



-----الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم  
Université Abdel Hamid Ben Badis - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés.

Option : Génie des procédés des matériaux.

### Thème

*Etude des propriétés thermodynamiques de nouveaux matériaux à base d'oxygène et de soufre.*

Présenté par :

1. MEGDAD BADREDDINE
2. YOUB BILLAL

Soutenu le 07/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente :	Sefir Yamina	Grade	MCA	U - Mostaganem
Examinatrice :	Mehtougui Nabila	Grade	MCB	U - Mostaganem
Encadrant :	Mana Mohamed	Grade	Professeur	U - Mostaganem

Année Universitaire : 2021 / 2022

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au laboratoire « Technologie et propriétés des solides » (TPS), Département de Génie des procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem sous la direction de Mr Mana Mohamed professeur à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.*

*Nous remercions en premier lieu ALLAH le tout puissant qui nous a éclairé le bon chemin et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour achever ce travail.*

*Nos vifs remerciements tout d'abord s'adressent à **Mme Sefir Yamina** Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury. Qu'elle trouve ici l'expression de notre respectueuse gratitude. On tient également à remercier madame **Mehtougui Nabila**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem pour avoir bien voulu faire partie du jury et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous exprimons nos plus sincères remerciements à Mr Mana de bien avoir voulu diriger notre travail. Toute notre gratitude s'adresse à lui, pour sa disponibilité et la confiance qu'il nous a témoigné.*

**Merci...**

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents, ma mère et mon père  
pour leur patience, leur amour, leur soutien  
et leurs encouragements.*

*A mes sœurs et mon frère*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de  
près à ce travail.*



**Badreddine.**

## Dédicaces

*A mon très cher père  
Tu as toujours été à mes côtés pour me  
soutenir et m'encourager.  
Que ce travail traduit ma gratitude et mon  
affection.*

*A ma très chère mère  
Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a  
donné la vie, qui a sacrifié pour mon  
bonheur et ma réussite*

*A mes frères*

*A mes très chers amis*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ce que j'aime*

*A tous ceux qui m'ont aidé de loin où de  
près à ce travail.*



*Billal.*

## Résumé

Nous avons étudié le matériau full Heusler en utilisant la méthode des ondes planes à potentiel complet linéarisé augmenté (FP-LAPW) basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code WIEN2k. Pour déterminer les propriétés structurales, des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$ . Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de gradient généralisé (GGA) a été utilisé. D'autre part, les propriétés électroniques et optiques ont été étudiées grâce à la méthode du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée. Les résultats obtenus montrent que les matériaux  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont tous les deux stables dans une structure cristalline à face centrée de type-Cu<sub>2</sub>MnAl. En revanche, l'étude des propriétés électroniques, affirment que  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  ont un caractère semi-conducteur de gaps indirects voisins, évalués respectivement à 1,79 et 1,75 eV. Les spectres des parties réelle  $\epsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\epsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pour  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  montrent une grande similitude et présentent des maximums dans le domaine du visible. L'étude thermodynamique prévisionnelle sur les deux composés a été établie en déterminant quelques paramètres tels que, le module de compressibilité, la température de Debye, la capacité calorifique à volume constant, l'entropie et le coefficient d'expansion du volume. L'utilisation du modèle de Debye quasi-harmonique a été appliquée avec succès.

**Mots-clés :** Heusler, approximation du gradient généralisé (GGA), propriétés optiques, propriétés thermodynamiques.

## Abstract

We studied the full Heusler material using the linearized full-potential augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code. To determine the structural properties of  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  and  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  compounds. The exchange and correlation potential processed by the generalized gradient approximation (GGA) was used. On the other hand, the electronic and optical properties were studied using the modified Becke-Johnson exchange potential method. The results obtained show that both  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  and  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  materials are stable in a face-centered crystal structure of the -Cu<sub>2</sub>MnAl type. On the other hand, the study of the electronic properties, affirm that  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  and  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  have a semiconductor character of close indirect gaps, evaluated respectively at 1.79 and 1.75 eV. The spectra of the real  $\epsilon_1(\omega)$  and imaginary  $\epsilon_2(\omega)$  parts of the dielectric function for  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  and  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  show great similarity and show maximums in the visible range. The predictive thermodynamic study on the

two compounds was established by determining a few parameters such as the modulus of compressibility, the Debye temperature, the heat capacity at constant volume, the entropy and the coefficient of expansion of the volume. The use of the quasi-harmonic Debye model has been successfully applied

**Keywords :** Heusler, generalized gradient approximation (GGA), optical properties, thermodynamic properties.

#### المخلص :

لقد درسنا مادة Heusler الكاملة باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة ذات الإمكانات الكاملة الخطية (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المطبقة في كود WIEN2k. لتحديد الخصائص الهيكلية لمركبات  $Sr_2PtO$  و  $Sr_2PtS$ . تم استخدام إمكانات التبادل والارتباط التي تمت معالجتها بواسطة تقريب التدرج المعمم (GGA). من ناحية أخرى ، تمت دراسة الخواص الإلكترونية والبصرية باستخدام طريقة إمكانات التبادل Becke-Johnson المعدلة. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن كلاً من المركبين  $Sr_2PtO$  و  $Sr_2PtS$  مستقرة في بنية بلورية تركز على الوجه من النوع  $Cu_2MnAl$ . من ناحية أخرى ، تؤكد دراسة الخصائص الإلكترونية أن  $Sr_2PtO$  و  $Sr_2PtS$  لهما طابع أشباه الموصلات بفجوات غير مباشرة قريبة ، تم تقييمهما على التوالي عند 1.79 و 1.75 فولت. يُظهر أطياف الأجزاء الحقيقية 1 ( $\omega$ ) والخيالية ( $\omega$ )  $\epsilon_2$  لوظيفة العزل الكهربائي لـ  $Sr_2PtO$  و  $Sr_2PtS$  تشابهًا كبيرًا ويظهر الحد الأقصى في النطاق المرئي. تم إنشاء الدراسة الديناميكية الحرارية التنبؤية للمركبين من خلال تحديد بعض المعلمات مثل معامل الانضغاط ودرجة حرارة ديبي والسعة الحرارية عند الحجم الثابت والانثروبيا ومعامل تمدد الحجم. تم تطبيق استخدام نموذج Debye شبه التوافقي بنجاح الكلمات المفتاحية: Heusler ، تقريب التدرج المعمم (GGA) ، الخواص البصرية ، الخواص الديناميكية الحرارية.

Figure I.1 : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler.....	5
Figure I.2 : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Full-Heusler .....	6
Figure I.3 : Structure cristalline de Half Heusler XYZ (a) et d'alliage Full Heusler X <sub>2</sub> YZ (b) .....	6
Figure I.4 : Structure cristalline de demi-Heusler (Half-Heusler).....	8
Figure I.5: Schéma représentatif des mailles cubiques du Full-Heusler.....	8
Figure I.6 : Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3.....	9
Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering.....	10
Figure II.1 : L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité .....	19
Figure II.2 : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (1) et en région interstitielle (2).....	20
Figure II.3 : Fenêtres d'énergie multiple.....	23
Figure II.4 : Organigramme des programmes du code Wien2K.....	25
Figure III.1 : Structure cristalline du composé Sr <sub>2</sub> PtO .....	30
Figure.III.2 : Variation de l'énergie totale des composés Heusler (a) Sr <sub>2</sub> PtO et (b) Sr <sub>2</sub> PtS en fonction du volume.....	31
Figure III.3 : Bandes de valence, conduction et interdite d'un composé solide .....	33
Figure III.4 : Structure de bandes électroniques des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS.....	34
Figure III.5 : Densités partielles des états électroniques des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS .....	35
Figure III.6 : Parties réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS.....	36
Figure III.7 : Coefficients d'absorption des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS.....	37
Figure III.8 : Réflectivité (a) et indice de réfraction (b) des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS.....	38
Figure III.9 : Variation du module de compressibilité des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS en fonction de la température à différentes pressions.....	40
Figure III.10 : Variation de la température de Debye des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS en fonction de la température à différentes pressions .....	41
Figure III.11 : Evolution de la capacité thermique à volume constant C <sub>v</sub> des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS en fonction de la température à différentes pressions.....	42
Figure III.12 : Variation de l'entropie des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS en fonction de la température à différentes pressions.....	43
Figure III.13 : Variation du coefficient de dilatation thermique des composés Sr <sub>2</sub> PtO et Sr <sub>2</sub> PtS en fonction de la température à différentes pressions.....	44

## Liste des tableaux

---

<i>Tableau I.1 : Différents type d'occupations dans la structure de type <math>CI_b</math>.....</i>	<i>7</i>
<i>Tableau III.1 : Différentes configurations structurales possibles des composés <math>Sr_2PtO</math> et <math>Sr_2PtS</math>.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau III.2 : Paramètre du réseau <math>a</math>, module de compressibilité <math>B</math>, première dérivée de pression <math>B'</math>, volume <math>V</math> et énergie totale minimale <math>E</math> .....</i>	<i>32</i>

## *Sommaire*

Remerciements .....	i
Dédicaces.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Introduction générale.....	1
Références bibliographiques .....	3

## *Chapitre I*

### *Alliages Heusler*

I.1 Introduction.....	5
I. 2 Alliages Heusler.....	5
I.3 Types d'alliages Heusler .....	5
I. 3.1 Alliages Full-Heusler .....	6
I. 3.2 Alliages Half-Heusler .....	7
I.4 Structure cristalline.....	7
I.4.1 Half-Heusler .....	7
I.4.2 Full-Heusler .....	8
I.4.3 Heusler quaternaire .....	9
I.5 Procédés de synthèse des Heusler .....	9
I.6 Applications des Heusler.....	10
Références bibliographiques .....	11

## *Chapitre II*

### *Méthodes de calcul*

II.1 Introduction.....	13
------------------------	----

II.2 Equation de Schrödinger.....	13
II.3 Approximation de Born Oppenheimer .....	14
II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock.....	15
II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	15
II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi.....	16
II.5.2 Equations de Kohn-Sham.....	16
II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA) .....	17
II.5.4 Approximation du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée (MBJ).....	18
II.6 Self consistance dans les calculs de la DFT.....	18
II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	19
II.8 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)21	
II.8.1 Rôles des énergies de linéarisation (EI) .....	22
II.8.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW .....	23
II.8.3 Fenêtres d'énergies multiples .....	23
II.9 Avantages de la méthode LAPW.....	24
II.10 Code Wien2k.....	24
II.10.1 Initialisation .....	26
II.10.2 Calcul auto-cohérent.....	26
II.10.3 Détermination des différentes propriétés.....	27
II.11 CONCLUSION .....	27
Références bibliographiques .....	28

## *Chapitre III*

### *Résultats et discussions*

III.1 Introduction.....	30
III.2 Propriétés structurales.....	30
III.3 Propriétés électroniques.....	32
III.3.1 Structure de bande.....	32
III.3.2 Densité d'états (DOS).....	34
III.4 Propriétés optiques.....	35

<b>III.4.1 Fonction diélectrique.....</b>	<b>35</b>
<b>III.4.2 Coefficient d'absorption.....</b>	<b>37</b>
<b>III.4.3 Réflectivité et indice de réfraction .....</b>	<b>37</b>
<b>III.5 Propriétés thermodynamiques.....</b>	<b>38</b>
<b>III.5.1 Module de compressibilité .....</b>	<b>40</b>
<b>III.5.2 Température de Debye.....</b>	<b>41</b>
<b>III.5.3 Capacité calorifique à volume constant.....</b>	<b>41</b>
<b>III.5.4 Entropie .....</b>	<b>42</b>
<b>III.5.5 Coefficient de dilatation thermique .....</b>	<b>43</b>
<b>Références .....</b>	<b>45</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>46</b>

## **Introduction générale**

La recherche actuelle en science des matériaux est principalement axée sur la conception et la synthèse de matériaux multifonctionnels comme les composés de spinelle pour les cellules électrochimiques de stockage d'énergie [1], les pérovskites pour les cellules solaires [2] et les ferroélectriques [3], les graphènes pour la spintronique [4], skutterudites et clathrates pour le thermoélectrique [5, 6]. Récemment, la recherche sur les alliages Heusler a suscité un vif intérêt en raison de leur température de Curie élevée [7] et de leur similitude structurelle avec les semi-conducteurs conventionnels à structure zinc-blende [8]. D'autre part, il a été constaté que les alliages Heusler comme  $\text{Co}_2\text{MnSb}$  [9],  $\text{Mn}_2\text{ZrGe}$  [10] présentent différentes propriétés optiques émergentes avec un coefficient d'absorption très élevé ( $\alpha = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), une polarisation de spin et un moment magnétique élevée. Ainsi ces alliages peuvent constituer des couches d'absorbeurs potentiels dans des dispositifs à hétéro-jonction avec d'autres semi-conducteurs [11, 12]. Malgré leurs propriétés optiques et magnétiques intéressantes et leur excellente stabilité thermique [13], seuls quelques matériaux full-Heusler (FH) ont un comportement semi-conducteur et attirent donc une attention limitée en tant que matériaux de propriétés optiques et thermoélectriques [14]. Développer, la recherche de nouveaux full Heusler hautement efficaces et rentables représente toujours un défi ouvert. La connaissance de leurs propriétés thermodynamiques est un moyen important pour la conception de ce type de matériaux et pour d'autres investigations techniques. D'autre part, l'étude des effets de la température et de la pression sur ces propriétés peuvent fournir des informations importantes pour comprendre les transitions de phase et le diagramme de phase de ces composés.

Par conséquent, ce travail se concentre sur l'étude de deux nouveaux alliages Heusler  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  appartenant à une nouvelle classe de semi-conducteurs à savoir Rattling Heuslers (RH). A notre connaissance, et jusqu'à l'instant de la rédaction de ce manuscrit, il n'existe dans la littérature, aucune étude expérimentale ou théorique faisant l'état de l'exploration de leurs différentes propriétés.

Dans ce travail, nous présentons une étude prévisionnelle en calculant par la méthode ab-initio, les propriétés structurales, électroniques, optiques, ainsi que les effets de la température et la pression sur les constantes thermodynamiques de ces deux matériaux.

Les méthodes ab-initio sont devenues aujourd'hui d'une part un outil de base pour le calcul des propriétés physiques des systèmes les plus complexes, et d'autre part elles constituent un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux pour minimiser le nombre d'opérations expérimentales qui sont parfois très coûteuses.

Actuellement, parmi ces méthodes ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) paraît l'une des méthodes la plus précise et la plus rapide pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), élaborée par Hohenberg et Kohn dans les années soixante [15, 16].

Finalement, la compréhension des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques de ces deux nouveaux composés Heusler  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  est primordiale pour prédire, comprendre et interpréter les effets physiques présents.

Le travail de recherche présenté dans ce mémoire se résume dans trois chapitres :

Le premier chapitre débute par un aperçu bibliographique sur des alliages Heusler et les propriétés générales des systèmes étudiés à savoir les full Heusler.

Le deuxième chapitre a pour vocation de présenter le formalisme constituant le code de calcul ab-initio Wien 2k. Il introduira les concepts de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT), la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et le calcul de l'énergie d'échange corrélation avec ses différentes approximations telles que la GGA. Toutes ces méthodes sont intégrées dans le code Wien2k [17].

Le travail présenté dans ce dernier chapitre porte sur une synthèse de l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations.

Enfin, le manuscrit se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.

## **Références bibliographiques**

- [1] N. Garg, M. Mishra, G.A.K. Govind, RSC Adv. 5 103 (2015) 84988-84998.
- [2] S. Collavini, S.F. Volker, J.L. Delgado, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (34) (2015) 9757-9759.
- [3] N.A. Bendek, J.M. Rondivelli, H. Djani, P. Ghosez, P. Lightfoot, Dalton Trans. 44 (2015) 10543-10558.
- [4] S. Roche, S. O. Valenzuela, Journal of Physics D: Applied Physics, 47 (9) (2014) 094011-094015.
- [5] H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M. A. Saeed, Comput. Mater. Sci. 65 (2012) 509-519.
- [6] N.P. Blake, S. Lattner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, H. Metiu, J. Chem. Phys. 115 (2001) 8060-8073.
- [7] S. Wurmehl, G.H. Fecher, H.C. Kandpal, V. Ksenofontov, C. Felser, H.J. Lin, J. Morais, Phys. Rev. B 72 (2005) 184434-184442.
- [8] D.I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.M. Rignanese, P. Ghosez, Phys Rev. Lett. 114, (2015) 136601-136606.
- [9] Anjami, A. Boochani, S. M. Elahi, H. Akbari, Results in Physics 7 (2017) 3522-3529.
- [10] B.R. Sethi, M. Dashtiani, O.P. Sharma, P.C. Mathur, Phys. Status Solidi a 134 (1992) 151-156.
- [11] R.S. Mane, S.P. Kajve, C.D. Lokhande, S.H. Han, Vacuum 80, (6) (2006) 631-635.
- [12] K. P. Jayadevan, T.Y. Tseng, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 5 (2005) 1768-1784.
- [13] N. Tezuka, N. Ikeda, S. Sugimoto, K. Inomata, Applied Physics Letters, 89 (25) (2006) 252508-252510.
- [14] I. Galanakis, P.H. Dederichs, N. Papanikolaou, Phys. Rev. B 66 (2002) 174429-174437.
- [15] P. Hohenberg and W. Kohn, Physical review, 1964. 136 (3B) : p.B864.
- [16] W. Kohn, and L.J. Sham, Physical review, 1965. 140 (4A): p. A1133.
- [17] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S. B. Trickey. Computer Physics Communications, 1990. 59 (2) : p. 399-415.

# *Chapitre I*

## *Alliages Heusler*

### I.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'introduire le contexte dans lequel le mémoire se s'inscrit. Tout d'abord, on a débuté par l'historique des alliages Heusler. Ensuite, les différentes classes avec leurs structures cristallines de ces composés sont présentées. Finalement, les principales applications qui utilisent des matériaux magnétiques sont données.

### I. 2 Alliages Heusler

Depuis la découverte de la demi-métallicité ferromagnétique des alliages Heusler, ces derniers sont devenus un domaine d'intérêt de la recherche pour les applications de l'électronique de spin [1]. Le terme alliages Heusler est attribué à un groupe de composés qui contient à peu près 3000 composés identifiés. Ces composés remarquables ont été découverts la première fois par Fritz Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage  $Cu_2MnAl$  [2]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans la Figure I.1.

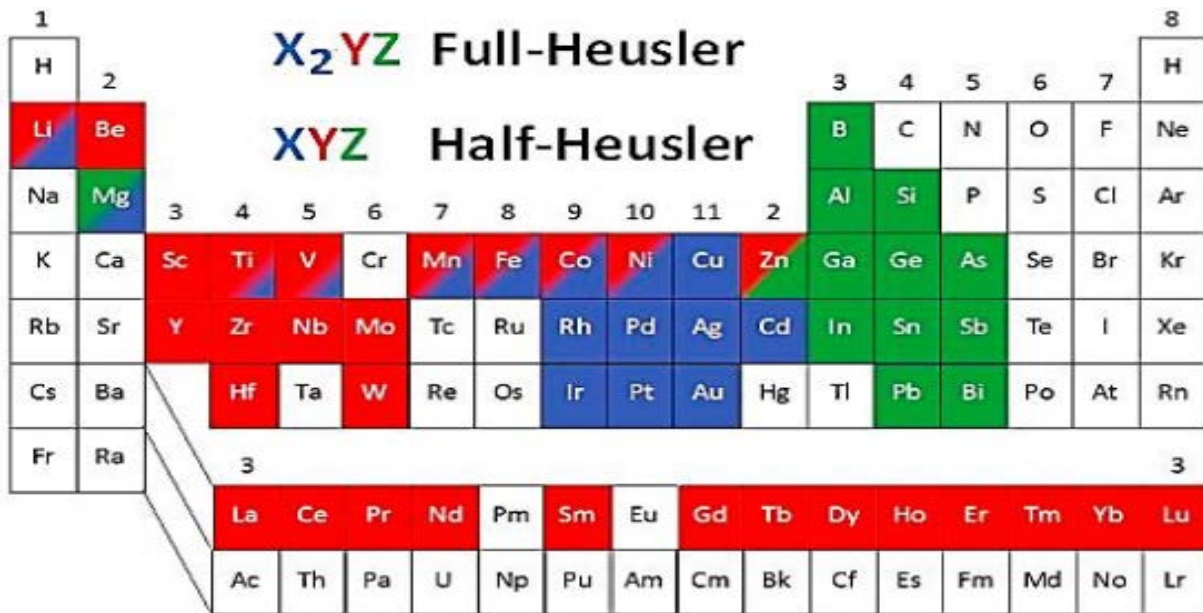


Figure I.1 : Eléments chimiques X, Y et Z constituant les composés Heusler

### I.3 Type d'alliages Heusler

Les alliages Heusler ont pour formule générale  $X_2YZ$  où X et Y sont souvent des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Dans des rares cas, l'élément Y peut être un élément des terres rares, ou un métal

alcalino-terreux. Généralement, l'atome doublé  $X$  se situe au début de la formule, et l'atome  $Z$  du groupe III, IV ou V à la fin, comme par exemple le  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  [3, 4]. On peut trouver des exceptions où l'ordre de classement suit l'échelle de l'électronégativité, soit par exemple l'élément  $\text{LiCu}_2\text{Sb}$  [5].

### I.3.1 Alliages Full-Heusler

Les alliages de cette famille sont décrits par la formule  $\text{X}_2\text{YZ}$ , où  $X$  et  $Y$  sont des métaux de transition et  $Z$  est un élément principal du groupe s-p (figure I.2).

**Composés Heusler  $\text{XX}'\text{YZ}$**

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Sc	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Figure I.2 : Eléments chimiques  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  constituant les composés Full-Heusler

Selon les sites atomiques occupés par les atomes  $X$ ,  $Y$  et  $Z$  dans la maille élémentaire, l'alliage peut adopter différentes structures avec un désordre atomique (Figure I. 3).

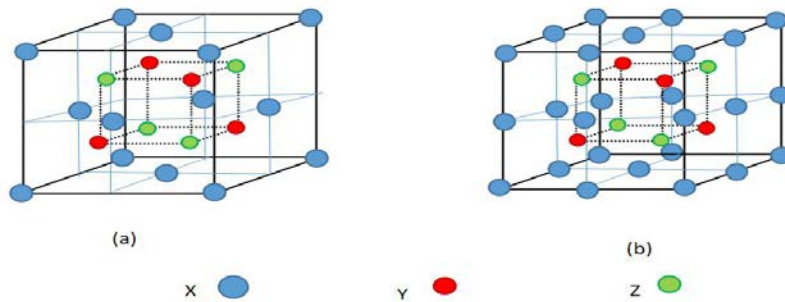


Figure I.3 : Structure cristalline de Half Heusler  $\text{XYZ}$  (a) et d'alliage Full Heusler  $\text{X}_2\text{YZ}$  (b)

### I.3.2 Alliages Half-Heusler

Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ ; en 1983, Groot et ses collaborateurs [6] ont découvert un alliage demi-Heusler de type NiMnSb [7]. Ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et une autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct, tandis que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique. Le choix de position atomique pour les éléments X, Y et Z ne peut pas être directement dérivé de cette nomenclature parce que souvent de mauvaises positions utilisées dans les modèles mènent à de mauvais résultats.

### I.4 Structure cristalline

#### I.4.1 Half-Heusler

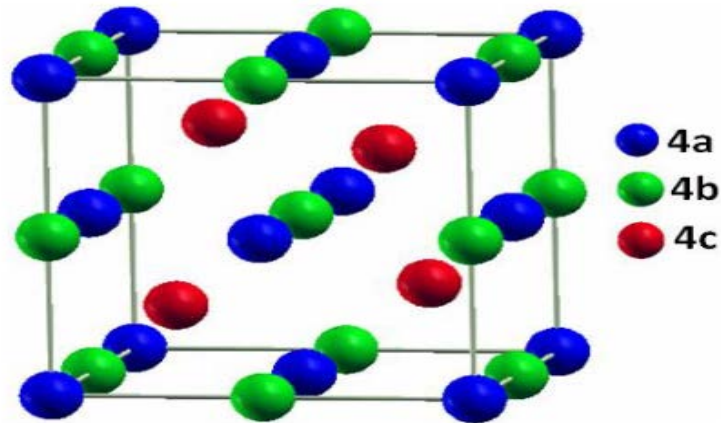
La première famille est celle des alliages demi-Heusler qui ont pour formule générale XYZ et se cristallisent selon une structure cubique non centro-symétrique (groupe spatial N°. 216, F43m  $C_{1B}$ ), qui est un système ternaire de structure  $CaF_2$  et peut être déduit de la structure tétraédrique de type ZnS en remplissant les sites du réseau octaédriques (Figure I.3).

Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [8]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structure tels qu'ils sont exposés dans le Tableau I.1.

**Tableau I.1:** Différents type d'occupations dans la structure de type  $C1_b$

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

La structure demi-Heusler peut être considérée comme un sous-réseau ZnS (positions de Wyckoff (4a et 4c) ou les sites octaédriques (4b) sont occupés, (Figure I.4).

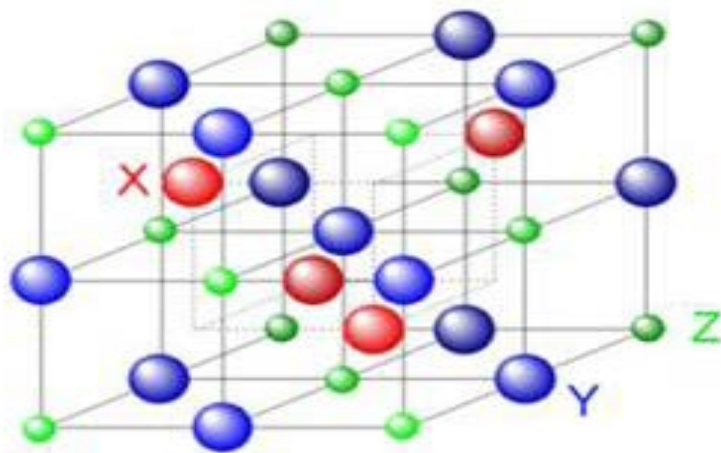


*Figure I.4 : Structure cristalline de demi-Heusler (Half-Heusler)*

#### I.4.2 Full-Heusler

L'alliage **Full-Heusler**  $X_2YZ$  peut se cristalliser soit en structure à face centrée de type  $Cu_2MnAl$  (groupe d'espace  $Fm\ 3m\ N^{\circ}225$ ) noté souvent  $(L2_1)$  [9, 10] avec X en position 4a (0, 0, 0) et 4b ( $1/2, 1/2, 1/2$ ), Y en 4c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et Z en position 4d ( $3/4, 3/4, 3/4$ ) soit en structure de type  $Hg_2CuTi$  (groupe d'espace  $F\ 43m$ ) avec X en position 4a et 4c, Y et Z en positions respectives 4b et 4d. La structure  $Cu_2MnAl$  est également connue sous le nom de structure L21 ou alliages Heusler réguliers, tandis que la structure  $Hg_2CuTi$  est connue sous le nom de structure XA ou alliages Heusler inverses.

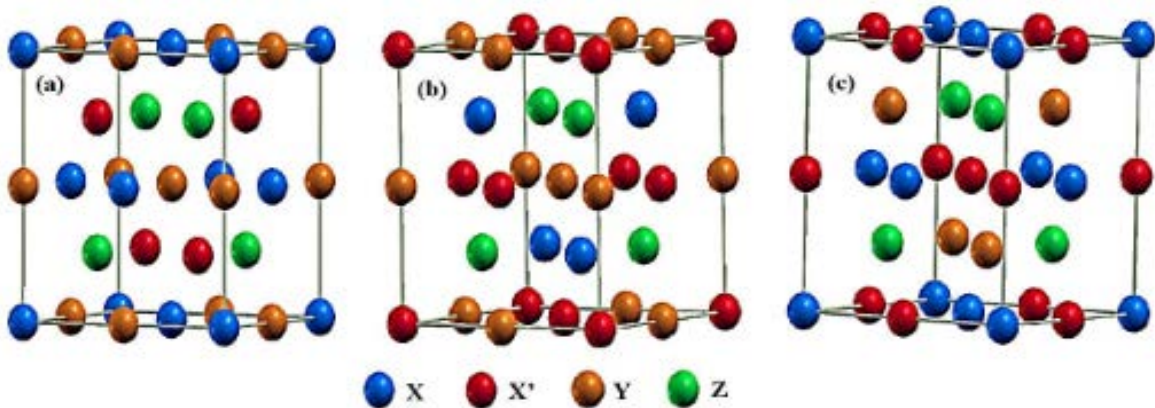
En raison du caractère ionique de leur interaction, ces éléments ont les coordonnées octaédriques. D'autre part, tous les sites tétraédriques sont occupés par l'atome X. Cette structure peut aussi être considérée comme une structure zinc blende. La Figure I.5 montre l'arrangement parfait des atomes dans cette structure :



*Figure I.5: Schéma représentatif des mailles cubiques du Full-Heusler*

### I.4.3 Heusler quaternaires

Lorsque l'un des deux atomes  $X$  dans les composés  $X_2YZ$  (composés full Heusler) est remplacé par un métal de transition différent  $X'$ , un composé quaternaire avec la composition  $XX'YZ$  peut être désigné comme Heusler quaternaire, où  $X'$  et  $Y$  représentent des métaux de transition et  $Z$  représente les éléments du groupe principal.  $XX'YZ$  qui se cristallise dans l'une des trois configurations suivantes (Figure I.6) :



**Figure I.6 :** Illustration schématique des trois structures non équivalentes possibles des composés Heusler quaternaires (a) type 1, (b) type 2 et (c) type 3

### I.5 Procédés de synthèse des composés Heusler

Les méthodes de synthèse des composés Heusler sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée reste le SPS [11] « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, les poudres ou éventuellement les nanopoudres sont enfermées dans un récipient de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression (Figure I.7).

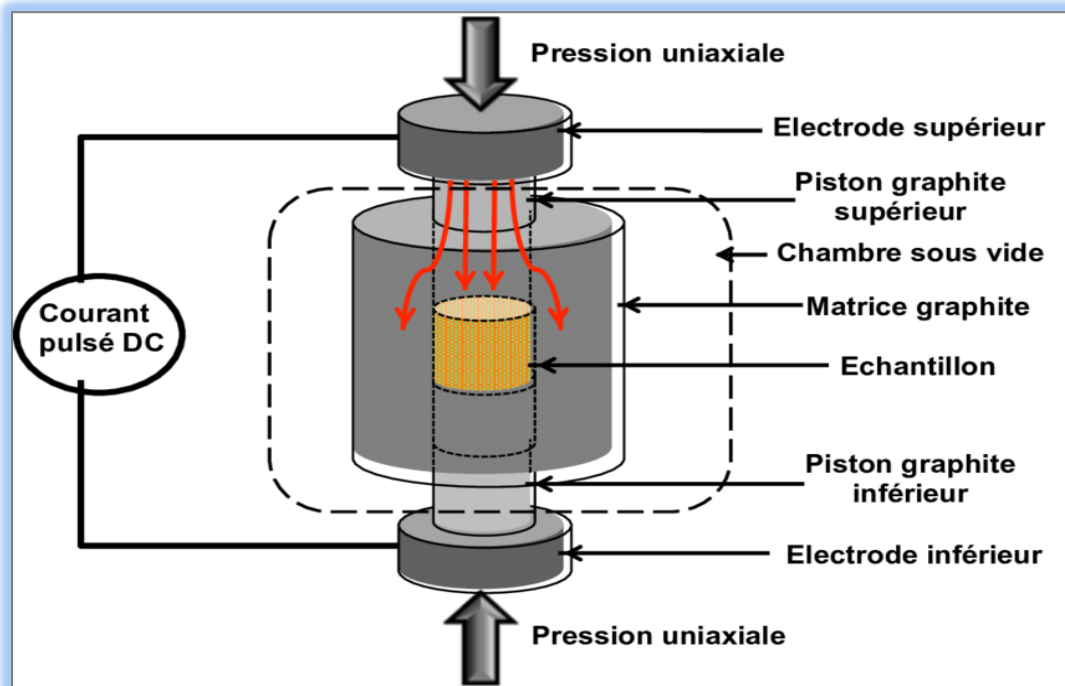


Figure I.7 : Principe de fonctionnement d'un Spark Plasma Sintering

Cette méthode permet de fritter très rapidement les matériaux sans pour autant faire grossir significativement la taille de grain. On peut ainsi conserver une microstructure ou une nanostructure souhaitée après le frittage. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage [12].

### I.6 Applications des Heusler

Depuis leurs découvertes en 1903, les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines de technologie, les matériaux Heusler ferromagnétiques peuvent être utilisés dans des différents domaines tels que :

- L'effet magnétorésistif géant (GMR) utilisé dans les têtes du lecteur des disques durs, constitue la première application de la magnéto-électronique et spintronique [13],
- Magnétorésistance Tunnel [14],
- Systèmes logiques à base d'ondes de spin et de filtres à spin [15].

### Références bibliographiques

- [1] A.M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos., Physical Review B, 1990. 41(2): p. 1227.
- [2] E. L. Shirley, D. C. Allan, R. M. Martin, J. D. Joannopoulos, Physical Review B, 1989.40(6): p. 3652.
- [3] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T. Y. Chen, C. L. Chien, M. Zhang, Jinglan Chen, Zhuhong Liu, Guangheng Wu, and X. X. Zhang Physical Review B, 2003. 68(10): p. 104430.
- [4] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, and U. Mizutani, Physical review letters, 1997. 79(10): p. 1909.
- [5] M. Morcrette, D. Larcher, J. M. Tarascon, K. Edström, T. Vaughey, M. M. Thackeray, Electrochimica acta, 2007. 52(17): p. 5339-5345.
- [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] W. Wunderlich, X. Motoyama. *Mater. Re. Soc. Symp. Proc.*, 1129, 1128-U01-10 (2009).
- [9] H. U. Schuster, H. W. Hinterkeuser, W. Schäfer, G. Will, Z Naturforsch B 31, 1540, (1976).
- [10] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, E. Bucher, J Phys Condens Matter 11,1697, (1999).
- [11] O. Guillon, J. G. Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. R. Athel, and M. Herrmann, Advanced Engineering Materials, 16 (7) ,830- 849(2014).
- [12] L. Andrea, Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques, Thèse de Doctorat en physique Paris VI. (2016).
- [13] M. Julliere, Phys. Lett, A54, pp. 225–226 (1975).
- [14] R. Pandey, J. E. Jaffe and A.B Kunz, Phys. Rev, B43, pp. 9228–9237 (1991).
- [15] B. Hülsen, M. Scheffler, P. Kratzer, Phys. Rev, B79, pp. 094407(1-9) (2009).

# *Chapitre II*

## *Méthodes de calcul*

## II.1 Introduction

L'étude des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier un système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. Le calcul de ces propriétés à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules. Plusieurs approximations ont été proposées pour résoudre ce problème ; l'une des méthodes utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les approches et les approximations et tout l'environnement du code Wien2K sont utilisées dans cette étude [1]. Les méthodes de type ab-initio sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, son énergie d'ionisation....

Dans ce chapitre, nous allons exposer les deux méthodes utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger (HF et DFT) avec ces différents niveaux d'approximations qui permettent de traiter des systèmes de taille important (système complexe).

## II.2 Equation de Schrödinger

De point de vue du calcul, l'étude des propriétés électroniques des matériaux nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système de N électrons à l'état stationnaire [2], cette équation est donnée par la formule suivante :

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

E : énergie totale de système.

H : opérateur Hamiltonien.

$\Psi$  : sa fonction d'onde.

L'Hamiltonien total est un opérateur qui peut s'écrire :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II. 2})$$

**T** et **V** : opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. Pour un système constitué d'électrons et noyaux, on a :

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{II. 4})$$

où :

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \hat{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right) \quad (\text{II. 5})$$

est l'énergie cinétique totale des électrons et  $m_e$  la masse de l'électron.

$$\hat{T}_N = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \hat{T}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \left( \frac{-\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (\text{II. 6})$$

est l'énergie cinétique totale des noyaux et  $M_\alpha$  la masse du noyau.

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{j=1}^{Ne} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II. 7})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons.

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{II. 8})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les noyaux.

$$\hat{V}_{Ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{Ne} \sum_{\alpha=1}^{N\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} \quad (\text{II. 9})$$

est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons et les noyaux.

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

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, ) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{R}_1, \vec{R}_2, ) \quad (\text{II. 10})$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans l'équation (II.10).

Résoudre l'équation de Schrödinger avec l'Hamiltonien  $\hat{H}$  pour un système de l'ordre de  $10^{23}$  électrons est évidemment hors de portée.

On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations.

La première approximation est l'approximation adiabatique de *Born-Oppenheimer*.

### II.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation se base sur le fait que la masse d'un noyau quelconque est nettement supérieure à celle de l'électron. Pour cette raison, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, c'est-à-dire que les noyaux seront considérés comme figés. Dans ce contexte, l'énergie cinétique des noyaux est nulle ( $\hat{T}_N = 0$ ) et l'énergie coulombienne ( $\hat{V}_{NN}$ ) due à la répulsion entre noyaux devient une constante.

À ce stade, nous passons d'un problème pour lequel il nous fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à (N électrons + M noyaux), à la résolution de l'équation pour un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux (potentiel extérieur  $\hat{V}_{NN}$ ).

L'Hamiltonien ne contient alors que des contributions de type monoélectronique ( $\hat{T}_e$  et  $\hat{V}_{Ne}$ ) et biélectronique ( $\hat{V}_{ee}$ ) :

$$H = (\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne}) \quad (\text{II. 11})$$

Il est à noter que les deux représentations (N électrons en interaction) + (M noyaux et N électrons en interaction) dans le potentiel extérieur (dû aux noyaux) sont équivalentes d'un point de vue formel.

#### II.4 Approximation de Hartree et de Hartree-Fock

L'équation (II.1) ne peut-elle non plus ; être résolue a moins de la réduire à une équation concernant une seule particule, il faut donc trouver un moyen qui permettrait de tenir en compte des interactions entre les électrons. Tout en substituant un système d'électrons indépendants à un système d'électrons en interaction [3]. Dans l'approximation de Hartree [4], On considère les électrons comme indépendants, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons, désignant par l'énergie potentielle de l'électron dans ce champ, à chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique, de sorte que [5] :

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (\text{II. 12})$$

L'approximation de Hartree-Fock permet de réduire le problème de N corps à un problème d'un seul corps, ou chaque électron est soumis à un potentiel effectif généré par les autres électrons. Notamment pour les systèmes de plusieurs électrons les calculs doivent être difficiles, pour cela on recourt à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

#### II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

L'approche de la DFT (Density Functional Theory) permet d'atteindre une bonne précision de calcul, pour une taille réaliste du système. L'idée principale de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est que l'énergie d'un système d'électrons peut être exprimée en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ . Pour un système de N électrons,  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique au point de l'espace  $r$  [6]. La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux introduits par Hohenberg et Kohn et ensuite étendus par Kohn et Sham [7, 8].

### II.5.1 Modèle de Thomas-Fermi

Le principe de la DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique  $\rho$  définie sur l'espace usuel  $R^3$ . C'est en fait une idée ancienne datant principalement des travaux de Thomas [9] et Fermi [10]. L'avantage de ce modèle que la densité ne dépend pas de trois coordonnées spatiales des électrons du système étudié. Ce modèle comportait quelques points faibles, car quantitativement, il décrivait mal les propriétés des molécules et des solides. Slater, Hohenberg et Kohn ont proposé une théorie exacte et plus élaborée, c'est la DFT qui est la méthode déterminant la densité de l'état fondamental. La DFT peut traiter de nombreux types de problèmes et d'être suffisamment précise.

### II.5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham [11] ont démontré que la densité électronique exacte était donnée par une solution auto-cohérente d'un ensemble d'équations mono-électroniques, de type Schrödinger, appelées équations de Kohn-Sham:

$$\rho(r) = \sum_i |\Psi(r)|^2 \quad (\text{II. 13})$$

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

La fonctionnelle de Kohn-Sham s'écrit :

$$E_{KS}(n) = T_{KS} + E_H(n) + E_{xc}(n) + \int V_{ext}(r)n(r)dr \quad (\text{II. 14})$$

avec  $T_{KS}$  : énergie cinétique.

$$T_{KS} = \sum_{i=1}^N \left\langle \Psi_i \left| \frac{\nabla^2}{2} \right| \Psi_i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\nabla \Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II. 15})$$

$E_H$  : énergie d'Hartree :

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (\text{II. 16})$$

et  $E_{xc}$  : énergie d'échange-corrélation.

Les fonctions d'onde  $\Psi$  sont alors obtenues par la solution d'une équation de type *Schrödinger* avec un potentiel effectif :

$$H_{KS}\Psi_i(r) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (\text{II. 17})$$

avec

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (\text{II. 18})$$

et

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[n]}{\delta n} = \int \frac{n(r')}{|r - r'|} dr' \quad (\text{II. 19})$$

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

où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[n(r)] = \{V_{ee}[n(r)] - E_H[n(r)]\} + \{T[n(r)] - T_s[n(r)]\} \quad (\text{II. 21})$$

$E_{xc}[n(r)]$  comprend la correction de l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction de l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

La bonne description de la densité électronique du système de particules devient alors totalement dépendante de la qualité de la fonctionnelle et de sa partie échange-corrélation.

D'une part cette fonctionnelle va permettre de prendre en compte l'énergie d'échange d'Hartree-Fock et d'autre part elle va prendre en compte l'énergie de corrélation entre les électrons.

### II.5.3 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Dans le cadre de la GGA [12], la contribution de chaque unité de volume à l'énergie d'échange-corrélation du système ne dépend pas seulement de la densité locale au sein de ce volume, mais également de la densité au sein des autres volumes voisins. L'énergie d'échange-corrélation sera donc exprimée en fonction de la densité électronique mais aussi du gradient de celle-ci :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^h[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II. 22})$$

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

où f est une fonctionnelle de la densité locale dont le gradient dépend de la densité électronique et de son gradient. L'approximation GGA donne de meilleurs résultats pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compressibilité que la LDA. Toutefois, les largeurs des bandes pour les isolants et les semi-conducteurs restent trop faibles.

### II.5.4 Approximation du potentiel d'échange de Becke-Johnson modifiée (MBJ)

L'approximation GGA sous-estime le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour avoir de meilleurs résultats pour les calculs du gap, Tran et Blaha [13] ont proposé récemment l'utilisation d'une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson [14] (d'où on l'appelle modified Becke-Johnson mBJ) dans la DFT. Le potentiel de Becke-Johnson s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{BJ}(r) = V_{X,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II. 23})$$

Avec

$V_{X,\sigma}^{BJ}(r)$  est le potentiel modifié (TB-mBJ).

$\rho_{\sigma}(r)$  est la densité électronique.

$t_{\sigma}(r)$  est la densité de l'énergie cinétique.

### II.6 Self consistence dans les calculs de la DFT

La nouvelle densité de charge est construite avec les vecteurs propres de l'équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  de la manière suivante :

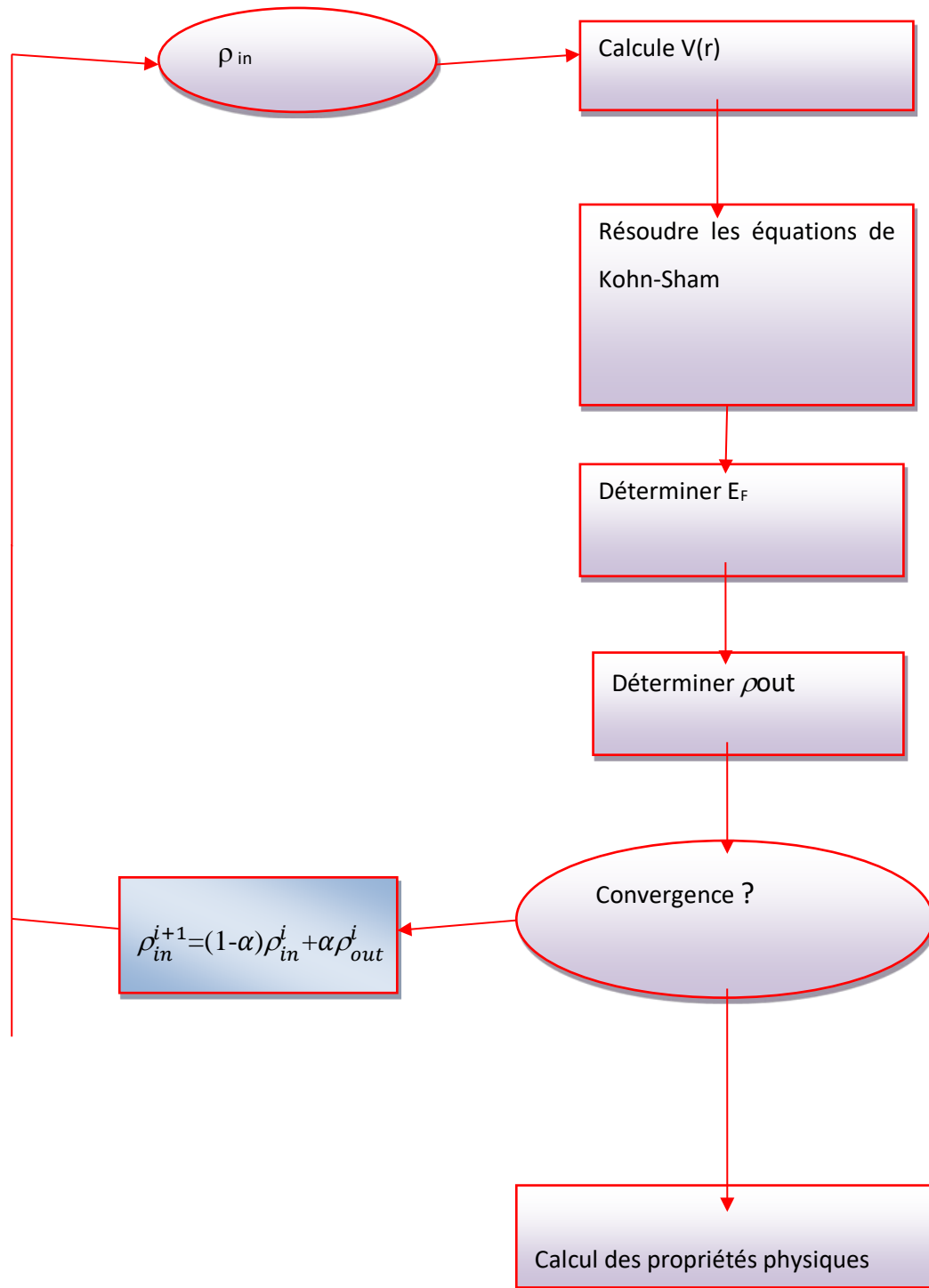
$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II. 24})$$

avec

$i$  : ième itération.

$\alpha$  : paramètre du mélange (mixage).

Cette procédure reste en calcul jusqu'à la convergence. On peut lui schématiser par le diagramme suivant :



**Figure II.1 :** L'organigramme du calcul self consistant de la Théorie de la Fonctionnelle de la densité

### II.7 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

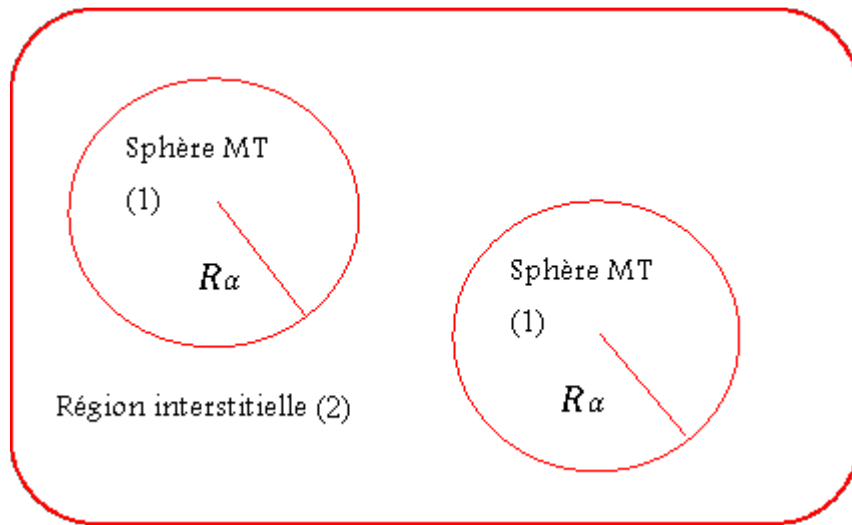
La méthode APW est basée sur l'observation de **Slater [15]** en imaginant que :

- à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'ondes sont similaires à ceux d'un atome; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique,

➤ entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (1) des sphères appelées (muffin-tin) englobant les atomes et (2) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (Figure II.2), dans lesquelles deux catégories de base sont utilisées :

- 1) des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques (muffin-Tin),
- 2) des ondes planes pour la région interstitielle.



**Figure II.2** : Répartition de la maille unitaire en sphères MT (1) et en région interstitielle (2)

La fonction d'onde  $\varphi(\vec{r})$  est alors de la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l^{\alpha}(r, E_l) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

$\varphi(\vec{r})$  : fonction d'onde.

$\Omega$  : volume de la cellule unitaire de simulation.

$U_l^{\alpha}(r, E_l)$  : fonction radiale.

$Y_{lm}(r)$  : harmonique sphérique.

$C_{\mathbf{G}}, A_{lm}$  : coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{k}$  : vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

$\vec{G}$  : vecteur de réseau réciproque et  $\mathbf{r}$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$

$U_l^\alpha$  : solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale donnée par:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 26})$$

$V(r)$  : représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [16] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{d^2 r} \quad (\text{II. 27})$$

$U_1, U_2$  : sont respectivement les solutions radiales pour les énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (II.25) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger, lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque  $E_1$  est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, mais de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés une fois sont donnés les coefficients  $C_G$  des ondes planes et les paramètres d'énergie  $E_1$ . Ces deux derniers étant des coefficients variables dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère Muffin-Tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l R_\alpha} \sum_G C_G j_l(|k + g| R_\alpha) Y_{lm}^*(k + g) \quad (\text{II. 28})$$

$j_l$  : fonction de Bessel d'ordre  $l$ .

$C_G$ : coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

## II.8 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Les méthodes LAPW [17] sont une amélioration des méthodes APW. Les fonctions de base utilisées dans la région interstitielle sont toujours des ondes planes, mais cette fois-ci, les fonctions de base à l'intérieur des sphères sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques

sphériques  $Y_{lm}(r)$ . Les fonctions sont définies exactement comme dans la méthode APW et les fonctions doivent satisfaire l'équation suivante :

$$\left[ -\frac{d^2}{d^2r} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = U_l(r) \quad (\text{II. 29})$$

La fonction d'onde s'écrit ainsi :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \varphi_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & r > R\alpha \\ \varphi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 30})$$

où  $A_{lm}$  : coefficients correspondant à la fonction  $U_l(r)$ .

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

par conséquent, la fonction  $U_l(r)$ , peut être développée en fonction de sa dérivée  $\dot{U}_l(r)$ , et de l'énergie  $E_l$ :

$$U(r) = U_l(\varepsilon, r) + (\varepsilon - E_l)r U_l(r) + 0(\varepsilon - E_l)^2 \quad (\text{II. 31})$$

où :  $0(\varepsilon - E_l)^2$  est l'erreur quadratique énergétique. La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de  $(E-E_l)^2$  sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de  $(E-E_l)^4$  sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées LAPW forment une bonne base et toutes les bandes de valences peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie [18].

### II.8.1 Rôles des énergies de linéarisation ( $E_l$ )

Nous avons cité déjà au-dessus que les erreurs commises dans la fonction d'onde (la densité de charge) sont d'ordre  $0(E-E_l)^2$  et dans les bandes d'énergie de l'ordre de  $0(E-E_l)^4$ , ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre  $E_l$  près du central de la bande où on veut obtenir un bon résultat, et on peut optimiser le choix du paramètre  $E_l$  en calculant l'énergie totale du système pour plusieurs valeurs de  $E_l$  et en sélectionnant l'ensemble qui donne l'énergie inférieure. Malheureusement, quand ces stratégies marchent bien dans plusieurs cas, elles échouent misérablement dans plusieurs d'autres [19].

La condition d'orthogonalité des fonctions augmentées  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  aux états du cœur n'est satisfaite que si ces états du cœur ont le même paramètre d'énergie  $E_l$ , donc la méthode LAPW dépend du choix de  $E_l$ . Le chevauchement entre les états du cœur et les bases LAPW conduit à l'apparition de faux états du cœur, c'est ce qu'on appelle les bandes fantômes [20].

### II.8.2 Amélioration de la méthode FP-LAPW

L'énergie de linéarisation est d'une grande importance dans la méthode (FP-LAPW). Puisque, au voisinage de  $E_l$ , on peut calculer l'énergie de bande à une précision très acceptable.

Cependant, dans les états semi-cœur, il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples, ou le développement en orbitales locales.

### II.8.3 Fenêtres d'énergies multiples

La technique la plus utilisée pour traiter le problème du semi-cœur est celle qui consiste à diviser le spectre énergétique en fenêtres dont chacune correspond à une énergie  $E_l$  [21]. Cette procédure de traitement est illustrée dans la Figure II.3.

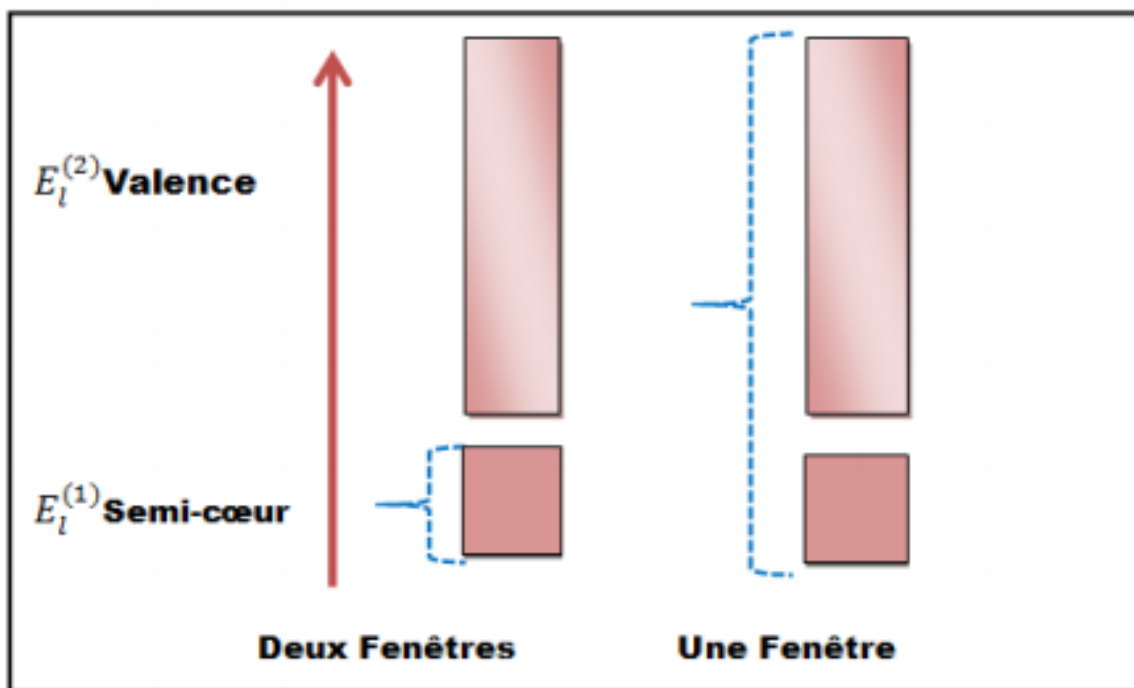


Figure II.3 : Fenêtres d'énergie multiple

Dans ce traitement par le moyen des fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur où un ensemble de  $E_l$  est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode FP-LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel. La méthode FP-LAPW est basée sur le fait que les fonctions  $U_l(r)$  et  $U_l(r)$  sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a la présence de bandes « fantômes » entre l'état de semi-cœur et celui de valence.

## II.9 Avantages de la méthode LAPW

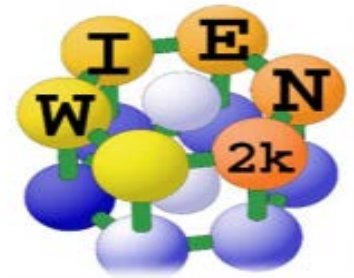
On peut les résumer en quelques points :

- En utilisant la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c'est-à-dire suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales.
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variable au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est supposé fixe au lieu d'être variable.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

## II.10 Code Wien2k

La méthode FP-LAPW a été implémentée dans le code WIEN2k, un ensemble de programmes élaborés par *Blaha, Schwarz* et leurs collaborateurs [22]. Ce code a permis de traiter avec succès des systèmes supraconducteurs à haute température [23], des minéraux, des surfaces des métaux de transition ou encore des oxydes non ferromagnétiques [24].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2014) qui a subi une amélioration notable. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les Ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes Indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se Basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux Peuvent être calculées avec ce code, la structure de ce code est constituée de plusieurs sous-programmes indépendants, liés par un script de type C-Shell permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents (Figure. II.4).



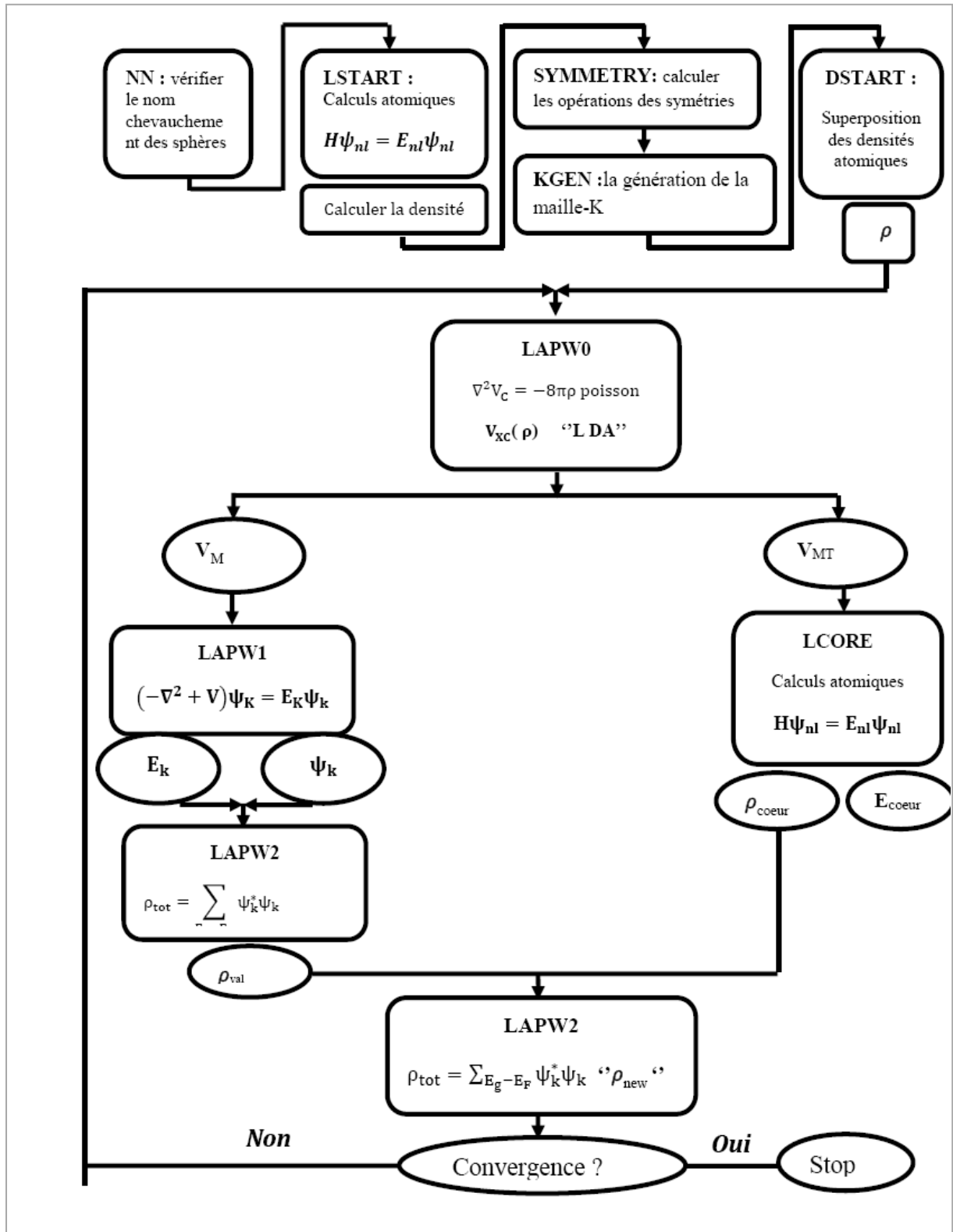


Figure II.4 : Organigramme des programmes du code Wien2K

Avant de commencer chaque calcul, certains fichiers d'entrée doivent être créés. Parmi eux, le "case.struct" est le fichier d'entrée maître qui contient tous les détails de la structure tels que les paramètres de maille, les positions des atomes à l'intérieur de la cellule, le type de réseau, le nombre atomique de chacun des atomes et le groupe d'espace, cette étape est nommée par l'initialisation.

### II.10.1 Initialisation

Après avoir généré le fichier "case.struct", plusieurs commandes doivent être appelées pour générer d'autres fichiers d'entrée nécessaires à l'exécution d'un calcul auto-cohérent (SCF) (self-consistent filed). L'initialisation doit être effectuée pour exécuter certains programmes auxiliaires :

- **NN** : est un programme qui calcule les distances entre les plus proches atomes voisins jusqu'à une limite spécifiée et qui aide à déterminer le rayon atomique, et vérifie le chevauchement des sphères muffin tin.
- **SGROUP** : ce programme nous aide à déterminer le groupe d'espace ainsi que tous les groupes ponctuels des sites non-équivalents et produit un nouveau fichier structural «case.struct-sgroup » avec le type de réseau approprié.
- **SYMMETRY** : ce programme génère les opérations de symétrie du groupe d'espace et les écrits dans le fichier « case.struct\_st ». En outre, il détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels et génère l'expansion LM pour les harmoniques sphériques en fichier « case.in2\_st ».
- **LSTART** : est un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par « dstart » et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans le calcul des structures de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel d'échange-corrélation, par exemple, (LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence.
- **KGEN** : il génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). Ce nombre de points K est écrit dans le fichier « case.klist »
- **DSTART** : ce programme il produit la densité électronique de départ par superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

### II.10.2 Calcul auto-cohérent

Dans un second temps, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent, noté SCF). Ce cycle est

initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence (sur l'énergie, la densité de charge, les forces, etc...) soient atteints. Un second ensemble de sous programmes est alors utilisé :

- **LAPW0** : il permet de calculer le potentiel comme étant la somme du potentiel de Coulomb VC et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  à partir de la densité.
- **LAPW1** : il sert à trouver les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres.
- **LAPW2** : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres ainsi que l'énergie de Fermi.
- **LCORE** : il détermine les états et les densités de cœur.
- **MIXER** : il effectue le mélange des densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

### II.10.3 Détermination des différentes propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle SCF est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, telles que : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge, les propriétés élastiques, thermodynamique.....etc.

### II.11 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la méthodologie qui nous servira tout au long de ce travail. Il s'agit d'une méthode de calcul de structure électronique axée sur le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Sa mise en œuvre est faite à l'aide du code de calcul WIEN2K. Comme nous l'avons vu dans l'exposé de ce chapitre, cette méthode nécessite un certain nombre d'approximations pour la rendre pratique dans la majeure partie des simulations. Certaines de ces approximations sont peu contrôlables durant les calculs comme le maillage de la première zone de Brillouin ou la taille de la base d'onde.

Aujourd'hui, les méthodes de calcul constituent un formidable outil dans l'étude d'un matériau, soit en justifiant ou en complétant les informations fournies par l'expérience, soit en anticipant sur de nouvelles propriétés jusqu'à maintenant non déterminées.

### Références bibliographiques

- [1] O. Allal, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques de l'Oxyde de Magnésium (MgO), Thèse de doctorat, Oran, 2010.
- [2] H. Zenasni, Etude théorique des propriétés Magnétiques, électroniques et structurales des alliages Heusler, Thèse de doctorat, Tlemcen, 2013.
- [3] D. R. Hartree, Proc.Combridge Philos.Soc.24, **89** (1928).
- [4] J. E. Enderby, A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys.**53** (1990) 85.
- [5] B. E. Mellander, Phys. Rev. B **26**, (1982) 5886.
- [6] K. Hamar.Etude «ab initio» des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des couches d'alliages FePt :L10, mémoire de master académique, Tizi Ouzou, 2014.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 1, **36**, B 864 (1964).
- [8] W. Kohn and L.J Sham, Phys. Rev. **140**, A1113 (1965).
- [9] L. H. Thomas, Proc. Cambrige Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [10] E. Fermi, Z. Phys. Rev. **53**, (1951).
- [11] W. Kohn, and L.J. Sham, Physical Review, 1965. **140** (4A): p. A1133-A1138.
- [12] J.P. Perdew, and A. Zunger, Physical Review B, 1981. **23** (10): p. 5048-5079.
- [13] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401 (2009).
- [14] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [15] J. C. Slater. Phys. Rev. 1953 92, 603 (1953).
- [16] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [17] Jepsen, O.; Madsen, J.; Andersen, O. K. (1978). Physical Review B, 18 (2), 605–615.
- [18] Propriétés structurales, électroniques et ferroélectriques de systèmes  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (Ln= lanthanides) et d'hétérostructures  $\text{SrTiO}_3/\text{BiFeO}_3$ , Thèse de doctorat, D'ARTOIS, 2012.
- [19] D. J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451(1991).
- [20] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [21] L. Smrcka, Czech. J. Phys. B 34, 694 (1984).
- [22] P. Blaha., K. Schwarz, P. Sorintin and S. B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [23] B. Winkler, P. Blaha, and K. Schwarz, American Mineralogist, 1996. **81**: p. 545-549.
- [24] B. Kohler, P Ruggerone, S Wilke, M Scheffler, Physical Review Letters, 1995.**74** (8): p. 1387-1390.

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

### III.1 Introduction

Les résultats des calculs exposés dans cette partie sont obtenus à l'aide du code WIEN2k basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Ce code est une implémentation de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [1-3]. L'énergie d'échange et de corrélation est décrite par l'approximation du gradient généralisé (GGA) de Perdew, Burk et Ernzerhof [4,5].

Dans la méthode FP-LAPW les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères MT pour une valeur maximale de  $l_{max}=10$  et en série de Fourier dans la région interstitielle. Les ondes planes sont limitées à  $RMT.K_{max}=7$  (ou RMT est le plus petit rayon de la sphère MT et  $K_{max}$  est le maximum du vecteur d'onde  $K$ ). Le nombre de K point utilisé pour échantillonner la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est pris égal à 455, valeur suffisante pour converger l'énergie totale. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à l'énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de  $10^{-4}$  Ry.

### III.2 Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales présente un intérêt majeur, car elle permet de recueillir des informations sur la structure microscopique des matériaux et aura donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés. Ainsi, les paramètres structuraux d'équilibre du réseau cristallin des composés ont été toujours déterminés en minimisant l'énergie totale par rapport aux paramètres de la cellule et aux positions atomiques.

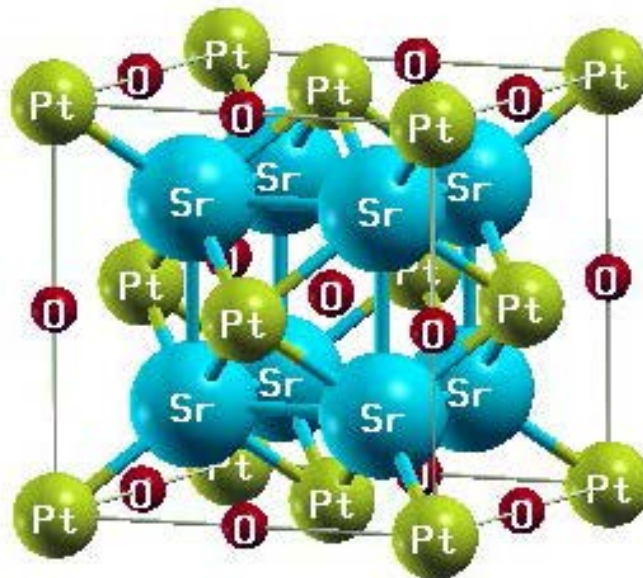


Figure III.1 : Structure cristalline du composé  $Sr_2PtO$

D'autre part, les composés étudiés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  qui font partie de la famille des Heulers, se cristallisent dans un état non magnétique et une structure cubique à face centrée (voir schéma I.1) selon le groupe d'espace  $Fm-3m$  (SG 216) ou  $Fm-3m$  (SG 225). On attribue pour chaque composé deux configurations structurales possibles : type  $Cu_2MnAl$  et type  $Hg_2CuTi$  (voir Tableau III.1).

Tableau III.1 : Différentes configurations structurales possibles des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$

Type-structure	X	Y	Z
$Cu_2MnAl$	4a (0,0,0)	4c (1/4, 1/4, 1/4)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
	4b (1/2, 1/2, 1/2)		
$Hg_2CuTi$	4a (0,0,0)	4b (1/2, 1/2, 1/2)	4d (3/4, 3/4, 3/4)
	4c (1/4, 1/4, 1/4)		

Notons, aussi que les différentes courbes exprimant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan [6].

La figure.III.2 donne la variation de l'énergie en fonction du volume obtenu par l'approximation GGA montre que l'état le plus favorable est de type  $Cu_2MnAl$  correspondant à l'énergie la plus basse.

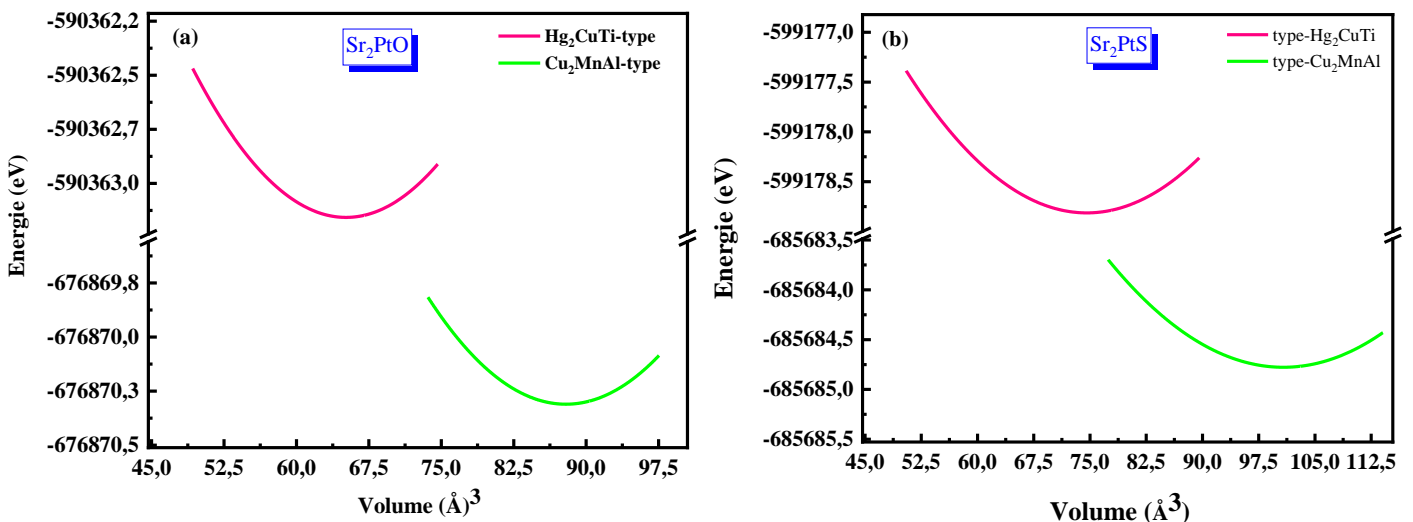


Figure III.2 : Variation de l'énergie totale des composés Heusler (a)  $Sr_2PtO$  et (b)  $Sr_2PtS$  en fonction du volume

Les paramètres structuraux obtenus à l'équilibre statique ( $T = 0$  K et  $P = 0$  GPa) sont présentés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Paramètre du réseau  $a$ , module de compressibilité  $B$ , première dérivée de pression  $B'$ , volume  $V$  et énergie totale minimale  $E$

Matériau	$a$ (Å)	$B$ (Gpa)	$B'$	$V$ (Å) <sup>3</sup>	$E$ (eV)
Sr <sub>2</sub> PtO	7,0236	60.21	4,29	87,02	-676 783,6
Sr <sub>2</sub> PtS	7,3716	52 ,53	3,87	100.61	-685 596,9

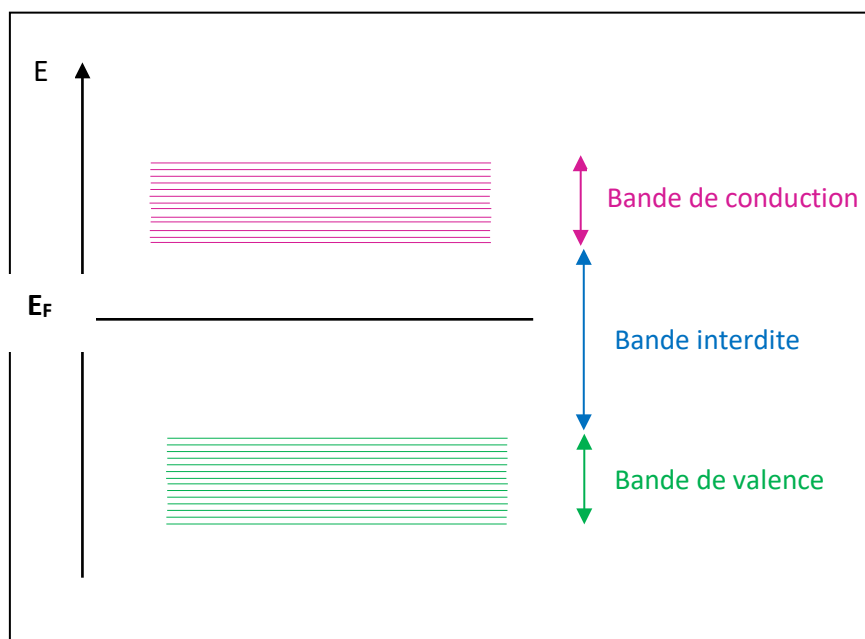
On remarque que le paramètre ( $a$ ) de Sr<sub>2</sub>PtS est plus grand que celui de Sr<sub>2</sub>PtO. Cela peut être attribué à l'expansion du réseau induite par le plus grand rayon ionique de l'élément chimique S par rapport à O.

### III.3 Propriétés électroniques

L'importance de cette partie réside dans le fait qu'elle nous permet de déterminer et d'analyser la nature d'un composé solide.

#### III.3.1 Structure de bande

La théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons à l'intérieur d'un solide. Une bande d'énergie électronique résulte de l'hybridation des niveaux individuels des atomes. Les orbitales liantes forment la bande de valence et les anti-liantes forment la bande de conduction. Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g$  appelée « gap » (figure III.3). Ce dernier est défini par la différence d'énergie absolue entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence.

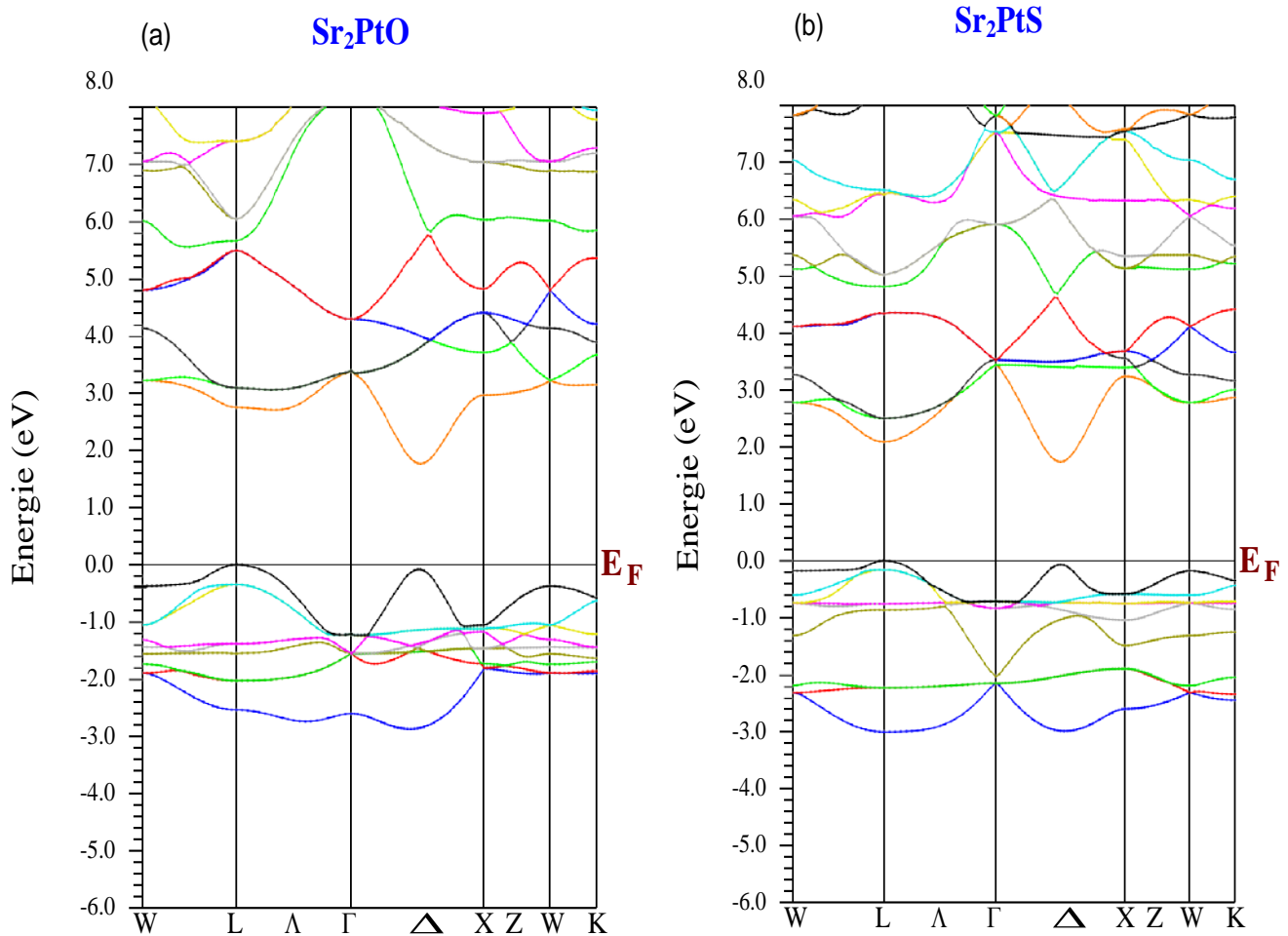


**Figure III.3 :** Bandes de valence, conduction et interdite d'un composé solide

Les structures électroniques des bandes des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont représentées comme le montre la figure.III.4.

Le maximum de bande de valence (VBM) de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  est de 0 eV au point  $\Gamma$  mais le minimum de sa bande de conduction (CBM) est de 1,79 eV au point  $\Delta$ . Cela confirme que ce matériau est un semi-conducteur d'une bande interdite (gap) indirecte égale à 1,79 eV.

De même, le maximum de bande de valence (VBM) est de 0 eV au point  $\Gamma$  mais le minimum de bande de conduction (CBM) est de 1,75 eV au point  $\Delta$ . Cela confirme que  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  est un semi-conducteur d'une bande interdite (gap) indirecte égale à 1,75 eV. Finalement, ces deux matériaux sont des semi-conducteurs de gap voisins.



**Figure III.4 :** Structure de bandes électroniques des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$

Par contre la bande de conduction des deux matériaux montre une contribution majoritaire des états 3d (Sr), à l'inverse, les états 5d (Pt) et 2p (O) sont minoritaires.

### III.3.2 Densité d'états (DOS)

Pour mieux comprendre les propriétés électroniques des full-Heusler étudiés et pour expliquer la contribution électronique des différents états dans les structures de bande, la densité totale (TDOS) et les densités partielles des états (PDOS) ont été évalués comme le montrent les figures III.5a et III.5b. Le niveau de Fermi ( $E_F$ ) est fixé à 0 eV. Il est clair que les densités électroniques partielles de  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  montrent un comportement semi-conducteur au niveau de Fermi. D'autre part, les électrons de valence des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  occupent en majorité les états 5d (Pt) et 2p (O, S), par contre, l'état 3d (Sr) constitue la minorité. Dans ces cas de figure, il est clair que l'élément chimique le plus dominant est Pt.

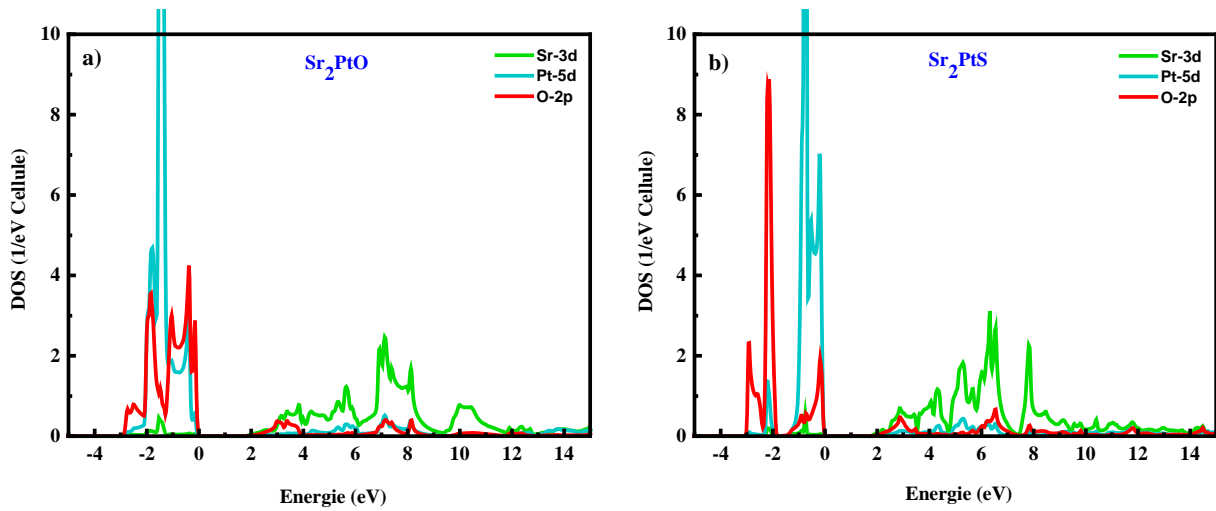


Figure III.5 : Densités partielles des états électroniques des composés Sr<sub>2</sub>PtO et Sr<sub>2</sub>PtS

### III.4 Propriétés optiques

D'une manière générale, les propriétés optiques des matériaux semi-conducteurs présentent un comportement de type métallique à très basses fréquences et d'isolant à très hautes fréquences [7], donc il est nécessaire de faire une étude des propriétés optiques en faisant varier de l'énergie des photons incidents. Cette interaction entre le solide et l'onde électromagnétique se traduit soit par une absorption, une réfraction, une réflectivité, une extinction ou une perte d'énergie. L'étude de ces propriétés optiques est un moyen important pour élucider les propriétés électroniques de ces matériaux. Elle se résume dans le calcul des paramètres suivants : la fonction diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega)$ , le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ), la réflectivité (R) et l'indice de réfraction ( $\Gamma$ ).

#### III.4.1 Fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$

Elle décrit la réponse de la polarisation du matériau à un champ électrique appliqué de l'extérieur [8]. La fonction diélectrique  $\varepsilon(\omega)$  est donnée par l'équation d'Ehrenreich et Cohen [9] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{III. 1})$$

où  $\varepsilon_1(\omega)$  est la partie réelle et  $\varepsilon_2(\omega)$  est la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe. La relation de Kramers – Kronig est également utilisée pour calculer la partie réelle de la fonction diélectrique  $\varepsilon_1(\omega)$  à partir de  $\varepsilon_2(\omega)$  [10]. La constante diélectrique statique  $\varepsilon_1(0)$ , qui est la limite de basse énergie de  $\varepsilon_1(\omega)$ , dépend fortement de la bande interdite du

composé. La relation inverse de  $\epsilon_1(0)$ , avec la bande interdite peut être expliquée par le modèle de Penn [11]. Les résultats calculés des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  illustrés par les figures III.6a et III.6b présentent des spectres très similaires. Cependant, à basse énergie,  $\epsilon_1(\omega)$  est positif, donc les photons se propagent à travers le matériau entraînant des transitions interbandes d'électrons de liaison [12] tandis qu'à haute énergie,  $\epsilon_1(\omega)$  est négatif mais au lieu d'une propagation des ondes électromagnétiques, l'absorption et la réflexion deviennent plus significatives. Dans cette région, des transitions d'électrons libres intra bandes sont observées. Il ressort clairement de la figure III.6a que les constantes diélectriques statiques à fréquence nulle  $\epsilon_1(0)$  de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont respectivement de 7,84 et 8,44. En comparaison avec d'autres matériaux, la fonction diélectrique statique est très grande, indiquant une faible bande interdite avec aucune contribution des vibrations du réseau [13]. Les maximums d'énergie de  $\epsilon_2(\omega)$  pour  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  se situent respectivement à 2,8 eV et 3,5 eV. Selon la structure de bande et la densité d'états, il correspond à la transition entre Pt-4d situé dans la bande valence et les états mixtes de Sr-4d situés dans la bande de conduction. Les pics des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont observés dans les régions visible pour les deux alliages. Par conséquent, ces alliages présentent une utilisation potentielle dans des filtres optiques et comme catalyseurs dans le domaine de la photodégradation des polluants.

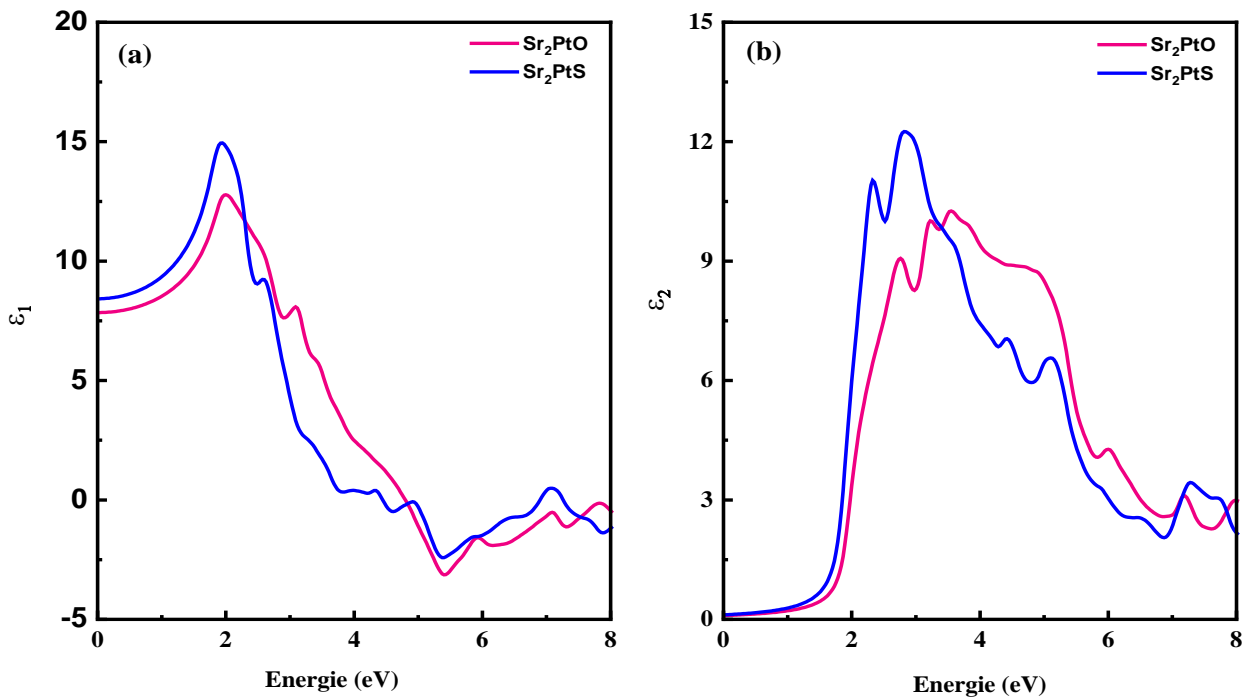


Figure III.6 : Parties réelle (a) et imaginaire (b) de la fonction diélectrique des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$

### III.4.2 Coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$

Les spectres  $\alpha(\omega)$  de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  dans l'intervalle d'énergie 0 - 11 eV sont présentés sur la figure.III.7. La majeure partie de la lumière absorbée pour les deux alliages Heusler est observée dans les régions du spectre visible et ultraviolet et contribue à la transition électronique entre la valence et la bande de conduction. Les coefficients d'absorption maximum pour  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont respectivement de  $119 \times 10^4$  et  $134,8 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Il est clair par conséquent que les deux composés ont un grand coefficient d'absorption ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) en raison de leurs bandes interdites plus petites. Ils peuvent s'avérer être de bons candidats dans les applications de cellules solaires.

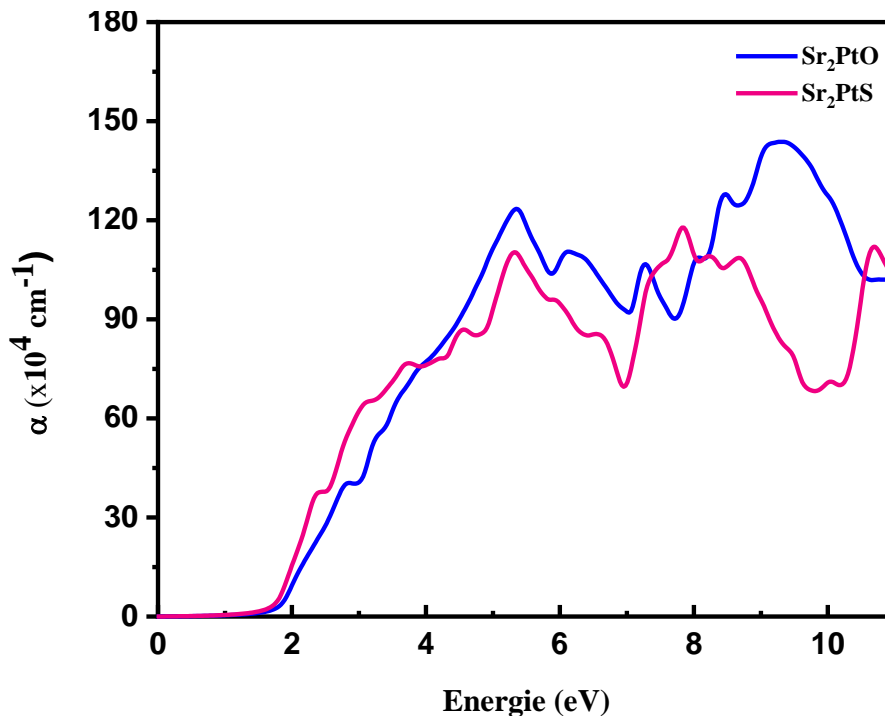


Figure III.7 : Coefficients d'absorption des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$

### III.4.3 Réflectivité et indice de réfraction

La réflectivité optique des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  en fonction de l'énergie des photons incidents est illustrée par la figure III.8. Dans l'intervalle d'énergie 0-9 eV, la réflectivité est moyenne dont la valeur est aux alentours de 0,4. A partir de 9 eV (domaine UV), l'augmentation de l'énergie des photons, fait augmenter la réflectivité  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  jusqu'à atteindre une valeur maximale de 0,6, par contre celle de  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  diminue jusqu'à un minimum de 0,11. Cela nous conduit à dire qu'on peut se servir du matériau  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  pour se protéger des rayons UV d'énergie 10 eV.

La figure.III.8b montre les spectres d'indice de réfraction des deux matériaux étudiés. La valeur de  $\eta(\omega)$  à la limite de fréquence nulle de l'incident photonique est appelée indice de réfraction statique  $\eta(0)$ . Les indices de réfraction statique de  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  sont respectivement égaux à 2,80 eV et 2,90 eV dans la direction [100]. D'autre part, un grand pic observé aux alentours de 2 eV pour les deux composés, traduit la transition des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. L'indice de réfraction des deux matériaux diminue avec l'augmentation de l'énergie des photons et disparaît à haute énergie, c'est parce que les matériaux absorbent des photons à haute énergie et perdent de la transparence.

Ces deux propriétés optiques permettent à ces deux matériaux d'être utilisés dans les communications optiques, réseaux optiques, l'optoélectronique, l'électronique et les composants de guide d'ondes.

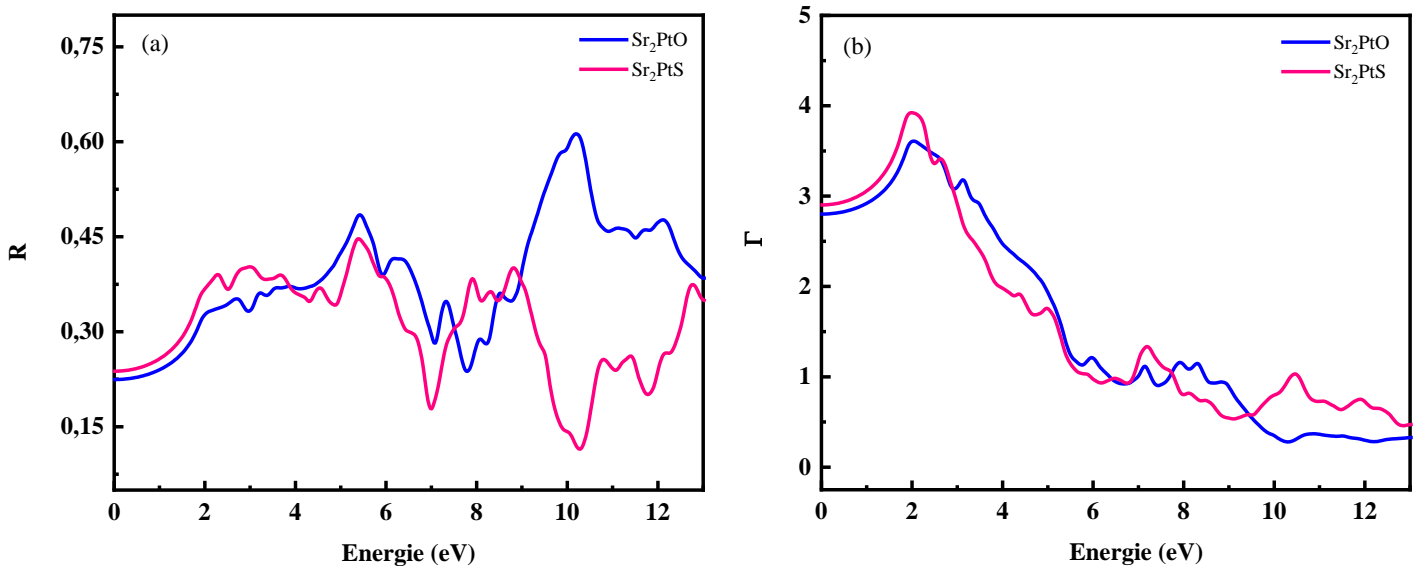


Figure III.8 : Réflectivité (a) et indice de réfraction (b) des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$

### III.5 Propriétés thermodynamiques

L'inexistence dans la littérature, des données sur les paramètres thermodynamiques tels que la capacité calorifique ( $C_p$ ), l'entropie ( $S$ ), la température de Debye ( $\theta_D$ ) et le coefficient d'expansion du volume ( $\alpha$ ) pour ces deux composés nous a incité à étudier ce type de propriétés. Cette étude consiste à suivre l'évolution de ces paramètres sous l'influence de la température et la pression.

Le modèle de Debye quasi-harmonique a été utilisé pour calculer les propriétés thermodynamiques. Dans ce modèle, la fonction de Gibbs hors équilibre  $G^*(p, V, T)$  est exprimée comme suit :

$$G^*(p, V, T) = E(V) + PV + A_{vib} \tag{III. 2}$$

où

$E(V)$  est l'énergie totale de la cellule unitaire,  $PV$  la pression hydrostatique, et  $A_{vib}$  est le terme vibrationnel, qui peut être écrit en utilisant le modèle Debye de la densité d'états de phonons comme suit

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

où  $n$  est le nombre d'atomes par unité de formule,  $D(\theta_D/T)$  l'intégrale de Debye.

La température de Debye  $\theta_D$  fait distinguer le comportement des phonons entre la mécanique quantique et les méthodes classiques, elle correspond à la limite supérieure de la fréquence des phonons dans un cristal et se calcule à l'aide de la relation classique suivante :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k_B} \left[ 6\pi^2 V^{\frac{1}{3}} n \right]^{\frac{1}{3}} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{III. 4})$$

où  $M$  est la masse moléculaire par cellule unitaire et  $B_S$  le module de compressibilité, qui est approximativement donné par la compressibilité statique :

$$B_S \approx B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III. 5})$$

$F(\sigma)$  est donné par:

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 6})$$

où  $\sigma$  est le coefficient de Poisson. Par conséquent, la fonction de Gibbs à l'état non équilibre  $G(V, P, T)$  peut être minimisée par rapport au volume  $V$  comme suit :

$$\left[ \frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P,T} = 0 \quad (\text{III. 7})$$

En résolvant l'Eq. (15), l'équation d'état thermique (EOS),  $V(P, T)$  peut être obtenue. L'entropie a été calculée en utilisant la relation suivante :

$$S = nK_B [4D(\theta_D/T) - 3 \ln(1 - e^{-\theta_D/T})] \quad (\text{III. 8})$$

Le module de compressibilité isotherme  $B_T$  est donné par :

$$B_T(P, T) = V \left( \frac{\partial^2 G^*(V, P, T)}{\partial V^2} \right)_{P,T} \quad (\text{III. 9})$$

Dans cette section, nous étudions les propriétés thermodynamiques telles que le module de compressibilité ( $B$ ), la température de Debye ( $\theta_D$ ), l'entropie ( $S$ ) et le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$ , dans l'intervalle de température 0 - 1200 K à différentes valeurs de pressions (0 - 20 GPa).

### III.5.1 Module de compressibilité

Le module de compressibilité ( $B$ ) est une mesure de la force de couplage moyenne entre les atomes voisins. L'évolution de  $B$  en fonction de la température à différentes valeurs de pression est illustrée par la figure III.9. Cette dernière montre clairement que la température fait diminuer légèrement le module de compressibilité, tandis que la pression le fait augmenter d'une manière significative. Les deux composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  présentent à 0 K et 0 GPa des valeurs respectives de 59,3 et 51,9 GPa qui sont en bon accord avec les valeurs calculées par la méthode approximative LAPW-mBJ (tableau III.1). Comme on peut le noter, le module de compressibilité  $Sr_2PtO$  est nettement supérieur à celui de  $Sr_2PtS$  dans l'intervalle choisi de température et de pression, ce qui indique que la compressibilité de  $Sr_2PtO$  est plus élevée que celle de  $Sr_2PtS$ .

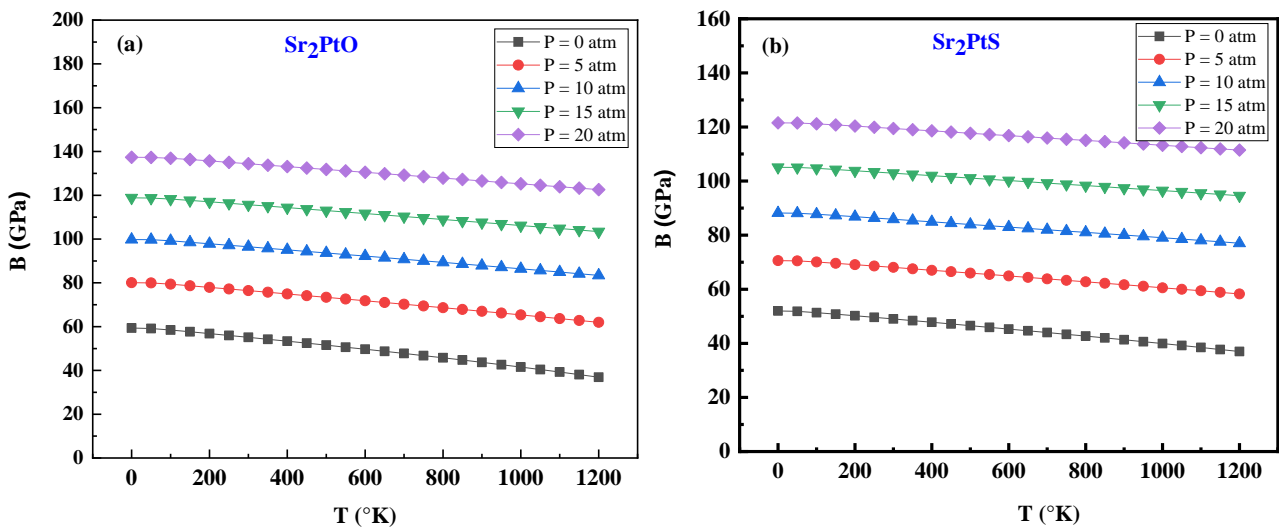


Figure III.9 : Variation du module de compressibilité des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.2 Température de Debye

La température de Debye ( $\theta_D$ ) est un paramètre important qui distingue le comportement des phonons entre la mécanique quantique et les méthodes classiques. La température de Debye est fortement liée à l'énergie maximale des phonons dans le modèle Debye. La figure III.10 montre que ce paramètre est quasi constant dans l'intervalle 0 - 100 K, puis décroît linéairement

avec la température ( $T > 200$  K) pour chaque pression donnée. On peut observer aussi que cette température augmente avec la pression. Toutes ces variations sont valables pour les deux composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$ . Il est clair que la température de Debye de  $Sr_2PtO$  est supérieure que celle de  $Sr_2PtS$  dans l'intervalle de température 0 - 1200 K et à toutes les pressions. Par exemple, la température de Debye calculée à pression nulle et à température ambiante pour  $Sr_2PtO$  est égale à 254,3 nettement supérieure à 238,6 K pour  $Sr_2PtS$ . Ces faibles valeurs de la température de Debye, reflètent une faible rigidité de ces composés comparées à d'autres matériaux tel que  $Fe_2VAl$  possédant une température de Debye élevée  $\theta_D = 447$  K [14].

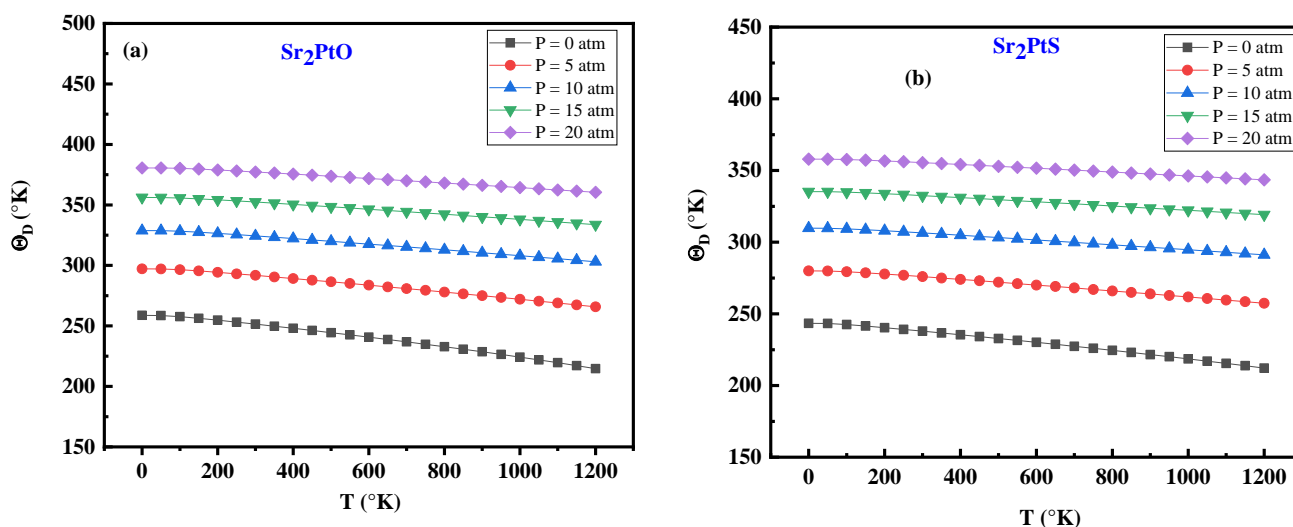


Figure III.10 : Variation de la température de Debye des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.3 Capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique  $C_v$  est une grandeur physique mesurable qui exprime la possibilité d'un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant la variation de sa température. Grâce à la capacité calorifique  $C_v$ , on peut obtenir des informations sur les vibrations du réseau, la structure des bandes d'énergie, la densité d'état, la transition de phase du solide. L'évolution de la capacité thermique à volume constant  $C_v$  sous l'effet de la température à différentes pressions est schématisée sur la figure III.11. On peut constater que les deux matériaux  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  présentent des comportements similaires à  $T = 0 - 1200$  K et à  $P = 0 - 20$  atm. La chaleur spécifique  $C_v$  augmente d'une manière exponentielle jusqu'à 300 K. Les valeurs sont purement prédictives puisque nous ne disposons d'aucune donnée expérimentale. À hautes températures ( $T > 600$  K), la croissance devient faible jusqu'à à une valeur constante 99,6 J/mol.K pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  qui correspond à la limite de

Dulong-Petit, une propriété commune à tous les solides [15]. Ce comportement est commun à tous les solides à haute température. On peut également observer à partir des mêmes courbes que les effets de température et de pression sur les capacités calorifiques  $C_v$  sont opposés. Les valeurs de  $C_v$  obtenues à  $T = 300$  K et  $P = 0$  GPa sont respectivement égales à 65.05 et 102.33 J/mol.K pour  $Sr_2PtS$  et  $Sr_2PtO$ .

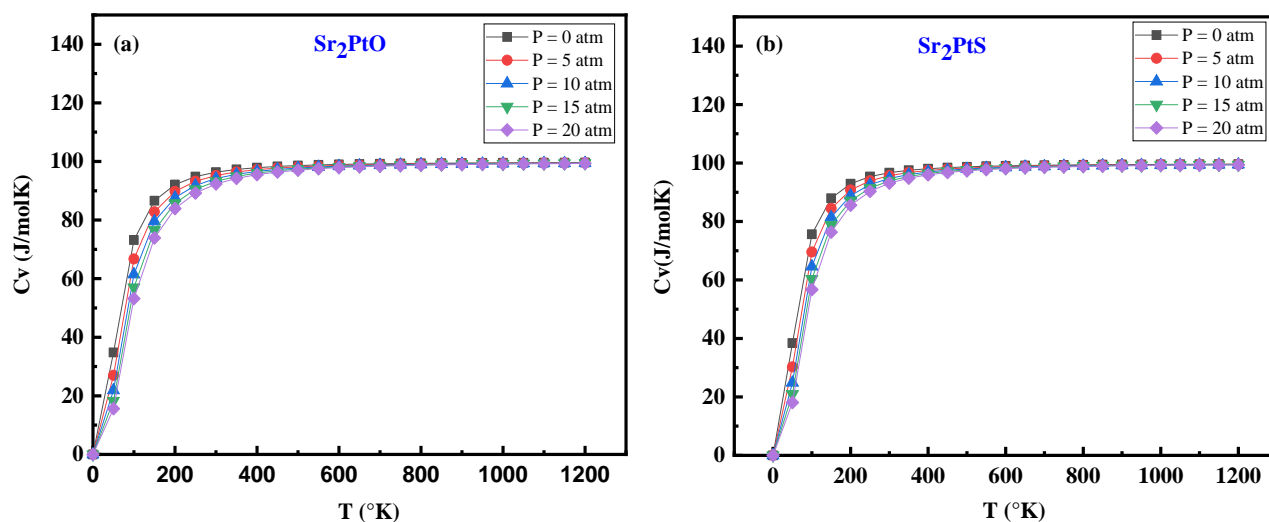


Figure III.11 : Evolution de la capacité thermique à volume constant  $C_v$  des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.4 Entropie

L'autre paramètre pertinent étudié est l'entropie. La figure III.12 montre la variation de l'entropie en fonction de la température pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  à différentes valeurs de pression. Notons bien que l'entropie augmente avec la température. Cependant, elle est plus élevée à basse pression qu'à haute pression dans l'intervalle choisi de températures. D'autre part, l'entropie de  $Sr_2PtO$  est légèrement inférieure à celle de  $Sr_2PtS$  pour toutes les valeurs de température et de pression choisie. En particulier, à 300 K et à pression nulle, les valeurs obtenues d'entropie sont respectivement de  $152,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $157,7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$ .

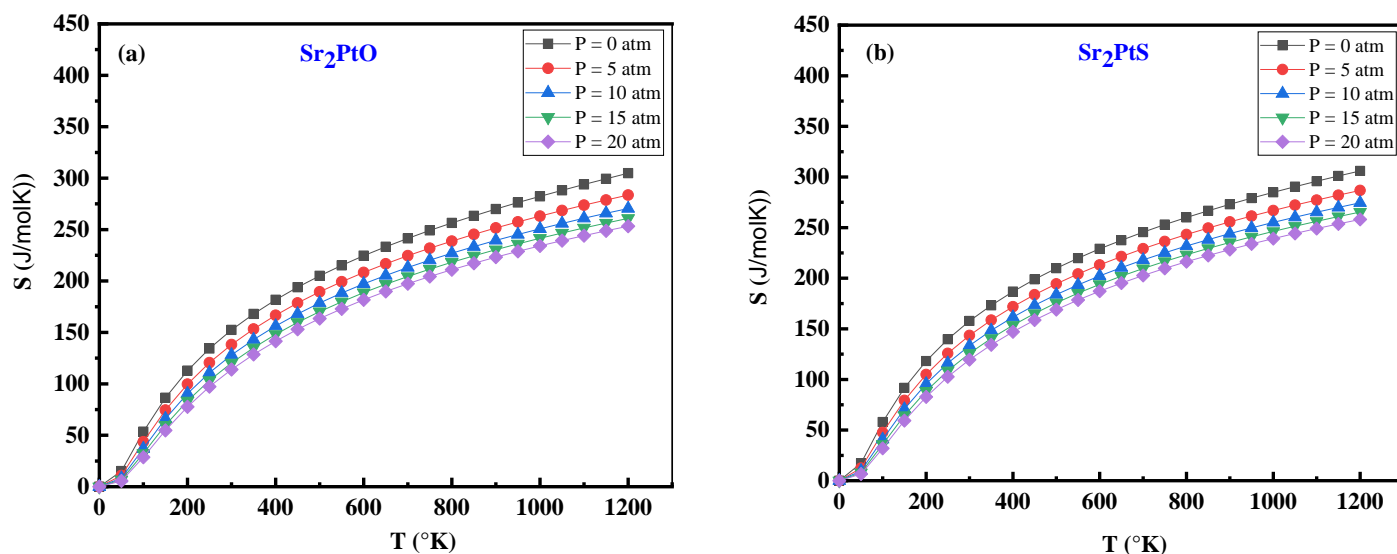


Figure III.12 : Variation de l'entropie des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  en fonction de la température à différentes pressions

### III.5.5 Coefficient de dilatation thermique

Le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$ , qui est un paramètre thermodynamique important nécessaire pour les applications théoriques et pratiques, il exprime le rapport entre le changement fractionnaire de la taille d'un matériau à son changement de température. Il peut être obtenu à partir de la dérivée de température de la constante de réseau. La variation du coefficient de dilatation volumique  $\alpha$  (T) en fonction de la température pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  est illustré à la Figure III.13.

Comme montre clairement la Figure III.13, en particulier en dessous de 300 K,  $\alpha$  augmente progressivement avec la température de manière linéaire. À des valeurs de température plus élevées, le changement avec la température diminue considérablement et un comportement de type plateau est observé.  $\alpha$  diminue également avec la pression.

Le coefficient de dilatation thermique de  $Sr_2PtO$  est inférieur à celui de  $Sr_2PtS$  dans l'intervalle étudié de température et de pression. A pression nulle et à la température ambiante, les valeurs des coefficients de dilatation thermique pour  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  sont respectivement  $6,6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  et  $5,8 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Bien que cette étude thermodynamique prévisionnelle sur les deux composés a été établie, malheureusement aucune référence n'a été trouvée dans la littérature jusqu'à ce jour pour prouver l'exactitude de nos résultats.

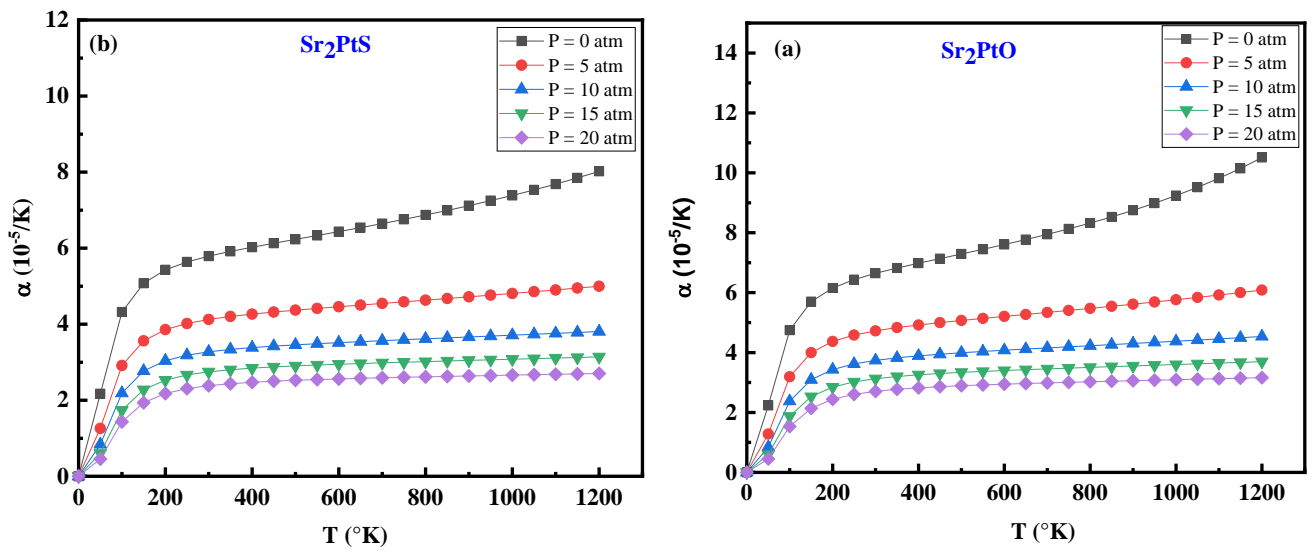


Figure III.13 : Variation du coefficient de dilatation thermique des composés  $Sr_2PtO$  et  $Sr_2PtS$  en fonction de la température à différentes pressions

### Références

- [1] S Berri, D Maouche, M Ibrir, F Zerarga, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014. 354: p. 65-69.
- [2] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Marks, L. (2001). An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, Techn. Universitat Wien, Austria.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey. *Comput. Phys. Commun.*, 1990. 59: p. 339.
- [4] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Physical review letters*, 1998. 80 (4): p. 891.
- [5] Y. Zhao, , N. E. Schultz, and D. G. Truhlar, Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions, 2005, AIP
- [6] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 5390(1944).
- [7] M. S. Dresselhaus, : Optical properties of solids. In: Tauc, J. (ed.) *Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi*. Academic Press, New York (1966).
- [8] C. Ambrosch-Draxl, J. O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1.
- [9] H. Ehrenreich, M.L. Cohen, *Phys. Rev.* 115 (1959) 786.
- [10] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972.
- [11] D. Penn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2093.
- [12] I. Ahmad, B. Amin, M. Maqbool, S. Muhammad, G. Murtaza, S. Ali, A. Noor, *Chin. Phys. Lett.* 29 (9) (2012) 097102-097106.
- [13] N.M. Ravindra; R.P. Bhardwaj; K.Sunil Kumar; V.K. Srivastava . 21(6) (1981), 369–381.
- [14] Shastri, Shivprasad S.; Pandey, Sudhir K. *Computational Materials Science*, 155 (2018) 282–287.
- [15] A. Petit, P. Dulong, *Ann. Chem. Phys.* 10 (1819) 395-413.

## Conclusion générale

Dans la présente mémoire de Master, nous avons effectué une série de calcul de premier principe basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour déterminer les propriétés structurales des composés  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$ , l'énergie d'échange et corrélation est traitée par l'approximation du gradient généralisé (GGA). Tandis que les propriétés électroniques, optiques et thermodynamiques sont déterminées à l'aide de l'approximation Becke-Johnson modifié (mBJ). Les résultats obtenus sont résumés comme-suit :

Nous avons commencé tout d'abord à calculer les propriétés structurales de ces deux composés dans les deux configurations type- $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  et type- $\text{Hg}_2\text{CuTi}$  prises dans la phase non magnétique. Les résultats obtenus montrent que les matériaux  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont tous les deux stables dans une structure cristalline à face centrée de type- $\text{Cu}_2\text{MnAl}$ , dont les paramètres de maille à l'état d'équilibre sont respectivement 7,02 et 7,37 Å. D'autre part, les modules de compressibilité ( $B$ ) déterminés soit à l'aide de la méthode approximative LAPW ou bien le modèle de Debye quasi-harmonique sont très voisins. Bien que la température fasse diminuer légèrement le module de compressibilité, la pression le fait augmenter d'une manière significative. Comme on peut le noter, le module de compressibilité  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  est nettement supérieur à celui de  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  dans l'intervalle choisi de température et de pression, ce qui indique que la compressibilité de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  est plus élevée que celle de  $\text{Sr}_2\text{PtS}$ .

L'étude des propriétés électroniques, montre que  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  sont tous deux des semi-conducteurs de gaps indirects voisins, évalués respectivement à 1,79 et 1,75 eV. En outre, les densités électroniques partielles de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  montrent un comportement semi-conducteur où les électrons de valence occupent en majorité les états 5d (Pt) et 2p (O, S), par contre, l'état 3d (Sr) constitue la minorité. Il faut noter que l'élément chimique le plus dominant est Pt. Par contre la bande de conduction des deux matériaux montre une contribution majoritaire des états 3d (Sr) ; à l'inverse, les états 5d (Pt) et 2p (O) sont minoritaires.

En revanche, les spectres des parties réelle  $\varepsilon_1(\omega)$  et imaginaire  $\varepsilon_2(\omega)$  de la fonction diélectrique pour  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  montrent une grande similitude vue que les deux composés ont des DOS similaires. Cependant, à basse énergie,  $\varepsilon_1(\omega)$  est positif, donc les photons se propagent à travers le matériau entraînant des transitions interbandes d'électrons de liaison tandis qu'à haute énergie,  $\varepsilon_1(\omega)$  est négatif, cela veut dire qu'au lieu d'une propagation des

ondes électromagnétiques, l'absorption et la réflexion deviennent plus significatives. En comparaison avec d'autres matériaux, la fonction diélectrique statique est très grande, indiquant une faible bande interdite avec aucune contribution des vibrations du réseau. Les pics des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique sont observés dans la région visible pour les deux alliages. Par conséquent, ces alliages présentent une utilisation potentielle dans des filtres optiques et comme catalyseurs dans le domaine de la photodégradation des polluants. Notons aussi, que la majeure partie de la lumière absorbée par les deux alliages Heusler se concentre dans les régions du spectre visible et ultraviolet, ceci contribue à la transition électronique entre les bandes de valence et de conduction. Les deux composés présentent un grand coefficient d'absorption ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) en raison de leurs bandes interdites plus petites. Ils peuvent donc être de bons candidats dans les applications des cellules solaires. De l'autre côté,  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  présente une réflectivité appréciable lui permettant d'être un matériau performant dans la protection des rayons UV d'énergie 10 eV. Ces propriétés optiques permettent à ces deux matériaux d'être utilisés dans les communications optiques, réseaux optiques, optoélectronique, l'électronique et les composants de guide d'ondes.

Il est clair que la température de Debye de  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  est nettement supérieure que celle de  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  dans l'intervalle de température 0 - 1200 K et à toutes les pressions. Les faibles valeurs de la température de Debye, de ces deux composés reflètent leur faible rigidité comparée à d'autres matériaux tel que  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  possédant une température de Debye élevée.

D'autre part, La capacité calorifique  $C_v$  est une grandeur physique mesurable qui exprime la possibilité d'un corps à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant la variation de sa température. Ainsi, les valeurs élevées obtenues des capacités thermiques des Heusler  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  leur permettent de stocker de la chaleur. De l'autre côté, On peut constater que les deux matériaux  $\text{Sr}_2\text{PtO}$  et  $\text{Sr}_2\text{PtS}$  présentent des comportements similaires à  $T = 0 - 1200 \text{ K}$  et à  $P = 0 - 20 \text{ atm}$ .

Bien que cette étude thermodynamique prévisionnelle sur les deux composés a été établie, et l'utilisation du modèle de Debye quasi-harmonique a été appliquée avec succès aucune référence n'a été trouvée dans la littérature jusqu'à ce jour. Nous pensons que l'estimation théorique *ab initio* est un outil raisonnable pour obtenir des informations aussi importantes et que les résultats obtenus seront également une référence pour les futurs travaux expérimentaux.