

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

UNIVERSITE DE RELIZANE

Faculté des sciences et Technologies

Département de physique



THESE DE DOCTORAT LMD 3^{ème} Cycle

Filière : Science de la matière

Spécialité : Physique des matériaux

Présenté par

Mr. BELKILALI Walid

Titre de thèse :

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques,
magnétiques, thermoélectriques
et thermodynamique des alliages Heusler.**

Devant le jury compose de :

Président	MESBAH Smain	MCA	Université de Relizane
Directeur de thèse	BOUDAHRI Fethi	PR	Université de Tlemcen
Co-directeur de thèse	BELKHARROUBI Fadila	MCA	Université USTO-Oran
Examineur	FEROUANI Abdelkarim	PR	École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen
Examineur	HOUCINE Kamel	MCA	Université de Relizane
Examineur	FARES Radouane	MCA	Université de Relizane

Année Universitaire: 2023/2024

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier le bon Dieu, le Tout-Puissant, de m'avoir donné la force, la santé, la patience et le courage afin de compléter ce modeste travail.

*Je voudrais témoigner, également, ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **BOUDAHRI Fethi** de l'Université de Tlemcen, pour m'avoir dirigé et encadré durant mon travail ; pour ses encouragements, ses conseils avisés, sa disponibilité, et notamment sa patience à mon égard. Je le remercie pour m'avoir supporté durant toutes ces années, pour son optimisme et la confiance qu'il m'a accordée le long du chemin parcouru menant ce travail à sa concrétisation.*

*Je suis très heureux de témoigner de ma profonde estime à mon encadrante Madame **BELKHARROUBI Fadila**, Maître de Conférences Classe (A) à l'Université USTO-Oran, je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité, sa qualité humaine, sa vigilance, ses encouragements, sa compétence et ses conseils qui m'ont été d'un grand secours et je la remercie une autre fois pour la confiance qu'elle m'a accordée, et surtout le respect mutuel qui m'a été une motivation de plus.*

*Je tiens à remercier aussi Monsieur **MESBAH Smain** pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, et pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de cette thèse.*

*J'adresse mes sincères remerciements et mon profond respect et j'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **FEROUANI Abdelkarim** Professeur à l'école Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, Monsieur **HOUCINE Kamel** Maître de Conférences de Classe A à l'Université de Relizane et Monsieur **FARES Radouane** Maître de Conférences de Classe A à l'Université de Relizane, d'avoir accepté d'examiner ce travail et me faire l'honneur de participer au jury.*

Mes salutations s'adressent également à mes chers parents, à mes chères sœurs et mes frères ; à tous mes collègues et amis.

Enfin, mes derniers mots de remerciement et de gratitude vont à ma femme, pour son soutien, qui m'était plus important que vous ne pouvez le penser, et pour sa patience lors de la rédaction de ce manuscrit.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*À mes chers parents qui ont tout sacrifié
pour moi, qui ont grandement contribué à
mon éducation et à m'amener là où je suis
arrivé ;*

À Mes frères et sœurs ;

À Ma femme et à mon fils Mohamed

Yahia ;

À mes amis ;

*Et à tous ceux qui m'ont aidé de près
ou de loin dans la réalisation de cette
recherche.*

Résumé

Dans ce travail, Nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des Alliages Semi - Heusler NaScSi qui a une disposition en demi-métal, la présence de ce composé est importante et largement appliquée dans le domaine spintronique. Nous avons appliqué la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) appliquée dans le chiffrement Wien2k.

Les densités d'états (DOS) et les structures de bandes sont obtenues par l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approche de Beck-Johnson modifiée (mBJ) GGA pour améliorer la valeur du écart de bande.

Les résultats concernant les propriétés structurales révèlent que le composé (hH) NaScSi est énergétiquement stable dans une structure cubique de type I. Les résultats des propriétés élastiques montrent que notre composé obéit aux critères de stabilité et a un comportement fragile. Les calculs de structure de bande montrent que le composé (hH) NaScSi a une bande interdite directe $X \rightarrow X$ avec GGA et mBJ-GGA.

Mots clés :

Composés Semi-Heusler, semi-métallique, DFT, Spintronique,

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic, elastic and optical properties of the Semi-Heusler NaScSi alloys which have a half-metal arrangement, the presence of these compounds is important and widely applied in the spintronic field. We applied the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method based on Density Functional Theory (DFT) applied in the Wien2k cipher.

The densities of states (DOS) and the band structures are obtained by the generalized gradient approximation (GGA) and the modified Beck-Johnson approach (mBJ) GGA to improve the value of the band gap.

The results concerning the structural properties reveal that the compound (hH) NaScSi is energetically stable in a cubic type I structure. The results of the elastic properties show that our compound obeys the stability criteria and has a brittle behavior. Band structure calculations show that the compound (hH)NaScSi has a direct $X \rightarrow X$ band gap with GGA and mBJ-GGA.

Key words:

Half -Heusler Compounds, Half-Metallic, DFT, Spintronics.

ملخص

في هذا العمل، درسنا الخصائص الهيكلية والإلكترونية والمرنة والبصرية لسبائك Semi-Heusler NaScSi التي لها ترتيب نصف معدني، ووجود هذه المركبات مهم ويتم تطبيقه على نطاق واسع في المجال Spintronic. طبقنا طريقة الموجة الخطية المعززة ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW) على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في تشفير Wien2k.

يتم الحصول على كثافة الحالات (DOS) وهيكل النطاق من خلال تقريب التدرج المعمم (GGA) ونهج Beck-Johnson المعدل GGA (mBJ) لتحسين قيمة فجوة النطاق.

تكشف النتائج المتعلقة بالخصائص الهيكلية أن المركب (hH) NaScSi مستقر بقوة في هيكل مكعب من النوع الأول. تظهر نتائج الخصائص المرنة أن مركبنا يخضع لمعايير الاستقرار وله سلوك هش. تظهر حسابات بنية النطاق أن المركب (hH) NaScSi به فجوة نطاق $X \rightarrow X$ مباشرة مع GGA و mBJ-GGA.

كلمات مفتاحية : نصف Heusler ، نصف معدنية ، DFT ، Spintronic.

Liste des figures

Figure I.1	Tableau périodique des éléments montre les combinaisons envisageables des alliages Heusler.	06
Figure I.2	Vue d'ensemble des différents aspects des heuslers.	08
Figure I.3	Trois types α , β , γ des alliages Half-Heusler.	09
Figure I.4	(a) Rock Salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).	10
Figure I.5	Structure d'un alliage Full-Heusler	11
Figure I.6	Diverses sortes de structures pour les Heuslers	13
Figure I.7	Alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse).	14
Figure I.8	Trois configurations distinctes des Heusler quaternaires	15
Figure I.9	Principe d'opération d'un Spark Plasma Sintering.	16
Figure I.10	Configuration des composés Heusler, (a) configuration C1b (demi-Heusler) (b) configuration L21 (full-Heusler).	17
Figure I.11	Schéma de distribution des densités d'états : (a) métal, (b) semi-métal, (c) métal, (d) ferromagnétique, (e) semi-métal ferromagnétique, et (f) semi-métal ferrimagnétique.	18
Figure II.1	Implémentation de l'approximation de Born-Oppenheimer via des algorithmes.	27
Figure II.2	a) Electrons interagissant dans un potentiel physique (b) Particules fictives non -interactives évoluant dans un potentiel effectif.	32
Figure II.3	Diagramme illustrant la procédure itérative utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham.	37
Figure II.4	Modélisation du potentiel Muffin-Tin : Approche RMT.	38
Figure II.5	Structure du code WIEN2K.	46
Figure III.1	Disposition cristalline de trois compositions semi-Heusler XYZ.	50
Figure III.2	Évolution de l'énergie totale en relation avec le volume pour trois type de structure cubique à l'état NM pour l'alliage NaScSi par GGA.	53
Figure III.3	Schéma diagrammatique illustre les bandes d'énergie au sein d'un matériau solide.	55
Figure III.4	Corrélation entre l'emplacement des bandes d'énergie et le niveau de Fermi	55
Figure III.5(a)	Structure de bande électronique du NaScSi (hH) avec le GGA.	57
Figure III.5 (b)	Analyse de la Structure de bande électronique du NaScSi (hH) avec le mBJ-GGA.	58
Figure III.6 (a)	Dos calculé par la GGA pour NaScSi.	60
Figure III.6 (b)	Dos calculé par la MBJ-GGA pour NaScSi.	61
Figure III.7	Pression en fonction des constantes élastiques, module de compressibilité B, le module de cisaillement G et la pression de Cauchy C' pour (hH) le NaScSi par l'approximation GGA.	65
Figure III.8	Pression en fonction du rapport B/G, du coefficient de Poisson ν et du facteur d'anisotropie A pour l'alliage NaScSi par l'approximation GGA.	67

Figure III.9	Évolution de la composante réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ du composé NaScSi en relation avec l'énergie des photons par mBJ-GGA.	69
Figure III.10	Variation de la composante imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ du composé NaScSi en relation avec l'énergie des photons par mBJ-GGA.	70
Figure III.11	Identification des différentes énergies de transition interbande V_i-C_j pour NaScSi correspondant aux pics d'énergie de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique par mBJ-GGA.	71
Figure III.12	Indice de réfraction (n) en relation avec l'énergie des photons dans le matériau NaScSi, calculée à l'aide de la méthode mBJ-GGA.	74
Figure III.13	Dépendance de la variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ par rapport à l'énergie des photons pour le matériau NaScSi par mBJ-GGA.	75
Figure III.14	Évolution la réflectivité $R(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons du NaScSi par mBJ-GGA.	76
Figure III.15	Dépendance de l'absorption des photons du NaScSi envers l'énergie, analysée à travers le modèle mBJ-GGA.	77
Figure III.16	Conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons du composé NaScSi par mBJ-GGA.	79
Figure III.17	Changement du volume V en relation avec la température et de la pression pour le composé NaScSi.	82
Figure III.18	Changement de capacité thermique C_v en relation avec la température et de la pression pour le NaScSi.	83
Figure III.19	Changement du module de compressibilité B (exprimé en GPa) en relation avec la température et la pression pour le NaScSi.	84
Figure III.20	Variation du module de la dilatation thermique α en relation avec la température et la pression pour le matériau NaScSi.	85
Figure III.21	Changement de l'entropie S en relation avec la température et de la pressions pour le matériau NaScSi.	86
Figure III.22	Structure de bandes de composée Na_{0.75}Nd_{0.25}ScSi par l'approximation GGA	88
Figure III.23	Densité d'états partielle et total du composé Na_{0.75}Nd_{0.25}ScSi par l'approximation GGA.	89

Liste des tableaux

Tableau I.1	Occupations des sites non équivalents pour les demi-Heusler	09
Tableau I.2	Diverses configurations des alliages full-Heuslers	12
Tableau I.3	Emplacements des atomes pour les Heuslers quaternaires $XX'YZ$	15
Tableau III.1	Emplacements de Wyckoff pour les trois configurations atomiques dans le cas semi-Heusler XYZ à l'état non magnétique	50
Tableau III.2	Positions occupées pour une structure cubique (C1b) de l'alliage hH NaScSi.	52
Tableau III.3	Paramètre du réseau (\AA), et le module de compressibilité B, leur première dérivée B', l'énergie minimale E et l'énergie de cohésion de NaScSi pour l'état non magnétique calculés par la (GGA).	53
Tableau III.4	Gap énergétique par GGA et mBJ-GGA pour l'alliage NaScSi (Les énergies en eV)	56
Tableau III.5	Détermination des propriétés élastiques de NaScSi : Constantes C11, C12, C44 (en GPa), module de compressibilité B (en GPa), module de Young E, module de cisaillement G (en GPa), coefficient de Poisson (ν), paramètre anisotrope A et rapport B/G.	64
Tableau III.6	Positions des pics ϵ_2 avec les transitions électroniques sur la structure de bande dominantes et leurs réglages dans la zone de Brillouin pour l'alliage NaScSi par mBJ-GGA	72
Tableau III.7	Valeurs des paramètres de maille à l'équilibre a (en \AA), du module de compression B (en GPa), ainsi que de sa dérivée B_0 pour les composés : NaScSi, NdScSi et $\text{Na}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{ScSi}$	88
Tableau III.8	Propriétés élastiques des composés: NaScSi, NdScSi et $\text{Na}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{ScSi}$ ont été calculées par GGA.	90
Tableau III.9	Valeurs obtenues pour le moment magnétique total et partiel en μB pour le composé $\text{Na}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{ScSi}$ par l'approximation GGA	91

Table des matières

Introduction Générale	2
-----------------------------	---

Chapitre I : Les alliages heusler

I.1. Introduction.....	6
I.2 Structure cristalline des alliages d'Heusler.....	8
I.2.1 Alliages demi-Heusler	8
I.2.2 Les alliages full-Heusler	10
I.2.3 Les alliages Heusler inversés.....	13
I.2.4 Les alliages d'Heusler quaternaires	14
I.3. Technique de fabrication des alliages Heusler	15
I.4. Comportement magnétique des alliages d'Heusler	16
I.5. Le ferromagnétisme demi-métallique.....	17
I.6. Les applications	18
Références	20

Chapitre II: Méthodes de calcul

II.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	24
II.1.1. Introduction	24
II.1.2. L'équation de Schrödinger	24
II.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	25
II.1.4. Approximation de Hartree.....	27
II.1.5. Approximation de Hartree-Fock	27
II.1.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	28
II.1.6.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	29
II.1.6.2. Les équations de Kohn et Sham	30
II.1.6.3. La fonction d'échange et de corrélation.....	32
II.1.7. Approximations utilisées en DFT.....	33
II.1.7.1 L'approximation de la densité locale (LDA)	33
II.1.7.2 La méthode d'estimation de la densité locale de spin.....	33
II.1.7.3 Estimation du Gradient Généralisé.....	34
II.1.7.4. Estimation de Becke-Jonshon modifiée	34
II.1.8. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	35
II.2. Méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW).....	36
II.2.1. Introduction	36
II.2.2. l'Approche des Ondes Planes Améliorées	37

II.2.3. La technique des ondes planes augmentées linéarisées.....	39
II.2.4. Les fonctions des énergies de linéarisation	40
II.2.5. Développement en orbitales locales	40
II.2.6. Approche LAPW+LO	41
II.2.7. La méthode APW+lo.....	41
II.2.8. Principe de la méthode FP-LAPW	42
II.2.9. Code de calcul Wien2k.....	43
II.2.9.1. Initialisation.....	43
II.2.9.2. Calcul Auto-Cohérent.....	44
II.2.9.3. Détermination des propriétés.....	44
Références	46

Chapitre III: Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	49
III.2. La structure cristalline des composés XYZ	49
III.3. Propriétés structurales	51
III.4. Propriétés électroniques	54
III.4.1. Analyse de la Bande Électronique	54
III.4.2. Densités totales et partielles d'états (DOS)	58
III.5. Les propriétés élastiques	61
III.5.1. L'anisotropie élastique	63
III.5.2. Module cisaillement G.....	63
III.5.3. Module de Young.....	63
III.5.4. Coefficient de poisson.....	64
III.6. Propriétés optiques	67
III.6.1. Fonction diélectrique.....	68
III.6.2. Coefficient de réfraction	74
III.6.3. Coefficient d'extinction $k(\omega)$	75
III.6.4. Réflectivité	76
III.6.5. Coefficient d'Absorption	77
III.6.6. Conductivité	79
III.7. Propriétés thermodynamiques.....	80
III.8. Caractéristiques thermodynamiques	83
III.9. Caractéristiques structurales, élastiques et magnétiques des composés $\text{Na}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{ScSi}$	90
III.9.1. Structure cristalline et détails computationnels du composé $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$	90
III.9.2. Propriétés élastiques des composés (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ et (HH) MnScSi	93

II.9.3. Les propriétés magnétiques	95
Références	96
Conclusion générale.....	100

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Le domaine du stockage de l'information a été fortement impacté par l'émergence de l'électronique de spin ou spintronique, qui a vu le jour en 1988. La découverte de la magnétorésistance tunnel (TMR) en 1975 par Michel Jullière [1], ainsi que l'introduction d'un courant polarisé en spin provenant d'une substance ferromagnétique dans un métal non magnétique, initialement proposée par Mark J. et Robert HS en 1985 [2], ont joué un rôle crucial dans le développement de ce secteur. En 1988, Fert et ses collaborateurs ont introduit le concept de magnétorésistance géante, marquant ainsi une avancée significative dans le domaine de la science et de la technologie. Par la suite, en 1989, Grünber et ses collègues ont réalisé un tournant décisif pour les progrès de la spintronique. L'année 2007 a revêtu une grande importance pour eux, puisque leur découverte majeure leur a permis de recevoir le prestigieux prix Nobel de physique [3].

L'application de méthodes de simulation a contribué à faire progresser l'étude scientifique d'une multitude de phénomènes physiques et chimiques. Ce développement a introduit une nouvelle dimension dans l'exploration de ces phénomènes, permettant aux chercheurs de déterminer et d'analyser leurs propriétés avec une précision accrue. L'impact de ces méthodes sur la recherche dans ce domaine a été significatif et essentiel à son progrès. L'une des nombreuses techniques employées dans la recherche scientifique est connue sous le nom de méthodes ab-initio [4]. Ces méthodes se sont avérées très efficaces dans le calcul des structures électroniques et sont devenues incontournables dans l'étude des systèmes complexes. Dans certains cas, ils ont même remplacé des expériences de laboratoire coûteuses et dangereuses. En général, ces techniques reposent fondamentalement sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), un concept initialement introduit dans les années 1920 par le physicien britannique Thomas [5, 6]. P. Hohenberg et W. Khon ont ensuite approfondi la théorie en 1964 [7]. Grâce à cette théorie, les chercheurs peuvent calculer à la fois l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique d'un système cristallin en utilisant un processus qui résout l'équation de Schrödinger [8]. L'usage de cet outil théorique particulier a été largement répandu en raison de son efficacité à anticiper les propriétés des matériaux, englobant à la fois les caractéristiques structurales et magnétiques, électroniques, élastiques, optiques, et thermoélectriques.

La quête de nouvelles substances dans le domaine de la spintronique a abouti à l'identification d'une catégorie remarquable d'alliages, désignée sous les noms d'alliages Heusler et d'alliages quasi-Heusler.

La structure électronique de ces alliages en fait des candidats prometteurs pour diverses applications. Cette structure permet la création de propriétés souhaitables, telles que les ferromagnétiques semi-métalliques [9, 10], les antiferromagnétiques [11], les conducteurs semi-amagnétiques [12, 13] et même les supraconducteurs [14, 15]. De plus, de nouveaux domaines d'application sont apparus ces dernières années, La thermoélectricité et les cellules solaires sont des exemples de technologies environnementales.

Les alliages Heusler qui possèdent des propriétés semi-métalliques se sont avérés extrêmement précieux dans diverses applications liées à la magnétorésistance, aux jonctions tunnel magnétiques et à la magnétorésistance géante. En 1903, Friedrich Heusler a découvert une classe unique de composés intermétalliques. Les composés appelés composés Heusler portent son nom.

L'exemple le plus notable est Cu_2MnAl , qui est ferromagnétique malgré ses composants élémentaires dépourvus de cette qualité. Plus d'un millier de composés relèvent du parapluie composé de Heusler, la plupart étant des semi-conducteurs ternaires ou des matériaux métalliques avec une stœchiométrie 1: 1: 1 ou 2: 1: 1. Ceux-ci sont appelés respectivement Half-Heusler et Full Heusler [16]. Depuis 1983, Le groupe de chercheurs, dont Groot [17], a prévu la présence d'une semi-métallique dans le composé NiMnSb , l'avantage pour les Heuslers a été ravivé. Les recherches théoriques et expérimentales se concentrent désormais sur ces matériaux uniques. Les calculs ab-initio ont anticipé que, à l'exception de NiMnSb , plusieurs autres alliages Heusler présentent une caractéristique de demi-métaux avec un taux de polarisation de spin de 100 %.

L'objectif de cette recherche est de fournir une analyse théorique des propriétés de l'alliage NaScSi . Cela inclut ses caractéristiques structurelles, électroniques, élastiques et optiques. Le logiciel WIEN2K exploite la méthodologie des ondes planes augmentées, qui repose sur les principes fondamentaux de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

L'œuvre que nous avons produit est comprend trois sections. La séquence de ces sections est la suivante :

- Au premier chapitre, les lecteurs sont présentés à un large aperçu des alliages Heusler et demi-Heusler. Cela comprend un examen détaillé de leur structure cristalline, de leurs principales caractéristiques et de leurs applications pratiques.
- La section d'ouverture du chapitre, elle fournit une exposition approfondie des principes fondamentaux de la DFT. Elle explore les théorèmes élaborés par Hohenberg et Kohn, les équations de Kohn et Sham et la détermination de l'énergie de corrélation d'échange, en prenant en compte de nombreuses approximations, notamment GGA et GGA+U.
- La partie suivante du chapitre, elle se focalise sur l'explication des fondements de la technique des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) employée dans WIEN2k. En outre, une vue d'ensemble de WIEN2k est fournie.
- La troisième section est consacrée à l'exposition et à l'examen des résultats dérivés de l'étude du semi-conducteur NaScSi , en particulier ses attributs structurels, électroniques, élastiques et optiques. De plus, ce chapitre se penche sur l'étude du dopage ferromagnétique dans ces composés, en particulier avec l'utilisation de l'atome de néodyme (Mn) comme dopant.
- Au final, une vue d'ensemble complète qui englobe tous les résultats, qu'ils soient théoriques ou bibliographiques, est présentée comme une conclusion universelle.

Référence:

1. Julliere, M., *Tunneling between ferromagnetic films*. Physics letters A, 1975. **54**(3): p. 225-226.
2. Johnson, M. and R.H. Silsbee, *Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals*. Physical review letters, 1985. **55**(17): p. 1790.
3. Ortiz Hernandez, G., *Élaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences*. 2013, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
4. ROUABHIA, A., *Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($M = Zn, Al, Ga, et Sn$)*. 2010, Mémoire de magister: Physique. ORAN: Université des Sciences et de la
5. Dirac, P.A.M., *Quantum mechanics of many-electron systems*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1929. **123**(792): p. 714-733.
6. Dreizler, R. and E. Gross, *Density Functional Theory Springer Verlag*. Berlin New York, 1990.
7. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
8. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
9. Endo, K., et al., *Anomalous Giant Magnetoresistance in Heusler-Type Alloys $Fe_{2+x}V_{1-x}Ga$* . Journal of the Physical Society of Japan, 1997. **66**(5): p. 1257-1260.
10. Kawamiya, N., et al., *Electrical-resistance maximum near the Curie point in $(Fe_{1-x}V_x)_3Ga$ and $(Fe_{1-x}Ti_x)_3Ga$* . Physical Review B, 1991. **44**(22): p. 12406.
11. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(13): p. 134428.
12. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174429.
13. Graf, T., et al., *Electronic structure and transport properties of the Heusler compound Co_2TiAl* . Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(8): p. 084003.
14. Barth, J., et al., *Thermoelectric properties of $CoTiSb$ based compounds*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009. **42**(18): p. 185401.
15. Gofryk, K., et al., *Magnetic and transport properties of the rare-earth-based Heusler phases $R Pd Z$ and $R Pd_2 Z$ ($Z = Sb, Bi$)*. Physical Review B, 2005. **72**(9): p. 094409.
16. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Verh. DPG, vol. 5*. 1903, Springer, Berlin.
17. De Groot, R. and F. Mueller, *PG v. Engen, and KHJ Buschow*. Phys. Rev. Lett, 1983. **50**(25): p. 2024-2027.

Chapitre I

les alliages Heusler

I.1. INTRODUCTION

L'année 1903 marque le début d'une ère de matériaux fascinants, grâce aux découvertes de Fritz Heusler. Il trouva qu'un alliage composé de Cu₂MnAl présentait des propriétés ferromagnétiques, malgré le fait que ses composants individuels étaient des matériaux non magnétiques classés comme alliages Heusler [1, 2].

Actuellement, il existe un groupe important de substances extraordinaires, comptant plus de 3000 composés. Ces composés sont classés comme matériaux ternaires, ce qui signifie qu'ils sont constitués d'un élément non magnétique et deux métaux de transition. En raison de leur gamme variée de caractéristiques, ces composés pourraient présenter les propriétés des supraconducteurs, des semi-métaux, des semi-conducteurs et de divers autres phénomènes.

La figure I.1 offre une vue d'ensemble des différentes possibilités de combinaisons d'éléments qui peuvent être utilisées pour concevoir ces matériaux. Elle met en évidence les nombreuses possibilités de permutation des éléments chimiques qui peuvent conduire à la création de ces matériaux spécifiques.

Composés Heusler X₂YZ

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra																		

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments montre les combinaisons envisageables des alliages Heusler.[3]

Compter la quantité d'électrons de valence dans les composés de Heusler est une méthode étonnamment efficace pour prédire leurs propriétés[4].

Les composés magnétiques X_2YZ appartiennent à une large classe de matériaux qui présentent divers types d'activité magnétique et des propriétés magnétiques à multiples facettes.

Ces propriétés comprennent les effets magnéto-optiques[5], les propriétés magnétocaloriques [6] et les caractéristiques magnéto-structurales [7].

Les alliages Heusler possédant des propriétés semi-métalliques et ferromagnétiques exhibent une nature semi-conductrice dans une orientation de spin donnée, tandis qu'ils démontrent un comportement métallique dans l'orientation de spin inverse. Ces alliages sont considérés comme plus favorables à une utilisation dans la technologie de spintronique car ils démontrent une polarisation de spin électronique de conduction complète et une température de Curie Extrêmement haut, les alliages Heusler fascinent depuis longtemps les chercheurs [8].

Ces dernières années, les alliages Heusler ont suscité un nouvel engouement. Deux phénomènes magnétiques en particulier, la magnétorésistance géante (GMR) et la magnétorésistance tunnel, ont capté l'intérêt dans le domaine de spintronique, en raison de leurs applications potentielles [9, 10]. Les caractéristiques magnétiques des matériaux peuvent être manipulées et régulées grâce à l'utilisation de ces phénomènes, Cette découverte révolutionnaire présente de nouvelles possibilités pour le progrès des équipements électroniques, permettant une plus grande efficacité

Le terme "alliages Heusler" est devenu un terme générique pour deux catégories différentes de matériaux. La première catégorie est Semi-Heuslers, qui peut être identifiée par la formule générale XYZ. La seconde catégorie comprend les alliages Full-Heusler (X_2YZ). Les éléments X et Y appartiennent au groupe des métaux de transition, tandis que l'élément Z provient du groupe III-V. Ces matériaux présentent une diversité de propriétés remarquables, Ils couvrent un large éventail de propriétés, allant des aimants et des semi-conducteurs aux isolants topologiques.

La figure I.2 offre un aperçu complet et détaillé des différentes applications technologiques de la spintronique, en mettant en évidence plusieurs domaines tels que la thermoélectrique et l'optoélectronique. Cette figure permet de visualiser les multiples possibilités offertes par la spintronique en termes d'exploitation des propriétés des matériaux magnétiques et de leur interaction avec le spin des électrons.

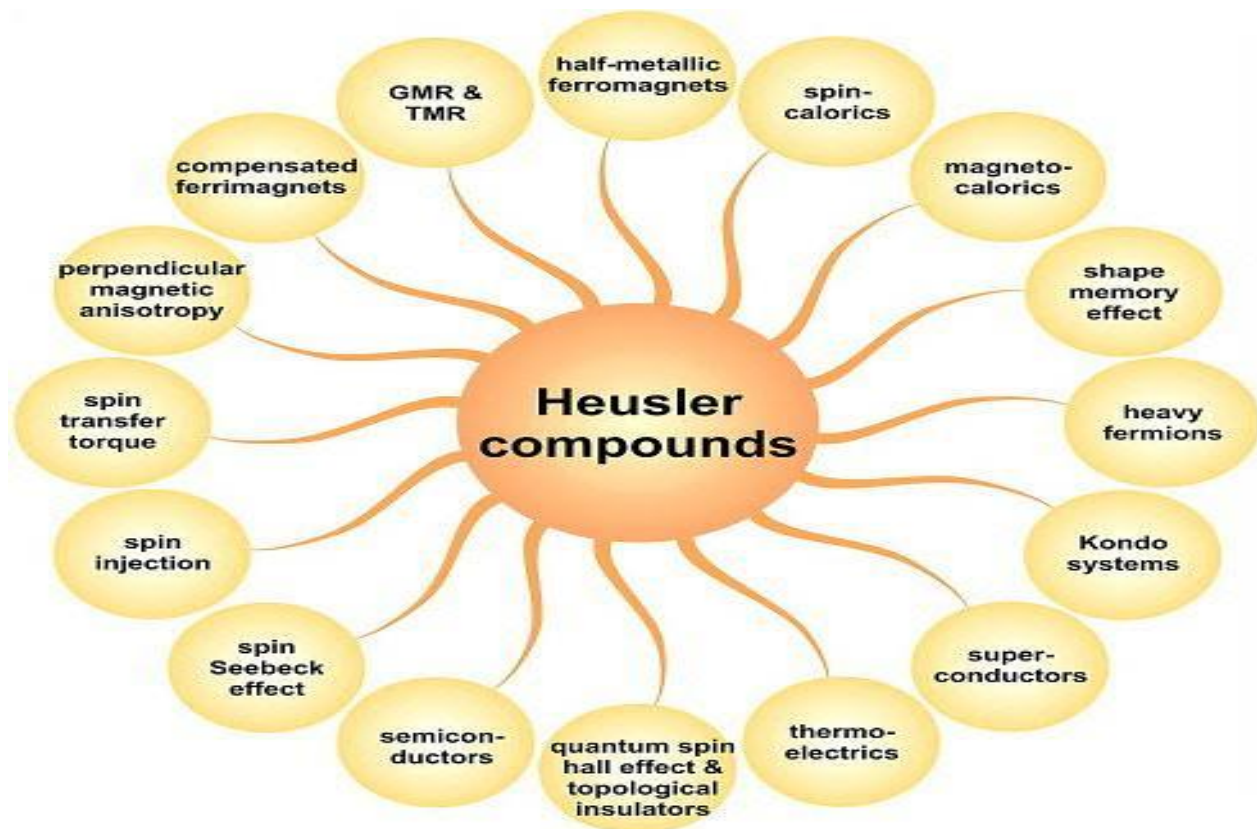


Figure I.2 : Vue d'ensemble des différents aspects des heuslers [11].

I.2 STRUCTURE CRISTALLINE DES ALLIAGES D'HEUSLER

La classification des alliages Heusler dépend de leur composition chimique spécifique. Généralement, ces alliages pourraient être divisés en deux catégories principales : les alliages Half-Heusler et les alliages Full-Heusler.

I.2.1 ALLIAGES DEMI-HEUSLER

En général, les alliages Half-Heusler XYZ sont constitués de deux composants distincts : l'un étant covalent et l'autre ionique. Au sein de ces alliages, les sites X et Y sont occupés par des atomes ayant une nature cationique, tandis que le site Z est désigné comme son homologue anionique [12].

Dans les formules chimiques, Habituellement, l'élément ayant l'électropositivité la plus élevée se situe au début d'une formule chimique. Cela peut faire référence à un large éventail d'éléments, y compris les éléments du groupe principal, les éléments de terres rares ou même les métaux de transition. Cela signifie que dans la formule de l'alliage, l'élément avec l'électronégativité la plus élevée est généralement situé à l'extrémité de la formule. En général, cet élément appartient généralement au groupe principal et se trouve dans la deuxième moitié du tableau périodique [4, 13].

Les alliages demi-Heusler peuvent être identifiés par leur formule générale, XYZ, et leur structure cristalline cubique qui n'est pas Centro symétrique - le numéro de groupe d'espace est 216, F-43m, C1b. La constitution de cette structure s'effectue en remplissant les positions du réseau octaédrique avec une structure de type tétraédrique, similaire à ZnS. La structure dite semi-Heusler est identifiable par la présence de trois sous-réseaux de nature cubiques à faces centrées (fcc) qui se pénètrent

mutuellement, et où les atomes X, Y et Z occupent chacun un sous-réseau au sein de la structure globale du réseau [14]. Les emplacements de ces atomes se situent respectivement en 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

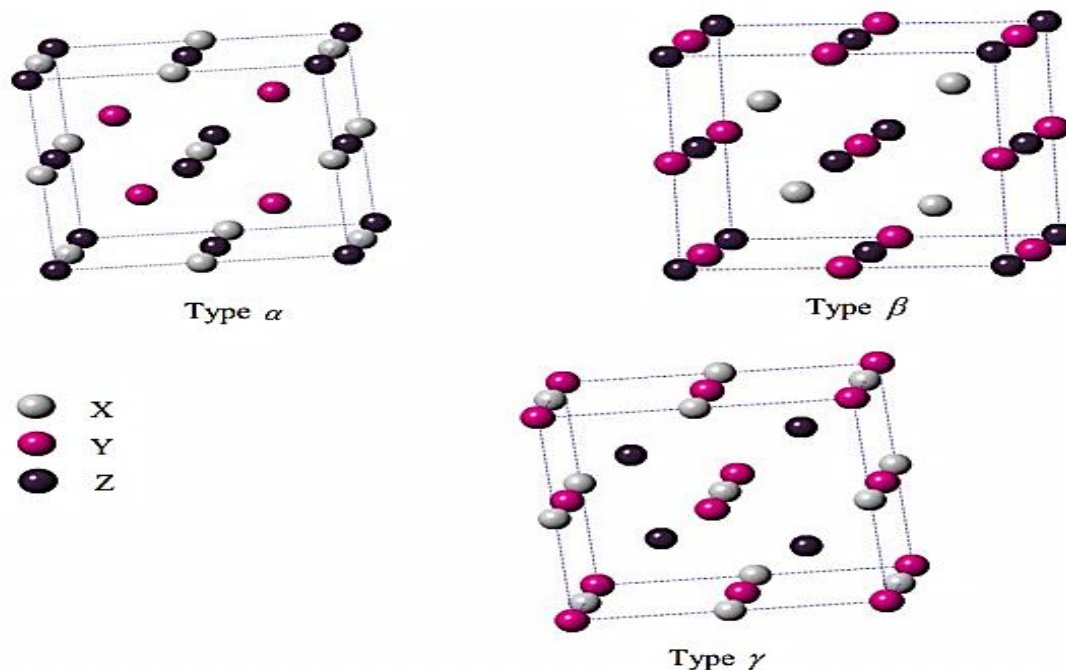


Figure I.3 : Trois types α , β , γ des alliages Half-Heusler [15].

Les coordonnées des atomes qui peuvent être localisés dans les trois arrangements atomiques potentiels non équivalents imaginables des alliages demi-Heusler sont regroupées dans le tableau 1 [16, 17].

L'image ci-dessus illustre ces trois arrangements.

Composé	X	Y	Z
Type α	(0,0,0)	(0.25 , 0.25 , 0.25)	(0.75 , 0.75 , 0.75)
Type β	(0.25 , 0.25 , 0.25)	(0,0,0)	(0.75 , 0.75 , 0.75)
Type γ	(0,0,0)	(0.5 , 0.5 , 0.5)	(0.75 , 0.75 , 0.75)

Tableau 1.1. Occupations des sites non équivalents pour les demi-Heusler [18].

Essentiellement, Le sous-réseau ZnS est la caractéristique déterminante de la structure semi-Heusler, présent en positions Wyckoff 4a et 4c. Cette structure contient également des sites octaédriques occupés en position 4b. Les propriétés électroniques remarquables proviennent de l'existence d'une interaction de liaison covalente conséquente entre deux éléments constitutifs au sein de la structure. De plus, Il est important de souligner que les atomes situés en positions 4a et 4b forment un réseau similaire à celui que l'on trouve dans le chlorure de sodium (NaCl), ce qui signifie que leur interaction est principalement ionique. La disposition des atomes est déterminée par la composition chimique des

éléments présents. Il est courant d'observer deux types d'ordre atomique, en particulier α et β (voir le tableau I.1), dans divers matériaux. Dans le cas de MgAgAs, les atomes d'Ag et d'As se rejoignent pour former un sous-réseau de type ZnS avec des liaisons covalentes, alors que Mg et Ag créent un réseau avec une structure similaire à NaCl [19].

Bien que MgAgAs reste l'exemple par excellence des composés semi-Heusler, Il est crucial de reconnaître que cette substance spécifique possède une configuration atomique qui la distingue de la majorité des autres composés au sein de sa classification désignée [1].

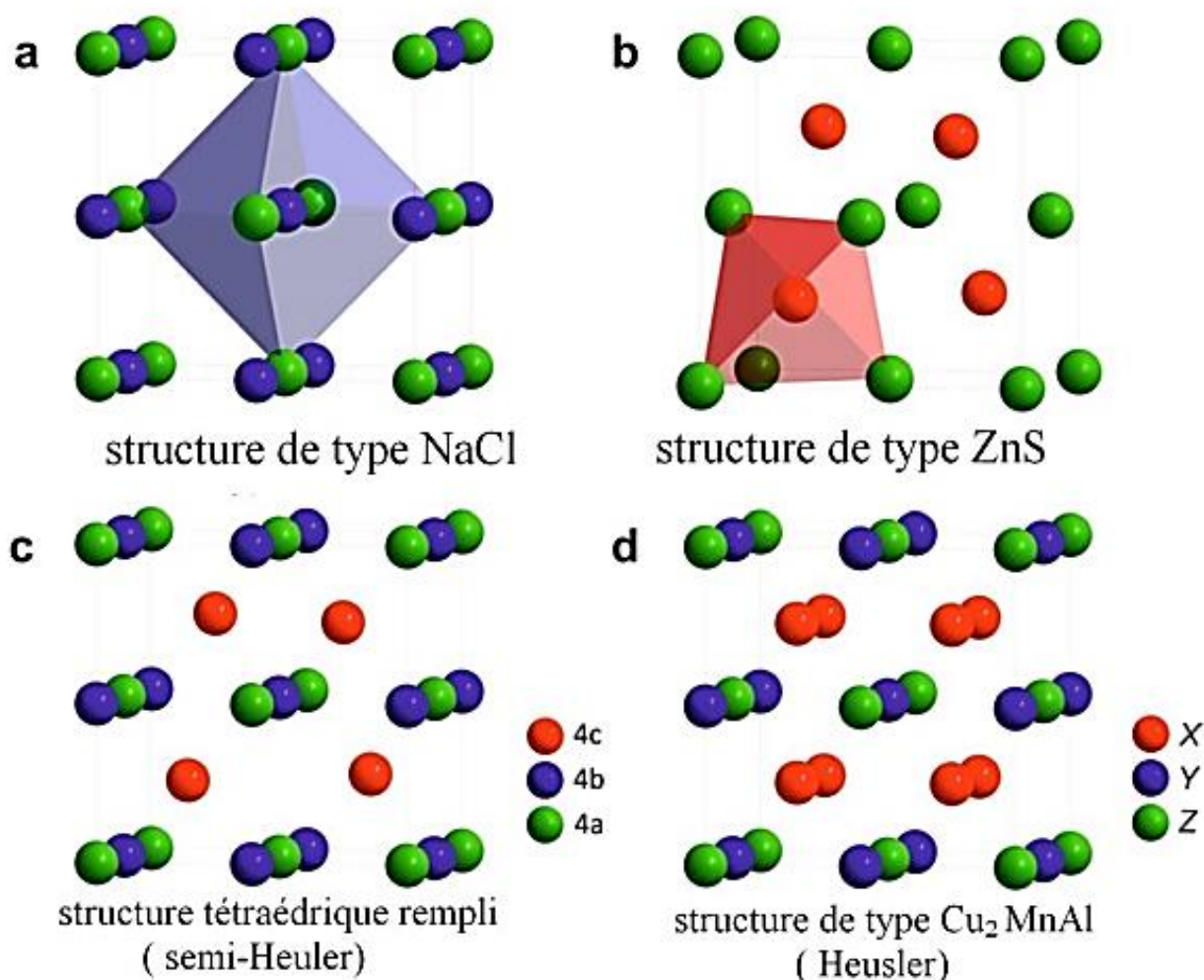


Figure I.4 : (a) la structure Rock salt, (b) la structure zinc blende et leurs relations avec la structure semi-Heusler (c) et avec la structure Heusler (d).

I.2.2 LES ALLIAGES FULL-HEUSLER

Les alliages Full-Heusler appartiennent à un groupe de composés intermétalliques. Les composés de formule chimique X_2YZ sont caractérisés par leur composition unique. Ces composés sont formés de métaux de transition X et Y, en plus d'un élément provenant du groupe III, IV ou V du tableau périodique, noté Z.

La phase ordonnée L21 de ces alliages a une phase cubique de réseau classique, comme représenté sur la figure I.5. Le composé Cu_2MnAl sert de prototype pour cette structure régulière [20, 21]. Les positions distinctes de Wyckoff sont occupées par les atomes X, Y et Z dans le groupe spatial $Fm\bar{3}m$ ($n^\circ 225$) de cette phase cubique impeccablement organisée, avec X en 8c, Y en 4a et Z en 4b. L'environnement cubique de chaque atome est courant, chaque atome X étant entouré de quatre atomes Y et de quatre atomes Z comme principaux voisins. Pendant ce temps, les atomes Y et Z sont entourés de huit atomes X du métal de transition opposé.

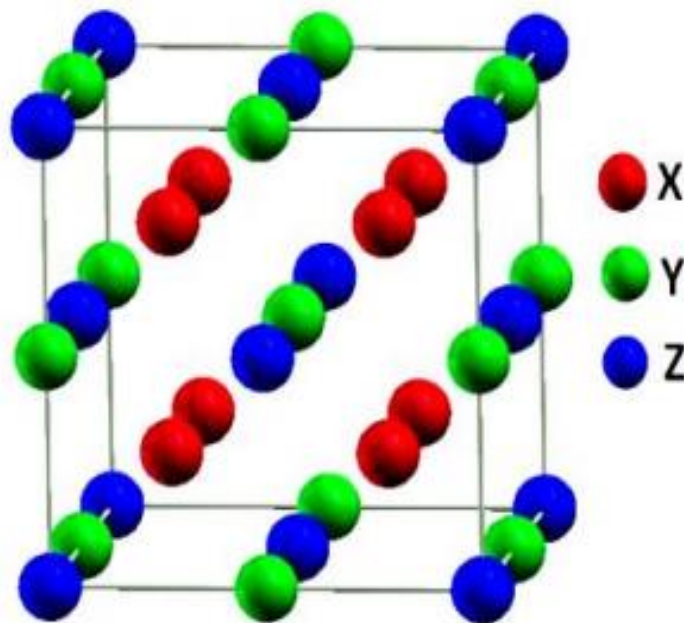


Figure I.5: Structure d'un alliage Full-Heusler.

La structure L21, qui est illustrée sur la cinquième figure, est essentiellement une superstructure de la structure CsCl. Dans certains cas, cependant, Il est important d'en reconnaître l'existence de certaines circonstances qui sont basées sur l'échelle d'électronégativité. La création d'un composé Heusler est réalisable en mélangeant deux alliages binaires partageant une structure CsCl [22]. Lorsque les atomes X occupent leurs positions spécifiques et qu'il n'y a qu'un désordre entre les sites des atomes Y et Z, cela conduit à la formation de la structure B2, comme illustré dans la sixième figure. En ce qui concerne la phase DO3, les atomes X et les atomes Y échangent des sites. Dans l'illustration présentée, Il a été observé que la phase A2 est obtenue lorsque les atomes X, Y et Z se répartissent de manière aléatoire sur les sites, comme le montre la sixième figure.

Les alliages Heusler complets présentent diverses structures désordonnées, notamment les structures L21, Y, A2, DO3 et B2[11], Les données relatives à ces mélanges sont consignées dans la base de données sur la structure des cristaux inorganiques, la base de données Strukturberichte, ainsi que la Base de données Pearson [11, 22, 23]. Le tableau I.2 présente une synthèse des diverses structures envisageables pour les alliages Heusler.

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO ₃	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaCl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

Tableau I.2 : Diverses configurations des alliages full-Heuslers [23].

La Figure I.6 [24] affiche les structures cristallines associées à divers types structurels, avec plus d'informations fournies dans les paragraphes suivants.

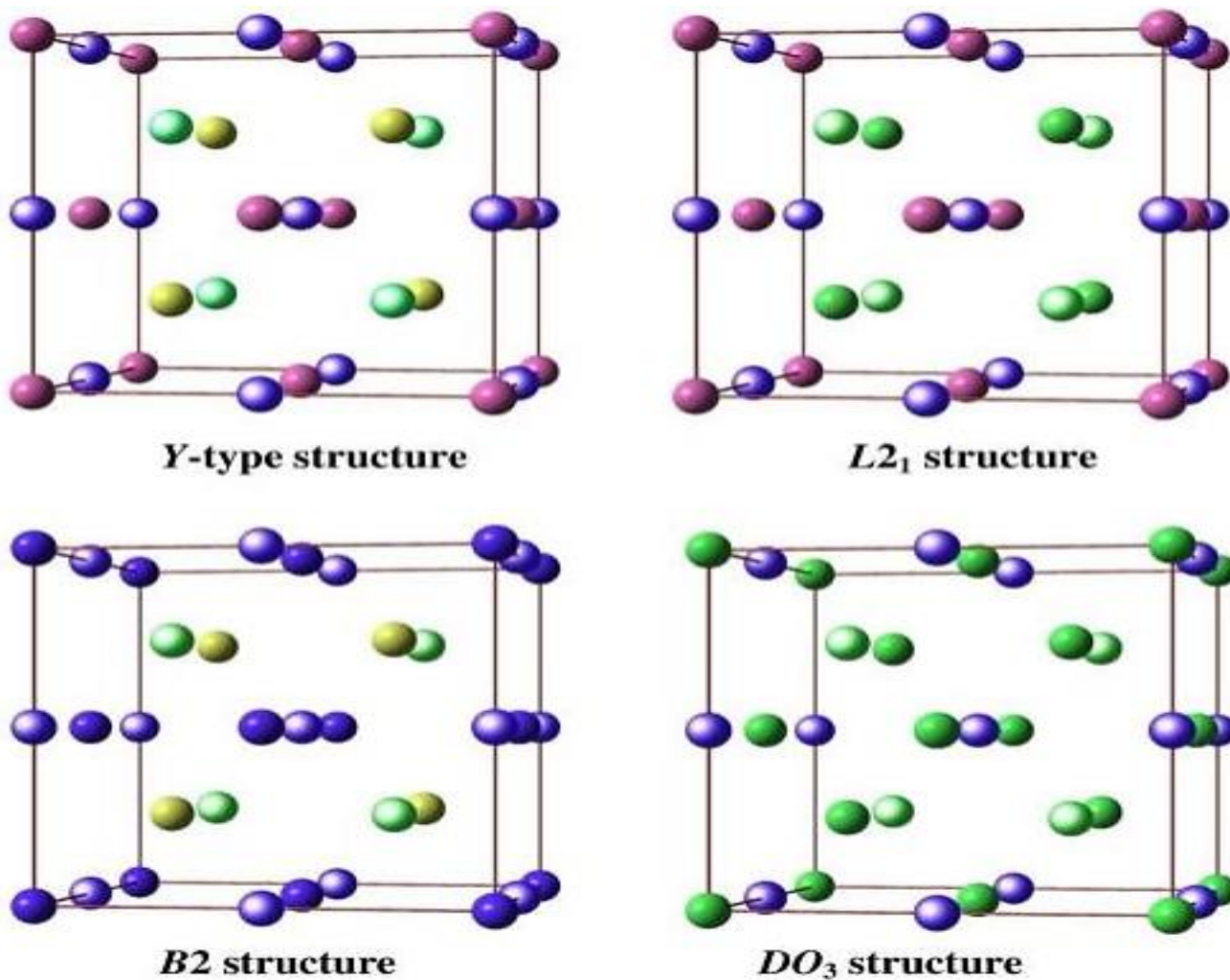


Figure I.6: Diverses sortes de structures pour les Heuslers.

I.2.3 LES ALLIAGES HEUSLER INVERSESES

Lors de l'examen des composés X_2YZ , On a remarqué qu'une structure de Heusler inverse, ayant une composition de 2:1:1, se forme lorsque le numéro atomique de l'élément Y dépasse à celui de X, sous réserve qu'ils se trouvent dans la même période du tableau périodique. Si le numéro atomique de Y dépasse celui de X, les deux étant dans la même période ($Z(Y) > Z(X)$), alors une structure spécifique peut être observée. Un exemple en ce sens est donné par (Mn_2CoSn) , où X est présent en 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4d (3/4, 3/4, 3/4) tandis que les coordonnées de Y et Z sont positionnées respectivement à 4c (0,25, 0,25, 0,25) et 4a (0, 0, 0). Cependant, L'arrangement mentionné peut se manifester dans une gamme de composés de métaux de transition de différentes époques [25]. Typiquement, Y occupe une position plus électropositive que X (Figure I.7).

La fusion de semi-conducteurs hautement cohérents et de températures de Curie élevées est ce qui rend les alliages Inverse Heusler si remarquables dans leurs applications technologiques. Un exemple spécifique en est l'alliage Cr_2CoGa , dont il a été démontré qu'il dépasse des températures de 1 000 K°[25]. Seuls quelques-uns de ces alliages ont été classés comme aimants aux propriétés semi-métalliques. Dans tous les cas, l'apparition d'une demi-métallité est inextricablement liée au modèle Slater-Pauling du moment de spin magnétique global [26]. Ces alliages présentent un potentiel important en termes d'applications en spintronique [27].

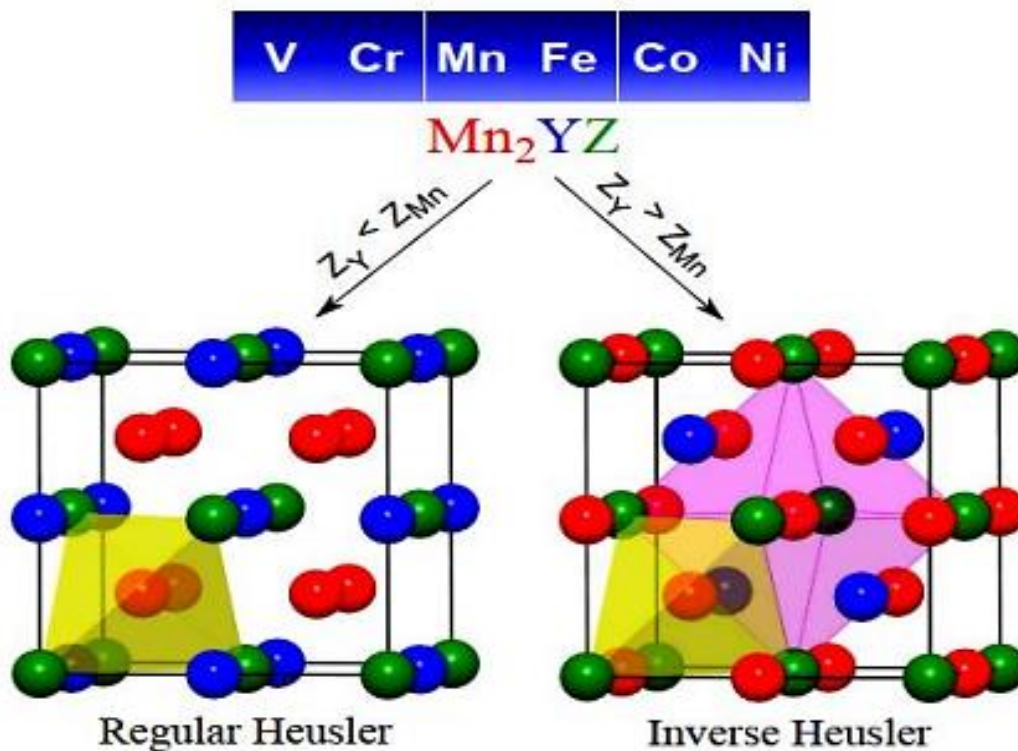


Figure I.7 : Alliages Heusler à base de Mn₂ (régulière et inverse).

I.2.4 LES ALLIAGES D'HEUSLER QUATERNAIRES

Le dernier ensemble d'alliages Heusler quaternaires, englobant quatre atomes distincts avec un rapport stœchiométrique égal de 1: 1: 1: 1, Il est possible de l'obtenir en substituant un des atomes de X dans le composé X_2YZ (qui sont des composés Heusler complets) par une transition dissemblable métal X'. Dans ce contexte, X, X' et Y signifient des métaux de transition, tandis que Z désigne les éléments du groupe principal. Il est à noter que la valence des atomes X' est généralement plus basse que celle des atomes X. Pendant ce temps, Y a une valence nettement inférieure à celle de X et de X'.

Les alliages considérés possèdent la structure LiMgPbSb, qui a été classée dans le groupe spatial F-43m [28] (No 216) et est indiquée par la formule chimique $XX'YZ$ [29].

Il existe trois formes potentielles pour la structure LiMgPdSn [30-33]: les variantes Y-(I), Y-(II) et Y-(III) (comme représenté sur la Figure I.8). Le tableau I.3 présente les emplacements atomiques distincts dans les Heusler quaternaires.

Les éléments	X	X'	Y	Z
Type I	4a (0,0,0)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4d (0.75, 0.75, 0.75)
Type II	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4a (0,0,0)	4d (0.75, 0.75, 0.75)
Type III	4a (0,0,0)	4b (0.5, 0.5, 0.5)	4c (0.25, 0.25, 0.25)	4d (0.75, 0.75, 0.75)

Tableau I.3 : Emplacements des atomes pour les Heuslers quaternaires $XX'YZ$.

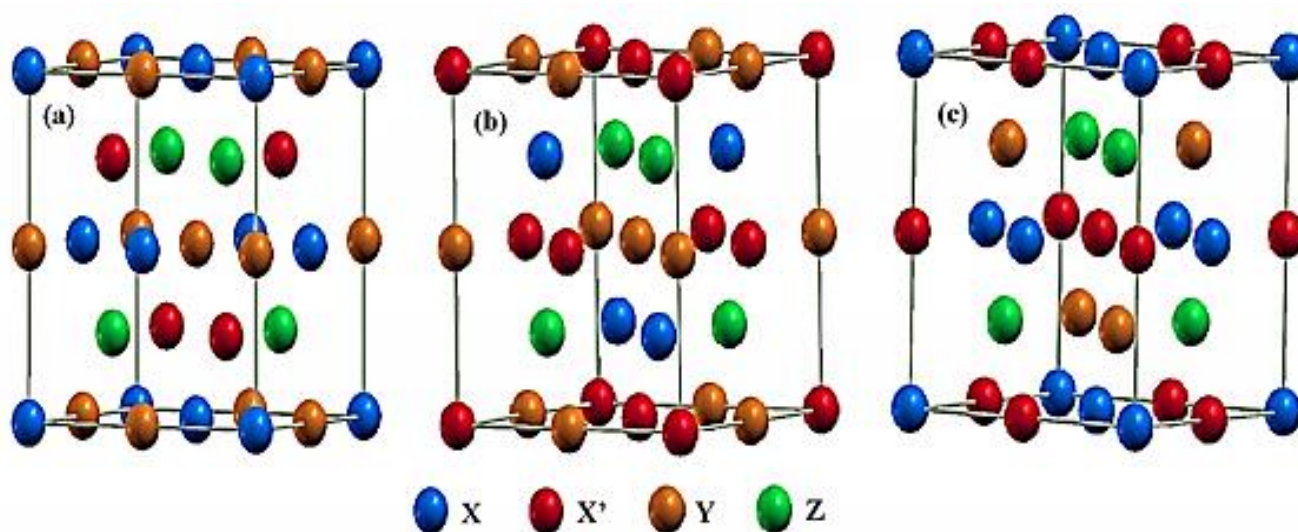


Figure I.8 : Trois configurations distinctes des Heusler quaternaires.

I.3. TECHNIQUE DE FABRICATION des ALLIAGES HEUSLER

La technique de fabrication des alliages Heusler implique un ensemble spécifique de procédures. Ces procédures sont conçues pour créer un alliage uniforme et stable composé de trois éléments différents. L'alliage résultant est connu pour ses propriétés physiques et chimiques uniques, Le matériau en question est très convoité par une multitude de domaines tant scientifiques que techniques, en raison de ses propriétés exceptionnelles.

La synthèse des composés de Heusler peut être réalisée par divers moyens. La technique la plus couramment employée est appelée SPS ou Spark Plasma Sintering [34]. Cette technique permet un frittage rapide des matériaux sans provoquer d'augmentation significative de la taille des grains.

Au cœur de cette technique se trouve un concept fondamental : l'utilisation d'une impulsion de courant continu incroyablement puissante. L'impulsion est appliquée à un mélange de poudres contenant des éléments spécifiés. L'objectif est de réchauffer rapidement la poudre en utilisant la chaleur produite par l'effet Joule. Les poudres ou, dans certains cas, En général, les nanoparticules sont habituellement disposées dans un contenant cylindrique en graphite. Pour appliquer une pression élevée, deux pistons sont utilisés ensemble, comme le montre la figure (I.9).

Après le processus de frittage, il est possible de conserver une microstructure ou une nanostructure préférée .La méthode en question tire son nom du terme "plasma", qui est dérivé de l'hypothèse selon laquelle le frittage entraîne la formation d'un plasma à la surface des grains [35].

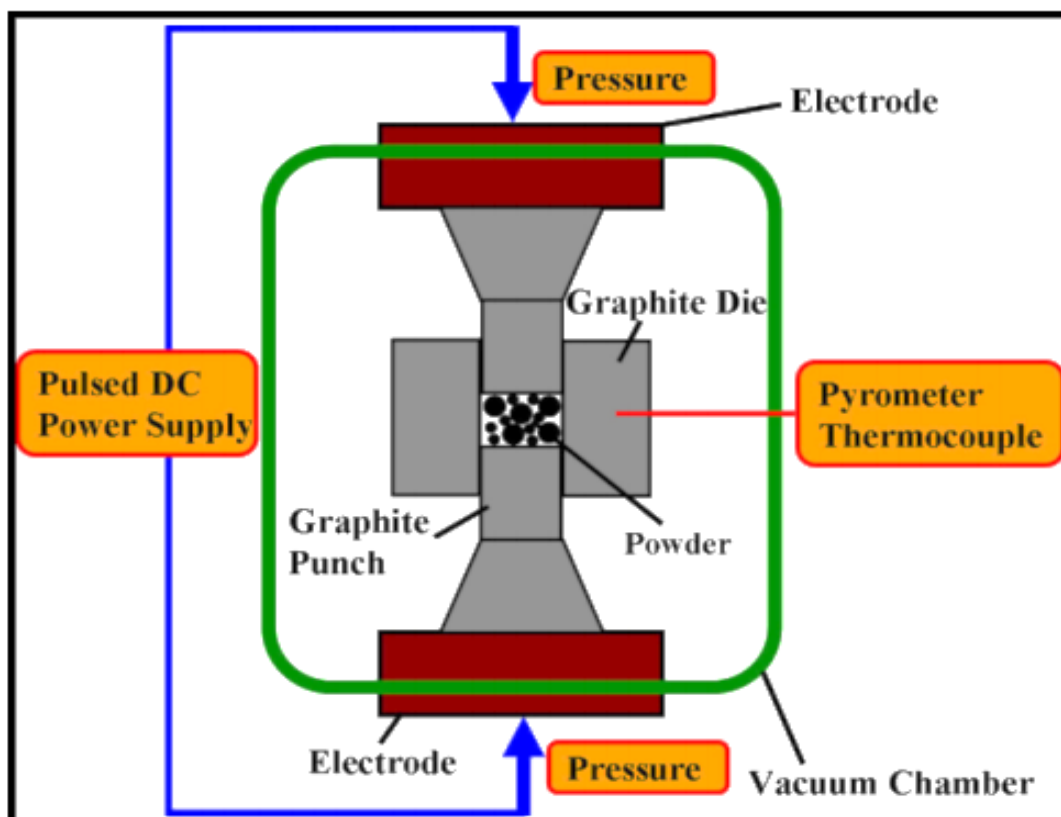


Figure I.9 : Principe d'opération d'un Spark Plasma Sintering.

I.4. COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES ALLIAGES D'HEUSLERS

La communauté scientifique est captivée par les alliages Heusler depuis leur découverte en 1903. La découverte du composé Cu_2MnAl , qui possède des propriétés ferromagnétiques malgré l'absence d'un tel arrangement dans ses éléments composants, est attribuée à F. Heusler [36, 37]. Toutefois, Après une période d'intérêt intense pour la création de tels composés, Après cette première étude, les recherches liées à ce sujet ont connu une diminution notable au cours des années suivantes. Sauf dans les années 70, ce domaine d'études a retrouvé du terrain et a recommencé à prendre de l'ampleur, avec seulement quelques comptes rendus publiés de composés Heusler nouvellement synthétisés [38, 39]. En 1983, de Groot et al. [40] ont fait une prédiction sur l'émergence d'un ferromagnétisme de nature semi-métallique dans MnNiSb , tandis que Kübler et al [41] ont fait une prédiction similaire pour Co_2MnSn . Ces découvertes ont revitalisé l'attention accordée aux matériaux Heusler dans la recherche scientifique.

Le sous-réseau magnétique des matériaux Heusler XYZ est supporté uniquement par des atomes occupant des sites octaédriques et a la capacité de maintenir un moment magnétique (Voir figure II.10a).

Les composés Heusler X_2YZ présentent des différences notables en raison de la présence de deux atomes X occupant des positions tétraédriques. Cela engendre une interaction magnétique entre les atomes X, conduisant à la formation d'un deuxième sous-réseau magnétique de nature plus décentralisée (voir Figure II.10b). La coexistence de deux sous-réseaux magnétiques dans les composés Heusler X_2YZ donne lieu à divers phénomènes magnétiques, parmi lesquels figurent le ferromagnétisme, le ferrimagnétisme et le ferromagnétisme semi-métallique.

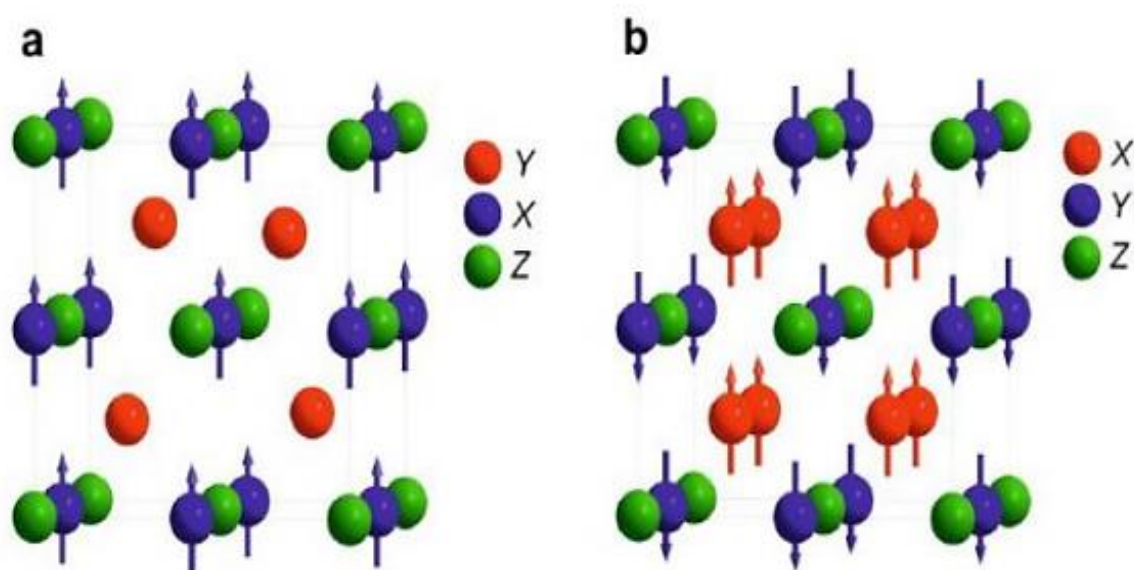


Figure I.10 : Configuration des composés Heusler, (a) configuration C1b (demi-Heusler) (b) configuration L21 (full-Heusler).

I.5. LE FERROMAGNETISME DEMI-METALLIQUE

Au début des années 1980, Groot et ses collègues ont introduit le terme "demi-métallicité". L'alliage NiMnSb a attiré une attention particulière pour l'investigation de sa structure de bande [42]. C'est un alliage de type demi-Heusler. L'introduction de ce terme a été documentée pour la première fois dans leur article de recherche [40].

Au cours de la décennie 1980, les caractéristiques magnéto-optiques uniques de divers composés entièrement Heusler ont servi de moteur pour étudier leurs structures électroniques. Étonnamment, Ces investigations ont conduit à une conclusion surprenante : Le terme "demi-métaux" désigne une catégorie de matériaux qui présentent des caractéristiques métalliques dans une seule direction de conduction (soit "spin-up" ou "spin-down"), La substance en question peut agir comme un isolant ou un semi-conducteur lorsqu'elle est orientée dans la direction opposée [43]. Ce phénomène est appelé ferromagnétisme semi-métallique [44, 45]. Pour classer davantage le ferromagnétisme semi-métallique, De Groot et ses collaborateurs ont élaboré un système de catégorisation qui identifie trois catégories distinctes [43].

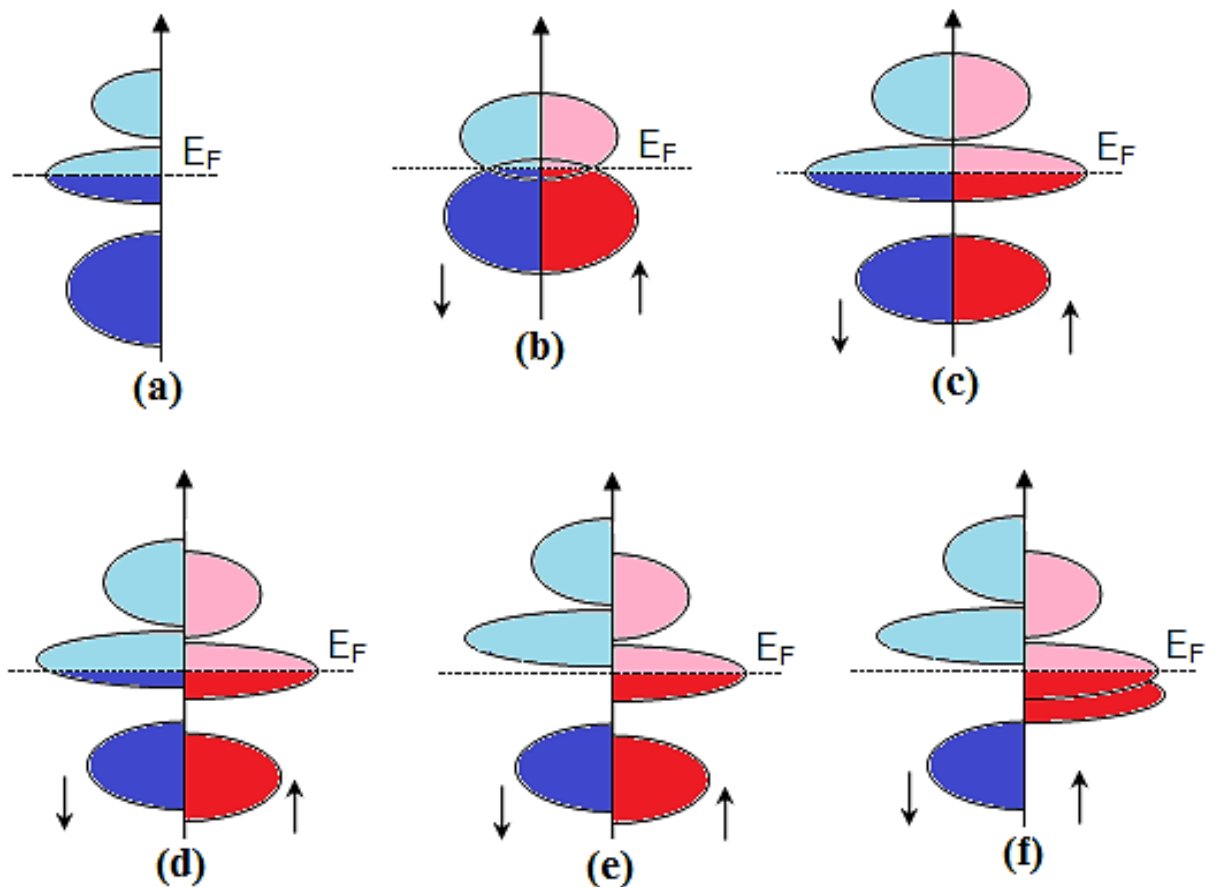


Figure I.11 : Schéma de distribution des densités d'états : (a) métal, (b) semi-métal, (c) métal, (d) ferromagnétique, (e) semi-métal ferromagnétique, et (f) semi-métal ferrimagnétique.

La densité d'états (DOS) de plusieurs cas est représentée dans la figure I.11. Dans le premier cas (a), on observe un métal avec une concentration de densité d'états au niveau de Fermi. En revanche, Le deuxième cas (b) dépeint un semi-métal avec une légère superposition entre les densités d'états à proximité du niveau de Fermi. Le troisième cas (c) illustre un métal prenant en compte la polarisation de spin, où les deux états présentent des propriétés équivalentes en ce qui concerne deux orientations de spin distinctes. Dans le quatrième cas (d), on observe la densité d'états d'un matériau ferromagnétique, où les états majoritaires et minoritaires sont alignés de manière non coïncidente, résultant de l'aimantation mesurable. Enfin, Dans le cinquième cas (e), Une forme spécifique de ferromagnétique, connue sous le nom de ferromagnétique semi-métallique (HMF), a récemment retenu l'attention. Ce HMF affiche les caractéristiques d'un isolant ou d'un semi-conducteur lorsqu'il tourne dans une certaine direction. Cependant, il adopte les qualités d'un métal lorsqu'il tourne en sens inverse. Grâce à leur polarisation de spin à 100 %, les matériaux HMF offrent un fort potentiel d'application dans des secteurs tels que la spintronique et l'optoélectronique. Dans ce dernier cas, la figure I.11 (f) présente un demi-métal ferrimagnétique.

La séparation totale des porteurs de charge dans un matériau ferromagnétique semi-métallique ne peut être réalisée que dans des conditions particulières, à savoir à une température du zéro absolu et en l'absence de toute interaction spin-orbite. Du fait que la majorité des composés Heusler sont composés uniquement d'éléments 3D, ils ne contiennent aucun couplage spin-orbite, ce qui en fait les candidats optimaux pour le ferromagnétisme semi-métallique.

I.6. LES APPLICATIONS

Au cours des années récentes, on a observé un renouveau d'intérêt pour les alliages Heusler. Leurs diverses propriétés les rendent parfaitement adaptés à une utilisation sur une gamme d'appareils, ce qui explique leur utilisation généralisée. Cette particularité a été anticipée à l'origine par de Groot et ses collaborateurs en 1983, particulièrement en ce qui concerne le Half-Heusler [40]. Par la suite, en 2002, Galanakis et ses collègues ont également anticipé que les alliages Full-Heusler présentaient des caractéristiques semi-métalliques [46, 47]. Il n'est pas possible d'affirmer que les caractéristiques distinctives des alliages Heusler les positionnent comme des candidats privilégiés pour être utilisés comme électrodes dans les jonctions tunnel magnétiques.

Une particularité notable de ces alliages dont il est question réside dans leur remarquable capacité à maintenir une température de Curie élevée. Cette caractéristique est particulièrement cruciale dans les alliages Full-Heusler. La résistance de l'alliage peut être attribuée à la liaison robuste entre ses différentes espèces constitutives au niveau atomique. Les Full-Heuslers, qui ne possèdent pas de sites vacants dans leur réseau, exhibent des températures de Curie supérieures à celles des Half-Heuslers. Par exemple, la température de Curie de Co_2MnSi a été estimée à 985 K, tandis que celle de Co_2FeGa dépasse les 1100 K [48]. Comparés à d'autres semi-métaux tels que la magnétite (Fe_3O_4), Les alliages Heusler présentent un avantage notable grâce à leur température de Curie élevée, se rapprochant de la

température ambiante pour la magnétite. Cependant, il convient de noter que la température de Curie des alliages Heusler est particulièrement élevée, ce qui leur confère un avantage remarquable en termes de stabilité thermique, les rendant plus attrayants pour une utilisation dans divers appareils.

À l'époque contemporaine, les composés de Heusler ont de nombreuses applications, dont l'une comprend leur utilisation dans l'étude des propriétés ferromagnétiques semi-métalliques dans divers domaines tels que la spintronique, la thermoélectricité et les supraconducteurs. Ceci est souligné par les recherches menées dans [3, 47, 49].

En plus de leur bonne conductivité électrique, ces matériaux présentent des capacités thermoélectriques élevées. Il convient de noter que leurs conductivités thermiques restent également à des niveaux remarquablement élevés. De plus, l'un de leurs attributs les plus convaincants est le potentiel de dopage sur l'un des trois sites, ce qui modifie efficacement les vibrations du réseau. Les facteurs de mérite de ces matériaux vont de 0,7 à 800k [50].

La capacité de modifier leur configuration est un attribut notable de certains alliages Heusler. Lorsqu'un champ extérieur est exercé sur eux. Ce phénomène se produit lorsque la structure cristalline subit une déformation en réponse à un champ magnétique, puis reprend sa forme d'origine lorsque le champ est supprimé. Connue sous le nom de mémoire de forme magnétique L'examen minutieux de la caractéristique particulière mentionnée a été approfondi dans le cas de l'alliage Ni_2MnGa , qui a montré une capacité de déformation impressionnante de 9 %, même sous le moindre champ magnétique. Trudel et ses collègues ont rédigé un article détaillé sur les alliages Full-Heusler à base de Co en 2010[51]. Cet article rassemblait la majorité des recherches sur le sujet, offrant une analyse complète.

RÉFÉRENCES

1. Heusler, F., *Über magnetische manganlegierungen*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 1903. **5**: p. 219.
2. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Magnetisch-chemische studien*. Verh. Dtsch. Phys. Ges, 1903. **5**: p. 219-232.
3. Felser, C., G.H. Fecher, and B. Balke, *Spintronics: a challenge for materials science and solid-state chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2007. **46**(5): p. 668-699.
4. Schuster, H.-U., et al., *Neutron-Diffraction Investigation of the Ternary LiAlSi and LiAlGe Compounds*. Z. Naturforsch., 1976. **31**(11): p. 1540-1541.
5. Van Engen, P., et al., *PtMnSb, a material with very high magneto-optical Kerr effect*. Applied Physics Letters, 1983. **42**(2): p. 202-204.
6. Krenke, T., et al., *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni–Mn–Sn alloys*. Nature materials, 2005. **4**(6): p. 450-454.
7. Kainuma, R., et al., *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*. Nature, 2006. **439**(7079): p. 957-960.
8. Wurmehl, S., et al., *Investigation of Co₂FeSi: The Heusler compound with highest Curie temperature and magnetic moment*. Applied physics letters, 2006. **88**(3).
9. Wolf, S., et al., *Spintronics: a spin-based electronics vision for the future*. science, 2001. **294**(5546): p. 1488-1495.
10. Dieny, B., et al., *Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers*. Physical Review B, 1991. **43**(1): p. 1297.
11. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in solid state chemistry, 2011. **39**(1): p. 1-50.
12. Sakurada, S. and N. Shutoh, *Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(8).
13. Sebastian, C.P., et al., *Structure, ¹¹⁹Sn solid state NMR and Mössbauer spectroscopy of RECuSn (RE= Sc, Y, La, Lu)*. Solid state sciences, 2006. **8**(11): p. 1386-1392.
14. Webster, P. and K. Ziebeck, *Landolt-Börnstein New Series III/19c*. 1988, Springer, Berlin.
15. Slater, J.C., *Statistical exchange-correlation in the self-consistent field*, in *Advances in quantum chemistry*. 1972, Elsevier. p. 1-92.
16. Slater, J.C., *The ferromagnetism of nickel. II. Temperature effects*. Physical Review, 1936. **49**(12): p. 931.
17. Rostami, M., *Half-metallic property of the bulk and (001) surfaces of MNaCs (M= P, As) half-Heusler alloys: A density functional theory approach*. Surface Science, 2018. **674**: p. 103-114.
18. Nowotny, H. and W. Sibert, *Ternäre Valenzverbindungen in den Systemen Kupfer (Silber)-Arsen (Antimon, Wismut)-Magnesium*. International Journal of Materials Research, 1941. **33**(12): p. 391-394.
19. Villars, P. and L. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermediate phases*. American Society of Metals, Cleveland, OH, 1985.
20. Bradley, A.J. and J. Rodgers, *The crystal structure of the Heusler alloys*. Proceedings of the royal society of london. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1934. **144**(852): p. 340-359.
21. Butler, W.H., et al., *Rational design of half-metallic heterostructures*. arXiv preprint arXiv:1103.3855, 2011.
22. Picozzi, S., A. Continenza, and A. Freeman, *Role of structural defects on the half-metallic character of Co₂MnGe and Co₂MnSi Heusler alloys*. Physical Review B, 2004. **69**(9): p. 094423.
23. Graf, T., et al., *Crystal structure of new Heusler compounds*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2009. **635**(6-7): p. 976-981.
24. Bainsla, L. and K. Suresh, *Equiatomic quaternary Heusler alloys: A material perspective for spintronic applications*. Applied Physics Reviews, 2016. **3**(3).

25. Pušelj, M. and Z. Ban, *The crystal structure of TiCuHg₂*. Croatica Chemica Acta, 1969. **41**(2): p. 79-83.
26. Zhang, H., et al., *Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface*. Nature physics, 2009. **5**(6): p. 438-442.
27. Liu, G., et al., *Mn 2 co z (z= al, ga, in, si, ge, sn, sb) compounds: Structural, electronic, and magnetic properties*. Physical Review B, 2008. **77**(1): p. 014424.
28. Dai, X., et al., *New quaternary half metallic material CoFeMnSi*. Journal of Applied Physics, 2009. **105**(7).
29. Drews, J., U. Eberz, and H.-U. Schuster, *Optische Untersuchungen an farbigen Intermetallischen Phasen*. Journal of the Less Common Metals, 1986. **116**(1): p. 271-278.
30. Xiong, L., L. Yi, and G. Gao, *Search for half-metallic magnets with large half-metallic gaps in the quaternary Heusler alloys CoFeTiZ and CoFeVZ (Z= Al, Ga, Si, Ge, As, Sb)*. Journal of magnetism and magnetic materials, 2014. **360**: p. 98-103.
31. Halder, M., et al., *Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary Heusler alloy NiCoMnZ (Z= Al, Ge, and Sn)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **377**: p. 220-225.
32. Gao, Q., et al., *A first-principle study on the properties of a new series of quaternary Heusler alloys CoFeScZ (Z= P, As, Sb)*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **379**: p. 288-293.
33. Singh, M., et al., *Electronic structure, magnetism and robust half-metallicity of new quaternary Heusler alloy FeCrMnSb*. Journal of alloys and compounds, 2013. **580**: p. 201-204.
34. Guillon, O., et al., *Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(7): p. 830-849.
35. Andrea, L., *Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques*. 2016, Paris 6.
36. Heusler, F., W. Starck, and E. Haupt, *Verh. DPG, vol. 5*. 1903, Springer, Berlin.
37. Heusler, F. and V. Dtsch, *Mangan-aluminium-kupferlegierungen*. Verh. DPG, 1903. **5**: p. 219.
38. Webster, P., *Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and manganese*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971. **32**(6): p. 1221-1231.
39. Brooks, J. and J. Williams, *Magnetic Hyperfine Interactions in the Ferromagnetic Heusler-Type Alloy Co₂TiSn Studied by Means of the Mössbauer Effect in ¹¹⁹Sn*. physica status solidi (a), 1975. **32**(2): p. 413-417.
40. De Groot, R., et al., *New class of materials: half-metallic ferromagnets*. Physical review letters, 1983. **50**(25): p. 2024.
41. Kübler, J., A. William, and C. Sommers, *Formation and coupling of magnetic moments in Heusler alloys*. Physical Review B, 1983. **28**(4): p. 1745.
42. Watanabe, K., *Magnetic Properties of Clb-Type Mn Base Compounds*. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1976. **17**(4): p. 220-226.
43. Fang, C.M., G. De Wijs, and R. De Groot, *Spin-polarization in half-metals*. Journal of Applied Physics, 2002. **91**(10): p. 8340-8344.
44. Miura, Y., K. Nagao, and M. Shirai, *Atomic disorder effects on half-metallicity of the full-Heusler alloys Co₂(Cr_{1-x}Fe_x)Al: A first-principles study*. Physical Review B, 2004. **69**(14): p. 144413.
45. Chadov, S., et al., *Tunable multifunctional topological insulators in ternary Heusler compounds*. Nature materials, 2010. **9**(7): p. 541-545.
46. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Origin and properties of the gap in the half-ferromagnetic Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(13): p. 134428.
47. Galanakis, I., P. Dederichs, and N. Papanikolaou, *Slater-Pauling behavior and origin of the half-metallicity of the full-Heusler alloys*. Physical Review B, 2002. **66**(17): p. 174429.
48. Brown, P., et al., *The magnetization distributions in some Heusler alloys proposed as half-metallic ferromagnets*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**(8): p. 1827.

49. Shutoh, N. and S. Sakurada, *Thermoelectric properties of the $Tix (Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}NiSn$ half-Heusler compounds*. Journal of alloys and compounds, 2005. **389**(1-2): p. 204-208.
50. Jodin, L., *Élaboration et étude des propriétés de transport électronique des phases semi-Heusler: cas de $FeVSb$* . 2002, Institut National Polytechnique de Lorraine.
51. Trudel, S., et al., *Magnetic anisotropy, exchange and damping in cobalt-based full-Heusler compounds: an experimental review*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010. **43**(19): p. 193001.

Chapitre II

Méthodes de calcul

II.1 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

II.1.1. INTRODUCTION

L'exploration de la science des matériaux et de la physique de la matière condensée constitue un domaine d'une ampleur considérable, naturellement complexe en son essence, avec pour objectif principal la compréhension et l'explication des interactions entre les systèmes composés de noyaux et d'électrons. Permettre l'utilisation sans effort d'outils informatiques dans la résolution de problèmes de mécanique quantique faciliterait la compilation d'un inventaire global de divers attributs matériels.

Ces dernières décennies, de nombreuses méthodes de calcul des structures électroniques ont vu le jour. Parmi celles-ci, les méthodes ab-initio ont pris de l'importance et sont désormais considérées comme indispensables pour connaître les caractéristiques électroniques et structurales des systèmes très compliqué. Les approches utilisées dépendent de la quête des solutions à l'équation de Schrödinger.

En raison de la complexité inhérente à l'équation de Schrödinger impliquant plusieurs particules, Sa résolution numérique devient considérablement plus simple lorsqu'elle est simplifiée en une série d'équations, chacune concernant une seule particule. Cela est principalement dû à une poignée d'approximations qui peuvent être faites dans le processus.

La méthode appelée Théorie Fonctionnelle de la Densité a été conçue par Hohenberg et Kohn [1]. Elle figure parmi les nombreuses méthodes utilisées dans divers domaines de recherche.

II.1.2. L'EQUATION DE SCHRÖDINGER:

Le solide représente la forme la plus élémentaire de la matière, composé d'éléments constitutifs appelés particules fondamentales. Ces particules sont des composants essentiels qui constituent la composition globale du solide, comprenant des ions lourds ou noyaux porteurs d'une charge positive, et des électrons plus légers porteurs d'une charge négative. L'objectif principal est d'identifier tous les attributs de ces particules, à savoir les ions et les électrons, L'utilisation des principes de la mécanique quantique fait de l'équation de Schrödinger un outil indispensable pour effectuer des calculs de grande importance:

$$H\Psi = E\Psi$$

II.1

L'énergie complète du système est représentée par la fonction d'onde Ψ du cristal, notée E.

L'opérateur hamiltonien H offre une représentation mathématique précise d'un cristal émergent de l'existence de forces d'interaction électrostatiques. Ces forces peuvent attirer ou repousser des particules, telles que des ions ou des électrons, selon leur charge.

Si l'on fait abstraction du traitement relativiste de l'énergie cinétique, il est possible d'articuler l'hamiltonien total de la manière suivante :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{T}_n + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{n-n} \quad \text{II.2}$$

Les termes $T_e, T_n, V_{e-e}, V_{n-e}, V_{n-n}$ Proportionnel chacun à des grandeurs spécifiques, exprimées en unités du Système International d'Unités.

$T_e = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2$: L'énergie produite par les électrons en mouvement est appelée énergie cinétique.

$T_n = -\sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2$: L'énergie produite par le mouvement des noyaux atomiques est appelée énergie cinétique.

$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i-r_j|}$: L'énergie résultant de l'interaction entre deux ou plusieurs électrons est appelée énergie d'interaction électron-électron.

$V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i-r_j|}$: L'énergie découlant de l'interaction entre le noyau et les électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i-R_j|}$: L'énergie produite par l'interaction entre un noyau et son noyau est communément appelée énergie d'interaction noyau-noyau.

L'hamiltonien d'un système comprenant N corps, dont N noyaux et n électrons, peut être exprimé par écrit.

$$\hat{H} = -\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_A^M \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_{\vec{R}_A}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i-r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i-r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i-R_j|} \quad \text{II.3}$$

Désignons la masse d'un électron par "m".

La variable r_{ij} exprime la distance mesurée entre l'électron i et l'électron j.

La variable M_k désigne la masse du noyau.

La notation R_{kl} est utilisée pour désigner l'écart entre les noyaux k et l en leurs centres respectifs.

Les numéros atomiques des noyaux k et l peuvent être représentés successivement par Z_k et Z_l .

L'équation proposée par Schrödinger (II.1) peut être résolue pour un groupe de particules qui interagissent entre elles. La complexité de cette entreprise dépasse les limites de la simple analyse. Par conséquent, afin d'obtenir une solution à cette équation, nous devons recourir à des approximations. Dans ce contexte, l'approche de Born-Oppenheimer [2] est l'une des diverses approximations employées.

II.1.3. APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER :

En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer, il est possible de rationaliser et simplifier le processus de résolution de l'équation (II.1), qui est le niveau d'approximation initial utilisé [2]. L'approximation adiabatique [3] sert de base à cette estimation. Cela signifie qu'il existe une disparité de masse considérable entre les noyaux et les électrons [4]. En considérant le poids, il est précis de noter que les noyaux ont une masse supérieure à celle des électrons, pesant environ 2 000 fois moins,

Cette déclaration suggère que le mouvement des électrons est nettement plus rapide que celui des noyaux atomiques. En conséquence Les énergies qui existent comme possibilité d'interaction entre les noyaux sont immuables, les énergies cinétiques des noyaux étant supposées nulles [5]

En considérant cette estimation, l'équation (II.2) est transformée en :

$$\mathbf{H}_{\text{tot}} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{e-e} + \mathbf{V}_{e-N} \quad \text{II.4}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} \quad \text{II.5}$$

Alors

La méthodologie présentée par Born-Oppenheimer peut être transmise efficacement grâce à l'utilisation d'un organigramme, comme démontré ci-dessous.

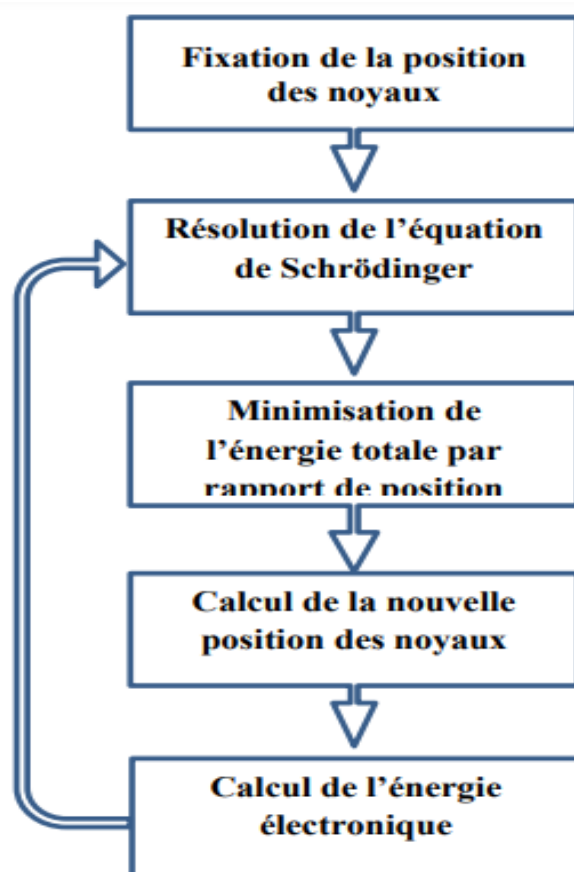


Figure II.1 : Implémentation de l'approche de Born-Oppenheimer via des algorithmes.

Bien que cette approximation simplifie le niveau de difficulté, le résoudre de l'équation (II.1) continue de présenter des difficultés. D'autres approximations sont nécessaires pour une solution "efficace" à cette difficulté.

II.1.4. APPROXIMATION DE HARTREE

Cette estimation trouve ses racines en 1927 [6, 7] lorsque Douglas Hartree a élaboré une méthodologie pour calculer les fonctions d'onde et estimer les niveaux d'énergie des atomes et des ions. Le concept fondamental de cette approximation implique l'hypothèse que les électrons se comportent de manière autonome. Les noyaux et les électrons créent un champ moyen à travers lequel chaque électron doit naviguer. L'hamiltonien représentant un tel système peut être trouvé dans [8]:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N \mathbf{H}_i \quad \text{II.6}$$

Où \mathbf{H}_i représente le Hamiltonien mono-électronique.

Le produit Hartree est le résultat de la résolution l'équation hamiltonienne relative à la fonction d'onde électronique [9]. Ce produit est le résultat d'un seul électron [10].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \dots, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \quad \text{II.7}$$

Cette estimation est fondée sur l'hypothèse selon laquelle les électrons ne sont pas restreints dans leur mouvement, et néglige donc toute interaction potentielle entre les électrons et leurs états de spin. Le processus utilisé pour trouver la solution à ces équations particulières est appelé algorithme SJF auto-cohérent (champ auto-cohérent) [11].

Les ramifications de cette estimation sont :

- Alors que le problème en question est facile à résoudre, ses solutions ont tendance à être inefficaces.
- L'estimation de l'ensemble de la répulsion coulombienne qui existe entre les électrons dans le système électronique est exagérée.
- Le principe d'exclusion établi par Pauli est violé.
- Chaque électron individuel éprouve sa propre charge électrique.

L'exigence qu'une fonction d'onde soit antisymétrique ne peut être satisfaite qu'en utilisant la méthode Hartree-Fock [12] comme approximation.

II.1.5. APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK:

Afin de respecter le principe d'exclusion de Pauli, il est devenu impératif de développer l'approximation de Hartree-Fock [1]. Cette technique s'articule autour de la découverte de l'état d'énergie le plus bas grâce à l'utilisation du principe variationnel [13]. La première étape implique l'obtention d'une solution approximative pour l'équation de Schrödinger des électrons. Afin de mettre en œuvre l'approche Hartree Fock, il est nécessaire d'utiliser une estimation des fonctions électroniques poly-ondes. Notre méthodologie implique l'utilisation de la technique déterminante de Slater, qui nous donne la capacité de résoudre le dilemme électronique dans sa manifestation la plus

complète. Le processus décrit propose une approche pour représenter les fonctions d'onde poly électroniques en fusionnant linéairement le déterminant de Slater.

En termes simples, Le déterminant englobe les fonctions d'onde individuelles des électrons, les combinant en un réseau linéaire de toutes les fonctions Hartree.

Pour respecter le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde multiélectronique Ψ peut être représentée sous la forme d'un déterminant de Slater composé de N_e fonctions d'onde mono-électroniques Ψ_i . Ceci peut être réalisé en supposant que les positions des noyaux fixes sont établies, permettant ainsi l'exclusion des références de coordonnées [14].

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \Psi_3(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_3(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_3(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \Psi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \Psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad \text{II.8}$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction la plus optimale peut être déterminée par un processus variationnel qui garantit que les équations de Hartree-Fock sont satisfaites.

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_N(r)\Psi_i(r) + V_H(r)\Psi_i(r) - \sum_j \int \frac{dr}{|r-r'|} \Psi_j^*(r')\Psi_i(r')\Psi_j(r)\Psi_i^*(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.9}$$

Le domaine d'étude que nous appelons physique moléculaire est un domaine complexe et multiforme. L'utilisation de cette méthode d'estimation tend à donner des résultats favorables. En particulier, lorsqu'il s'agit de solides, la contribution du terme d'échange résultant du mouvement coordonné des électrons, les propriétés antisymétriques de la fonction d'onde présentent certains défis lorsqu'on tente de résoudre les équations de Hartree-Fock. Ces derniers temps, une méthodologie moderne est apparue qui prend en compte la corrélation électronique. Cette méthode est utile même pour les structures complexes telles que les complexes de métaux de transition. Les techniques utilisées dans cette approche sont simples et explicites, impliquant la caractérisation du système basée sur sa densité mono électronique. La théorie fonctionnelle de la densité constitue le fondement de ces méthodes [5, 15].

II.1.6. LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

Le calcul ab initio est la principale méthode utilisée pour déterminer la configuration des molécules, des atomes, des cristaux et des surfaces. Dans de nombreuses circonstances, l'évaluation de la densité est une méthode de calcul fréquemment utilisée, et l'une des approches les plus couramment adoptées est la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le formalisme de cette théorie introduit le concept

d'énergie liée à la densité électronique. Le modèle de gaz électronique sans interaction a été initialement introduit par L.H. Thomas en 1927 [16], suivi par E. Fermi en 1927 et 1928 [17], et par P.A. Dirac en 1930. Ces chercheurs pionniers furent les premiers à articuler la notion d'énergie exprimée en fonction de la densité dans ce modèle. L'objectif des processus DFT est d'identifier les fonctionnelles qui créent une corrélation entre la densité électronique et l'énergie [3]. La conception initiale de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) remonte aux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn en 1964 [1]. Ces théorèmes ont renforcé le lien fonctionnel entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique, établissant ainsi une relation solide entre les deux. En utilisant ces deux théorèmes, il a été établi qu'une fonctionnelle de densité peut fournir le calcul de l'énergie de l'état fondamental d'un système.

II.1.6.1. LES THEOREMES DE HOHENBERG ET KOHN :

La séparation des noyaux et des électrons représente une entreprise complexe, comme en témoigne la complexité de l'équation de Schrödinger, car elle s'applique à des centaines de particules, même des milliers d'atomes est une partie essentielle du processus. En 1920, Thomas et Fermi ont posé les fondements de cette avancée en montrant que l'énergie d'un gaz d'électrons uniforme était fonction de sa densité [18, 19]. Plus tard, en 1964, Hohenberg et Kohn ont développé ce concept et l'ont étendu aux systèmes électroniques dans leur ensemble [1].

Le cœur de cette méthodologie repose sur un fondement de deux Théorème:

Théorème 1:

Le potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ d'un système de N électrons en interaction est uniquement déterminé par la densité électronique $\rho_0(r)$. Cette détermination est faite à l'intérieur d'une constante, conduisant à la conclusion que toutes les caractéristiques du système, y compris l'énergie totale du niveau fondamental, peuvent être dérivées de $\rho_0(r)$.

En incorporant trois caractéristiques distinctes, il devient envisageable de formuler l'énergie totale du système. Ces fonctionnelles englobent l'énergie dérivée du potentiel électron-noyau, l'énergie cinétique, ainsi que l'énergie découlant des interactions entre les électrons.

$$E[\rho] = V_{\text{ne}}[\rho] + T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad \text{II.10}$$

En posant :

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int (r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad \text{II.11}$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad \text{II.12}$$

L'expression de la fonctionnelle d'énergie devient ainsi :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int (r) V_{\text{ext}}(r) dr \quad \text{II.13}$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, notée $F[\rho]$, sert d'entité unificatrice pour toutes les composantes autonomes du potentiel externe. La fonction en question concerne deux types d'énergie distincts : l'énergie que possèdent les électrons lorsqu'ils se déplacent, appelée énergie cinétique, et l'énergie résultant de la répulsion, appelée énergie potentielle répulsive électron-électron. Il est largement reconnu que les caractéristiques distinctes de la densité électronique de l'état fondamental sont exclusives à cet état spécifique. Cependant, la question demeure : comment affirmer que la densité est bien celle de l'état fondamental ? C'est là qu'intervient la deuxième théorie de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2:

Dans tous systèmes multiarticulés, Lorsqu'on parle de fonctionnalité énergétique totale, la valeur minimale correspondra toujours à l'état fondamental. Cette valeur minimale permet d'établir avec précision la densité de particules à l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad \text{II.14}$$

ρ_0 représente la densité à l'état fondamental.

En résumé, la confirmation de toutes les propriétés influencées par un potentiel externe dans un système repose sur l'utilisation de la densité électronique à l'état fondamental. Cette densité d'électrons à l'état fondamental constitue le seul moyen d'atteindre la valeur minimale de $E(r)$.

II.1.6.2. LES EQUATIONS DE KOHN ET SHAM

La formulation théorique de la DFT qui reposait uniquement sur la densité électronique était sans aucun doute robuste. Cependant, L'application de la méthode sans orbitale dans la physique et de la chimie computationnelles a été confrontée à des défis majeurs qui ont entravé ses progrès. Ces défis ont freiné les progrès de la méthode dans ces disciplines.

Le triomphe des techniques DFT contemporaines peut être attribué à la suggestion faite par Kohn et Sham [20]. Ils ont suggéré l'idée que des électrons puisse être dérivée d'une collection supplémentaire d'orbitales utilisées pour représenter la densité électronique.

L'approche de Kohn et Sham [24] propose de substituer le gaz d'électrons, un système interactif, par un équivalent hypothétique. Ce système imaginaire est composé de particules non interactives se déplaçant dans un potentiel effectif pour résoudre le caractère imprévisible du système d'origine. Il est important de souligner que le système nouvellement introduit maintient la même densité, $\rho(r)$, que le système d'interaction réel.

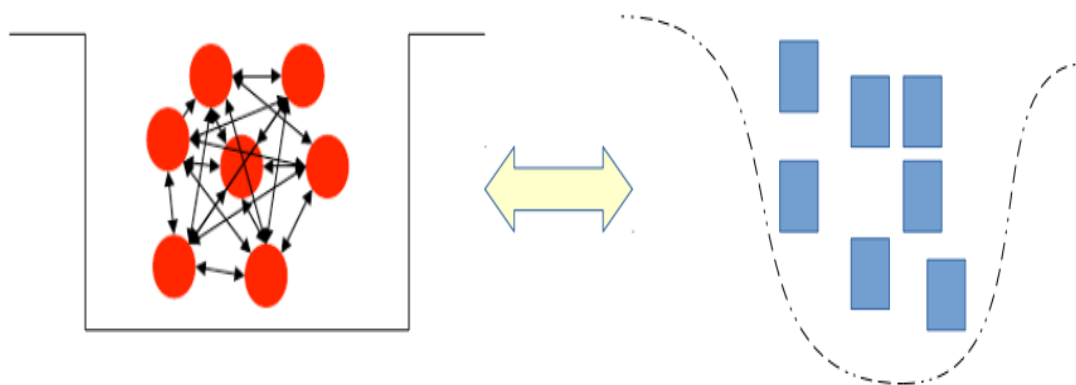


Figure II.2 (a) Electrons interagissant dans un potentiel physique

(b) Particules fictives non interactives évoluant dans un potentiel effectif.

L'expression de la fonctionnelle densité $F[\rho(r)]$ d'un système interactif est la suivante :

$$F[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad \text{II.15}$$

Avec:

$T_0[\rho(r)]$: L'expression qui fait référence à l'énergie du gaz électronique qui n'interagit pas.

$E_H[\rho(r)]$ Le terme Hartree fait référence à l'interaction coulombienne classique qui existe entre les électrons.

$E_{xc}[\rho(r)]$: Le concept de « E_{xc} » sert de fonction supplémentaire dans laquelle il caractérise l'énergie d'échange-corrélation qui se produit en raison de l'interaction inter électronique.

$V_{ext}[\rho(r)]$: représente l'interaction coulombiennes des électrons avec les noyaux et celles des noyaux entre eux.

La proposition de Kohn et Sham a suscité un vif intérêt en raison de son potentiel à définir un hamiltonien agissant sur un unique électron. Cette caractéristique permet la formulation d'équations analytiques mono-électroniques à travers la méthode de Kohn et Sham. L'application de cette approche est une technique fréquemment utilisée dans le domaine de la mécanique quantique. Afin d'étudier un système réel, un système hypothétique d'électrons qui n'interagissent pas les uns avec les autres est utilisé. Ce système hypothétique a la même densité que le système réel examiné. La création de ce système permet d'utiliser des équations plus simples et plus efficaces sur le plan informatique pour résoudre les caractéristiques de l'état fondamental du système réel. L'utilisation de cette méthode a démontré son efficacité dans de nombreuses applications diverses, depuis l'étude des atomes et des molécules jusqu'à l'étude de matériaux et de systèmes complexes.

La relation suivante définit l'opérateur de Kohn-Sham :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right) \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad \text{II.16}$$

Où $\Psi_i(r)$ représente la fonction d'onde de l'électron i .

Le potentiel Hartree et le potentiel d'échange et de corrélation sont notés $V_H(r)$ et $V_{XC}(r)$ dans le domaine de la physique.

$$V_H(r) = \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 \quad \text{II.17}$$

Le format dans lequel les équations de Kohn-Sham peuvent être articulées est le suivant :

$$H\Psi_i(r) = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi_i(r) + V_{eff}(r) = E \Psi_i(r) \quad \text{II.18}$$

La potentialité expérimentée par chaque électron découle du potentiel effectif engendré par l'ensemble des autres électrons et noyaux. Cette configuration de potentiel peut être décrite de la manière suivante :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{1}{|r_i-r_j|} \rho(r_j) dr_j + V_{xc}(r) \quad \text{II.19}$$

L'acquisition du potentiel d'échange-corrélation consiste à calculer la dérivée de l'énergie d'échange-corrélation (E_{xc}) par rapport à sa densité.

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad \text{II.20}$$

Après avoir réussi à résoudre ce système particulier d'équations, une série de monofonctions d'onde est atteinte, qui à son tour fournit les moyens de calculer la densité.

$$\rho(r) = \sum_{i=1} f_i |\Psi_i(r)|^2 \quad \text{II.21}$$

Où f_i est l'occupation de l'état i .

II.1.6.3. LA FONCTION D'ECHANGE ET DE CORRELATION

Alors que la théorie fonctionnelle de la densité fournit une représentation précise des caractéristiques fondamentales de l'état, son utilisation pragmatique nécessite certaines approximations. Pour tenir compte du potentiel d'échange de corrélation, qui prend en compte l'influence du potentiel de Coulomb et du principe d'exclusion de Pauli au-delà des interactions électrostatiques pures entre électrons, ces estimations sont essentielles.

Avoir une compréhension précise du potentiel d'échange de corrélation équivaut à résoudre avec précision le défi du problème à plusieurs corps.

La difficulté persistante réside dans l'obtention d'une représentation spécifique de l'échange et de la corrélation. Nous aborderons uniquement les fonctionnelles typiques dans ce contexte particulier. La résolution des équations de Kohn et Sham dépend de l'expression analytique de l'énergie, un concept

déjà largement exploité. L'échange et la corrélation, deux notions fondamentales cruciales dans la théorie fonctionnelle de la densité, influent considérablement sur cette problématique. Pour simplifier les calculs, on recourt fréquemment à deux approximations : l'approximation de la densité locale et l'approximation du gradient généralisé.

II.1.7. APPROXIMATIONS UTILISEES EN DFT

II.1.7.1 L'APPROXIMATION DE LA DENSITE LOCALE (LDA)

L'approximation LDA, abréviation d'approximation de la densité locale [21], est une approximation de base qui maintient la cohérence avec l'approche de Cohen et Sham. Il a été initialement proposé dans l'article de Kohn et Sham de 1965 [20]. Il est également possible de le désigner sous le nom de modèle de gaz électronique à interaction homogène. Ce modèle postule que les potentiels d'échange et de corrélation constituent des aspects fonctionnels de la densité électronique locale. Selon la théorie de Kohn et Sham, à l'échelle locale, le système examiné se comporte comme un gaz uniforme composé exclusivement d'électrons, et la densité du système évolue progressivement tout en restant uniforme à l'échelle locale. La formule employée pour décrire l'énergie d'échange-corrélation peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(r) d^3r \quad \text{II.22}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom} \rho(r)$ désigne l'énergie associée à l'échange et à la corrélation dans un gaz homogène d'électrons caractérisé par une densité $\rho(r)$. Le modèle du gaz électronique uniforme fournit directement cette évaluation. En revanche, si nous décomposons cette énergie d'échange-corrélation en deux composantes distinctes, à savoir l'énergie d'échange (ε_X) et l'énergie de corrélation (ε_C), les assertions suivantes seraient valides :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(r) = \varepsilon_X^{LDA}(r) + \varepsilon_C^{LDA}(r) \quad \text{II.23}$$

II.1.7.2 LA METHODE D'ESTIMATION DE LA DENSITE LOCALE DE SPIN:

Dans le contexte des systèmes magnétiques, Kohn et Sham ont employé la méthode LSDA. Le concept sous-jacent du LSDA est analogue à celui du LDA : il discrimine entre les populations d'électrons à spin élevé et bas en se basant sur leurs densités respectives, notées ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} . La fonction décrivant l'énergie d'échange-corrélation est fonction des densités de spin tant élevées que faibles [22].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad \text{II.24}$$

L'avantage d'utiliser cette estimation réside dans sa capacité à représenter des systèmes qui existent dans un champ magnétique externe et à mesurer leur susceptibilité. LSDA peut être appliquée avec succès à une large gamme de systèmes, qu'ils présentent des variations de densité électronique lentes ou rapides ce qui en fait une méthode plus couramment utilisée que LDA [23]. Néanmoins, Dans

certaines systèmes, il existe une orientation à exagérer les énergies de liaison et à sous-estimer les lacunes présentes dans les semi-conducteurs et les composés isolants.

II.1.7.3 ESTIMATION DU GRADIENT GENERALISE

Le concept connu sous le nom d'approximation du gradient généralisé est chargé d'incorporer l'irrégularité de la densité électronique.

L'expression d'Exc est formulée dans cette approximation en fonction à la fois du gradient et de la densité des électrons, comme le montre la forme suivante [24]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad \text{II. 25}$$

La fonction d'échange et de corrélation, $\epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$, dépend de deux facteurs : la densité électronique et son gradient. De plus, Si l'on considère la rotation, cette fonction devient encore plus complexe, L'équation (II.33) peut être exprimée comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3 \epsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}] \quad \text{II. 26}$$

Le GGA [25, 26] est un conglomérat de multiples paramétrisations. L'effet de ces paramétrages est d'élargir les paramètres de réseau des matériaux contenant des éléments de masses atomiques plus élevées. Notamment les métaux de transition. Malgré cela, les physiciens dépendent généralement de la proposition fonctionnelle de Perdew-Burke et Ernzerhof (PBE) [27].

II.1.7.4. ESTIMATION DE BECKE-JONSHON MODIFIEE

Récemment, Une édition révisée du potentiel d'échange initialement introduit par Becke et Johnson a été publiée par Tran et Blaha. Ce nouveau potentiel, Aussi connu sous terme de potentiel mBJ ou potentiel Tran-Blaha, a été intégré dans l'édition la plus récente du code Wien2k. Il a été démontré que le potentiel mBJ est plus efficace que d'autres méthodes de calcul couramment utilisées, y compris LDA et PBE (la version GGA pour les solides). Le potentiel d'échange donné par Becke et Johnson (BJ) [28], visant à produire un potentiel effectif optimisé (PEO), a été testé par Tran et Blaha. Ils ont découvert que l'usage du potentiel BJ en conjonction avec le potentiel de corrélation du LDA conduisait systématiquement à des énergies d'écart sous-estimées. Le potentiel mBJ, qui a été modifié [29] peut donner comme suit:

$$V_{xc}^{mBJ} = c v_{X;\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad \text{II. 27}$$

Avec : $\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}|^2$: Représente la densité électronique.

$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$: Représente la densité d'énergie cinétique.

$v_{X;\sigma}^{BR}(\mathbf{r})$: Représente le potentiel de Becke-Roussel.

Le potentiel de Becke-Roussel [30], également désigné sous le nom de potentiel de Slater utilisé par Becke et Johnson, présente essentiellement des similitudes, avec une légère modification. Son utilisation se concentre sur l'analyse d'atomes qui sont pratiquement indiscernables les uns des autres.

II.1.8. RESOLUTION DES EQUATIONS DE KOHN-SHAM

Pour parvenir à une solution des équations de Kohn et Sham, il revêt une importance cruciale de sélectionner une base adéquate pour les fonctions d'onde. Cette fondation peut être définie en faisant usage d'une combinaison d'orbitales bien connues, appelées les orbitales de Kohn-Sham. Ce qui suit est une explication détaillée sur la manière d'exprimer ces orbitales spécifiques :

$$\Psi_j(K, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad \text{II. 28}$$

Où : $\Phi_i(K, r)$: représentent les fonctions fondamentales.

C_{ji} : représentent le facteur de croissance.

Pour parvenir à avoir une solution de les équations de Kohn et Sham, il est essentiel de déterminer les coefficients C_{ji} associés aux orbitales actuellement occupées. Cette étape vise à minimiser l'énergie totale du système. Une approche possible pour rationaliser cette procédure consiste à résoudre les équations KS pour les points de symétrie identifiés dans la zone primaire de Brillouin. Cette résolution se déroule itérativement à travers un processus auto-cohérent d'itérations, comme illustré dans la figure II.3. Ce processus commence par l'introduction d'une densité de charge initiale, notée ρ_{in} , en vue de diagonaliser l'équation bien établie.

$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad \text{II. 29}$$

Où : H : est la matrice Hamiltonienne. S : est la matrice de recouvrement.

L'étape suivante consiste à construire une nouvelle densité de charge, notée ρ_{out} , en utilisant les vecteurs propres de l'équation séculaire. Cette équation séculaire peut être dérivée de la densité de charge totale, obtenue en additionnant toutes les orbitales actuellement occupées

Dans le cas où nos calculs ne convergent pas, nous utiliserons la technique suivante pour combiner les densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad \text{II. 30}$$

La représentation de la i ème itération est notée « i » et un paramètre de mélange est représenté par « α ». Par conséquent, les équations de Kohn-Sham nécessitent une approche associative pour être résolues jusqu'à atteindre la convergence. Le processus de ce calcul est démontré par un cycle cohérent d'itérations, comme représenté sur la (figure II.3).

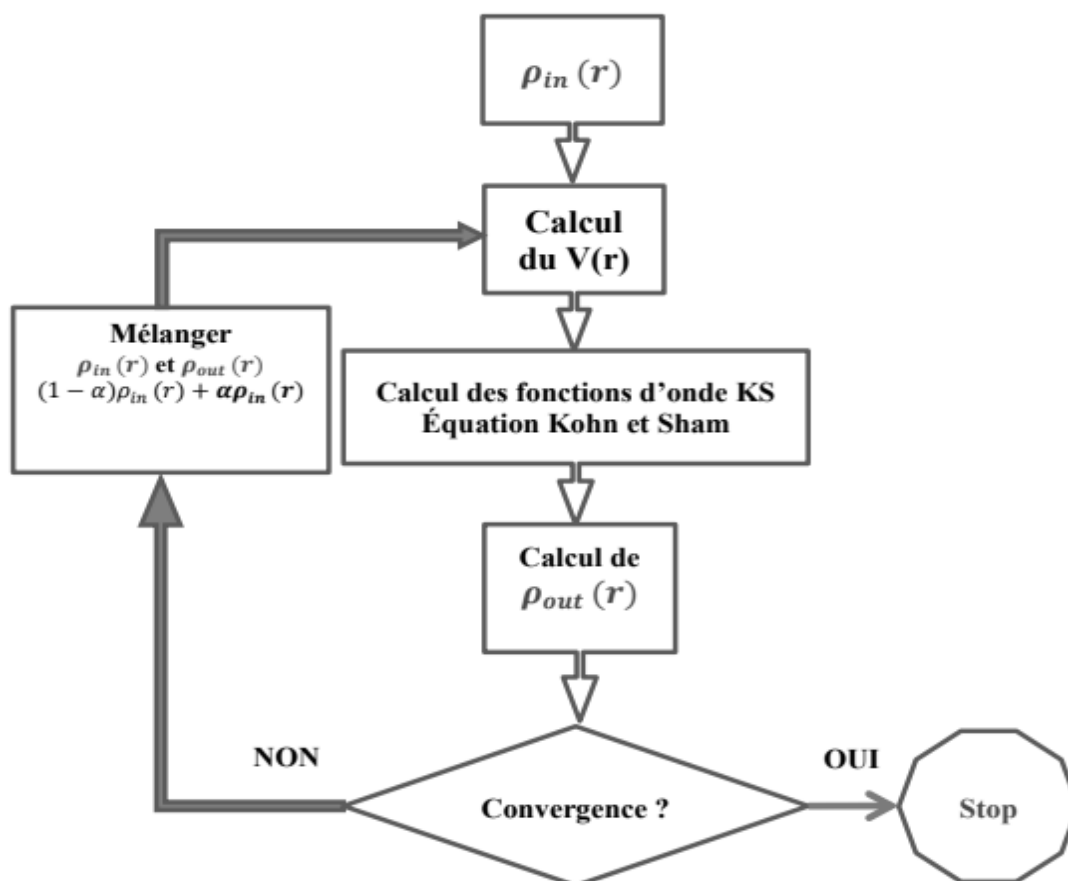


Figure II.3 : Diagramme illustrant la procédure itérative utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham.

II.2. METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

II.2.1. INTRODUCTION

À l'époque contemporaine, il y a eu des progrès dans la recherche scientifique qui utilisent des principes théoriques identifiés comme des méthodes de premier principe, pour avoir une solution à l'équation de Schrödinger. Les techniques utilisées dans ce contexte sont ancrées dans les principes de la DFT et varient en termes de format de potentiel utilisé et de fonctions d'onde utilisées comme base. Il existe plusieurs techniques, la technique Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) se distingue par sa précision et sa fiabilité exceptionnelles.

La technique d'Andersen [31] (FP-LAPW), une avancée de la méthode APW de Slater [16], Le FP-LAPW est une approche qui a été créée pour aborder les équations de Kohn et Sham. Son objectif ultime est de déterminer la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les états propres d'un système multiélectronique en utilisant des principes fondamentaux sur mesure. L'approche utilisée a démontré son efficacité pour déterminer avec précision les attributs physiques de matériaux comportant un nombre limité d'électrons.

II.2.2. L'APPROCHE DES ONDES PLANES AMELIOREES

Andersen [31] a élargi la méthode des ondes planes augmentées linéarisées , qui est essentiellement une adaptation de APW de Slater.

- ❖ En 1937, Slater [36] a avancé l'idée d'utiliser les fonctions d'onde plane augmentée (APW) comme une base fondamentale pour résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons individuels. Cette équation est étroitement liée à l'équation de Kohn et Sham, qui repose sur la DFT. La méthode APW est dérivée de l'approximation "Muffin-tin", une technique couramment employée pour représenter le potentiel cristallin. L'approximation "Muffin-tin" implique de diviser la cellule unitaire en deux régions distinctes.
- ❖ La première région examinée se situe tout près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde se comportent de manière similaire à un atome isolé. Cette région est délimitée par une sphère appelée « Muffin-Tin », ayant un rayon R_{α} . À l'intérieur de cette sphère, le potentiel présente une symétrie sphérique et les fonctions d'onde adoptent une structure radiale conforme aux exigences de l'équation de Schrödinger.
- ❖ La deuxième zone de la figure II-4 est appelée région interstitielle (IR), identifiée par un potentiel stable. Les fonctions d'onde sont couramment utilisées pour décrire cette région sont des ondes planes.

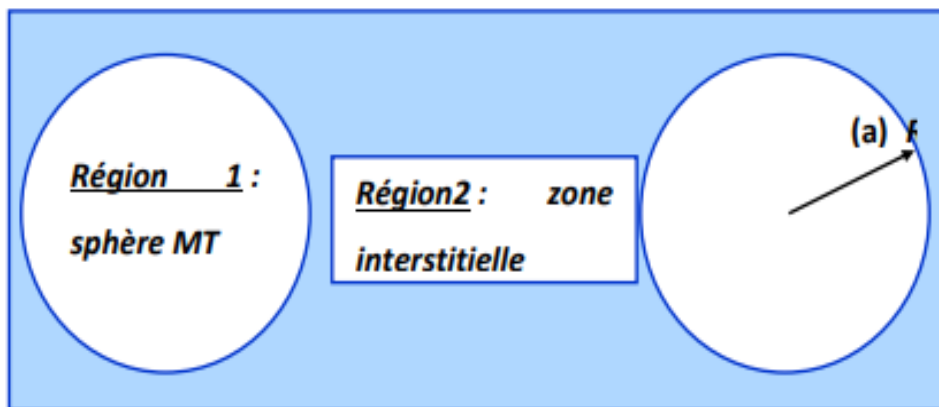


Figure II.4: Modélisation du potentiel Muffin-Tin : Approche RMT.

Les fonctions d'onde délimitent de manière distincte les régions qui sont à la fois sphériques et interstitielles :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_{MT} \text{ (région2)} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \text{ (région1)} \end{cases} \tag{II.31}$$

Où :

R_{MT} : est la longueur du rayon de la sphère MT.

Ω : représente le volume de la maille unitaire

C_G, A_{lm} : représentent les termes dans l'expansion en ondes planes ainsi que dans l'harmonique sphérique.

Y_{lm} : L'harmonique sphérique.

Dans la composante radiale de l'équation de Schrödinger, une solution régulière est représentée par $U_l(r)$.

Cette fonction s'exprime comme suit :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad \text{II. 32}$$

La sphéricité du potentiel Muffin-Tin, représentée par $V(r)$, ainsi que l'énergie de linéarisation, E_l , jouent un rôle essentiel dans l'équation.

Les fonctions radiales, Ce qui était indiqué dans l'équation ci-dessus, présentent une orthogonalité par rapport à tout état propre du noyau, mais cette propriété cesse d'exister à la limite de la sphère [32]. L'équation de Schrödinger en fournit une preuve claire, comme démontré ci-dessous.

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad \text{II. 33}$$

Où Les énergies E_1 et E_2 sont liées aux solutions radiales U_1 et U_2 . respectivement. Lors de la construction du revêtement, Slater suggère d'utiliser l'équation (III.3) et d'effectuer une intégration par parties. Sa justification pour le choix de ces fonctions spécifiques est fondée sur :

- Lorsque le potentiel demeure constant, l'approche des ondes planes se révèle être une méthode adéquate pour résoudre l'équation de Schrödinger.
- Si E_l est une valeur propre, il devient possible d'utiliser des fonctions radiales comme moyen de fournir des solutions dans le cadre d'un potentiel sphérique.

Afin de maintenir la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère muffin-tin MT, il est impératif d'établir les coefficients A_{lm} en utilisant les coefficients CG des ondes planes qui existent dans la région interstitielle.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^{-1}}{\Omega^2 u_1(R_{Mt})} \sum_G C_G J_1(|K + G| R_{Mt}) Y_{lm}(K + G) \quad \text{II. 34}$$

Où :

La valeur R_{MT} désigne la distance depuis le centre jusqu'au rayon de la sphère MT.

La zone de Brillouin est caractérisée par le vecteur d'onde, noté K , qui représente le vecteur d'onde.

Le vecteur de réseau réciproque est représenté par le symbole G .

La fonction sphérique de Bessel, notée J_l

La détermination des coefficients GC des ondes planes et des paramètres énergétiques E_l est ce qui définit l' A_{lm} .

Dans la méthode APW, les coefficients variationnel sont cruciaux, et ils viennent par paire de deux Les coefficients fournis contribuent à rendre les fonctions individuelles compatibles avec les fonctions radiales présentes dans les sphères. Cette intégration permet l'augmentation des ondes planes entraînant la création d'APW. L'introduction de la méthodologie APW a été entravée par divers défis liés au comportement de la variable $U_l(R\alpha)$, qui occupe la position du dénominateur dans l'équation (III-4).

La méthode APW a subi plusieurs modifications, en particulier celles proposées par Koelling [32] et Andersen [31]. Pour mettre en œuvre la méthode FP-LAPW, la représentation de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères est réalisée en combinant les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées énergétiques. Cette adaptation facilite l'application de la méthode FP-LAPW.

II.2.3. LA TECHNIQUE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES

Andersen a proposé la méthode LAPW [31] en tant qu'approche permettant de prédire avec une grande précision les propriétés physiques des solides cristallins. Dans cette approche, les fonctions fondamentales dans la zone interstitielle maintiennent leur structure sous la forme d'ondes planes. En contraste, dans les sphères, ces fonctions fondamentales sont élaborées en fusionnant des fonctions radiales $U_l(r)$ avec leurs dérivées énergétiques $\dot{U}_l(r)$, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. Ces fonctions, qui partagent la même définition que celles utilisées dans la technique APW, sont nécessaires pour satisfaire l'équation décrite [33]:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{II. 35}$$

Les fonctions d'onde améliorées représentent les éléments essentiels des calculs réalisés avec la méthode FP-LAPW :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G) r} & r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_0) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_0)] Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad \text{II. 36}$$

Les coefficients A_{lm} représentent les valeurs associées à la fonction $U_l(r)$.

Les coefficients B_{lm} représentent les valeurs associées à la fonction $\dot{U}_l(r)$.

L'expansion de la fonction $U_l(r)$ est réalisable grâce à sa dérivée, $\dot{U}_l(r)$, et l'énergie E_l .

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad \text{II. 37}$$

Où: $O(E - E_l)^2$ est l'erreur énergétique en terme quadratique.

L'usage de la méthode APW permet une reproduction précise des fonctions d'onde. Cependant, l'adoption de la méthode LAPW introduit des imprécisions équivalentes au carré de la différence entre E et E_l $(E - E_l)^2$ pour la fonction d'onde, et à la quatrième puissance de la même différence $(E - E_l)^2$ pour l'énergie de la bande. Les ondes planes LAPW augmentées de manière linéaire constituent une base solide, permettant le traitement de toutes les bandes de valence au sein d'une seule plage d'énergie.

II.2.4. LES FONCTIONS DES ENERGIES DE LINEARISATION

Pour bien comprendre la technique LAPW, il est impératif de se plonger d'abord dans le processus de linéarisation des énergies E_l . Cette méthodologie est dérivée de l'approche APW et peut y être simplifiée lorsque l'énergie E_l est équivalente à la valeur de l'énergie ε . En outre, comme indiqué précédemment, les écarts sur la forme d'onde sont proportionnels à $(\varepsilon - E_l)^2$, tandis que les erreurs sur les énergies de bande sont proportionnelles à $(\varepsilon - E_l)^4$. Par conséquent, la sélection de la valeur optimale pour E_l est cruciale. La recherche du paramètre optimal consiste à calculer l'énergie totale du système en explorant diverses valeurs pour E_l . A partir de ce calcul, le paramètre qui aboutit à l'énergie minimale est sélectionné [34].

Les fonctions améliorées $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ et $U_l(r)$ $Y_{lm}(r)$ sont orthogonales entre elles uniquement lorsque les états centraux ont le même paramètre énergétique E_l . Cela signifie que l'efficacité de la technique LAPW dépend de la sélection de E_l . La situation la plus vitale se produit lorsque le LAPW croise les états centraux [35], ce qui entraîne l'inclusion d'états centraux parasites, également appelés bandes fantômes, dans le spectre énergétique. La nature hautement localisée de cette dernière catégorie de particules, associée à leur faible dispersion et à leur caractère d'état central, les rend facilement distinguables. Pour supprimer efficacement toutes les bandes fantômes du spectre. La suggestion avancée est que l'expansion orbitale locale soit mise en pratique. Ceci peut être réalisé en réglant le paramètre d'énergie E_l pour qu'il corresponde à celui de l'état du cœur.

II.2.5. ÉVOLUTION DANS LES ORBITALES LOCALE

L'objectif de l'utilisation de la méthodologie LAPW est d'atteindre des niveaux d'énergie précis de bandes proches des énergies de linéarisation E_l [31]. Dans le cas de nombreuses substances, cette exigence est possible satisfaite en optant pour des valeurs E_l situées au centre des bandes. Il arrive parfois qu'il soit impossible de choisir une valeur unique pour E_l afin de définir l'ensemble des bandes d'énergie pour certains matériaux. Ceci s'applique surtout aux substances dotées d'orbitales 4f [34, 36] ainsi qu'aux métaux de transition [37, 38]. Dans ces cas, La détermination d'une valeur unique pour E_l est inadéquate lorsqu'on tente de calculer toutes les bandes d'énergie.

L'État semi-noyau intermédiaire est en proie à un problème fondamental qui entrave sa progression. Ce problème réside dans la disparité entre l'état de valence et l'état de base. Pour y remédier, deux solutions s'offrent : l'utilisation de plusieurs fenêtres énergétiques ou la mise en place d'orbitales locales.

II.2.6. APPROCHE LAPW+LO

Récemment, une amélioration de la méthode LAPW a été réalisée en introduisant une nouvelle catégorie de fonctions de base par le biais de la modification des orbitales fondamentales, rendant inutile l'utilisation de plusieurs fenêtres. La méthode LAPW sur les orbitaux locaux est une nouvelle approche récemment développée.

Il s'agit fondamentalement du regroupement de toutes les plages au sein d'une unique plage d'énergie. Dans ses travaux, Singh [39] a présenté un ensemble d'orbitales désigné sous le nom de "LO". La représentation de ces orbitales impliquait la fusion de deux fonctions radiales, chacune correspondant à un niveau d'énergie unique. De plus, Dans le cadre de l'analyse de Singh, il a incorporé la dérivation d'une de ces fonctions concernant l'énergie:

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad \text{II. 38}$$

Les coefficients C_{lm} partagent les mêmes caractéristiques que les coefficients A_{lm} et B_{lm} précédemment établis.

De plus, l'application de cette modification permet de réduire considérablement la marge d'erreur lors du calcul des bandes de conduction et de valence.

II.2.7. APPROCHE APW+LO

Dans l'objectif d'optimiser les approches déjà existantes, Sjösted, Nordström et Singh [40] ont fusionné les méthodes APW et LAPW + LO, aboutissant ainsi à l'approche appelée "APW+lo". Semblable à la l'approche LAPW+LO, Le fondement de cette approche repose sur la notion d'indépendance énergétique. Cependant, il nécessite une énergie de coupure d'onde plane légèrement plus élevée et intègre les deux catégories de fonctions d'onde, qui englobent les ondes planes augmentées APW avec un ensemble fixe d'énergies.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & \text{pour } r > R \\ \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l(r)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R \end{cases} \quad \text{II. 39}$$

La deuxième classification est celle qui concerne les orbitales locales (lo), qui est distincte de l'approche LAPW+LO. Cette méthode est caractérisée par la définition suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \quad \text{II. 40}$$

Afin d'obtenir des résultats précis, il apparaît que l'intégralité de la base (APW+lo) doit être proportionnelle en taille à la base utilisée dans la méthodologie (APW). La quantité utilisée dans l'approche (LAPW+LO) est supérieure à celle qui est utilisée ici. Nous optons pour l'approche (APW+lo) en ce qui concerne d'états c'est dur à converger, comme les atomes avec une petite sphère, ou les états f ou d L'ampleur de cette base est similaire à celle de la méthode (APW), et le calcul atteint tout de suite à la convergence.

II.2.8. CONCEPT DE LA METHODE FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées pour le plein potentiel [41] se distingue par son caractère exceptionnel, car elle ne fait appel à aucune forme d'approximation pour décrire la densité de charge ou la configuration du potentiel. Au lieu de cela, elle procède à leur expansion en termes d'harmoniques du réseau au sein de chaque sphère atomique et de séries de Fourier dans les espaces interstitiels. C'est précisément cette caractéristique qui lui vaut le nom de "méthode du plein potentiel". De cette manière, le potentiel présent à la surface de la sphère MT est préservé et davantage cultivé en utilisant la formule suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R \\ \sum_{lm} V_K(r)e^{ikr} & r > R \end{cases} \quad \text{III. 41}$$

De façon similaire, La formulation de la densité de charge s'exprime comme suit :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r)Y_{lm}(r) & r < R \\ \sum_{lm} \rho_K(r)e^{ikr} & r > R \end{cases} \quad \text{III. 42}$$

La technique FP-LAPW offre un double avantage en fournissant un compte rendu complet des états de l'électron et du potentiel. Cette méthode est préférée lorsque des mesures d'énergie précises sont requises, en particulier lorsque les propriétés des électrons du noyau sont impliquées.

II.2.9. CODE DE CALCUL WIEN2K

L'application Wien2k est un programme codé en Fortran qui facilite les calculs quantiques sur des solides à structure périodique. Plus précisément, Le logiciel Wien2k illustre la méthode FP-LAPW + lo, qui signifie l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel et de la méthode orbitale locale. Cette méthode est employée pour obtenir une solution aux équations de Kohn-Sham dans le contexte de la théorie fonctionnelle de la densité.

L'Institut de chimie des matériaux (l'Université Vienne) était responsable du développement de ce programme. Les créateurs de Wien2k, P. Blaha et al [42], sont également ceux qui l'ont publié. Le logiciel Wien2k est un outil très polyvalent avec une multitude d'applications potentielles. Parmi les utilisations de cette technique, on peut citer la détermination du gradient de champ électrique [43, 44], la recherche dans le domaine des systèmes supraconducteurs à haute température [45] , ainsi que l'analyse des minéraux [46]et l'examen des surfaces de métaux de transition [47] ainsi que des -oxydes magnétiques .

Pour assurer la précision des calculs, il est nécessaire d'établir une distinction entre les états électroniques considérés comme des états fondamentaux ou de valence. Un élément déterminant dans cette délimitation est le paramètre RMT Kmax, qui résulte de la multiplication du rayon le plus petit choisi pour une sphère atomique par la valeur la plus élevée de K, déterminant ainsi la base des ondes planes dans une sphère de rayon Kmax. De plus, il est essentiel de prélever un grand nombre de vecteurs Bloch pour explorer la première zone de Brillouin. Wien2k constitue un outil permettant d'accéder à diverses propriétés physiques et de générer une gamme de spectres, notamment les densités d'états (DOS) et la structure de bande.

La Figure II.5 présente une illustration schématique de la structure hiérarchique du code WIEN2k. Il vaut mieux remarquer que la connexion entre les programmes distincts capables d'interpréter le code de Wien est établie grâce à l'utilisation du C-SHELL SCRIPT. L'acte d'exécution est une possibilité qui ne peut être ignorée, soit de manière séquentielle, soit en parallèle, La fonctionnalité de ce code est conçue pour fonctionner dans un environnement Linux [48]. La procédure de calcul peut être réduite à un processus concis en trois étapes :

II.2.9.1. INITIALISATION

Afin de démarrer le processus d'initialisation, le premier pas est la création d'un fichier nommé case.struct. Ce fichier contient les données fondamentales concernant le cadre de l'organisation, telles que le type de réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maillage et la position des atomes dans la cellule. Après la création du fichier case.struct, le processus d'initialisation peut être lancé via l'exécution de la commande de ligne init.lapw. Pour générer des données d'entrée pour les programmes

principaux, cette instruction utilise une série de programmes subsidiaires. Les programmes suivants doivent être intégrés :

NN : La fonction chargée de déterminer le rayon atomique d'une sphère doit tenir compte de la proximité des sphères voisines pour éviter tout chevauchement. Cette sous-routine calcule le rayon atomique en considérant les distances des voisins les plus proches.

LSTART: Le traitement de SYMMETRY implique deux tâches clés : la génération de densités atomiques et l'identification de diverses orbitales atomiques: Ce processus implique plusieurs étapes, notamment la production d'opérations de symétrie de groupe spatial, l'identification du groupe de points attribué à chaque site atomique individuel, L'expansion du LM pour les harmoniques du réseau est formulée en déterminant les matrices de rotation correspondantes qui sont applicables localement. Ensuite, on procède au traitement de ces matrices lors du calcul de la structure de bande.

KGEN : désigne la procédure de création de la quantité de points k dans la zone de Brillouin.

II.2.9.2. CALCUL AUTO-COHERENT

Pour amorcer le processus du cycle auto-cohérent, la densité de départ se constitue par le chevauchement des densités atomiques générées préalablement dans LSTART.

Ce processus est appelé **DSART**.

Pendant cette phase, on effectue le calcul de la densité d'électrons ainsi que de l'énergie de l'état de base en se basant sur un critère de convergence qui prend en compte l'énergie, la densité de charge et la force. Cette phase est intégrée aux étapes suivantes des procédures :

LAPW0 : Création du potentiel pour calculer la densité.

LAPW1 : Initialisation du processus de détermination des bandes de valence, ainsi que des valeurs et vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul des densités des orbitales de valence associées aux vecteurs propres.

LCORE : Détermination des états et des niveaux de densité du noyau.

MIXER : Combinaison des niveaux de densité à l'entrée et à la sortie.

II.2.9.3. DETERMINATION DES PROPRIETES

Quand le critère de convergence a été satisfait et que le calcul auto-cohérent a été finalisé, L'examen des propriétés fondamentales de l'état fondamental est rendu possible grâce à la capacité d'étudier ses caractéristiques uniques. Les propriétés telles que la densité de charge, la structure de bande et les caractéristiques optiques, entre autres, peuvent être examinées au moyen de logiciels spécialisés :

Le logiciel **TETRA** effectue des calculs pour la densité d'états totale et partielle.

Lorsqu'il s'agit d'analyser la structure d'une bande, les valeurs propres de LAPW1 sont utilisées dans le processus de calcul. Cela est particulièrement vrai dans le contexte des **spaghettis**.

OPTIC : La détermination des caractéristiques optiques.

L'analyse des caractéristiques des spectres d'absorption et d'émission des rayons X est effectuée en utilisant le logiciel XSPEC.

La figure II.5 présente des exemples concrets des diverses approches de calcul.

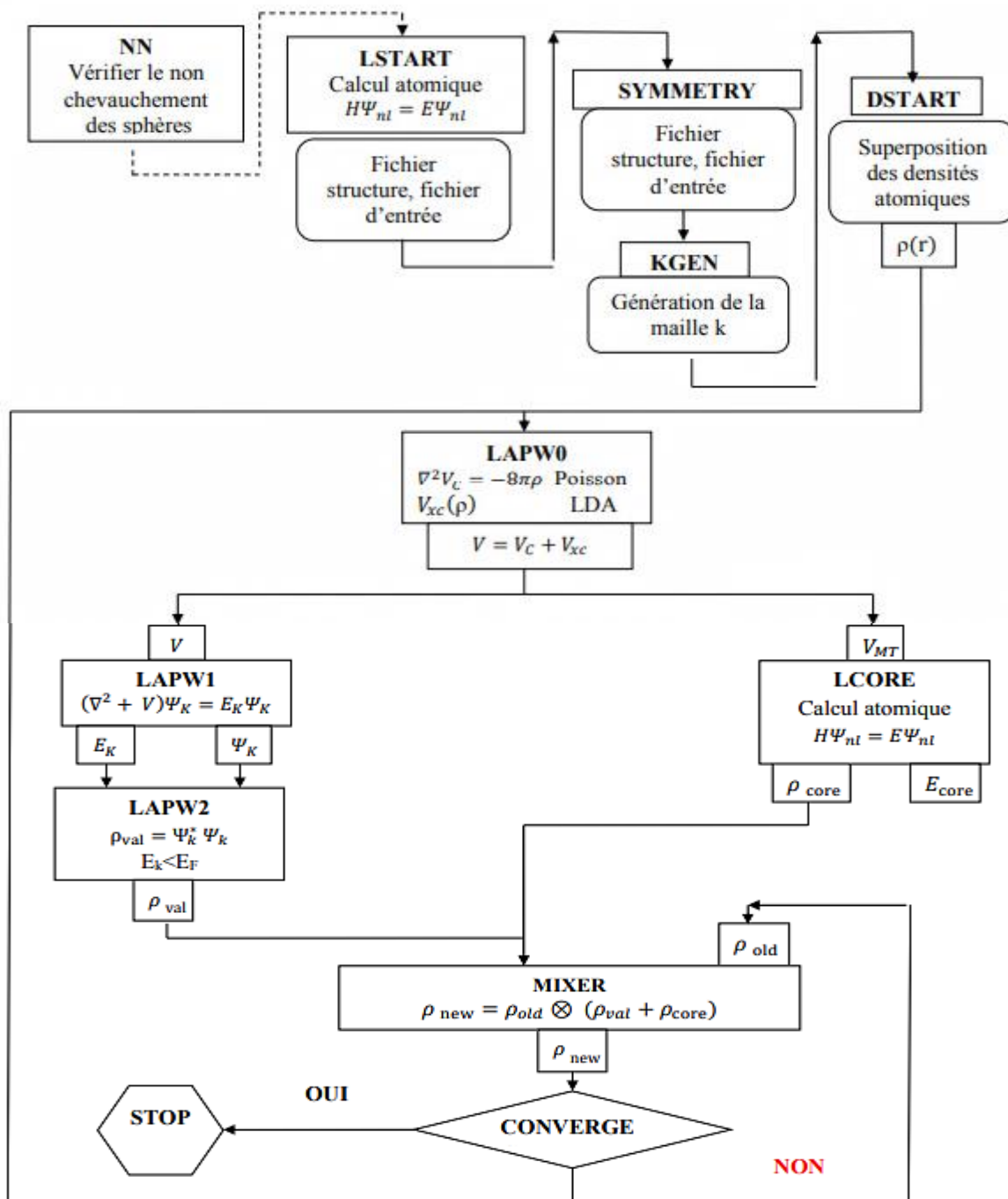


Figure II.5: Structure du code WIEN2K.

RÉFÉRENCES

1. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
2. Born, M., *Oppenheimer*. Ann. Physik, 1927. **84**: p. 457.
3. Parr, R.G. and W. Yang, *Book density functional theory of atoms and molecules*. 1989, Oxford University Press, New York.
4. Kohn, W., *Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals*. Reviews of Modern Physics, 1999. **71**(5): p. 1253.
5. Jensen, F., *Introduction to computational chemistry*. 2017: John Wiley & Sons.
6. Good, I., *Intermediate Quantum Mechanics*. By Hans A. Bethe. 4.95. 1964. (WH Benjamin, New York and Amsterdam). The Mathematical Gazette, 1966. **50**(373): p. 359-360.
7. Slater, J.C., *Quantum theory of atomic structure*. (No Title), 1960.
8. Hartree, D.R. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. Cambridge university press.
9. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid state physics, 1971. **4**(14): p. 2064.
10. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
11. LAGOUN, B., *Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique*. Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
12. Fock, V., *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**: p. 126-148.
13. Savrasov, S.Y., *Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach*. Physical Review B, 1996. **54**(23): p. 16470.
14. Al Alam, A.F., *Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques*. 2009, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
15. Koch, W. and M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*. 2015: John Wiley & Sons.
16. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
17. Loucks, T.L., *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations*. 1967: W.A. Benjamin.
18. Fermi, E., *Statistical method to determine some properties of atoms*. Rend. Accad. Naz. Lincei, 1927. **6**(602-607): p. 5.
19. Thomas, L.H. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. Cambridge University Press.
20. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
21. Schwarz, K. and P. Blaha, *Description of an LAPW DF program (WIEN95)*. Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, 1996: p. 139-153.
22. Goedecker, S., *Treatment of semicore states in the linearized augmented-plane-wave method and other linearized electronic-structure methods*. Physical Review B, 1993. **47**(15): p. 9881.

23. Betranhandy, E., *Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural: modélisation des propriétés physico-chimiques*. 2005, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
24. White, J. and D. Bird, *Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations*. Physical Review B, 1994. **50**(7): p. 4954.
25. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
26. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical review A, 1988. **38**(6): p. 3098.
27. Barth, J., et al., *Itinerant half-metallic ferromagnets Co_2TiZ ($Z=Si, Ge, Sn$): Ab initio calculations and measurement of the electronic structure and transport properties*. Physical Review B, 2010. **81**(6): p. 064404.
28. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. The Journal of chemical physics, 2006. **124**(22).
29. Tran, F., P. Blaha, and K. Schwarz, *Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(19): p. 196208.
30. Becke, A.D. and M.R. Roussel, *Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model*. Physical Review A, 1989. **39**(8): p. 3761.
31. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
32. Koelling, D. and G. Arbmán, *Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*. Journal of Physics F: Metal Physics, 1975. **5**(11): p. 2041.
33. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
34. Singh, D., *Adequacy of the local-spin-density approximation for Gd*. Physical Review B, 1991. **44**(14): p. 7451.
35. Shirley, E.L., et al., *Extended norm-conserving pseudopotentials*. Physical Review B, 1989. **40**(6): p. 3652.
36. Goedecker, S. and K. Maschke, *Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials*. Physical Review B, 1990. **42**(14): p. 8858.
37. Singh, D. and H. Krakauer, *H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations*. Physical Review B, 1991. **43**(2): p. 1441.
38. Singh, D., K. Schwarz, and P. Blaha, *Electric-field gradients in $YBa_2Cu_3O_7$: Discrepancy between experimental and local-density-approximation charge distributions*. Physical Review B, 1992. **46**(9): p. 5849.
39. Singh, D., *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. Physical Review B, 1991. **43**(8): p. 6388.
40. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
41. Hamann, D., *Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials*. Physical Review Letters, 1979. **42**(10): p. 662.
42. Blaha, P., et al., *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001. **60**(1).
43. Harrison, W.A., *Effective charges and piezoelectricity*. Physical Review B, 1974. **10**(2): p. 767.
44. Harrison, W.A. and S. Ciraci, *Bond-orbital model. II*. Physical Review B, 1974. **10**(4): p. 1516.

45. Kowalczyk, S., et al., *An ionicity scale based on x-ray photoemission valence-band spectra of AN B8– N and AN B10– N type crystals*. The Journal of Chemical Physics, 1974. **61**(7): p. 2850-2856.
46. Penn, D.R., *Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors*. Physical review, 1962. **128**(5): p. 2093.
47. Stiles, P., *Trends in the ionicity in the average valence V materials*. Solid State Communications, 1972. **11**(8): p. 1063-1066.
48. Love, R., *Linux kernel development 2nd ed.* 2005, Indianapolis, Ind.: Novell Press.

Chapitre III

Résultats et
discussions

III.1. INTRODUCTION

Tout au long de cette étude, les calculs ont été exécutés par la méthodologie FP-LAPW [1]. Cette technique particulière est une adaptation linéarisée de l'approche des ondes planes augmentées, Elle est basée sur les concepts essentiels de la théorie fonctionnelle de la densité. [2, 3]. WIEN2K [4] est un programme qui met en œuvre cette méthode, et est actuellement un outil couramment utilisé pour déterminer les structures électroniques des matériaux en circulation. WIEN2K donne souvent des résultats comparables aux résultats expérimentaux. La méthode utilisée pour déterminer les propriétés structurelles était l'approximation du gradient généralisé. Cette méthode utilise le potentiel d'échange et de corrélation, calculé sur la base de la proposition originale de Perdew et Wang [5]. Cette estimation a été privilégiée en raison de sa capacité à produire des résultats en accord avec ceux d'études comparables. Cependant, En plus de l'approximation XC-GGA, l'approximation de Becke et Johnson (mBJ) [6, 7] a également été utilisée pour le calcul des caractéristiques électroniques. L'objectif de cette méthodologie est d'améliorer les valeurs de l'écart énergétique, dans le cadre de trouver une solution au dysfonctionnement de la DFT par rapport aux états d'excitation.

La méthode FP LAPW se caractérise par la partition de l'espace en deux zones bien définies. La première zone, désignée sous le nom de région I, est composée de sphères non superposées enveloppant les positions atomiques à des rayons RMT (Muffin-Tin). La seconde zone, appelée région II, correspond à l'espace interstitiel situé entre ces sphères. En utilisant un mélange d'harmoniques sphériques, la région initiale se concentre sur la formulation des fonctions de base, des densités électroniques et des potentiels, la valeur maximale de 10. En revanche, dans la deuxième région, ces composants sont développés à l'aide de séries de Fourier, avec un rayon de coupure de RMT K_{max} égal à 8.

L'analyse structurelle, comprenant la dimension du réseau cristallin, le module de compressibilité et sa dérivée première, est facilitée grâce à la détermination de ces paramètres. De plus, la symétrie du logiciel est exploitée pour générer une série de points uniques à l'intérieur de la zone irréductible de Brillouin grâce à l'approche de Monkhorst. Cette méthode, décrite dans le package [8], simplifie le processus de calcul pour les matériaux de grande taille.

III.2. LA STRUCTURE CRISTALLINE DES COMPOSES XYZ

Les Half-Heusler, également appelés alliages Semi-Heusler, sont formés en substituant des atomes X par des emplacements vacants sur les sites $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ d'un alliage Heusler.

Dans la plupart des situations, il est observable que les composés semi-Heusler ont une propension à adopter des structures cubiques relevant du réseau de Bravais cubique à faces centrées. Cette caractéristique est illustrée dans la figure III.1. Ces structures dérivent du type C1b et sont classifiées

dans l'espace F-43m. La plupart des composés semi-Heusler sont des matériaux présentant des propriétés ferromagnétiques et exhibent des traits caractéristiques du magnétisme localisé [9-11]. Le tableau III.1 expose les trois configurations possibles des composés XYZ au sein de la structure semi-Heusler, désignées respectivement comme Type (1), (2) et (3).

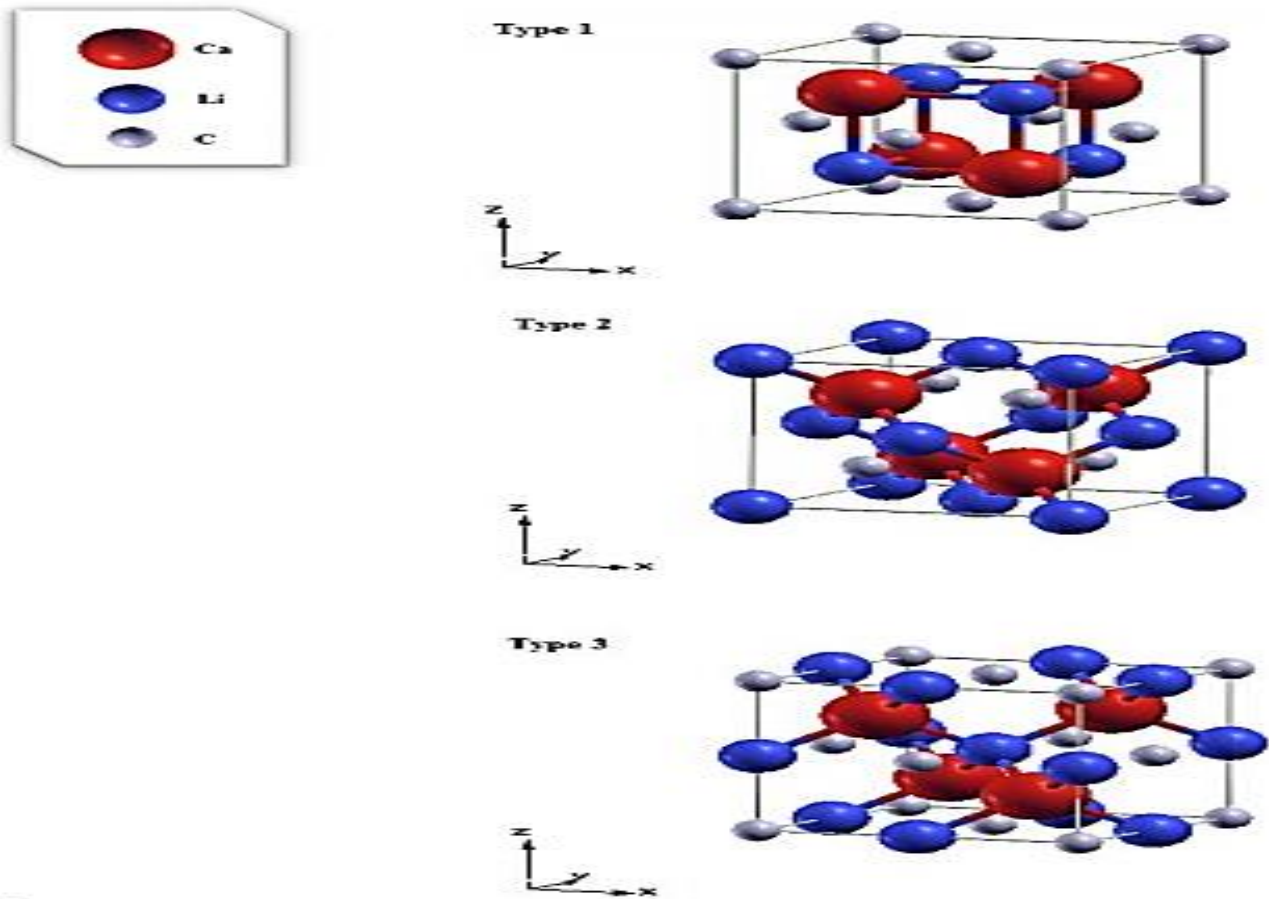


Figure III. 1 : Disposition cristalline de trois compositions semi-Heusler XYZ.

	X_{position}	Y_{position}	Z_{position}	État fondamental
Type (1)	4c(1/4,1/4,1/4)	4d(3/4,3/4,3/4)	4a (0,0,0)	NM
Type (2)	4a (0,0,0)	4d (3/4,3/4,3/4)	4c(1/4,1/4,1/4)	NM
Type (3)	4b (1/2,1/2,1/2)	4d (3/4,3/4,3/4)	4a (0,0,0)	NM

Tableau.III.1: Emplacements de Wyckoff pour les trois configurations atomiques dans le cas semi-Heusler XYZ à l'état non magnétique.

III.3. PROPRIETES STRUCTURALES

Afin de discerner les caractéristiques uniques de l'état fondamental, il faut entreprendre l'optimisation de l'intégralité de l'énergie du système. En franchissant cette étape, nous pouvons prévoir

avec précision la phase dans laquelle le matériau cristallisera et qui est la plus stable. Lorsque nous atteignons l'équilibre hydrostatique, nous sommes alors en mesure d'examiner une gamme de propriétés physiques telles que : électroniques, élastiques, mécaniques, thermodynamiques et optiques.

Pour atteindre les caractéristiques souhaitées, l'approche conventionnelle implique une évaluation "auto-cohérente" de l'énergie globale pour divers volumes de cellules unitaires (a_0). Ensuite, les paramètres d'équilibre de la structure, tels que la constante de réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B), sa dérivée initiale en fonction de la pression (B') et l'énergie totale minimale (E_0), sont dérivés en extrapolant en fonction du volume. L'énergie totale, E_{tot} , est obtenue à l'aide de l'équation de Murnaghan [12]. Cette équation est formulée comme suit :

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

La valeur de V_0 fait référence au volume de la cellule unitaire dans son état fondamental.

L'équation (III.3) joue un rôle crucial dans le calcul du module de compressibilité B , tandis que sa première dérivée, B' , est obtenue en dérivant l'équation (III.4).

$$V = V_0 \left[1 + \frac{B' P}{B_0} \right]^{-\frac{1}{B'}} \quad (\text{III.2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.3})$$

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'+(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III.4})$$

Dans le domaine de la physique, La désignation $E(V)$ représente la formule utilisée pour calculer l'énergie de l'état fondamental en tenant compte du volume cellulaire V , tandis que V_0 indique le volume de la cellule unitaire lorsque la pression est à zéro. Le module de compressibilité et sa dérivée, appelés respectivement B_0 et B' , sont également des éléments clés de cette équation.

Afin de calculer avec précision le paramètre de réseau d'équilibre a_0 , il est possible d'identifier le point où l'énergie totale E_{total} est minimale sur la figure représentant la variation de l'énergie par rapport du volume. Cette approche fournira la valeur la plus exacte pour ce paramètre.

Pour déterminer l'énergie totale, on fait appel au code Wien2k [4, 13, 14], en utilisant la méthode d'onde plane linéaire augmentée à plein potentiel. Pour calculer les caractéristiques élastiques et structurelles, l'approximation GGA [5, 15] a été utilisée. D'autre part, le calcul des propriétés optiques et électroniques a été approché avec l'approximation mBJ-GGA puisqu'il donne une nette amélioration de l'écart de bande [7]. Au sein des sphères muffin-étain, nous avons élargi l'ensemble de fonctions de base jusqu'à atteindre une valeur de $RMT \cdot KMAX$ égale à 8. La valeur maximale des

ondes partielles à l'intérieur d'une sphère atomique est $l_{\max} = 10$. Pour les calculs d'auto-cohérence, L'inclusion de la zone k dans la zone de Brillouin (BZ) est accomplie en employant une grille Monkhorst-Pack (MP) constituée de 14 points dans chaque dimension [8].

Le nombre correspondant de points d'intégration dans la partie irréductible du BZ s'élève à 104 k -points. Le spin n'est pas pris en compte. Le composé hH NaScSi que nous avons, suit la règle de Slater-Pauling : N_v-18 [16], présentant ainsi un moment magnétique nul. Il existe trois arrangements atomiques qui ne sont pas équivalents en principe, La structure considérée comprend trois positions distinctes : 4 a (0, 0, 0), 4 b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et 4 c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$). Ces postes sont décrits dans le tableau suivant pour faciliter la référence.

	4 a (X)	4 b (Y)	4 c (Z)
Type I	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)	(0, 0, 0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)
Type II	(0, 0, 0)	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)
Type III	($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)	($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$)	(0, 0, 0)

Tableau III.2 Positions occupées pour une structure cubique (C1b) de l'alliage hH NaScSi.

L'altération de l'énergie globale concernant le volume de NaScSi a été illustré sur la figure III.2 et ceci afin de déterminer l'état le plus stable du composé avec les trois types de structures définis ci-dessus. Grâce à cette procédure, nous avons pu élucider diverses propriétés liées à l'état d'équilibre, telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, son dérivé, ainsi que l'énergie totale par cellule-unité de formule de l'état d'équilibre. Cette investigation a été menée à l'aide du logiciel Wien2k, notre étude a été menée et les impacts des échanges et des corrélations ont été gérés par l'approximation généralisée du gradient. Les valeurs de Birch-Murnaghan [12] ont ensuite été utilisées pour interpoler les valeurs énergétiques obtenues. Le graphique ci-dessous démontre que l'énergie minimale est la plus critique pour la structure cubique (type I), et en tant que telle, cette structure est la forme la plus stable pour notre composé.

L'approximation GGA a été utilisée pour obtenir la figure III.2, qui affiche l'évolution d'énergie concernant le volume de l'alliage demi-Heusler NaScSi.

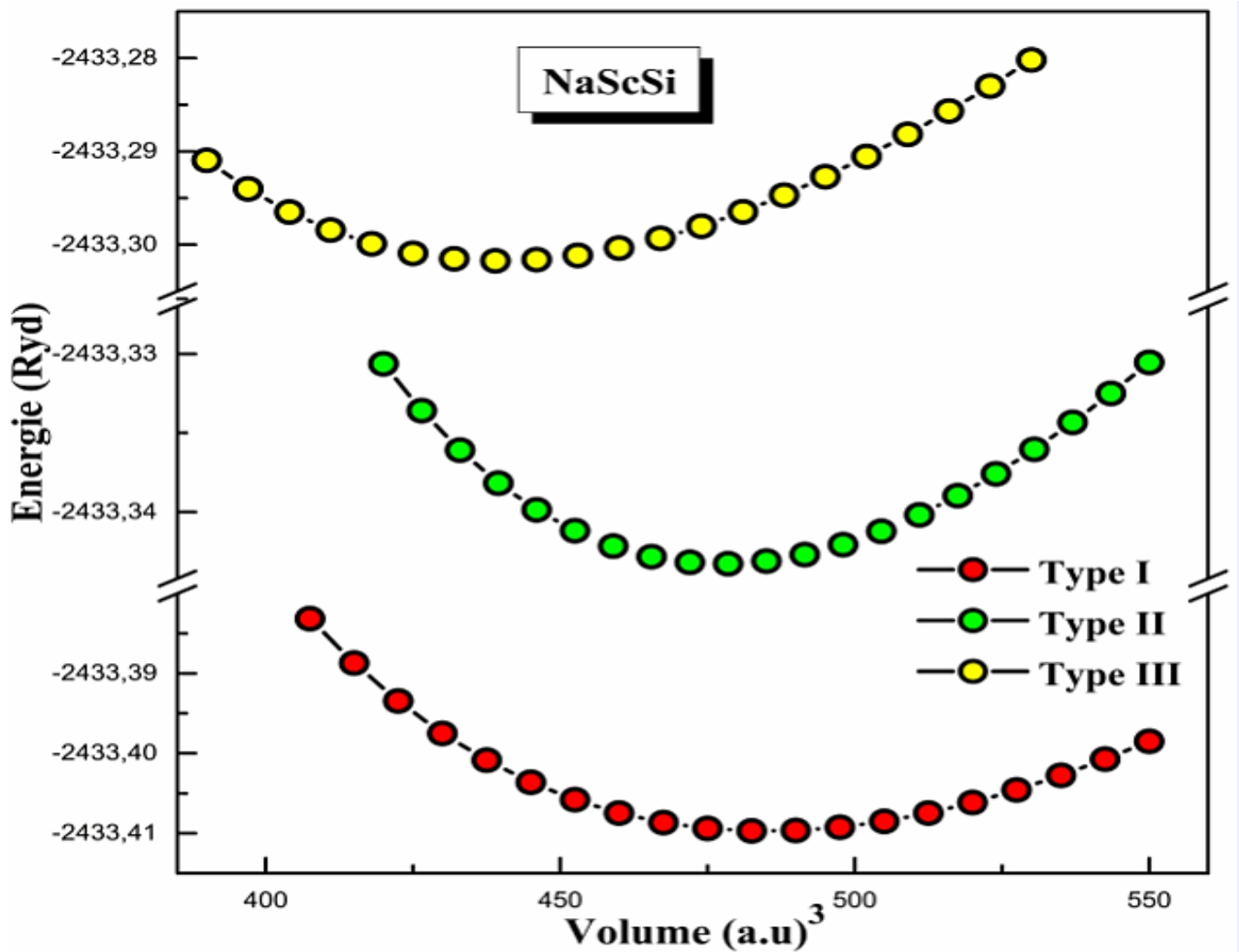


Figure III.2: Évolution de l'énergie totale en relation avec le volume pour trois types de structure cubique à l'état NM pour l'alliage NaScSi par GGA.

En effectuant des calculs, nous avons pu obtenir divers résultats concernant la stabilité de la structure. Les informations que nous avons rassemblées et organisées sont désormais disponibles pour examen sous la forme du tableau III.3.

Les résultats de notre enquête sont présentés dans le tableau III.3. Afin de faciliter les comparaisons, nous avons analysé ces résultats en les confrontant à d'autres valeurs disponibles.

Alliage	Structure	a (Å)	B'	B	E _{min}	E _{form}
NaScSi	Type I	6.600	4.066	47.152	-2433.409733	-0,746795
	Type II	6.565	4.117	43.247	-2433.343276	-0,680338
	Type III	6.388	3.870	46.423	-2433.301746	-0,638808
	Theoretical	6.607 [17] 6.605 [18]				

Tableau III.3 : Paramètre du réseau (Å), et le module de compressibilité B, leur première dérivée B', l'énergie minimale E et l'énergie de cohésion de NaScSi pour l'état non magnétique calculés par la (GGA).

Les valeurs calculées pour les paramètres de réseau de l'alliage NaScSi coïncident avec les résultats obtenus par expérimentaux.

Nous observons, pour le type de structure cubique I de NaScSi, des paramètres de réseau équilibrés tels que $a = 6,600 \text{ \AA}$, un module d'incompressibilité $B = 47,152 \text{ GPa}$, et une énergie minimale $E_0 = -2433.409733 \text{ Ryd}$. Le processus de détermination de l'énergie de formation, effectué à l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité, implique des calculs et des algorithmes complexes qui permettent d'anticiper la possibilité de synthétiser expérimentalement cet alliage. La stabilité du composé est démontrée par son énergie de formation (E_f), et définie par l'équation suivante [19, 20] :

$$E_f = E_{NaScSi}^{total} - [E_{Na}^{bulk} + E_{Sc}^{bulk} + E_{Si}^{bulk}] \quad (\text{III.5})$$

Où E_{NaScSi}^{total} est l'énergie d'équilibre totale qui a été calculée pour le composé NaScSi (hH) par unité de formule et correspond E_{Na}^{bulk} , E_{Sc}^{bulk} et E_{Si}^{bulk} à l'énergie totale par atome pour Na, Sc et Si, respectivement.

Le tableau 2 présente les énergies de formation qui ont été calculées. Si ces énergies sont négatives, cela implique que le composé (hH) NaScSi est énergétiquement stable et sa synthèse expérimentale est probable en type de structure. Il a été observé que la valeur calculée de l'énergie de formation est la plus négative lorsqu'elle se trouve dans l'état de la structure cubique de type I, indiquant que le composé est le plus stable dans ces conditions. Les résultats que nous possédons sont purement théoriques, mais ils correspondent bien aux résultats obtenus par nos calculs.

III.4. PROPRIETES ELECTRONIQUES

L'étude des caractéristiques liées à l'électronique revêt une importance considérable car elle permet l'identification des caractéristiques d'un composé telles que l'énergie de gap, la densité d'état, la distribution de charge, etc. La détermination des propriétés d'un composé est obtenue grâce à un examen attentif des liaisons qui relient les éléments qui le composent. L'objectif principal des propriétés électroniques est centré sur l'examen de la structure. Plus précisément, cela implique l'étude de la densité partielle (PDOS) et de la densité d'état totale (TDOS).

III.4.1. ANALYSE DE LA BANDE ÉLECTRONIQUE

La structure du solide présente une grande complexité composée d'un nombre considérable d'atomes et d'électrons. Au sein de chaque atome, il existe plusieurs niveaux d'énergie distincts, les électrons occupant un seul niveau à un moment donné. L'agrégation des niveaux d'énergie atomiques individuels en bandes d'énergie au sein d'un arrangement cristallin est un élément crucial dans la configuration totale du cristal. Ces bandes d'énergie sont communément désignées comme des "bandes d'énergie

permises" et elles sont segmentées en zones de "bandes interdites", tel que démontré dans la Figure III.3.

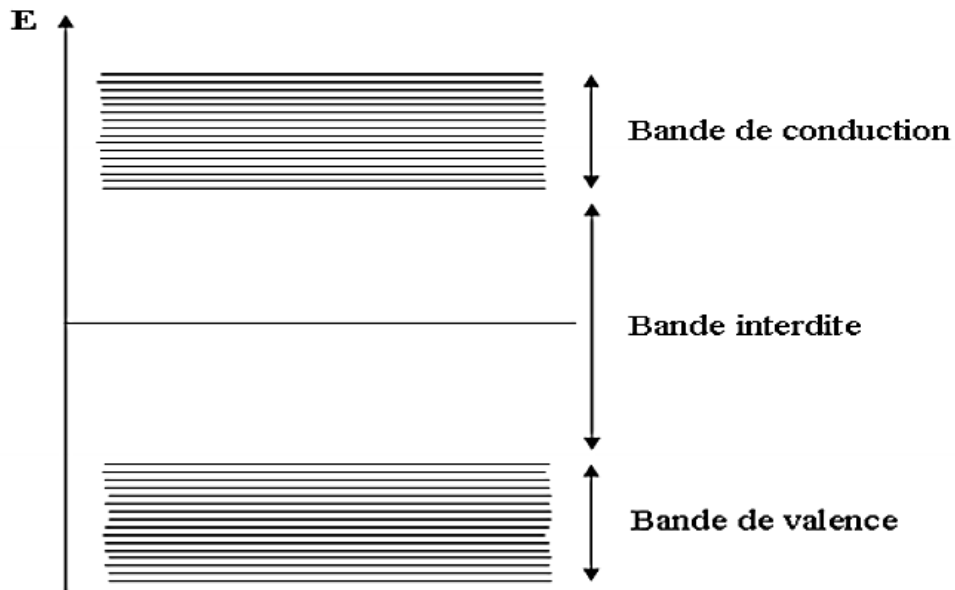


Figure III.3 : Schéma diagrammatique illustre les bandes d'énergie au sein d'un matériau solide.

Le point de division auquel les niveaux d'énergie deviennent occupés ou vacants est appelé niveau de Fermi. Ce concept est utilisé pour déterminer les caractéristiques de conductivité d'une substance donnée.

La classification d'une substance comme métal, semi-conducteur ou isolant dépend de l'emplacement du niveau de Fermi et de la largeur de ses bandes [21].

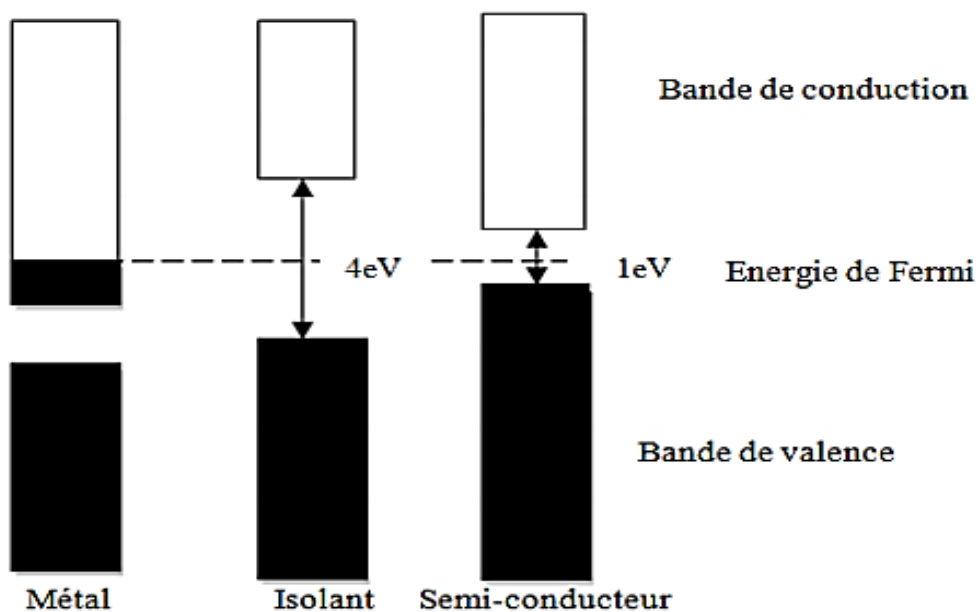


Figure III.4 : Corrélation entre l'emplacement des bandes d'énergie et le niveau de Fermi [21].

Le calcul de la structure de bande pour le composé NaScSi (hH) a été réalisé avec deux approximations, à savoir GGA et mBJ-GGA. La figure 5a expose la structure de bande calculée de (hH) NaScSi le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA, tandis que la figure 5b la représente avec l'approximation mBJ-GGA.

Les structures de bandes obtenues ont des aspects très similaires avec seulement de faibles déplacements de quelques bandes de conduction dans l'approximation mBJ-GGA. On observe que le composé (hH) NaScSi possède un gap direct. Ceci est démontré par le fait que le sommet de la bande de valence est situé au point X, Pendant ce temps, son homologue de la bande de conduction est également situé au point X. Ceci indique que notre composé est un semi-conducteur avec une bande interdite directe estimée à 0,634 eV avec approximation GGA et 1,002 eV avec mBJ-GGA aux points $X \rightarrow X$ pour le composé (hH) NaScSi. En scrutant le résultat, il a été vérifié que la mise en œuvre de l'approximation mBJ-GGA au lieu de l'approche GGA améliore la valeur évaluée de la bande interdite dans le semi-conducteur NaScSi (hH). La topologie de nos structures de bande est similaire à celle calculée par Kacimi et al. [23] et Les valeurs relatives aux écarts d'énergie concordent avec les prévisions théoriques, démontrant un degré de précision exceptionnel. Le tableau III.4 fournit un résumé de l'écart énergétique calculé aux points de symétrie élevée par rapport à d'autres données théoriques.

Alliage	Méthode	Eg avec GGA	Eg avec <i>mBJ-GGA</i>
NaScSi	nos travail	0.634	1.002
	Autres calculs	0.639 [18]	1.003 [18]

Tableau III.4 : Gap énergétique par GGA et mBJ-GGA pour l'alliage NaScSi (Les énergies en eV).

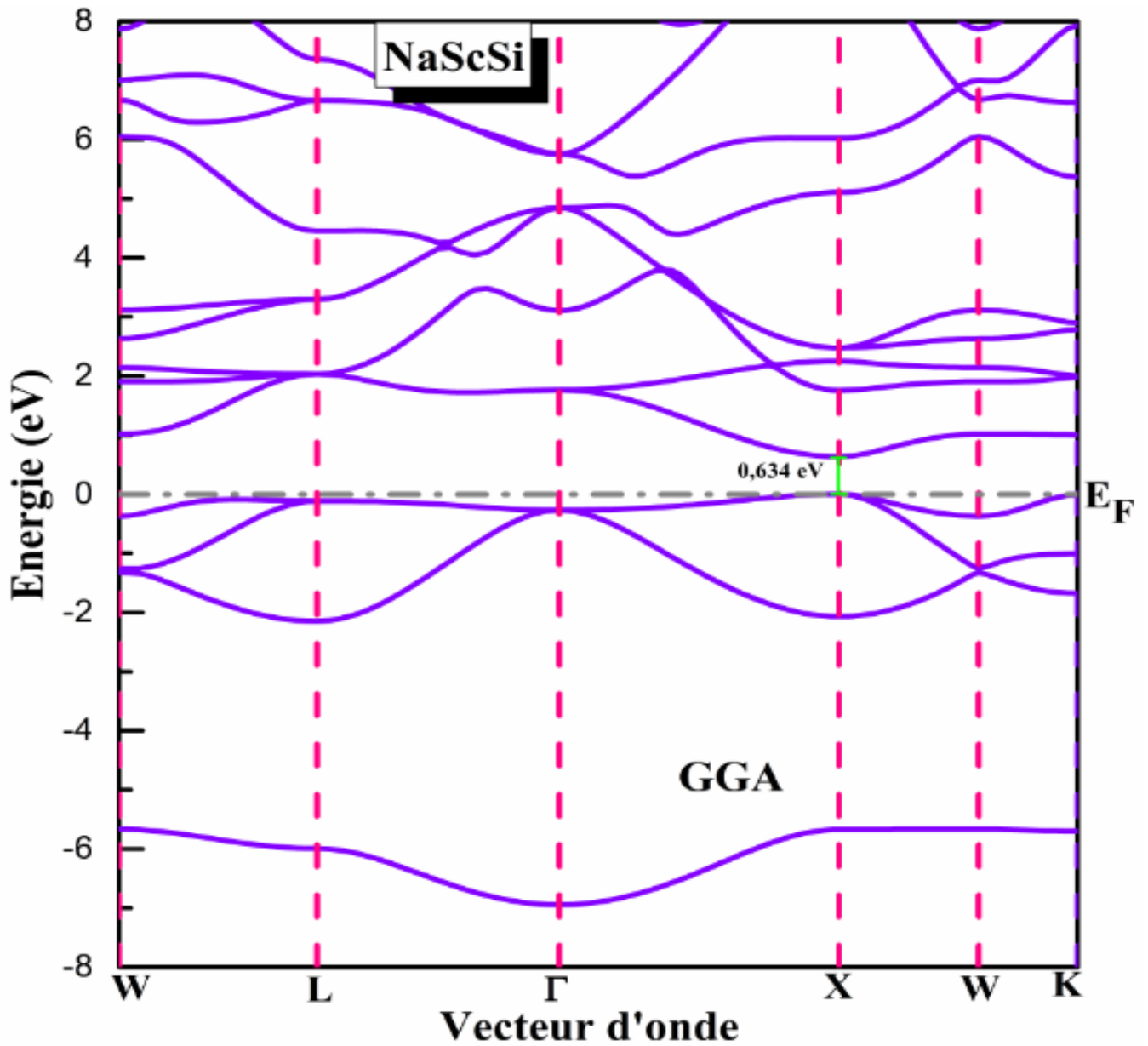


Figure III.5. (a) : Analyse de la Structure de bande électronique du NaScSi (hH) avec le GGA.

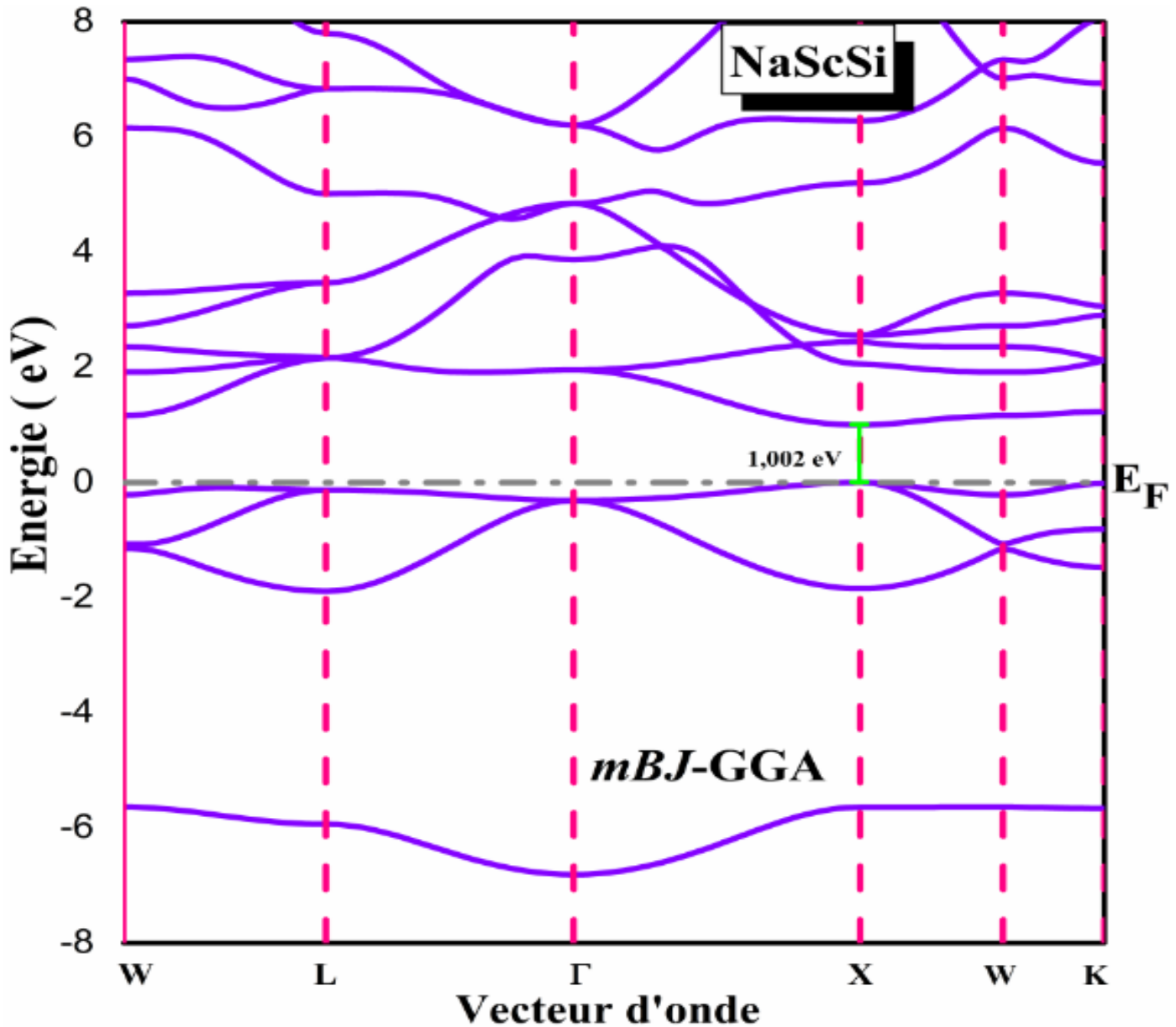


Figure III.5. (b) : Structure de bande électronique du NaScSi (hH) avec le mBJ-GGA.

III.4.2. DENSITES TOTALES ET PARTIELLES D'ETATS (DOS)

Le nombre d'états dans un solide par unité d'énergie peut être appelé densité d'états. Cela peut également être illustré comme un modèle organisé d'états électroniques au sein du système qui se répète périodiquement. En examinant un système périodique, les niveaux d'énergie d'un électron peuvent être décrits comme des fonctions continues, spécifiquement $E_n(k)$ qui affichent une périodicité identique à celle du réseau réciproque.

Le solide étudié à sa structure de bande définie par les fonctions $E_n(k)$. L'indice de bande (n), un indice discret (k) qui est une variable continue d'espace réciproque limitée à la première zone de Brillouin sont utilisés pour définir ces fonctions. La quantité totale d'états électroniques dans un solide est étroitement corrélée à la structure de bande du matériau étudié. L'équation utilisée pour définir cette relation est :

$$n(\mathbf{k}) = \sum_n \int_{ZB} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(K)) \quad (\text{III.6})$$

La notation «ZB » est utilisée pour désigner le volume initial de la zone Brillouin.

Lorsqu'on désire acquérir des densités partielles d'états, la densité totale d'états (comme le montre l'équation IV-17) doit être projetée sur une orbitale spécifique d'un atome désigné.

Pour avoir une vision complète de la structure de bande, il est tout aussi essentiel de posséder une connaissance à la fois de la densité totale d'états et de la densité d'états partielle. Cela permet d'identifier quels états et hybridations contribuent à la liaison. Pour calculer la densité des États, il faut utiliser un nombre important de points particuliers de la zone Brillouin ; notre propre calcul a utilisé 3 000 de ces points spéciaux.

Les approximations GGA et mBJ-GGA fournissent différentes interprétations des densités d'état totales et partielles du composé (hH) NaScSi, comme le montrent les figures 6a) et 6b). Une ressemblance parfaite entre les deux courbes avec les deux approximations GGA et mBJ-GGA est visible dans la région de valence située à gauche du niveau de Fermi. En outre, en optant pour l'approximation mBJ-GGA au lieu de l'approximation GGA, on observe un léger déplacement vers la droite des bandes de conduction à partir du niveau de Fermi. Les graphiques présentent une bande interdite et révèlent cinq zones distinctes pour chaque approche. Le niveau de Fermi sert de point de repère pour les énergies. Les deux premières zones se situent dans la bande de valence, et pour les deux approximations, GGA et mBJ-GGA, la distribution des états est similaire.

Dans la première région, le pic aigu situé au bas des bandes de valence (VB) dans la gamme de -6,76 à -5,65 eV pour (hH) NaScSi provenait principalement des états Si-4, Na-3 et Na-2p.

La deuxième région est située approximativement dans la plage de -1,93 à -1,08 eV pour (hH) NaScSi, est essentiellement formée par les états Na-3s, Na-2p, Sc-3d et Si-3p.

Dans le cas de NaScSi, la troisième bande est située au point le plus élevé de la bande de valence et s'étend de -1,08 à 0 eV. Un sommet distinct est visible dans la bande de valence près du niveau de Fermi, qui est principalement influencé par les états Si. De plus, les bandes 3p, Sc-3d sont présentes, avec une implication mineure des états Na-2p.

Les quatrième et cinquième régions sont situées dans la bande de conduction. Dans la quatrième région située entre 0,6 eV et 4,26 eV et avec l'approximation GGA, une bande due aux chevauchements provient des états Sc-3d avec une moindre contribution des états Na-2p. Deux pics aigus sont observés aux points d'énergie 1,87 eV et 2,13 eV. Dans cette région et avec l'approximation mBJ-GGA, le chevauchement entre les mêmes états est localisé dans l'intervalle [0,99 eV, 4,82 eV] et les deux pics aigus sont observés aux points d'énergie 1,93 eV et 2,34 eV.

La cinquième région avec l'approximation de GGA, est un grand état de gamme énergétique homogène situé entre 4.26 eV et 8 eV et qui est dû à la contribution des états Na-3, Na-2p, Sc-3d et Si-3p. Il est essentiel de noter que l'apport des états S-3d est le plus marquant.

La même région avec l'approximation mBJ-GGA, elle s'étend de l'énergie 4.82 eV au plus élevé énergies. D'après les résultats, notre composé (hH) NaScSi peut être classé comme semi-conducteur, avec une déviation directe de 0,634 eV selon l'approximation GGA et de 1,002 eV avec mBJ-GGA à X \rightarrow X points. Les différentes valeurs des écarts de bande d'énergie sont présentées au tableau 4. Ces résultats nous ont amenés à confirmer que l'utilisation du potentiel mBJ-GGA par rapport à l'approche GGA améliore la valeur calculée de l'écart de bande de (hH) Nos résultats sont très proches des résultats théoriques disponibles.

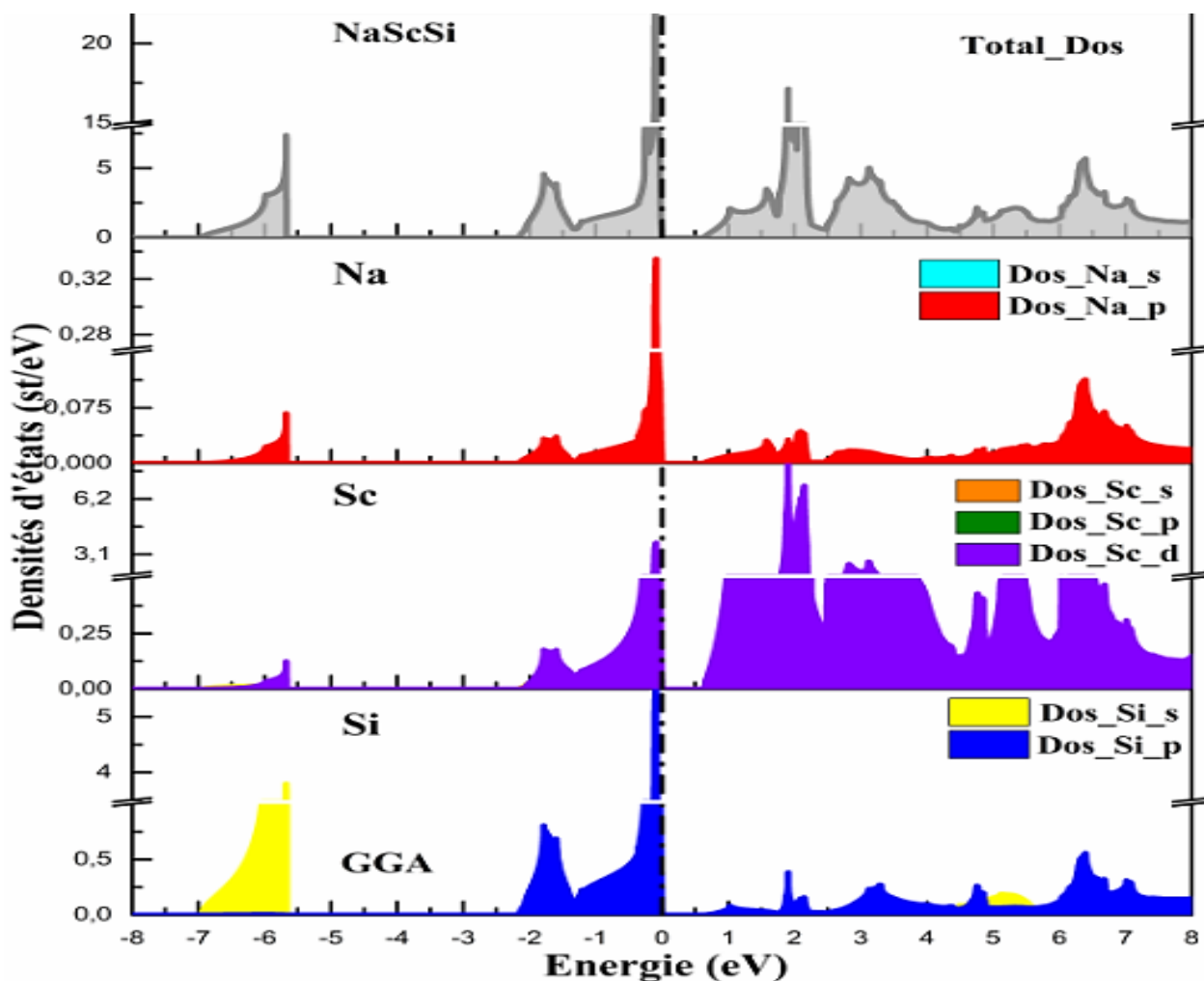


Figure III.6.(a) : Dos calculé par la GGA pour NaScSi .

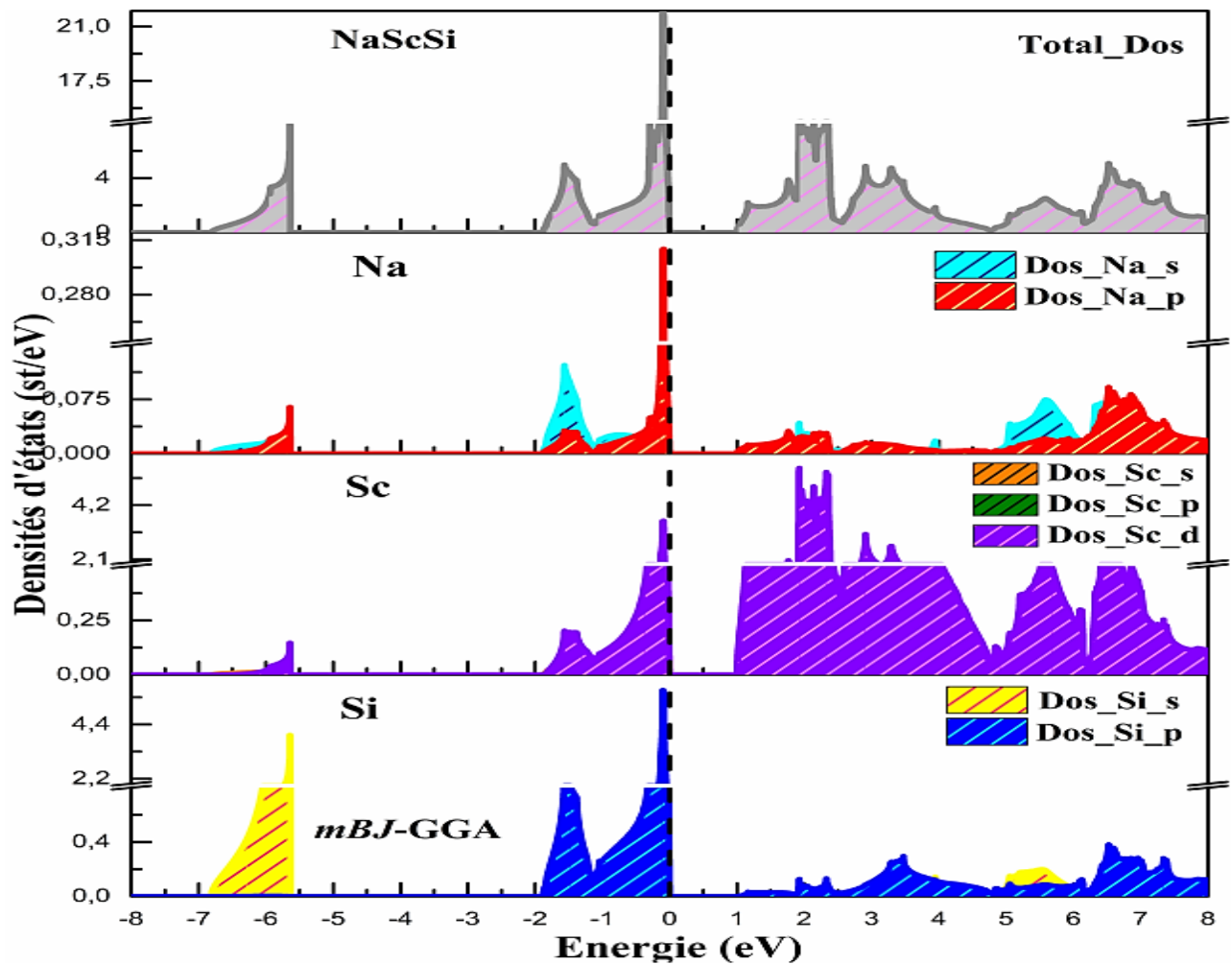


Figure III.6. (b) : Dos calculé par la MBJ-GGA pour NaScSi.

III.5. LES PROPRIETES ELASTIQUES

La réponse d'un corps solide aux contraintes mécaniques externes se reflète dans son élasticité, qui se manifeste par de légères altérations de forme. La contrainte est déterminée par des tenseurs qui spécifient à la fois la direction et le plan des forces appliquées. Les propriétés fondamentales d'un état solide sont intimement liées à ses propriétés élastiques, comme l'équation d'état, la dilatation thermique, la chaleur spécifique, le point de fusion et la température de Debye. Des informations précieuses sur la liaison des plans atomiques voisins, ainsi que sur les caractéristiques anisotropes et la stabilité structurelle de la liaison, qui relie les contraintes et les déformations de manière linéaire, comme décrit par Hooke peuvent être obtenues en scrutant les constantes élastiques.

Pour étudier les caractéristiques mécaniques du composé étudiée NaScSi. Grâce à la méthode nouvellement implémentée par Thomas Charpin, qui a été intégrée au logiciel WIEN2k [4], nous avons pu calculer les constantes élastiques à la fois dans des conditions normales et sous pression hydrostatique.

Pour déterminer les constantes élastiques C_{ij} , l'énergie totale doit être calculée en maintenant les déformations en utilisant la méthode de Mehl [22, 23]. La compréhension de l'énergie dérivée en lien

avec la déformation du réseau est essentielle pour déterminer les modules élastiques. Dans les systèmes cubiques, seules trois constantes élastiques existent : C_{11} , C_{12} et C_{44} . Il faut trois équations pour établir les valeurs de ces constantes [24], ce qui indique que les cristaux initiaux doivent subir trois types de déformations distincts.

Pour calculer le module de compressibilité B , l'équation initiale implique l'utilisation de la formule suivante [23], qui démontre la relation entre les constantes élastiques :

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (\text{III.7})$$

Afin de préserver le volume de la maille unitaire, la deuxième étape consiste à sélectionner une contrainte. Cette contrainte est utilisée dans le calcul de C_{11} - C_{12} en implémentant un tenseur de déformation orthorhombique tout en maintenant un volume constant. L'expression de ce tenseur a été utilisée dans nos calculs :

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{III.8})$$

Après avoir imposé cette contrainte, il y a une nette altération de l'énergie globale par rapport à son état original sans contrainte, ainsi que de l'énergie qui accompagne la déformation [25]. On a :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.9})$$

Le volume élémentaire non contraint est représenté par V , tandis que l'énergie cristalline de la cellule unitaire dans un état non contraint est notée $E(0)$.

Notre méthodologie pour déterminer le module d'élasticité C_{44} impliquait l'utilisation du tenseur de conservation des contraintes monocliniques :

$$\vec{\delta} = \begin{pmatrix} 0 & 1/2\delta & 0 \\ 1/2\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix}. \quad (\text{III.10})$$

La formule de calcul de l'énergie est affectée par les modifications apportées :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + 1/2 C_{44} V \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{III.11})$$

La découverte des constantes élastiques d'un matériau ouvre la voie à la détermination d'autres paramètres mécaniques importants et cruciaux dans les applications technologiques. Ces paramètres

offrent une explication de base des propriétés mécaniques du matériau. Le tableau III.5 présente quelques exemples de ces paramètres.

III.5.1. L'ANISOTROPIE ELASTIQUE

L'évaluation de l'anisotropie élastique dans un cristal est d'une importance notable, parce qu'elle peut révéler divers aspects des anomalies structurales liées à la croissance cristalline, notamment la possible formation de microfissures. Le calcul du facteur d'anisotropie Zener (A) repose sur l'utilisation des constantes élastiques actuellement mesurées. Ce paramètre est défini par l'équation suivante [26]:

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

Lorsqu'il s'agit d'un matériau entièrement isotrope, la valeur de A sera "1". Cependant, toute valeur différente de ce nombre, qu'elle soit inférieure ou supérieure, démontre le caractère anisotrope du matériau considéré. Après avoir utilisé la formule (III.12) pour calculer les valeurs des paramètres d'anisotropie de nos alliages, le tableau (III.5) représente les chiffres obtenus. Il convient de noter que toutes ces valeurs présentées sont inférieures à la valeur numérique de « 1 » indiquant que les matériaux en question possèdent une anisotropie élastique.

III.5.2. MODULE CISAILLEMENT G

La valeur fixe G, également appelée module de cisaillement, est un aspect crucial dans l'étude des matériaux élastiques isotropes, qui corrèle la contrainte de cisaillement et la déformation [27]. Plus précisément, « G » désigne la proportion de la force nécessaire pour provoquer une déformation, appelée contrainte de cisaillement, par rapport à la déformation résultante, ou déformation de cisaillement, et cette relation est exprimée comme suit :

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{III.13})$$

Le paramètre clé qui influe sur la rigidité des matériaux est le coefficient de cisaillement G, la valeur obtenue pour le composé NaScSi est indiquée dans le tableau III.5 ; G = 29,95 GPa.

III.5.3. MODULE DE YOUNG

En science des matériaux, La rigidité d'une substance s'exprime souvent par l'utilisation du paramètre mécanique appelé module d'Young E. Essentiellement, une valeur E plus élevée dénote une plus grande rigidité du matériau. Le module d'Young E peut être défini comme la proposition entre la déformation par rapport à la contrainte mesurées lors d'une expérience de compression ou de traction uniaxiale, tel que formulé dans l'équation suivante [28] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (\text{III.14})$$

La valeur de E dérivée de nos résultats pour le composé NaScSi est présentée dans le tableau 3; elle est égale à 74,33 GPa.

III.5.4. COEFFICIENT DE POISSON

La stabilité d'un cristal au cisaillement peut être déterminée par le coefficient de Poisson ν [29], qui est un paramètre significatif. La relation utilisée pour obtenir ce ratio est la suivante :

$$\nu = \frac{3B-E}{6B} \quad (\text{III.15})$$

Le rapport de Poisson recueilli (ν) pour NaScSi est égal à 0,24 et il est inférieur à la valeur critique 0,26 donc ce composé est fragile.

La pression de Cauchy ($C_{12} - C_{44}$) est un indicateur supplémentaire de la nature fragile est, d'après nos résultats, la pression de Cauchy est considérée comme une valeur négative pour notre composée ; les résultats approuvent le comportement fragile.

Le composé NaScSi donne un rapport B/G de 1,60 ce qui est inférieur à la valeur critique 1,75 montrant la nature fragile de nos composés.

Le tableau (III.5) présente une synthèse des propriétés mécaniques mesurées pour NaScSi, englobant des données comme le module de cisaillement G, le paramètre d'anisotropie A, le ratio (B/G), le coefficient de Poisson (ν), le module d'Young E, et le ratio (B/G).

Alliage	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12} - C_{44}$	B	E	G	ν	A	B/G
NaScSi	91.44	26.01	28.12	-2.11	47.82	74.33	29.95	0.24	0.89	1.60

Tableau III.5: Détermination des propriétés élastiques de NaScSi : Constantes élastique (en GPa), module de compressibilité B (en GPa), module de Young E, module de cisaillement G (en GPa), coefficient de Poisson (ν), paramètre anisotrope A et rapport B/G.

Le tableau (III.5) nous fournit des informations tel que :

- La stabilité mécanique des cristaux cubiques est confirmée par le respect des exigences de constantes élastiques positives [31]: $(C_{11}-C_{12})>0$; $(C_{11}+2C_{12}) >0$; $C_{11}>0$; $C_{44}>0$. Nos composés présentent une stabilité élastique, car le module de compressibilité répond à l'exigence selon laquelle $C_{12}<B<C_{11}$.
- On voit clairement que - Les observations indiquent que la valeur du module de compressibilité B, dérivée des constantes élastiques, est presque identique à la valeur obtenue à partir des points de lissage (V) en appliquant l'équation d'état de Murnaghan. Cette trouvaille permet d'obtenir une évaluation précise de la fiabilité des constantes élastiques en ce qui concerne le matériau NaScSi.

La variation des trois constantes élastiques, module de compressibilité B, la pression de Cauchy et le module de cisaillement G en fonction de la pression pour le NaScSi et NaScGe est montrée sur la figure III.7. Nous avons choisi un intervalle de pression variant de 0 GPa à 25 GPa avec un pas de 5.

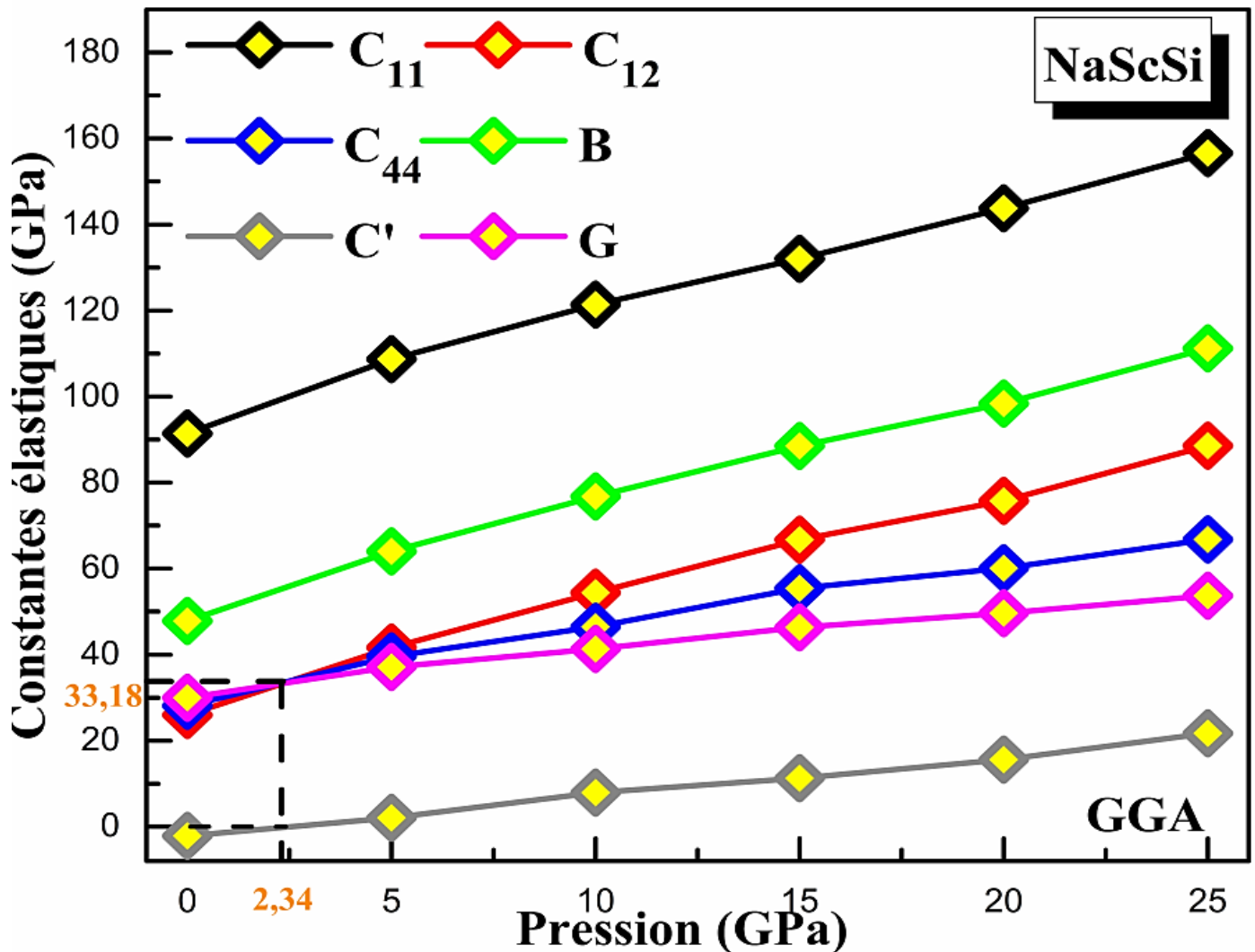


Figure III.7 : Pression en fonction des constantes élastiques, module de compressibilité B, le module de cisaillement G et la pression de Cauchy C' pour (hH) le NaScSi par GGA.

A partir de ces graphiques, nous constatons que pour chaque valeur de la pression appartenant à l'intervalle choisi, la valeur de C_{11} constante est supérieure à celle des constantes C_{12} et C_{44} . Notre alliage a une plus grande capacité à résister aux modifications de forme et de volume par rapport aux modifications de longueur.

Aussi, La condition à respecter est que le module de compressibilité satisfasse $C_{12} < B < C_{11}$ qui montre que notre alliage est élastiquement stable. Pour la pression de Cauchy, on voit trois régions distinctes : pour la pression, $P = 2,34$ GPa la pression de Cauchy est nulle et la constante élastique $C_{12} = C_{44} = 33,18$ GPa pour le NaScSi. Pour des pressions supérieures à 2,34 GPa (NaScSi), la pression de Cauchy devient positive et désigne une liaison métallique prédominante.

Pour le module de cisaillement G , nous observons une croissance de ce paramètre en fonction des valeurs croissantes de la pression, ce qui nous permet de conclure que sous l'effet de la pression, notre composé NaScSi devient de plus en plus rigide.

La Figure III. 8 illustre la variation du rapport B/G , du coefficient de Poisson ν , du facteur d'anisotropie A en fonction de la pression, toujours dans l'intervalle $[0-25]$ GPa.

Ces figures montrent que le rapport B/G , le facteur d'anisotropie et coefficient de Poisson ont des variations similaires.

Notre observation est que sur l'intervalle $[0-25]$ GPa, ces différents paramètres croissent en fonction de l'augmentation des valeurs de pression. Pour le NaScSi, La valeur de pression est égale à 5,92 GPa correspondant aux valeurs critiques du rapport B/G 1,75 et du coefficient de Poisson 0,26.

Ces résultats indiquent que pour les pressions inférieures à 5.92 GPa (NaScSi), notre matériau est fragile ; par contre pour les pressions supérieures à cette valeur, notre alliage a un comportement ductile. La valeur critique du coefficient d'anisotropie $A = 1$ est obtenue à la pression $P = 1,71$ GPa indiquant que pour cette valeur de pression, notre alliage NaScSi est isotrope, et pour les autres valeurs de pression, il devient anisotrope.

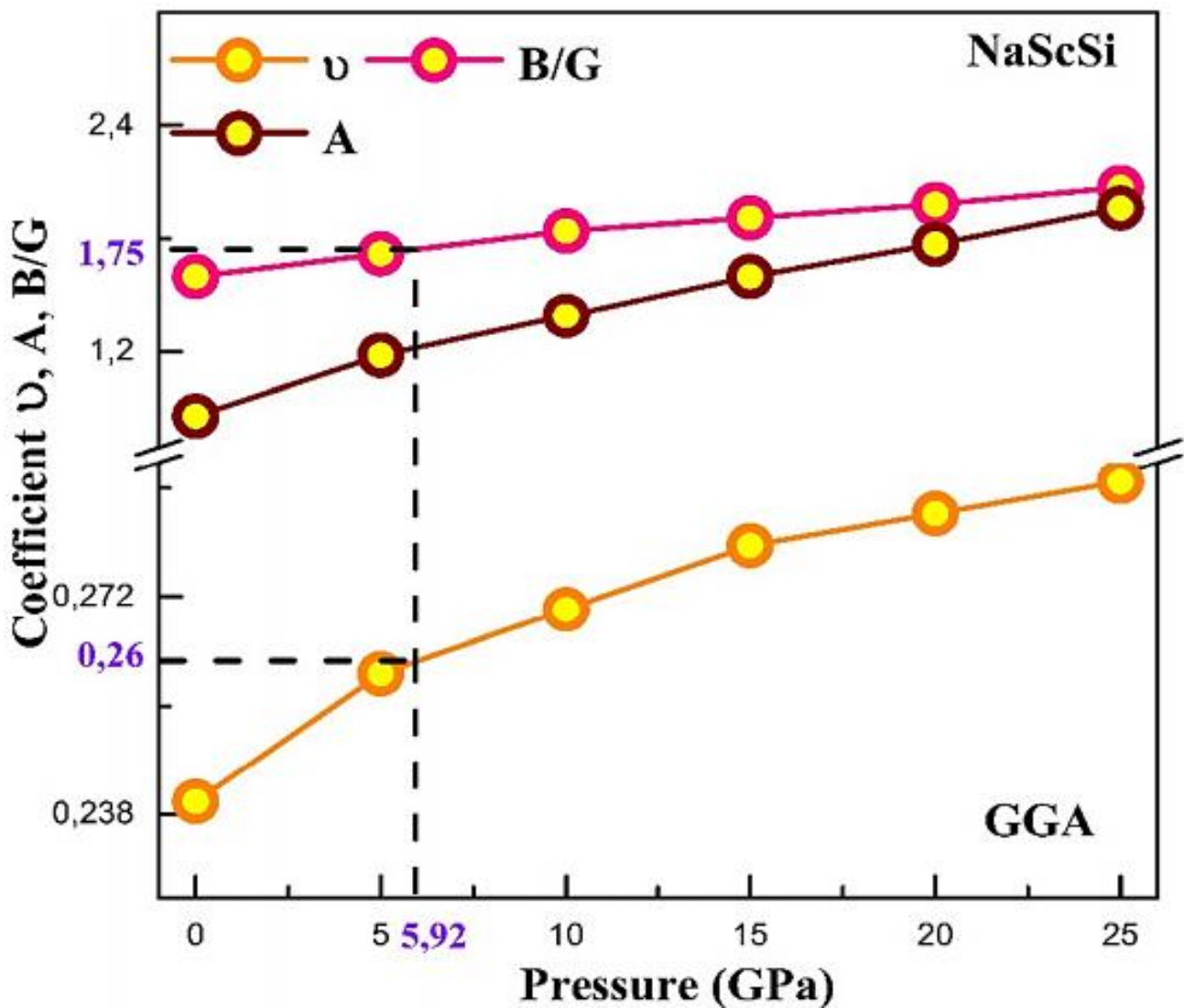


Figure III.8: Pression en fonction du rapport B/G, du coefficient de Poisson ν et du facteur d'anisotropie A pour l'alliage NaScSi par l'approximation GGA.

III.6. PROPRIETES OPTIQUES

Afin de susciter une profonde fascination pour la technologie et de faire progresser la création de nouveaux dispositifs optoélectroniques et magnéto-optiques, il est impératif de mener une étude approfondie des caractéristiques optiques des matériaux. La fonction diélectrique complexe est utilisée pour calculer ces propriétés avec précision. L'évaluation des paramètres optiques est un aspect essentiel pour déterminer l'efficacité des pales nouvellement développées, notamment pour leur utilisation en optoélectronique, magnéto-optique, énergies renouvelables et cellules solaires. En conséquence, nous avons effectué des calculs sur plusieurs mesures optiques pour l'alliage NaScSi. Ces mesures englobent les caractéristiques tangibles et intangibles de la fonction diélectrique, telles que son indice de réfraction $n(\omega)$, son coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, sa réflectivité $R(\omega)$, ainsi que sa conductivité optique $\sigma(\omega)$.

En utilisant la fonctionnelle mBJ-GGA, nous avons pu évaluer les caractéristiques optiques du composé en question. La valeur améliorée de la bande interdite est la raison de cette réussite.

Selon les informations disponibles, aucun résultats théoriques ou expérimentaux disponibles concernant les propriétés optiques de ce matériau pour faire une comparaison.

III.6.1. FONCTION DIELECTRIQUE

Lorsque le rayonnement et la matière interagissent, cela induit l'apparition de transitions électroniques. La fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ d'un matériau solide est responsable de ses propriétés optiques en dictant la façon dont il répond de manière linéaire à un champ électromagnétique. La détermination de la propagation des rayonnements dans l'environnement est fortement influencée par le rôle que joue cette fonction particulière. Lorsqu'il s'agit d'un champ statique, la fonction diélectrique est une valeur dépendante de la fréquence. Néanmoins, dans le cas d'un champ dynamique, il convient de noter que la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est une fonction complexe [30] pouvant être représentée de la manière suivante :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + 2i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.16})$$

La fonction diélectrique de NaScSi se compose de deux composantes distinctes : $\epsilon_1(\omega)$, qui représente la partie réelle, et $\epsilon_2(\omega)$, qui représente la partie imaginaire.

Dans le domaine de l'optique, l'élément imaginaire de la fonction diélectrique joue un rôle central dans l'absorption optique d'un matériau. On peut déterminer cette absorption en étudiant les éléments de la matrice des moments qui concernent les états électroniques occupés et non occupés à l'intérieur de la première zone de Brillouin. Pour obtenir la composante imaginaire de la fonction diélectrique, $\epsilon_2(\omega)$, on peut recourir à l'équation suivante [31]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{v,c} \left\{ \int_{BZ} d^3k |M_{cv}(k)|^2 \delta[E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega] \right\} \quad (\text{III.17})$$

On peut déterminer la composante réelle $\epsilon_1(\omega)$ en appliquant la relation de Kramers-Kronig pour dériver cette composante à partir de la fonction diélectrique imaginaire [32, 33]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{III.18})$$

La fréquence est représentée par le symbole ω , tandis que P désigne la composante principale de l'intégrale de Cauchy.

Nous avons illustré dans la Figure III.9. La variation de la composante réelle (ou dispersive) de la permittivité diélectrique, notée $\epsilon_1(\omega)$, en relation avec l'énergie des photons dans la plage de [0-20] eV.

Cette courbe est subdivisée en trois régions : La première région commence à fréquence nulle, on a noté $\epsilon_1(0) = 13,25$, La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ est la valeur limite de la partie réelle de la fonction diélectrique complexe $\epsilon(\omega)$ à une fréquence d'irradiation proche de zéro. Au-delà de cette fréquence, $\epsilon_1(\omega)$ présente plusieurs pics, correspondant à une dispersion couvrant une plage d'énergie de 0 eV à 2,06 eV, avec le pic le plus significatif observé à 2,05 eV, atteignant une valeur de 50,95 pour Composé NaScSi. Une région médiane dans laquelle $\epsilon_1(\omega)$ commence à diminuer à mesure que l'énergie augmente et coupe la ligne zéro à 2,07 eV. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ devient négative et atteint une valeur minimale de -9,12 pour le composé (hH) NaScSi. L'interprétation de la diminution est attribuée à l'amortissement des photons et indique les propriétés métalliques dans cette région pour le composé (hH) NaScSi [34] . La troisième région qui $\epsilon_1(\omega)$ montre une légère augmentation est stabilisée proche de zéro à des énergies supérieures à 14,6 eV pour (hH) NaScSi montrant que ce composé devient transparent.

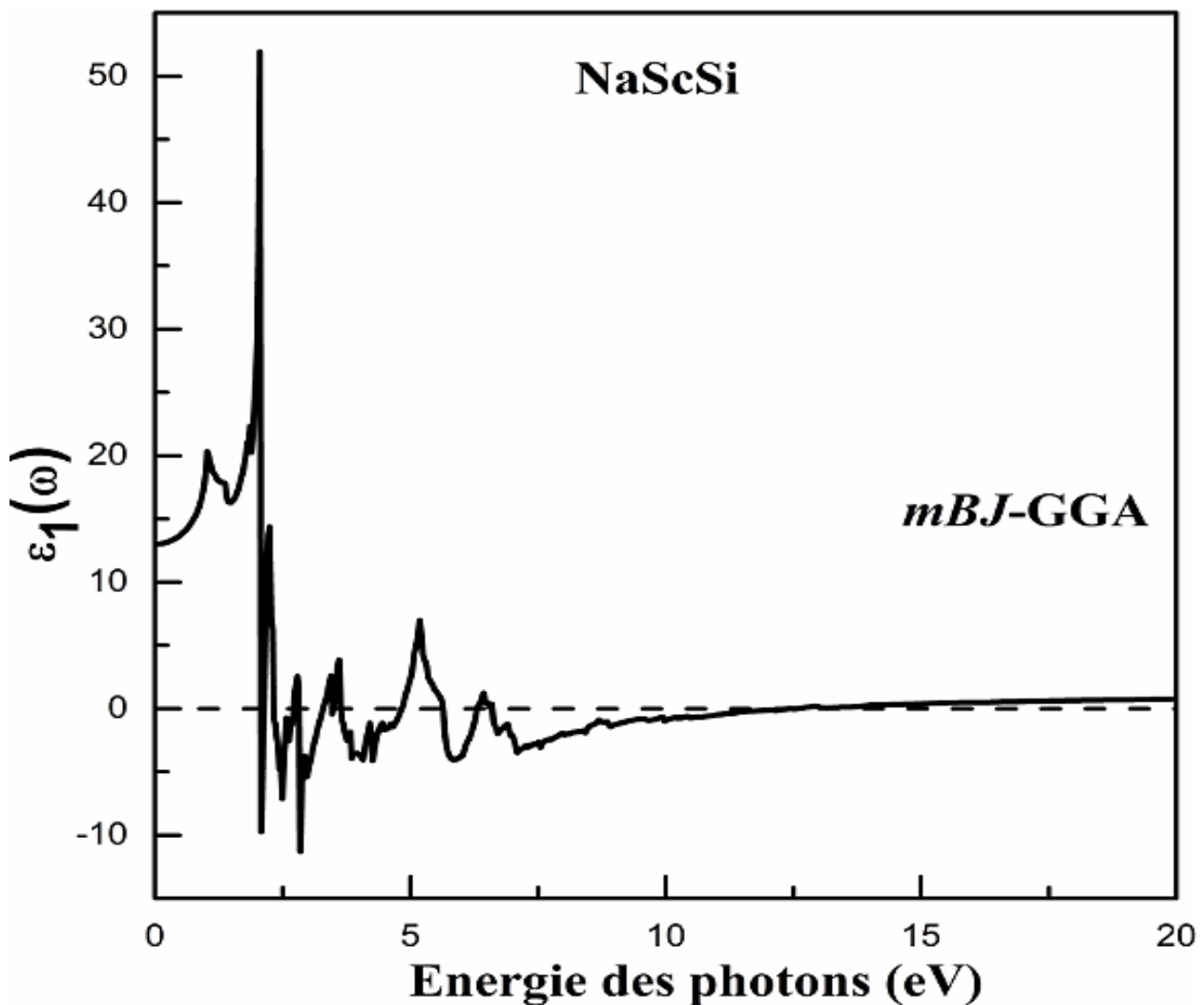


Figure III.9 : Évolution de la composante réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ du composé NaScSi en relation avec l'énergie des photons par mBJ-GGA.

La composante imaginaire (absorbante) de la permittivité diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ est étroitement associée à la configuration de la bande électronique dans un matériau solide. Le graphique intitulé Figure III.10

affiche la courbe pour $\varepsilon_2(\omega)$, montre l'absorption des photons lumineux dans la gamme [0,-10] eV. A travers le tracé de la courbe, nous faisons une description des transitions électroniques s'opérant entre les états de valence inoccupés désignés par V_i vers les états de conduction occupés désignés par C_j . [35, 36]. Notre matériau a un comportement semi-conducteur donc seules les transitions électroniques interbandes vont se présenter.

Dans cette première partie, Nous détaillerons la courbe étiquetée $\varepsilon_2(\omega)$ dans la représentation visuelle de la figure III.10. A fréquence nulle, on rencontre le premier point critique de la courbe qui représente l'énergie seuil positionné au point d'énergie $E_0 = 1,003$ eV pour le composé NaScSi. Cette valeur indique le bord de la bande optique du matériau à l'état d'équilibre. Ce point est la transition X_v-X_c entre la valence la plus élevée et la conduction la plus faible [37, 38]. Après ce point critique, plusieurs pics aigus correspondant à des transitions électroniques entre des niveaux de valence occupés et des niveaux de conduction inoccupés sont détectés. Nous avons observé une importante absorption se manifestant dans la plage d'énergie allant de 1,003 eV à 6,04 eV. Les différents pics observés sur la courbe $\varepsilon_2(\omega)$ et qui sont au nombre de dix ont été symbolisés par les symboles E_1, E_2, \dots, E_{10} . La position de chaque pic est mentionnée sur le tableau III.6.

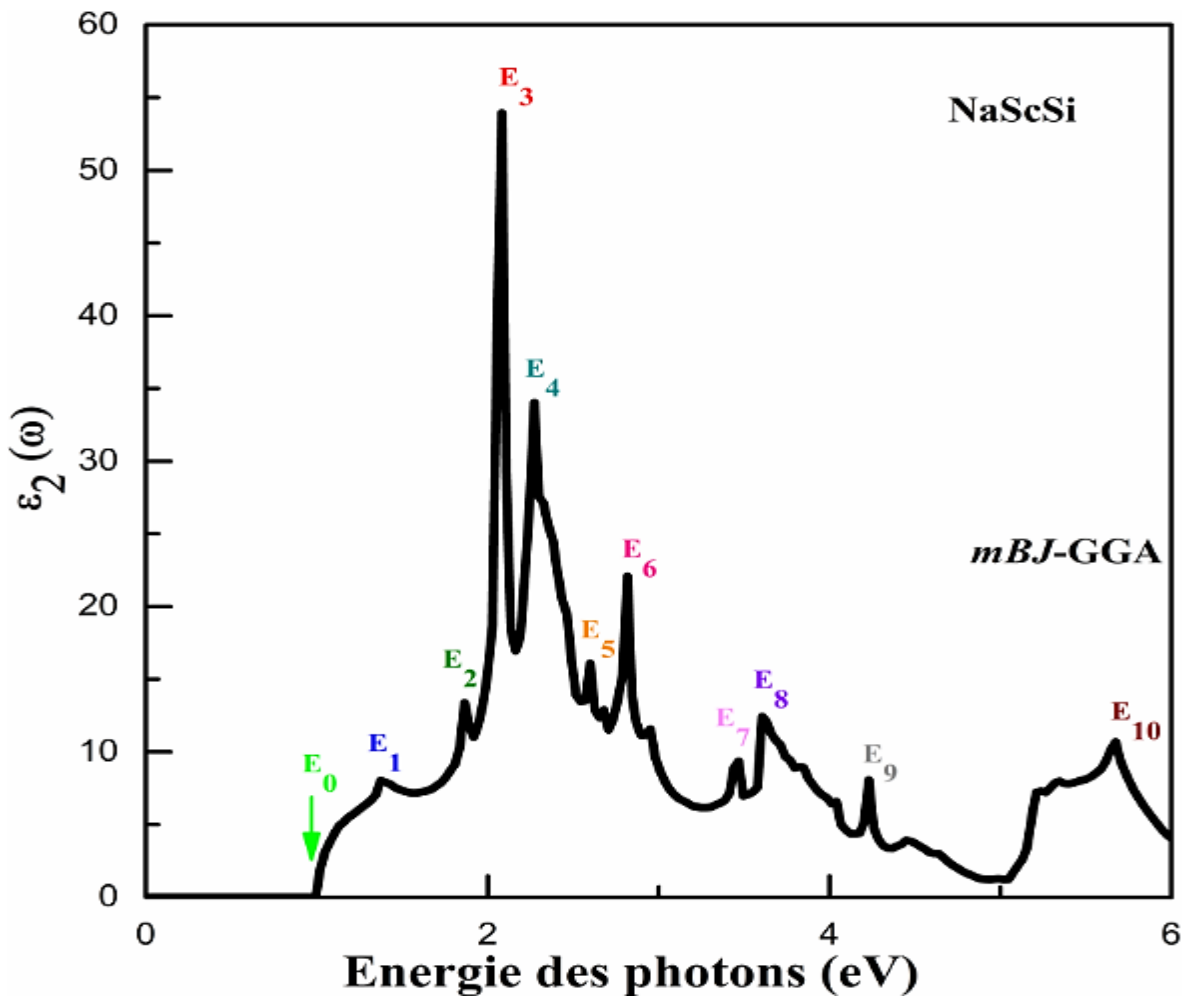


Figure III.10 : Variation de la composante imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ du composé NaScSi en relation avec l'énergie des photons par mBJ-GGA.

Dans la seconde partie, nous donnerons une description de ces différents pics. Le diagramme intitulé Figure III.10 représente l'illustration de changements électroniques distincts, chacun étant associé à un pic d'énergie unique.

Afin de clarifier les diverses transitions électroniques entre les états non-occupés de la bande de valence, que nous désignerons comme V_i , et les états occupés de la bande de conduction, que nous noterons V_j , nous allons établir une numérotation pour ces deux types de bandes. Dans la suite de notre discussion sur les transitions électroniques, nous étiquèterons les bandes de valence de 1 vers le bas et les bandes de conduction de 1 vers le haut : Du haut en dessous du niveau de Fermi, V_1 désignera la première bande de valence et du bas au niveau de Fermi C_1 désigne la première conduction.

Pour la représentation des principales transitions électroniques sur la structure de bande, nous avons choisi de désigner les transitions correspondant au pic E_1 par la notation T_1 . Dans la figure III.11, un segment de ligne bleue représentera cette transition T_1 . A chaque pic, En correspondra une notation T_n et une couleur spécifique comme mentionné sur le tableau III.6.

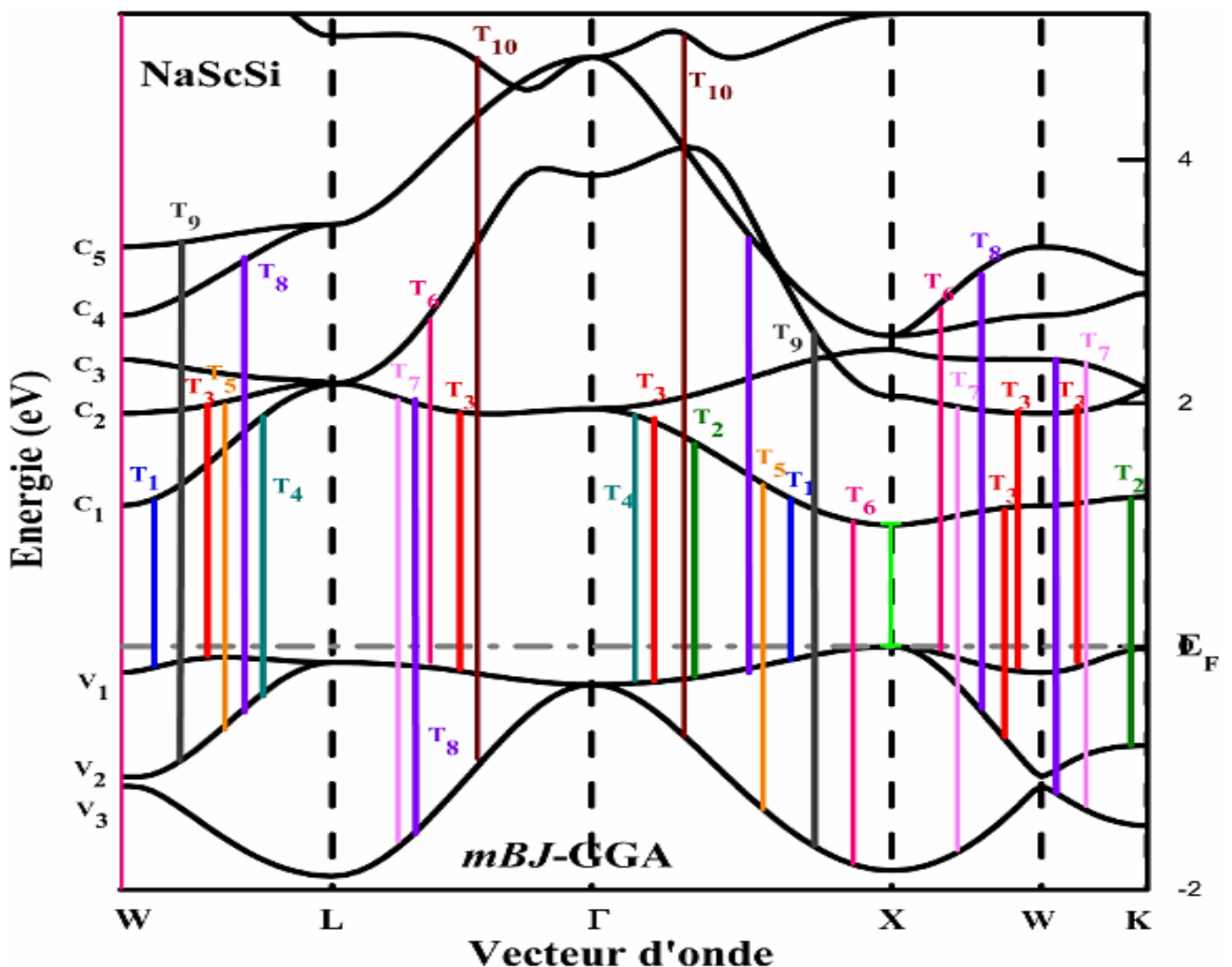


Figure III.11 : Identification des différentes énergies de transition interbande V_i - C_j pour NaScSi correspondant aux pics d'énergie de la partie imaginaire ϵ_2 de la fonction diélectrique par mBJ-GGA.

Optical structures		Main intra-band transition contributions		
Transition	Peak position (eV)	$V_i \rightarrow C_j$	Region	Energy (eV)
T ₁	E ₁ = 1.370	V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁	Γ -X, W-L	1.345, 1.384
T ₂	E ₂ = 1.867	V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₂ -C ₁ ,	Γ -X, L- Γ , X-W,	1.919, 1.98, 1.899
T ₃	E ₃ = 2.089	V ₁ -C ₂ , V ₂ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₁ -C ₃ ,	W-L, W-K Γ -X, X-W, W-K	2.085, 2.044, 2.101, 2.095, 2.080
T ₄	E ₄ = 2.271	V ₂ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁	W-L, L- Γ , Γ -X	2.274, 2.26, 2.250
T ₅	E ₅ = 2.600	V ₂ -C ₂ , V ₃ -C ₁ , V ₂ -C ₃ , V ₃ -C ₁	W-L, L- Γ , W-L, Γ -X	2.657, 2.599, 2.582, 2.590
T ₆	E ₆ = 2.810	V ₁ -C ₃ , V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₄ ,	L- Γ , Γ -X, X-W	2.822, 2.822, 2.831
T ₇	E ₇ = 3.463	V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₁ -C ₃ , V ₂ -C ₂ , V ₃ -C ₃	L- Γ , L- Γ , Γ -X; X-W, W-K	3.47, 3.50, 3.378, 3.439, 3.39
T ₈	E ₈ = 3.610	V ₂ -C ₄ , V ₁ -C ₃ , V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₂ -C ₅ , V ₃ -C ₂ ,	W-L, Γ -L, Γ -L, Γ -X, W-X, W-K	3.621, 3.61, 3.572, 3.597, 3.594, 3.59
T ₉	E ₉ = 4.234	V ₂ -C ₅ ; V ₃ -C ₃	W-L; Γ -X	4.248, , 4.199
T ₁₀	E ₁₀ = 5.713	V ₃ -C ₅	Γ -X	5.710

Tableau.III.6 : Positions des pics ϵ_2 avec les transitions électroniques sur la structure de bande dominantes et leurs réglages dans la zone de Brillouin pour l'alliage NaScSi par mBJ-GGA.

L'analyse des pics de $\epsilon_2(\omega)$ pour le NaScSi révèle que le premier pic E₁ est repéré à 1,370 eV équivalent sur la courbe de structure de bande à une transition électronique V₁ → C₁. Deux transitions (T₁ : ligne bleue) ont lieu, la première dans la région Γ -X avec une énergie égale à 1,345 eV, et la seconde dans la région W-L correspondant à une énergie égale à 1,384 eV.

Le deuxième pic est positionné au point d'énergie 1,867 eV, et trois transitions électroniques (T₂ : ligne verte) sur la courbe de structure de bande sont localisées. Le premier V₁ → C₁ dans la région Γ -L avec une énergie de 1,919 eV, tandis que le deuxième V₁ → C₁ dans la région L- Γ avec une énergie égale à 1,98 eV, et le troisième V₂ → C₁ dans la région X-W avec une énergie 1.899 eV.

Cependant, le pic d'absorption maximal se situe à une valeur d'énergie de 2,089 eV, pour le composé (hH) NaScSi. Au pic d'intensité maximale, cinq transitions électroniques (T₃ : ligne rouge) ont été localisées. La première transition V₁ → C₂ dans la région W-L avec une énergie de 2,089 eV.

Le deuxième V₂ → C₁ et le troisième V₁ → C₃ dans la région W-K avec respectivement 2,044 eV et 2,080 eV d'énergie. Quatrième V₁ → C₁ dans la région Γ -X avec une énergie de 2,101 eV et le cinquième V₁ → C₃ dans la région X-W avec une énergie de 2,095 eV.

Nous avons listé les positions des principaux pics E_i (E₁, E₂,E₁₀) avec les principales contributions des transitions interbandes (V_i → C_j) à chaque pic et à leurs positions dans la zone de Brillouin, pour le composé (hH) NaScSi sur le tableau III.6.

III.6.2. COEFFICIENT DE REFRACTION

L'indice de réfraction complexe $N(\omega)$ est un élément composé supplémentaire connecté à ε . Généralement, l'indice de réfraction d'une substance s'exprime dans sa manifestation authentique, mais il peut également s'exprimer sous sa forme complexe.

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (\text{III.19})$$

La notation utilisée pour décrire les propriétés optiques d'un matériau comprend plusieurs variables. L'indice de réfraction complexe est représenté par le symbole N , tandis que l'indice de réfraction réel est représenté par le symbole n . Le coefficient d'extinction du matériau est noté k .

La vitesse du rayonnement monochromatique dans un matériau est déterminée par l'indice de réfraction, qui est étroitement lié à la fonction diélectrique du matériau. La méthode directe d'obtention de l'indice de réfraction $n(\omega)$ implique [39-42] :

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.20})$$

Lorsque la valeur de ε est faible (environ 0), l'équation (III.20) se transforme en la relation suivante :

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (\text{III.21})$$

L'importance de l'indice de réfraction en tant que propriété optique ne peut être surestimée. Cette valeur sert de déterminant principal pour la quantité de lumière qui sera réfléchié lorsqu'elle atteint une interface. De plus, l'angle critique requis pour induire la réflexion totale interne dans divers dispositifs optiques tels que les cristaux photoniques, les guides d'ondes, les cellules solaires et d'autres équipements exploitant les propriétés des ondes lumineuses est également déterminé par l'indice de réfraction.

La figure III.12 illustre les changements dans l'indice de réfraction $k(\omega)$ de la fonction de réfraction complexe dans la plage [0-20] eV, selon notre représentation. La valeur maximale du coefficient d'extinction $k(\omega)$, selon la figure III.12, est de 5,65 eV, ce qui correspond à une énergie de 2,07 eV pour le composé (hH) NaScSi. Ce résultat est cohérent avec la valeur énergétique qui annule la partie réelle de la fonction diélectrique.

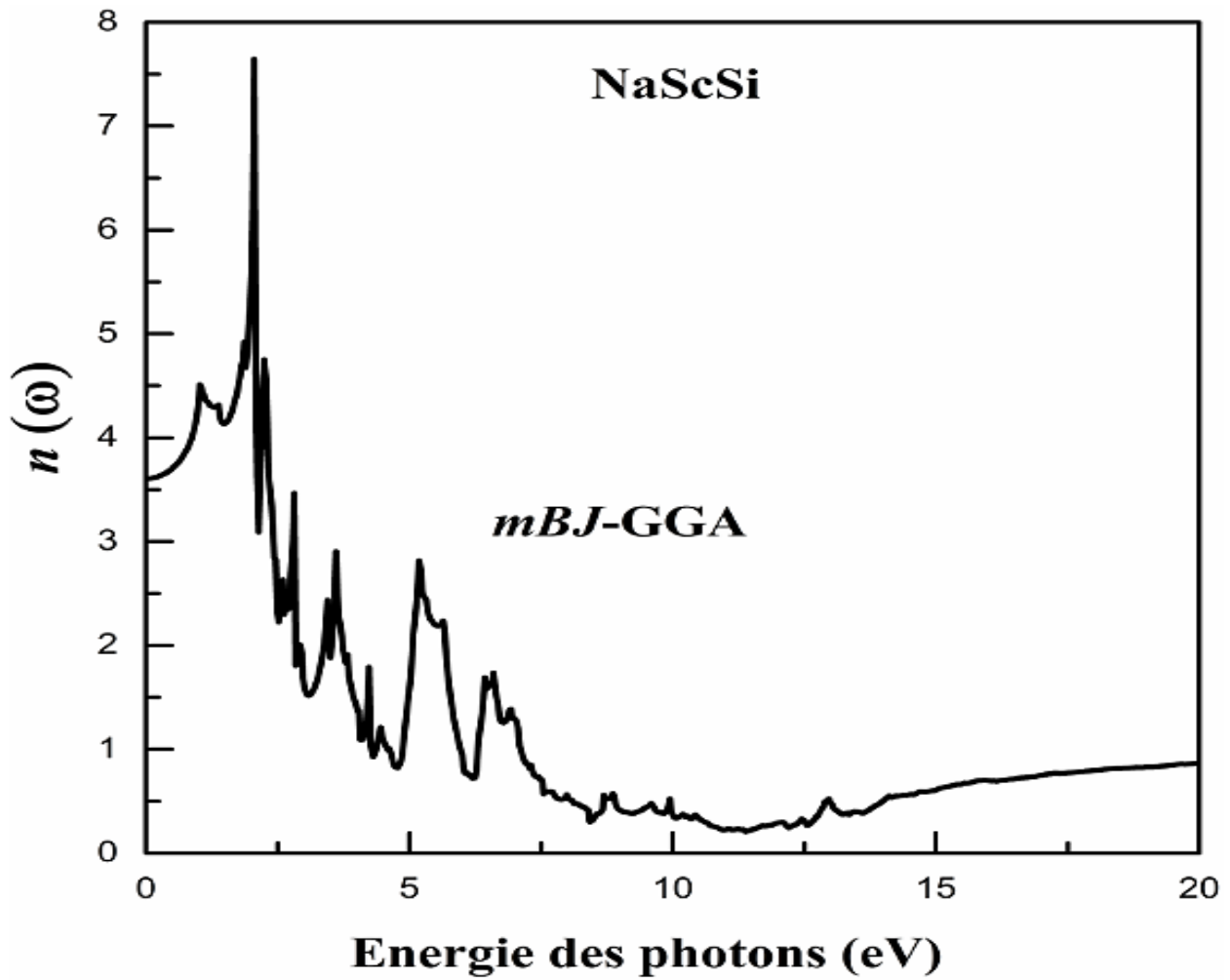


Figure III.12: Indice de réfraction (n) en relation avec l'énergie des photons dans le matériau NaScSi, calculée à l'aide de la méthode mBJ-GGA.

III.6.3. COEFFICIENT D'EXTINCTION $k(\omega)$

Le coefficient d'extinction est une composante de la fonction diélectrique de nature purement théorique. Ceci est indiqué dans l'équation ci-dessous [39-42]:

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.22})$$

La modulation de l'indice de réfraction de la fonction de réfraction complexe en fonction de l'énergie des photons, représentée dans la figure III.13, met en évidence la gamme d'énergie des photons de [0 à 20] eV.

D'après la figure III.13, La valeur la plus élevée du coefficient d'extinction $k(\omega)$ est atteinte à son maximum de 5,65 qui correspond à une énergie de 2,07 eV pour l'alliage hH NaScSi. Le résultat se traduit par la valeur énergétique qui entraîne l'annulation de la composante réelle de la fonction diélectrique, $\varepsilon_1(2,07) = 0$, dans l'alliage NaScSi.

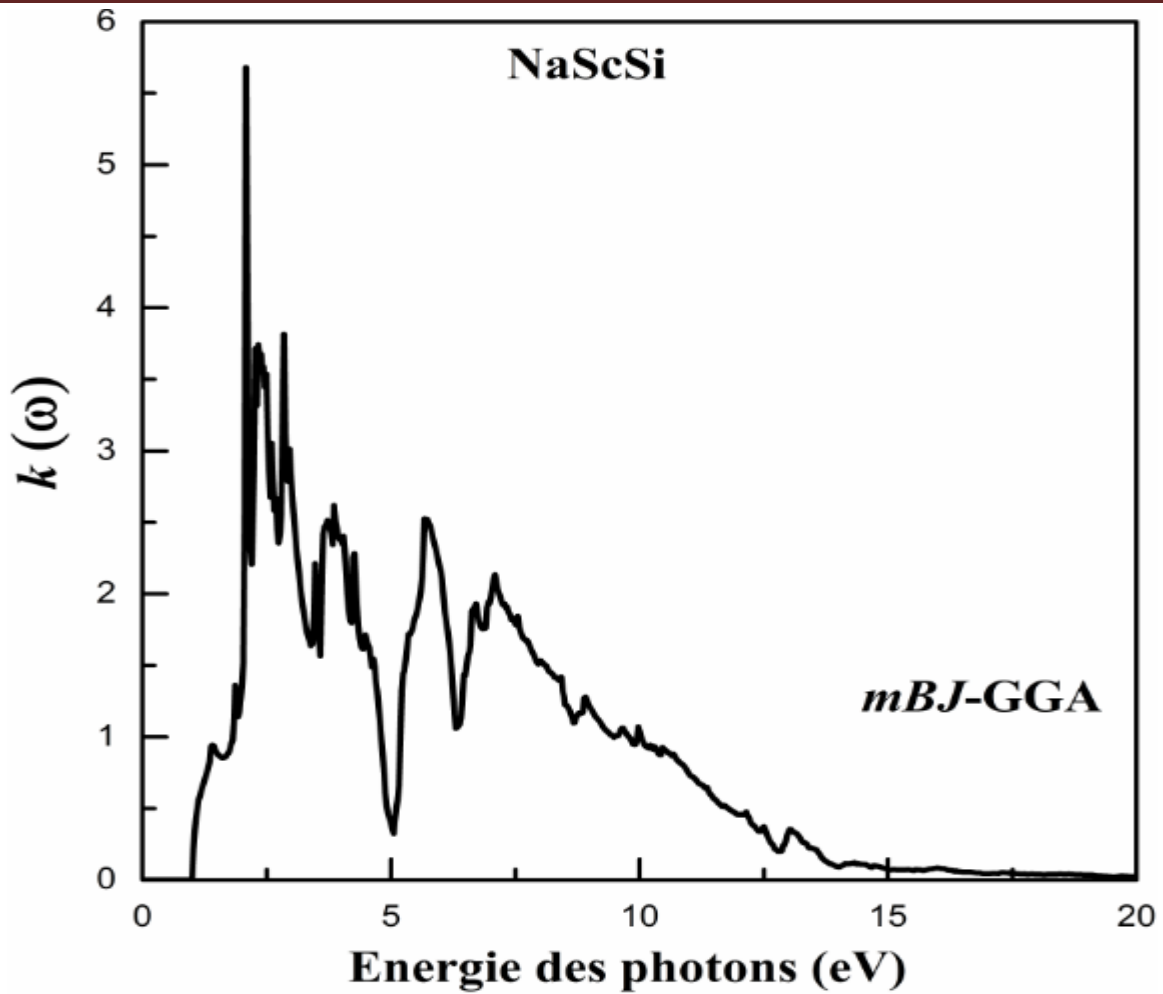


Figure III.13: Dépendance de la variation du coefficient d'extinction $k(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons pour le matériau NaScSi par mBJ-GGA.

III.6.4. REFLECTIVITE

La réponse optique des solides est décrite par plusieurs facteurs importants, dont la réflectivité. La réflectivité, qui se réfère à la part de l'intensité du rayon réfléchi par rapport à celle du rayon incident, est calculée lorsque l'onde électromagnétique pénètre dans le système de manière perpendiculaire. Elle dépend principalement de l'indice de réfraction et peut être exprimée par la relation suivante [43, 44].

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.23})$$

Dans ce contexte, $n(\omega)$ se réfère à la partie réelle de l'indice de réfraction complexe, tandis que $k(\omega)$ fait référence à la partie imaginaire de cet indice de réfraction complexe [43, 44].

La variation de la réflectivité spectrale $R(\omega)$ pour le composé NaScSi est démontrée sur la figure III.14. Le graphique affiche les changements d'énergie dans la plage de [0 - 20] eV. Nous remarquons que la réflectivité statique $R(0)$ correspondant à une fréquence presque nulle est égale à 0,32 pour le composé NaScSi (hH). La figure III.14 présente deux régions distinctes. La première région s'étend avec l'intervalle [0-4,94] eV, il y a plusieurs pics pour (hH) NaScSi composé, le pic le plus intense est situé à l'énergie point 2,07 eV (600,18 nm) dont la réflectivité maximale a atteint un pourcentage de 70,66 %. La deuxième région est située, entre 4,94 eV et 14,08 eV, il y a plusieurs pics, l'intense est

situé à 8,41 eV (147,72 nm) ce qui correspond à un taux de réflectivité de 66,85 %. Ensuite, la courbe diminue et tend vers 0 au-delà de 20 eV.

Nous observons donc que la réflectivité maximale se produit dans les domaines ultraviolets et visibles pour le composé NaScSi (hH).

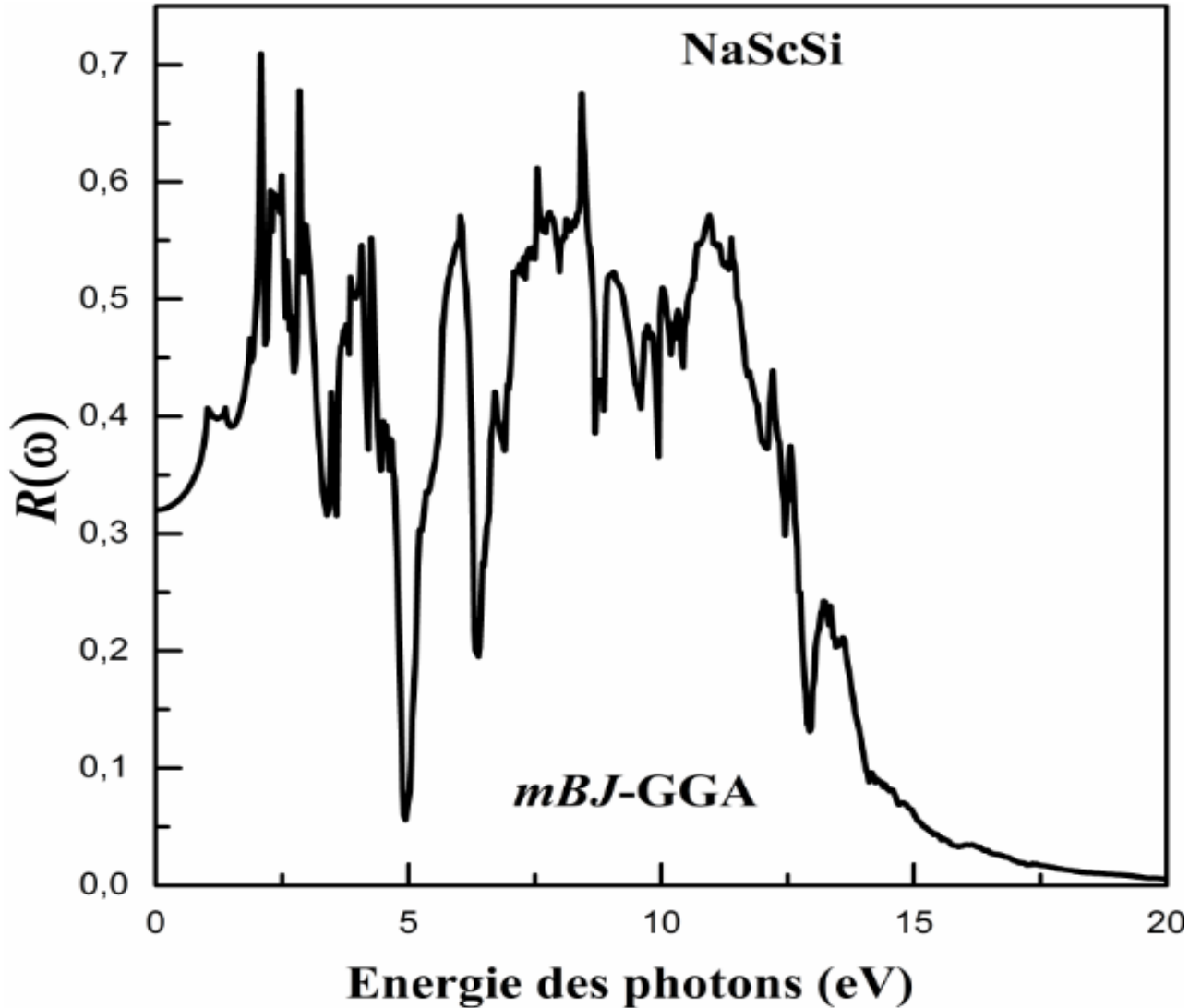


Figure III.14: Évolution de la réflectivité $R(\omega)$ en lien avec l'énergie des photons pour le matériau NaScSi sous l'approche mBJ-GGA.

III.6.5. COEFFICIENT D'ABSORPTION

L'examen du comportement des faisceaux de photons lors de leur passage à travers des matériaux exige une vigilance particulière envers le coefficient d'absorption, désigné sous le symbole $\alpha(\omega)$. Ce coefficient est déterminé en exploitant les composantes réelles et imaginaires de l'indice de réfraction complexe. La formule ci-dessous s'avère utile pour le calcul de $\alpha(\omega)$ [45] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.24})$$

La figure III.15 illustre la courbe d'absorption de (hH) NaScSi dans la gamme [0 – 20] eV pour la structure cubique de type I. À partir de cette courbe, une large bande d'absorption est enregistrée dans l'intervalle [2 -14] eV. Dans cet intervalle d'énergie, plusieurs pics nets et plusieurs creux sont enregistrés. Le premier pic est positionné au point d'énergie 2,053 eV (604,97 nm) avec une intensité égale à $120,776 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Nous concluons que l'absorption commence dans la région visible. Le pic le plus intense est situé au point d'énergie 7,062 eV (175,87 nm) avec une intensité maximale égale à $152,334 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

L'absorption maximale est localisée dans la région des ultra-violets (UV). Après 14 eV, le coefficient d'absorption décroît rapidement avec les valeurs croissantes de l'énergie des photons et tend vers la valeur nulle.

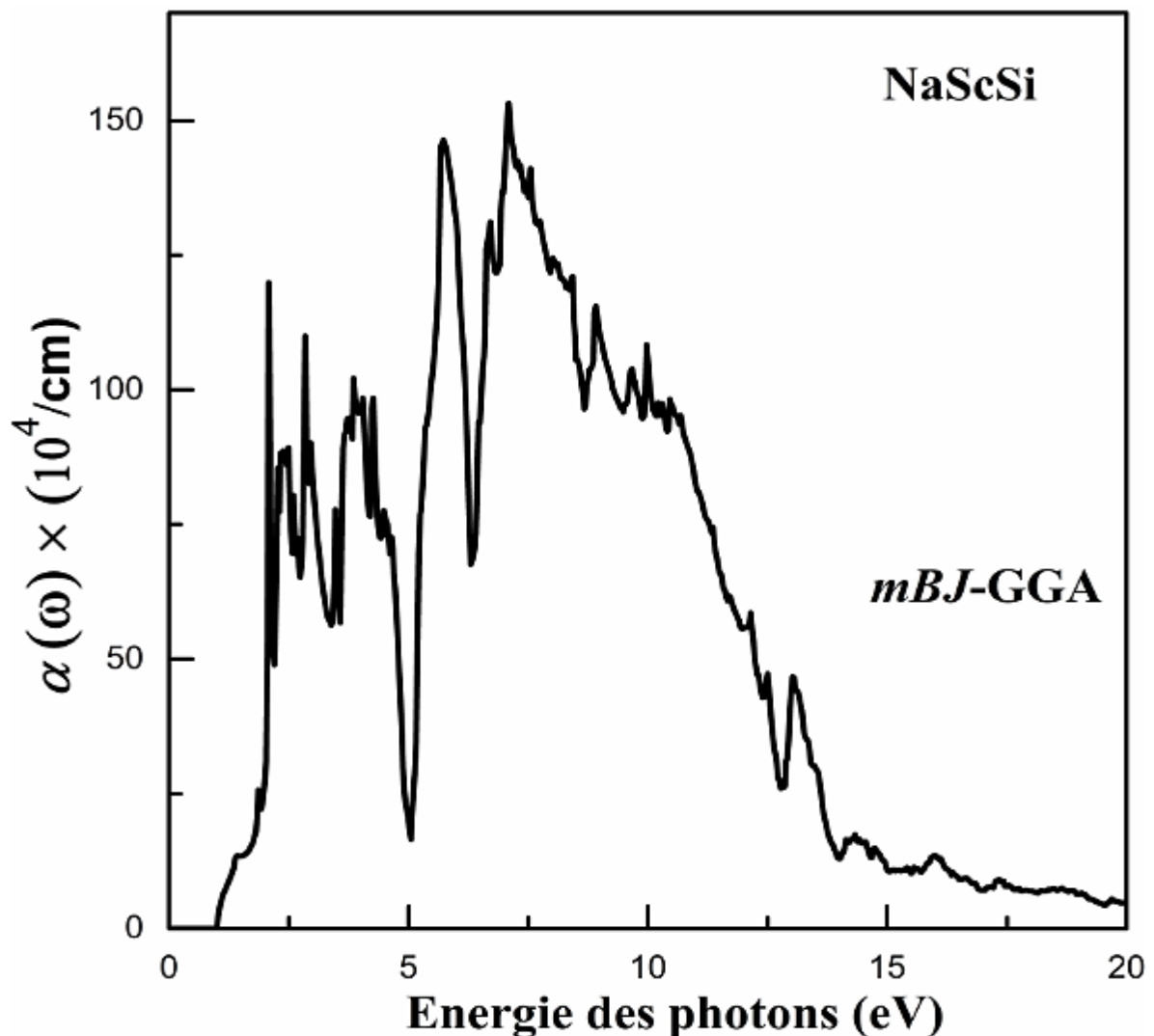


Figure III.15: Dépendance de l'absorption des photons du NaScSi envers l'énergie, analysée à travers le modèle mBJ-GGA.

III.6.6. CONDUCTIVITE

Le facteur de conductivité optique estime et décrit la quantité mesurable de matériau optique réfléchissant et les caractéristiques dépendant de la fréquence qui y sont associées. Ce facteur est représenté par une quantité numérique complexe exprimée comme suit [43]:

$$\sigma(\omega) = n(\omega)\alpha(\omega) \frac{\omega}{2\pi} \quad (\text{III.25})$$

Où, Les variables $n(\omega)$ et $\alpha(\omega)$ dans ce contexte font respectivement référence à l'indice de réfraction et au coefficient d'absorption.

La courbe de conductivité (ω) de NaScSi pour une structure cubique de type I dans l'intervalle de [0-20] eV est représentée à la Figure III.16. Cette figure met en évidence deux régions distinctes. La première région commence au point d'énergie de 0,97 eV et représente la modification de $\sigma(\omega)$ concernant l'énergie des photons entre 0,97 eV et 10 eV, et plusieurs pics sont visibles. Le pic le plus intense est détecté au point 2.08 eV où la conductivité maximale est égale à $15091.39 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Après que plusieurs pics moins intenses apparaissent, l'intensité la plus faible apparaît à 9,99 eV avec une valeur de conductivité minimale égale à $1377,07 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La deuxième partie commence à partir de 10 eV, où la conductivité diminue avec les valeurs croissantes de l'énergie des photons incidents et tend progressivement vers la valeur zéro.

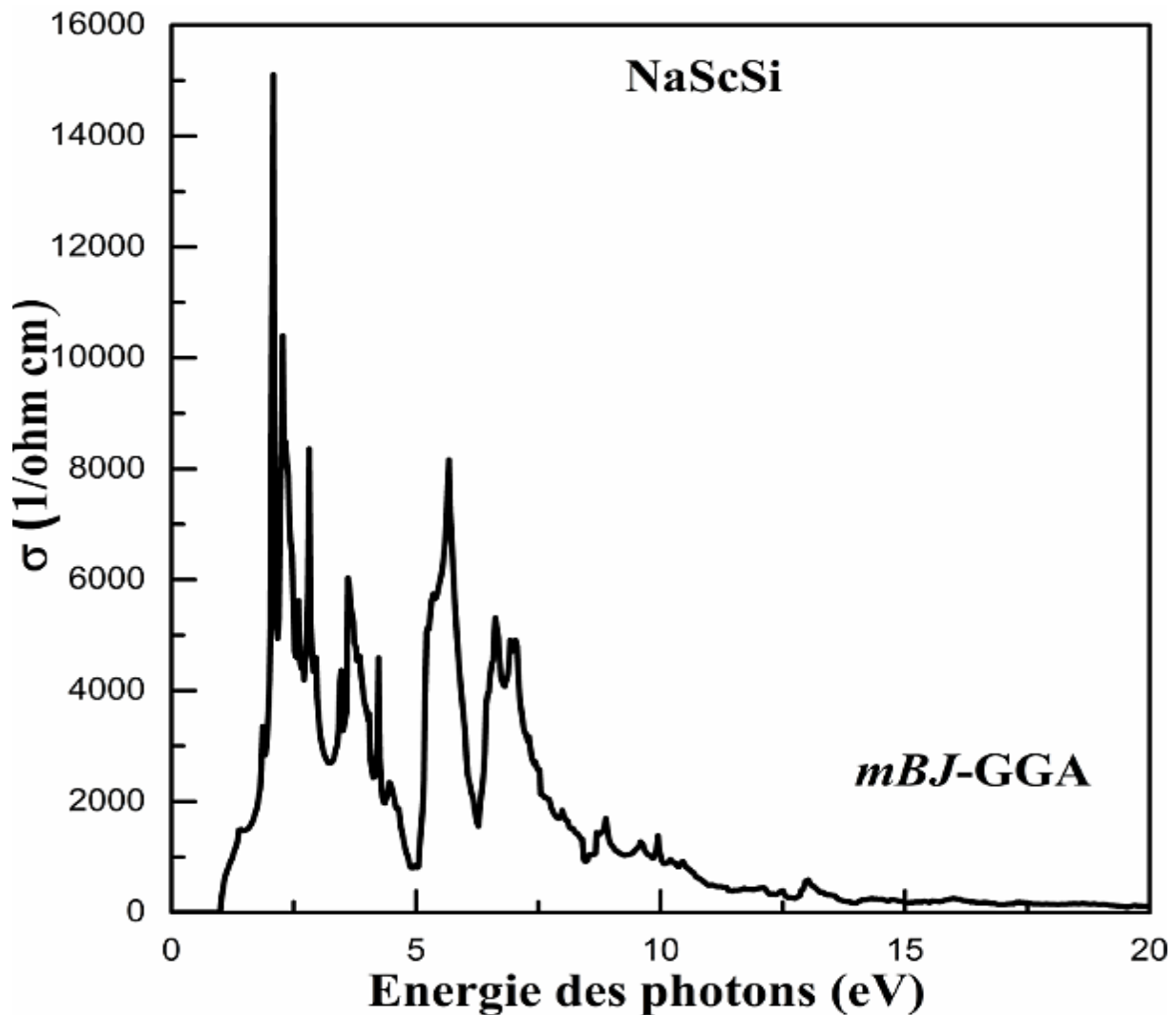


Figure III.16: Conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de l'énergie des photons du composé NaScSi par mBJ-GGA.

III.7 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES

Nous avons effectué des calculs pour évaluer les propriétés thermoélectriques de l'alliage NaScSi en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann, à l'aide du code BoltzTraP [50,51]. Au cours de cette étude, nous avons réalisé des calculs pour déterminer le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), et la conductivité thermique électronique (κ/τ) (où τ représente le temps de relaxation). Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures III.17, III.18 et III.19 respectivement.

D'après la figure III.17, on constate une diminution du coefficient Seebeck de NaScSi avec l'élévation de la température. Ce coefficient reste positif sur l'ensemble de la plage de température, ce qui confirme la présence de porteurs de charge de type P.

À une température ambiante de 300 K, le coefficient Seebeck atteint une valeur de 197,96 $\mu\text{V/K}$.

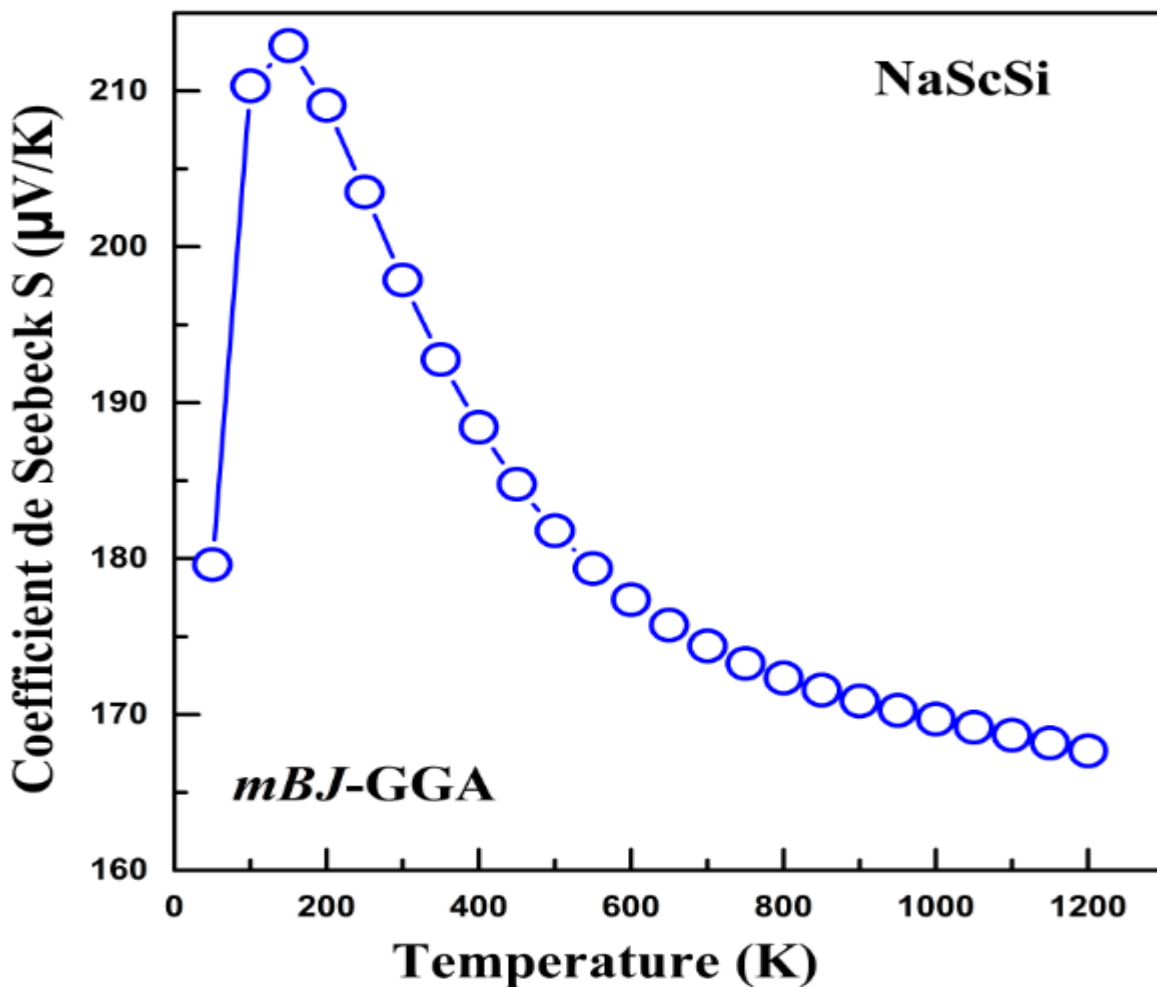


Figure III.17 : Coefficient de Seebeck en fonction de la température du composé NaScSi.

La figure III.18 illustre la variation de la conductivité électrique par temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température pour le composé NaScSi. Il apparaît clairement que l'augmentation de la température entraîne une élévation de la conductivité électrique, ce phénomène étant attribuable à l'excitation thermique des électrons. Par la suite, au sein de ces alliages, on observe un spin qui dénote un comportement semi-conducteur, une caractéristique par ailleurs validée par la structure de bande. Ces résultats signifient que ce composé a des applications potentielles dans l'industrie thermoélectrique.

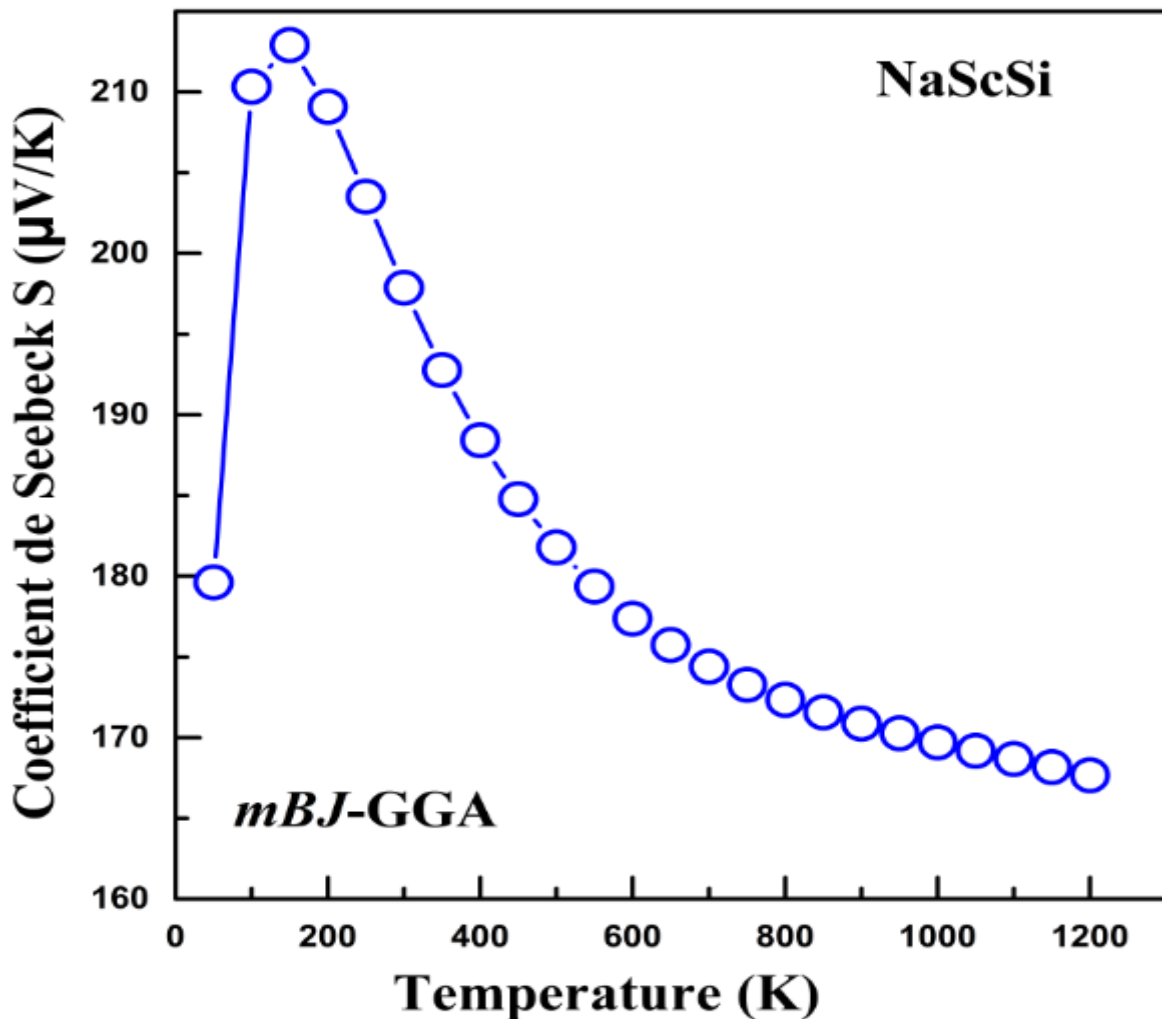


Figure III.18 : Variation de la conductivité électrique par temps de relaxation en fonction de la température pour le composé NaScSi.

La figure III.19 représente la conductivité thermique électronique en fonction de la température pour le composé NaScSi. Il convient de rappeler que la conductivité thermique se compose de la contribution à la fois des électrons et des vibrations du réseau, exprimée par l'équation $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$. Ici, κ_e désigne la composante électronique, englobant les électrons et les trous responsables du transfert de chaleur, tandis que κ_l correspond à la contribution des vibrations du réseau, c'est-à-dire des phonons. Il est observable que la conductivité thermique croît de manière exponentielle avec l'accroissement de la température.

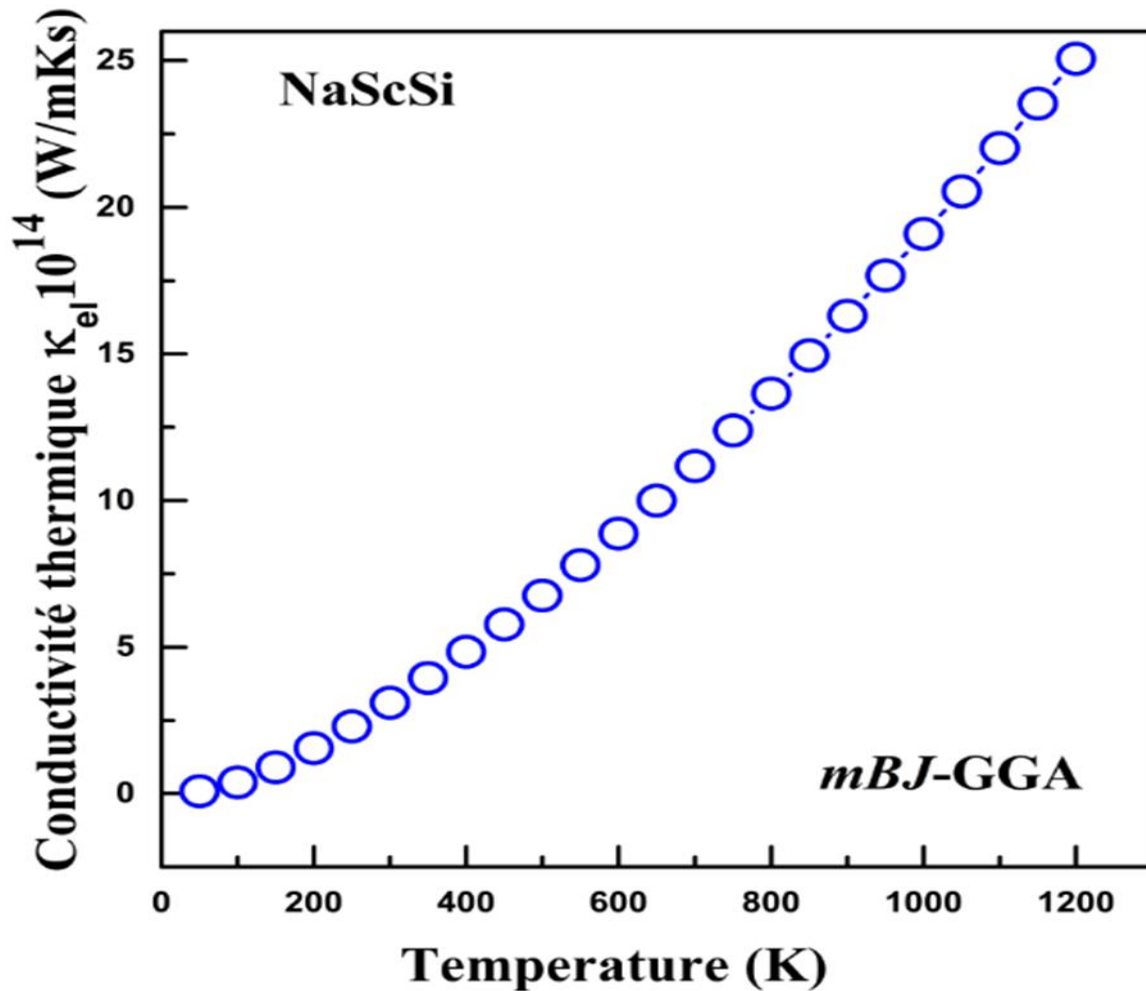


Figure III.19 : Variation de la conductivité thermique en fonction de la température pour le composé NaScSi.

III.8. CARACTERISTIQUES THERMODYNAMIQUES

La détermination des propriétés thermodynamiques des matériaux est une étape fondamentale. De plus, l'analyse de ces caractéristiques est intéressante car elle améliore notre compréhension du fonctionnement de ces matériaux dans des conditions extrêmes de température et de pression élevées. Le comportement d'un matériau par rapport à la thermodynamique est fortement influencé par la façon dont ses vibrations de réseau et ses phonons se propagent. Comprendre l'équation d'état (EOS) est crucial pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'un matériau.

Le sujet principal de ce chapitre concerne les effets de la température sur des caractéristiques étroitement liées aux vibrations atomiques présentes dans le réseau cristallin. L'objectif principal est d'étudier la chaleur spécifique, la dilatation thermique, le module de compressibilité et la température de Debye du NaScSi. Pour y parvenir, nous utiliserons l'approximation quasi-harmonique (QHA). Cette méthode s'est avérée extrêmement efficace lorsqu'elle est calculée à l'aide de techniques numériques basées sur la DFT, en particulier lorsqu'elle est comparée aux résultats expérimentaux, en particulier dans des scénarios de haute pression [46].

Modèle de Debye à comportement quasi-harmonique

L'emploi du modèle quasi-harmonique de Debye permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à partir du point de référence, y compris le volume-énergie. Cela se fait en exprimant la fonction de Gibbs non équilibrée $G^*(V;P;T)$ de la manière suivante [47] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + Vib\theta(V), T \quad (\text{III.26})$$

Tel que ; L'énergie libre vibrationnelle de Helmholtz peut être exprimée en termes de $E(V)$, qui est l'énergie globale par cellule unitaire, et de $\theta_D(V)$, qui désigne la température de Debye. [47, 48] :

$$A_{vib}(\theta, T) = nKT \times \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.27})$$

L'expression la température de Debye, notée θ_D , pour un solide isotrope est définie par l'expression $D(\theta_D/T)$, avec D étant l'intégrale de Debye. On utilise également la constante de Boltzmann, K_B , et n qui représente le nombre d'atomes par cellule unitaire. Cette formule est exprimée par [49] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K} [6 \pi^2 V^{1/2}]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III.28})$$

La formule visant à calculer le module de compressibilité adiabatique, noté B_S , constitue une approximation qui se fonde sur la compressibilité statique [48]. Cette formule fait intervenir la masse moléculaire de la cellule élémentaire, M , ainsi que le coefficient de Poisson, σ .

$$B_S \cong B(V) = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{III.29})$$

La fonction de Gibbs pour un système $G^*(V ; P ; T)$ en déséquilibre peut être diminuée en fonction du volume V [39, 40], en utilisant l'équation $f(\sigma)$. Par conséquent, il est possible d'exprimer la fonction en termes de $(V ; P ; T)$:

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{III.30})$$

On peut calculer les valeurs de la capacité thermique C_V et la dilatation thermique (α) à partir de l'équation suivante [50]:

$$C_V = 3nK \left[4 D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (\text{III.31})$$

$$\alpha = - \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III.32})$$

Où γ est le paramètre de Grüneisen qui est connu selon le formulaire suivant:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.33})$$

Pour évaluer les caractéristiques thermiques des composés NaScSi, une expérience a été conduite sur une gamme de températures s'étendant de 0 à 1 000 K, Cette étude a fait appel à la méthode de Gibbs en conjonction avec le modèle quasi-harmonique de Debye [47], les chercheurs ont pu prédire avec précision les propriétés thermiques des composés NaScSi.

Les propriétés thermodynamiques associées à la température et à la pression sont obtenues à l'aide des relations thermodynamiques standard.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des alliages NaScSi, Nous avons utilisé l'implémentation Gibbs du modèle quasi-harmonique de Debye avec un objectif spécifique [47].

L'objectif principal de cette étude consiste à évaluer l'ampleur des variations, en fonction de la température, des caractéristiques macroscopiques comme le volume (V), le module d'incompressibilité (B), et la capacité thermique α à dilatation thermique à volume constant (CV). Pour ce faire, nous examinons un intervalle de température s'étendant de 0 à 1 000 K, et nous appliquons des pressions dans une plage allant de 0 à 50 GPa pour analyser les effets de la pression sur ces propriétés thermiques, avec des points de pression par incréments de 10 GPa.

La figure III.20 illustre la représentation de La relation volume/pression du composé NaScSi à différentes températures normalisées, Il est évident que le volume présente une corrélation quasi-linéaire avec les changements de température , mais à un rythme très modéré en augmentant la pression. Autrement dit, pour une température donnée, le volume augmente inversement avec la pression.

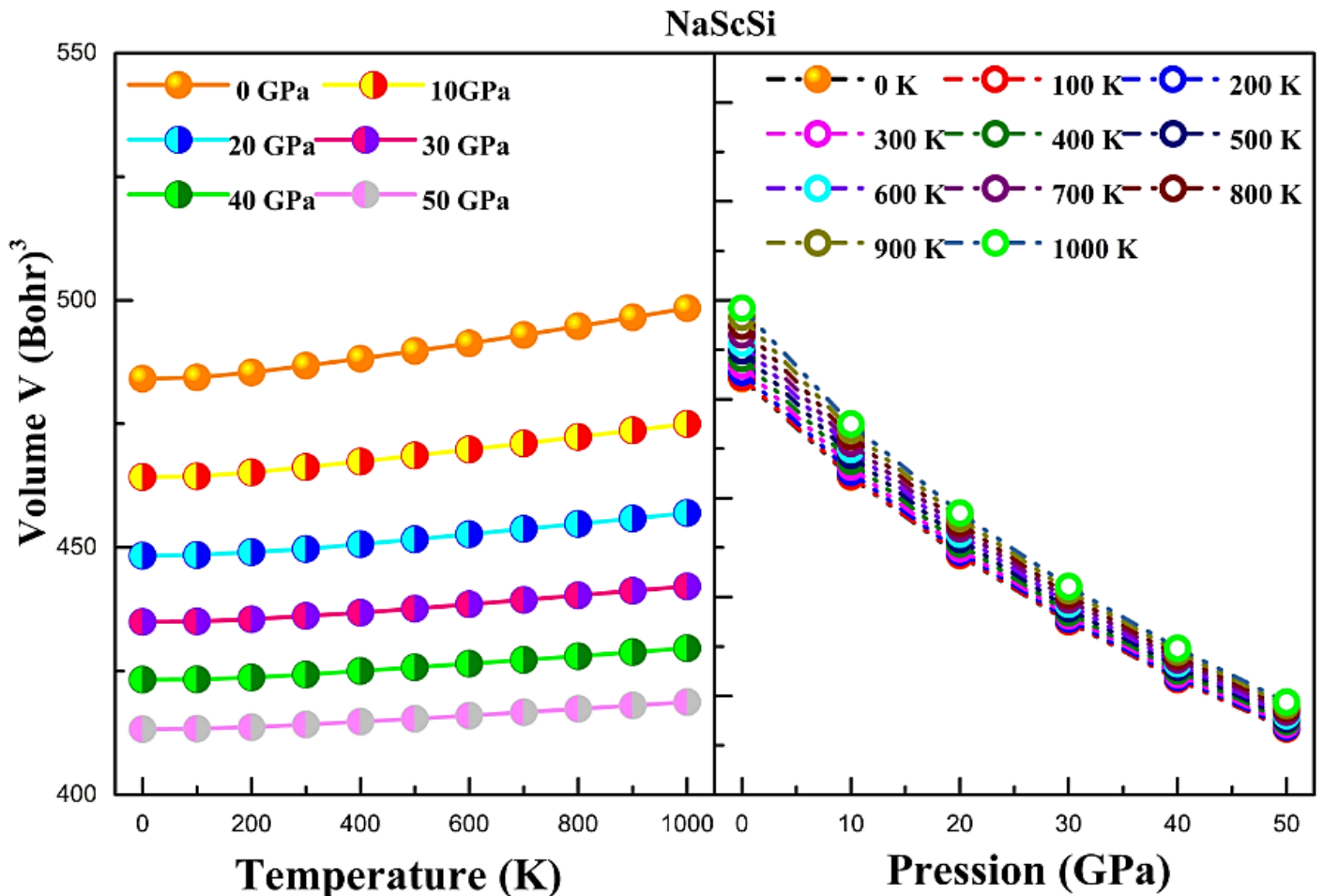


Figure III.20: Changement du volume V en relation avec la température et de la pression pour le composé NaScSi.

Une autre propriété thermique importante d'une substance est sa capacité thermique, également appelée chaleur spécifique. Exclusivement causée par le balancement vibratoire des ions La quantité d'énergie thermique nécessaire pour augmenter la température d'une substance d'un degré est l'unité de mesure de la capacité thermique.

La quantité de chaleur qu'un matériau peut emmagasiner est déterminée par sa capacité thermique. L'application de chaleur à un matériau provoque inévitablement une élévation de température. La capacité thermique du matériau nous permet d'avoir une compréhension générale des propriétés vibratoires nécessaires à diverses utilisations.

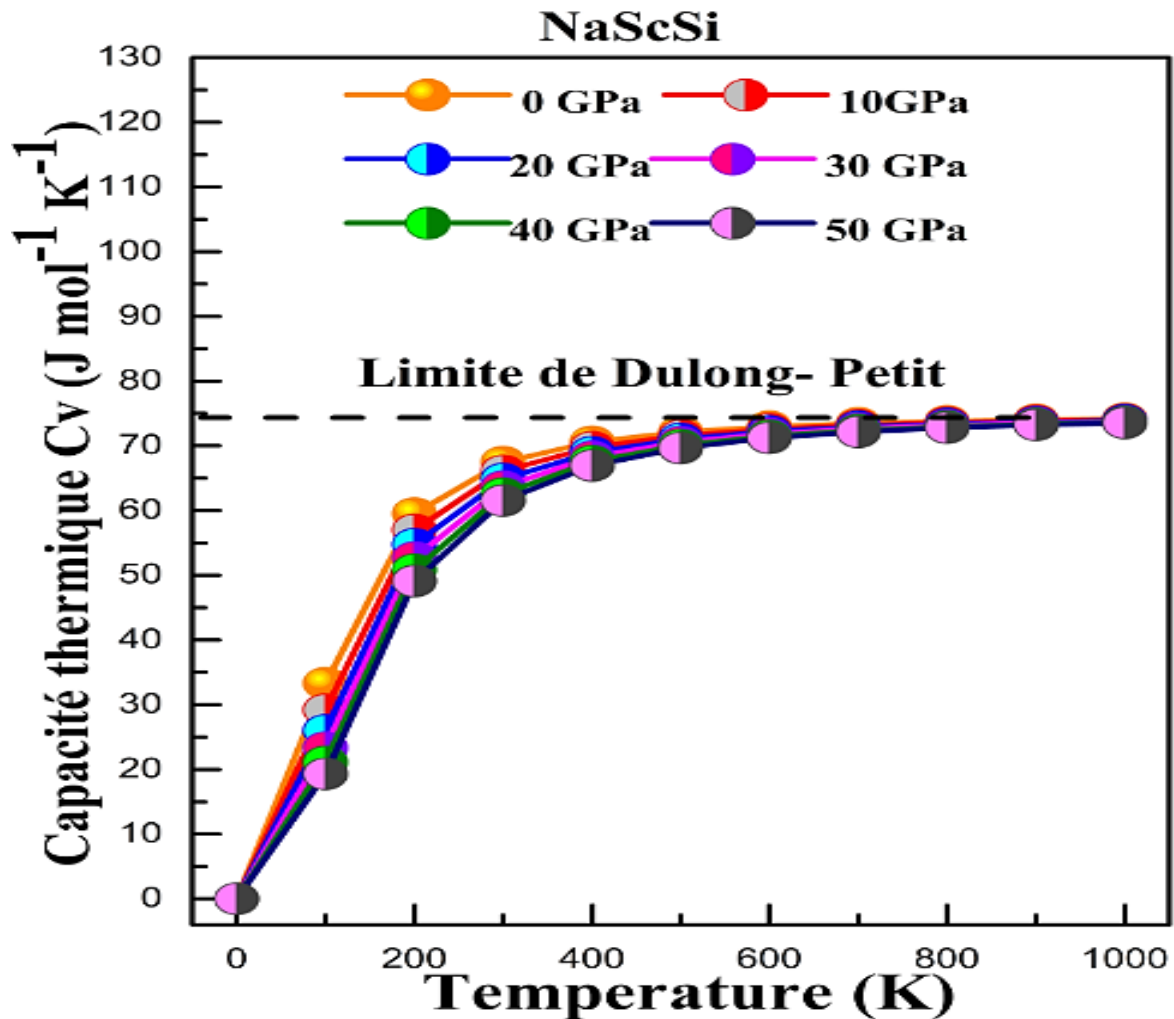


Figure III.21 : Changement de capacité thermique C_v en relation avec la température et de la pression pour le NaScSi.

La figure III.21 illustre graphiquement la variation de la capacité thermique (C_v) du composé NaScSi soumis à différentes températures et pressions, allant de 0 à 50 GPa. Le comportement de la chaleur spécifique (C_v) en fonction de la température est particulièrement remarquable, présentant une augmentation significative dans la plage basse de température, suivie d'une croissance plus modérée à mesure que la température augmente dans la plage élevée, atteignant finalement les limites de Dulong-Petit. Il est important de noter que NaScSi a une valeur calorifique spécifique de $79,12 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

La figure III.22 illustre le module de compressibilité B du composé NaScSi. Le diagramme présente les variations de B à diverses pressions, tout en couvrant une plage de température de 0 à 1 000 K. Il est évident que, pour une pression donnée, le module de compression présente une uniformité notable sur l'ensemble de la plage de 0 à 100 K. Cependant, au-delà de 100 K, le module de compression augmente avec la température avant de décroître. À une température et une pression de zéro, la valeur du module de compression de NaScSi s'établit à 47,5 GPa.

En se basant sur les conclusions de l'étude, on peut déduire que l'augmentation de la pression conduit à une diminution de la température ($P = 0$) lorsqu'il s'agit d'influencer le matériau. En conséquence, les données relatives au module de compression suggèrent que l'élévation de la température au sein du matériau est associée à une réduction de sa dureté.

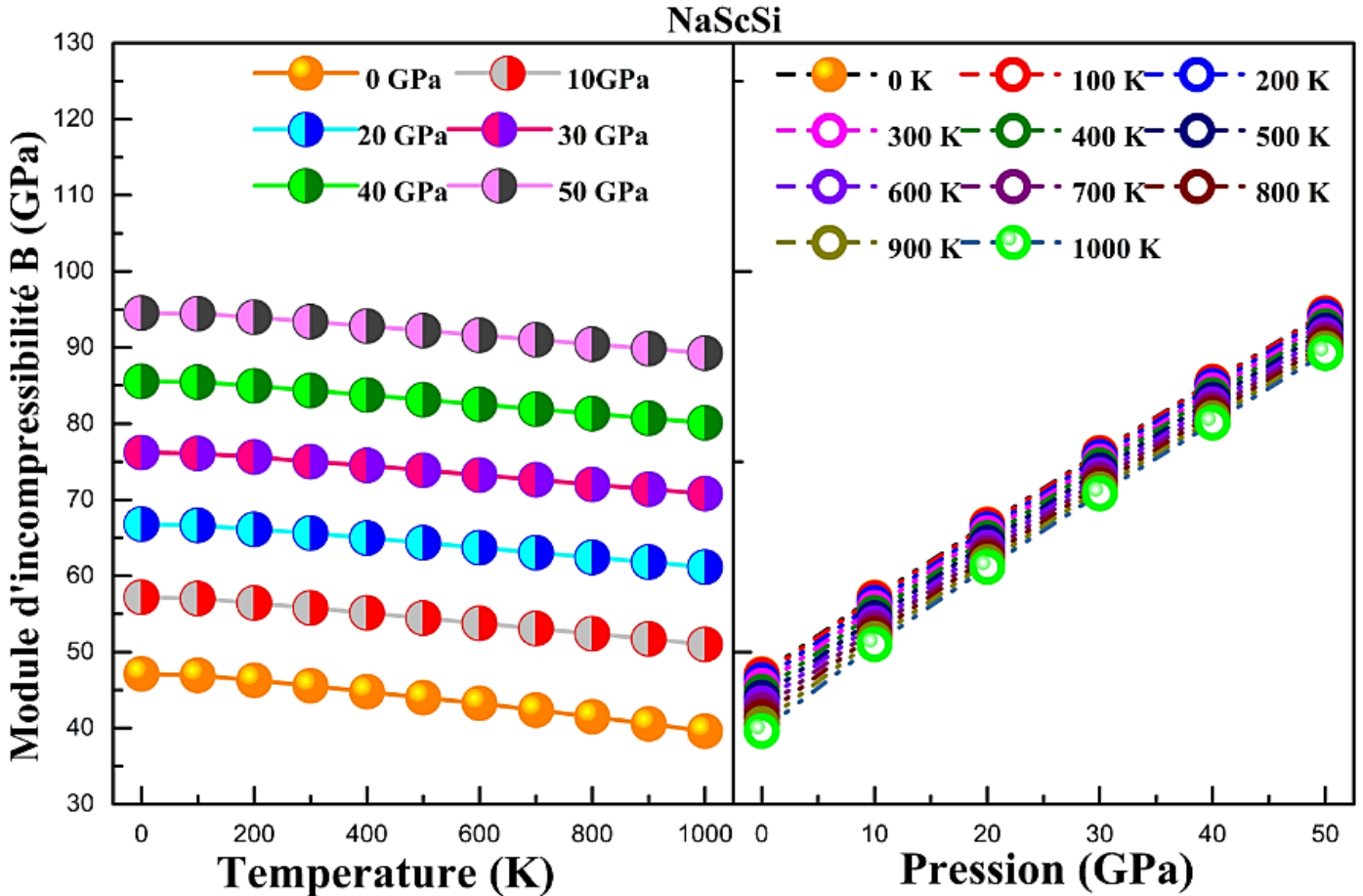


Figure III.22 : Changement du module de compressibilité B (exprimé en GPa) en relation avec la température et la pression pour le NaScSi.

Les données présentées dans la figure III.23 démontrent l'influence de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α) à différentes pressions, allant de 0 à 50 GPa. Les résultats indiquent que α augmente à mesure que la température augmente. À des températures basses, pour une pression donnée, le coefficient de dilatation thermique augmente de manière exponentielle et significative jusqu'à atteindre 300 K. Au-delà de ce point, l'augmentation de la température montre une croissance plus graduelle et linéaire. Il est important de noter que la valeur de α diminue à une température donnée à mesure que la pression augmente, et que la variation de α en fonction de la température diminue également. Au-dessus de 600 K, cette variation devient presque linéaire par rapport à la température.

À une température de 800 K et dans un environnement sans pression, NaScSi affiche une mesure de dilatation thermique de $4,76 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$.

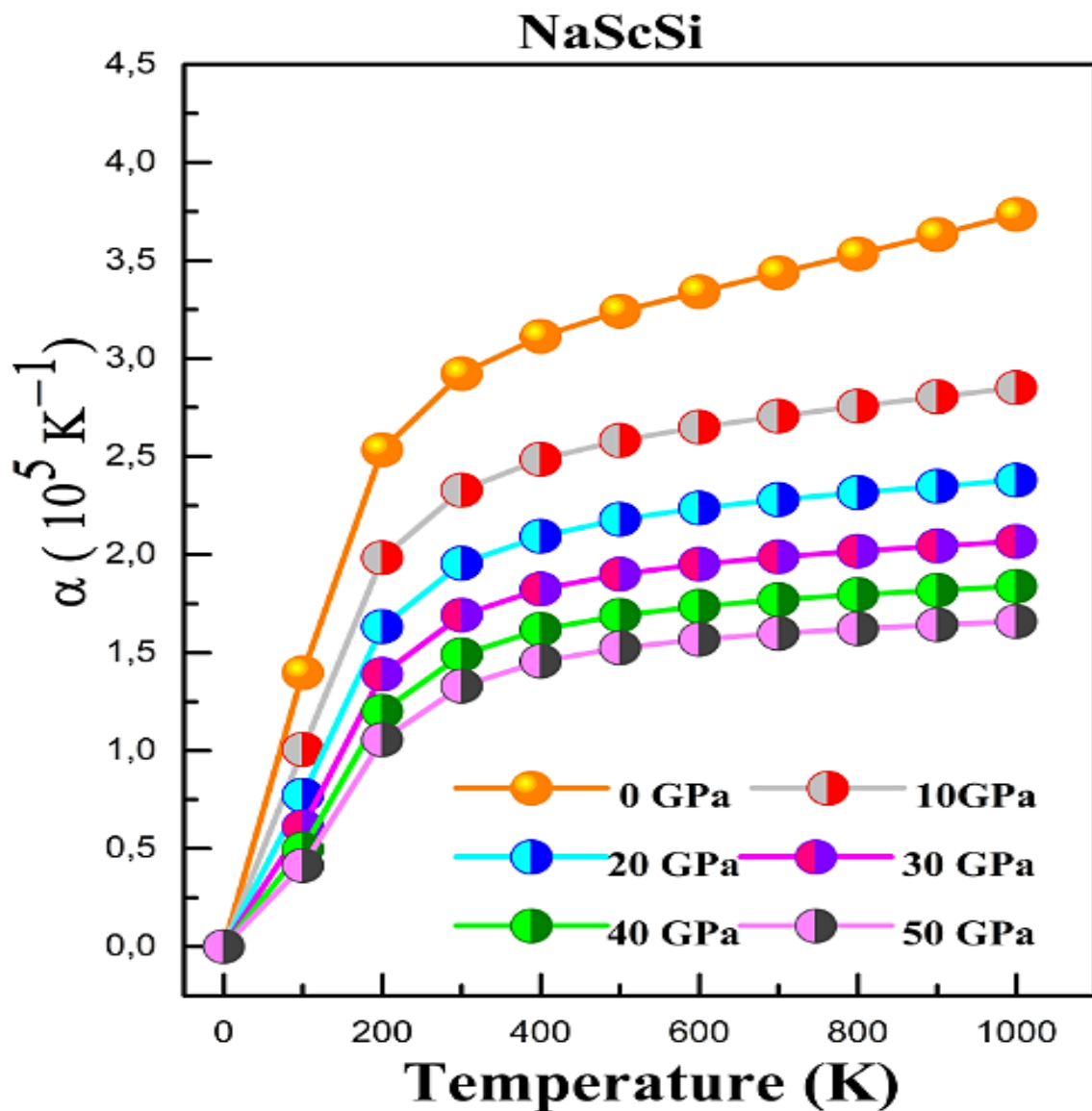


Figure III.23: Évolution du module de la dilatation thermique α en relation avec la température et la pression pour le matériau NaScSi.

La figure III.24 illustre l'évolution de l'entropie S en fonction de la température pour le NaScSi à différentes pressions constantes. À mesure que la température augmente, l'entropie S augmente également. En outre, il convient de noter qu'à une température donnée, une augmentation de la pression s'accompagne d'une réduction de l'entropie S . A une température de 800 K et une pression nulle, la valeur d'entropie pour NaScSi est de $98,12 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

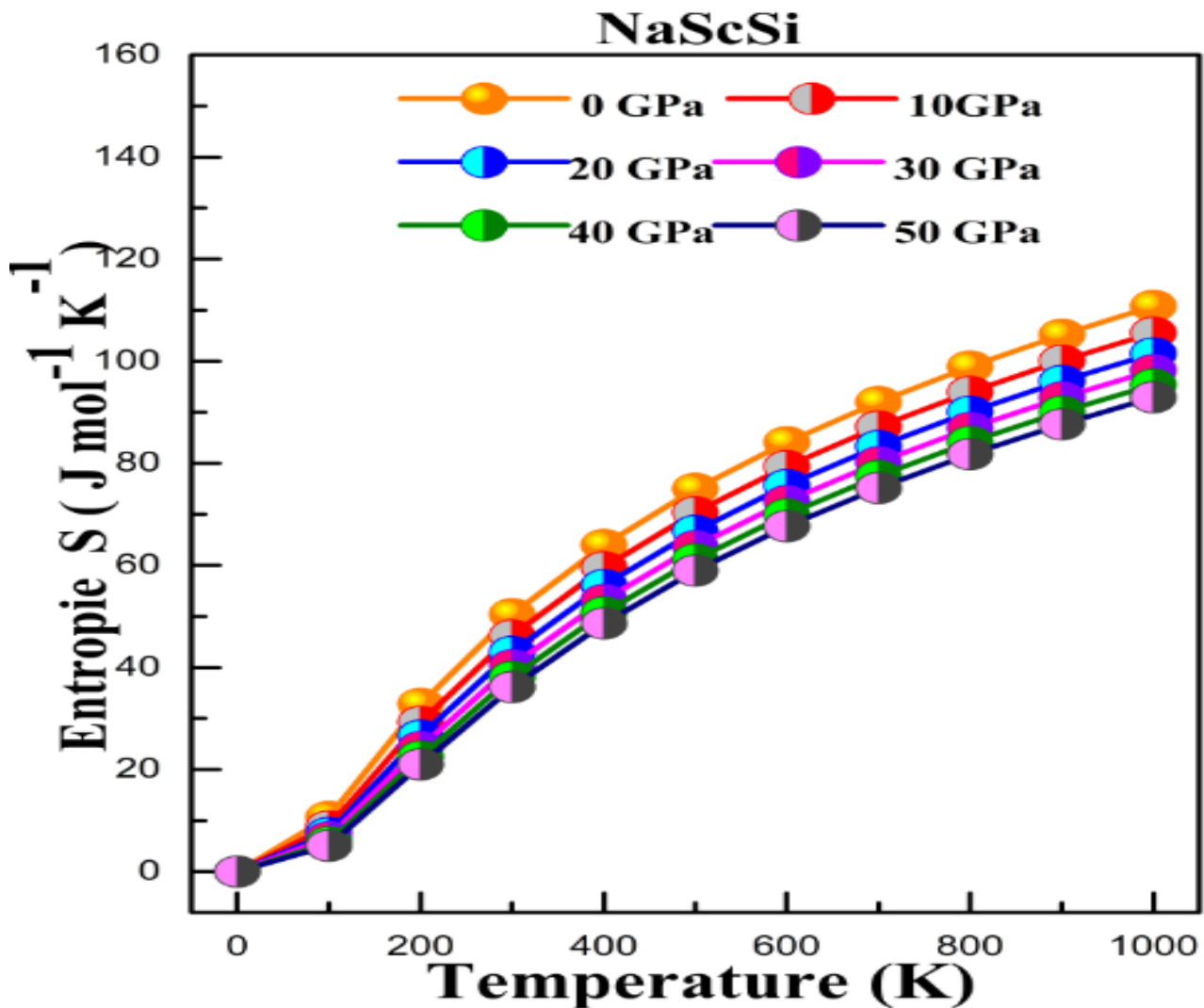


Figure III.24: Changement de l'entropie S en relation avec la température et de la pressions pour le matériau NaScSi.

III.9. Caractéristiques structurales, élastiques et magnétiques des composés $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$:

III.9.1. Structure cristalline et détails computationnels du composé $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$:

Lors de l'analyse d'un matériau, il est essentiel de débiter par l'identification des paramètres d'équilibre. Cela assure le lancement du processus de calcul avec une structure précise, facilitant ainsi une comparaison équitable avec les paramètres déduits d'expériences ou d'autres modèles.

Pour l'étude des propriétés magnétiques, on a substitué un atome de Mn (Manganèse) qui est un élément de transition à la place d'un atome de Sodium (Na) et cela dans une super cellule de 12 atomes. On a procédé selon le plan suivant:

- Une simulation des structures des quaternaires Heusler (QH) $\text{Na}_{1-x}\text{Mn}_x\text{ScSi}$ a été réalisée.
- Une supercellule cubique standard NaScSi de dimensions $1 \times 1 \times 1$ contenant 12 atomes (4 Na, 4 Sc, 4 Si) a été utilisée.
- Dans le cas où $x = 0,25$, le composé $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ est obtenu en remplaçant un atome de Na par un atome de Mn sans changer les positions des onze autres atomes (3 Na, 4 Sc, 4 Si).

➤ Cet alliage appartient à la structure cubique et fait partie du groupe d'espace $P\bar{4}3m$ (215).

La méthode FP-LAPW, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été employée pour les calculs. Le code de calcul Wien2k a été utilisé pour effectuer les simulations. Le modèle utilise des sphères muffin-tin (MT) centrées sur les sites atomiques et des régions interstitielles (IR). Les fonctions de base sont représentées par des séries de Fourier dans les régions interstitielles et comme une combinaison linéaire de fonctions radiales dans les sphères muffin-tin. Les valeurs des sphères muffin-tin (MTS) ont été fixées à 2,0, 2,2, 2,1 et 2,35 a.u pour Na, Mn, Sc et Si, respectivement, Pour l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ), 1000 points k dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) ont été utilisés.

Le paramètre de réseau du composé $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ a été estimé en utilisant la loi de Vegard [51].

$$a(\text{Na}_{1-x}\text{Mn}_x\text{ScSi}) = (1 - x) a(\text{NaScSi}) + x a(\text{MnScSi})$$

Les paramètres de réseau $a(\text{NaScSi})$ et $a(\text{MnScSi})$ ont été pris en considération

Pour $x = 0.25$: (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$

$$a(\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}) = (0.75) a(\text{NaScSi}) + 0.25 a(\text{MnScSi})$$

Le tableau III.7 présente les divers paramètres structuraux, notamment le paramètre de réseau, le module de compressibilité, et l'énergie minimale obtenue à partir des calculs.

Pour le (HH) MnScSi , nos calculs montre que le Type I est le plus stable énergétiquement.

Sur les Figure III.25 et Figure III.26, on a représenté la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux composés : (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ et pour le (HH) MnScSi .

Malgré notre recherche diligente, Après avoir effectué une recherche approfondie, nous n'avons trouvé aucun résultat permettant d'établir des comparaisons pour l'alliage (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$.

En l'absence de résultats théoriques et expérimentaux, nous espérons que nos résultats contribueront à de nouvelles recherches dans le futur.

Table III.7 : Valeurs des paramètres de maille à l'équilibre a (en Å), du module de compression B (en GPa), ainsi que de sa dérivée B_0 pour les composés : NaScSi , MnScSi et $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$.

Composés			Etat	Space group	a (Å°)	B'	B
NaScSi	Nos calculs	Type I	NM	$F\bar{4}3m$ (216)	6.600	4.17	47.15
$\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$	Nos calculs	-	FM	$P\bar{4}3m$ (215)	6.550	3.77	41.43
MnScSi	Nos calculs	Type I	FM	$F\bar{4}3m$ (216)	6.402	3.83	81.52
		Type II	FM	$F\bar{4}3m$ (216)	6.333	4.44	72.12
		Type III	FM	$F\bar{4}3m$ (216)	6.307	3.56	78.19

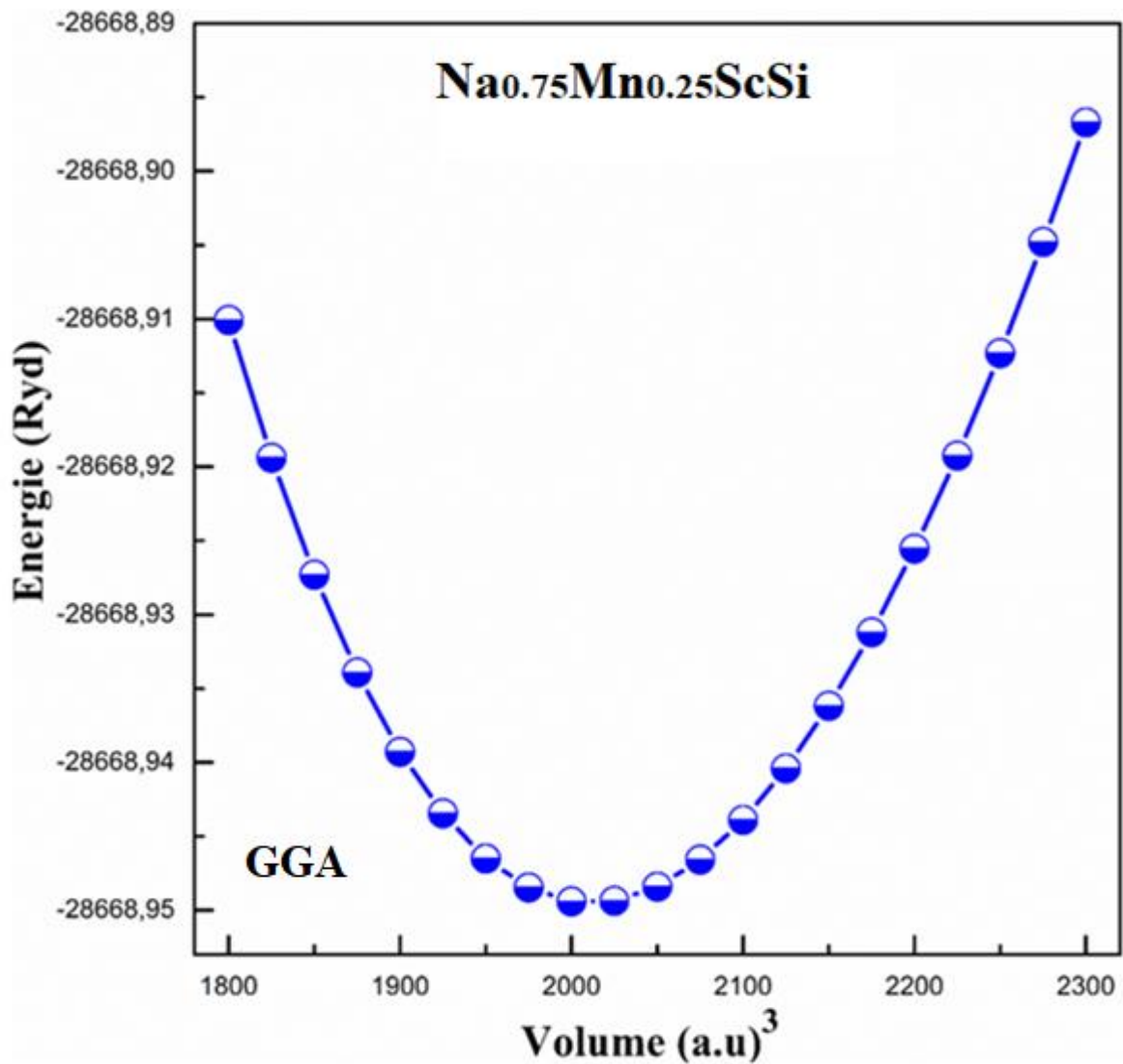


Figure III.25 : Évolution de l'énergie totale en relation avec le volume pour (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ par l'approximation GGA.

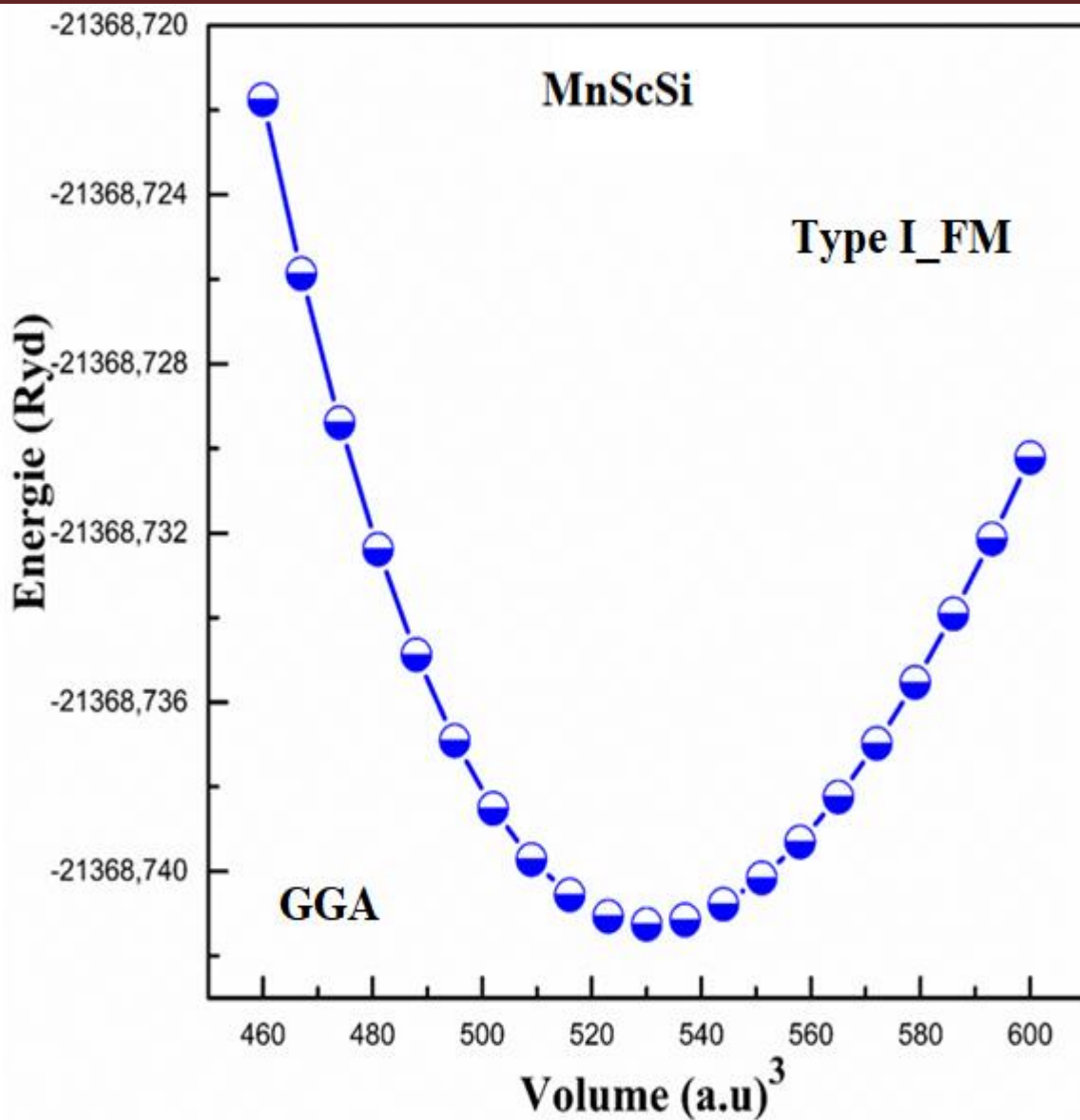


Figure III.26 : Évolution de l'énergie totale en relation avec le volume pour (HH) MnScSi par l'approximation GGA.

III.9.2. Propriétés élastiques des composés (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ et (HH) MnScSi

Notre analyse des propriétés mécaniques des matériaux a impliqué l'application du modèle de Thomas Charpin, ultérieurement adapté par Ferenc Karsai, et intégré dans le programme Wien2k. Nous avons soumis la structure stable de notre matériau à des calculs approfondis afin de déterminer les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}). Ces paramètres spécifiques jouent un rôle crucial dans le calcul de diverses propriétés mécaniques, telles que le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν), le module de Young (E) et le ratio (B/G).

Tableau III.8 : Propriétés élastiques des composés: NaScSi, MnScSi et Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi calculées avec l'approximation GGA.

Composé	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	B	E	G	ν	A	B/G
Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi	65.01	27.73	23.23	40.15	48.42	18.271	0.29	1.246	2.12
MnScSi	223.4	61.67	99.98	115.58	196.72	91.84	0.22	1.24	1.26

Les constantes mécaniques sont répertoriées dans le tableau III.8. Les constantes élastiques satisfont aux critères de stabilité mécanique, et nos résultats sont conformes à ces exigences.

Le ratio B/G est pris en considération comme critère d'évaluation de la fragilité et de la ductilité des matériaux, conformément à la règle de Pugh. Dans notre cas, les valeurs de B/G pour les composés (QH) Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi et (HH) MnScSi sont respectivement de 2,12 et 1,26. Ces données suggèrent que le composé (QH) Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi présente une ductilité, comme en témoigne son ratio (B/G) supérieur à 1,75. En revanche, le composé HH MnScSi possède un ratio (B/G) inférieur à 1,75, démontrant ainsi sa fragilité.

Frantsevich a proposé [52] d'utiliser le coefficient de Poisson comme critère de classification, stipulant que les composés avec un coefficient de Poisson de 0,26 sont considérés comme fragiles, tandis que ceux avec un coefficient de Poisson $\nu > 0,26$ sont considérés comme ductiles. Les valeurs du coefficient de Poisson pour le composé (QH) Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi sont supérieures à 0,26, comme indiqué (HH) MnScSi est de 0,22, ce qui indique que ce matériau est fragile. Ces résultats concordent parfaitement avec la prédiction basée sur le rapport B/G.

La valeur du coefficient de Poisson est souvent proche de 0,25 pour les systèmes principalement définis par une interaction interatomique centrale, comme dans le cas des cristaux ioniques. Pour les matériaux covalents, ν a une faible magnitude ($\nu = 0,1$), tandis qu'il atteint 0,33 dans les matériaux métalliques.

Les deux composés, (QH) Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi et (HH) MnScSi, présentent des valeurs calculées de ν de 0,29 et 0,22 respectivement, ce qui confirme l'existence de liaisons chimiques ioniques pour ces deux composés. La rigidité d'un solide est mesurée à l'aide du module de Young E. Ainsi, une valeur plus élevée indique un composé plus rigide. Notons que le composé (QH) Na_{0.75}Mn_{0.25}ScSi a la valeur la plus basse de E, indiquant qu'il est le moins rigide, en comparaison avec (HH) MnScSi.

III.9.3. Les propriétés magnétiques

Le moment magnétique de spin se définit comme la différence entre la somme totale des orbitales à spin majoritaire et la somme totale des orbitales à spin minoritaire. Les semi-métaux présentent une disparité dans leur structure de bande d'énergie entre les états de rotation vers le haut et ceux vers le bas, créant ainsi un espace, ou pseudo-espace, au niveau de Fermi.

Selon le Tableau III.9, les observations suivantes peuvent être faites : (i) Une contribution significative est observée de l'atome de Manganèse (Mn) par rapport aux autres atomes pour chaque composé. (ii) La contribution des moments magnétiques partiels des atomes de Na et de Si est négligeable. (iii) Le moment magnétique total est mesuré à $1.99 \mu_B$ pour (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$, indiquant la valeur entière caractéristique des semi-métaux et une valeur égale à $3.16 \mu_B$ pour le (HH) MnScSi montrant son comportement métallique ferromagnétique.

Tableau III.9: Valeurs obtenues pour le moment magnétique total et partiel en μ_B pour le composé $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ par l'approximation GGA.

Composé	M_{Na}	M_{Mn}	M_{Sc}	M_{Si}	M_{int}	M_{tot}	Nature
$\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$	0.002	1.668	0.250	-0.035	0.105	1.99	HM-FM
MnScSi	-	2.173	0.530	-0.042	0.499	3.16	M-FM

RÉFÉRENCES

1. Andersen, O.K., *Linear methods in band theory*. Physical Review B, 1975. **12**(8): p. 3060.
2. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.
3. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133.
4. Blaha, P., et al., *wien2k*. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 2001. **60**(1).
5. Perdew, J.P. and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. Physical review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
6. Becke, A.D. and E.R. Johnson, *Exchange-hole dipole moment and the dispersion interaction: High-order dispersion coefficients*. The Journal of chemical physics, 2006. **124**(1).
7. Tran, F. and P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. Physical review letters, 2009. **102**(22): p. 226401.
8. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188.
9. Moran-Lopez, J., R. Rodriguez-Alba, and F. Aguilera-Granja, *Modeling the magnetic properties of Heusler alloys*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1994. **131**(3): p. 417-426.
10. Graf, T., C. Felser, and S.S. Parkin, *Simple rules for the understanding of Heusler compounds*. Progress in solid state chemistry, 2011. **39**(1): p. 1-50.
11. Casper, F., et al., *Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications*. Semiconductor Science and Technology, 2012. **27**(6): p. 063001.
12. Murnaghan, F.D., *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247.
13. Slater, J.C., *Wave functions in a periodic potential*. Physical Review, 1937. **51**(10): p. 846.
14. Sjöstedt, E., L. Nordström, and D. Singh, *An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method*. Solid state communications, 2000. **114**(1): p. 15-20.
15. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
16. Galanakis, I. and P. H Dederichs, *Half-metallicity and Slater-Pauling behavior in the ferromagnetic Heusler alloys*. Half-Metallic Alloys: Fundamentals and Applications, 2005: p. 1-39.
17. Gruhn, T., *Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications*. Physical Review B, 2010. **82**(12): p. 125210.
18. Kacimi, S., H. Mehnane, and A. Zaoui, *I-II-V and I-III-IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: Comparative ab initio study*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **587**: p. 451-458.
19. Wang, X., et al., *Topological insulating characteristic in half-Heusler compounds composed of light elements*. Physics Letters A, 2014. **378**(22-23): p. 1662-1666.
20. Wang, X., et al., *Electronic structures and magnetism of Rh₃Z (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb) with DO₃ structures*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2015. **378**: p. 16-23.
21. Fais, J., *Introduction à la physique des semi-conducteurs*. University de neuchatel, 2001.
22. Mehl, M.J., *Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds*. Physical Review B, 1993. **47**(5): p. 2493.
23. Schreiber, E., O. L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*. 1973, McGraw-Hill, New York.
24. Saib, S. and N. Bouarissa, *High-pressure band parameters for GaAs: first principles calculations*. Solid-state electronics, 2006. **50**(5): p. 763-768.

25. Gülseren, O. and R. Cohen, *High-pressure thermoelasticity of body-centered-cubic tantalum*. Physical Review B, 2002. **65**(6): p. 064103.
26. Mayer, B., et al., *Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases*. Intermetallics, 2003. **11**(1): p. 23-32.
27. Hill, R., *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349.
28. Pugh, S., *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843.
29. Born, M., K. Huang, and M. Lax, *Dynamical theory of crystal lattices*. American Journal of Physics, 1955. **23**(7): p. 474-474.
30. Smith, N.V., *Photoelectron energy spectra and the band structures of the noble metals*. Physical Review B, 1971. **3**(6): p. 1862.
31. Ehrenreich, H. and H. Philipp, *Optical properties of Ag and Cu*. Physical Review, 1962. **128**(4): p. 1622.
32. Pandey, R. and S. Sivaraman, *Spectroscopic properties of defects in alkaline-earth sulfides*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1991. **52**(1): p. 211-225.
33. Asano, S., N. Yamashita, and Y. Nakao, *Luminescence of the Pb²⁺-Ion Dimer Center in CaS and CaSe Phosphors*. Physica status solidi (b), 1978. **89**(2): p. 663-673.
34. Ambrosch-Draxl, C. and J.O. Sofo, *Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method*. Computer physics communications, 2006. **175**(1): p. 1-14.
35. Khenata, R., et al., *Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure*. Computational Materials Science, 2006. **38**(1): p. 29-38.
36. Allali, D., et al., *Electronic and optical properties of the spinel oxides GeB₂O₄ (B= Mg, Zn and Cd): An ab-initio study*. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2019. **14**(7): p. 945-952.
37. Allali, D., et al., *Electronic and optical properties of the SiB₂O₄ (B= Mg, Zn, and Cd) spinel oxides: An ab initio study with the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson density functional*. Physica B: Condensed Matter, 2014. **443**: p. 24-34.
38. Sun, J., et al., *Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO*. Physical Review B, 2005. **71**(12): p. 125132.
39. Ravindran, P., et al., *Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO₂*. Physical Review B, 1999. **59**(3): p. 1776.
40. Fox, M., *Optical properties of solids*. 2002, American Association of Physics Teachers.
41. Singh, D. and L. Nordström, *Planewaves Pseudopotentials and the LAPW Method*, pringer. New York, 2006.
42. Özmen, A., et al., *Computation of the oscillator strength and absorption coefficients for the intersubband transitions of the spherical quantum dot*. Optics Communications, 2009. **282**(19): p. 3999-4004.
43. Fox, M., *Optical Properties of Solids*. 2010: OUP Oxford.
44. Brik, M., C. Avram, and N. Avram, *Comparative study of crystal field effects for Ni²⁺ ion in LiGa₅O₈, MgF₂ and AgCl crystals*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008. **69**(7): p. 1796-1801.
45. Stauber, T., N.M. Peres, and A.K. Geim, *Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum*. Physical Review B, 2008. **78**(8): p. 085432.
46. Tsuchiya, T., et al., *Phase transition in MgSiO₃ perovskite in the earth's lower mantle*. Earth and Planetary Science Letters, 2004. **224**(3-4): p. 241-248.
47. Blanco, M., E. Francisco, and V. Luana, *GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model*. Computer Physics Communications, 2004. **158**(1): p. 57-72.

48. Blanco, M., *A. Mart'inPend'as, E. Francisco, JM Recio, R. Franco*. J. Molec. Struct. Theochem, 1996. **368**: p. 245.
49. Kresse, G., J. Furthmüller, and J. Hafner, *Ab initio force constant approach to phonon dispersion relations of diamond and graphite*. Europhysics Letters, 1995. **32**(9): p. 729.
50. Francisco, E., M. Blanco, and G. Sanjurjo, *Atomistic simulation of Sr F 2 polymorphs*. Physical Review B, 2001. **63**(9): p. 094107.
51. Semari, F., et al., *First-principle calculations of structural, electronic and magnetic investigations of Mn₂RuGe_{1-x}Sn_x quaternary Heusler alloys*. Chinese Journal of Physics, 2018. **56**(2): p. 567-573.
52. Namboodiri, P.N. and B. Natesan, *First principle calculation of structural, electronic, magnetic, and elastic properties of ferromagnetic Cu₂MnZ (Z= Pb, P, As, Bi, S, Se, and Te) Heusler alloys*. Physica B: Condensed Matter, 2023. **653**: p. 414673.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude est d'analyser en détail les caractéristiques du composé semi-Heusler NaScSi, en mettant particulièrement l'accent sur ses propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques. Pour ce faire, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans un calcul ab initio. Ces calculs ont été réalisés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et le code WIEN2k a été utilisé comme outil d'implémentation.

Afin d'établir les propriétés structurelles des alliages Heusler, nous avons adopté une approche basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le potentiel d'échange et de corrélation. En ce qui concerne les caractéristiques électroniques, nous avons privilégié l'utilisation de l'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ).

Les résultats obtenus dans la 1ère partie du travail, ont montré que le (HH) NaScSi:

1. En ce qui concerne les propriétés structurales, nous avons d'abord constaté que le (HH) NaScSi est stable dans la structure cubique de type I dans l'état non-magnétique. La comparaison avec les résultats théoriques disponibles a montré une concordance notable.
2. Les calculs des constantes élastiques ont confirmé la stabilité mécanique du composé (HH) NaScSi. Il a également un comportement fragile et une nature anisotropie à l'état d'équilibre.
3. Les calculs de la structure de bande révèlent que l'alliage (HH) NaScSi possède une bande interdite directe $X \rightarrow X$ avec GGA. L'approximation mBJ-GGA a induit une augmentation de la largeur de la bande interdite. Ces résultats sont en bon accord avec les prédictions théoriques existantes.
4. L'étude des propriétés optiques selon l'approximation mBJ-GGA a révélé que l'alliage (HH) NaScSi affiche des niveaux de réflectivité et d'absorption maximaux dans la gamme des ultraviolets et du visible.
5. Concernant les propriétés thermoélectriques de l'alliage (HH) NaScSi, nos calculs ont produit des résultats très prometteurs sur une large plage de températures. Ces derniers se traduisent par un coefficient de Seebeck considérablement élevé, une conductivité électrique en accord avec les caractéristiques d'un semi-conducteur, et un facteur de mérite approchant l'unité. Ces propriétés encourageantes suggèrent que le composé étudié possède un fort potentiel pour des applications thermoélectriques.
6. Les propriétés thermodynamiques approuvent la stabilité de l'alliage NaScSi, Les valeurs du module de compressibilité (B) obtenues en utilisant les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques sont similaires. La capacité thermique à volume constant (C_v) augmente rapidement avec la température et suit la loi de Debye ($C_v \propto T^3$). A partir de $T = 600$ K, C_v

augmente lentement avec une température approchant atteignant finalement les limites de Dulong-Petit.

- ✚ **La 2ème partie de notre travail concerne les propriétés magnétiques mises en évidence par une substitution de l'élément Mn.** Le composé (QH) $\text{Na}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{ScSi}$ présente des propriétés importantes, notamment la stabilité énergétique, la stabilité mécanique et le comportement ferromagnétique semi-métallique.



Theoretical investigations of structural, mechanical, electronic and optical properties of NaScSi alloy

Walid Belkilali^{1,2} · Fadila Belkharroubi^{1,3} · Mohammed Ameri¹ · Nadia Ramdani⁴ · Fethi Boudahri^{5,6} · Friha Khelfaoui⁷ · Kadda Amara⁸ · Saliha Azzi^{8,9} · Lamia Drici¹ · Ibrahim Ameri¹ · Y. Al-Douri^{10,11,12}

Received: 9 March 2021 / Accepted: 5 April 2021
© Qatar University and Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract

Ab initio density functional theory is employed to investigate the structural, elastic, electronic and optical properties of the half-Heusler NaScSi alloy. The lattice constants are very near to the available theoretical data. In addition, besides the GGA approximation, the modified Becke–Johnson exchange potential is also used to improve the direct $X \rightarrow X$ band gap value. Furthermore, the elastic constants and related elastic moduli confirm its stability and brittle behaviour in the type I structure. The influence of pressure on C_{ij} constants, bulk modulus B , Cauchy pressure, Poisson ratio ν , shear modulus, B/G ratio and anisotropy factor A are analysed. Additionally, the strong absorption is extended between the visible domain and that of the ultraviolet is predicted.

Keywords NaScSi · Structural · Electronic · Optical

1 Introduction

For the new materials of various technological applications, the researchers have taken an interest in Heusler alloys, which occupy a prominent place. Depending on the number of elements involved in the composition of the Heusler materials, there are two main families of alloys: Ternary Heusler alloys and quaternary Heusler alloys [1, 2]. A quaternary Heusler alloy has the composition $XX'YZ$. It can be broken down into

four interpenetrating fcc sub-lattices, X , X' , Y and Y' , which represent four types of sites: A (0, 0, 0), B (0.25, 0.25, 0.25), C (0.5, 0.5, 0.5) and D (0.75, 0.75, 0.75). The type of Heusler quaternary alloys (prototype LiMgPdSb) belongs to the symmetry (space group no, 225) [3–5]. These quaternary Heusler alloys have very high technological performance due to they have several behaviours. Ozdogan et al. [3] have studied Heusler quaternary alloys, where all the alloys submitted according to the Slater-Pauling rule; the behaviour of these

✉ Y. Al-Douri
yaldouri@yahoo.com

¹ Laboratory of Physical Chemistry of Advanced Materials (LPCMA), University of Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

² Department of Physics, University Center Ahmed Zabana, 48000 Relizane, Algeria

³ Genius Physics Department, Faculty of Physics, University of Sciences and Technology USTO-MB, 31000 Oran, Algeria

⁴ Applications of Plasma, Electrostatics and Electromagnetic Compatibility, University of Djillali Liabes, BP 89, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

⁵ Institute of Science and Technology, University Center Ahmed Zabana, 48000 Relizane, Algeria

⁶ Faculty of Technology, Manufacturing Engineering Laboratory of Tlemcen (MELT), B.P. 230, 13000 Tlemcen, Chetouane, Algeria

⁷ Physico-chemical Studies Laboratory, University of Saida-Dr. Moulay, Tahar, Algeria

⁸ Laboratoire de Physique des Matériaux et fluides (LPMF), Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, USTO, Oran, Algeria

⁹ École Supérieure en Sciences Biologiques d'Oran (ESSBO), BP 1042, Saim Mohamed, 31003 Oran, Algeria

¹⁰ Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia

¹¹ Department of Mechatronics Engineering, Faculty of Engineering and Natural Sciences, Bahcesehir University, 34349 Istanbul, Besiktas, Turkey

¹² Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000 Sidi-Bel-Abbes, Algeria

materials are varied between half-metals, non-gapless semiconductors without spin, magnetic semiconductors and semiconductors [3].

The ternary Heusler alloys can be classified into two classes, one with the composition 02:01:01 and other with the composition 01:01:01. Full-Heusler alloys whose composition is 02:01:01 have the general formula X_2YZ where X and Y are transition elements and Z is an element of groups III, IV or V. Full-Heusler materials of stoichiometric composition X_2YZ crystallize in a face-centred cubic lattice (fcc). They are identified in two groups: the regular or inverse Heusler alloys [1]. The regular type of full-Heusler alloys (prototype Cu_2MnAl , $L2_1$) belongs to the symmetry $Fm\bar{3}m$ (space group No. 225) if the atom X is more electronegative than Y , and the type of full-Heusler alloys that is inverted (Hg_2CuTi , prototype XA) belongs to $F\bar{4}3m$ (space group no.216), when the element Y is more electronegative than X [1]. A multitude of phenomena can be studied within full-Heusler family of alloys, making it a multifunctional family in the field of technological applications. Indeed Webster [6] and Wu et al. [7] have paid their interests in studying the deformation induced by magnetic field. Kainuma et al. [8] have researched the magnetic field-induced shape memory effect for these alloys. Several works have been invested in the study of half-metallicity ferromagnet (HMF) [9–11]. Wernick et al. [12] have determined the superconductivity properties, while Buchelnikov et al. [13] and Cherechukin et al. [14] have developed efforts in the field of magnetocaloric effect. The other group of ternary Heusler alloys with the composition 01:01:01 has a general formula XYZ to crystallize in a symmetrical non-Centro cubic structure (space group number 216 ($F\bar{4}3m$), (C1b) which can be derived of ZnS-type tetrahedral structure by filling its octahedral sites). This type of half-Heusler (hH) structure can be characterized by the interpenetration of three face-centred cubic sub-arrays (FCC); each is occupied by X , Y and Z atoms. Generally, the half-Heusler structure can be considered ZnS sub-lattice (Wyckoff positions 4 a (0, 0, 0) and 4 c (1/4, 1/4, 1/4) in which the octahedral sites 4 b (1/2, 1/2, 1/2) are occupied). hH is characterized by different behaviour, in fact they are found to be half-metallic magnets and the newly planned multifunctional topological insulators and recently, as suitable, adequate semiconductor materials intimately linked to the rapid and efficient development of optoelectronics [15–18]. Gruhn [19] has extensively studied half-Heusler alloys with a large energy gap which are mostly 8-electron half-Heusler alloys. The theoretical study is undertaken on the half-Heusler alloys with 8 electrons using the density functional density (DFT), allowed to classify them according to five types: II-VI, I-II-V, I-III-IV, II-II-IV and II-III-III. So far, these materials have not been synthesized experimentally.

Our work proposes to study the alloy (hH) type I-II-V: NaScSi as a potential candidate for wide band gap materials using the functional theory of density [19, 20]. This material belongs to the group of non-magnetic semiconductor materials. The electronic configurations of the elements present in the composition of the hH NaScSi alloy are [Na]: [Ne] $3s^1$, [Sc]: [Ar] $3d^14s^2$, and [Si]: [Ne] $3s^23p^2$. The document is organized as follows: Section 2 describes the computational techniques used in this work, the results and discussion are elaborated in Section 3, and the conclusions are summarized in Section 4.

2 Computational details

The total energy calculations are carried out using the full-potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) implemented in Wien2k code [21–23]. For the calculation of structural and elastic properties, GGA approximation [24, 25] is used. On the other hand, the calculation of electronic and optical properties is approached with mBJ -GGA approximation since it gives a clear improvement of the band gap [26]. In muffin-tin spheres, we expanded basic set of functions up to $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{MAX}} = 8$ (R_{MT} is the muffin-tin radius, K_{MAX} is the maximum modulus of the inverse lattice vectors). The maximum value of partial waves inside an atomic sphere is $l_{\text{max}} = 10$. The integration of space k on the Brillouin zone (BZ) for self-consistent calculations is performed with a $14 \times 14 \times 14$ k point Monkhorst-Pack (MP) mesh [27]. The corresponding number of integration points in the irreducible part of the BZ amounts to 104 k -points. The spin is not taken into account. Our alloy hH NaScSi obeys the rule of Slater-Pauling: $\mu = Nv - 18$ [28]; it has a magnetic moment equal to zero. In principle, three non-equivalent atomic arrangements are possible; the positions are occupied into 4 a (0, 0, 0), 4 b ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) and 4 c ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) in this type of structure as summarized in Table 1.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

We have plotted in Fig. 1 the variation of the total energy as a function of the volume of hH NaScSi and this to determine the

Table 1 Site occupancies within cubic (C_{1b}) type structure for hH NaScSi alloy

	4 a (X)	4 b (Y)	4 c (Z)
Type I	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)
Type II	(0, 0, 0)	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)
Type III	(1/2, 1/2, 1/2)	(1/4, 1/4, 1/4)	(0, 0, 0)

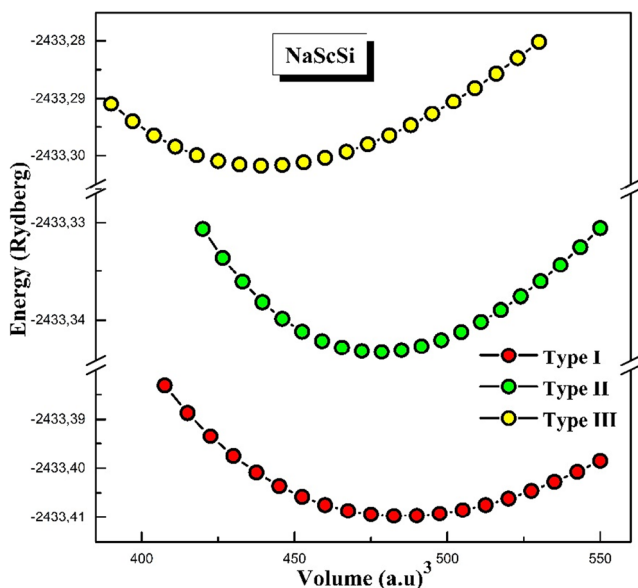


Fig. 1 Total energy as a function of volume for three types of cubic structure for hH NaScSi alloy using GGA approximation

most stable state of the alloy with the three types of structures defined above. This operation allowed us to determine various parameters related to the state of equilibrium such as lattice parameter, bulk modulus, its derivate and E_0 the total energy per formula unit cell of the state of equilibrium. Our study is carried out via Wien2k software package, and the effects of exchanges and correlations are treated by the generalized gradient approximation (GGA). The energy values thus obtained are then interpolated by the Birch-Murnaghan’s [29]. As we can see from this plot, the minimum energy is the most important for the cubic structure (type I); therefore, this type I is the most stable structure for our alloy.

The calculations are provided to obtain different results concerning structural stability. In Table 2, we have listed our findings. We note for cubic structure type I, an equilibrium lattice parameter $a = 6.600 \text{ \AA}$, an incompressibility modulus $B = 47.152 \text{ GPa}$ and a minimum energy $E_0 = -2433.409733 \text{ Ryd}$. The calculation of formation energy using density functional theory makes it possible to predict whether this alloy can be synthesized experimentally or not. The formation

energy (E_f) shows the stability of the alloy and is defined by the following equation [30, 31]:

$$E_f = E_{NaScSi}^{total} - [E_{Na}^{bulk} + E_{Sc}^{bulk} + E_{Si}^{bulk}] \quad (1)$$

where E_{NaScSi}^{total} is the calculated equilibrium total energy of the (hH) NaScSi alloy per formula unit and E_{Na}^{bulk} , E_{Sc}^{bulk} and E_{Si}^{bulk} correspond to the total energy per atom for the Na, Sc and Si atoms, respectively.

The calculated formation energies are shown in Table 2. The negative values of formation energies denote that hH NaScSi alloys are energetically stable and their experimental synthetization is realistic in the type of structure. It has been noticed that the energy value of formation calculated in the state of cubic structure of type I is the most negative, and therefore under these conditions, the alloy is the most stable. We only have theoretical results, which are in good agreement with the results obtained by our calculations.

3.2 Mechanical properties

Elastic constants are very important parameters to understand the strains that affect a material when it is subjected to different stresses. We have calculated the elastic constants C_{ij} under normal conditions using the method recently developed by Charpin [32] and integrated in the Wien2k package, and these constants are studied with the same parameters used in the study of structural properties with the *PBE-GGA* approximation.

The studied alloy is cubically symmetrical, so there are only three constant-independent elastic bands, namely, C_{11} , C_{12} and C_{44} [32]. The calculated independent elastic constants for hH NaScSi are presented in Table 3. It is easy to show that the traditional Born mechanical stability conditions of elastic constants of cubic crystals [33, 34] are satisfied for the four alloys, namely, $C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{11}+2C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$ and $C_{44} > 0$. Furthermore, for an isotropic cubic crystal, the compressibility module is linked to C_{ij} constants according to equation [35, 36]:

Table 2 Calculated equilibrium lattice constant (a_0) in \AA , bulk modulus (B) in GPa and its derivatives (B') and the total energies (E_{tot}) per formula unit in (Ryd) and formation energy in (Ryd) for hH NaScSi alloy in comparison with other theoretical results

Alloy	Structure	a (A°)	B'	B	E_{min}	E_{form}
NaScSi	Type I	6.600	4.066	47.152	-2433.409733	-0,746795
	Type II	6.565	4.117	43.247	-2433.343276	-0,680338
	Type III	6.388	3.870	46.423	-2433.301746	-0,638808
	Theoretical	6.607 ^a 6.605 ^b				

^a Ref. [19]; ^b Ref. [20]

Table 3 Calculated elastic constants C_{ij} , bulk modulus B (GPa), Cauchy pressure C' (GPa), Young modulus E (GPa), shear modulus G (GPa), Poisson's ratio ν , B/G ratio and anisotropy factor A for hH NaScSi

Alloy	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{12}-C_{44}$	B	E	G	ν	A	B/G
NaScSi	91.44	26.01	28.12	-2.11	47.82	74.33	29.95	0.24	0.89	1.60

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (2)$$

Conferring to Pettifor [37], the pressure of Cauchy $C' = C_{12} - C_{44}$ can be used to characterize the type of liaison. Cauchy's negative pressure corresponds to a more directional bond, while the positive value indicates a predominant metal bond. In Table 3, it can be seen that at $P = 0$ GPa, hH NaScSi has a negative value of the Cauchy pressure $C' = -2.11$ GPa, we conclude that this material is non-metallic with directional. For bulk modulus, we recorded a value equal to 47.82 GPa which is in good accordance with the value found with the calculation of the structural properties.

The elastic constants are often linked to other quantities such as the modulus of shear G , Young's modulus E , Zener anisotropy factor A and Poisson's ratio ν . These parameters are obtained using the constants C_{ij} in the context of the Voigt approximation, the Reuss approximation and Hill approximation. These quantities in cubic structures have been calculated and presented in Table 3, in order to analyse the mechanical behaviour of hH NaScSi alloy, using the following formulas: The Zener anisotropy factor A given by the expression [38]:

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (3)$$

The Voigt shear modulus (G_V) and the Reuss shear modulus (G_R) are obtained by [39–41]:

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (5)$$

The shear modulus (G) represents the resistance to plastic deformation. The G of cubic crystals can be obtained from Navier's equation [39–41]:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \quad (6)$$

The Poisson's ratio (ν) is expressed [38] as:

$$\nu = \frac{C_{12}}{C_{11} + C_{12}} \quad (7)$$

The Young modulus (E) is given [37, 38] by:

$$E = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11} + C_{12}} \quad (8)$$

The G represents the resistance to plastic deformation. It is well known that the ratio of bulk to shear modulus (B/G) allows us to estimate the brittleness and ductile behaviour of materials. The critical value for separating ductility from brittleness is ~ 1.75 . The values of E , G , ν , B/G ratio and A for hH NaScSi are enumerated in Table 3. The Pugh's ratio (B/G) is equal to 1.60 which is less than the critical value 1.75, showing the brittle nature of hH NaScSi. The collected ν is equal to 0.24, and it is less than the critical value 0.26, so this alloy is brittle. Another sign of the brittle nature is the Cauchy pressure ($C_{12} - C_{44}$); from our results, the Cauchy's pressure is found to be a negative value for our alloys; the results approve the brittle behaviour.

The isotropy and anisotropy of a material are related to A . For isotropic crystal, A is equal to one, whereas a difference from 1 means an anisotropic crystal. From Table 3, the A is equal to 0.89 for hH NaScSi, which permits us to conclude that our alloy is an anisotropic material. The rigidity of materials is defined by G (value obtained for hH NaScSi alloy), shown in Table 3, $G = 29.95$ GPa. Another well-known parameter related to the rigidity of materials is E . A higher E value for a material indicates that it is more rigid. The value obtained for this quantity is noted on the Table 3; it is equal to 74.33 GPa.

The variation of the three elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}), Cauchy pressure, bulk modulus and shear modulus G as function of pressure is shown in the Fig. 2. We have chosen a pressure interval varying from 0 to 25 GPa with a step of 5. From this graph, we note that for each value of pressure belonging to the chosen interval, the value of C_{11} is greater than that of C_{12} and C_{44} , so our alloy has a greater resistance to change in length than resistance to change in shape and volume.

Also, the bulk modulus obeys the condition $C_{12} < B < C_{11}$ which shows that our alloy is elastically stable. For the Cauchy pressure, three distinct regions are seen: for the pressure $P = 2.34$ GPa, the Cauchy pressure is zero and elastic constant $C_{12} = C_{44} = 33.18$ GPa. For pressures lower than this value, the Cauchy pressure is negative, and this reflects the nature of the bonding at an atomic level. For pressures greater than 2.34 GPa, the Cauchy pressure becomes positive and designates a predominant metal bond.

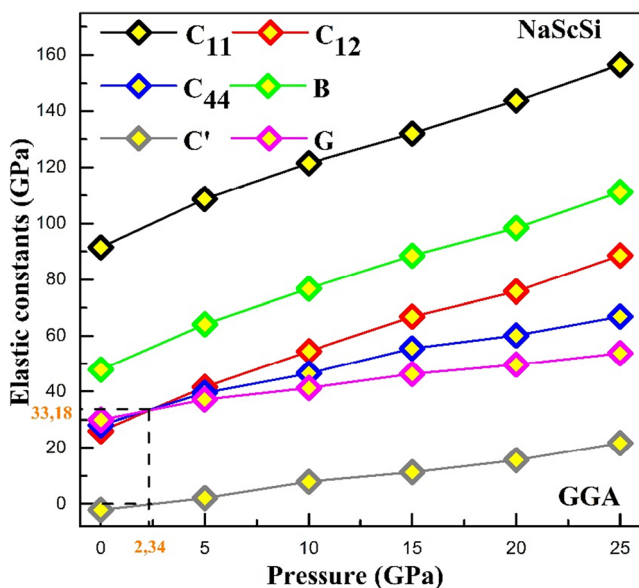


Fig. 2 Pressure dependence of the elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}), bulk modulus B and Cauchy pressure C' for hH NaScSi alloy in (GPa) using GGA approximation

For shear modulus G , we observe a growth of this parameter according to the increasing values of the pressure, which allows us to conclude that under the effect of the pressure, our alloy hH NaScSi becomes more and more rigid. The variation of B/G ratio, Poisson ratio ν , anisotropy factor A as a function of the pressure, always in the interval 0–25 GPa, is shown in Fig. 3. This figure shows that B/G ratio, Poisson ratio ν and anisotropy factor A have similar variations. Our observation is that over the interval 0–25 GPa, these different parameters grow according to the increasing of pressure values. The pressure value equals 5.06 GPa corresponding to the critical values of B/G ratio 1.75 and Poisson’s ratio 0.26. This result

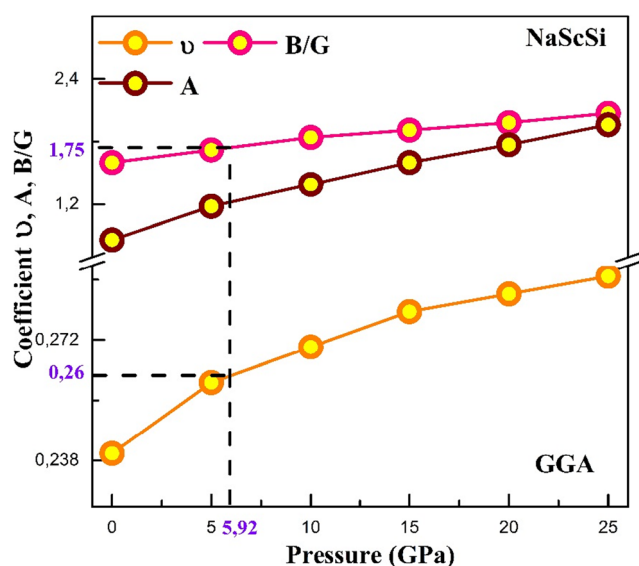


Fig. 3 Pressure dependence of the B/G ratio, Poisson ratio ν and anisotropy factor A for hH NaScSi alloy using GGA approximation

indicates that for the pressures lower than 5.06 GPa, our material is brittle; on the other hand for the pressures value higher than this value, our alloy has a ductile behaviour. The critical value of the anisotropy coefficient $A = 1$ is obtained at pressure $P = 1.71$ GPa indicating that for this pressure value, our alloy is isotropic, and for other pressure values, it becomes anisotropic.

3.3 Electronic properties

The importance of electronic properties resides in the fact that it allows to determine the nature of the alloy through the various bonds existing between the elements constituting it. The electronic properties are mainly interested in the structure, partial density (PDOS) and total density of state (TDOS).

3.3.1 Band structure

The calculation of band structure of hH NaScSi alloy is accomplished with two approximations: GGA and mBJ -GGA. The calculated band structure of hH NaScSi along high symmetry directions in the Brillouin zone is displayed in Fig. 4a within GGA approximation and in Fig. 4b within mBJ -GGA approximation.

The band structures obtained have very similar appearances with only a weak displacement of a few conduction bands in case of mBJ -GGA approximation. We note that hH NaScSi presents a direct gap: the maximum of valence band is located at point X, and the minimum of conduction band is located at point X. It shows that our alloy is semiconductor with direct gap estimated at 0.634 eV with GGA approximation and 1.002 eV with mBJ -GGA at $X \rightarrow X$ points for hH NaScSi alloy. These results have led us to confirm that the usage of mBJ -GGA approximation compared to GGA approach improves the calculated value of band gap of hH NaScSi semiconductor. The topology of our band structures is similar to that calculated by Kacimi et al. [20], and the values of the energy gaps are in good agreement with those found theoretically. The calculated energy gap at high symmetry points with other theoretical data are summarized in Table 4.

3.3.2 Total and partial densities of states (DOS)

Figure 5 a and b illustrate the total and partial state densities of hH NaScSi alloy obtained by GGA and mBJ -GGA approximations. A perfect resemblance between the two curves with two approximations GGA and mBJ -GGA is visible in the valence region lying to the left of Fermi level. On the other hand, a slight shift of the conduction bands to the right from the Fermi level arises after the application of mBJ -GGA approximation compared to the GGA approximation. These plots display a band gap and existence of five distinct regions

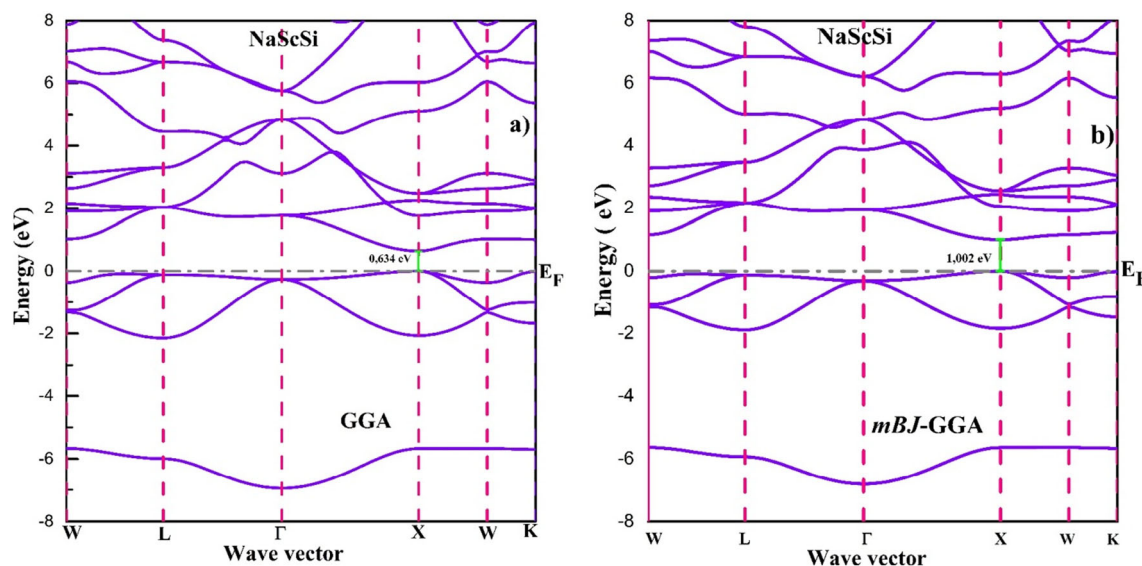


Fig. 4 Band structures of the hH NaScSi alloy with **a** GGA approximation and **b** *mBJ*-GGA approximation at its equilibrium lattice constant

for each approximation. The Fermi level is taken as an origin of energies. The first and second regions are located in the valence band; for the two approximations, GGA and *mBJ*-GGA, the distribution of states is similar.

At the first region, the sharp peak located at the bottom of valence bands (VB) in the range of -6.76 to -5.65 eV for hH NaScSi is mainly originated from the Si-4s, Na-3s and Na-2p states. The second region is located approximately in the range of -1.93 to -1.08 eV for hH NaScSi, mainly formed by the Na-3s, Na-2p, Sc-3d and Si-3p states. The third is in the top of valence band and extends from -1.08 to 0 eV for NaScSi; one sharp peak is observed in the valence band near Fermi level which is principally dominated by Si-3p and Sc-3d states with a weak contribution of Na-2p states.

The fourth and fifth regions are situated in the conduction band. In the fourth region situated between 0.6 and 4.26 eV and with GGA approximation, a band due to overlaps is originated from Sc-3d states with less contribution of Na-2p states. Two sharp peaks are seen at energy points 1.87 eV and 2.13 eV. In this region and with *mBJ*-GGA approximation, the overlap between the same states is localized in the interval 0.99 – 4.82 eV, and the two sharp peaks are observed at the energy points 1.93 eV and 2.34 eV. The fifth region within GGA approximation is a large homogeneous energetic range states located between 4.26 and 8 eV which is due to the

contribution of Na-3s, Na-2p, Sc-3d and Si-3p states. We must underline that the contribution of states' S-3d is the most important. The same region with *mBJ*-GGA approximation extends from the energy 4.82 eV to the higher energies. The results obtained show that our alloy hH NaScSi is semiconductor with direct gap, 0.634 eV within GGA approximation and 1.002 eV within *mBJ*-GGA at points X→X. The different values of energy band gaps are shown in Table 4. These results lead us to confirm that the usage of *mBJ*-GGA potential compared to GGA approach improves the calculated value of band gap of hH NaScSi semiconductor. Our results are very close to the theoretical results available.

3.4 Optical properties

The study of behaviour of a material has undergone the interaction of an energetic beam of photons that can provide essential information for its applications in various fields of photovoltaic research. The optical properties of hH NaScSi are discussed by the complex dielectric function using the Ehrenreich and Cohen's equation [42–46]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (9)$$

where $\varepsilon_1(\omega)$ is the real part and $\varepsilon_2(\omega)$ is the imaginary part of the dielectric functions of hH NaScSi. The real $\varepsilon_1(\omega)$ part of dielectric function $\varepsilon(\omega)$ is calculated using the Kramers–Kronig transformation [45], while the imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ can be calculated from the momentum matrix elements between the occupied states in the valence band and unoccupied states wave functions in the conduction band [47–49].

Using the calculated values of $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, the calculations of essential optical parameters, such as refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$, conductivity $\sigma(\omega)$ and absorption coefficient $\alpha(\omega)$, are done [50].

Table 4 Direct band gap values for the hH NaScSi alloy, using the GGA and *mBJ*-GGA methods. All energies are in eV

Alloy	Method	Eg with GGA	Eg with <i>mBJ</i> -GGA
NaScSi	This work	0.634	1.002
	Other calculations	0.639 ^a	1.003 ^a

^a Ref. [20]

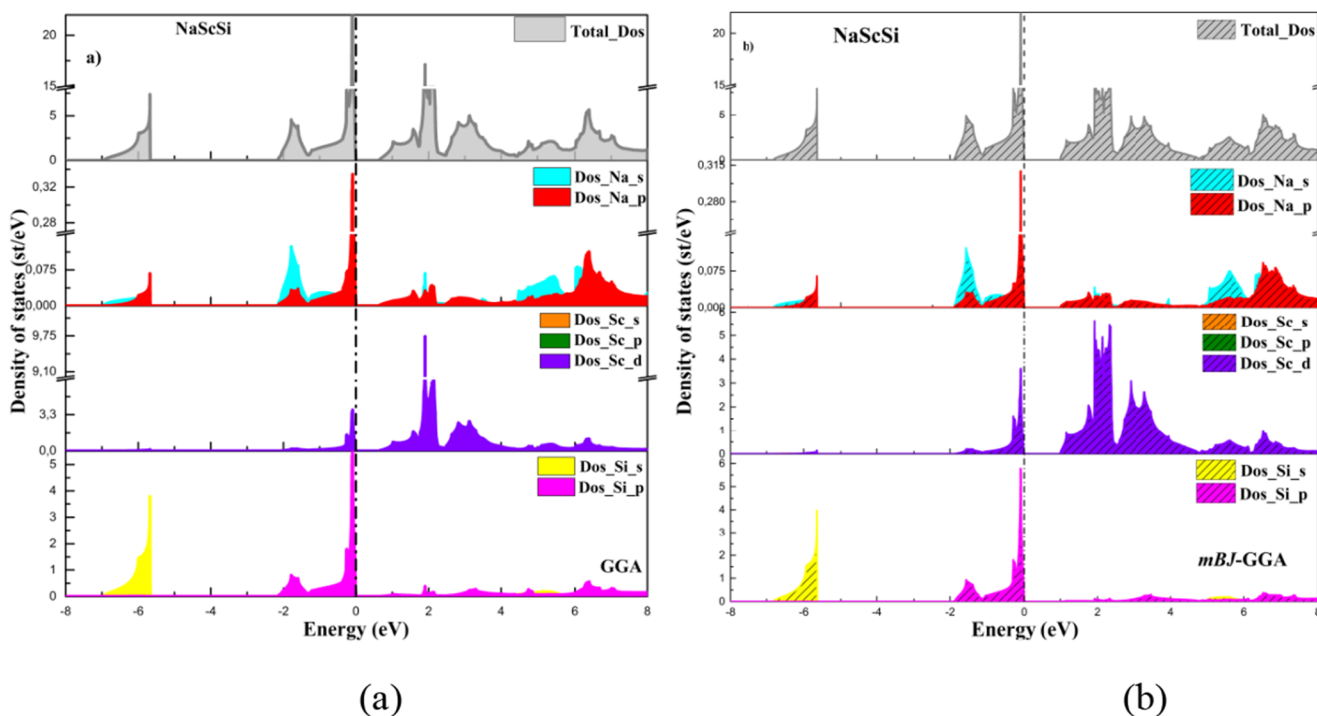


Fig. 5 Total and partial density of states of the hH NaScSi alloy with **a** GGA approximation and **b** *mBJ*-GGA approximation at its equilibrium lattice constant

We have used *mBJ*-GGA functional to calculate the optical properties of the studied alloy because of the ameliorated band gap value. According to the information available, there are no theoretical or experimental data available concerning the optical properties of this material for a comparison to be made.

3.4.1 Dielectric functions

For Fig. 6a, we have represented the variation of real part (dispersive part) of dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ versus photon energy in the range 0–20 eV. This curve is subdivided into three regions: the first region starts at zero frequency, we noted $\epsilon_1(0) = 13.25$, this limit value of real part of complex dielectric function $\epsilon(\omega)$ which corresponds to an irradiation frequency close to zero and which is called the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$. After this point, $\epsilon_1(\omega)$ reaches several peaks, which are related to dispersion covering an energy range from 0 to 2.06 eV, whose most important peak is located at the energy point of 2.05 eV, reaching a value of 50.95 for hH NaScSi alloy. A median region in which $\epsilon_1(\omega)$ begins to decrease as the energy increases and intersect the zero line at 2.07 eV. The real part $\epsilon_1(\omega)$ becomes negative and reaches a minimum value of -9.12 for hH NaScSi alloy. This decreasing is interpreted by the fact that photons are damped and indicates metallic properties in this region for hH NaScSi alloy [44]. Third region which $\epsilon_1(\omega)$ shows a slight increasing is stabilized near zero at energies greater than 14.6 eV for hH NaScSi showing that this alloy becomes transparent.

The imaginary (absorbing) part of dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ is directly related to the structure of electronic band in a solid. The curve $\epsilon_2(\omega)$ is represented in Fig. 6b to show the absorption of light photons in range 0–10 eV. Through the plot of curve, we make a description of electronic transitions taking place between the unoccupied states of valence designated by V_i towards the occupied states of conduction denoted by C_j [51, 52]. Our material has a semiconductor behaviour, so only the electronic inter-band transitions will arise.

In this first part, we will describe the curve $\epsilon_2(\omega)$ which is represented in the Fig. 6b. At zero frequency, we meet the first critical point of curve which represents the threshold energy positioned at the energy point $E_0 = 1.003$ eV for the hH NaScSi alloy. This value indicates an optical band edge of material at the equilibrium state. This transition is X_v-X_c between the highest valence and lowest conduction [53, 54]. After this critical point, several sharp peaks corresponding to electronic transitions between occupied valence levels and unoccupied conduction levels are detected. We noticed that a strong absorption occurs in the energy interval between 1.003 and 6.04 eV. The different peaks observed on the curve $\epsilon_2(\omega)$ and which are ten in number have been symbolized by E_1, E_2, \dots, E_{10} . The position of each peak is mentioned on Table 5.

In the second part, we will give a description to these different peaks. The representation of various electronic transitions corresponding to each energy peak is illustrated in Fig. 7. To fully explain the different electronic transitions between the unoccupied valence states V_i towards the occupied conduction states V_j ,

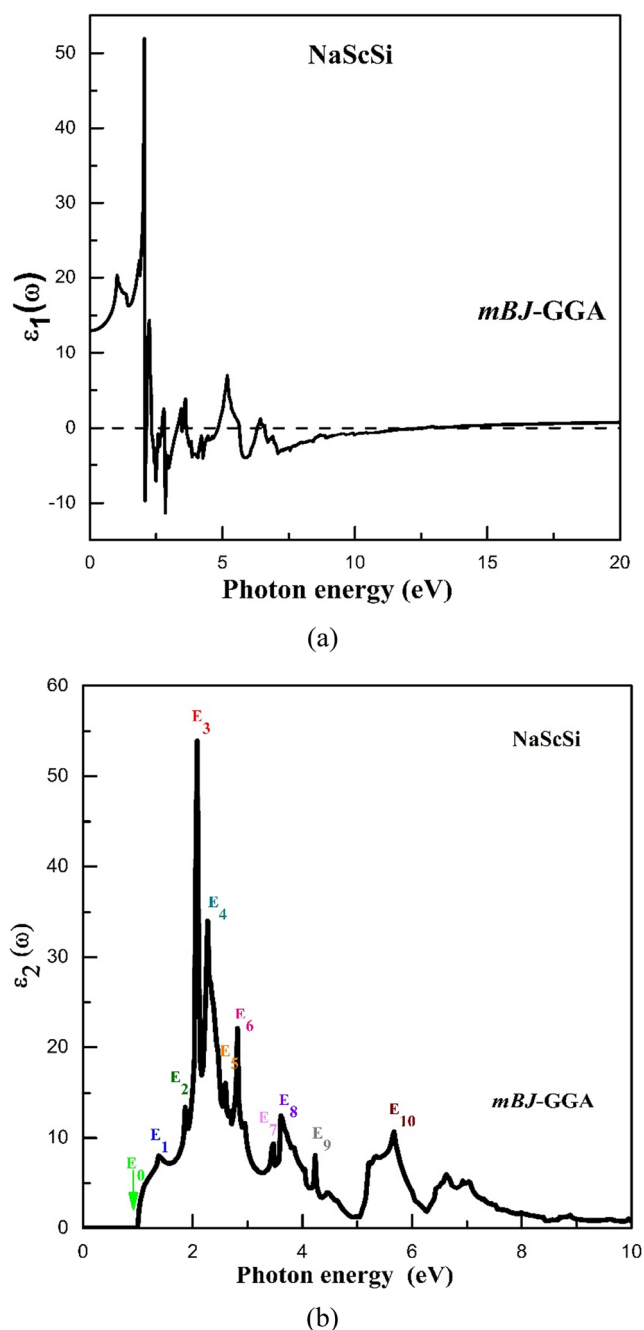


Fig. 6 **a** Real part and **b** imaginary part of dielectric function $\epsilon_1(\omega)$ of hH NaScSi alloy versus photon energy using *mBJ-GGA* approximation

we will number the valence bands and the conduction bands. In the rest of our discussion of electronic transitions, we will label the valence bands from 1 downwards and the conduction bands from 1 upwards: From the top below the Fermi level, V_1 will designate the first valence band, and from the bottom on the Fermi level, C_1 designate the first conduction.

For the representation of the main electronic transitions on band structure, we choose to designate the transitions corresponding to the peak E_1 by notation T_1 . In Fig. 7, a blue line segment will represent this transition T_1 . To each peak, E_n will

correspond T_n notation and specific colour as mentioned in Table 5. Analysis of peaks of $\epsilon_2(\omega)$ for hH NaScSi reveals that the first peak E_1 is spotted at 1.370 eV equivalent on the band structure curve to an electronic transition $V_1 \rightarrow C_1$. Two transitions (T_1 : blue line) take place, the first in the region Γ -X with an energy equal to 1.345 eV and the second in the region W-L corresponding to an energy equal to 1.384 eV. The second peak is positioned at the point of energy 1.867 eV; three electronic transitions (T_2 : green line) on the band structure curve are located: The first $V_1 \rightarrow C_1$ in Γ -L region with an energy 1.919 eV while the second $V_1 \rightarrow C_1$ in region L- Γ with an energy equals 1.98 eV and the third $V_2 \rightarrow C_1$ in region X-W with an energy 1.899 eV.

However, the maximum absorption peak is positioned at energy value of 2.089 eV for hH NaScSi alloy. At the peak with a maximum intensity, five electronic transitions (T_3 : red line) are located: The first $V_1 \rightarrow C_2$ transition in the region W-L with an energy of 2.089 eV, the second $V_2 \rightarrow C_1$ and third $V_1 \rightarrow C_3$ in the region W-K with 2.044 eV and 2.080 eV energy, respectively, the fourth $V_1 \rightarrow C_1$ in the region Γ -X with an energy of 2.101 eV and fifth $V_1 \rightarrow C_3$ in the region X-W with 2.095 eV. We have listed the positions of the main E_i peaks (E_1, E_2, \dots, E_{10}) with the principal contributions inter-band transitions ($V_i \rightarrow C_j$) at each peak and at their positions in the Brillouin zone, for hH NaScSi alloy in the Table 5.

3.4.2 Optical properties

Another complex quantity linked to ϵ is the complex refractive index $N(\omega)$. The refractive index of a medium describes how light propagates:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \quad (10)$$

Refractive index $n(\omega)$ We have calculated the refractive index $n(\omega)$ from the complex dielectric function. The following equation defines the refractive index in terms of dielectric function [55–58]:

$$n(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} + \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

At low frequency, when $\omega \rightarrow 0$, we get the following relation:

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (12)$$

In Fig. 8a, we have represented the variation of refractive index $n(\omega)$ from a complex dielectric function versus photon energy in the range 0–20 eV. From this curve, we can read the value of static refractivity index at frequency zero, $n(0)$, which corresponds to value of 3.63 for hH NaScSi alloy. Our result

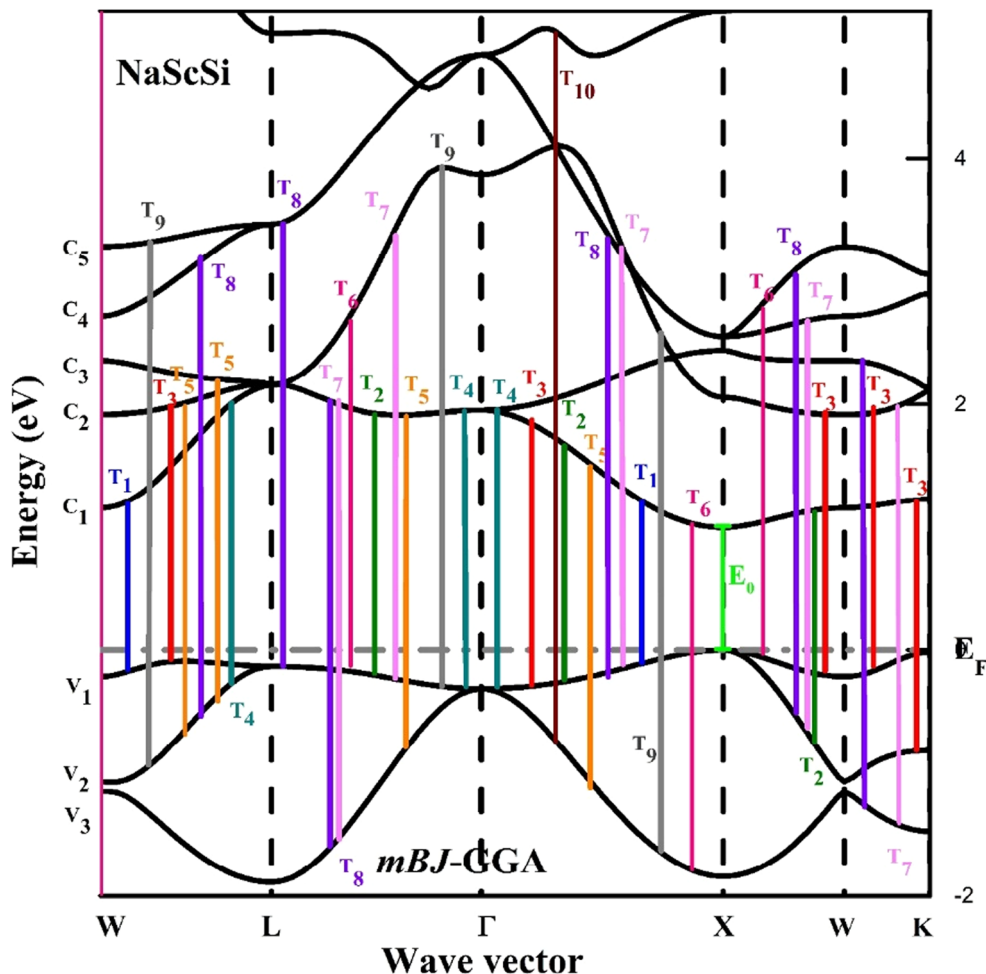
Table 5 Positions of the ϵ_2 peaks with the dominant inter-band transitions and their settings in the Brillouin zone for hH NaScSi alloy using *mBJ-GGA* approximation

Optical structures		Main intra-band transition contributions		
Transition	Peak position (eV)	$V_i \rightarrow C_j$	Region	Energy (eV)
T ₁	E ₁ = 1.370	V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁	Γ -X, W-L	1.345, 1.384
T ₂	E ₂ = 1.867	V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₂ -C ₁ ,	Γ -X, L- Γ , X-W,	1.919, 1.98, 1.899
T ₃	E ₃ = 2.089	V ₁ -C ₂ , V ₂ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₁ -C ₃ ,	W-L, W-K Γ -X, X-W, W-K	2.085, 2.044, 2.101, 2.095, 2.080
T ₄	E ₄ = 2.271	V ₂ -C ₁ , V ₁ -C ₁ , V ₁ -C ₁	W-L, L- Γ , Γ -X	2.274, 2.26, 2.250
T ₅	E ₅ = 2.600	V ₂ -C ₂ , V ₃ -C ₁ , V ₂ -C ₃ , V ₃ -C ₁	W-L, L- Γ , W-L, Γ -X	2.657, 2.599, 2.582, 2.590
T ₆	E ₆ = 2.810	V ₁ -C ₃ , V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₄ ,	L- Γ , Γ -X, X-W	2.822, 2.822, 2.831
T ₇	E ₇ = 3.463	V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₁ -C ₃ , V ₂ -C ₂ , V ₃ -C ₃	L- Γ , L- Γ , Γ -X; X-W, W-K	3.47, 3.50, 3.378, 3.439, 3.39
T ₈	E ₈ = 3.610	V ₂ -C ₄ , V ₁ -C ₃ , V ₃ -C ₁ , V ₁ -C ₃ , V ₂ -C ₅ , V ₃ -C ₂ ,	W-L, Γ -L, Γ -L, Γ -X, W-X, W-K	3.621, 3.61, 3.572, 3.597, 3.594, 3.59
T ₉	E ₉ = 4.234	V ₂ -C ₅ ; V ₃ -C ₃	W-L; Γ -X	4.248, , 4.199
T ₁₀	E ₁₀ = 5.713	V ₃ -C ₅	Γ -X	5.710

acquires verify the condition $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$. The $n(0)$ represents the value of refractive index when the dispersion is zero. As we can see for lower energy, the refractive index value is almost constant and begins to increase at energy and attain a

maximum value of 7.65 at 2.06 eV. Several less acute peaks appear afterwards, and the value of the refractivity index decreases. From 11 eV, the refractive index $n(\omega)$ increases gradually and stabilizes near the value 0.9.

Fig. 7 Identification of the various inter-band transition energy V_i-C_j corresponding to the energy peaks of the imaginary part ϵ_2 of the dielectric function using *mBJ-GGA* approximation



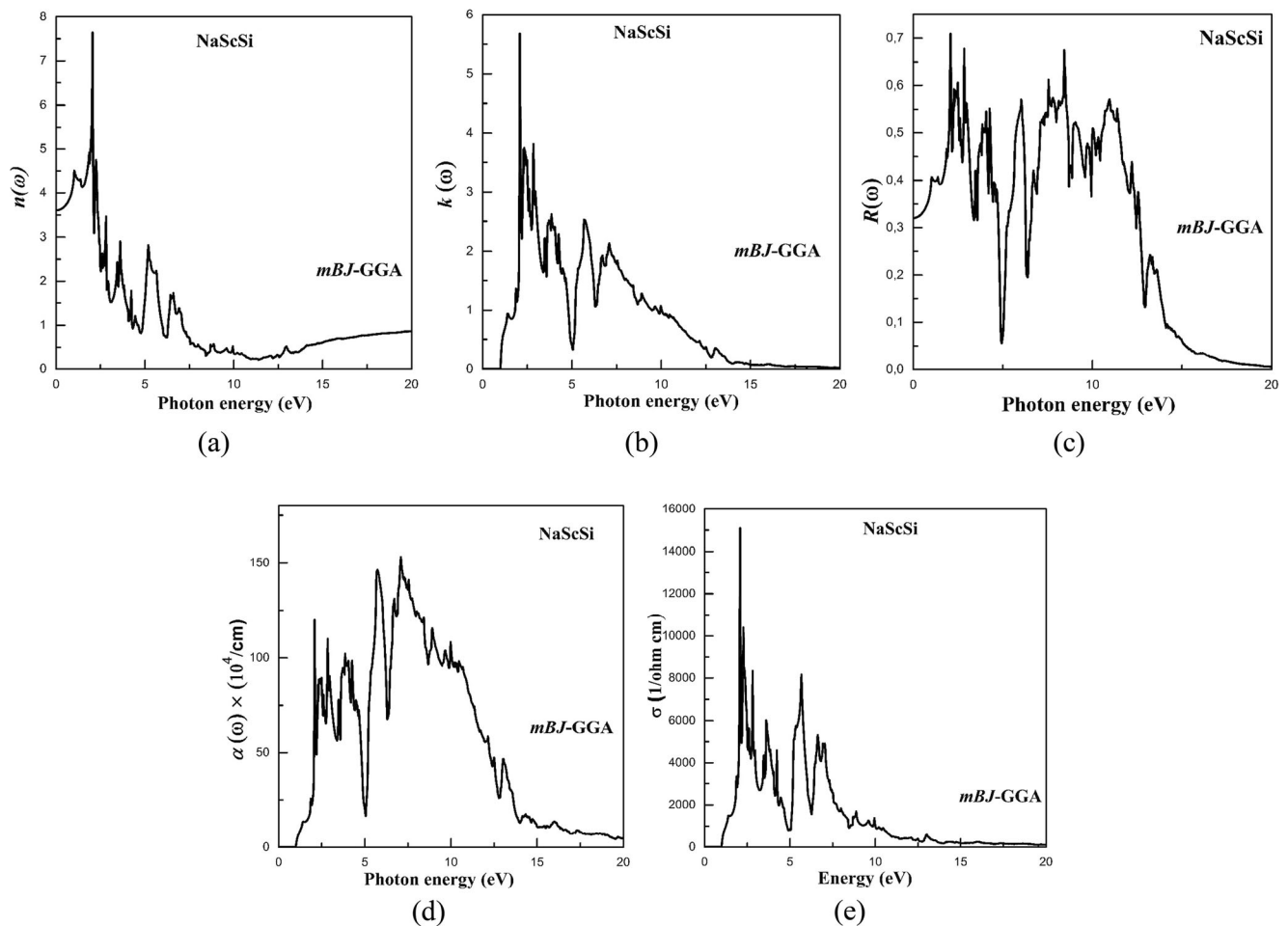


Fig. 8 **a** Refractive index n , **b** extinction coefficient $k(\omega)$, **c** reflectivity coefficient $R(\omega)$, **d** absorption coefficient $\alpha(\omega)$ and **e** conductivity $\sigma(\omega)$ of hH NaScSi alloy versus photon energy using *mBJ-GGA* approximation

Extinction coefficient $k(\omega)$ The imaginary part of dielectric function is known as the extinction coefficient as given in the equation below [55–58]:

$$k(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

In Fig. 8b, we have represented the variation of refractive index $k(\omega)$ from the complex refractive function versus photon energy in the range 0–20 eV. From Fig. 8b, the extinction coefficient $k(\omega)$ reaches a maximum value of 5.65 which corresponds to an energy of 2.07 eV for hH NaScSi alloy. This result coincides with the energy value, which cancels the real part of dielectric function $\varepsilon_1(2.07) = 0$ for hH NaScSi alloy.

Reflectivity $R(\omega)$ Reflectivity is one of the important factors that describe the optical response of solids, it is defined as the ratio of intensity of reflected ray to the

intensity of incident ray at the normal incidence of electromagnetic wave on the system, and it is written as the following relation [59]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (14)$$

Figure 8 c illustrates the spectral variation of reflectivity $R(\omega)$ for hH NaScSi alloy as a function of energy in the range 0–20 eV. We notice that the static reflectivity $R(0)$ corresponding to an almost zero frequency is equal to 0.32 for hH NaScSi alloy. Two distinct regions are seen from Fig. 8c. The first region extends along the interval 0–4.94 eV, there are several peaks for hH NaScSi alloy, and the most intense peak is located at the energy point 2.07 eV (600.18 nm) whose maximum reflectivity reached a percentage of 70.66 %. The second region is situated between 4.94 and 14.08 eV, there are several peaks, and the intense one is located at 8.41 eV (147.72 nm) which corresponds to a reflectivity rate of 66.85 %. Then, the curve decreases and tends towards 0

beyond 20 eV. We therefore observe that the maximum reflectivity occurs in the ultraviolet and visible domains for hH NaScSi alloy. We have listed the values of static dielectric function $\epsilon_1(0)$, refractive index $n(0)$ and reflectivity $R(0)$ for hH NaScSi alloy in Table 6.

Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ The absorption coefficient is a very important parameter for studying the behaviour of energy beam of photons when it passes through the material. The absorption coefficient $\alpha(\omega)$ depends on the real and imaginary parts of complex refractive index, and it can be calculated by the following formula [60]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}\omega}{c} \left[(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{\frac{1}{2}} - \epsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

Figure 8 d displays the absorption curve of hH NaScSi in the range 0–20 eV for the cubic structure type I. From this curve, a wide absorption band is recorded in the interval 2–14 eV. In this energy interval, several sharp peaks and several troughs are recorded. The first peak is positioned at energy point 2.053 eV (604.97 nm) with an intensity equals $120.776 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. We conclude that the absorption begins in visible region. The most intense peak is located at energy point 7.062 eV (175.87 nm) with a maximum intensity equals $152.334 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. The maximum absorption is localized in the ultraviolet region. After 14 eV, the absorption coefficient decreases rapidly with the increasing values of the photon energy and tends towards the zero value.

Conductivity $\sigma(\omega)$ The measurable amount of optical reflecting substance and the character of the dependent frequency are estimated and described accordingly by the factor of optical conductivity; this factor is a complex quantity which is given by the following expression [60]:

$$\sigma(\omega) = n(\omega)\alpha(\omega) \frac{\omega}{2\pi} \quad (16)$$

where $n(\omega)$ and $\alpha(\omega)$ are the refractive index and absorption coefficient, respectively. Figure 8 e shows the conductivity $\sigma(\omega)$ curve of hH NaScSi in the range 0–20 eV for the cubic structure type I. From Fig. 8e, two regions are detected. The first region starts at the energy of 0.97 eV, the curve representing the variation of $\sigma(\omega)$ according to the energy of photons in the interval 0.97–10 eV; several peaks are seen. The most intense peak is detected at point 2.08 eV where the maximum conductivity has a value equals $15091.39 \text{ ohm}^{-1}$

Table 6 Static dielectric function, $\epsilon_1(0)$, refractive index $n(0)$ and reflectivity $R(0)$ for hH NaScSi alloy using *mBJ*-GGA approximation

Alloy	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
NaScSi	13.25	3.63	0.32

cm^{-1} . After several less intense peaks appearing, the weakest in intensity appears at 9.99 eV with minimum conductivity value equals $1377.07 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The second part starts from 10 eV, where the conductivity decreases with increasing values of energy of incident photons and gradually tends towards the zero value.

4 Conclusions

Our work was crowned by the following results and this succeeding calculations from studying the structural and optoelectronic properties of hH NaScSi alloy with DFT using the computational code Wien2k. Two approximations were used, generalized gradient approximation (GGA) and modified Becke–Johnson exchange potential (*mBJ*-GGA), to improve the band gap value. The results concerning structural properties reveal that hH NaScSi alloy is energetically stable in cubic type I structure. The findings of elastic properties show that our alloy obeys to the stability criteria and has a brittle behaviour. The band structure calculations show that hH NaScSi alloy has a direct band gap X→X with GGA and *mBJ*-GGA. The real and imaginary parts of complex dielectric function, reflectivity, refractive index, extinction coefficient, absorption coefficient and conductivity function were also examined using ab initio calculations within *mBJ*-GGA approximation. The electronic inter-band transitions were also studied based on the band structure and the imaginary part of the dielectric function. We have found that absorption is maximum in the ultraviolet domain for hH NaScSi alloy and extends over a large area from visible to ultraviolet. We have observed that a maximum reflectivity had occurred in the ultraviolet and visible domains for hH NaScSi alloy.

References

1. M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of full Heusler alloys by first-principles computational methods. *J. Comput. Chem.* **30**, 1290–1299 (2009)
2. M. Gilleßen, R. Dronskowski, A combinatorial study of inverse Heusler alloys by first-principles computational methods. *J. Comput. Chem.* **31**, 612–619 (2010)
3. K. Özdoğan, E. Şaşıoğlu, I. Galanakis, Antiferromagnetic half-metals, gapless half-metals, and spin gapless semiconductors: the D0_3 -type Heusler alloys. *J. Appl. Phys.* **113**, 193903–193912 (2013)
4. X. Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, New quaternary half metallic material CoFeMnSi . *J. Appl. Phys.* **105**, 07E901–07E911 (2009)
5. F. Belkharroubi, F. Khelifaoui, K. Amara, N. Marbough, M. Ameri, Y. Si Abderrahmane, Robust half metallicity state with the hydrostatic and tetragonal distortion for a new quaternary Heusler ZrTiRhGa : FP-LAPW calculations. *Phys. B Condens. Matter* **557**, 56–62 (2019)

6. P.J. Webster, Heusler Alloys. *Contemp. Phys.* **10**, 557–559 (1969)
7. G.H. Wu, C.H. Yu, L.Q. Meng, J.L. Chen, F.M. Yang, S.R. Qi, et al., Giant magnetic-field-induced strains in Heusler alloy NiMnGa with modified composition *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2990–2999 (1999)
8. R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, H. Morito, S. Okamoto, et al., Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation. *Nature* **439**, 957–960 (2006)
9. R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, K. Buschow, New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 2024–2032 (1983)
10. M. Ayad, F. Belkharroubi, F. Z. Boufadi, M. Khorsi, M. K. Zoubir, M. Ameri, D. Bensaid, First-principles calculations to investigate magnetic and thermodynamic properties of new multifunctional full-Heusler alloy Co₂TaGa. **94**, 767–777 (2019)
11. B. Fadila, M. Ameri, D. Bensaid, M. Noureddine, I. Ameri, S. Mesbah, Y. Al-Douri, Structural, magnetic, electronic and mechanical properties of full-Heusler alloys Co₂YAl (Y= Fe, Ti): first principles calculations with different exchange-correlation potentials. *J. Magn. Magn. Mater.* **448**, 208–220 (2018)
12. J. Wernick, G. Hull, T. Geballe, J. Bernardini, Superconductivity in ternary Heusler intermetallic compounds. *J. Waszczak Mater. Lett.* **2**, 90–92 (1983)
13. V. Buchelnikov, V. Sokolovskiy, Magnetocaloric effect in Ni-Mn-X (X = Ga, In, Sn, Sb) Heusler alloys. *Phys. Met. Metallogr.* **112**, 633–665 (2011)
14. A. Cherechukin, T. Takagi, M. Matsumoto, V. Buchel'nikov, Magnetocaloric effect in Ni₂+ xMn1- xGa Heusler alloys. *Phys. Lett. A* **326**, 146–151 (2004)
15. I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 765–772 (2006)
16. I. Galanakis, Surface properties of the half-and full-Heusler alloys. *J. Phys. Condens. Matter.* **14**, 6329–6334 (2002)
17. I. Galanakis, Orbital magnetism in the half-metallic Heusler alloys. *Phys. Rev. B* **71**, 012413–012421 (2005)
18. J.M. Mena, H.G. Schoberth, T. Gruhn, H. Emmerich, *Ab initio* study of domain structures in half-metallic CoTi_{1-x}Mn_xSb and thermoelectric CoTi_{1-x}Sc_xSb half-Heusler alloys. *J. Alloys Compd.* **650**, 728–740 (2015)
19. T. Gruhn, Comparative *ab initio* study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications. *Phys. Rev. B* **82**, 125210–125222 (2010)
20. S. Kacimi, H. Mehnane, A. Zaoui, I–II–V and I–III–IV half-Heusler compounds for optoelectronic applications: comparative *ab initio* study. *J. Alloys Compd.* **587**, 451–458 (2014)
21. P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Univ. Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001)
22. J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential. *Phys. Rev.* **51**, 846–851 (1937)
23. E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* **114**, 15–20 (2000)
24. J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13252 (1992)
25. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3873 (1996)
26. F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401–226412 (2009)
27. H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5196 (1976)
28. I. Galanakis, P.H. Dederichs, Half-metallic alloys. *Lect. Notes Phys.* **676**, 1–39 (2005)
29. F. Murnaghan, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America. **30**, 244–252 (1944)
30. X. Wang, X. Dai, H. Jia, L. Wang, X. Liu, Y. Cui, G. Liu, Topological insulating characteristic in half-Heusler compounds composed of light elements. *Phys. Lett. A* **378**, 1662–1674 (2014)
31. X. Wang, X. Dai, L. Wang, X. Liu, W. Wang, G. Wu, C. Tang, G. Liu, Electronic structures and magnetism of Rh₃Z (Z= Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb) with DO₃ structures. *J. Magn. Magn. Mater.* **378**, 16–24 (2015)
32. T. Charpin, A package for calculating elastic tensors of cubic phase using WIEN, Laboratory of Geometrix, F-75252 (Paris, France). (2001)
33. M.J. Mehl, Pressure dependence of the elastic moduli in aluminum-rich Al-Li compounds. *Phys. Rev. B* **47**, 2493–2506 (1993)
34. M. Born, R.D. Misra, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol 36 (Cambridge University Press, 1940), pp. 466–473
35. M. Born, K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* (Clarendon press, 1954)
36. S. Pugh, The London, Edinburgh, and Dublin. *Philos. Mag. J. Sci.* **45**, 823–832 (1954)
37. D. Pettifor, Theoretical predictions of structure and related properties of intermetallics. *Mater. Sci. Technol.* **8**, 345–349 (1992)
38. E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, *Elastic constants and their measurement* (McGraw-Hill, New York, 1973)
39. L. Ai, X.L. Gao, Metamaterials with negative Poisson's ratio and non-positive thermal expansion. *Compos. Struct.* **162**, 70–84 (2017)
40. M. Jamal, M. Bilal, I. Ahmad, S. Jalali-Asadabadi, IRelast package. *J. Alloys Compd.* **735**, 569–579 (2018)
41. W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner, Leipzig, 1928) Google Scholar 962 (1908)
42. M. Khan, A. Kashyap, A. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, Interband optical properties of Ni₃Al. *Phys. Rev. B* **48**, 16974–16984 (1993)
43. J.S. Toll, Causality and the dispersion relation: logical foundations. *Phys. Rev.* **104**, 1760–1770 (1956)
44. C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Comput. Phys. Commun.* **175**, 1–14 (2006)
45. M. Cardona, Optical Properties and Band Structure of SrTiO₃ and BaTiO₃. *Phys. Rev.* **140**, A651–A664 (1965)
46. P.E. Blöchl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16232 (1994)
47. P. Chen, N.J. Podraza, X.S. Su, A. Melville, E. Vlahos, V. Gopalan, R. Ramesh, D.G. Schlom, J.L. Musfeldt, Optical properties of quasi-tetragonal BiFeO₃BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 131907–131912 (2010)
48. P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical absorption spectra of semiconductors and insulators including electron-hole correlations: an *ab initio* study within the LAPW method. *Phys. Rev. B* **66**, 165105–165112 (2002)
49. H. Ehrenreich, M.H. Cohen, Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.* **115**, 786–790 (1959)
50. M. Dadsetani, A. Pourghazi, Optical properties of strontium monochalcogenides from first principles. *Phys. Rev. B* **73**, 195102–195111 (2006)
51. R. Khenata, A. Bouhemadou, M. Sahnoun, A.H. Reshak, H. Baltache, M. Rabah, Elastic, electronic and optical properties of ZnS, ZnSe and ZnTe under pressure. *Comput. Mater. Sci.* **38**, 29–38 (2006)
52. D. Allali, A. Bouhemadou, F. Zerarga, F. Sahnoune, Electronic and optical properties of the spinel oxides GeB₂O₄ (B = Mg, Zn and

- Cd): An Ab-Initio Study. *J. Nanoelectron. Optoelectron.* **14**, 945–952 (2019)
53. D. Allali, A. Bouhemadou, E.M.A.A. Safi, S. Bin-Omran, M. Chegaar, R. Khenata, A.H. Reshak, Electronic and optical properties of the SiB_2O_4 (B=Mg, Zn, and Cd) spinel oxides: an ab initio study with the Tran–Blaha-modified Becke–Johnson density functional. *Phys. B Condens. Matter* **443**(2014), 24–33 (2014)
54. J. Sun, H.-T. Wang, J. He, Y. Tian, Ab initio investigations of optical properties of the high-pressure phases of ZnO. *Phys. Rev. B* **71**, 125132–125142 (2005)
55. P. Ravindran, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, J. Wills, Electronic structure, chemical bonding, and optical properties of ferroelectric and antiferroelectric NaNO_2 . *Phys. Rev. B* **59**, 1776–1772 (1999)
56. M. Fox, Optical properties of solids. *Am. Assoc. Phys. Teach.* **70**, 1269–1270 (2002)
57. D. Singh, L. Nordström, *Plane waves Pseudopotentials and the LAPW Method*, pringer, New York, (2006)
58. A. Özmen, Y. Yakar, B. Çakır, Ü. Atav, Computation of the oscillator strength and absorption coefficients for the intersubband transitions of the spherical quantum dot. *Opt. Commun.* **282**, 3999–4009 (2009)
59. K.F. Mak, M.Y. Sfeir, Y. Wu, C.H. Lui, J.A. Misewich, T.F. Heinz, Measurement of the Optical Conductivity of Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 196405–196411 (2008)
60. T. Stauber, N. Peres, A. Geim, Optical conductivity of graphene in the visible region of the spectrum. *Phys. Rev. B* **78**, 085432–085442 (2008)