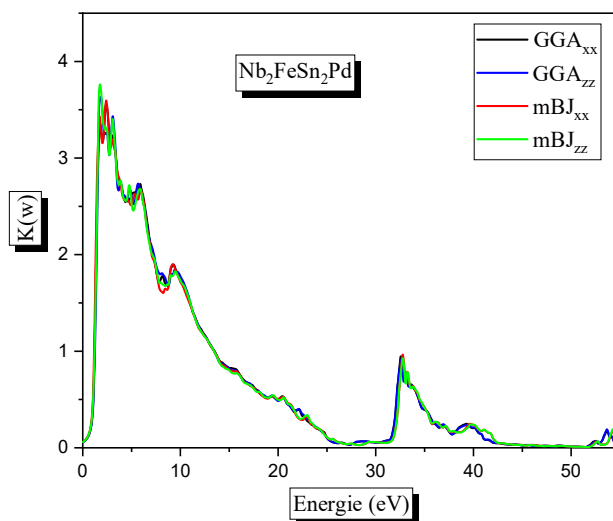
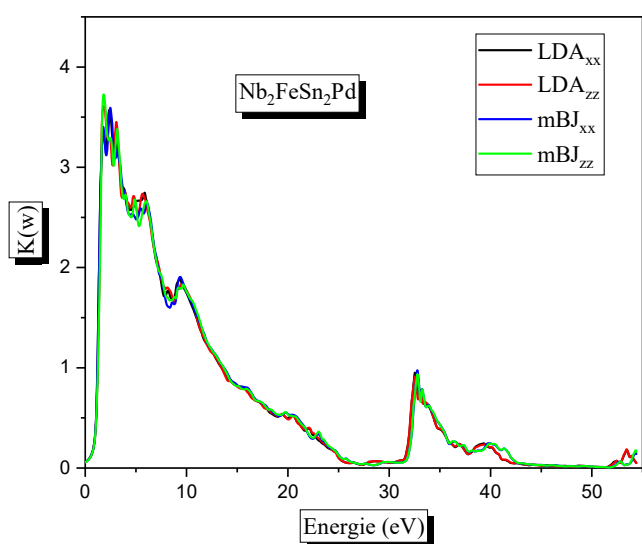
La **Figure (III.11)** montre la variation de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour le composé $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$

Nous constatons que l'absorption commence à des énergies de 0eV pour le $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations mBJ-GGA, mBJ-LDA, LDA et GGA. La **Figure (III.11)** nous permet de reconnaître la structure de bande où ces énergies correspondent à un écart optique indirect (P→Z).

Les maxima d'absorption pour le composé $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ sont à 2,109 eV et 2,000 eV. Le pic principal se trouve à $\varepsilon_2(\omega) = 35,441$ et $\varepsilon_2(\omega) = 35,503$ pour les approximations GGA, mBJ-GGA. Respectivement ce qui correspond à une valeur d'énergie de 2 eV le long de l'axe des x.

III.9.4 Coefficient d'extinction

L'évolution des coefficients d'extinction en fonction de l'énergie est similaire avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction dans les spectres se situe à 2,299 eV le long de l'axe x et 3,5eV le long de l'axe z de Ta₂Fe₂SnPd, et 1,782eV le long de l'axe x et 3,758 ev le long de l'axe z de Nb₂Fe₂SnPd l'énergie à laquelle le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle à laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique est égale à zéro. La puissance à laquelle le coefficient d'extinction atteint sa plus grande valeur est celle à laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique est nulle.



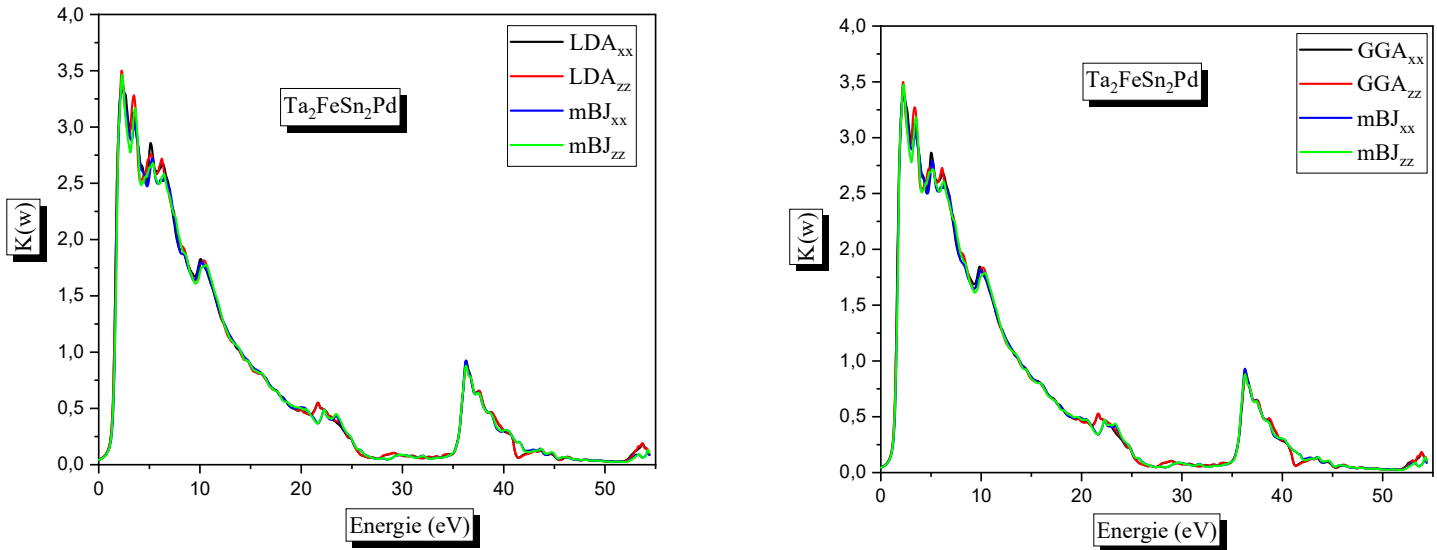


Figure (III.12) : Évolution des coefficients d'amortissement en fonction de l'énergie pour Ta_2FeSn_2Pd et Nb_2FeSn_2Pd en utilisant des approximations GGA, mBJ-GGA, LDA et mBJ-LDA

III.9.5 Partie réelle de la fonction diélectrique et indice de réfraction

La partie réelle de la fonction diélectrique est obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ au moyen des transformations de Kramers-Kronig [24] comme le montre la Figure (III-13). Les constantes diélectriques statiques $\varepsilon_1(0)$ à partir de la limite de la fréquence nulle de $\varepsilon_1(\omega)$ ont été calculées et elles sont listées dans le **Tableau (III.5)**.

On note que ces spectres optiques représentés dans cette figure sont similaires avec des petites Différences (la position et la hauteur des pics). **La Figure (III.13)** montre les résultats calculés de la partie réelle (dispersive) $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique des composés Nb_2FeSn_2Pd et Ta_2FeSn_2Pd . Le passage à zéro des spectres indique l'absence de diffusion conduisant à une absorption maximale. Nous avons remarqué que pour tous ces composés la fonction $\varepsilon_1(\omega)$ s'annule, où la dispersion à ces valeurs énergétiques est nulle et par conséquent l'absorption est maximale.

Pour le composé Ta_2FeSn_2Pd . À partir des valeurs de $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un pic $\varepsilon_1(\omega)=42,644$, puis diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon

jusqu'à ce qu'elle disparaisse après avoir passé des valeurs négatives, et la partie diffusée disparaît à nouveau lorsque l'énergie est égale à 18,546 eV pour les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Pour le composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$. À partir des valeurs de $\varepsilon_1(0)$, la partie réelle augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un pic $\varepsilon_1(\omega)=46,984$, puis diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon jusqu'à ce qu'elle disparaisse après avoir passé des valeurs négatives, et la partie diffusée disparaît à nouveau lorsque l'énergie est égale à 17,782 eV pour les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.

Le pic principal fait référence à une structure oscillante autour de zéro et devient le pic principal en fin de journée zéro.

Le passage des spectres par les points de zéro signifie l'absence de dispersion. Nous avons remarqué que pour ce composé, la fonction d'isolement $\varepsilon_1(\omega)$ disparaît. Lorsque la dispersion à cette énergie est nulle, l'absorption est donc maximale.

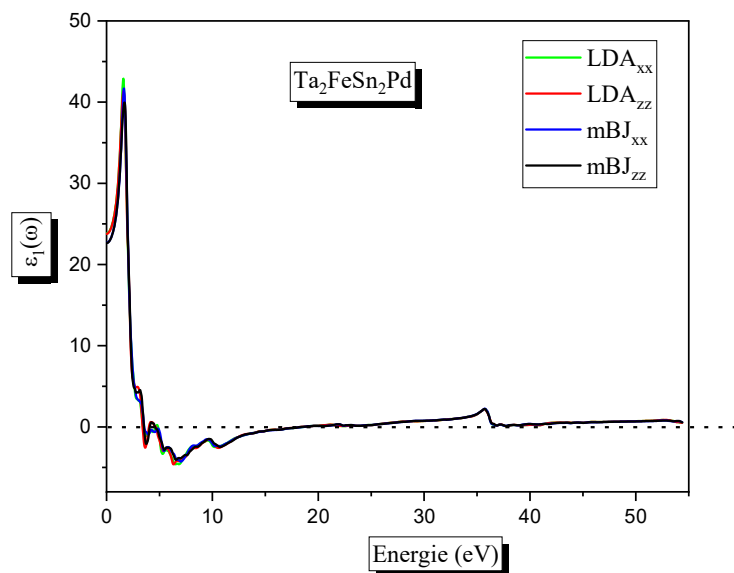
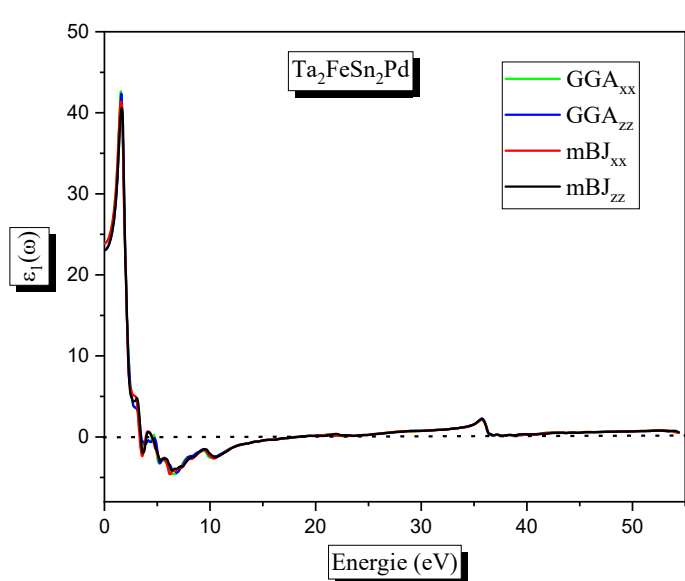
De la **Figure (III.13)**, on peut voir une grande anisotropie dans la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les deux composés à proximité du pic principal. En utilisant les parties imaginaires et réelles obtenues de la fonction diélectrique dépendante de fréquence on peut estimer d'autres propriétés optiques telles que le coefficient d'absorption $I(\omega)$ et les spectres de réflectivité $R(\omega)$.

L'indice de réfraction qui décrit le comportement d'une onde électromagnétique dans un milieu a été calculé. Les spectres sont représentés sur la **Figure (III.14)** où l'on peut observer que l'indice de réfraction suit généralement la forme de la partie réelle à laquelle il est lié par $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$.

L'indice de réfraction statique calculé $n(0)$ est résumé dans le même tableau avec $\varepsilon_1(0)$. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale n'est disponible pour comparaison. Les résultats calculés montrent également que la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ et l'indice de réfraction $n(\omega)$ sont anisotropes.

les Composites	$\epsilon_1(0)$				$n(0)$					
		GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA		GGA	LDA	mBJ-GGA	mBJ-LDA
Ta₂FeSn₂Pd	ϵ_{xx}	23,899	23,832	23,090	22,672	n_{xx}	4,889	4,882	4,805	4,762
	ϵ_{zz}	23,895	23,777	23,029	22,635	n_{zz}	4,888	4,876	4,800	4,758
Nb₂FeSn₂Pd	ϵ_{xx}	27,916	28,191	28,512	27,999	n_{xx}	5,284	5,310	5,340	5,292
	ϵ_{zz}	27,687	27,933	28,161	27,618	n_{zz}	5,262	5,286	5,307	5,256

Tableau III.5 : Les valeurs de $n(0)$ et $\epsilon_1(0)$ calculées pour Nb₂FeSn₂Pd et Ta₂FeSn₂Pd en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA



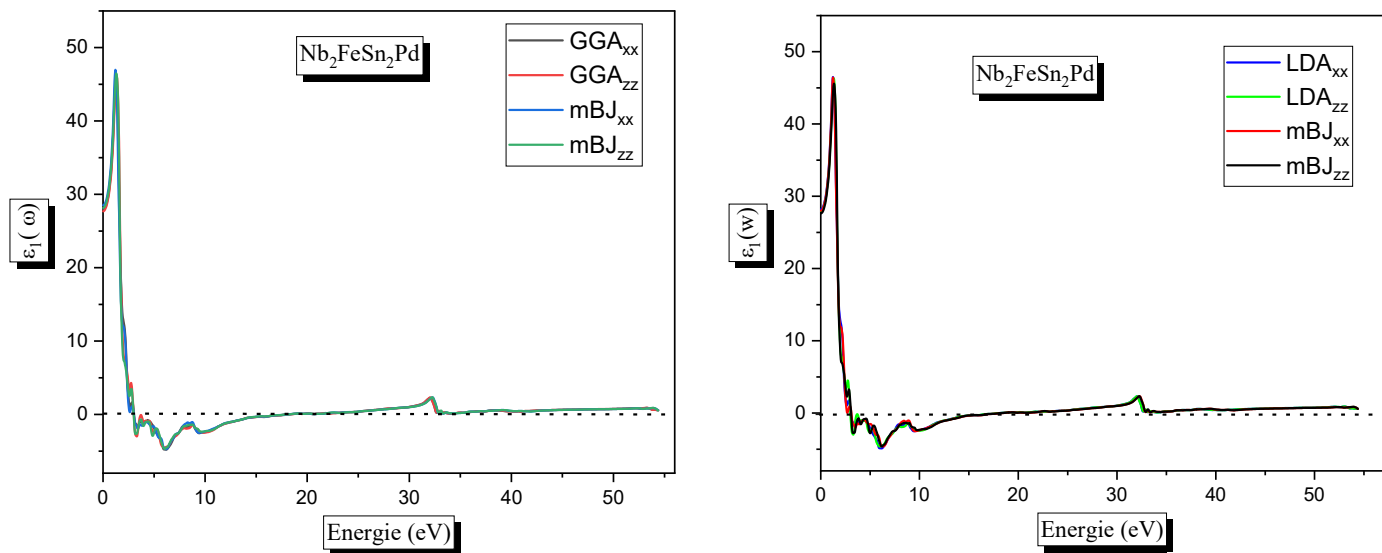
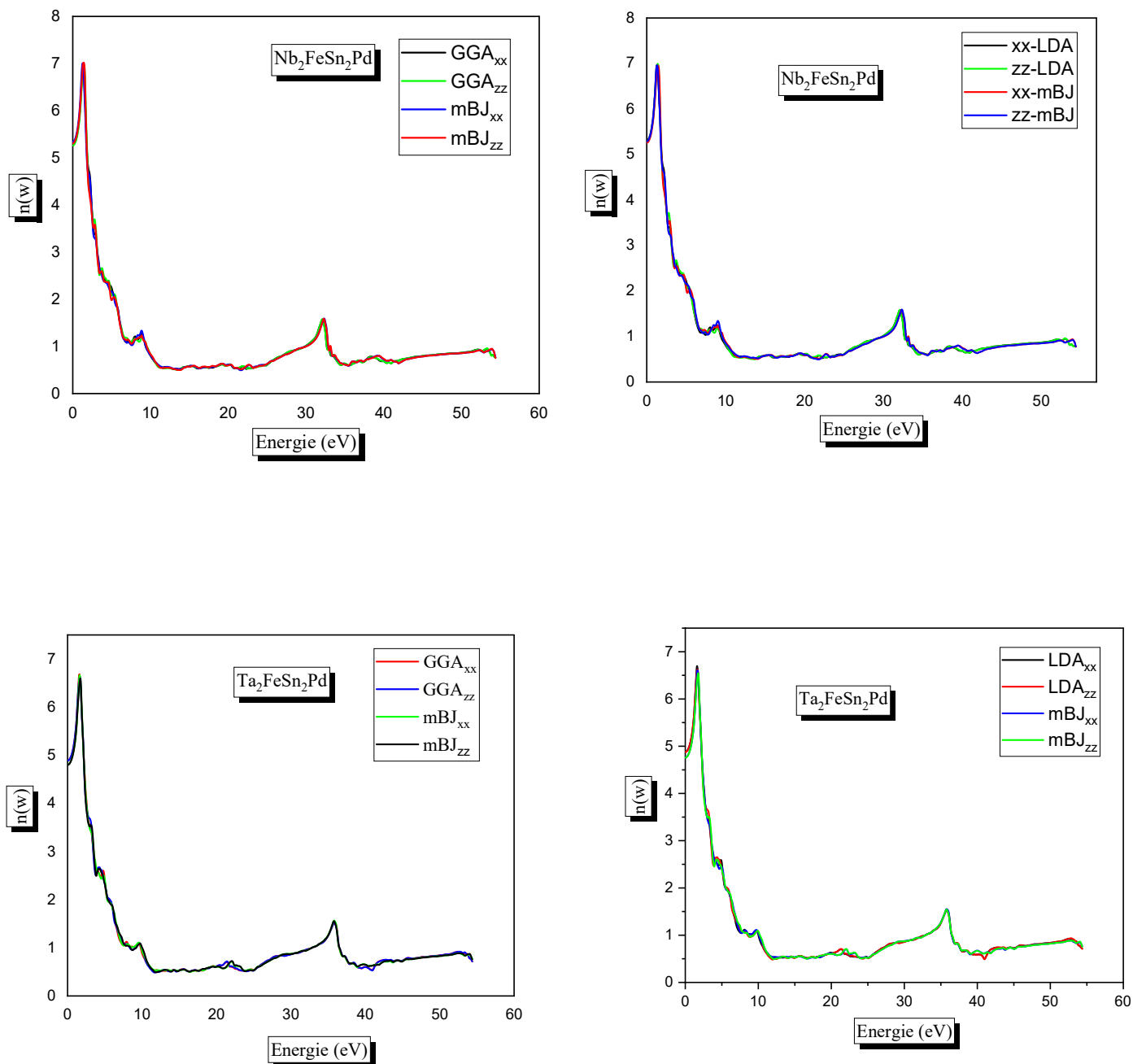


Figure (III.13) : Variation de la partie réelle de la fonction diélectrique en fonction de l'énergie pour les composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA



La figure III.14 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie pour les c composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.9.6. La fonction de perte d'énergie

Facteur important pour décrire la perte d'énergie des électrons rapides traversant un matériau. La fonction de perte d'énergie peut être évaluée en termes de fonction diélectrique. Peut-être décrit par des expressions :

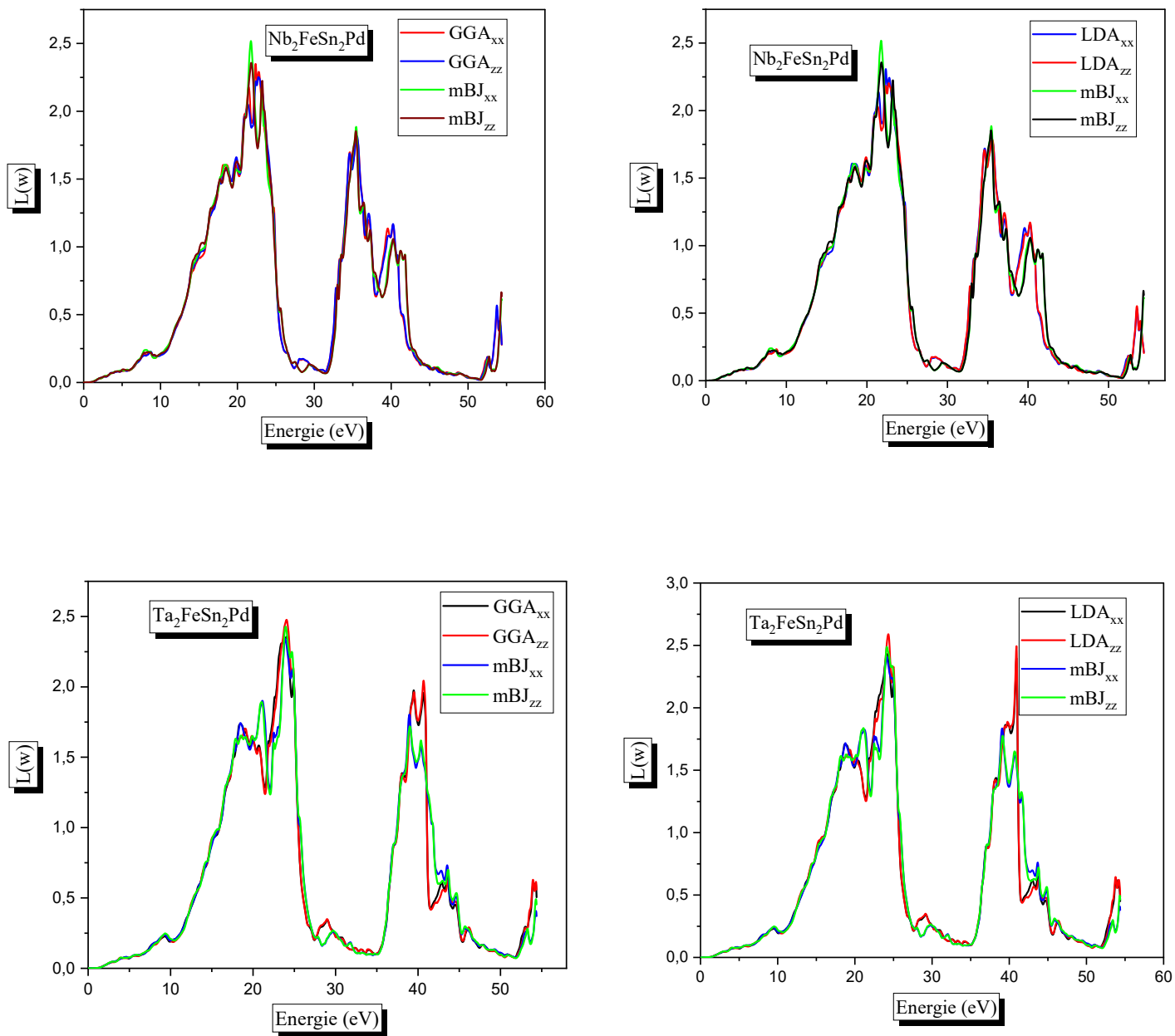
$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (\text{III.18})$$

Qui peut aussi être écrite comme suit

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (\text{III.19})$$

La figure (III.15). Montre la fonction de perte d'énergie en termes d'énergie où nous observons que dans le composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ il y a une perte d'énergie à (20,25→27,55) et (31,66→37,89) pour deux approximations GGA et LDA et (20,36→28,28) (et 31,76→38,98) pour deux approximations mBJ-GGA et mBJ-LDA

Le composé $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ il y a une perte d'énergie à (21,57→27,52) et (35,41→41,37) pour deux approximations GGA et LDA et (22,16→28,56) et (35,36→40,18) pour deux approximations mBJ-GGA et mBJ-LDA ici, les deux composés étudiés se caractérisent par une perte d'énergie modérée.

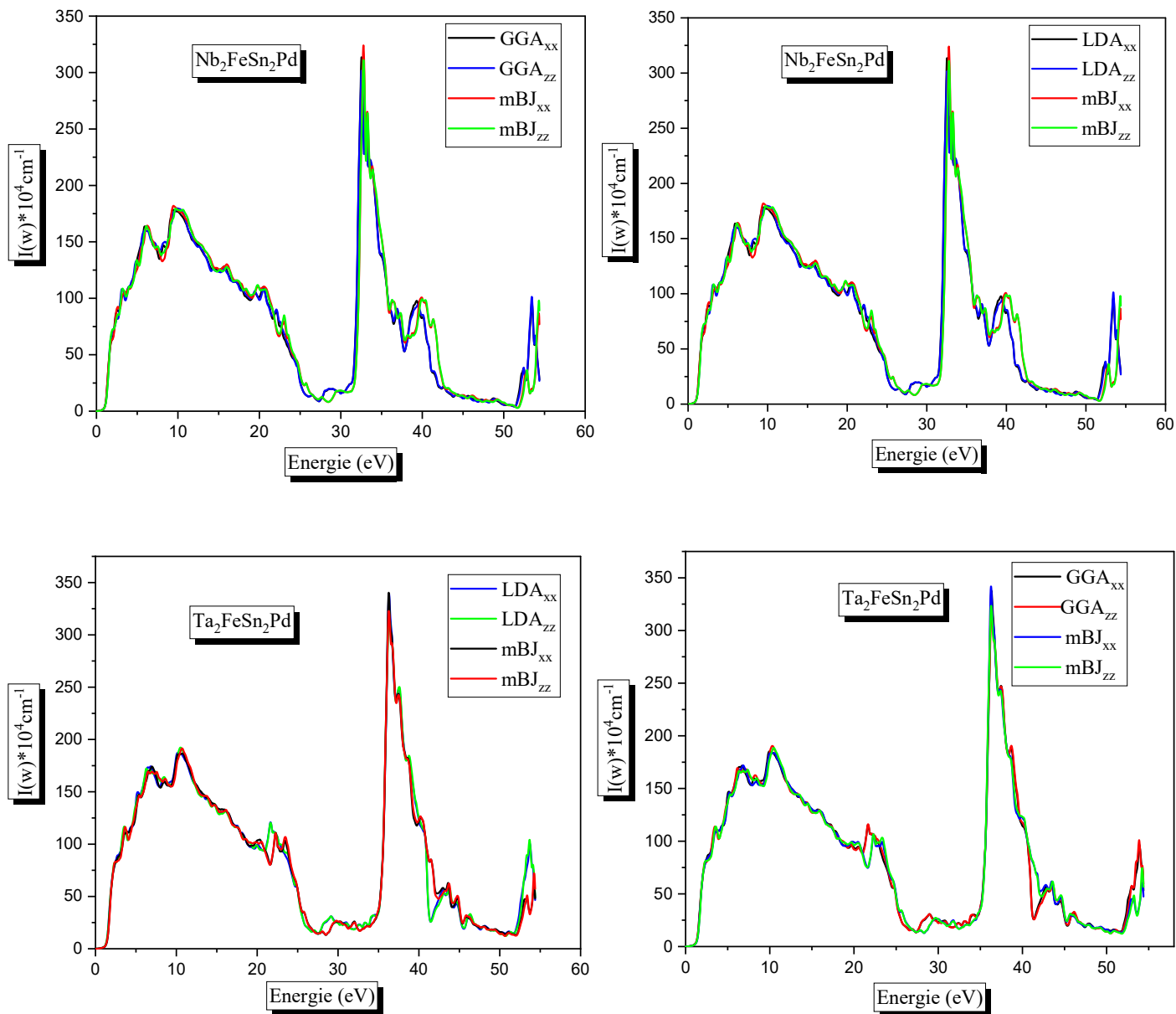


La figure(III.15) : Spectres de perte d'énergie des composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.8.7. Le coefficient d'absorption

La figure (III.16) montre le coefficient d'absorption en fonction de l'énergie pour les deux composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$

- ✓ Composé $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, Le coefficient d'absorption augmente dans la $(0 \rightarrow 10,136)$, puis diminue jusqu'à devenir presque nul. puis diminue jusqu'à devenir presque nul, on peut voir que la valeur maximale se trouve dans le $(31,687 \rightarrow 36,558)$ où la valeur d'absorption est de 324,063
- ✓ Composé $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, Le coefficient d'absorption augmente dans la $(0 \rightarrow 10,435)$, puis diminue jusqu'à devenir presque nul. puis diminue jusqu'à devenir presque nul, on peut voir que la valeur maximale se trouve dans le $(34,299 \rightarrow 41,293)$ où la valeur d'absorption est de 341,779



La figure (III.16) : Le coefficient d'absorption des composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.8.8 La conductivité optique

La conductivité optique $\sigma(\omega)$ relie le champ électrique oscillant $E(\omega)$ à la densité du courant $j(\omega)$ de la manière suivante [25] :

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (\text{III.20})$$

Et quand $\omega \rightarrow 0$, il se convertit en conductivité électrique. Il a une relation directe avec la partie imaginaire de la fonction diélectrique, et sa partie réelle peut être calculée par la relation suivante

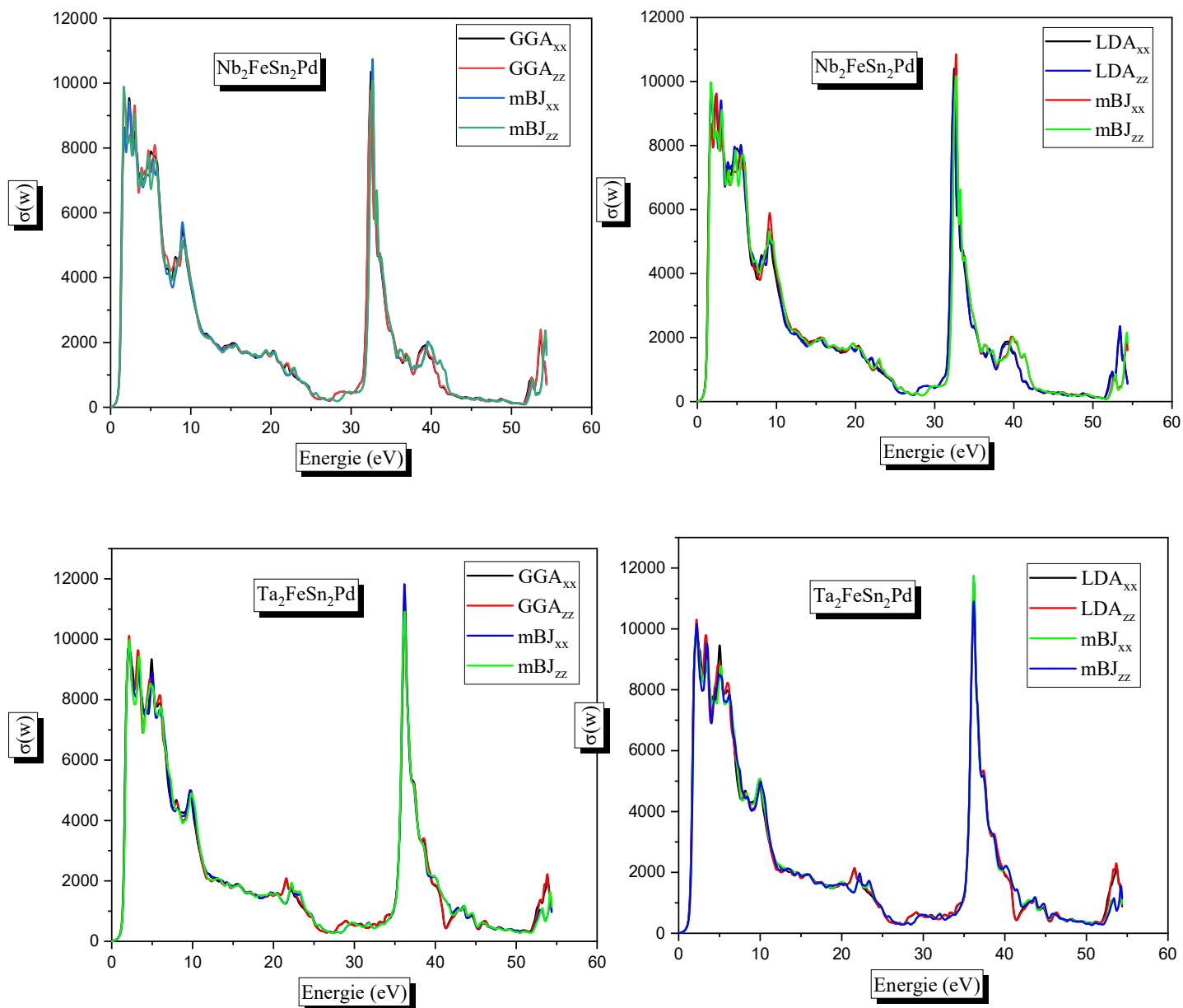
[24] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (\text{III.21})$$

Il existe plusieurs pics correspondant à des transitions inter bandes dans le spectre de photoconductivité présenté dans **la figure(III.13)**

Pour le $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, les bords nets de la photoconductivité apparaissent entre $0\text{eV} \rightarrow 7,85 \text{ eV}$ et commencent ensuite à diminuer jusqu'à atteindre une valeur 31eV et commencent à augmenter à $31\text{eV} \rightarrow 37,89 \text{ eV}$ jusqu'à atteindre une valeur maximale. dans la région UV.

Pour le $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, les bords nets de la photoconductivité apparaissent entre $0\text{eV} \rightarrow 7,98 \text{ eV}$ et commencent ensuite à diminuer jusqu'à atteindre une valeur 34eV et commencent à augmenter à $34,163\text{eV} \rightarrow 42,436 \text{ eV}$ jusqu'à atteindre une valeur maximale. Dans la région UV.

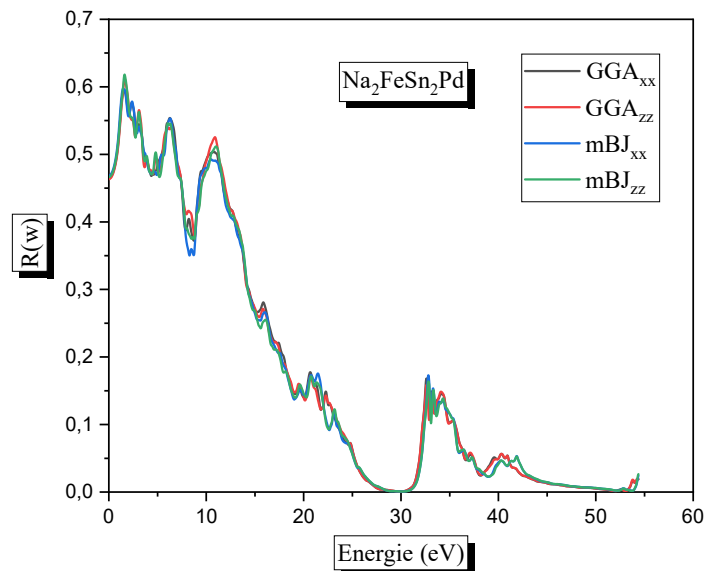
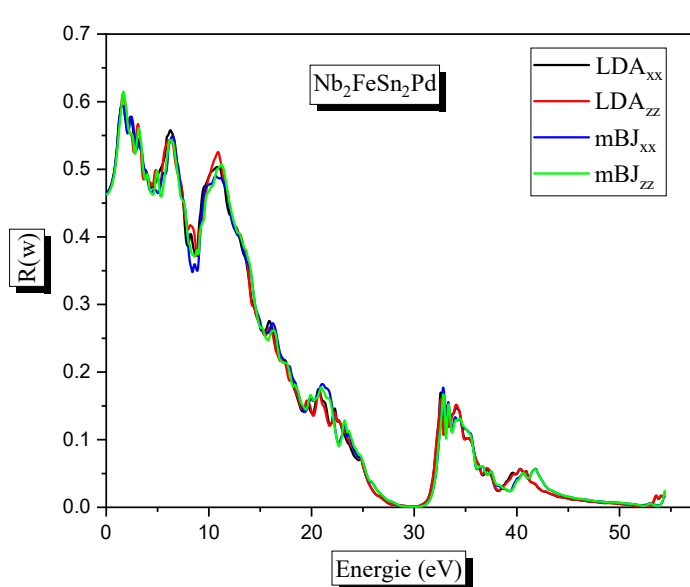


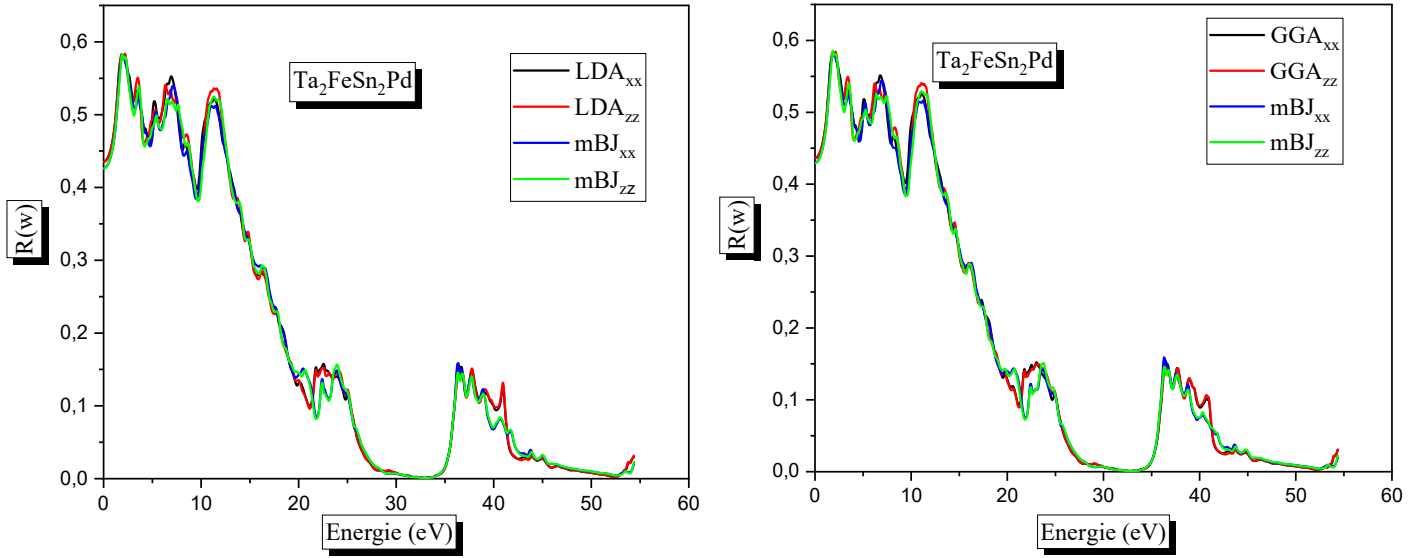
La figure III.17 : Spectres de conductivité optique des composés $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

III.8.9 Le spectre de réflectivité

Le composé $\text{Nb}_2\text{FeFeSn}_2\text{Pd}$ a une réflectivité élevée de 46,3% pour GGA et LDA et de 46,8% pour mBJ-GGA et mBJ-LDA, puis il y a une augmentation de la réflectivité à des énergies plus basses. La réflectivité maximale se produit à 1,7 eV avec une valeur de 61,7 %.

Pour le $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$, le composé $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ a une réflectivité élevée de 43,6 % pour GGA et LDA et de 42,9 % pour mBJ-GGA et MBJ-LDA, puis il y a une augmentation de la réflectivité à des énergies plus basses. La réflectivité maximale se produit à 2,05 eV avec une valeur de 58%. Cette réflectivité maximale est due aux transitions interbandes. Enfin, nous notons qu'à basse énergie, le composé a une réflectivité intrinsèque élevée et qu'à haute énergie, la réflectivité intrinsèque est faible. Réflectivité.





La figure(III.18) : Specters de réflectivité des composés pour $\text{Nb}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ et $\text{Ta}_2\text{FeSn}_2\text{Pd}$ en utilisant les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA

Références

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz and J. Luitz, WIEN97, Vienna University of Technology (1997).
- [3] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124, 221101 (2006).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976)
- [7]. Murnaghan, F., The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. 30(9): p. 244-247
- [8]. B. Chalmers, Structure et Proprieties des Solides, Ed Masson, Paris, New York,65 (1987).
- [9] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61, 4869(1987)
- [10] G. Bounos, M. Karnachoriti, A. G. Kontos, C. C. Stoumpos, L. Tsetseris, A. Kaltzoglou, X. Guo, X. Lü, Y. S. Raptis, M. G. Kanatzidis, P. Falaras, J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 24004
- [11] B. Lee, C. C. Stoumpos, N. Zhou, F. Hao, C. Malliakas, C. Y. Yeh, T. J. Marks, M. G. Kanatzidis, R. P. Chang, Air-stable molecular semiconducting iodosalts for solar cell applications: Cs₂SnI₆ as a hole conductor, J. Am. Chem. Soc. 136 (2014) 15379-15385.
- [12] C. Kittel, Physique de état solide, Ed. Dunod Universite, 325,287 (1983).
- [13] J.S. Tell, Phys. Rev. 1760104 (1956).
- [14] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 547, 12 (1926).
- [15] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [16] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [17] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag,2331999.
- [18] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54, 1673, (1996).
- [19] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).

- [20] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, *Computational Materials Science*. 58,71(2012).
- [21] J. L. Erskine and E. A. Stern, *Phys. Rev. B*125016, (1975).
- [22] D.R. Hartree. *Proc.Camb. Philos. Soc.* 24, 89, (1928).
- [23] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M. Olson, and S. R. Kurtz, *Phys. Rev. Lett.* 82, 1221(1999).
- [24] D. R. Penn, *Phys. Rev.B* 128 ,2093, (1962).
- [25] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440(2016).

Conclusion générale :

Ce mémoire offre une revue exhaustive des nouveaux alliages double semi- Heusler avec des applications polyvalentes. Nous nous penchons sur les propriétés structurales, électroniques et optiques des composites M_2FeSn_2Pd ($M=Nb, Ta$) en utilisant des méthodes améliorées linéairement dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), notamment la méthode des plans d'ondes FP-LAPW.

- Le composé $M_2FeFeSn_2Pd$ ($M=Nb, Ta$) cristallise sous une structure tétragonale du groupe spatial I-42d dans des conditions ambiantes. Pour étudier la stabilité de phase des composites M_2FeSn_2Pd ($M=Nb, Ta$), nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction de la taille en utilisant les approximations LDA et GGA. L'approximation GGA a révélé l'état le plus stable.
- Nous avons mené une expérience sur la stabilité magnétique du composé M_2FeSn_2Pd et avons observé son absence de magnétisme. L'analyse des structures de bandes électroniques, réalisée avec les approximations GGA et LDA, indique que les composés M_2FeSn_2Pd ($M=Nb, Ta$) présentent des caractéristiques Semi-conducteur avec un gap énergétique indirect.
- L'effet de spin-orbital est clair sur les valeurs gap énergétique calculées à l'aide de l'approximation So-GGA et So-LDA.

Alors que les valeurs de gap énergétique, calculées avec une approximation de LDA, sont cohérentes avec les résultats théoriques disponibles.

- La densité d'états (DOS), calculée en utilisant diverses approximations (GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA), offre une explication détaillée de la contribution des atomes (Nb, Ta, Sn, Pd, Fe) pour différentes orbitales (s, p, d, f) dans la structure électronique.
- Les maxima d'absorption pour les composés Nb_2FeSn_2Pd sont à 1.646 eV et 1,619 eV. Le pic principal se trouve à $\varepsilon_2(\omega) = 43,040$ et $\varepsilon_2(\omega) = 44,893$ pour les approximations GGA, mBJ-GGA, respectivement ce qui correspond à une valeur d'énergie de 1,619eV le long de l'axe des x.

- L'évolution des coefficients d'extinction en fonction de l'énergie est similaire avec de petites différences dans les détails. La valeur maximale du coefficient d'extinction dans les spectres se situe à 2,299 eV le long de l'axe x et 3,5eV le long de l'axe z de Ta₂Fe₂SnPd, et 1,782eV le long de l'axe x et 3,758 ev le long de l'axe z de Nb₂Fe₂SnPd l'énergie à laquelle le coefficient d'extinction atteint sa valeur maximale est celle à laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique est égale à zéro.
- Pour le composé Nb₂FeSn₂Pd.À partir des valeurs de $\epsilon_1(0)$, la partie réelle augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un pic $\epsilon_1(\omega)=46,984$, puis diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon jusqu'à ce qu'elle disparaisse après avoir passé des valeurs négatives, et la partie diffusée disparaît à nouveau lorsque l'énergie est égale à 17,782 eV pour les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.
- Pour le composé Ta₂FeSn₂Pd.À partir des valeurs de $\epsilon_1(0)$, la partie réelle augmente jusqu'à ce qu'elle atteigne un pic $\epsilon_1(\omega)=42,644$, puis diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon jusqu'à ce qu'elle disparaisse après avoir passé des valeurs négatives, et la partie diffusée disparaît à nouveau lorsque l'énergie est égale à 17,564 eV pour les approximations GGA, LDA, mBJ-GGA et mBJ-LDA.
- Le composé Ta₂FeSn₂Pd il y a une perte d'énergie à (21,57→ 27,52) et (35,41→41,37) pour deux approximations GGA et LDA et (22,16→28,56) et (35,36→40,18) pour deux approximations mBJ-GGA et mBJ-LDA ici, les deux composés étudiés se caractérisent par une perte d'énergie modérée.

L'étude des propriétés optiques (absorption, réflexion, réfraction, transmittance optique, coefficient d'extinction) a révélé être un outil puissant pour comprendre la structure électronique et atomique de ces matériaux. Les propriétés optiques des cristaux sont principalement déterminées par la fonction diélectrique complexe, qui caractérise la réponse linéaire du matériau à un rayonnement électronique. La partie imaginaire de cette fonction représente l'absorption optique dans le cristal, tandis que la partie réelle peut être extraite à partir de la partie imaginaire en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

ملخص:

في هذا البحث، قمنا بدراسة مركبات نصف-هسلر المزدوجة المتعددة الوظائف مثل الكهرياء الحرارية والأغشية الرقيقة الموصلة الشفافة. لقد استخدمنا في هذه الدراسة طريقة الأمواج المستوية المترابطة خطياً (LAPW-FP). باستخدام هذه الطريقة المتقدمة، استطعنا تحليل الخصائص البنيوية لهذه المركبات بدقة، بما في ذلك تركيبها الذري والشبكي، وكذلك الخواص الإلكترونية والضوئية التي تؤثر على تطبيقاتها المحتملة في المجالات المذكورة سابقاً. نتائجا فيما يخص الخصائص البنيوية كانت متقاربة مع النتائج النظرية المتوفرة.

بخصوص الخصائص الإلكترونية أظهرت نتائجا أن المركبات نصف هسلر المزدوجة هي أنصاف نواقل ذات مانع طاقي غير مباشر أيضا كثافة الحالات الإلكترونية دعمت النتائج المتحصل عليها من خلال عصابات الطاقة.

الخصائص الضوئية مثل دالة العزل ومعامل الامتصاص ومعامل الانكسار وكذا قرينة الانكسار والناقلية الضوئية كلها تم حسابها في هذا العمل. بشكل عام، يمكن القول أن هذا البحث يسهم في فهم أعمق لخصائص مركبات نصف-هسلر، ويفتح الباب أمام إمكانيات جديدة في استخداماتها في تطبيقات تكنولوجيا المواد المبتكرة.

الكلمات المفتاحية: نصف هسلر المزدوجة، الخصائص الضوئية، الخصائص الإلكترونية، دالية الكثافة.

Résumé :

Dans cette étude, nous avons examiné des composés doubles demi- Heusler multifonctionnels tels que les thermoelectriques et les membranes minces conductrices transparentes. Nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW-FP) pour cette étude. Grâce à cette méthode avancée, nous avons pu analyser avec précision les propriétés structurales de ces composés, y compris leur structure atomique et cristalline, ainsi que leurs propriétés électroniques et optiques qui influencent leurs applications potentielles dans les domaines mentionnés précédemment. Nos résultats concernant les propriétés structurales étaient en accord avec les résultats théoriques disponibles.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, nos résultats ont montré que les composés doubles demi- Heusler sont des semi-conducteurs à bande interdite indirecte, et la densité des états électroniques a soutenu les résultats obtenus à travers les bandes d'énergie. Les propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, ainsi que le coefficient d'extinction et la conductivité optique ont tous été calculés dans cette étude. En général, on peut dire que cette recherche contribue à une compréhension plus approfondie des propriétés des composés doubles demi- Heusler,

ouvrant la voie à de nouvelles possibilités pour leur utilisation dans des applications de matériaux technologiques innovantes.

Mots-clés : Doublet demi-Hessler, propriétés optiques, propriétés électroniques, fonction de densité.

Summary:

In this study, we have examined doubles Half-Hessler multifunctional compounds such as thermoelectric and transparent conductive thin films. We have used the linear augmented plane wave method (LAPW-FP) in this study. By employing this advanced method, we were able to analyze the structural properties of these compounds with precision, including their atomic and crystalline structure, as well as their electronic and optical properties that influence their potential applications in the fields mentioned earlier. Our results regarding structural properties were consistent with available theoretical results.

Regarding electronic properties, our results showed that doubles Half-Hessler compounds are indirect bandgap semiconductors, and the electronic density of states supported the results obtained through energy bands. Optical properties such as the dielectric function, absorption coefficient, refractive index, extinction coefficient, and optical conductivity were all calculated in this work. In general, it can be said that this research contributes to a deeper understanding of doubles Half-Hessler properties, opening up new possibilities for their use in innovative material technology applications.

Keywords : double Half-Hessler, Optical properties, electronic properties, density function.