



RÈPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÈMOCRATIQUE ET POPULAIR
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÈRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÈ IBN KHALDOUN – TIARET
FACULTÈ DES SCIENCES DE LA MATIERE
DÈPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE DE SYNTHESE ET CATALYSE

THÈSE

Présentée par :

Mme. LAZAB Meriem

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Génie des Matériaux

THÈME

Etude des propriétés structurales électroniques, optiques et magnétiques des alliages de Heusler

Soutenue le 06 / 11 / 2025

Devant le Jury composé de :

Pr BELARBI El Habib	Université de Tiaret	Président
Pr SAHEL Djamel	Université de Laghouat	Examinateur
Dr AKRICHE Ahmed	Université d'Ouargla	Examinateur
Dr BEZZERROUK Mohamed Amine	Université de Tiaret	Examinateur
Dr KHARROUBI Bachir	Université de Tiaret	Examinateur
Pr BOUSMAHA Mohamed	Université de Tiaret	Directeur de thèse
Pr BOUAFIA Hamza	Université de Tiaret	Invité

Remerciements

Je commence par exprimer ma profonde gratitude envers **Allah**, qui m'a accordé la volonté, la patience et la force nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, sous la supervision du Professeur **Bousmaha Mohamed**, que je tiens à remercier très sincèrement pour sa confiance, ses conseils éclairés, et ses orientations précieuses.

Je tiens également à adresser mes remerciements les plus sincères au Professeur **Bouafia Hamza**, invité au sein du jury, pour son implication exceptionnelle, sa disponibilité, ses conseils éclairés et son accompagnement précieux tout au long de cette recherche. Son aide précieuse a été d'un grand apport scientifique et humain, et je lui en suis profondément reconnaissante.

Mes remerciements chaleureux s'adressent aux membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ce travail :

- Professeur **Belarbi El Habib** de l'Université de Tiaret, Président du jury,
- Professeur **Sahel Djamel** de l'Université de Laghouat, Examinateur,
- Docteur **Akrache Ahmed** de l'Université d'Ouargla, Examinateur,
- Docteur **Bezzerrouk Mohamed Amine** de l'Université de Tiaret, Examinateur.
- Docteur **KHarroubi Bachir** de l'Université de Tiaret, Examinateur

Je leur suis profondément reconnaissante pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour leurs remarques pertinentes et pour le temps qu'ils y ont consacré.

Je souhaite aussi remercier tout particulièrement le Pr **Boudia Kaltoum** pour son soutien constant, sa disponibilité et ses encouragements bienveillants, qui m'ont été d'un grand réconfort tout au long de mon parcours.

Enfin, je dédie une pensée remplie d'affection et de gratitude à ma famille, qui m'a soutenue sans relâche par ses prières, ses sacrifices et ses encouragements durant toutes ces années. Je remercie également toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Merci à tous... . . .

Dédicace

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents qui m'ont soutenu tout au long de ma vie

À mon cher mari pour son soutien continu

À mes très chers enfants.

À mes très chers frères

À toute ma famille.

À tous mes collègues et mes amis

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES ALLIAGES HEUSLER

I.1 Introduction	4
I.2 Les alliages demi-Heusler	5
I.2.1 Composition chimique des alliages Half-Heusler XYZ	5
I.2.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler	6
I.3 Les alliages full-Heusler	7
I.3.1 Composition chimique des alliages Full-Heusler X₂YZ	7
I.3.2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler	8
I.4 Les alliages de Heusler inverse	9
I.4.1 Composition chimique des alliages de Heusler inverse	9
I.4.2 Structure cristalline des alliages de Heusler inverse	9
I.5 Les alliages d'Heusler quaternaires	10
I.5.1 Composition chimique des alliages d'Heusler quaternaires	10
I.5.2 Structure cristalline des alliages d'Heusler quaternaires	10
I.6 Propriétés cristallographiques	10
I.7 Types de phases structurales des alliages Full-Heusler	11
I.8 Domaines d'applications	14
Références	17

CHAPITRE II : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

II.1 Introduction	20
II.2 Équation de Schrödinger	20

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer	21
II.4 Approximation de Hartree-Fock	22
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité	24
II.6 Approche de Kohn-Sham (1965)	26
II.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation	27
II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)	27
II.7.2 Approximation de la densité locale spin (LSDA)	28
II.7.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)	28
II.8 Résolution des équations de Kohn et Sham	29
II.8.1 Cycle auto-cohérent	29
Références	31

CHAPITRE III : MÉTHODES DE CALCUL

III Introduction	33
III.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)	33
III.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	35
III.2.1 Rôle de la linéarisation	37
III.3 Développement en orbitales locales	37
III.3.1 Méthode LAPW+LO	37
III.3.2 Méthode APW+lo	38
III.4. Potentiel d'interaction électron-noyau	39
III.4.1. Les Pseudo-Potentiels.....	40
III.4 Concept de la méthode FP-LAPW	42
III.5 Code de calcul WIEN2k	42
III.5.1 Initialisation	43

III.5.2 Calcul auto-cohérent	43
Références	45

CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction	48
IV.2 Half-Heusler à base d'Y, Pd et As : potentiels inexploités	49
IV.3 YPdAs : nouveautés révélées pour la première fois	50
IV.4 Détails des calculs	51
IV.5 Propriétés structurales et stabilité énergétique	54
IV.6 Propriétés mécaniques et anisotropie élastique	59
IV.7 Comportement du réseau et stabilité dynamique	66
IV.8 Propriétés électroniques	69
IV.9 Propriétés de liaison	74
IV.10 Propriétés optiques	77
IV.11 Propriétés magnétiques	80
Références.....	81
CONCLUSION GÉNÉRALE	86

LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

Figure I. 2: structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Figure I. 3: Les matériaux demi-Heusler peuvent être dérivés en combinant une maille de type rocksalt et une maille de type Zinc blende.

Figure I.4 : La structure Heusler L21 (Full-Heusler).

Figure I.5 : Structure de l'alliage Heusler inverse (CuHg_2Ti).

Figure I.6 : La structure Heusler quatarnaire.

Figure I.7 : La structure Heusler de type DO3 (BiF_3)

Figure I.8 : La structure Heusler de type B2 (CsCl)

Figure I.9 : La structure Heusler de type B32a (NaTi)

Figure I.10 : La structure Heusler de type A2 (W)

Figure I.11: Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR)

Figure II.1 : Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Figure III.1 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : sphères α et β de rayons muffin-tin $R\alpha$ et $R\beta$, respectivement.

Figure III.2 : Organisation des programmes dans Wien2K.

Figure IV.1 : Représentation des structures cristallines possibles de YPdAs en fonction de l'occupation du site hétrocubique (HC).

Figure IV.2 : Variations de l'énergie de la maille unitaire en fonction de son volume pour les structures cristallines possibles de YPdAs.

Figure IV.3 : Surface directionnelle du module de Young obtenue pour $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

Figure IV.4 : Courbes de dispersion des phonons obtenues avec et sans prise en compte de la séparation LO/TO pour le composé YPdHCAs.

Figure IV.5 : Structure de bande électronique et courbes de densité d'états totale obtenues par TB-mBJ sans interaction spin-orbite (SOC) pour le composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

Figure IV.6 : Courbes de la structure de bande projetée (fat-band) et des densités d'états partielles obtenues par la méthode TB-mBJ avec interaction spin-orbite (TB-mBJ+SOC) pour le composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

Figure IV.7 : Représentation 3D des bassins électroniques des atomes de Y, Pd et As dans le composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Les différentes possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure Half-Heusler (C1b).

Tableau I.2: Différentes structures des alliages full-Heuslers.

Tableau IV.1 : Valeurs obtenues de : le paramètre de maille a_0 (Å), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa dérivée par rapport à la pression B' , l'énergie de la maille en (Ry) et l'énergie de formation $E_{\text{formation}}$ (Ry) comparées avec les résultats théoriques disponibles.

Tableau IV.2 : Nombre de constantes élastiques pour chaque système cristallin.

Tableau IV.3 : Valeurs obtenues des constantes de rigidité élastique C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B (GPa), du facteur d'anisotropie de Zener AZ et de l'indice d'anisotropie élastique universel AU . Les valeurs maximale, minimale et moyenne du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson ν et du module de Young E (GPa), ainsi que celles estimées selon les approches de Voigt, Reuss et Hill, sont également indiquées.

Tableau IV.4 : Valeurs calculées des gaps direct et indirect (en eV) ainsi que de l'indice de réfraction statique $n(0)$, obtenues à l'aide de la fonctionnelle GGA-PBE et du potentiel TB-mBJ, avec et sans SOC, accompagnées des résultats comparatifs disponibles.

Tableau IV.5 : Valeurs calculées des paramètres suivants aux points critiques de liaison (BCPs) : positions des BCPs, densité électronique ρ_b (e/bohr³), Laplacien de la densité électronique $\nabla^2 b$ (e/bohr⁵), densité d'énergie totale H_b (a.u.), densité d'énergie cinétique G_b (a.u.), densité d'énergie potentielle électronique V_b (a.u.), ratio $|Vb|/Gb$, indice de délocalisation DI et charges topologiques Q_Ω .

INTRODUCTION GENERALE

La recherche dans le domaine des matériaux semi-conducteurs est devenue essentielle pour la conception de dispositifs modernes en électronique, optoélectronique et spintronique. Parmi ces matériaux, les composés de type half-Heusler ont suscité un intérêt croissant en raison de leur stabilité cristalline remarquable, de leurs propriétés électroniques et thermiques prometteuses, ainsi que de leurs applications potentielles dans des technologies avancées, telles que les dispositifs thermoélectriques et les cellules solaires. Ces matériaux, qui se caractérisent par une structure cristalline complexe et une grande variété de propriétés physiques, ouvrent la voie à des découvertes cruciales dans le domaine des matériaux fonctionnels.

Les structures half-Heusler, qui sont des alliages ternaires typiquement de type ABC, présentent un comportement à la fois métallique et semi-conducteur selon la composition chimique et les conditions environnementales. L'un des défis majeurs de la recherche sur ces matériaux réside dans l'optimisation de leurs propriétés électroniques et mécaniques pour diverses applications technologiques. Dans ce contexte, les travaux menés sur les composés YPdAs (Yttrium Palladium Arsenide Half-Heusler) s'inscrivent dans une dynamique de recherche visant à comprendre et à moduler les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux pour en tirer parti dans des dispositifs de plus en plus sophistiqués.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés mécaniques, électroniques, dynamiques et de liaison du composé YPd^{HC}As dans sa structure half-Heusler, en utilisant des méthodes de calcul de pointe, telles que la méthode FP-LAPW, la théorie DFPT, et la méthode directe d'analyse des phonons.

Cette étude vise à apporter des réponses à plusieurs questions essentielles :

- Quels sont les mécanismes sous-jacents à la stabilité mécanique et dynamique de ce composé ?
- Quelle est la nature de son gap électronique, et comment cela influe-t-il sur ses propriétés optoélectroniques ?
- Comment les liaisons entre les atomes influencent-elles la stabilité et les performances du matériau dans diverses applications ?

L'une des premières contributions importantes de cette thèse est la validation de la stabilité mécanique du composé YPdAs. En effet, la stabilité mécanique d'un matériau est un pré requis crucial pour son utilisation dans des applications pratiques. Cette thèse met en lumière les propriétés de rigidité du matériau, telles que les modules de Young et de cisaillement, ainsi que les indices d'anisotropie élastique, qui indiquent clairement que le matériau présente un comportement mécanique anisotrope. Ce phénomène d'anisotropie élastique a des implications importantes sur la conception de dispositifs, en particulier ceux nécessitant des matériaux robustes et résistants aux contraintes mécaniques.

En parallèle, cette thèse aborde également la question de la stabilité dynamique de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$. Contrairement aux travaux précédents qui se sont principalement concentrés sur les propriétés statiques de ces matériaux, cette étude propose une analyse complète des phonons et des modes vibratoires dans le matériau, confirmant l'absence de modes mous et validant la stabilité dynamique du composé. Cette stabilité dynamique est primordiale pour les applications dans des environnements où des vibrations ou des fluctuations thermiques peuvent affecter les performances des dispositifs. De plus, l'étude des propriétés de dispersion des phonons a permis d'observer l'absence de séparation LO/TO, un phénomène essentiel pour les matériaux semi-conducteurs non centrosymétriques.

Sur le plan électronique, cette thèse s'intéresse particulièrement à la nature du gap de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$. En utilisant des méthodes de calcul avancées telles que le potentiel TB-mBJ, qui améliore la précision des calculs de gap, cette étude montre que le matériau présente un gap de nature indirecte, avec un minimum de la bande de conduction situé entre les points de haute symétrie Γ et X . Ce résultat est d'autant plus pertinent pour les applications optoélectroniques, où la nature du gap (direct ou indirect) joue un rôle clé dans la performance des dispositifs. De plus, la prise en compte des interactions spin-orbite (SOC) a permis d'affiner l'analyse des bandes électroniques et de mettre en évidence les effets de la SOC sur la structure de bandes du matériau.

L'analyse des liaisons atomiques dans $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ constitue un autre point central de cette thèse. En utilisant la méthode QTAIM, cette étude a permis de caractériser les liaisons Y-Pd et Pd-As comme étant covalentes de type dative, une information cruciale pour comprendre la stabilité du matériau et la nature de ses interactions atomiques. Ces résultats complètent les analyses précédentes et fournissent un cadre théorique détaillé pour comprendre les propriétés mécaniques, électroniques et thermodynamiques du matériau.

L'étude menée dans ce travail inclut également l'analyse approfondie des propriétés optiques du composé YPdAs, réalisées à partir de la fonction diélectrique complexe. Cette approche permet d'examiner la réponse électronique du matériau face aux excitations lumineuses et d'établir le lien avec sa structure de bandes. Les calculs effectués sous les approximations GGA-PBE et TB-mBJ offrent une évaluation comparative précise du comportement optoélectronique du système. Les résultats obtenus révèlent l'influence notable du choix du potentiel d'échange-corrélation sur les transitions optiques. Cette analyse ouvre ainsi la voie à une meilleure compréhension du potentiel de YPdAs pour des applications optoélectroniques avancées.

En résumé, cette thèse présente une étude complète et approfondie du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ dans la structure half-Heusler, en apportant des réponses à des questions clés sur la stabilité mécanique et dynamique, les propriétés électroniques et de liaison, et les mécanismes sous-jacents de son comportement optoélectronique.

Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives pour l'exploitation de ce matériau dans des applications technologiques avancées, telles que les dispositifs thermoélectriques, optoélectroniques et spintroniques. En outre, cette recherche contribue à enrichir le débat académique sur les matériaux semi-conducteurs de type half-Heusler, en fournissant des données précieuses pour la conception de nouveaux matériaux fonctionnels à propriétés optimisées.

CHAPITRE I :
GENERALITE SUR
LES ALLIAGES
HEUSLER

I. Généralité sur les alliages heusler

I.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous donnons un bref aperçu de la série d'alliages étudiée dans ce travail : les alliages Heusler, qui suscitent un intérêt croissant de la part des chercheurs, notamment pour leurs applications en spintronique [1].

Le terme « alliages Heusler » désigne un groupe de composés regroupant environ 3000 membres identifiés. Ces matériaux fascinants ont été découverts pour la première fois en 1903 par Fritz Heusler, lors de ses recherches sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu₂MnAl [2]. Dotés d'un large éventail de propriétés, ils peuvent se comporter comme des demi-métaux, des semi-conducteurs, des supraconducteurs, et bien plus encore.

De manière remarquable, les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent être prédites simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [3]. Les alliages Heusler semi-métalliques ferromagnétiques se comportent comme des semi-conducteurs pour une orientation donnée du spin, mais deviennent métalliques pour l'orientation opposée. Ces composés présentent une polarisation de spin complète pour les électrons de conduction, ce qui en fait des matériaux particulièrement adaptés aux technologies de spintronique. En outre, les alliages Heusler continuent d'attirer l'attention en raison de leurs températures de Curie élevées [4]. Aujourd'hui, ils trouvent des applications, notamment dans les jonctions tunnel magnétiques [5]. La figure I.1 montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments pouvant former ces matériaux.

X_2YZ Heusler compounds

H															He		
2.20																	
Li	Be																
0.98	1.57																
Na	Mg																
0.93	1.31																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.82	1.00	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.81	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.78	1.96	2.05	2.10	2.66	2.60
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.79	0.89		1.30	1.50	1.70	1.90	2.20	2.20	2.20	2.40	1.90	1.80	1.80	1.90	2.00	2.20	
Fr	Ra																
0.70	0.90																
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.28	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30			

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.

I.2 Les alliages demi Heusler

I.2.1 La composition chimique des alliages Half-Heusler XYZ

En 1983, Groot et ses collaborateurs [6] ont identifié un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [7] qui peuvent être considérés comme des composés formés de deux parties distinctes, l'une est désignée comme covalente et l'autre comme ionique. Les atomes X et Y ont une nature cationique distincte, tandis que Z peut être envisagé comme anionique [8, 9, 10].

L'électronégativité de ces éléments est considérée comme un bon paramètre pour les classer, où l'élément le plus électropositif est placé au début de la formule, et l'élément le plus électronégatif se trouve à la fin. Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transition ou des éléments des terres rares. L'élément Z est également un élément d'un groupe principal, mais de la seconde moitié de la classification périodique, tel que Ge, Sn, Sb. Exemples de ces composés : LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [11, 12].

I.2.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler

Les alliages Half-Heusler avec une stœchiométrie (1 :1 :1) et une formule générale XYZ adoptent une structure cubique non-centrosymétrique (C1b) qui correspond au groupe d'espace (F-43m N° 216), équivalente à un sous-réseau ZnS avec des positions 4a et 4c, où les sites octaédriques 4b sont occupés [13]. En outre, il est à noter que les atomes sur les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type NaCl, indiquant ainsi une interaction à fort caractère ionique [14]. L'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (fcf), dont chacun étant occupé par les atomes X, Y, Z [13], caractérise ce type de structure. Les positions de Wyckoff sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2,1/2,1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4).

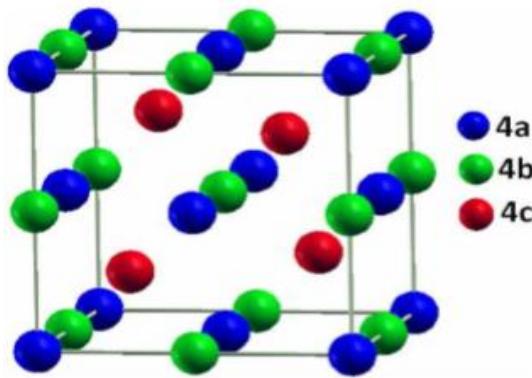


Figure I. 2: structure de demi-Heusler (Half-Heusler)

Trois arrangements atomiques non équivalents à ce type de structure (modèle C1b) peuvent être associés, et dépendent de deux facteurs, l'un est la différence de taille entre les atomes, alors que l'autre est de type des interactions interatomiques. Le Tableau suivant présente ces différentes possibilités.

Tableau I.1: Les différentes possibilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure Half-Heusler (C1b).

Les atomes	X	Y	Z
1 ^{er} arrangement	4a	4b	4c
2 ^{ème} arrangement	4b	4c	4a
3 ^{ème} arrangement	4c	4a	4b

En règle générale, l'ordre atomique selon deux types I et II (Tableau 1) est fréquemment observé.

Un prototype MgAgAs décrit généralement la structure (C1b), où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, tandis que X et Y construisent une maille de type NaCl (Mg et Ag) [15]. En réalité, ce prototype ne correspond pas à la majorité des alliages demi-Heuslers [16]. Ainsi, la plupart des composés demi-Heuslers suivent l'arrangement atomique du composé MgCuSb [15, 17], où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X (électropositif) et Y (électronégatif) forment une maille de type NaCl. Dans l'exemple de MgCuSb, l'atome Cu est entouré par quatre atomes Mg et quatre atomes Sb sous la forme d'un cube idéal.

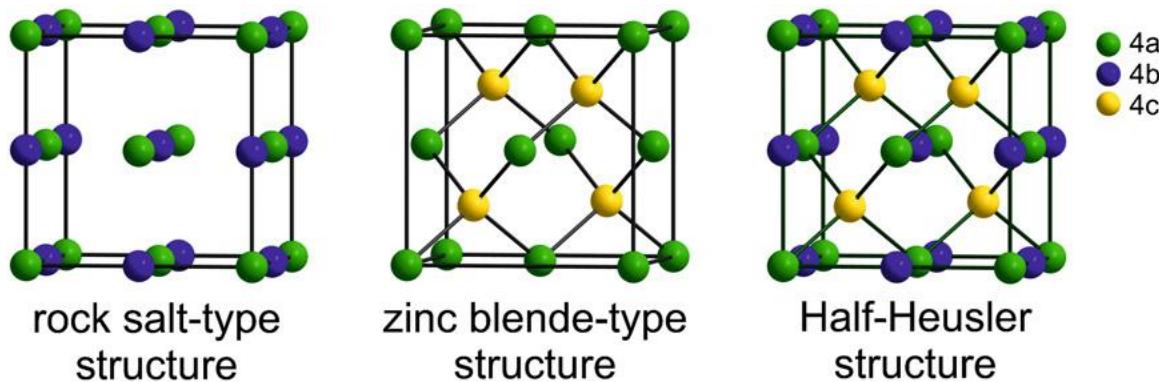


Figure I. 3 : Les matériaux demi-Heusler peuvent être dérivés en combinant une maille de type rocksalt et une maille de type Zinc blende [18].

I.3 Les alliages full Heusler

I.3.1 La composition chimique des alliages Full-Heusler X_2YZ

Les alliages Heuslers sont connus sous le nom de Full-Heuslers et représentent une classe de composés intermétalliques, ayant la formule chimique X_2YZ , où X est souvent un métal de transition tel que Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique [19, 20].

Y est rarement remplacé par un élément de terre rare ou un métal alcalino-terreux [19, 20, 21]. Les éléments X, qui sont les atomes les plus électropositifs, se trouvent en tête de la formule tandis que les atomes Z, appartenant au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau périodique, sont les éléments les plus électronégatifs placés à la fin de la formule [22]. Des exemples incluent

Co_2MnSi et Fe_2Val [21,23], bien qu'il existe quelques exceptions où les électronégatifs sont placés en premier, comme dans LiCu_2Sb et YPd_2Sb [22,24].

I.3.2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler

Les alliages Heusler, ou full-Heusler, ont généralement la formule X_2YZ avec une stoechiométrie de (2:1:1) [25, 26]. Ils cristallisent dans une structure cubique à faces centrées, avec le prototype Cu_2MnAl (L21) appartenant au groupe d'espace Fm-3m (N°225) [27, 28]. Les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2), chacun étant situé dans un environnement cubique.

Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes de Y et 4 de atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes de X. Une structure de type rocksalt est formée par les éléments les moins et les plus électropositifs (atomes Y et Z). En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par les atomes de X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende.

En déplaçant les arêtes des cellules unitaires de l'alliage Heusler de (1/4, 1/4, 1/4) par rapport à la cellule Fm-3m , la structure L21, peut être considérée comme une superstructure CsCl , parfois, il existe les exceptions où l'ordre de classement est relatif à l'échelle de l'électronégativité, on peut considérer que la combinaison de deux alliages binaire d'une structure CsCl forme un composé Heusler [29].

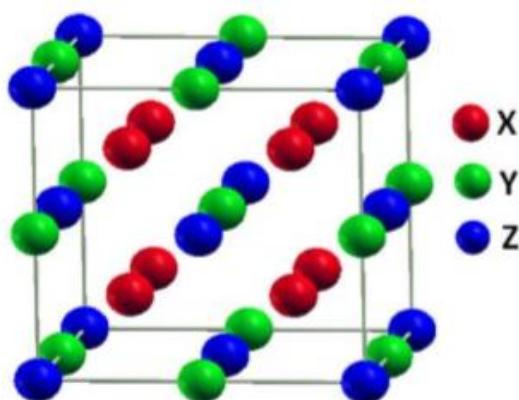


Figure I.4 : La structure Heusler L21 (Full-Heusler).

I.4 Les alliages de heusler inverse

I.4.1 La composition chimique des alliages de heusler inverse

Cette structure est connue sous le nom des alliages Heuslers inverses, car l'un des sites X ou Y change sa position, ce type de structure est moins fréquemment observés [30]. ont la formule la X_2YZ , valence de l'atome du métal de transition X est plus petite que celle de Y. où la .

I.4.2 Structure cristalline des alliages de heusler inverse

une structure Heusler inverse est observée appartient au groupe d'espace (F-43m N°216). Les composés cristallisant selon cette structure ont également la formule chimique X_2YZ , ou, le numéro atomique de l'atome Y est plus élevé que le numéro atomique de l'atome appartenant à la même période mais il peut aussi apparaître dans les composés des métaux de transition de différentes périodes [31]. L'élément X est généralement plus électropositif que l'élément Y ce qui conduit les éléments X et Z à réaliser une coordination octaédrique et forment une structure rock salt. Les atomes X et les atomes Y occupent les sites tétraédriques à symétrie d'ordre 4. Les composés inverses de Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, avec le prototype $CuHg_2Ti$. [32].

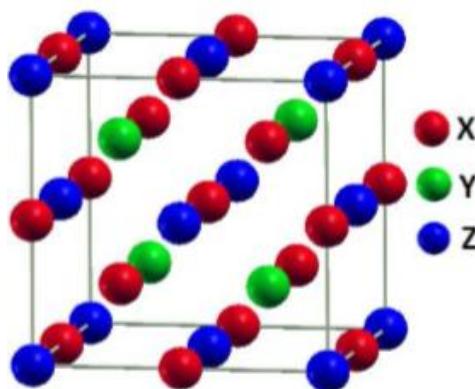


Figure I.5. Structure de l'alliage Heusler inverse ($CuHg_2Ti$).

La structure est encore décrite par quatre sous-réseaux cfc qui s'interpénètrent, mais les atomes X ne forment pas un réseau cubique simple. Au lieu de cela, ils sont placés sur les positions 4a (0, 0, 0) et 4d (3/4, 3/4, 3/4), tandis que les atomes Y et Z sont situés à 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4), respectivement. Cette structure Heusler inverse est souvent observée pour les matériaux à base de Mn2 avec Z (Y)>Z (Mn) Un exemple qui a été bien étudié est le Mn_2CoSn ou $(Mn\ Co)\ Mn\ Sn$ [33, 34].

I.5 Les alliages d'Heusler quaternaires

I.5.1 La composition chimique des alliages d'Heusler quaternaires

Les alliages d'Heusler quaternaires également connue sous le nom des composés d'Heusler de type LiMgPdSb [35]. Ce sont des composés de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X', et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est plus basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'. La séquence des atomes le long de la diagonale du cube à face centré (CFC) est X-Y-X'-Z qui est énergétiquement la plus stable [36].

I.5.2 Structure cristalline des alliages d'Heusler quaternaires

Il y a un composé Heusler quaternaires, l'ordre atomique est X X'YZ qui présente une structure de prototype LiMgPdSn avec une stoechiométrie 1,1,1,1 où il y a quatre atomes de nature chimique différentes, avec deux éléments différents X et X'. Ils sont situés dans les positions 4a et 4d, respectivement, l'élément Y est placé sur les positions 4b tandis que l'élément Z sur les positions 4c. cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [37].

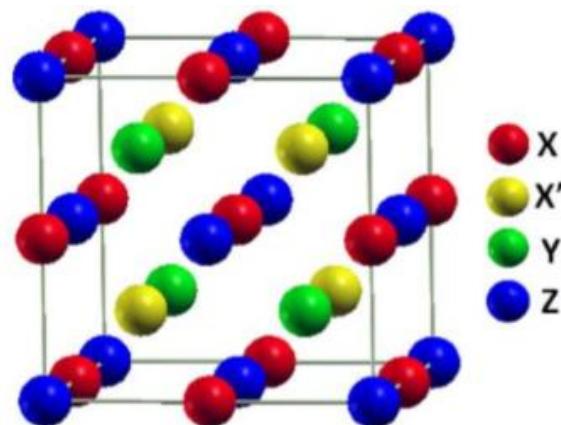


Figure I.6 : La structure Heusler quaternaire.

I.6 Propriétés cristallographiques

Les propriétés des matériaux Heusler sont fortement dépendantes de l'arrangement atomique. Un léger désordre dans la structure peut modifier distinctement la structure électronique. Si chacun des éléments réside sur leurs sites respectifs, la résultante sera une structure cubique bien ordonnée. Les alliages X_2YZ présentent souvent des désordres atomiques Mais, ils

adoptent des phases partiellement désordonnées telles que les phases B2, DO3 ou bien complètement désordonnées dans le cas de la phase A2. Quand les atomes de X occupent leur sites respectives, alors que le désordre complet se produit seulement entre les sites des atomes Y et Z, la structure B2 est obtenue. Dans le cas de la phase DO3, il existe un échange de sites entre les atomes de X et les atomes Y et enfin, si tous les sites sont occupés aléatoirement par les atomes de X, Y et Z, cette phase est nommée A2. Généralement, on a observé qu'une structure cristalline très ordonnée est essentielle pour avoir une structure électronique semi-métallique [38, 39].

I.7 Type des phases structurales des alliages Full-Heusler

Plusieurs types de structures désordonnées ont été observées dans les alliages full Heusler, tel que la structure L21, X, Y, DO3, B2, B32a, et A2 [40]. tel qu'il est montré sur le tableau [41]:

Tableau I.2. Différentes structures des alliages full-Heuslers[41].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L21	cF16	Fm-3m (N°. 225)
X, X'=Y, Z	XX'Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°. 216)
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°. 216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO3	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	NaTi	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

I.7.1 Structure L21 (Cu₂MnAl) Cette structure est désignée par le groupe d'espace Fm-3m (N° 225), cette formée par quatre mailles cubiques à faces centrées (cfc) : deux mailles sont occupées par l'atome X, une maille réservée pour l'atome Y et une dernière pour l'atome Z .

I.7.2 Structure X (CuHg₂Ti) cette structure inverse est désignée dans la littérature par XA, avec le prototype CuHg₂Ti. Cette structure cristallisent dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [42]. dans où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$).

I.7.3 Structure de type Y (LiMgPbSb) Ces alliages ont la structure dite de type LiMgPbSb [43] avec le groupe d'espace F-43m [35] (No 216) sous la formule chimique XX'YZ. La valence des atomes X' est inférieure à la valence des atomes X, et la valence de Y est strictement inférieure à celle des deux (X et X').

I.7.4 Structure de type DO3 (BiF₃) Dans ce type de structure, la distribution aléatoire des atomes : X et Y ou X et Z conduit à un désordre de type DO3 [44]. Cette structure appartient au groupe d'espace (Fm-3m N° 225) [45].

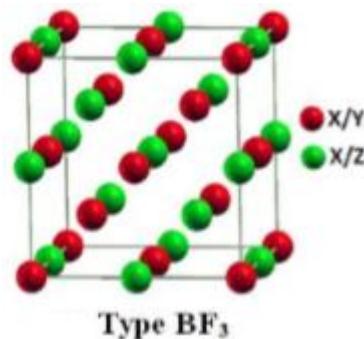


Figure I.7 : La structure Heusler de type DO3 (BiF₃)

I.7.5 Structure de type B2 (CsCl) Le type B2 est une autre structure fréquemment observée, elle est caractérisée par une structure de type CsCl selon le groupe d'espace (Pm-3m N° 221) [46]. dans laquelle les sites Y et Z deviennent équivalents, c'est-à-dire le désordre se situe uniquement entre les sites Y et Z, ce qui conduit à une structure de type CsCl.

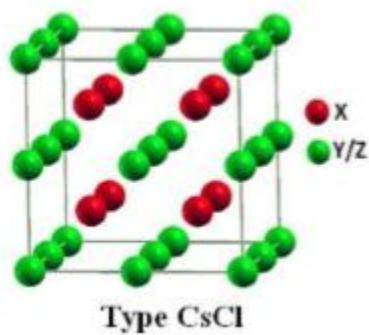


Figure I.8 : La structure Heusler de type B2 (CsCl)

I.7.6 Structure de type B32a (NaTi) Ce type de désordre est également connu comme le désordre (NaTi) [46]. selon le groupe d'espace (Fd-3m N° 227). Dans cette catégorie de structure, les atomes X sont placés dans la position de Wyckoff 8a (0, 0, 0), tandis que les atomes Y et Z sont répartis d'une façon aléatoire dans la position 8b (1/2, 1/2, 1/2).

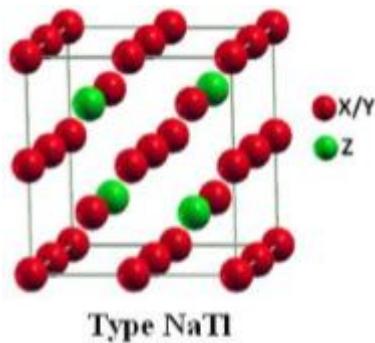


Figure I.9 : La structure Heusler de type B32a (NaTi)

I.7.7 Structure de type A2 (W) La phase A2 est une structure de type tungstène (W) qui appartient au groupe d'espace (Im-3m N° 229). Dans cette structure, tous les sites atomiques sont occupés d'une façon aléatoire par les trois différents atomes. Quand les atomes X, Y et Z sont répartis aléatoirement parmi les sites atomiques, donc on obtient la structure A2 à symétrie réduite et un réseau bcc. [46].

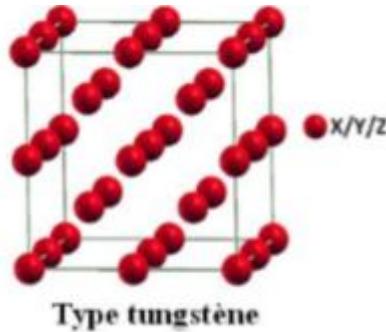


Figure I.10 : La structure Heusler de type A2 (W)

I.8 Domaines d'applications

Les alliages Heusler ont suscité un grand intérêt en raison de leurs diverses propriétés, particulièrement bien adaptées à des applications dans les dispositifs électroniques. L'une des propriétés ayant contribué à la multiplication des travaux sur ces alliages est :

I.8.1 Le caractère semi-métallique :

Ce caractère a été prédit par de Groot *et al.* en 1983 pour les alliages Half-Heusler [36]. Plus tard, en 2002, Galanakis *et al.* [37][38] ont prédit que les alliages Full-Heusler sont également des demi-métaux. En effet, ce caractère intrinsèque les met en valeur comme des matériaux prometteurs pour l'industrie des dispositifs spintroniques.

Ces dispositifs exploitent les propriétés de la magnétorésistance géante, notamment dans certaines configurations spécifiques de ces matériaux — en particulier dans un montage appelé *vanne de spin*, très utilisé industriellement. C'est ce qui permet aux têtes de lecture des disques durs actuels d'atteindre de hautes performances.

Le principe de la magnétorésistance géante est illustré par la figure I.9. Dans ce cas, le courant est porté par deux canaux : un canal pour les électrons de spin *up* et un autre pour ceux de spin *down*. Pour un conducteur classique, ces deux canaux sont équivalents, mais dans un matériau ferromagnétique, au contraire, il existe une nette différence entre eux, dépendant de la densité d'états au niveau de Fermi. Ainsi, dans le cas où le matériau est un demi-métal, la conduction n'est assurée que par un seul canal, l'autre étant isolant.

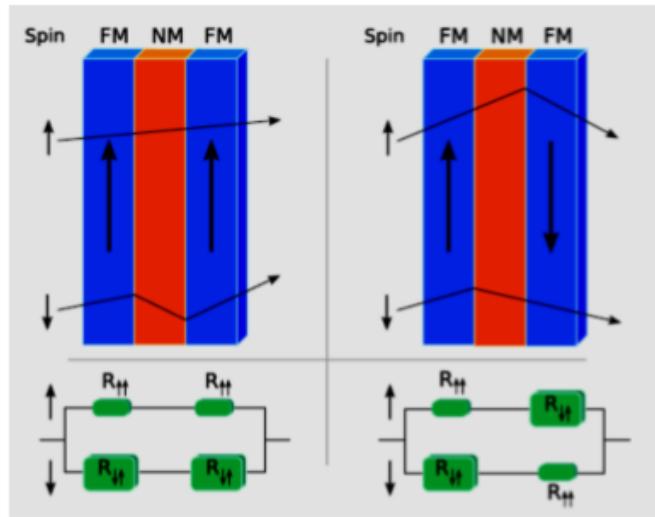


Figure I.11: Le principe de fonctionnement de la magnétorésistance géante (GMR) [16].

I.8.2 Température de Curie : un avantage clé des alliages Full-Heusler

Cela s'explique par un couplage interatomique robuste entre les différentes espèces formant l'alliage. C'est pourquoi les Full-Heusler, dont la maille ne possède pas de sites vacants, présentent des températures de Curie plus élevées que les Half-Heusler. À titre d'exemple, la température de Curie a été déterminée à 985 K pour l'alliage Co₂MnSi, et à plus de 1100 K pour l'alliage Co₂FeGa [46].

À la différence d'autres demi-métaux, comme la magnétite (Fe₃O₄), dont la température de Curie est proche de la température ambiante, celle des alliages Heusler est suffisamment élevée pour les rendre intéressants, du point de vue de la stabilité thermique, dans les applications à base de dispositifs.

Cette stabilité reste un paramètre indispensable dans le développement de nouveaux dispositifs.

I.8.3 La mémoire de forme magnétique, Une caractéristique remarquable des alliages Heusler :

La **mémoire de forme magnétique** est une propriété fonctionnelle remarquable qui mérite d'être mise en avant, en raison de la capacité unique de certains alliages Heusler à modifier leur forme en réponse à l'application d'un champ magnétique. Contrairement aux matériaux classiques, ces alliages peuvent exposer une déformation réversible de leur structure cristalline

sous l'influence d'un champ magnétique externe, et retrouver leur forme originale une fois le champ retiré. Ce phénomène, qui combine des propriétés mécaniques et magnétiques, offre des perspectives intéressantes pour des applications dans des dispositifs nécessitant un contrôle précis de la forme ou du mouvement, tels que les actionneurs magnétiques, les capteurs ou les dispositifs de commande magnétique.

L'une des applications les plus étudiées de cette propriété se retrouve dans l'alliage **Ni₂MnGa**, qui peut atteindre jusqu'à 9 % de déformation sous l'action de champs relativement faibles, ce qui est particulièrement impressionnant en comparaison avec d'autres matériaux. Cette capacité de déformation est suffisamment notable pour en faire un candidat potentiel dans des systèmes où de faibles forces sont nécessaires pour induire des changements physiques.

La mémoire de forme magnétique est également au cœur de nombreuses recherches actuelles. En 2010, Trudel *et al.* [35] ont publié un article détaillant et compilant la majorité des travaux relatifs aux alliages **Full-Heusler** à base de cobalt, mettant en lumière leurs applications potentielles en raison de leurs propriétés mécaniques et magnétiques exceptionnelles.

Références

- [1] Hirohata, A., Lloyd, D.C., 2022. MRS Bulletin 47, 593–599.
- [2] F. Heusler, “Über magnetische Manganlegierungen,” Verhandlungen Dtsch. Phys. Ges., vol. 5, p. 219, 1903.
- [3] C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, Angew Chem Int Ed 46 (2007) 668.
- [4] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, Appl Phys Lett 88 (2006) 032503.
- [5] W. Wang, E. Lui, M. Kodzuka, H. Sukegawa, M. Wojcik, E. Jedryka, Phys Rev B 81 (2010) 140402.
- [6] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp. 2024–2027(1983).
- [7] K. Watanabe, Trans. Jpn. Inst. Met, 17, pp. 220–226(1976).
- [8] H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [9] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électroniques et structurelles des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [10] S. Sakurada, N. Shutoh, Appl. Phys. Lett., 86, 082105 (2005).
- [11] H.U. Schuster, H.W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540 (1976).
- [12] P.J. Sebastian, H. Eckert, S. Rayaprol, R.D. Hoffmann, R. Pöttgen, Solid. State. Sci., 8, 560 (2006).
- [13] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 19 (1988) 75-184.
- [14] Kandpal, H. C., Felser, C., & Seshadri, R. (2006). Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-Heusler compounds. Journal of Physics D: Applied Physics, 39(5), 776–785
- [15] H. Nowotny and W. Sibert, J.Z. Metallkunde, 33, pp. 391–394 (1941).
- [16] P. Villars and L.D. Calvert, "Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases ", American Society of Metals, vol 1-3, pp. 1–3258 (1991).
- [17] J. Nuss and M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem., 628, pp. 1152–1157 (2002).

Les alliages full Heusler

[18] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., & Felser, C. (2012). Half-Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science And Technology*, 27(6), 063001.

<http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/27/6/063001>

[19] P.Gronberg, R.Schreiber, Y.Pang, M.D.Brodsky and H.Sowers, Phys. Rev. Lett, 57, pp. 2442–2445(1986).

[20] S.S.P.Parkin, N.More and K.P.Roche, Phys. Rev. Lett, 64, pp. 2304–2308 (2004).

[21] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003) 104330.

[22] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstromb, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochim. Acta.*, 52, 5339 (2007).

[23] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.

[24] N.F.Mott, Proc. Phys. Soc, 47, pp. 571–588 (1935).

[25] Bachagha, T., & Suñol, J.-J. (2023). All-d-Metal Heusler Alloys: A Review. *Metals*, 13(1), 111.

[26] O. Heusler. *Ann. Phys.*, 155:411, 1934

[27] F. Heusler,W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220.

[28] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc. Roy. Soc.A, 144, 340 (1934).

[29] W.H. Butler, C.K.A. Mewes, C. Liu, T. Xu, arXiv: vol 1 (2011) 3855.

[30] Wederni, A., Daza, J., Ben Mbarek, W., Saurina, J., Escoda, L., & Suñol, J.-J. (2024). Crystal Structure and Properties of Heusler Alloys: A Comprehensive Review. *Metals*, 14(6), 688.

[31] M. Puselj, Z. Ban, *Croat. Chem. Acta.*, 41 79 (1969).

[32] K. Özdo˘ gan, I. Galanakis, *J. Magn.Magn.Mater.*, 321, L34 (2009).

[33] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, *Hyperfine Interact* 59, 469 (1990).

[34] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, *Bull Mater Sci* 25, 309 (2002).

[35] D. Xu, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, *J. Appl. Phys.* 105, 07E901 (2009).

[36] V. Alijani, J. Winterlik, G.H. Fecher, S.S. Naghavi, C. Felser, *Phys. Rev. B* 83, 184428 (2011).

[37] Ashis. Kundu, Srikrishna. Ghosh, Rudra. Banerjee, Subhradip. Ghosh, and Biplab. Sanyal. "New quaternary half-metallic ferromagnets with large Curie temperatures". *Scientific Reports*, 7: 1803 (1–14), May 2017.

[38] R. Y. Umetsu, K. Kobayashi, A. Fujita, R. Kainuma, and K. Ishida, "Phase stability and magnetic properties of L21 phase in Co2Mn(Al1–xSix) Heusler alloys," *Scr. Mater.*, vol. 58, no. 9, pp. 723–726, May 2008.

[39] H. Kijima, T. Ishikawa, T. Marukame, H. Koyama, K. Matsuda, T. Uemura, and M. Yamamoto, "Epitaxial Growth of FullHeusler Alloy Co2MnSi Thin Films on MgOBuffered MgO Substrates," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 42, no. 10, pp. 2688–2690, Oct. 2006.

[40] T.Graf, C.Felser and S.S.P.Parkin, *Prog. Solid .State .Chem*, 39, pp. 1–50 (2011).

[41] T. Graf, F. Casper, J. Winterlik, B. Balke, G.H. Fecher, C. Felser, *Z.Anorg.Allg.Chem* 635, pp. 976 (2009).

[42] H.C.Kandpal, C.Felser, et R.Seshadri. *J Phys. D: Appl. Phys.*, 39(5), 776 (2006).

[43] J. Drews, U. Eberz and H. Schuster, *J. Less-Common Met*, 116, pp. 271–278 (1986).

[44] H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).

[45] D. BENTAIFOUR, « Étude des propriétés électroniques et magnétiques de l'alliage Heusler quaternaire NiCoMnGexSn1-x », Université de Mostaganem (2017).

[46] S. BENAYED, « Étude des propriétés structurales et mécaniques de l'alliage Heusler quaternaire CoFeScP », Université de Mostaganem, Master (2017).

CHAPITRE II :

THEORIE DE LA

FONCTIONNELLE

DE LA DENSITE

II.I Introduction

La physique de solide se concentre principalement sur la compréhension et l'utilisation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction. Ce domaine de recherche est bien ancré depuis le développement de la mécanique quantique, qui a conduit à la reconnaissance que pratiquement toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées en utilisant des outils de calcul adaptés pour résoudre les équations quantiques spécifiques.

Cependant, résoudre l'équation de Schrödinger pour les électrons et les noyaux qui composent les matériaux est extrêmement difficile en raison de l'interaction complexe entre plusieurs corps. En 1929, Dirac a souligné que les progrès dans ce domaine dépendent du développement de techniques approximatives suffisamment précises. C'est ainsi qu'est née la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour décrire les matériaux.

Afin de caractériser ces propriétés (électroniques, structurales, optiques, etc.), il est nécessaire de comprendre les interactions entre les électrons et les ions qui composent le matériau. La mécanique classique ne peut pas répondre à ces besoins, et c'est pourquoi la mécanique quantique, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, est incontournable [1].

II.2 Equation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger est l'une des équations les plus importantes de la physique quantique, dans laquelle l'état d'un système contenant des électrons M et N est décrit par une fonction d'onde Ψ [2], car les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement de de très petites particules comme les noyaux atomiques, les électrons et les molécules. Nous nous sommes donc tournés vers la mécanique quantique, dont la base est la solution de l'équation de Schrödinger écrite sous la forme [1] :

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

Tel que :

H : est l'Hamiltonien exact d'un cristal .

E : l'énergie totale du système.

Ψ : la fonction d'onde du cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II-2})$$

L'opérateur Hamiltonien comprend toutes les formes d'énergie notamment :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad (\text{II-3})$$

Est l'opérateur énergie cinétique des électrons.

$$T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \quad (\text{II-4})$$

Est l'opérateur énergie cinétique des noyaux.

$$V_{n-e} = \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II-5})$$

Est l'opérateur énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau).

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-6})$$

Est l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (interaction coulombienne répulsive électron-électron)

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{II-7})$$

Est l'opérateur énergie potentielle des noyaux (interaction coulombienne répulsive noyau-noyau).

Les solutions exactes de l'équation de Schrödinger ne pouvant être atteintes en raison du très grand nombre de particules qui ne peuvent être prises en compte et de la complexité des interactions qui en résultent, c'est pourquoi il est nécessaire de recourir à des approximations, notamment celles de Born-Oppenheimer.

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] stipule qu'il existe une grande différence de masse entre les électrons et les noyaux [4]. Pour cette raison, nous commençons par négliger le mouvement des noyaux par rapport au mouvement des électrons et ne considérons que le mouvement des noyaux. Dans ce contexte, l'énergie cinétique du noyau est nulle ($T_n = 0$) et

donc l'énergie d'interaction du noyau devient constante (V_{n-n}). L'hamiltonien du système dans l'équation (II.2) peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{n-e} + \mathbf{V}_{e-e} \quad (\text{II-8})$$

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{z_\alpha}{r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{II-9})$$

Bien que le problème soit devenu plus simple que celui d'origine, sa solution exacte est encore très difficile. D'autres approximations sont donc nécessaires, notamment celles de Hartree Fock.

II.4 Approximation de Hartree-Fock

L'idée de base adoptée par l'approximation de Douglas Hartree (1927) [5,6] est de considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres. Cette approximation avait pour but de simplifier l'équation de Schrödinger afin qu'il puisse la résoudre. L'hamiltonien s'écrit comme la somme de deux hamiltoniens décrivant un électron :

$$\mathbf{H} = \sum_i \mathbf{H}_i \quad (\text{II-10})$$

$$\text{Avec} \quad \mathbf{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mathbf{U}_i(\mathbf{r}_i) + \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-11})$$

où :

$$\mathbf{U}_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_K \frac{z_K e^2}{4\pi r_i - R_K} \quad (\text{II-12})$$

Représente l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

$$\mathbf{V}_i(\mathbf{r}_i) = -\sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (\text{II-13})$$

Représente le potentiel effectif de Hartree.

La fonction d'onde du système électronique dans son ensemble est approximée en utilisant le produit de fonctions d'ondes pour chaque particule, qui sont orthogonales entre elles. L'énergie totale de ce système est égale à la somme des énergies individuelles de tous les électrons, ce qui donne :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad \text{II10} \quad (\text{II-14})$$

L'énergie totale du système est exprimée comme la somme des énergies attribuées à chaque état électronique.

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{II-15})$$

Ainsi, on obtient une équation de Schrödinger distincte pour chaque fonction d'onde (ou orbitale), formulée de la manière suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mathbf{U}_i(\mathbf{r}_i) + \mathbf{V}_i(\mathbf{r}_i) \right) \varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II-16})$$

La fonction d'onde exprimée par l'équation (II.10) est insuffisante car elle ne prend pas en compte l'indiscernabilité des électrons et le principe d'exclusion de Pauli [7]. Selon les travaux de Pauli, il a été démontré que pour les fermions, le spin-orbite doit être antisymétrique par rapport à une permutation impaire des données d'espace et de spin. Ainsi, pour effectuer l'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique, on peut procéder à une permutation de deux électrons, par exemple :

$$\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_v, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_v, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-17})$$

En respectant le principe d'exclusion de Pauli, qui stipule que deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique, ainsi que l'indiscernabilité des électrons, une description adéquate doit être utilisée. Cependant, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cette condition n'est pas satisfaite car l'électron "i" occupe précisément l'état "i". Hartree et Fock ont généralisé ce concept en démontrant que le principe de Pauli est respecté lorsque la fonction d'onde est exprimée sous la forme d'un "déterminant de Slater".

$$\emptyset(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-18})$$

La variable 'r' représente l'espace, tandis que la variable 'σ' représente le spin.

En utilisant cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale devient antisymétrique sous la permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock peuvent être exprimées de la manière suivante :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \mathbf{U}_i(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_x(\mathbf{r}) + \mathbf{V}_H(\mathbf{r}) \right] \boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\varepsilon}_i \boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II-19})$$

Où

$$\mathbf{V}_x(\mathbf{r}) \boldsymbol{\varphi}_i(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq i}^{Ne} \int d\mathbf{r} \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \boldsymbol{\varphi}_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II-20})$$

$V_x(r)$: Le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock.

La résolution des équations de Hartree-Fock devient complexe lorsque le système étudié contient un grand nombre d'électrons. Les interactions électron-électron génèrent des termes d'énergie supplémentaires, appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [8], en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF). Pour surmonter cette difficulté, une catégorie de méthodes appelées méthodes d'interaction de configurations a été développée. Leur objectif est d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Cependant, le nombre de configurations augmente rapidement avec le nombre d'électrons impliqués, ce qui limite l'applicabilité des calculs aux systèmes de petite taille. En outre, l'AHF présente un problème en raison de la nature non-locale du potentiel d'échange et ne tient pas compte des effets de corrélation entre les électrons de spins antiparallèles.

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité, autrement connue sous le nom de théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), est l'une des méthodes les plus populaires pour les calculs élémentaires de la structure des atomes, des molécules, des cristaux et des surfaces. Thomas et Fermi ont posé les premières bases dans les années 1920 [9, 10], qui consistaient à proposer un modèle basé sur la densité électronique pour décrire les propriétés du système, mais ce modèle présentait des défauts en termes de description quantitative des particules et des solides. Environ quarante ans plus tard, d'autres chercheurs tels que Hohenberg et Kohn ont développé une théorie plus précise et plus sophistiquée [11]. Ils ont formellement établi la densité électronique comme une quantité définie pour décrire un système électronique et ont introduit la DFT (Density Functional Theory) comme méthode pour déterminer la densité de l'état fondamental. Cette méthode présente deux avantages principaux : elle permet de traiter de nombreux types de problèmes et offre une précision suffisante.

II.5.1 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme fondamental de la DFT repose sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [11], qui peut être appliqué à tout système composé de plusieurs particules en interaction, évoluant dans un potentiel externe. Cette approche se fonde sur deux théorèmes :

II.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn

« L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ ». Elle est formulée par la relation :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II-21})$$

Ce théorème forme la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et justifie le nom donné à cette théorie, qui diffère de la méthode de Hartree-Fock où l'énergie est une fonctionnelle de la fonction d'onde. L'expression de l'énergie totale de l'état fondamental d'un système composé de N électrons en interaction avec un potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est donnée par la formule suivante :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II-22})$$

Les termes indépendants du système sont ensuite regroupés dans une fonctionnelle appelée fonctionnelle de Hohenberg-Kohn (F_{HK}) selon l'expression suivante :

$$F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (\text{II-23})$$

La fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn englobe à la fois la fonctionnelle de l'énergie cinétique électronique et la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

$$\text{Avec : } E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(r) dr \quad (\text{II-24})$$

II.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

La fonctionnelle de l'énergie totale d'un système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental et à la densité des particules de cet état fondamental [11].

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (\text{II-25})$$

ρ_0 : Densité de l'état fondamental.

Dans ce formalisme, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dépend de la forme de la fonctionnelle de densité, qui n'est pas connue à partir des théorèmes précédents. Cela rend la résolution des équations correspondantes difficile. Par conséquent, il est nécessaire d'explorer d'autres approximations qui permettent de traiter la fonctionnelle de densité.

II.6 Approche de Kohn-Sham 1965

En 1965, Kohn et Sham (Walter Kohn et Lu Sham) ont introduit une méthode visant à résoudre ce problème en reformulant le système sous la forme d'un ensemble d'équations mono-électroniques, qui ressemblent à la méthode Hartree-Fock. Ils ont mis en avant l'importance cruciale d'obtenir une expression précise pour l'énergie cinétique. De plus, ils ont proposé une extension consistant à substituer le système interactif réel par un système fictif non interactif. Dans ce dernier, l'état fondamental est défini à chaque point par une densité électronique (r) identique à celle du système d'électrons en interaction.

Cette méthode établit une relation précise entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs sous l'effet d'un potentiel effectif, et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. Par conséquent, la densité électronique et l'énergie du système réel demeurent constantes dans le système fictif. En outre, les théorèmes de Hohenberg et Kohn sont également valables pour le système fictif.

L'expression de la fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ pour le système interactif peut être formulée de la manière suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-26})$$

Avec :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ C'est L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$, somme de trois potentiels :

La première équation définit le potentiel effectif ressenti par les électrons.

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}d\vec{r} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-27})$$

Sachant que la fonctionnelle dérivée donne le potentiel d'échange et de corrélation.

$$V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II-28})$$

La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger pour obtenir les φ_i (fonctions d'onde).

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II-29})$$

Tel que : $i = 1, \dots, N$

La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-30})$$

Il est impératif de résoudre de manière auto-cohérente les équations de Kohn et Sham pour l'ensemble des calculs de type DFT ayant pour objectif la détermination de l'état fondamental du système. La résolution itérative de ces équations constitue le fondement de ces calculs.

II.7 La fonctionnelle d'échange-corrélation

Le formalisme élaboré par Hartree-Kohn-Sham est rigoureusement exact sur le plan théorique, à condition que l'énergie d'échange et de corrélation soit déterminée avec précision. Une connaissance approfondie de cette forme d'énergie nous permet d'établir avec précision sa densité, contribuant ainsi à une estimation plus précise de sa valeur. Malheureusement, cette forme d'énergie demeure méconnue, ce qui contraint les calculs DFT à recourir à des approximations pour la modéliser. Par conséquent, il est essentiel d'estimer le potentiel d'échange-corrélation. Deux formes d'approximations sont fréquemment employées en pratique : l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation : LDA) et l'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA), en plus de variantes dérivées qui se fondent sur une approche non locale.

II.7.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La méthode de l'approximation de densité locale (LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation sont fonction uniquement de la valeur locale de $\rho(r)$. En d'autres termes, elle postule que la localité permet de traiter un système non homogène comme homogène. Par conséquent, l'énergie d'échange-corrélation peut être formulée de la manière ci-après :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[(\vec{r})] d^3r \quad (\text{II-31})$$

La fonction $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité $\rho(r)$. Elle est perçue comme étant le résultat d'une combinaison de contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{XC}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_X[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_C[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II-32})$$

$\varepsilon_X[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle d'échange

$\varepsilon_C[\rho(\vec{r})]$: La fonctionnelle de corrélation du terme d'échange.

Diverses approches de la corrélation ont été suggérées dans les écrits scientifiques [8-12]. En dépit de sa complexité, cette approximation a été largement adoptée, même pour des systèmes très éloignés du gaz d'électrons homogène. Il convient cependant de souligner que cette estimation a tendance à surestimer les énergies de liaison et à sous-estimer les longueurs de liaison.

II.7.2 Approximation de la densité locale Spin (LSDA)

Khon et Sham ont appliqué la méthode de la densité locale auto-cohérente (LSDA) afin d'analyser les systèmes magnétiques mettant en jeu le spin électronique comme un degré de liberté supplémentaire. Afin de prendre en considération à la fois l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation, il est impératif d'élargir l'approche LDA en adoptant la méthode LSDA. Toutefois, il est crucial de différencier les deux électrons ayant la même énergie. Ainsi, l'énergie d'échange et de corrélation dépend de manière concomitante des deux densités de spin, à savoir ρ_\uparrow et ρ_\downarrow , qui correspondent aux densités d'électrons associées aux états de spin up et de spin down. L'équation (II.35) peut être formulée de la manière suivante, comme indiqué par la référence [13].

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (\text{II-33})$$

Avec : $\rho = \rho_\uparrow + \rho_\downarrow$, et $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho_\uparrow(\vec{r}), \rho_\downarrow(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule pour le cas d'un gaz d'électrons homogènes.

II.7.3 L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans le cadre de l'Approximation de la Densité Locale (LDA), on tire parti de la connaissance de la densité en un point r . Cependant, dans un système réel, la densité exhibe une inhomogénéité spatiale, ce qui justifie la nécessité d'incorporer une correction à cette fonctionnelle qui tienne compte du gradient de la densité $\rho(r)$. Une méthode naturelle pour

améliorer la LDA consiste à prendre en compte l'hétérogénéité de la densité électronique en intégrant des termes dépendant du gradient de la densité dans l'énergie d'échange et de corrélation. La méthode de l'Approximation Généralisée du Gradient (GGA) [14] est employée afin d'intégrer à la fois des termes locaux et des termes dépendant du gradient. Ces fonctions suivent une forme standard définie par l'équation :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3 \vec{r} \quad (\text{II-34})$$

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

Les fonctionnelles de type GGA sont fréquemment employées en raison de leur capacité à améliorer significativement la précision des calculs, notamment pour l'énergie de liaison des molécules, par rapport à la description fournie par la LDA (Approximation de la densité locale). Cette amélioration a conduit à une adoption généralisée de la Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) parmi la communauté des chimistes.

II.8 Résolution des équations de Kohn et Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite la sélection d'une base pour les fonctions d'onde, qui peut être exprimée comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS). Ces orbitales peuvent être représentées de la manière suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II-35})$$

Les $\phi_j(\vec{r})$ désignent les fonctions de base tandis que les C_{ij} représentent les coefficients de développement correspondants. Dans le cadre de la résolution des équations de Kohn et Sham, l'objectif principal consiste à calculer les coefficients C_{ij} associés aux orbitales occupées, dans le but de minimiser l'énergie totale du système. La résolution de ces équations en exploitant les points de symétrie élevée de la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

II.8.1. Cycle auto-cohérent

La résolution de ces équations s'effectue de manière itérative en utilisant un processus d'itérations auto-cohérentes. Ce processus peut être synthétisé en suivant les étapes décrites dans la figure (II.1) :

Initialisation: Au début du processus, il est nécessaire d'assigner des valeurs initiales aux coefficients de développement C_{ij} .

Calcul des potentiels: Le calcul des potentiels implique l'utilisation des coefficients C_{ij} actuels pour déterminer les potentiels d'échange-correlation ainsi que le potentiel total.

Résolution des équations de Kohn et Sham : Les équations de Kohn et Sham sont résolues en utilisant les potentiels calculés afin d'obtenir les nouvelles fonctions d'onde (r) et leurs valeurs propres ε_j .

Mise à jour des coefficients: La mise à jour des coefficients de développement C_{ij} se fait en fonction des nouvelles fonctions d'onde obtenues à l'étape précédente.

Convergence: La convergence est évaluée en vérifiant si les coefficients C_{ij} ont atteint une valeur stable. En cas de non-convergence, il est nécessaire de revenir à l'étape 2 en se basant sur les coefficients actualisés afin de recalculer les potentiels, et de réitérer ce processus jusqu'à l'atteinte de la convergence.

Terminaison: Lorsque la convergence est atteinte, le processus d'itérations auto-cohérentes prend fin, et les coefficients C_{ij} définitifs ainsi que les fonctions d'onde résultantes sont employés pour caractériser l'état électronique du système.

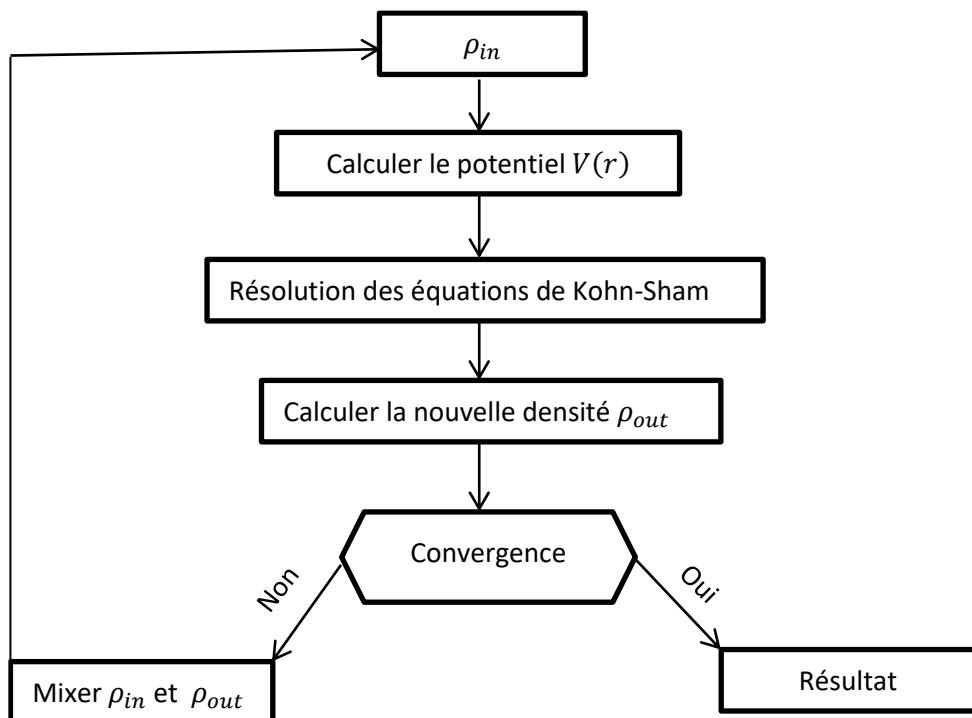


Figure II.1: Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

Références

- [1] C. kittel, Introduction a la physique de solide. 5^e édition Dunod.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361(1926).
- [3] W. Pauli, Physical Review. 58 (1940) 716.
- [4] W. Kohn, Rev. Mod. Phys, 71, pp. 1253-1266 (1999).
- [5] M.J.S. Dewar, the molecular orbital theory of organic chemistry, McGraw-Hill Ed, (1969).
- [6] R.G.Parr, the quantum theory of molecular electronic structure, W. A. Benjamin Ed, 165 (1964).
- [7] M. Born, J. R. Oppenheimer, Annalen Der Physk.84 (1927) 457.
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [9] L. H. Thomas, The calculation of atomic field, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542.
- [10] E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogenous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) B864.
- [12] P. H. T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations, Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [13] D.Langreth and J.Perdew, Phys. Rev, B21, pp. 6459-6593 (1980).
- [14] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).

CHAPITRE III :

METHODES DE

CALCUL

III. Introduction

Diverses méthodes de calcul, en constante amélioration, sont à la disposition des chercheurs pour estimer les propriétés physiques de la matière. Certaines d'entre elles sont utilisées pour déterminer le potentiel, la densité de charge et la base d'ondes sur laquelle sont développées les fonctions d'onde. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est l'une des plus précises. Développée par Andersen, elle constitue une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

III.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, J.C. Slater [1] a démontré que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant correspond à une onde plane, alors que pour un potentiel sphérique, elle se présente sous la forme d'une fonction radiale [2]. Afin de caractériser le potentiel cristallin, on introduit une approximation appelée Muffin Tin (MT). D'après cette approximation, le système est partitionné en deux régions distinctes, tel qu'illustré dans la figure III.1. La première région fait référence aux orbitales centrées sur les noyaux atomiques, où les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont utilisées. La deuxième région est définie comme l'espace interstiel résiduel, caractérisé par une expansion basée sur des ondes planes. Ces deux régions, qui sont sphériques et interstitielles, se distinguent par les fonctions d'onde ϕ_I et ϕ_S :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

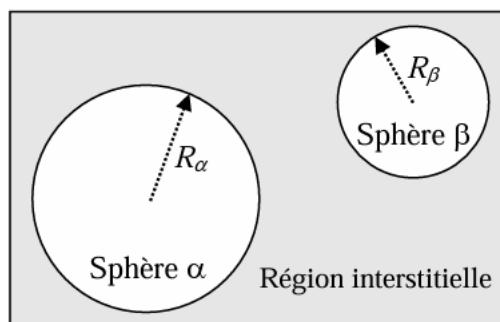


Figure III.1: La distribution de la cellule unitaire comprend une région interstitielle ainsi que des régions sphériques : les sphères α et β de rayons muffin-tin R_α et R_β , respectivement.

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(r)$ constitue une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la composante radiale, exprimée de la manière suivante :

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

Dans cette formulation, la fonction $V(r)$ symbolise la partie sphérique du potentiel Muffin-Tin, tandis que E_l fait référence à l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont perpendiculaires à tous les états propres du cœur, cette propriété d'orthogonalité s'estompe à mesure que l'on se rapproche de la limite de la sphère [2,3], comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III-3})$$

Sachant que U_1 et U_2 sont des solutions radiales associées aux énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a opté pour des fonctions d'ondes particulières, démontrant ainsi que les ondes planes constituent les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. Les fonctions radiales sont la solution appropriée pour le potentiel sphérique.

Ainsi, il démontre que la valeur propre E_l est égale à la valeur propre E . Cette estimation est particulièrement précise pour les matériaux possédant une structure cubique à faces centrées, mais devient de moins en moins adéquate à mesure que la symétrie du matériau diminue [4]. Afin de garantir la continuité de la fonction $\emptyset(\vec{r})$ sur la surface de la sphère MT, il est nécessaire d'exprimer les coefficients A_{lm} en termes des coefficients C_G des ondes planes présentes dans les régions interstitielles. Par conséquent, suite à quelques opérations algébriques [5], il est possible d'établir que:

Donc, il prouve que E_l est égale à la valeur propre E . Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau [4]. Pour assurer la continuité de la fonction $\emptyset(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des

coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [5], nous trouvons que:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III-4})$$

L'origine se trouve au centre de la sphère de rayon MT. Les coefficients A_{lm} soulèvent des défis associés à la fonction u_l présente dans le dénominateur. En réalité, il existe des valeurs spécifiques de l'énergie E_l pour lesquelles le potentiel radial u_l s'annule à la surface de la sphère MT, entraînant ainsi une discontinuité entre les fonctions radiales et les ondes planes. Par conséquent, les coefficients A_{lm} montrent une divergence. En pratique, le calcul est tronqué à la valeur maximale l_{max} , et le développement en ondes planes dans la région interstitielle est restreint aux vecteurs du réseau réciproque tels que $K \leq K_{max}$. Par ailleurs, à proximité de l'asymptote, des problèmes numériques peuvent se manifester, connus sous le nom de problème de l'asymptote. Afin de remédier à ces problèmes, diverses améliorations de la méthode APW ont été élaborées, notamment celles exposées par Andersen [6].

III.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une approche très précise utilisée pour prédire les propriétés physiques des solides cristallins, comme il a été discuté dans les paragraphes précédents. Ce procédé repose sur l'utilisation d'une représentation du potentiel de type Muffin-Tin, une amélioration de la méthode APW élaborée par Andersen [7,8], Koelling et Arbman, et influencée par le concept de Marcus. Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur des sphères Muffin-Tin sont représentées comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, $U_l Y_{lm}(r)$. Les fonctions $U Y_{lm}(r)$ doivent respecter la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III-5})$$

Les fonctions d'onde augmentées sont ensuite transformées en fonctions de base (LAPW) qui sont employées dans la méthode FP-LAPW.

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-6})$$

Où A_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction U_l .

B_{lm} : sont des coefficients correspondant à la fonction \dot{U}_l .

Les fonctions d'onde planes (FP-LAPW) se manifestent uniquement dans les régions interstitielles, de manière analogue à l'approche APW. Les fonctions radiales peuvent être développées en série autour de l'énergie E_l , comme illustré dans l'équation suivante [9]:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III-7})$$

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

La méthode LAPW assure la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère muffin-tin. Cependant, cette approche introduit des pertes de précision par rapport à la méthode

APW, qui reproduit très fidèlement les fonctions d'onde. Dans la méthode FP-LAPW, les erreurs sur les fonctions d'onde sont de l'ordre de, et sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré ces erreurs, les fonctions LAPW fournissent une base solide permettant d'obtenir toutes les bandes de valence avec un seul paramètre E_l sur une large gamme d'énergie, et permettent souvent de diviser la fenêtre énergétique en deux parties, simplifiant ainsi le calcul par rapport à la méthode APW.

Dans la méthode LAPW, lorsque U_l est nul à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l est généralement non nulle, ce qui résout le problème de continuité à la surface de la sphère MT qui se pose dans d'autres approches.

Takeda et Kubler [10] ont proposé une généralisation de la méthode LAPW utilisant N fonctions radiales et leurs $(N - 1)$ dérivées respectives, chacune avec son propre paramètre E_{li} . Cette généralisation vise à éviter les erreurs liées à la linéarisation, avec la méthode LAPW standard correspondant à $N = 2$ et E_{l1} proche de E_{l2} . Pour $N > 2$, ces erreurs peuvent être réduites, mais l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence implique des temps de calcul significativement plus longs par rapport à la méthode FP-LAPW standard.

Singh [6] a suggéré une adaptation de cette méthode en incluant des orbitales locales dans la base, sans augmenter l'énergie de coupure des ondes planes, dans le but d'améliorer la précision sans compromettre l'efficacité du calcul.

III.2.1 Le rôle de la linéarisation :

La méthode LAPW est une extension de la méthode APW, se réduisant à cette dernière lorsque E_l est égal à l'énergie de l'état du cœur. Comme mentionné précédemment, les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $O(E - E_l)^2$ et de $O(E - E_l)^4$ sur les bandes d'énergies, ce qui souligne l'importance de choisir E_l au centre de la bande pour obtenir de bons résultats. On peut optimiser ce choix en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de E_l et en sélectionnant celle qui minimise cette énergie.

Cependant, les fonctions d'ondes augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont normalement orthogonales à chaque état du cœur et strictement confinées dans la sphère LAPW, sauf lorsque les états du cœur possèdent des nombres azimutaux l différents. Cette non-orthogonalité dans la méthode LAPW est sensible au choix de E_l . Un problème courant est le chevauchement entre les bases LAPW et les états du cœur [11], ce qui introduit des faux états du cœur dans le spectre d'énergie, connus sous le nom de bandes fantômes. Heureusement, ces bandes sont facilement identifiables car elles présentent une dispersion très faible et sont fortement localisées dans les sphères.

Pour éliminer ces bandes fantômes du spectre, la solution optimale consiste à fixer le paramètre d'énergie E_l égal à l'énergie de l'état du cœur.

III.3. Développement en orbitales locales :

La méthode LAPW vise à calculer de manière précise les énergies de bande proches des énergies de linéarisation E_l [3]. Pour de nombreux matériaux, cette contrainte peut être respectée en sélectionnant soigneusement les énergies de bande centrales. Toutefois, il n'est pas toujours envisageable d'opter pour cette approche unique, en particulier en ce qui concerne les matériaux contenant des orbitales 4f [12, 13] et les métaux de transition [14]. Pour surmonter cette contrainte, il est essentiel de choisir entre l'utilisation de plusieurs fenêtres d'énergie ou le recours au développement en orbitales locales.

III.3.1. La méthode LAPW+LO :

La méthode LAPW élargie par les orbitales locales (LAPW+LO) est améliorée en ajustant les orbitales de base afin de réduire la nécessité d'utiliser plusieurs fenêtres, et en incorporant une troisième catégorie de fonctions de base. L'approche centrale consiste à traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie. Singh a proposé une combinaison linéaire de deux

fonctions radiales associées à des énergies distinctes, et en différenciant par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions, a développé la méthode LAPW+LO [6].

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-8})$$

Où C_{lm} : sont ses coefficients possédant la même nature de coefficients A_{lm} et B_{lm} , définis précédemment. Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence

III.3.2. La méthode APW+lo :

L'inconvénient initial de la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. La résolution de cette dépendance a été effectuée dans la méthode LAPW+LO en incorporant un ensemble étendu de fonctions de base. Récemment, Sjösted et al. [15] ont proposé une approche alternative appelée méthode APW+LO. Dans cette approche, toutes les fonctions fondamentales sont énergétiquement indépendantes et conservent la même dimension que celles utilisées dans la méthode APW. Par conséquent, APW+lo fusionne les bénéfices de la méthode APW et de la méthode LAPW+LO.

La méthode APW+lo comprend un ensemble de fonctions de base qui se décompose en deux types de fonctions d'ondes. Les premières correspondent aux ondes planes augmentées (APW), caractérisées par un ensemble d'énergies E_l déterminées :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-9})$$

Le deuxième type de fonctions correspond à des orbitales locales (LO) distinctes de celles utilisées dans la méthode LAPW+LO, et elles sont définies par :

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-10})$$

Dans le cadre d'un calcul, il est possible d'utiliser une combinaison de bases LAPW et APW+lo pour divers types d'atomes, y compris différents nombres quantiques l . En règle générale, cette méthode est employée pour caractériser les orbitales qui présentent une convergence plus lente en fonction du nombre d'ondes planes, telles que les états 3d des métaux de transition, ou pour les atomes de petite taille de sphère en utilisant la base APW+lo et les autres avec une base LAPW [16].

III.4. Potentiel d'interaction électron-noyau

III.4.1. Les Pseudo-Potentiels

Pour analyser le potentiel d'interaction électron-noyau V_N , il est essentiel de distinguer deux catégories d'électrons : **les électrons de cœur** et **les électrons de valence**. Les orbitales de cœur, situées aux plus basses énergies, sont fortement localisées près du noyau. Elles sont très peu influencées par l'environnement chimique et ne participent pas aux liaisons. Leurs fonctions d'onde présentent des oscillations rapides et sont centrées autour des sites atomiques. Le nombre de nœuds de leur partie radiale est donné par la relation $(n-l-1)$, où n est le nombre quantique principal et l le nombre quantique orbital. En raison de ces oscillations rapides, les orbitales de cœur sont **très difficiles à représenter avec une base d'ondes planes**.

À l'inverse, les électrons de valence sont beaucoup plus délocalisés dans les régions interstitielles du cristal. Leurs fonctions d'onde sont plus lisses et peuvent être décrites correctement, loin des noyaux, avec un nombre réduit d'ondes planes. Ce sont ces orbitales de valence qui déterminent, dans une large mesure, les **propriétés physico-chimiques** du matériau.

Ainsi, le système étudié n'est plus {noyau nu + e'lectrons}, mais

{noyau nu + e'lectrons de cœur} + {e'lectrons de valence} \equiv {ions + e'lectrons de valence}.

est donc de remplacer le **potentiel coulombien exact** électron-noyau par un **potentiel effectif**, appelé **pseudopotentiel**, plus faible, qui intègre l'effet d'écrantage dû aux électrons de cœur. Ce pseudopotentiel est construit pour être **identique au potentiel réel** au-delà d'un certain rayon critique R_c .

Le pseudopotentiel génère alors des **pseudos-fonctions d'onde** plus lisses et présentant moins d'oscillations dans la région du cœur ; elles coïncident exactement avec les vraies fonctions d'onde en dehors du rayon R_c .

Cette approche permet donc de réduire considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires et apporte une solution élégante aux limitations des bases d'ondes planes dans les calculs ab initio.

Les premiers pseudopotentiels ont été introduits à la fin des années 1958 par **Phillips et Kleinman**[17], qui ont développé le **théorème d'annulation de Phillips-Kleinman** (basé sur la méthode OPW — Orthogonalized Plane Waves).

Ils ont montré que, puisque les fonctions d'onde de valence doivent être orthogonales aux états de cœur, les électrons de valence ressentent effectivement un **potentiel répulsif** dans la région interne. Une fois ce terme répulsif ajouté au potentiel attractif du noyau, les deux s'annulent presque totalement, ne laissant qu'un **faible pseudopotentiel attractif**.

C'est ce résultat fondamental qui constitue la base de l'approximation des pseudopotentiels modernes.

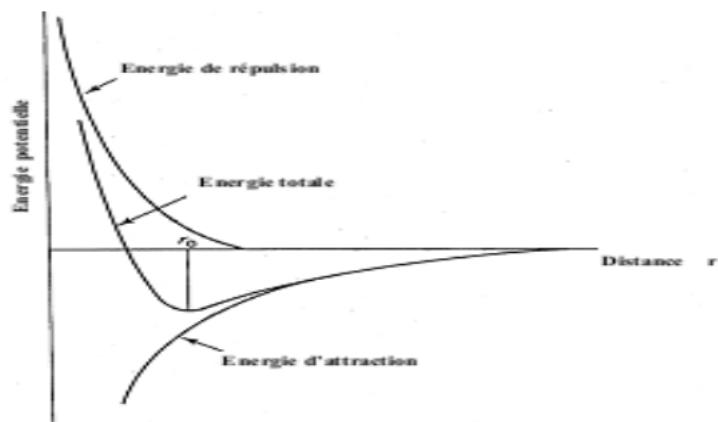


Figure III.2: Potentiel d'interaction de deux atomes en fonction de la distance

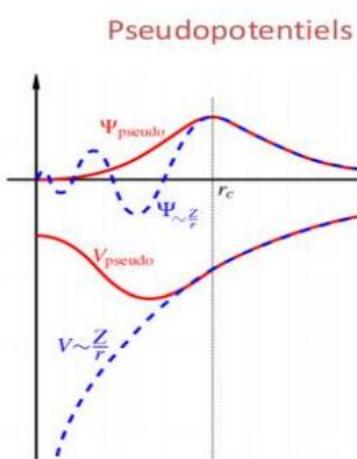


Figure III.3: Exemple d'un PP et la pseudofonction correspondante [18]

Un autre type de pseudopotentiels à norme conservée a été proposé par Hamann en 1979[19]. Ces pseudopotentiels sont devenus une référence importante car ils permettent d'obtenir des résultats précis tout en conservant l'orthonormalité entre les états du cœur et de valence.

On distingue alors les pseudopotentiels nécessitant des énergies de coupure élevées, qualifiés de **hard**, de ceux qui exigent des énergies de coupure plus faibles, dits **soft**.

En 1990, Vanderbilt[20] a développé une formulation permettant d'utiliser une base d'ondes planes encore plus réduite, et donc une énergie de coupure plus basse. Ces pseudopotentiels, appelés **ultrasoft pseudopotentials**, sont particulièrement adaptés aux systèmes complexes ou de grande taille, car ils réduisent fortement le coût numérique tout en conservant une bonne précision.

La construction d'un pseudopotentiel physiquement fiable repose essentiellement sur un compromis entre le **rayon du cœur r_c** et l'**énergie cinétique de coupure E_c** .

- Lorsque r_c est petit, le pseudopotentiel est plus proche du potentiel réel (on parle alors de pseudopotentiel *dur*), mais l'onde de valence reste très oscillante, nécessitant une base d'ondes planes large donc une énergie de coupure élevée.
- À l'inverse, un rayon r_c plus grand produit un pseudopotentiel *mou*, demandant une énergie de coupure plus faible. En revanche, sa capacité à reproduire correctement le comportement physique de l'atome dans divers environnements chimiques peut être réduite.

Actuellement, en physique de la matière condensée, les méthodes les plus répandues sont celles basées sur les **pseudopotentiels à norme conservée** et sur les **pseudopotentiels ultrasoft**, appréciés pour leur rapidité et leur bonne précision.

Cependant, ces approches tendent progressivement à être remplacées par la méthode **PAW (Projector Augmented-Wave)**, introduite par Blöchl en 1994.

La méthode PAW offre une précision comparable aux méthodes *tous électrons*, tout en restant raisonnable en termes de coût numérique, ce qui en fait aujourd'hui l'une des méthodes les plus puissantes pour les calculs ab initio.

III.5. Le concept de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [21], aucune approximation n'est faite sur la forme du potentiel ni sur la densité de charge. Au contraire, ces quantités sont développées en harmoniques sphériques à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles, d'où le nom "Full-Potential". Cette approche garantit la continuité du potentiel à la surface de la sphère muffin-tin et le développe selon le schéma suivant :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III-12})$$

III.6. Le code de calcul WIEN2K :

Le logiciel WIEN2k, conçu par Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [22], de l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne en Autriche, se compose d'une suite de logiciels programmés en Fortran. Initié en 1990, ce programme s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode FP-LAPW. Le logiciel est composé de plusieurs programmes distincts interconnectés par un script C-SHEL, ce qui permet d'effectuer des calculs auto-cohérents. Pour commencer, il est nécessaire de générer plusieurs fichiers d'entrée, parmi lesquels le fichier "case.struct" occupe une place centrale. Le fichier principal renferme les informations structurales fondamentales telles que les dimensions de la maille, les coordonnées atomiques dans la maille, la nature du réseau, les numéros atomiques et le groupe d'espace. Suite à la création du fichier "case.struct", il est indispensable d'exécuter plusieurs commandes afin de produire les autres fichiers d'entrée nécessaires pour réaliser un calcul auto-cohérent (SCF).

Pour démarrer les calculs avec le code WIEN2k, il est nécessaire d'exécuter les commandes suivantes [23]:

III.6.1 Initialisation

Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires.

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi de déterminer le rayon atomique des sphères.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de k-points dans la première zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité électronique de départ (initiale) pour démarrer le cycle auto-cohérent (le cycle SCF), où cette densité est produite par la superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

III.6.2 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant) :

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées en utilisant des critères de convergence tels que l'énergie totale, la densité de charge et les forces. Les sous-programmes impliqués dans ce processus sont :

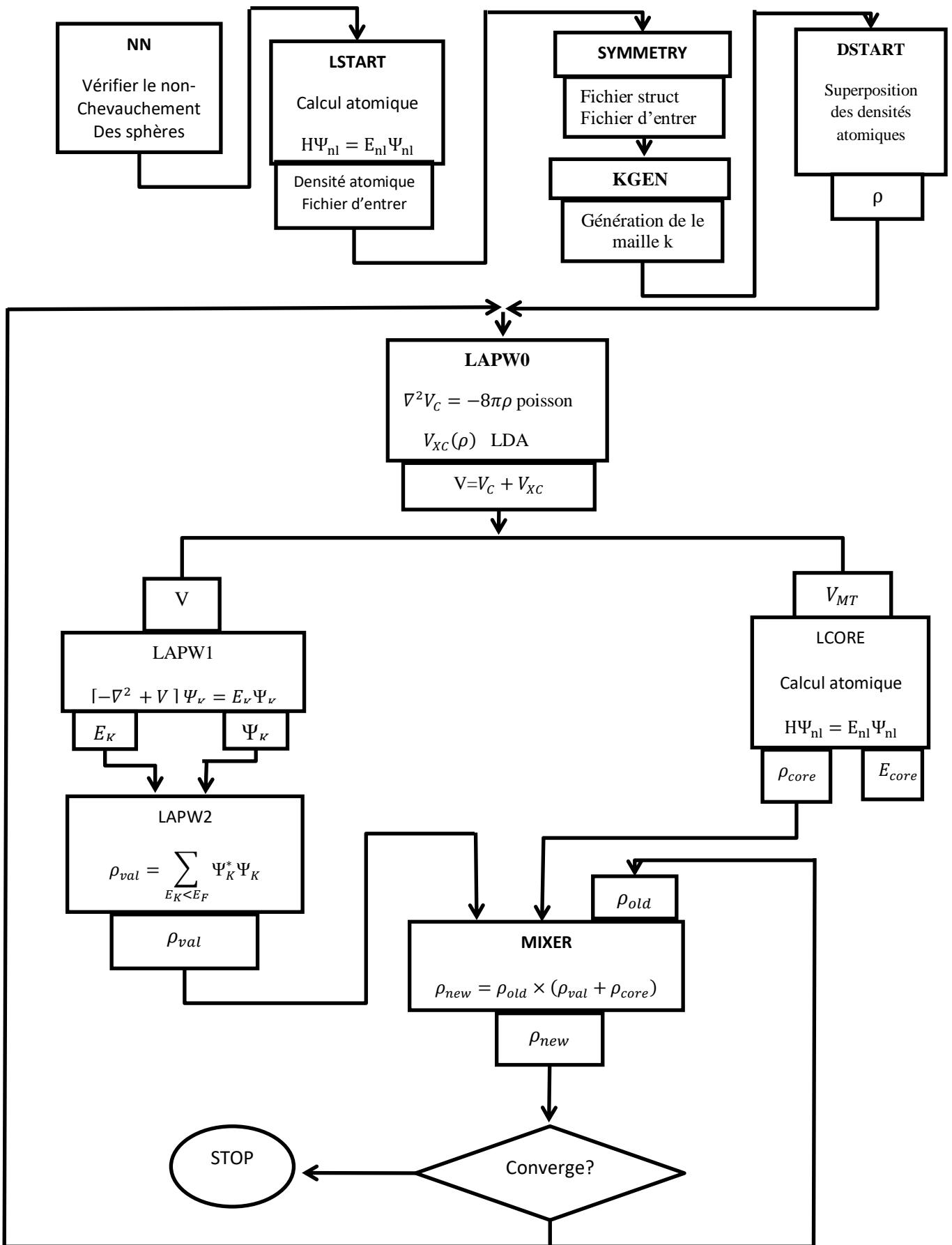
LAPW0: il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité électronique.

LAPW1: il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2: il calcule les densités électroniques de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

LCORE: il calcule les états et les densités électroniques de cœur.

MIXER: il réunit les densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et du cœur)



Références

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] D.D.Koelling and G.O.Arzman, J. Phys.F: Met. Phys, 5, pp. 2041-2054 (1975).
- [3] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.
- [4] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937)
- [5] M. B. Kanoun, thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN: Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [6] D. Singh, Phys. B 43, 6388(1991).
- [7] S.Blugel and G.Bihlmayer, "Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method",ed. Institute for Solid State Research, IFF (Germany), pp. 1-45 (2006).
- [8] D.J.Singh, Phys. Rev, B44, pp. 7451-7554 (1991).
- [9] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L)APW methods: a step-by step introduction (Institut voor Kern-en Stralingsphysica, K. ULeuven, Belgium),2002, ISBN 90-807215-1-4(2002).
- [10] T. Takeda , J. Kubler, *J. Phys. F.* 5 (1979) 661.
- [11]- E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, and J. D. Joannopoulos, Phys.Rev. B 40, 3652 (1989).
- [12] D.J.Singh, Phys. Rev, B44, pp. 7451-7554 (1991).
- [13] S.Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev, B42, pp. 8858-8863 (1990).
- [14] D.J.Singh and H. Krakauer, Phys. Rev, B43, pp. 1441-1445 (1991).
- [15]. E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [16]. G. H. K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, 195134 (2001).
- [17]G. Kresse D. Joubert, Phys. Rev. B Cond. Matter Mater. Phys. 59. 3. 1758-1775 (1999).
- [18] A. Soldera. CHM 514.Univ. Sherbrooke (1996).

[19] Hamann, D.R. , Schluter, M. , et Chiang, C. ,Norm-conserving pseudopotentials, Phys. Rev. Lett..43. p. 1494–1497 (1979).

[20] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt L. Nordstrom, Phys. Rev.B Cond. Matter.Phys. 64. 19. 1951341-1951349. (2001).

[21] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212 (1979) 662.

[22] P. Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59,399(1990)

[23] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: WIEN2k userguide (2013).

CHAPITRE IV :

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont la pierre angulaire de la plupart des dispositifs électroniques modernes en raison de leurs propriétés physiques uniques, qui ne se retrouvent pas dans d'autres familles de matériaux. Ils jouent un rôle essentiel dans la miniaturisation et l'amélioration des performances des composants électroniques, permettant ainsi le développement de technologies avancées. Leur capacité à moduler la conductivité électrique en fonction de divers facteurs, tels que la température, les champs électriques et la lumière, les rend indispensables dans un large éventail d'applications.

La découverte et le développement de nouveaux matériaux semi-conducteurs, par des méthodes théoriques (Ab Initio) ou expérimentales, ont considérablement élargi le champ des possibles dans le domaine de l'électronique et des technologies émergentes. Les recherches menées dans ce domaine visent à concevoir des matériaux possédant des propriétés améliorées, telles qu'une meilleure mobilité des porteurs de charge, une plus grande stabilité thermique et chimique, ainsi qu'une efficacité accrue dans des dispositifs spécifiques. Cette quête de nouveaux matériaux semi-conducteurs permet non seulement de surmonter les limitations des matériaux traditionnels, mais aussi d'explorer de nouvelles voies pour la fabrication de composants plus performants et durables [1].

Les travaux de recherche basés sur les méthodes Ab Initio ont joué un rôle clé dans la compréhension des interactions fondamentales à l'échelle atomique et dans la prédiction des propriétés des matériaux avant leur synthèse expérimentale. Ces études ont permis la découverte de nouveaux matériaux semi-conducteurs [2] et l'amélioration des propriétés physiques des semi-conducteurs existants. Grâce à ces avancées, de nombreuses innovations ont vu le jour dans des domaines variés.

Les semi-conducteurs possèdent des propriétés fascinantes qui ouvrent la voie à un large éventail d'applications dans des domaines de haute technologie. Parmi ces applications, on peut citer le photovoltaïque [3], qui permet la conversion de l'énergie solaire en électricité grâce aux cellules solaires ; l'électromagnétisme [4], où les semi-conducteurs jouent un rôle clé dans les capteurs et les dispositifs de communication ; l'optique [5], avec des applications allant des diodes électroluminescentes (LED) aux lasers et aux fibres optiques ; et les dispositifs à haute température [6], utilisés dans des environnements extrêmes, notamment dans l'aérospatiale et l'industrie automobile. De plus, les semi-conducteurs sont essentiels

dans le développement de technologies satellitaires et de systèmes de communication avancés.

Grâce aux progrès constants dans la recherche et la fabrication de matériaux semi-conducteurs, de nouvelles perspectives s'ouvrent pour le développement de dispositifs électroniques plus performants, durables et économes en énergie. Ces avancées permettront d'accélérer la transition vers des technologies plus respectueuses de l'environnement et d'explorer de nouvelles possibilités dans des secteurs innovants tels que l'intelligence artificielle, les nanotechnologies et l'informatique quantique.

Les demi-Heusler font partie des familles qui contiennent des matériaux semi-conducteurs largement utilisés dans plusieurs domaines d'application.

IV.2 Half-Heusler à base d'Y, Pd et As : quels potentiels inexploités

Les composés Half-Heusler à base d'yttrium (Y), de palladium (Pd) ou d'arsenic (As) font partie de cette famille de matériaux, où de nombreux chercheurs ont concentré leurs études sur l'exploration de leurs propriétés physiques importantes ou sur les propositions de nouveaux matériaux qui n'ont pas encore été synthétisés.

G. Ding et al. [7] ont étudié la performance thermoélectrique du composé Half-Heusler PdYSb en utilisant des calculs de premiers principes. J. Nagura et al. [8] ont rapporté que les coefficients Seebeck calculés pour PdHfSn sont de 56,11 $\mu\text{V/K}$ à 300 K, et qu'ils augmentent à 146,19 $\mu\text{V/K}$ à 1200 K.

Atif et al. [9] ont mené une étude théorique sur le comportement du ferromagnétisme demi-métallique dans les alliages YCrSb et YMnSb.

David Bende et al. [10] ont réalisé une étude détaillée sur une large gamme de matériaux Half-Heusler, où ils ont commencé par déterminer la phase la plus stable en effectuant des substitutions entre les positions atomiques. Ils ont noté le site HC (site hétérocubique) pour l'atome occupant le centre du site hétérocubique avec la position (0.25, 0.25, 0.25). Ils ont déjà noté que le matériau YPdAs n'a pas encore été synthétisé et que la structure **YPd^{HC}As** est la plus stable par rapport à **Y^{HC}PdAs** et **YPdAs^{HC}**, en présentant leurs paramètres de réseau calculés ainsi que les différences d'énergie entre eux. Leur étude, basée sur plusieurs modèles théoriques, a révélé que l'interaction covalente est prédominante.

Une étude récente menée par K. Bilińska et M.J. Winiarski [11] a mis en évidence que le composé YPdAs est un semi-conducteur à faible bande interdite, avec une énergie de gap de 0,49 eV. Dans cette recherche, plusieurs propriétés structurales et électroniques de ce matériau ont été analysées en détail. Parmi les paramètres étudiés figurent le paramètre de réseau, qui définit la structure cristalline du composé, ainsi que l'énergie de la bande interdite, qui est essentielle pour ses applications en électronique et en optoélectronique. De plus, les auteurs ont déterminé le module de compressibilité, un indicateur clé de la rigidité mécanique du matériau, ainsi que la masse effective moyenne des porteurs de charge de type p et n, un facteur influençant la mobilité électronique et le transport des charges dans ce semi-conducteur. Ces résultats apportent des informations précieuses sur les propriétés fondamentales de YPdAs, ouvrant ainsi la voie à de potentielles applications dans divers dispositifs électroniques et optiques.

IV.3 YPdAs : Quelles Nouveautés Révélées pour la Première Fois dans Notre Étude ?

Les matériaux semi-conducteurs jouent un rôle clé dans le développement des technologies émergentes, allant de l'électronique avancée aux applications en optoélectronique et en énergie renouvelable. Parmi eux, YPdAs s'impose comme un candidat prometteur. Sur la base des résultats des références [10,11], il a été constaté que ce composé représente un nouveau matériau semi-conducteur qui pourrait, une fois synthétisé, être exploité dans de nombreuses applications et divers domaines. Ses propriétés électroniques, structurales et mécaniques pourraient ouvrir la voie à des avancées technologiques significatives.

Cependant, malgré l'intérêt croissant pour YPdAs, une absence flagrante d'informations persiste concernant plusieurs de ses comportements physiques essentiels. Son potentiel en tant que matériau semi-conducteur reste encore partiellement exploré, limitant ainsi sa compréhension approfondie et ses perspectives d'application. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude, visant à combler ces lacunes en fournissant une caractérisation détaillée de YPdAs.

Nos travaux se sont concentrés sur l'analyse de diverses propriétés fondamentales du matériau, avec un double objectif : d'une part, confirmer les résultats déjà établis par des études précédentes, et d'autre part, mettre en évidence des caractéristiques inédites, révélées pour la première fois dans notre recherche. Ces nouvelles découvertes pourraient jouer un rôle clé dans l'identification de nouvelles applications et dans l'optimisation de ses performances dans des dispositifs technologiques de pointe.

L'étude a débuté par une analyse structurelle approfondie, visant notamment à confirmer que la phase structurale $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ est la plus stable. Cette première étape est cruciale pour garantir la validité des résultats expérimentaux et théoriques qui en découlent. À partir de cette base solide, nous avons ensuite exploré d'autres aspects clés du matériau, en mettant en lumière des propriétés jusque-là inconnues, susceptibles d'élargir son champ d'applications potentielles.

En apportant ces nouvelles connaissances sur YPdAs , notre étude contribue à enrichir la compréhension des matériaux semi-conducteurs émergents et ouvre la voie à de futures recherches visant à exploiter pleinement leur potentiel technologique.

Nous entreprenons ensuite l'étude de la stabilité mécanique ainsi que l'analyse de l'anisotropie élastique, qui a été réalisées pour la première fois. Une étude dynamique est également menée, pour la première fois dans ce travail, afin de confirmer la stabilité dynamique de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ et de démontrer la possibilité de sa synthèse expérimentale. Afin de mettre en évidence l'importance électronique de ce matériau, une étude électronique approfondie ainsi qu'une analyse plus détaillée des liaisons sont entreprises.

IV.4 Détails des calculs

Plusieurs propriétés de YPdAs ont été étudiées pour la première fois dans ce travail, sachant que plusieurs résultats de comparaison ne sont pas disponibles dans la littérature. Par conséquent, afin d'assurer la précision des résultats, deux méthodes de calcul différentes ont été adoptées : la méthode FP-LAPW [12,13], implémentée dans le code WIEN2k [14,15], et celle des pseudo potentiels (PPs), implémentée dans le code Quantum-Espresso (QE) [16–18], en utilisant les pseudopotentiels PAW (Projector-Augmented Wave) pour Y, Pd et As, provenant de la bibliothèque PSlibrary [19,20]. Les pseudopotentiels disponibles sont principalement des potentiels dits PAW, permettant une description précise des propriétés électroniques des matériaux.

Approche FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, la sélection des paramètres d'entrée débute par la détermination des rayons RMT. Les valeurs retenues pour Y, Pd et As sont respectivement de 2,2, 2,0 et 1,9 (a.u.). Afin de garantir un nombre cohérent d'ondes planes, une énergie de coupure correspondant à $\text{RKmax} = 8,5$ a été sélectionnée.

Gmax = 20 et **Imax** = 10 ont été respectivement adoptés pour l'expansion de Fourier de la densité de charge et pour les ondes partielles à l'intérieur des RMTs. Pour le fonctionnel d'échange-corrélation, **GGA-PBE** [21] a été choisi en raison de sa précision reconnue pour l'étude des propriétés considérées dans ce travail. Un choix de **maillage k** $14 \times 14 \times 14$ a été adopté pour le maillage de la **zone de Brillouin irréductible (IBZ)** [22], ce choix est considéré comme suffisant. Pour la **méthode PPs**, le même choix de maillage k a été adopté ; de plus, nous avons sélectionné une énergie de coupure de **110 eV**.

Pour les pseudopotentiels, la technique Projector-Augmented Wave (**PAW**) [19, 20] a été choisie afin d'assurer l'efficacité et une grande précision des résultats.

L'énergie totale a été choisie comme critère de convergence pour les deux méthodes, avec une valeur limite de **10⁻⁵ Ry**.

Étude Dynamique

Pour l'étude dynamique, deux méthodes ont également été adoptées : la méthode directe [23], implémentée dans le code Phonon A [24,25], et la DFPT (ou réponse linéaire) [26,27], implémentée dans le code QE. Pour la méthode directe, il est essentiel de choisir une supercellule afin que la matrice dynamique soit estimée avec précision [28]. Ainsi, une dimension de $2 \times 2 \times 2$ par rapport à la cellule conventionnelle a été choisie, contenant 96 atomes (32 atomes pour chaque élément). Nous notons que cette méthode (Phonon A) est compatible avec toutes les méthodes permettant de calculer les forces de Hellmann-Feynman (HFF).

Pour la méthode DFPT, notre choix d'un seuil de convergence des phonons (tr2_ph) de 10^{-14} Ry est jugé optimal, et un choix de $6 \times 6 \times 6$ points q a été retenu. Le matériau étudié étant polaire, la séparation LO/TO a été prise en compte pour les deux méthodes [29] en ajoutant le terme non analytique à la matrice dynamique, donnée par l'expression suivante [30,31] :

$$\tilde{D}_{K\alpha,K\beta}^{NA}(q) = \frac{4\pi}{\Omega\sqrt{M_K M_{K'}}} \frac{[\sum_{\gamma} q_{\gamma} Z_{K,\gamma\alpha}^*][\sum_{\gamma'} q_{\gamma'} Z_{K',\gamma'\beta}^*]}{\sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} \varepsilon_{\alpha\beta}^{\infty} q_{\beta}} \quad (\text{IV-1})$$

Ainsi,

Ω : le volume de la cellule

$M_K, M_{K'}$: les masses atomiques des ions K et K'

α, β, γ : les directions cartésiennes

Z^* : les tenseurs de charge effective de Born

ϵ^∞ : les tenseurs diélectriques statiques à haute fréquence

Pour la méthode directe, les tenseurs de charges effectives de Born de chaque atome ont été calculés par le code Berry PI [32] en utilisant l'expression suivante :

$$Z_{S,\alpha,\beta}^* = (2\pi)^{-1} \frac{\partial \varphi_\alpha}{\partial \rho_{S,\beta}} \quad (\text{IV-2})$$

Où φ_α représente la phase totale de l'atome S et ρ sera leur déplacement (pour notre travail, une valeur de $\rho = 0,01$ a été choisie). Concernant la méthode DFPT, les calculs ont été effectués automatiquement par le programme ph.x, qui fait partie du code QE.

Pour l'analyse des liaisons, une étude détaillée a été réalisée dans ce travail sur la base de la Théorie Quantique des Atomes dans les Molécules (QTAIM : Quantum Theory of Atoms in Molecules) [33,34], mise en œuvre dans le code Critic2 [35,36].

L'analyse a été basée sur plusieurs caractéristiques des points critiques de liaison (BCP) de la densité électronique $\rho(r)$, cette dernière $\{\rho(r)\}$ ayant été obtenue par la méthode FP-LAPW (WIEN2k).

L'indice de délocalisation (DI) [37], qui représente une mesure de la délocalisation (partage) des électrons entre les atomes, a également été estimé à l'aide de la méthode QTAIM (Critic2), où $\{\rho(r)\}$ a été obtenue par la méthode PPs (QE), à partir de laquelle deux types de pseudopotentiels ont été utilisés : PAW (déjà utilisé pour les autres propriétés) et les pseudopotentiels à conservation de norme (NC) [38].

Les autres paramètres d'entrée pour les deux méthodes ont été conservés, à l'exception du k-mesh, pour lequel un choix plus dense de $20 \times 20 \times 20$ a été adopté afin d'assurer la détection de tous les **points critiques** (CP) [39].

IV.5 Propriétés Structurales et Stabilité Energétique

Le composé YPdAs proposé dans ce travail possède une structure de demi-Heusler similaire à celle de MgAgAs (groupe d'espace $\bar{F}43m$). Pour cette structure, il existe trois possibilités différentes pour l'occupation des sites atomiques par les trois atomes : Y, Pd et As, qui

diffèrent principalement par l'occupation de la position (0,25, 0,25, 0,25) appelée site hétérocubique (HC) [10]. Les trois structures cristallines possibles de YPdAs, en fonction de l'occupation du site HC, sont présentées dans la figure 1 .Il faut noter que cette figure, a été obtenue grâce à une modélisation effectuée à l'aide du logiciel **Vesta** [40].

Étant donné que les travaux existants sur le sujet se limitent principalement à des études comparatives théoriques, il est apparu nécessaire d'adopter une approche rigoureuse afin de garantir une précision optimale dans l'analyse des propriétés de **YPdAs**. Pour ce faire, deux méthodes de calcul distinctes ont été employées : la méthode des **potentiels pseudopotentiels (PPs)** et la méthode des **ondes planes augmentées linéarisées dans l'approximation du potentiel complet (FP-LAPW)**. L'utilisation de ces deux approches complémentaires permet de croiser les résultats obtenus et d'améliorer la fiabilité des prédictions théoriques concernant la structure électronique et la stabilité cristalline du matériau.

Les résultats structurels sont obtenus par ajustement des courbes des variations d'énergie de la maille unitaire en fonction de son volume $E(V)$ des trois structures possibles à l'aide de l'équation de Murnaghan [41].

Les résultats structurels ont été obtenus par ajustement des courbes de variation de l'énergie de la maille unitaire en fonction de son volume $E(V)$ pour les trois structures possibles, en utilisant l'équation de Murnaghan [41]. Cette méthode permet de déterminer avec précision les paramètres de la maille ainsi que les propriétés mécaniques associées à chaque configuration structurale. Les courbes de variations obtenues, accompagnées de leur ajustement par le modèle de Murnaghan, sont présentées dans la Figure 2. L'ajustement selon ce modèle permet non seulement d'évaluer l'énergie minimale correspondant à l'état fondamental, mais également d'extraire des paramètres importants tels que le module de compressibilité (ou module de Birch), le volume d'équilibre et la pression de déformation. Ces résultats fournissent une compréhension approfondie de la stabilité structurelle des différentes configurations envisagées, facilitant ainsi l'identification de la structure la plus stable sur le plan énergétique.

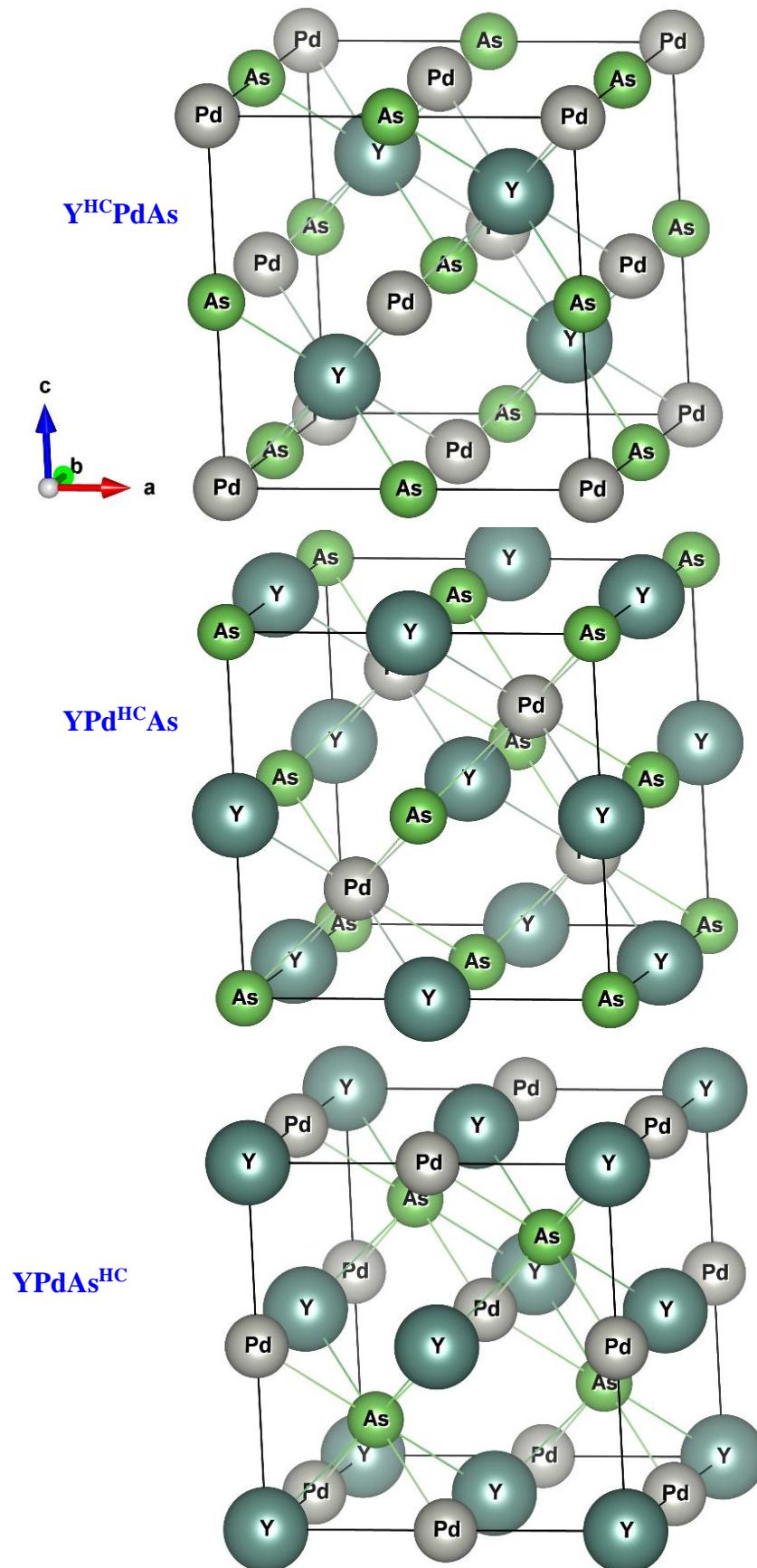


Figure IV.1 : Représentation des structures cristallines possibles de $YPdAs$ en fonction de l'occupation du site hétérocubique (HC).

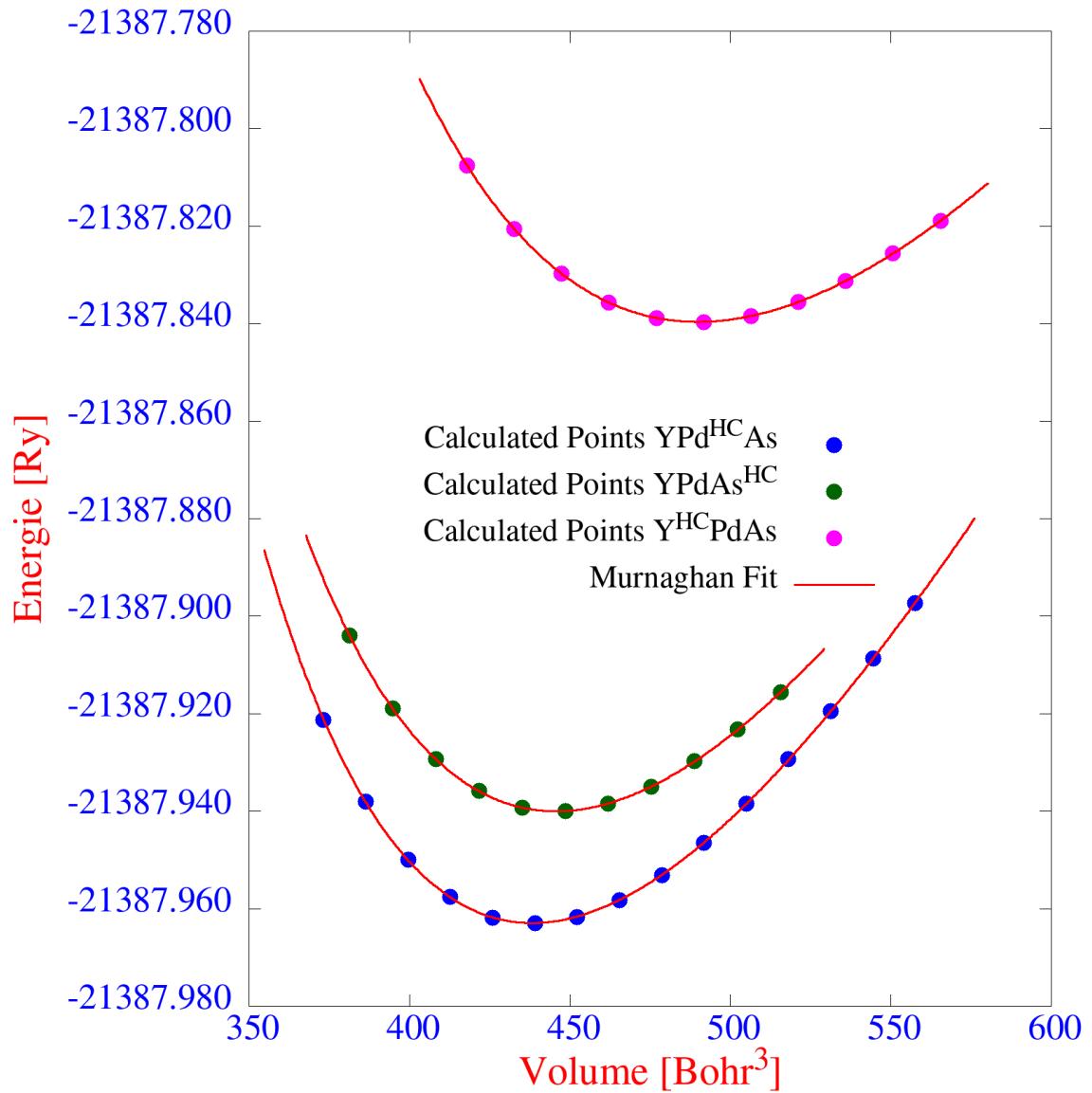


Figure IV.2 : Variations de l'énergie de la maille unitaire en fonction de son volume pour les structures cristallines possibles de YPdAs.

Par ailleurs, les valeurs du paramètre de maille a_0 obtenues à l'aide des deux méthodes (PPs et FP-LAPW) montrent une concordance remarquable. En effet, ces valeurs sont non seulement très proches l'une de l'autre, mais également en excellent accord avec les valeurs théoriques précédemment rapportées. Cette convergence entre les résultats expérimentaux et théoriques confirme la fiabilité et la précision des méthodes adoptées. La cohérence des résultats obtenus par deux approches indépendantes renforce la crédibilité des calculs et valide la robustesse des modèles utilisés pour décrire la structure cristalline du composé étudié.

Concernant le module de compressibilité B_0 et sa dérivée par rapport à la pression B' , il est important de souligner que les résultats de comparaison sont absents, à l'exception de la structure $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$. Cela signifie que, pour la majorité des structures envisagées, il n'existe pas de données de référence permettant de confronter directement les valeurs obtenues.

Cependant, les valeurs du module de compressibilité B_0 déterminées à l'aide des deux méthodes de calcul (PPs et FP-LAPW) pour la structure $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ sont en bon accord avec les valeurs théoriques disponibles. Cette concordance renforce la crédibilité des résultats obtenus et valide la précision des approches méthodologiques adoptées dans cette étude.

Un des objectifs majeurs de ce travail est d'évaluer la stabilité énergétique du composé afin de vérifier s'il pourrait être synthétisé expérimentalement. La stabilité énergétique est un facteur clé dans la formation d'un composé, car une faible énergie de formation indique une forte probabilité que le matériau puisse exister dans des conditions expérimentales réalistes.

La stabilité énergétique a été confirmée dans ce travail pour les trois structures possibles envisagées, grâce au calcul de l'énergie de formation $E_{\text{formation}}$. Cette énergie de formation a été estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$E_{\text{formation}} = E^{\text{YPdAs}} - (E^{\text{Y}} + E^{\text{Pd}} + E^{\text{As}}) \quad (\text{IV-3})$$

Dans cette formule, E^{YPdAs} représente l'énergie totale de la structure YPdAs , tandis que E^{Y} , E^{Pd} et E^{As} sont respectivement les énergies de l'yttrium (Y), du palladium (Pd) et de l'arsenic (As) dans leurs structures à l'état fondamental. Une énergie de formation négative indique que le composé est thermodynamiquement stable par rapport à ses éléments constitutifs, ce qui implique une possibilité réaliste de formation du composé dans des conditions expérimentales normales.

Ainsi, les résultats obtenus à partir du calcul de l'énergie de formation permettent non seulement d'évaluer la stabilité thermodynamique des structures envisagées, mais aussi de prédire la faisabilité expérimentale de la formation du composé YPdAs . La cohérence entre les résultats théoriques et les valeurs calculées confirme la robustesse des méthodes de calcul adoptées dans ce travail.

Pour une structure donnée, les résultats obtenus par les deux méthodes (Tableau 1) sont très proches, témoignant de la haute précision des deux approches. Les valeurs de l'énergie de formation sont toutes négatives pour les trois structures, indiquant qu'elles sont

thermodynamiquement stables et donc susceptibles d'être synthétisées expérimentalement.

Parmi ces structures, la valeur la plus faible est celle de la structure YPdHCAs, ce qui suggère qu'elle correspond à l'état fondamental, reflétant une stabilité énergétique supérieure.

Tableau IV.1: Valeurs obtenues de : le paramètre de maille a_0 (\AA), le module de compressibilité B_0 (GPa), sa dérivée par rapport à la pression B' , l'énergie de la maille en (Ry) et l'énergie de formation $E_{\text{formation}}$ (Ry) comparées avec les résultats théoriques disponibles.

YPdAs	Source	a_0 (\AA)	B_0 (GPa)	B'	E_0 (Ry)	$E_{\text{formation}}$ (Ry)
Y^{Hc}PdAs	Présent travail (PPs)	6,637	67,4378	4,3354	-789,782728	-0,1425
	Présent travail (FP-LAPW)	6,622	67,6714	4,2905	-21387,839663	-0,1242
	Travaux antérieurs	6,636 [10]	-	-	-	-
YPd^{Hc}As	Présent travail (PPs)	6,386	95,3186	4,6688	-789,912350	-0,2721
	Présent travail (FP-LAPW)	6,382	93,9443	4,5259	-21387,963041	-0,2475
	Travaux antérieurs	6,394 [10]	-	-	-	-
		6,391 [11]	95,1 [11]	-	-	-
YPdAs^{Hc}	Présent travail (PPs)	6,423	86,9663	4,5722	-789,888863	-0,2486
	Présent travail (FP-LAPW)	6,416	85,8057	4,5255	-21387,940064	-0,2246
	Travaux antérieurs	6,435 [10]	-	-	-	-

IV.6 Propriétés mécaniques et anisotropie élastique

Pour un nouveau matériau, il est essentiel de confirmer sa stabilité mécanique face à de faibles déformations. Cette propriété est un facteur clé pour garantir que le matériau conserve ses caractéristiques structurelles et fonctionnelles lorsqu'il est soumis à des sollicitations modérées ou à des variations thermodynamiques (telles que des changements de température et de pression). Une bonne stabilité mécanique assure la durabilité et la fiabilité du matériau dans des conditions réelles d'utilisation, ce qui le rend particulièrement adapté à

des applications de pointe comme l'électronique, les dispositifs optiques, la catalyse et les revêtements protecteurs.

La capacité d'un matériau à résister à ces contraintes sans altération significative de sa structure le rend particulièrement adapté à une large gamme d'applications technologiques, notamment dans le domaine de la microélectronique, des dispositifs optiques et des composants mécaniques de précision. La stabilité mécanique sous de faibles déformations est également un indicateur clé de la qualité et de la fiabilité du matériau dans des environnements opérationnels complexes.

Dans le cadre de cette étude, nous avons constaté une absence de résultats de comparaison dans la littérature scientifique concernant les propriétés mécaniques de ce matériau spécifique. Cette lacune complique l'évaluation précise de sa stabilité mécanique et de son anisotropie élastique. Pour pallier ce manque d'informations, nous avons adopté deux modèles théoriques pour analyser ces propriétés de manière rigoureuse. Le premier modèle est celui implémenté dans le package **IRelast** [42,43], reconnu pour sa capacité à fournir une évaluation précise des constantes élastiques et de l'anisotropie mécanique. Il permet d'obtenir une description détaillée du comportement mécanique du matériau, en tenant compte des contributions microscopiques des liaisons atomiques et des interactions interatomiques.

Le second modèle est implémenté dans le package **thermo_pw** [44,45], compatible avec le code **Quantum-Espresso** basé sur la méthode des pseudopotentiels (PPs). Cette méthode est réputée pour son efficacité dans le traitement des systèmes complexes, tout en maintenant une bonne précision dans la description des interactions électroniques. Les détails de ces modèles et leurs champs d'application respectifs sont largement décrits dans les références [42–46].

Le recours à ces approches théoriques permet non seulement de combler l'absence de données expérimentales, mais aussi de prédire avec une grande précision la réponse mécanique du matériau dans diverses conditions. Ces prédictions sont essentielles pour guider les futures expérimentations et optimiser les processus de synthèse et de mise en forme du matériau en vue de ses applications potentielles. Cette double approche offre une vision complète et précise des propriétés mécaniques du matériau, renforçant la crédibilité des résultats obtenus et ouvrant la voie à des investigations expérimentales futures.

Constantes élastiques des structures cristallines

Dans le cas des structures cristallines, la symétrie du réseau joue un rôle clé dans la réduction du nombre de constantes de rigidité élastique nécessaires pour décrire le comportement mécanique du matériau. Chaque système cristallin possède une symétrie spécifique qui impose des contraintes sur le tenseur de rigidité élastique, réduisant ainsi le nombre total de constantes indépendantes. Le tableau suivant nous donne un aperçu du nombre des constantes élastiques pour chaque système cristallin :

Tableau IV.2: Nombre de constantes élastiques pour chaque système cristallin.

Système cristallin	Nombre de constantes indépendantes	Constantes
Cubique	3	C_{11}, C_{12}, C_{44}
Hexagonal	5	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}$
Tétragonal	6	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$
Orthorhombique	9	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66}$
Monoclinique	13	$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{15}, C_{22}, C_{23}, C_{25}, C_{33}, C_{35}, C_{44}, C_{46}, C_{55}, C_{66}$
Triclinique	21	Toutes les constantes sont indépendantes

Pour notre étude, Le système cubique possède une symétrie élevée qui simplifie la description des propriétés élastiques. Cette symétrie impose plusieurs relations entre les constantes élastiques :

- $C_{11}=C_{22}=C_{33}$
- $C_{12}=C_{13}=C_{23}$
- $C_{44}=C_{55}=C_{66}$
- Les autres constantes sont nulles.

Ainsi, dans une structure cubique, seules **trois constantes indépendantes** sont nécessaires :

- **C₁₁** → Correspond à la rigidité longitudinale (réponse du matériau à une compression ou une traction dans une direction donnée).
- **C₁₂** → Représente le couplage latéral (interaction entre les directions perpendiculaires).
- **C₄₄** → Exprime la rigidité en cisaillement (réponse à une déformation par glissement).

Grâce à cette symétrie élevée, la description des propriétés élastiques d'un cristal cubique est plus simple que dans les structures à symétrie plus faible (comme les structures hexagonale ou tétragonale), où un plus grand nombre de constantes sont nécessaires pour décrire le comportement mécanique du matériau.

Les valeurs obtenues par les deux modèles adoptés sont présentées dans le tableau 3, d'où l'on constate que pour les constantes **C₁₁** et **C₁₂**, les deux méthodes donnent des valeurs très proches, tandis qu'une différence a été observée pour la constante **C₄₄**.

Cette différence peut s'expliquer par deux principaux facteurs :

D'une part, les deux modèles utilisés sont basés sur des approches différentes, ce qui peut entraîner des variations dans la façon dont les interactions entre les atomes sont prises en compte.

D'autre part, cette divergence peut également provenir des différences dans les énergies calculées par chaque méthode, ainsi que de la manière dont ces énergies évoluent en fonction des déformations appliquées.

Les deux méthodes utilisées, à savoir **FP-LAPW** (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) et **PPs** (Pseudopotentials), adoptent en effet des stratégies différentes pour modéliser les interactions électroniques dans le matériau.

Rappelons que **C₄₄** est lié à une déformation de cisaillement. La constante **C₄₄** mesure la rigidité du matériau face à une déformation de cisaillement, c'est-à-dire le glissement des plans atomiques les uns par rapport aux autres. Les déformations de cisaillement sont généralement plus sensibles aux interactions électroniques locales et aux liaisons directionnelles (comme les liaisons covalentes), ce qui explique pourquoi les modèles adoptés peuvent donner des valeurs différentes pour cette constante. Cette différence dans les

approches peut expliquer pourquoi certaines constantes élastiques, en particulier C_{44} , présentent des écarts plus marqués entre les deux méthodes.

Tableau IV.3: Valeurs obtenues des constantes de rigidité élastique C_{ij} (GPa), du module de compressibilité B (GPa), du facteur d'anisotropie de Zener AZ et de l'indice d'anisotropie élastique universel AU . Les valeurs maximale, minimale et moyenne du module de cisaillement G (GPa), du coefficient de Poisson ν et du module de Young E (GPa), ainsi que celles estimées selon les approches de Voigt, Reuss et Hill, sont également indiquées.

YPdAs						
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A^u	A^Z
PPs	129.676	76.265	46.326	94.068	0.3730	1.7347
FP-LAPW	129.901	75.928	61.983	93.919	0.8785	0.8785
	G_R	G_V	G_H	ν_R	ν_V	ν_H
PPs	35.803	38.477	37.140	0.331	0.320	0.325
FP-LAPW	40.813	47.985	44.399	0.310	0.282	0.296
	E_R	E_V	E_H	E_{max}	E_{min}	E_a
PPs	95.316	101.580	98.461	119.378	73.190	93.298
FP-LAPW	106.946	123.005	115.064	152.433	73.910	105.121

Cependant, les deux valeurs obtenues pour le module de compressibilité [$B = (C_{11}+2C_{12})/3$ [46]] sont très proches l'une de l'autre et également très proches des valeurs obtenues dans la partie structurale (tableau 1). Cela montre que, malgré la différence notée pour la constante C_{44} , les deux modèles théoriques adoptés offrent une bonne précision.

De plus, les valeurs obtenues pour C_{ij} par les deux méthodes satisfont les critères de stabilité mécanique pour une structure cubique, qui sont donnés par [47] :

$$C_{11}-C_{12}>0, C_{11}+2C_{12}>0 \text{ and } C_{44}>0 \quad (\text{IV-4})$$

Cela confirme, pour la première fois, que YPd^{HC}As est mécaniquement stable, ce qui lui permet d'être utilisé dans des applications optoélectroniques nécessitant de faibles contraintes mécaniques sur sa structure.

La détermination de la constante de rigidité C_{11} permet également d'estimer la température de fusion (melting temperature) T_m à l'aide de l'équation suivante [48] :

$$T_m = [553 + 5.911 \times C_{11}] \pm 300 \text{ (K)} \quad (\text{IV-5})$$

Les valeurs obtenues par les deux méthodes (PPs et FP-LAPW) sont proches de $T_m \approx 1320 \pm 300 \text{ K}$, ce qui indique que ce matériau peut être exploité à température ambiante, qui est largement inférieure à sa température de fusion.

Cette étude s'intéresse également aux grandeurs mécaniques liées aux constantes de rigidité élastique, telles que le module de Young EEE, le module de cisaillement GGG et le coefficient de Poisson ν , qui ont été estimés en utilisant les approximations de Reuss, Voigt et Hill, données par les expressions suivantes [49-53] :

$$B_{V,R,H} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (\text{IV-6})$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV-7})$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{IV-8})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV-9})$$

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H}B_{VRH}}{G_{V,R,H} + 3B_{VRH}} \quad (\text{IV-10})$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{VRH} - E_{V,R,H}}{6B_{VRH}} \quad (\text{IV-11})$$

Les valeurs du module de Young (E), du module de cisaillement (G) et du coefficient de Poisson (ν), obtenues à partir des calculs, sont également présentées dans le tableau 3.

Pour chaque grandeur mécanique, on observe des écarts entre les valeurs obtenues, mais ceux-ci restent relativement faibles, ce qui est compréhensible étant donné les différences déjà notées pour la constante C_{44} .

Malgré ces différences, ces valeurs montrent le même comportement mécanique pour ce composé. De plus, on observe, pour les deux méthodes et pour une grandeur mécanique donnée, des écarts entre les valeurs de Reuss et celles de Voigt, et par conséquent par rapport à celles de Hill, ce qui indique que ce matériau est élastiquement anisotrope. Cela peut être confirmé par le facteur d'anisotropie de Zener A^Z [54] ou par l'indice d'anisotropie élastique universel A^U [55], qui sont respectivement donnés par :

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV-12})$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV-13})$$

Malgré les différences observées entre les deux méthodes, on constate qu'elles révèlent un comportement similaire en ce qui concerne l'anisotropie élastique. Les valeurs du facteur d'anisotropie de Zener A^Z sont nettement éloignées de 1, ce qui indique une forte déviation par rapport à l'isotropie parfaite.

De même, les valeurs de l'indice d'anisotropie élastique universel A^U sont sensiblement éloignées de zéro, confirmant ainsi que le composé **YPd^{HC}As** présente un comportement mécanique anisotrope marqué. Ces résultats corroborent les observations précédentes concernant la nature élastiquement anisotrope de ce matériau.

Pour mieux comprendre les directions pour lesquelles l'anisotropie est faible ou élevée, une étude plus détaillée est nécessaire. Des travaux précédents de Bouafia et al. [28,39] ont montré que la variation directionnelle du module de Young est suffisante pour cette analyse. Par conséquent, nous avons utilisé le modèle théorique de J. Nordmann et al. [56,57] pour tracer la surface directionnelle du module de Young en utilisant l'expression suivante :

$$E(d) = [d \otimes d : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad (\text{IV-14})$$

Dans cette équation, “ d ” et “ \mathcal{S} ” représentent respectivement le vecteur directionnel unitaire et la matrice d'élasticité inverse [58]. La surface directionnelle obtenue du module de Young est présentée dans la figure 3. Elle a une forme cubique, éloignée de la forme sphérique, ce qui confirme une fois de plus que ce matériau est élastiquement anisotrope.

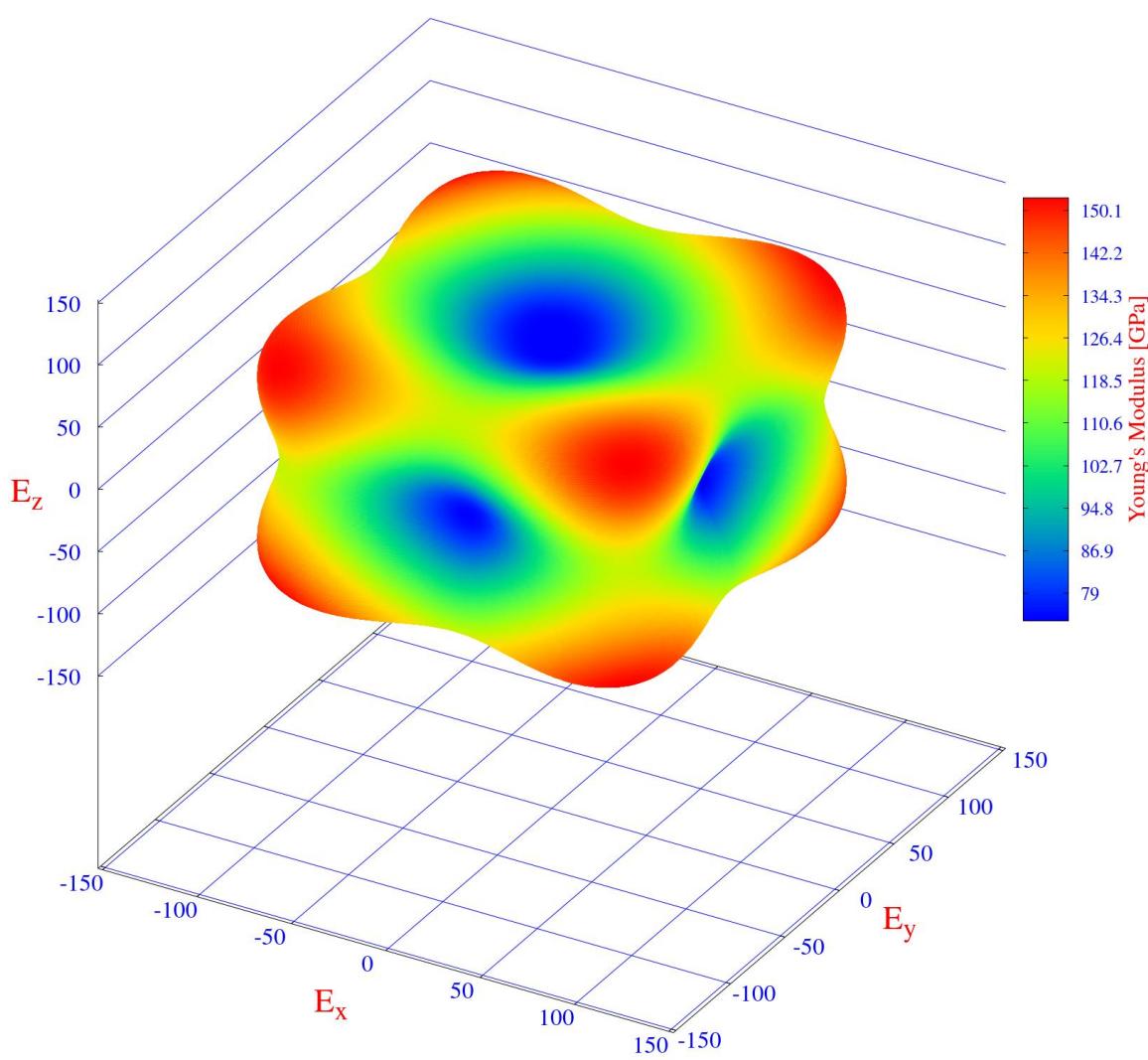


Figure IV.3 : Surface directionnelle du module de Young obtenue pour $YPd^{HC}As$.

IV.7 Comportement du réseau et Stabilité dynamique

Dans ce travail, et pour la première fois, nous avons confirmé la stabilité dynamique du semi-conducteur $YPd^{HC}As$, ce qui, après la confirmation de sa stabilité énergétique et mécanique, indique qu'il peut être synthétisé expérimentalement et exploité dans des applications optoélectroniques.

Étant donné qu'aucune étude n'a traité auparavant cette propriété dynamique et afin de garantir la précision des résultats, deux méthodes de calcul ont été adoptées:

- a)** DFPT (réponse linéaire) implémentée dans le code Quantum-Espresso.
- b)** Direct-Method implémentée dans le code PhononA, compatible avec tous les codes capables de calculer les forces HFF.

Dans ce travail, les calculs ont été réalisés à l'aide du code WIEN2k, basé sur la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave). Il convient de noter que, pour une courbe de dispersion des phonons, l'absence des Soft modes constitue un indicateur clair de la stabilité dynamique du matériau.

Par ailleurs, le composé étudié est un semi-conducteur possédant une structure non centro-symétrique, ce qui suggère la présence possible de champs électriques macroscopiques à longue portée. Ces derniers doivent être pris en compte dans le calcul des propriétés dynamiques, par l'ajout d'un terme non analytique [59], lequel entraîne, à proximité du point de haute symétrie Γ , une séparation des branches optiques en branches transverses et longitudinales — un phénomène connu sous le nom de séparation LO/TO (Longitudinal Optical / Transverse Optical) [60].

Figure IV.4 présente les courbes de dispersion des phonons obtenues avec et sans prise en compte de cette séparation LO/TO. Les résultats révèlent l'absence des soft modes (mode de fréquences imaginaires), ce qui confirme la stabilité dynamique du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ dans la structure half-Heusler, suggérant pour la première fois que ce matériau peut être synthétisé expérimentalement.

Les valeurs des fréquences vibratoires des modes optiques au point Γ , obtenues par deux méthodes — la méthode directe (Direct Method) et la théorie de la perturbation fonctionnelle de la densité (DFPT) sont très proches :

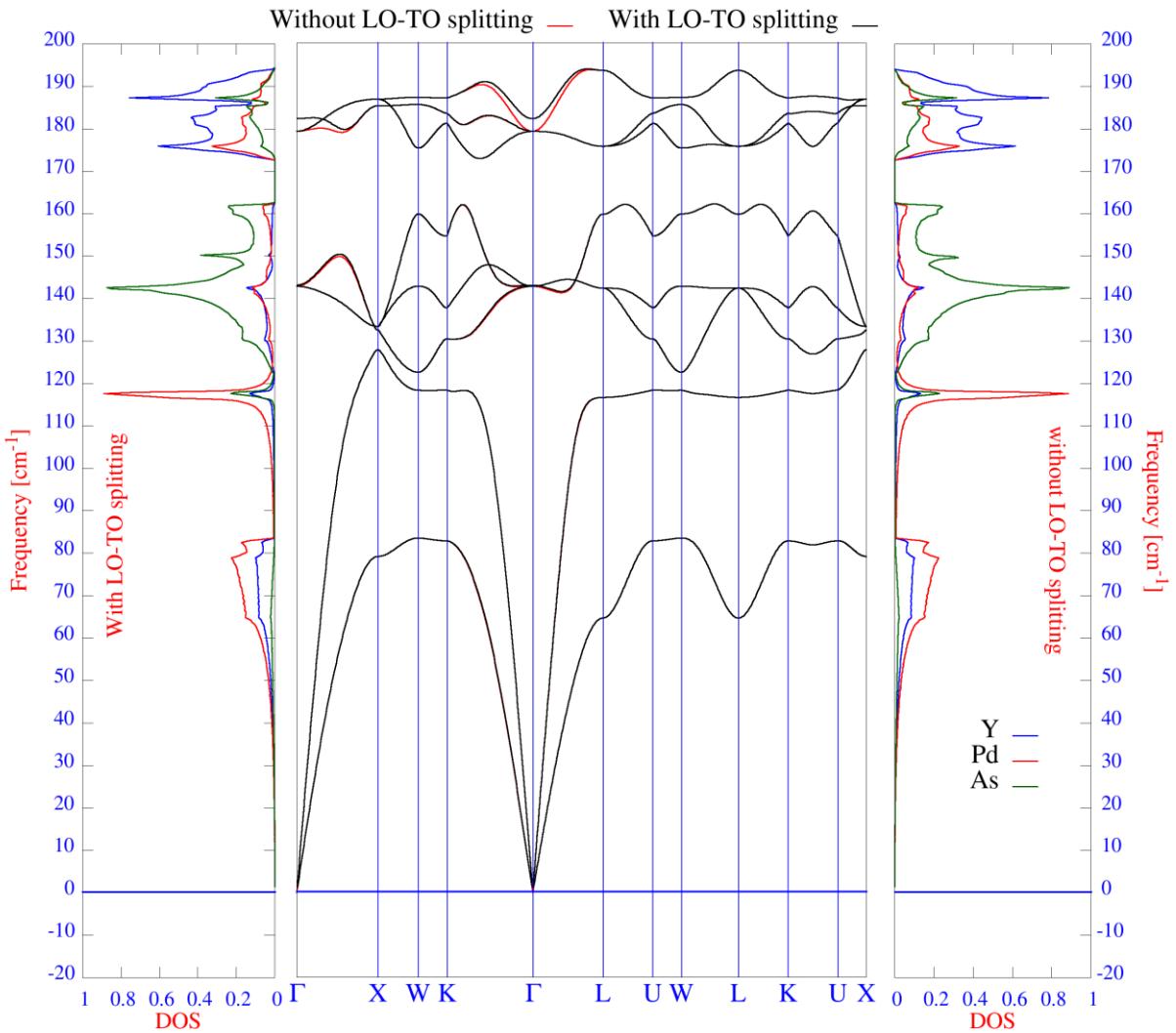


Figure IV.4 : Courbes de dispersion des phonons obtenues avec et sans prise en compte de la séparation LO/TO pour le composé $YPd^{HC}As$.

TO: $142,732^{\text{DM}}$ ($142,699^{\text{DFPT}}$), $179,224^{\text{DM}}$ ($179,491^{\text{DFPT}}$) ;

LO: $142,966^{\text{DM}}$ ($143,166^{\text{DFPT}}$), $182,226^{\text{DM}}$ ($180,858^{\text{DFPT}}$).

Cette concordance témoigne de la précision des méthodes utilisées ainsi que de la fiabilité des résultats obtenus.

En ce qui concerne les courbes de densité d'états phononiques partiels obtenues avec et sans la prise en compte de la séparation LO/TO, elles apparaissent quasiment identiques. Cela s'explique par la faiblesse du champ électrique macroscopique dans ce matériau, elle-même due à la faible contribution du caractère ionique des liaisons.

Concernant les branches acoustiques (basses fréquences), la contribution dominante est celle des atomes de palladium (Pd), en raison de leur masse atomique élevée. Pour les branches optiques de basses fréquences, les atomes d'arsenic (As) jouent un rôle prédominant, tandis que les branches optiques de hautes fréquences sont largement dominées par les vibrations des atomes d'yttrium (Y).

IV.8 Propriétés électroniques

Dans cette section, nous examinons en profondeur les propriétés électroniques du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ cristallisant dans la structure half-Heusler, en nous concentrant particulièrement sur son comportement semi-conducteur. Les composés de type half-Heusler suscitent un intérêt croissant en raison de leur grande stabilité structurale et de leurs caractéristiques électroniques prometteuses, notamment pour des applications dans les domaines de l'électronique, de la spintronique et de la thermoélectricité.

Il est bien établi que les approches de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant les approximations semi-locales telles que la Local Density Approximation (LDA) ou la Generalized Gradient Approximation (GGA) présentent des limites notables, notamment une sous-estimation systématique de la largeur de la bande interdite (band gap) dans les matériaux semi-conducteurs [61-63]. Cette sous-estimation constitue une entrave à la prédiction fidèle des propriétés électroniques, en particulier lorsque l'exactitude du band gap est déterminante pour l'évaluation du potentiel applicatif du matériau.

Afin de surmonter cette limitation, nous avons eu recours au potentiel d'échange modifié de Becke-Johnson (TB-mBJ), tel que formulé par F. Tran et P. Blaha [63]. Ce potentiel, spécifiquement conçu pour améliorer la précision du calcul des gaps électroniques tout en conservant une charge computationnelle modérée, s'est révélé particulièrement efficace pour fournir des estimations cohérentes avec les résultats expérimentaux, surpassant ainsi les performances des fonctionnelles semi-locales classiques. L'adoption du TB-mBJ dans le cadre de la présente étude permet donc une description plus réaliste du comportement électronique du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, notamment en ce qui concerne la nature (directe ou indirecte) et la valeur du gap, éléments cruciaux pour toute perspective d'exploitation technologique du matériau.

Il a déjà été démontré que cette méthode fournit des résultats pour l'énergie de gap d'une précision comparable à celle des approches les plus rigoureuses, telles que la méthode GW

[64]. Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 3, mettent clairement en évidence la différence significative entre les valeurs calculées à l'aide de la fonctionnelle GGA-PBE et celles obtenues avec le potentiel TB-mBJ.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec la méthode GGA indiquent que le gap fondamental est de nature directe, entre les points Γ et Γ . En revanche, la méthode TB-mBJ montre qu'il s'agit d'un gap indirect, entre les points Γ et ΓX (le minimum de la bande de conduction se trouve entre les points de symétrie Γ et X voir figures 5 et 6). Il est important de noter que la présence d'électrons localisés de type d ou f suggère une interaction spin-orbite (SOC), qu'il convient de prendre en compte dans l'analyse.

Pour prouver la présence de l'interaction spin-orbite (SOC), nous avons tracé dans la figure 5 les structures de bandes électroniques obtenues avec et sans SOC. On peut y observer clairement des décalages et des divisions des bandes, principalement dans celles formées par les états $Pd-d$ (bande de valence) et $Y-d$ (bande de conduction) (voir figure 6). Ces résultats confirment la présence des interactions spin-orbite, qu'il est crucial de prendre en compte dans l'étude électronique. L'effet SOC a modifié les positions énergétiques des bandes, en particulier au minimum de la bande de conduction, montrant que l'effet SOC réduit légèrement la valeur de l'énergie du gap sans en modifier la nature. Les résultats des gaps direct et indirect sont présentés dans le tableau 3.

Nous constatons que les résultats obtenus par la méthode TB-mBJ (avec et sans SOC), considérés comme les plus précis, montrent que le gap fondamental est de nature indirecte, avec un maximum de la bande de valence (VBM) situé au point de haute symétrie Γ . Le minimum de la bande de conduction (CBM) se trouve entre les points Γ et X de haute symétrie (noté ΓX dans le tableau 3).

Tableau IV.4 : Valeurs calculées des gaps direct et indirect (en eV) ainsi que de l'indice de réfraction statique $n(0)$, obtenues à l'aide de la fonctionnelle GGA-PBE et du potentiel TB-mBJ, avec et sans SOC, accompagnées des résultats comparatifs disponibles.

	GGA-PBE	TB-mBJ	TB-mBJ+SOC
Band-Gap			
Direct $\Gamma - \Gamma$	0.10	0.78	0.73
Indirect $\Gamma - \Gamma X$	-	0.54	0.48
Other theoretical works	-	-	0.49 [11]
Static refractive index			
$n(0)$	4.57	3.84	3.86

Le gap direct est de nature Γ - Γ .

Les résultats montrent que la valeur du gap direct est proche de celle du gap indirect, ce qui indique que ce composé possède un gap étroit et de bonnes propriétés optoélectroniques. En conséquence, l'indice de réfraction statique $n(0)$ a été estimé, et les résultats sont également présentés dans le tableau 3. Nous remarquons que les valeurs de $n(0)$ ont été estimées pour la première fois dans ce travail. La valeur de l'énergie du gap trouvée par (TB-mBJ)+SOC est très proche de la valeur théorique présente dans la littérature **[11]**, ce qui témoigne de sa précision.

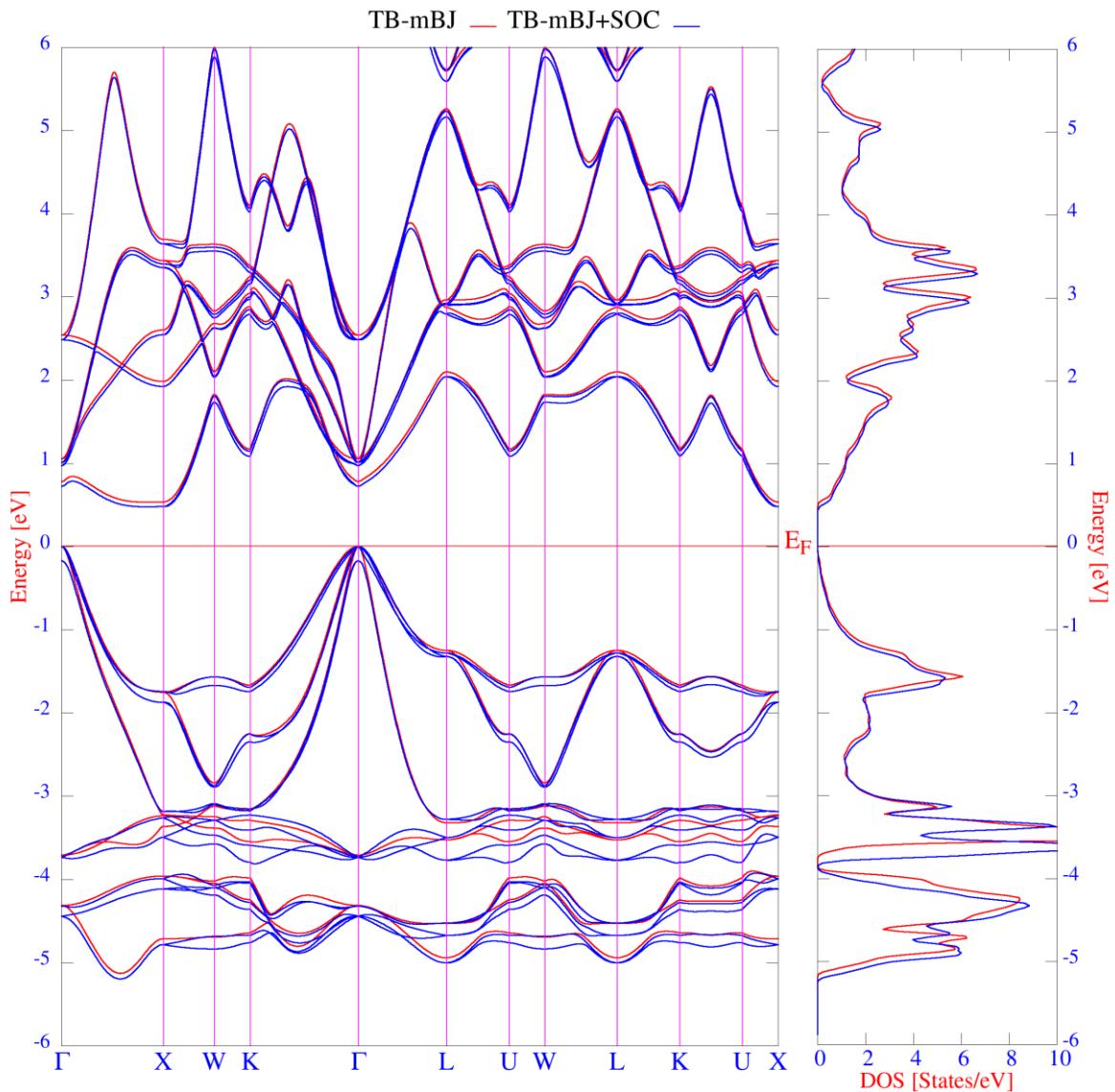


Figure IV.5 : Structure de bande électronique et courbes de densité d'états totale obtenues par TB-mBJ sans interaction spin-orbite (SOC) pour le composé YPd^HAs .

Pour comprendre la composition des bandes et la véritable nature des gaps (direct et indirect), nous avons tracé dans la **Figure IV.6** la structure de bandes projetée (fat-band), parallèlement aux courbes de densité d'états partielles, obtenues avec le potentiel TB-mBJ+SOC.

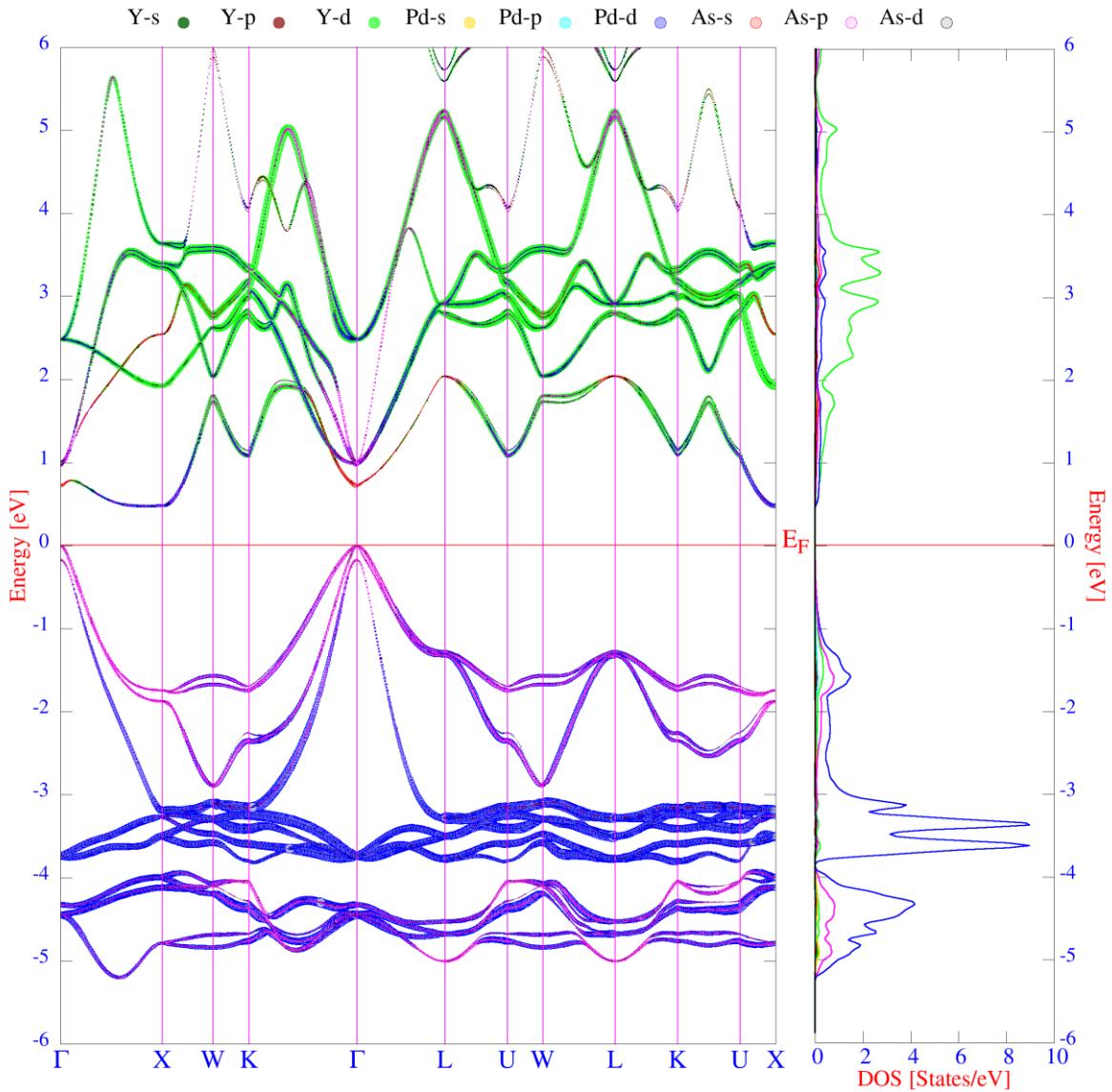


Figure IV.6 : Courbes de la structure de bande projetée (fat-band) et des densités d'états partielles obtenues par la méthode TB-mBJ avec interaction spin-orbite (TB-mBJ+SOC) pour le composé $YPd^{HC}As$.

Ces résultats sont considérés comme plus fiables en raison de la précision du potentiel TB-mBJ et de la présence déjà prouvée des interactions SOC. Les résultats montrent que la région du VBM, proche du point Γ , est principalement formée par des états As-p, avec une faible contribution des états Pd-d. Le CBM (situé entre Γ et X) est principalement constitué des états Pd-d, tandis qu'à proximité du point Γ , les bandes sont principalement formées par des états As-s. La bande de valence présente une forte hybridation entre les états Pd-d et As-p, ce qui indique un caractère covalent des liaisons Pd-As. Elle est principalement formée de ces deux types d'états, avec une petite contribution des états Y-d et Pd-p, également hybridisés. Cela

indique également que les liaisons Y-Pd sont de nature covalente (ce qui sera confirmé dans la section des liaisons). La bande de conduction est principalement formée des états Y-d et Pd-d, avec une petite contribution des états As-s et As-p. Les résultats obtenus sans/avec SOC montrent qu'il n'y a pas d'inversion de bandes entre le VBM et le CBM, ce qui confirme la nature triviale de ce semi-conducteur à gap étroit.

IV.9 Propriétés de liaison

L'analyse de la nature des liaisons entre les différents atomes permet d'expliquer la stabilité des $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ dans la structure half-Heusler. Plusieurs techniques d'analyse théorique permettent d'identifier avec précision les différentes liaisons présentes dans un matériau. Dans ce travail, nous avons adopté la méthode **QTAIM** implémentée dans le code **Critic2**. Ce modèle théorique repose sur une analyse topologique de la densité électronique $\rho(r)$ et, plus précisément, sur la détermination du gradient de densité électronique $\nabla\rho(r)$ en chaque point de la structure, ce qui permet de localiser les points critiques de liaison (Bond Critical Points BCPs) de cette topologie [33,34]. La localisation des différents centres de liaison ainsi que leur nombre est liée à la position des points critiques de liaison (BCPs).

Pour les $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, l'analyse topologique a révélé la présence de seulement deux types de liaisons : **Y-Pd** et **Pd-As**, dont les positions des BCPs sont indiquées dans le tableau 4. Afin de déterminer la nature de ces liaisons, une analyse plus approfondie est nécessaire. Le Laplacien de la densité électronique $\Delta\rho_b(r)=\nabla^2\rho$ au niveau des BCPs permet de différencier une liaison covalente d'une liaison ionique en fonction de son signe [65], mais ce critère à lui seul est insuffisant pour identifier d'autres types de liaisons (métalliques, covalente, intermédiaires, van der Waals, etc.). Ainsi, l'analyse d'autres caractéristiques de la densité électronique au niveau des BCPs est essentielle [66], telles que : la densité d'énergie potentielle électronique **V_b**, la densité d'énergie cinétique **G_b**, la densité d'énergie totale **H_b** [67-70], le rapport $|\mathbf{V}_b|/\mathbf{G}_b$ et l'**index de délocalisation (DI)** [37]. Les valeurs de ces grandeurs sont données dans le tableau 4, où l'on constate que les résultats pour les liaisons Y-Pd et Pd-As sont pratiquement identiques, ce qui montre qu'elles partagent la même nature.

D'après les critères mentionnés dans les références [67-70], les valeurs obtenues indiquent que les liaisons Y-Pd et Pd-As sont de nature **dative** (covalente coordonnée). L'index DI permet d'identifier l'ordre de ces liaisons ; leurs valeurs étant inférieures à 1, cela indique qu'elles sont de type « liaison simple ». Les valeurs de DI pour les deux liaisons sont proches de celles obtenues précédemment. Cette nature dative peut être expliquée par la charge topologique des

différents atomes $\mathbf{Q}\Omega$. Rappelons que **QTAIM** considère les atomes comme des bassins électroniques délimités par des surfaces où le gradient de densité électronique disparaît [33,34]. Les bassins électroniques des atomes Y, Pd et As sont montrés dans la figure 7 (obtenue avec le logiciel **Blender** [71]). Les charges topologiques sont faibles, ce qui explique le faible écart Lo/To dans l'étude dynamique et confirme la nature covalente coordonnée (dative) des liaisons. La charge topologique des atomes Y est positive, tandis que celles des atomes Pd et As sont négatives.

Tableau IV.5 : Valeurs calculées des paramètres suivants aux points critiques de liaison (BCPs) : positions des BCPs, densité électronique ρ_b (e/bohr^3), Laplacien de la densité électronique ∇^2_b (e/bohr^5), densité d'énergie totale H_b (a.u.), densité d'énergie cinétique G_b (a.u.), densité d'énergie potentielle électronique V_b (a.u.), ratio $|V_b|/G_b$, indice de délocalisation DI et charges topologiques Q_Ω .

Bond	BCPs position	ρ_b	∇^2_b	H_b	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	DI
Y-Pd	(0.381,0.381,0.381)	0.0437	0.0864	-	0.0300	-	1.28	0.3598 (0.355[10])
Pd-As	(0.127,0.127,0.127)	0.0463	0.0727	-	0.0293	-	1.38	0.6366 (0.617[10])
Q_Ω								
Y		Pd			As			
+1.68 (+1.65[10])		-0.84 (-0.83[10])			-0.83 (-0.82[10])			

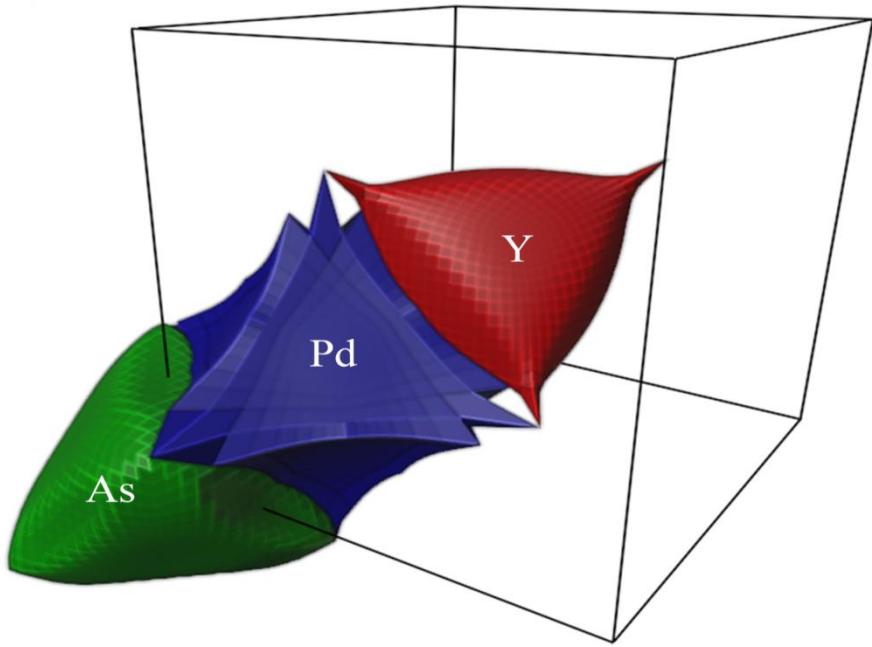


Figure IV.7 : Représentation 3D des bassins électroniques des atomes de Y, Pd et As dans le composé $YPd^{HC}As$.

De plus, en examinant les positions des BCPs, on remarque que les électrons participant aux liaisons datives proviennent des atomes Y pour les liaisons Y-Pd (en raison de la charge positive de Y) et des atomes Pd pour les liaisons Pd-As (en raison de la charge négative des atomes As et de la charge plus faible des atomes Pd comparée à celle des atomes Y). Les valeurs obtenues pour les charges topologiques sont très proches des valeurs théoriques de comparaison, ce qui confirme leur précision.

IV.10 Propriétés Optique

L’interaction entre le rayonnement et la matière provoque des transitions électroniques, dont l’étude permet de comprendre le comportement optique des matériaux. Ces propriétés optiques sont décrites à l’aide de la fonction diélectrique complexe :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$$

Cette fonction traduit la réponse électronique du matériau à une excitation lumineuse. Dans ce cadre, l’étude des propriétés optiques du composé demi-Heusler YPdAs a été réalisée à partir des calculs de cette fonction diélectrique, selon deux approximations différentes : la GGA-PBE et la TB-mBJ. L’analyse de ces fonctions permet ainsi d’établir un lien direct entre la structure de bandes électronique calculée et les propriétés optoélectroniques du matériau.

IV.10.1. Partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$

La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ est directement liée à la polarisation électronique induite par le champ électromagnétique incident. Sous l’approximation GGA-PBE (Fig. IV.8), $\epsilon_1(\omega)$ présente une valeur statique élevée au voisinage de zéro énergie, indiquant une forte capacité du matériau à se polariser sous un champ externe. Un maximum marqué est observé dans la région de faible énergie (~1,5 eV – 2 eV), suivi d’une décroissance progressive jusqu’à des valeurs négatives entre environ 3 eV et 8 eV, traduisant une réponse métallique dans cette plage d’énergie.

Cette région négative de $\epsilon_1(\omega)$ correspond à une réflexion intense du rayonnement incident, caractéristique des transitions interbandes entre les bords de la bande de valence et de la bande de conduction.

En revanche, sous le potentiel d’échange-corrélation TB-mBJ (Fig. IV.9), la courbe de $\epsilon_1(\omega)$ conserve une allure générale similaire mais avec un décalage des pics vers des énergies légèrement plus élevées, ce qui traduit un effet d’élargissement du gap. La valeur statique $\epsilon_1(0)$ demeure élevée, mais la décroissance vers des valeurs négatives se produit à des énergies supérieures, confirmant que le potentiel TB-mBJ reproduit mieux la nature semi-conductrice du composé, en corrigeant la sous-estimation du gap inhérente à la GGA. L’ordre de grandeur des valeurs maximales de $\epsilon_1(\omega)$ (≈ 20) indique un comportement polarisable, cohérent avec la nature covalente du réseau cristallin YPdAs (ce qui est confirmé dans la section des liaisons).

IV.10.2 Partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$

La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ correspond aux processus d'absorption optique dus aux transitions interbandes directes autorisées. Sous l'approximation GGA-PBE, $\varepsilon_2(\omega)$ démarre à très faible énergie ($\approx 0,1$ eV), ce qui traduit une sous-estimation du gap optique. Plusieurs pics prononcés sont observés entre 2 eV et 6 eV, correspondant aux transitions électroniques des états 4d de Pd et 4p d'As vers la bande de conduction. Ces pics résultent d'une forte densité d'états disponibles dans ces régions énergétiques, responsables d'une absorption marquée dans le domaine visible et ultraviolet proche.

Sous l'approximation TB-mBJ, on observe un décalage net du premier pic d'absorption vers des énergies plus élevées ($\sim 0,8$ eV), indiquant une amélioration notable de la précision du calcul du gap optique. La structure de $\varepsilon_2(\omega)$ présente des pics plus fins et mieux définis, témoignant d'une redistribution plus réaliste des transitions optiques dans la bande interdite corrigée. L'augmentation de l'énergie seuil d'absorption confirme la meilleure représentation du comportement semi-conducteur du YPdAs obtenue par TB-mBJ, en accord avec les données de la littérature sur des systèmes similaires.

IV.10.3 Gap optique

Le gap optique a été déterminé à partir du seuil d'apparition de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$, c'est-à-dire à la première énergie non nulle d'absorption optique. Sous GGA-PBE, la valeur du gap optique est de 0,10 eV, alors qu'elle s'élève à 0,78 eV sous TB-mBJ. Cette dernière valeur est en excellent accord avec le gap électronique indirect extrait de la structure de bandes calculée précédemment, ce qui confirme la cohérence interne des résultats obtenus. La forte différence entre les deux valeurs s'explique par le fait que la GGA-PBE tend à sous-estimer systématiquement la largeur de la bande interdite, tandis que le potentiel TB-mBJ, mieux adapté aux systèmes à corrélation modérée, corrige efficacement cette limitation.

Ainsi, l'analyse conjointe des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique met en évidence l'impact significatif du choix du potentiel d'échange-corrélation sur les propriétés optiques simulées. L'approximation TB-mBJ fournit une description plus fidèle du comportement optoélectronique du composé YPdAs, suggérant que ce dernier peut présenter un intérêt potentiel dans des dispositifs optoélectroniques fonctionnant dans l'infrarouge proche et le visible.

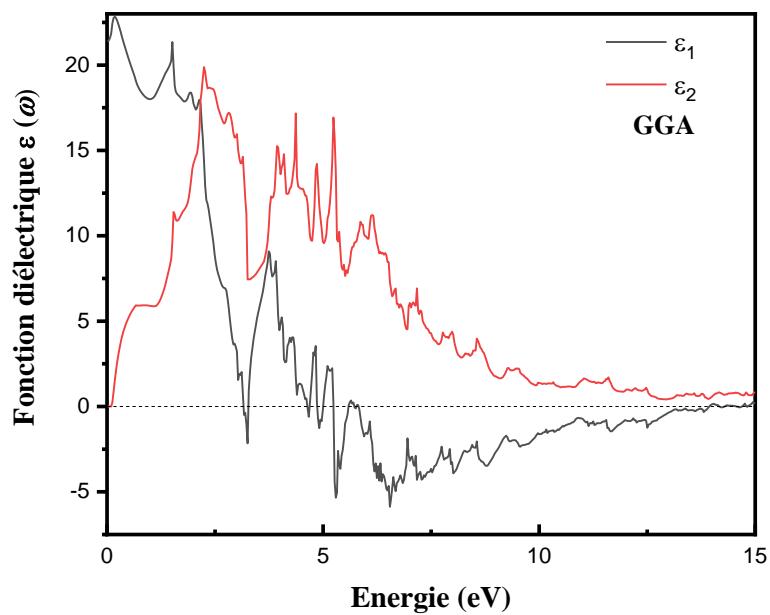


Figure IV.8: Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé YPdAs calculée selon l'approximation GGA-PBE.

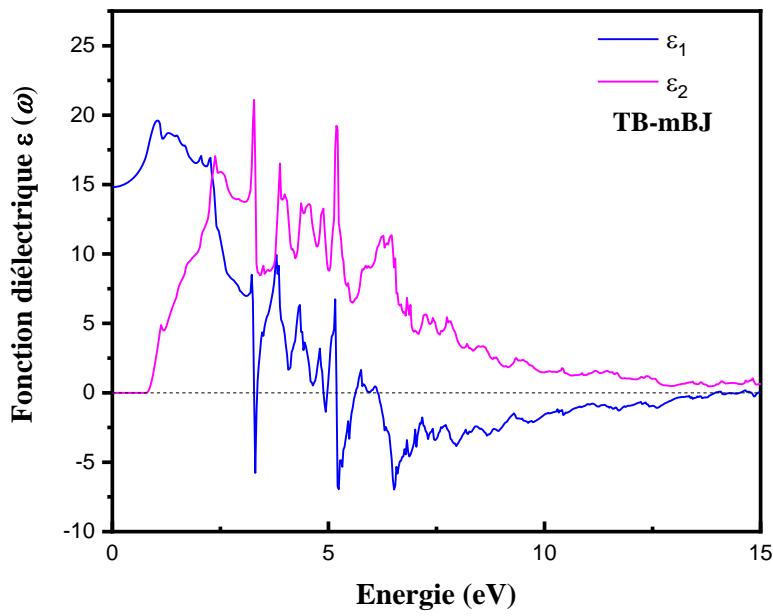


Figure IV.9: Partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du composé YPdAs calculée selon l'approximation TB-mBJ.

IV.11 Propriétés magnétiques

L'étude des propriétés magnétiques du composé demi-Heusler YPdAs a été réalisée à partir des calculs *ab initio* effectués avec le code WIEN2k, basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Afin d'examiner le comportement magnétique éventuel du composé, différents calculs de spin ont été menés, notamment dans les configurations non spin-polarisée (NSP) et spin-polarisée (SP). Les résultats obtenus montrent que les deux configurations présentent des énergies totales quasiment identiques, avec une différence négligeable, ce qui indique l'absence de moment magnétique spontané dans le système.

En d'autres termes, la densité d'états projetée (PDOS) révèle une superposition parfaite des contributions de spin-up et spin-down, confirmant que le composé YPdAs adopte un état non magnétique (NM) à son état fondamental. Ce comportement peut être attribué à la nature électronique de ses constituants : le palladium (Pd), doté d'une sous-couche déjà remplie, ne favorise pas la polarisation de spin, tandis que l'yttrium (Y) et l'arsenic (As) ne possèdent pas de moments magnétiques intrinsèques significatifs. Par conséquent, le composé YPdAs se caractérise par un couplage spin totalement compensé et une structure électronique stable dans la phase non magnétique, ce qui est en accord avec les résultats précédemment rapportés pour d'autres composés demi-Heusler similaires contenant des éléments du groupe du palladium tels que YPdSb et YPdBi, qui présentent un comportement diamagnétique ou non magnétique similaire [72–75].

Références

- [1] N. Bouzouira et al., Materials Science in Semiconductor Processing 38 (2015) 126–136
- [2] T.M. Ashani et al., Materials Science in Semiconductor Processing 123 (2021) 105548
- [3] N. Kaur et al., Materials Science in Semiconductor Processing 165 (2023) 107676.
- [4] M.A. Sattar et al., Materials Science in Semiconductor Processing 155 (2023) 107233.
- [5] E. Kilit Dogan and S. Erden Gulebaglan, Materials Science in Semiconductor Processing 138 (2022) 106302.
- [6] D. Shobana Priyanka et al., Materials Science in Semiconductor Processing 159 (2023) 107367
- [7] G. Ding, G.Y. Gao, K.L. Yao, J. Phys. D Appl. Phys. 47 (2014) 385305–385310.
- [8] J. Nagura, T.M. Ashani, P.O. Adebambo et al., Computational Condensed Matter 26 (2021) e00539.
- [9] M Atif Sattar et al., Chin. Phys. B Vol. 25, No. 10 (2016) 107402.
- [10] D. Bende, Y. Grin and F.R. Wagner, Chem. Eur. J., 20 (2014) 9702-9708.
- [11] K. Bilińska and M.J. Winiarski, Solid State Communications 364 (2023) 115133.
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen and L.D. Marks, J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2. P.
- [16] P. Giannozzi et al., J. Phys.:Condens. Matter 21 395502 (2009).

[17] P. Giannozzi et al., *J. Phys.:Condens. Matter* 29 465901 (2017).

[18] P. Giannozzi et al., *J. Chem. Phys.* 152 154105 (2020).

[19] A. Dal Corso, *Computational Material Science* 95 (2014) 337.

[20] <https://dalcorso.github.io/pslibrary/>

[21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.

[22] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 16223.

[23] K. Parlinski, Z.Q. Li, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 4063.

[24] K. Parlinski, *Software PhononA*, Cracow (2017).

[25] K. Parlinski, *Phys. Rev. B* 98 (2018) 054305.

[26] X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10355.

[27] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 515-562.

[28] H. Bouafia, B. Sahli, M. Bousmaha, B. Djebour, A. Dorbane, S. Mokrane, S. Hiadsi, *Solid State Sciences* 118 (2021) 106677.

[29] A. Hireche Baghdad et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 167 (2022) 110756.

[30] Linfeng Zhang et al., *J. Chem. Phys.* 156, 124107 (2022).

[31] Paolo Giannozzi, Stefano de Gironcoli, Pasquale Pavone, and Stefano Baroni, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.

[32] S.J. Ahmed et al. / *Computer Physics Communications* 184 (2013) 647–651.

[33] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, *Rep. Prog. Phys.* 44 (1981) 893.

[34] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1990.

[35] A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. Martín Pendás and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 157–166.

[36] A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1007-1018.

[37] A. Otero-de-la-Roza, Ángel Martín Pendás and Erin R. Johnson, *J. Chem. Theory Comput.* 2018, 14, 9, 4699–4710

[38] D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* 88, 085117 (2013).

[39] H. Bouafia, G. Uğur, M. Güler, E. Güler and Ş. Uğur, *Materials Science in Semiconductor Processing* 146 (2022) 106659.

[40] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, 44 (2011) 1272-1276.

[41] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, (1944) 244.

[42] M. Jamal, et al., *J. Alloys Compd.*, 735 (2018) 569–579.

[43] M. Jamal, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, H.A. Rahnamaye Aliabad, *Comput. Mater. Sci.*, 95 (2014) 592–599.

[44] https://dalcorso.github.io/thermo_pw/

[45] A. Dal Corso, *J. Phys.: Condens. Matter* 28, 075401 (2016).

[46] B. Boughoufala et al., *J. Supercond. Nov. Magn.* 32 (2019) 4005–4020.

[47] M. Born, K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, 1954.

[48] V. Shrivhare, S.A. Khandy, D.C. Gupta, *Sci Rep* 13 (2023) 9115.

[49] R. Hill / *Proc. Phys. Soc. A*, 65 (1952) 349.

[50] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.

[51] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischman (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.

[52] A. Israr et al., *Materials Science in Semiconductor Processing* 171 (2024) 107901.

[53] E. Kilit Dogan and S. Erden Gulebaglan, Materials Science in Semiconductor Processing 138 (2022) 106302.

[54] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.

[55] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Physical Review Letters, 101 (2008) 055504.

[56] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, Continuum Mech. Thermodyn. 30 (2018) 689–708.

[57] <https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/>

[58] Fedorov, F.I.: Theory of Elastic Waves in Crystals. Plenum Press, New York (1968).

[59] K. Parlinski, P. Piekarcz, J Raman Spectrosc., 52 (2021) 1346–1359.

[60] K. Parlinski, Materials Science-Poland, 23 (2005) 2.

[61] E. Engel and S.H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.

[62] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. B 50 (1994) 7279.

[63] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 (2009) 226401.

[64] B. Sana et al., Optik, 168 (2018) 196-207.

[65] Carlo Gatti, Z. Kristallogr. 220 (2005) 399–457.

[66] A. Kadri et al., Physica B: Condensed Matter, 667 (2023) 415212.

[67] Christine Lepetit, Pierre Fau, Katia Fajerwerg, Myrtil L. Kahn, Bernard Silvi, Coordination Chemistry Reviews 345 (2017) 150-181.

[68] Giuliana Gervasio, Riccardo Bianchi, Domenica Marabello, Chemical Physics Letters 387 (2004) 481–484.

[69] Hailong Yang, Pascal Boulet, Marie-Christine Record, Computational and Theoretical Chemistry 1178 (2020) 112784.

[70] Riccardo Bianchi, Giuliana Gervasio, and Domenica Marabello, Inorg. Chem. 2000, 39, 2360-2366.

[71] Blender - a 3D modelling and rendering package. Blender Foundation, Amsterdam.

<http://www.blender.org>.

[72] Gofryk, K., Kaczorowski, D., Plackowski, T., Mucha, J., Leithe-Jasper, A., Schnelle, W., & Grin, Y. (2007). Magnetic, transport, and thermal properties of the half-Heusler compounds ErPdSb and YPdSb. *Physical Review B*, 75(22), 224426.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224426>

[73] Nakajima, Y., Hu, R., Kirshenbaum, K., et al. (2015). Topological RPdBi half-Heusler semimetals: A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors. *Science Advances*, 1(5), e1500242. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500242>

[74] Radmanesh, S. M. A., Martin, C., Zhu, Y., et al. (2018). Evidence for unconventional superconductivity in half-Heusler YPdBi and TbPdBi compounds revealed by London penetration depth measurements. *Physical Review B*, 98(24), 241111.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.241111>

[75] Bhattacharya, A., Bhardwaj, V., Mani, B. K., Dutt, J., & Chatterjee, R. (2021). Strain-tunable triple point fermions in diamagnetic rare-earth half-Heusler alloys. *Scientific Reports*, 11, 90850. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90850-y>

Conclusion Générale

Cette thèse a permis de réaliser une étude approfondie du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ dans la structure half-Heusler, en abordant plusieurs aspects clés de ses propriétés mécaniques, dynamiques, électroniques et de liaison. À travers une série de calculs de première principe et d'analyses détaillées, nous avons apporté de nouvelles perspectives sur le comportement de ce matériau, en identifiant les facteurs influençant sa stabilité et ses performances potentielles pour des applications technologiques avancées.

L'une des contributions majeures de ce travail a été de confirmer la stabilité mécanique de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, un critère fondamental pour son utilisation dans des dispositifs modernes. L'analyse des modules de rigidité, des indices d'anisotropie élastique et des autres propriétés mécaniques a permis de mettre en lumière le caractère anisotrope de ce matériau, ce qui est d'une grande importance pour la conception de dispositifs nécessitant une résistance mécanique élevée et bien contrôlée.

Sur le plan dynamique, l'étude des propriétés phononiques a permis de démontrer que $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ est un matériau stable, sans modes mous, ce qui renforce son potentiel pour des applications dans des environnements où des vibrations et des perturbations thermiques sont présentes. Cette analyse a ouvert la voie à une meilleure compréhension de la stabilité dynamique des matériaux half-Heusler et a permis de valider les conditions nécessaires pour leur exploitation optimale dans des technologies avancées.

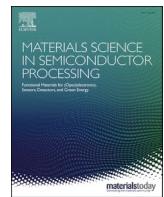
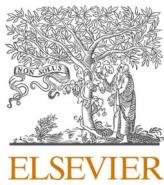
L'aspect électronique de cette thèse a permis de déterminer que $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ présente un gap indirect, avec un minimum de conduction situé entre les points de haute symétrie Γ et X . Ce résultat, validé par l'utilisation de la méthode TB-mBJ, constitue un apport significatif à la littérature, notamment pour les applications optoélectroniques où la nature du gap est un paramètre clé. De plus, l'influence des interactions spin-orbite sur la structure des bandes électroniques a été examinée, fournissant un cadre théorique important pour la compréhension des propriétés électroniques des matériaux de type half-Heusler.

En ce qui concerne les liaisons atomiques, l'analyse QTAIM a permis d'approfondir notre connaissance des interactions au sein de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$. Les résultats obtenus sur la nature des liaisons Y-Pd et Pd-As, principalement covalentes de type dative, ont permis d'éclairer les mécanismes sous-jacents à la stabilité et à la cohésion du matériau, offrant ainsi une base

solide pour d'éventuelles études ultérieures sur l'optimisation des propriétés de ces matériaux pour des applications spécifiques.

En conclusion, cette thèse a permis de jeter les bases d'une meilleure compréhension des propriétés fondamentales du composé $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, en montrant son potentiel pour des applications dans divers domaines de la technologie des matériaux, notamment les dispositifs thermoélectriques, optoélectroniques et spintroniques. Les résultats obtenus ouvrent la voie à de futures recherches sur les matériaux de type half-Heusler et leurs applications pratiques, en contribuant à l'avancement des connaissances sur les matériaux semi-conducteurs complexes et en offrant de nouvelles pistes pour le développement de matériaux fonctionnels aux propriétés optimisées.

Enfin, bien que cette étude ait permis d'explorer en détail les propriétés de $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, de nombreuses questions restent ouvertes et méritent d'être approfondies. Parmi celles-ci, l'impact des imperfections cristallines sur les propriétés mécaniques et électroniques du matériau, ainsi que les effets de dopage sur les performances des dispositifs, représentent des axes de recherche prometteurs pour des études futures. L'exploitation des matériaux de type half-Heusler dans des applications à haute performance pourrait ainsi bénéficier de ces recherches complémentaires, qui pourraient ouvrir de nouvelles perspectives pour la conception de matériaux de plus en plus performants et adaptés aux exigences des technologies de demain.



Mechanical and dynamical stability, electronic and bonding properties of a new narrow-gap semiconductor YPdAs Half-Heusler: DFT and QTAIM study

M. Lazab ^{c, **}, B. Djebour ^a, H. Bouafia ^{a,*}, M. Bousmaha ^b, B. Sahli ^a, K. Boudia ^{a,d}

^a Physical Engineering Laboratory, University of Tiaret, 14000, Algeria

^b Research Laboratory of Industrial Technologies, Faculty of Applied Sciences, University of Tiaret, 14000, Algeria

^c Synthesis and Catalysis Laboratory, University of Tiaret, 14000, Tiaret, Algeria

^d Department of Materials Science, Faculty of Science and Technology, Tissemsilt University, 38000, Tissemsilt, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

YPdAs
FP-LAPW and PPs
Semiconductor
Dynamical stability
QTAIM

ABSTRACT

YPdAs is a semiconductor with an indirect band-gap of a value close to that of the direct one. Despite its important semiconductor behaviour, this half-Heusler compound has not yet been synthesized. Therefore, the main objective of this work is to confirm its energetic, mechanical and dynamical stability to prove that it can be formed experimentally and exploit it in optoelectronic applications. We have adopted two calculation methods to ensure accuracy of the results: FP-LAPW and PPs. Both methods gave negative formation energy values, which confirmed the energetic stability of YPdAs. Furthermore, YPd^{HC}As structure is the most stable. In this structure, the estimated elastic stiffness constants C_{ij} perfectly satisfy the mechanical stability criteria. The analysis of phonon dispersion curve has shown a similarity between the two adopted methods (Direct method and DFPT). Given the absence of soft modes, the dynamical stability is confirmed for the first time. From the above, we confirm the possibility of synthesizing this compound experimentally. The electronic results show that the band-gap is indirect. There is no band inversion between VBM and CBM, which shows the trivial nature of this semiconductor. The detailed analysis of the bonds between the different atoms of this compound using QTAIM has shown the presence of only two bonds (Y-Pd and Pd-As) that have a similar character of a dative nature.

1. Introduction

Semiconductors are the basis of nearly all electronic devices that currently exist because of their several physical properties not found in another family of materials. The discovery of new semiconductor materials, by theoretical (ab-initio) or experimental methods, also represents a powerful factor, which has contributed to the expansion of this range by offering materials that do not exist naturally but can be synthesized experimentally [1].

Research works based on ab-initio methods have contributed significantly to the discovery of new semiconductor materials [2], or to the study of new physical properties of already synthesized semiconductors. These semiconductors have very fascinating physical properties that we have to exploit in several fields of applications such as photovoltaic [3], electromagnetism [4], optic [5], high-temperature devices [6], satellite, etc.

Half-Heuslers are among families that contain semiconductor

materials widely used in several fields of application. Half-Heuslers based on Yttrium (Y) or Palladium (Pd) or Arsenic (As) are part of this family of materials, where many researchers have focused their studies on the exploration of their important physical properties or the proposals for new materials that have not yet been synthesized. G. Ding et al. [7] have studied the thermoelectric performance of PdYSb Half-Heusler compound by using first-principles calculations. J. Nagura et al. [8] have reported that the calculated Seebeck coefficients for PdHfSn is 56.11 $\mu\text{V/K}$ at 300 K, which increased to 146.19 $\mu\text{V/K}$ at 1200 K. Atif et al. [9] have conducted a theoretical investigation on the half-metallic ferromagnetism behavior in YCrSb and YMnSb alloys.

David Bende et al. [10] have carried out a detailed study on a wide range of Half-Heusler materials, where they first started by determining the most stable phase by substitution between atomic positions noting HC (the heterocubic site) for the atom that occupies the center of the heterocubic site with (0.25,0.25,0.25) position. They have already noted that YPdAs is not yet synthesized and that YPd^{HC}As structure is the most

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: meriem.lazab@univ-tiaret.dz (M. Lazab), bouafia.hamza@univ-tiaret.dz (H. Bouafia).

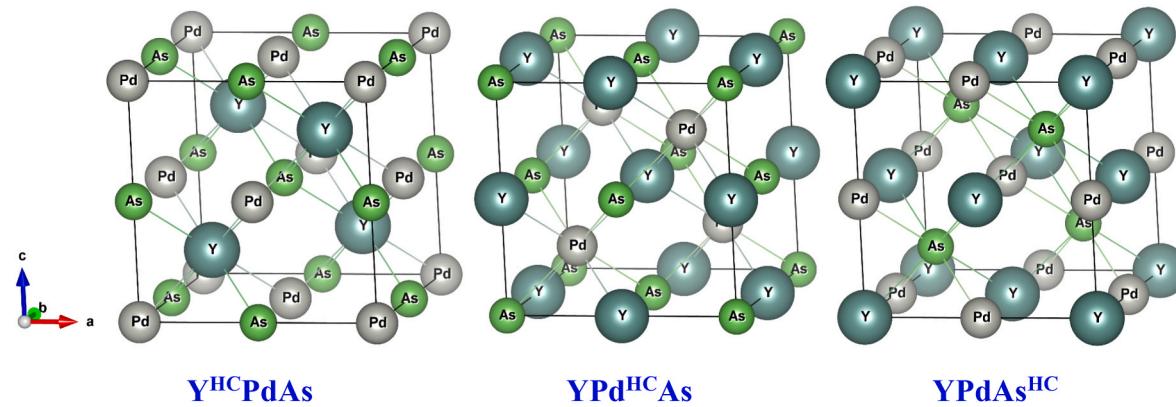


Fig. 1. Representation of the possible crystal structures of YPdAs depending on the “HC” occupation.

stable compared to $\text{Y}^{\text{HC}}\text{PdAs}$ and YPdAs^{HC} by presenting their calculated lattice parameters as well as the energy differences between them. Their study, based on several theoretical models, revealed that the covalent interaction is predominant.

A recent study by K. Bilińska and M.J. Winiarski [11] has shown that YPdAs compound is a narrow-gap semiconductor (0.49 eV). This study gathered several information on this material, notably the lattice parameter, band-gap energy, bulk modulus and average effective mass of p-, and n-type carriers.

Based on the results of refs. [10,11], it was found that YPdAs represents a new semiconductor material which could, once synthesized, be exploited in numerous applications and fields. On the other hand, a glaring absence of information on several of its physical behaviors is still noted. Therefore, the research performed within the scope of this study covered several properties with the aim of confirming the previous results and highlighting others revealed for the first time in this study. Starting first with a structural study to confirm that $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ structural phase is the most stable. We undertake then the study of mechanical stability and the analysis of elastic anisotropy, which have been carried out for the first time. A dynamical study is also, for the first time, carried out in this work with the aim of confirming the dynamical stability of $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ and to show the possibility of synthesizing it experimentally. In order to highlight the electronic importance of this material, a detailed electronic study and a more detailed bonding analysis are undertaken.

2. Computational details

Several properties of YPdAs have been studied for the first time in this work, knowing that several comparison results are not available in the literature. Therefore, and to ensure the accuracy of the results, two different calculation methods have been adopted: FP-LAPW [12,13] implemented in WIEN2k code [14,15] and that of pseudopotentials (PPs) implemented in Quantum-Espresso (QE) code [16–18] using PAW Y, Pd and P pseudopotentials from PSlibrary [19,20].

For FP-LAPW, the choice of input parameters begins first with that of RMT radii, from which, for Y, Pd and As, the following values have been respectively chosen: 2.2, 2.0 and 1.9 (a.u.). For a consistent number of plane waves, a cut-off energy based on $\text{RKmax} = 8.5$ has been chosen. $\text{G}_{\text{max}} = 20$ and $\text{l}_{\text{max}} = 10$ have been respectively adopted for the charge density Fourier expansion and for the partial waves inside the RMTs. For the exchange-correlation functional, GGA-PBE [21] has been chosen given its known precision for the study of the properties considered in this work. A choice of $14 \times 14 \times 14$ k-mesh has been adopted for the mesh of the irreducible Brillouin zone IBZ [22], this choice is considered sufficient. For the PPs method, the same choice of k-mesh has been adopted, also, we have selected 110 eV for the cut-off energy. For the pseudopotentials, the projector augmented wave technique (PAW) [19, 20] has been chosen to ensure efficiency and high accuracy of the

results. The total energy has been chosen as the convergence criterion for both methods with a limit value of 10^{-5} Ry.

For the dynamical study, and for the same purpose, two methods have been also adopted: direct-method [23] implemented in PhononA code [24,25] and DFPT (or linear response) [26,27] implemented in QE code. For the direct-method, it is essential to choose a supercell so that the dynamical matrix is estimated precisely [28], therefore, a dimension of $2 \times 2 \times 2$ compared to the conventional-cell has been chosen containing 96 atoms (32 atoms for each element). We note that this method (PhononA) is compatible with all methods that make it possible to calculate Hellmann-Feynman forces HFF {in this work, we have used FP-LAPW (WIEN2k)}. For DFPT method, our choice of 10^{-14} Ry for phonon convergence threshold (tr2_ph) is considered very optimal and a choice of $6 \times 6 \times 6$ q-points has been chosen. The studied material is polar, hence, LO/TO splitting has been taken into consideration for both methods [29] by adding the nonanalytical term to the dynamical matrix, which is given by the following expression [30,31]:

$$\tilde{D}_{K\alpha,K\beta}^{\text{NA}}(q) = \frac{4\pi}{\Omega\sqrt{M_K M_{K'}}} \frac{\left[\sum_{\gamma} q_{\gamma} Z_{K,\gamma\alpha}^* \right] \left[\sum_{\gamma'} q_{\gamma'} Z_{K',\gamma'\beta}^* \right]}{\sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} q_{\beta}} \quad (1)$$

Hence, Ω , M_K , $M_{K'}$, α , β , γ , Z^* and ϵ^{∞} being respectively: the cell-volume, atomic masses of K and K' ions, Cartesian directions, Born effective charge tensors and the high-frequency static dielectric tensors. For the direct method, the Born effective charges tensors of each atom have been calculated by BerryPI code [32] using the following expression:

$$Z_{S,\alpha,\beta}^* = (2\pi)^{-1} \frac{\partial \varphi_{\alpha}}{\partial \rho_{S,\beta}} \quad (2)$$

Where, φ_{α} represents the total phase of S-atom and ρ is its displacements (for this work, a value of $\rho = 0.01$ has been chosen). For DFPT method, calculations have been done automatically by ph.x program that is part of the QE code.

For bonding analysis, a detailed study has been provided in this work based on Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM) [33,34] implemented in Critic2 code [35,36]. The analysis has been based on several characteristics of bond critical points BCPs of the electron density $\rho(r)$, this latter $\{\rho(r)\}$ has been obtained by FP-LAPW (WIEN2k) method. The delocalization index DI [37], which represents a measure of electron delocalization (sharing) between atoms, has also been estimated using QTAIM method (Critic2), where $\{\rho(r)\}$ has been obtained by PPs (QE) method, from which, two types of pseudopotentials have been used; PAW, already used for the other properties and Norm-conserving pseudopotentials NC [38]. The other input parameters for the two methods have been kept except for the k-mesh, a denser choice of $20 \times 20 \times 20$ has been chosen to ensure the detection of all the

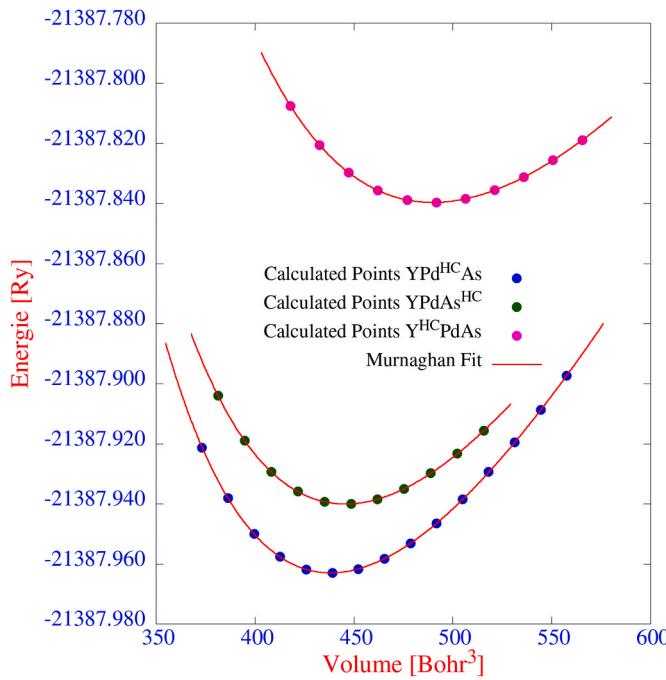


Fig. 2. Variations of the unit-cell energy as a function of its volume for the possible crystal structures of YPdAs.

critical points CPs [39].

3. Results and discussions

3.1. Structural properties and energetic stability

YPdAs proposed in this work has a half-Heusler structure similar to that of MgAgAs (F $\bar{4}$ 3m space group). For this structure, there are three different possibilities for the occupation of the atomic sites by the three atoms: Y, Pd and As, which differ mainly by the occupation of the position (0.25,0.25,0.25) called the heterocubic site (HC) [10]. The three possible crystal structures of YPdAs depending on the occupation of the HC site are shown in Fig. 1 (obtained using Vesta software [40]). Since there are only theoretical comparison works, and in order to ensure adequate accuracy, two (different) calculation methods have been adopted (PPs and FP-LAPW). The structural results are obtained by curves fitting of the unit-cell energy variations according to its volume E (V) of the three possible structures by Murnaghan equation [41]. These curves of variations with their Murnaghan fitting are shown in Fig. 2. The structural results obtained based on these variations are shown in Table 1. It is clearly observed that YPd^{HC}As structure (the heterocubic HC site is occupied by Pd-atom) is the most stable, which indicates that is of the ground state for this compound. This result is in agreement with

those already obtained in Ref. [10]. On the other hand, the values of the lattice parameter a_0 obtained by the two methods (PPs and FP-LAPW) are, on the one hand, very close to each other and, on the other hand, very close to the theoretical found values, which proves the precision of the results and the adopted methods. For the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B' , we note the absence of comparison results except for YPd^{HC}As structure, hence B_0 found values (by PPs and FP-LAPW) are close to the theoretical comparison one. The energetic stability is also among the objectives of this work in order to prove that this compound can be formed experimentally. It is confirmed, in this work, for the three possible structures by the formation energy $E_{\text{formation}}$ that has been estimated using by the following expression:

$$E_{\text{formation}} = E^{\text{YPdAs}} - (E^{\text{Y}} + E^{\text{Pd}} + E^{\text{As}}) \quad (3)$$

With E^{YPdAs} , E^{Y} , E^{Pd} and E^{As} being respectively the energies of YPdAs structure and those of Y, Pd and As in their ground state structures. For a given structure, the found results by the two methods (Table 1) are very close to each other, which once again confirms their precision. For the three structures, the formation energy values are all negative, which confirms that the three structures can be formed experimentally, but the lowest value is that of YPd^{HC}As structure, which confirms that this structure is that of the ground state.

3.2. Mechanical properties and elastic anisotropy

For a new material, it is very important to confirm its mechanical stability towards low strains, which allows it to be presented for applications that require a relatively slight change in its structure under the effect of slight stresses or thermodynamic conditions (temperature and pressure).

For this property, we report the absence of comparison results, therefore, to overcome this lack, two theoretical models have been adopted: the one implemented in IRelast package [42,43], which is

Table 2

Obtained values of: elastic stiffness constants C_{ij} (GPa), Bulk modulus B (GPa), Zener anisotropy factor A^Z , universal elastic anisotropy index A^U , (max, min and average) values and (Voigt, Reuss and Hill) of: shear modulus G (GPa), Poisson's ratio ν and Young's modulus E (GPa).

YPdAs						
	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A^U	A^Z
PPs	129.676	76.265	46.326	94.068	0.3730	1.7347
FP-LAPW	129.901	75.928	61.983	93.919	0.8785	0.8785
	G_R	G_V	G_H	ν_R	ν_V	ν_H
PPs	35.803	38.477	37.140	0.331	0.320	0.325
FP-LAPW	40.813	47.985	44.399	0.310	0.282	0.296
	E_R	E_V	E_H	E_{max}	E_{min}	E_a
PPs	95.316	101.580	98.461	119.378	73.190	93.298
FP-LAPW	106.946	123.005	115.064	152.433	73.910	105.121

Table 1

Obtained values of: lattice parameter a_0 (Å), Bulk modulus B_0 (GPa), its pressure derivative B' , unit-cell energy (Ry) and formation energy $E_{\text{formation}}$ (Ry) compared with the available theoretical results.

YpdAs			a_0	B_0	B'	E_0	$E_{\text{formation}}$
Y ^{HC} PdAs	This Work	PPs	6.637	67.4378	4.3354	-789.782728	-0.1425
		FP-LAPW	6.622	67.6714	4.2905	-21387.839663	-0.1242
	Other calculations		6.636 [10]	-	-	-	-
YPd ^{HC} As	This Work	PPs	6.386	95.3186	4.6688	-789.912350	-0.2721
		FP-LAPW	6.382	93.9443	4.5259	-21387.963041	-0.2475
	Other calculations		6.394 [10]	-	-	-	-
YPdAs ^{HC}	This Work	PPs	6.423	86.9663	4.5722	-789.888863	-0.2486
		FP-LAPW	6.416	85.8057	4.5255	-21387.940064	-0.2246
	Other calculations		6.435 [10]	-	-	-	-

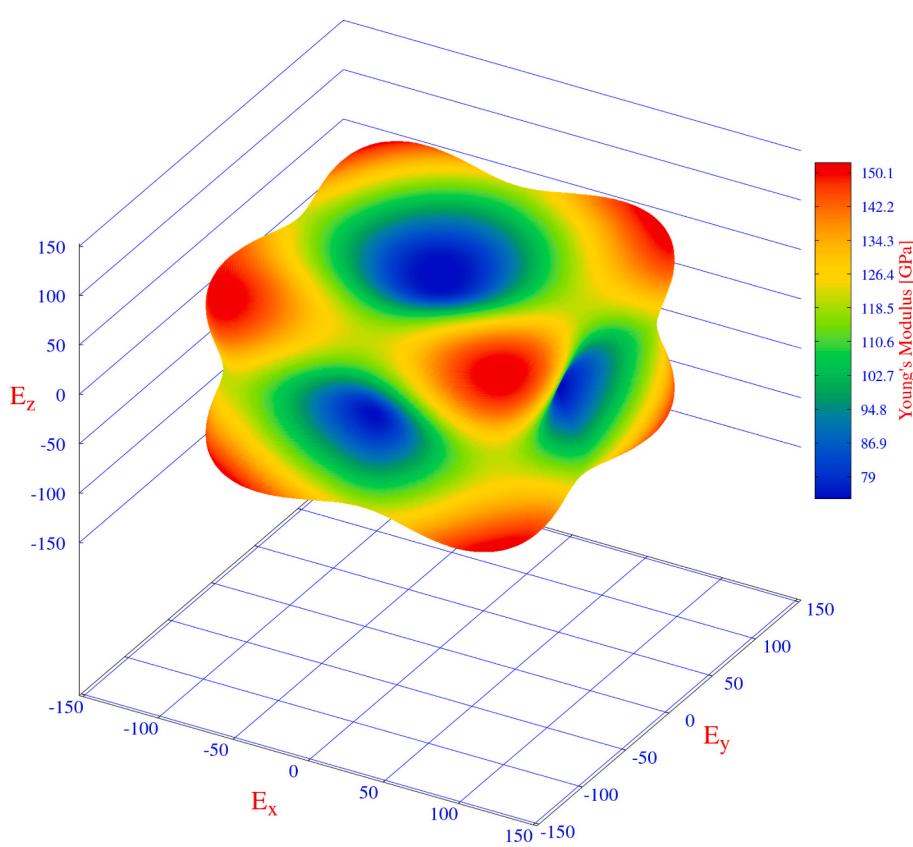


Fig. 3. The directional surface of Young's modulus obtained for YPd^{HC}As.

compatible with WIEN2K code (FP-LAPW method) and the other implemented in thermo_pw package [44,45], which is compatible with Quantum-Espresso code (PPs method). The details of these models are widely described in Refs. [42–46].

For a cubic structure, and given its very high symmetry, there are only three elastic stiffness constants noted: C_{11} , C_{12} and C_{44} . The found values by the two adopted models are shown in Table 2, from where, we note that for C_{11} and C_{12} constants, both methods give very close values, while for C_{44} constant, a difference has been noted. This difference can be explained by, on the one hand, the difference between the two applied models, and on the other hand, by the difference between the energies as well as their variations according to the applied strains by the two methods (FP-LAPW and PPs). However, the two obtained values of the bulk modulus [$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$ [46]] are very close to each other and very close to the values obtained in the structural part (Table 1), which shows, despite the difference noted for C_{44} constant, the precision of the two adopted theoretical models. Moreover, C_{ij} obtained values by the two methods satisfy the criteria of mechanical stability for a cubic structure that are given by Ref. [47]:

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \text{ and } C_{44} > 0 \quad (4)$$

This confirms, for the first time, that YPd^{HC}As is mechanically stable, allowing it to be used in optoelectronic applications that require low mechanical stresses on its structure. The determination of C_{11} stiffness constant makes it possible to estimate the melting temperature T_m using the following equation [48]:

$$T_m = [553 + 5.911 \times C_{11}] \pm 300 \text{ (K)} \quad (5)$$

The obtained values by the two methods (PPs and FP-LAPW) are close to $T_m \sim 1320 \pm 300$ (K), which indicates that this material can be exploited at room temperature, which is far from that of melting.

This study is also interested in the mechanical quantities related to

the elastic stiffness constants, such as Young's modulus E , shear modulus G and Poisson's ratio ν , which have been estimated using Reuss, Voigt and Hill approximations given by the following expressions [49–53]:

$$B_{V,R,H} = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (6)$$

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (7)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (8)$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (9)$$

$$E_{V,R,H} = \frac{9G_{V,R,H}B_{VRH}}{G_{V,R,H} + 3B_{VRH}} \quad (10)$$

$$\nu_{V,R,H} = \frac{3B_{VRH} - E_{V,R,H}}{6B_{VRH}} \quad (11)$$

The values of Young's modulus E , shear modulus G and Poisson's ratio ν , which are obtained by the three approximations, are also shown in Table 2. For a given mechanical quantity, we note differences, which are not large between the obtained values, which is obvious because we have already noted the differences obtained for C_{44} constant. Despite these differences, these values show the same mechanical behaviour for this compound. In addition, one notes, for the two methods and for a given mechanical quantity, differences between the values of Reuss and those of Voigt and consequently compared to those of Hill, which indicates that this material is elastically anisotropic. This can be confirmed by Zener index A^Z [54] or by the universal elastic anisotropy index A^U [55], which are respectively given by:

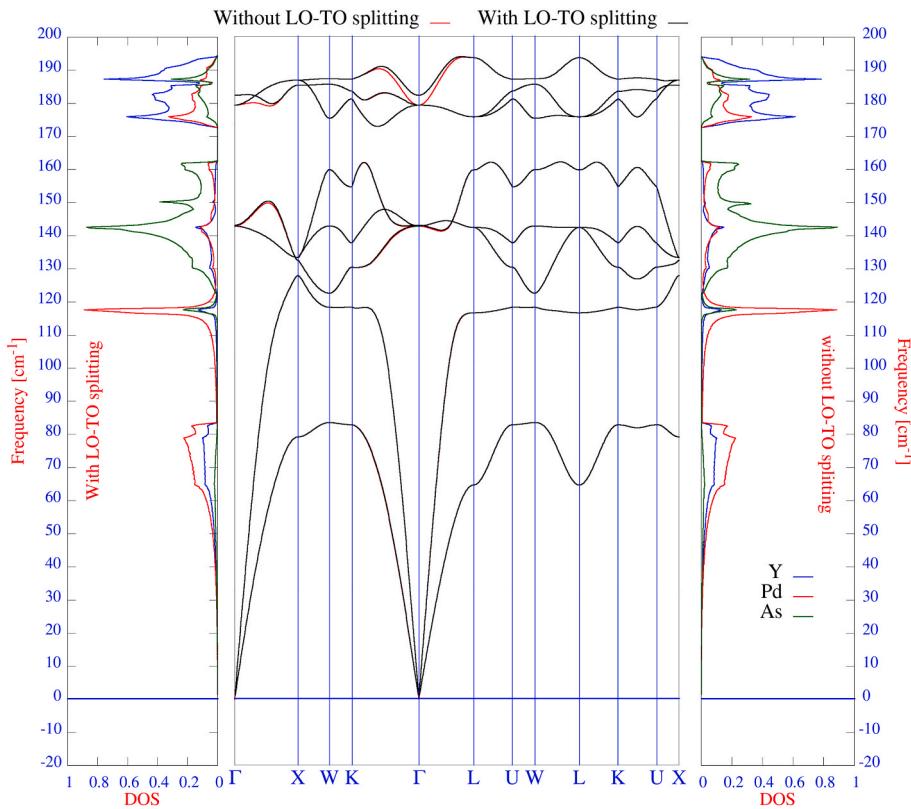


Fig. 4. Phonon dispersion curves obtained with and without LO/TO splitting for YPd^{HCAs} .

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

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (13)$$

Despite the differences noted for the two methods, we note that they show the same behaviour for the elastic anisotropy, the values of Zener index A^Z are far from 1 and those of the universal elastic anisotropy index A^U are far from zero, which confirmed what has already been mentioned that YPd^{HCAs} is mechanically anisotropic.

To better understand the directions for which the anisotropy is weak or large, a more detailed study is necessary. Our previous work [28,39] showed that the directional variation of the Young's modulus is sufficient for this analysis, therefore, we have used the theoretical model of J. Nordmann et al. [56,57] to plot the directional surface of Young's modulus using the following expression:

$$E(d) = [d \otimes d : \mathbf{S} : d \otimes d]^{-1} \quad (14)$$

In this equation; "d" and "S" represent respectively: the unit-directional vector and the inverse elasticity matrix [58]. The obtained directional surface of Young's modulus is shown in Fig. 3, it has a cubic shape that is far from the spherical one, which confirms once again that this material is elastically anisotropic. For this shape, we note that the surface is less (anisotropic) deformed along [110] direction, more (anisotropic) deformed along [111] direction and largely (anisotropic) deformed along [100], [010] and [001] directions. The topological critical values of this surface (max, min and average) are also shown in Table 2, the differences between the maximum and minimum values confirm the elastic anisotropy of this material and the average values are very close to the values obtained by Reuss approximation, which confirms the accuracy of this adopted theoretical model.

3.3. Lattice dynamics and dynamical stability

In this work, and for the first time, we have confirmed the dynamical stability of YPd^{HCAs} semiconductor, which confirms, after the confirmation of its energetic and mechanical stability, that it can be synthesized experimentally and exploit it in optoelectronic applications. Since there is no study that has previously dealt with this (dynamical) property, and in order to ensure the accuracy of the results, two calculation methods have been adopted: a) DFPT (linear response) implemented in Quantum-Espresso code and b) Direct-Method implemented in PhononA code that is compatible with all codes that can calculate HFF forces. In this work, for the latter, WIEN2k code (FP-LAPW method) has been used. We note that, for a phonon dispersion curve, the absence of soft modes indicates the dynamical stability. Moreover, this material is semiconductor with a non-centrosymmetric structure, which indicates the possible presence of long-range macroscopic electric fields. The latter should be taken into consideration in the calculation of the dynamical properties by adding the nonanalytical term [59], which gives splitting, near Γ high symmetry point, of the optical branches into transverse branches and other longitudinal ones (LO/TO splitting) [60]. Fig. 4 shows the phonon dispersion curves obtained with and without LO/TO splitting. The results show the absence of soft modes, which confirms the dynamical stability of YPd^{HCAs} in half-Heusler structure, which shows, for the first time, that this compound can be formed experimentally. The results obtained by the two methods (Direct-method and DFPT) of the vibration frequencies of the optical modes at Γ -point {TO: $142.732^{\text{DM}}(142.699^{\text{DFPT}})$, $179.224^{\text{DM}}(179.491^{\text{DFPT}})$, LO: $142.966^{\text{DM}}(143.166^{\text{DFPT}})$, $182.226^{\text{DM}}(180.858^{\text{DFPT}})$ } are close to each other, which confirms their precision and that of the obtained results. The curves of the partial phonon density of states obtained (without and with LO/TO splitting) are almost identical, for the reason that the splitting is weak because of the weak macroscopic electric fields inside this material, which can be justified by the weak contribution of the ionic character of bonds. For the acoustic branches (low frequencies), we

Table 3

Calculated values of: direct and indirect band-gaps (eV) and static refractive index $n(0)$ using GGA-PBE functional and TB-mBJ potential with/without SOC with the available comparison results.

	GGA-PBE	TB-mBJ	TB-mBJ + SOC
Band-Gap			
Direct Γ – Γ	0.10	0.78	0.73
Indirect Γ – Γ X	–	0.54	0.48
Other theoretical works	–	–	0.49 [11]
Static refractive index $n(0)$	4.57	3.84	3.86

find that the contribution of Pd-atom vibrations is the most dominant because it is the heaviest. For the low frequency optical branches, we find that the highest contribution is that of As-atoms, while for the high frequency optical branches, we find a strong contribution of Y-atoms.

3.4. Electronic properties

In this part, we show details on the semiconductor behaviour of $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ in its half-Heusler structure. For this study, it is well known that the semi-local functionals based on LDA/GGA largely underestimate the value of the band-gap energy [61–63], therefore, and in order to overcome this problem, the modified Becke-Johnson exchange potential by F. Tran and P. Blaha (TB-mBJ) [63] has been adopted. It is already tested and it gives gap energy results of the same precision as precise methods (such as GW) [64]. Our obtained results in Table 3 clearly show the difference between the values found with GGA-PBE and that of TB-mBJ. In addition, GGA shows that the nature of the fundamental band-gap is direct of Γ - Γ type, while TB-mBJ shows that its

nature is indirect of Γ - Γ X type (the conduction band minimum is located between Γ and X high symmetry points “see Figs. 5 and 6”). We recall that the presence of localized d/f electrons indicates the presence of the spin-orbit interaction (SOC), which should be taken into consideration. To prove its presence, we have plotted in Fig. 5 the electronic band structures obtained with/without SOC, from where we can clearly see shifts and divisions of the bands localized mainly in the bands formed by Pd-d states (valence band) and Y-d states (conduction band) (see Fig. 6). These results show, and confirm, the presence of the spin-orbit interactions, which should not be neglected for the electronic study. SOC has modified the energy positions of the bands, particularly at the conduction band minimum, which showed that SOC effect slightly reduces the value of the band-gap energy without modifying its nature. The results of the direct and indirect band-gaps are shown in Table 3. We note that the results obtained by TB-mBJ (without and with SOC), which are considered the most precise, show that the fundamental band-gap is of an indirect nature with a valence band maximum VBM located at Γ high symmetry point. The conduction band minimum CBM is located between Γ and X high symmetry points (noted Γ X in Table 3). The direct band-gap is of Γ - Γ nature. The obtained results show that the value of the direct band-gap is close to the indirect one, which shows that this compound has a narrow-gap and good optoelectronic properties. Therefore, its static refractive index $n(0)$ has been estimated, the results are also shown in Table 3 and we note that the values of $n(0)$ have been for the first time estimated in this work. The value of the band-gap energy found by (TB-mBJ) + SOC is very close to the theoretical value found in literature [11], which testifies to its precision.

To understand the composition of the bands and the real nature of the band-gaps (direct and indirect), we have plotted in Fig. 6 the projected band structure (fat-band) in parallel with the partial density of

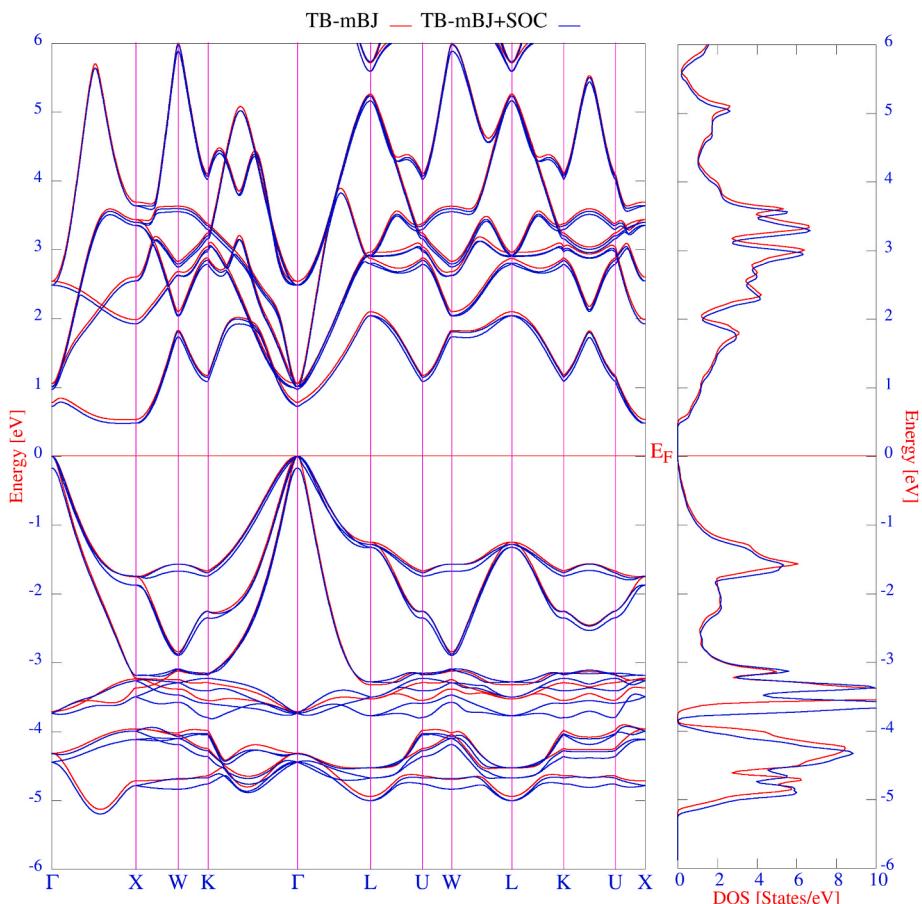


Fig. 5. Electronic band structure and total density of states curves obtained by TB-mBJ with/without SOC for $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

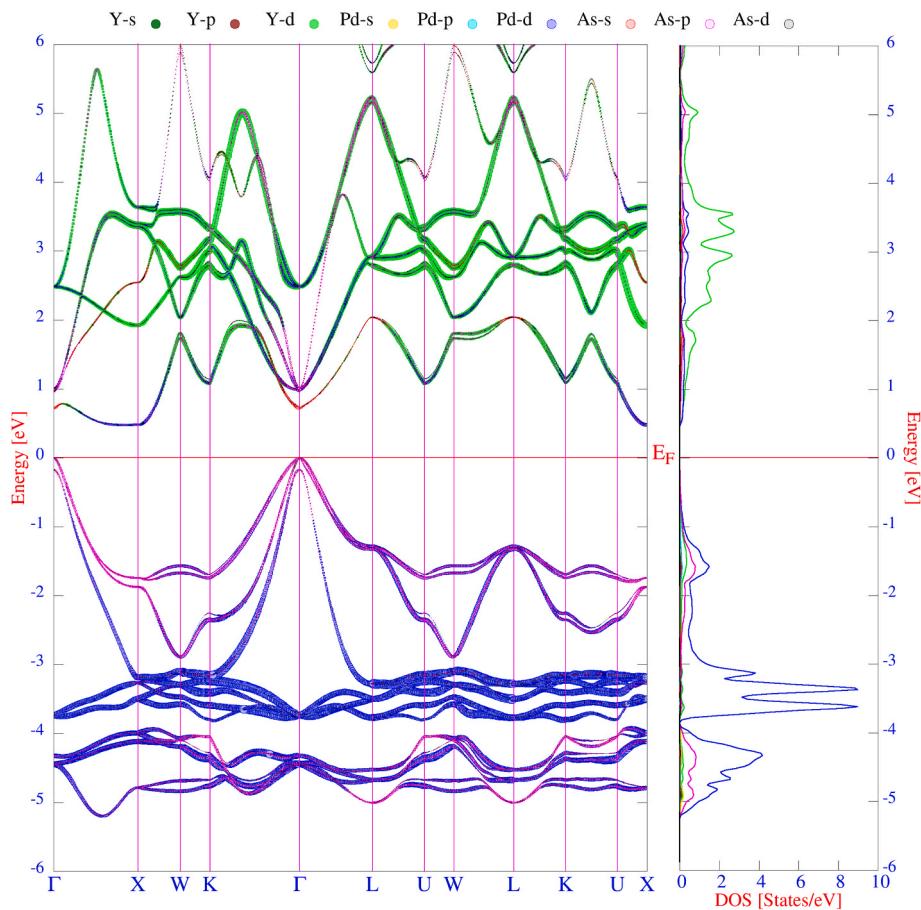


Fig. 6. Curves of projected band structure (fat-band) and partial densities of states obtained by TB-mBJ + SOC for $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

states curves, which are obtained by TB-mBJ + SOC. The results of the latter are considered more reliable given the precision of TB-mBJ potential and the already proven presence of the SOC interactions. These results show that the VBM region, in the vicinity of Γ point, is mainly formed by As-p states with a weak contribution from Pd-d states. The CBM (located between Γ and X) is mainly formed by Pd-d states, while, in the vicinity of Γ point, we find that the bands are mainly formed by As-s states. The valence band shows a strong hybridization between Pd-d and As-p states, which indicates the presence of a covalent character of Pd-As bonds. It is mainly formed by these two states with a small contribution from Y-d and Pd-p states that are also hybridized. The latter also indicates that Y-Pd bonds are also of a covalent nature (it will be confirmed in the bonding section). The conduction band is mainly formed by Y-d and Pd-d states with a small contribution from As-s and As-p states. The results obtained without/with SOC show that there is no band inversion between VBM and CBM, which shows the trivial nature of this narrow-gap semiconductor.

3.5. Bonding properties

The analysis of the bonding nature between the different atoms makes it possible to explain the stability of $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$ in the half-Heusler structure. Several theoretical analysis techniques make it possible to identify with precision the different bonds that exist in a material. In this work, we have adopted QTAIM implemented in Critic2 code. This theoretical model is based on a topological analysis of the electron density $\rho(r)$ and more precisely on the determination of the electron density gradient $\nabla\rho(r)$ at any point of the structure, which makes it possible to locate the critical points CPs of this topology [33,34]. The determination of the different bonds positions (centres) as well as their number is linked to the location of the bond critical points BCPs. For $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$, the topological analysis has shown the presence of only two types of bonds: Y-Pd and Pd-As, the positions of their BCPs are shown in Table 4. To determine the nature of Y-Pd and Pd-As bonds, a deeper analysis must be carried out. The Laplacian of electron density $\Delta\rho_b(r) = \nabla_b^2$ at the BCPs makes it possible to differentiate between a covalent or ionic bond based on its sign [65], but this principle alone is therefore insufficient for other types of bonds (metallic, dative, intermediate,

Table 4

Calculated values of: positions of bond critical points (BCPs), {electron density ρ_b (e/bohr³), Laplacian of the electron density ∇_b^2 (e/bohr⁵), total energy density H_b (a.u.), kinetic energy density G_b (a.u.), electronic potential energy density V_b (a.u.)} at BCPs, $|V_b|/G_b$ ratio, the delocalization index DI and the topological charges Q_Ω .

Bond	BCPs position	ρ_b	∇_b^2	H_b	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	DI
Y-Pd	(0.381, 0.381, 0.381)	0.0437	0.0864	-0.0084	0.0300	-0.0383	1.28	0.3598 (0.355 [10])
Pd-As	(0.127, 0.127, 0.127)	0.0463	0.0727	-0.0111	0.0293	-0.0404	1.38	0.6366 (0.617 [10])
Q_Ω								
Y	Pd				As			
+1.68 (+1.65 [10])	-0.84 (-0.83 [10])				-0.83 (-0.82 [10])			

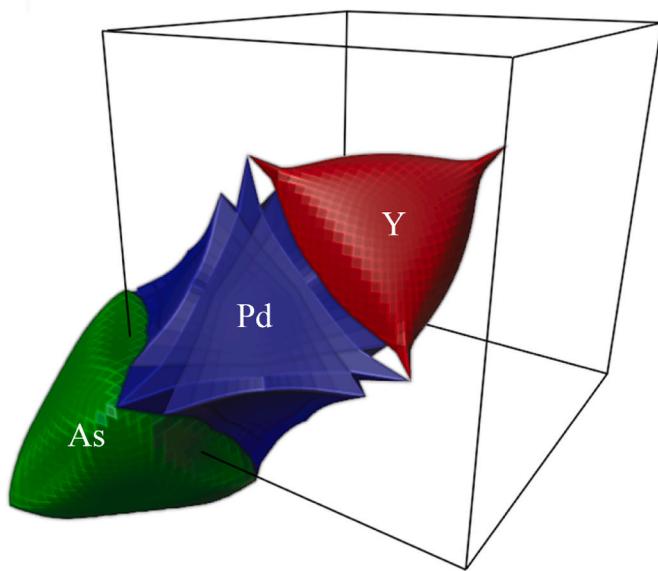


Fig. 7. 3D representation of the electron basins of Y, Pd and As atoms for $\text{YPd}^{\text{HC}}\text{As}$.

vdW, etc.). Hence, the analysis of other characteristics of the electron density at BCPs are essential [66], such as: the electronic potential energy density V_b , the kinetic energy density G_b , the total energy density H_b [67–70], $|V_b|/G_b$ ratio and the delocalization index DI [37]. The different values of these quantities are given in Table 4, from where we find that the results for Y-Pd and Pd-As bonds are almost similar, which shows that they are of the same nature. Based on the criteria given in Refs. [67–70], the found values show that Y-Pd and Pd-As bonds are dative (coordinate covalent) in nature. The DI value makes it possible to identify the order of these bonds, their values are less than one, which indicates that they are “single bond” in nature. For both bonds, the DI comparison values are close to those found previously. This dative nature can be explained by the topological charge of the different atoms Q_Ω . We recall that QTAIM considers atoms as electron basins delimited by surfaces on which the electron density gradient vanishes [33,34]. The electron basins of Y, Pd and As atoms are shown in Fig. 7 (obtained using Blender package [71]). The topological charges are low, which explains the low Lo/To splitting in the dynamical study and confirms the coordinate covalent (dative) nature of the bond. The topological charge of Y atoms is positive, while those of Pd and As are negative. In addition, by examining the positions of BCPs, we may note that the electrons, which participate in the dative bonds, come from Y-atoms (because of its positive charge) for Y-Pd bonds and from Pd-atoms (because of the negative charge of As-atoms and the lower absolute charge value of Pd-atoms compared to that of Y-atoms) for Pd-As bonds. The obtained values for the topological charges are very close to the theoretical comparison values, which confirms their precision.

4. Conclusion

In this work, we have confirmed, for the first time, the energetic, mechanical and dynamical stability of YPdAs semiconductor, which has shown that it can be formed experimentally. In addition, the results have shown that this material can be used in several fields of application given its several fascinating physical behaviours, especially its narrow-gap. Its semiconductor and polar behaviour and its high melting temperature allow it to be used in optoelectronic, photovoltaic, thermoelectric and thermodynamic applications. Its resistance under small mechanical strains allows it to be used for various applications that require slight stresses or thermodynamic conditions (temperature and pressure).

CRediT authorship contribution statement

M. Lazab: Validation, Methodology, Investigation, Conceptualization. **B. Djebour:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization. **H. Bouafia:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization. **M. Bousmaha:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Supervision, Methodology, Investigation, Conceptualization. **B. Sahli:** Validation, Methodology, Investigation, Conceptualization. **K. Boudia:** Methodology, Investigation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The author H. BOUAFIA kindly thanks Prof. Dr. Alberto Otero-de-la-Roza for his help and support. This work has been supported by the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRSDT), Algeria.

References

- [1] N. Bouzouira, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 38 (2015) 126–136.
- [2] T.M. Ashani, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 123 (2021) 105548.
- [3] N. Kaur, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 165 (2023) 107676.
- [4] M.A. Sattar, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 155 (2023) 107233.
- [5] E. Kilit Dogan, S. Erden Gulebaglan, Mater. Sci. Semicond. Process. 138 (2022) 106302.
- [6] D. Shobana Priyanka, et al., Mater. Sci. Semicond. Process. 159 (2023) 107367.
- [7] G. Ding, G.Y. Gao, K.L. Yao, J. Phys. D Appl. Phys. 47 (2014) 385305–385310.
- [8] J. Nagura, T.M. Ashani, P.O. Adebambo, et al., Computation. Condens. Matter. 26 (2021) e00539.
- [9] M. Atif Sattar, et al., Chin. Phys. B 25 (10) (2016) 107402.
- [10] D. Bende, Y. Grin, F.R. Wagner, Chem. Eur. J. 20 (2014) 9702–9708.
- [11] K. Bilińska, M.J. Winiarski, Solid State Commun. 364 (2023) 115133.
- [12] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [13] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, J. Chem. Phys. 152 (2020) 074101.
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlsruhe Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria, 2018. ISBN 3-9501031-1-2).
- [16] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter 21 (2009) 395502.
- [17] P. Giannozzi, et al., J. Phys. Condens. Matter 29 (2017) 465901.
- [18] P. Giannozzi, et al., J. Chem. Phys. 152 (2020) 154105.
- [19] A. Dal Corso, Comput. Mater. Sci. 95 (2014) 337.
- [20] <https://dalcorso.github.io/pslibrary/>.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [22] P. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 49 (1994) 16223.
- [23] K. Parlinski, Z.Q. Li, Y. Kawazoe, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 4063.
- [24] K. Parlinski, Software PhononA, 2017, Cracow.
- [25] K. Parlinski, Phys. Rev. B 98 (2018) 054305.
- [26] X. Gonze, C. Lee, Phys. Rev. B 55 (1997) 10355.
- [27] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515–562.
- [28] H. Bouafia, B. Sahli, M. Bousmaha, B. Djebour, A. Dorbane, S. Mokrane, S. Hiadsi, Solid State Sci. 118 (2021) 106677.
- [29] A. Hireche Baghdad, et al., J. Phys. Chem. Solid. 167 (2022) 110756.
- [30] Linfeng Zhang, et al., J. Chem. Phys. 156 (2022) 124107.
- [31] Paolo Giannozzi, Stefano de Gironcoli, Pasquale Pavone, Stefano Baroni, Phys. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [32] S.J. Ahmed, et al., Comput. Phys. Commun. 184 (2013) 647–651.
- [33] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 893.
- [34] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [35] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, V. Lúaña, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157–166.

[36] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luña, *Comput. Phys. Commun.* 185 (2014) 1007–1018.

[37] A. Otero-de-la-Roza, Ángel Martín Pendás, Erin R. Johnson, *J. Chem. Theor. Comput.* 14 (9) (2018) 4699–4710.

[38] D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 88 (2013) 085117.

[39] H. Bouafia, G. Uğur, M. Güler, E. Güler, Ş. Uğur, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 146 (2022) 106659.

[40] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.

[41] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244.

[42] M. Jamal, et al., *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 569–579.

[43] M. Jamal, S. Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, H.A. Rahnamayeh Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.

[44] https://dalcorso.github.io/thermo_pw/.

[45] A. Dal Corso, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (2016) 075401.

[46] B. Boughoufala, et al., *J. Supercond. Nov. Magnetism* 32 (2019) 4005–4020.

[47] M. Born, K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, 1954.

[48] V. Shihhare, S.A. Khandy, D.C. Gupta, *Sci. Rep.* 13 (2023) 9115.

[49] R. Hill, *Proc. Phys. Soc.* 65 (1952) 349.

[50] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Taubner, Leipzig, 1928.

[51] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, *Intermetallic compounds: principle and practice*, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischman (Eds.), *Principles*, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.

[52] A. Israr, et al., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 171 (2024) 107901.

[53] E. Kilit Dogan, S. Erden Gulebaglan, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 138 (2022) 106302.

[54] C. Zener, *Elasticity and Anelasticity of Metals*, University of Chicago Press, Chicago, 1948.

[55] S.I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 055504.

[56] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, *Continuum Mech. Therm.* 30 (2018) 689–708.

[57] <https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/>.

[58] F.I. Fedorov, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Plenum Press, New York, 1968.

[59] K. Parlinski, P. Piekarz, *J. Raman Spectrosc.* 52 (2021) 1346–1359.

[60] K. Parlinski, *Materials Science-Poland* 23 (2005) 2.

[61] E. Engel, S.H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.

[62] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 7279.

[63] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.

[64] B. Sana, et al., *Optik* 168 (2018) 196–207.

[65] Carlo Gatti, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 399–457.

[66] A. Kadri, et al., *Phys. B Condens. Matter* 667 (2023) 415212.

[67] Christine Lepetit, Pierre Fau, Katia Fajerwerg, Myrtil L. Kahn, Silvi Bernard, *Coord. Chem. Rev.* 345 (2017) 150–181.

[68] Giuliana Gervasio, Riccardo Bianchi, Domenica Marabello, *Chem. Phys. Lett.* 387 (2004) 481–484.

[69] Hailong Yang, Boulet Pascal, Marie-Christine Record, *Computation. Theor. Chem.* 1178 (2020) 112784.

[70] Riccardo Bianchi, Giuliana Gervasio, Domenica Marabello, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 2360–2366.

[71] Blender - a 3D modelling and rendering package, Blender Foundation, Amsterdam, <http://www.blender.org>.

يُعد مركب YPdAs شبه موصل ذو فجوة طاقة غير مباشرة، وتعتبر قيمتها قريبة من فجوة الطاقة المباشرة. وعلى الرغم من سلوكه شبه الموصل المهم، فإن هذا المركب من نوع Half-Heusler لم يُصنع بعد تجريبياً. وبناءً عليه، فإن الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تأكيد استقراره الطاقوي والميكانيكي والديناميكي من أجل إثبات إمكانية تحضيره تجريبياً واستغلاله في التطبيقات البصرية والإلكترونية. لقد اعتمدنا على طريقتين حسابيتين لضمان دقة النتائج، وهما: FP-LAPW و Pseudo-potentials. وقد أظهرت الطريقتان نتائج متقاربة، حيث تم الحصول على قيم سلبية لطاقة التكوين، مما يؤكد الاستقرار الطاقوي للمركب YPdAs.

علاوة على ذلك، تبيّن أن بنية YPdAs هي الأكثر استقراراً، وقد أظهرت ثوابت المرونة C_{ij} المحسوبة أنها تحقق تماماً معايير الاستقرار الميكانيكي. أما تحليل منحنيات تشتت الفونونات، فقد أظهر توافقاً كبيراً بين الطريقتين المستخدمتين (الطريقة المباشرة وطريقة DFPT) وبفضل غياب الأنماط الناعمة، تم لأول مرة تأكيد الاستقرار الديناميكي لهذا المركب. واستناداً إلى هذه النتائج، تؤكد إمكانية تحضيره تجريبياً. أما من الناحية الإلكترونية، فقد أظهرت النتائج أن المركب ذو فجوة طاقة غير مباشرة، دون وجود انقلاب في النطاق بين أعلى مستوى في نطاق التكافؤ VBM وأدنى مستوى في نطاق التوصيل CBM، مما يدل على الطبيعة العادلة (غير الطوبولوجية) لهذا شبه الموصل. وأخيراً، أظهر التحليل المفصّل للروابط بين الذرات داخل هذا المركب، باستخدام نظرية QTAIM، وجود رابطتين فقط بين الذرات (الرابطة بين الإيتريوم والبلاديوم Pd-Y، والرابطة بين البلاديوم والزرنيخ Pd-As) ذات طبيعة داتيفية متشابهة.

Résumé

YPdAs est un semi-conducteur avec un gap indirect dont la valeur est proche de celle du gap direct. Malgré son comportement semi-conducteur important, ce composé de type half-Heusler n'a pas encore été synthétisé. Par conséquent, l'objectif principal de ce travail est de confirmer sa stabilité énergétique, mécanique et dynamique afin de prouver qu'il peut être formé expérimentalement et exploité dans des applications optoélectroniques.

Nous avons adopté deux méthodes de calcul pour garantir la précision des résultats : FP-LAPW et PPs. Les deux méthodes ont donné des valeurs négatives de l'énergie de formation, confirmant ainsi la stabilité énergétique de YPdAs.

De plus, la structure YPdAs est la plus stable. Dans cette structure, les constantes de rigidité élastique estimées C_{ij} satisfont parfaitement aux critères de stabilité mécanique. L'analyse de la courbe de dispersion des phonons a montré une similarité entre les deux méthodes adoptées (méthode directe et DFPT). En l'absence de modes mous, la stabilité dynamique est confirmée pour la première fois. D'après ces résultats, nous confirmons la possibilité de synthétiser ce composé expérimentalement. Les résultats électroniques montrent que le gap est indirect. Il n'y a pas d'inversion de bande entre le VBM et le CBM, ce qui indique la nature triviale de ce semi-conducteur. L'analyse détaillée des liaisons entre les différents atomes de ce composé, réalisée à l'aide de la méthode QTAIM, a montré la présence de seulement deux liaisons (yttrium-palladium (Y-Pd) et palladium-arsenic (Pd-As)) ayant un caractère similaire de nature dative.