



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministry of Higher Education and Scientific Research
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdel Hamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Sciences and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



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 structurales, Electroniques, Magnétiques,
Elastiques et thermodynamiques d'un alliage semi-Heusler**

Présenté par

1-BELKHODDAM Khadidja

2-GUILAL Hafidha

Soutenu le ...28..../ 06...../ 2021 devant le jury composé de :

Président :	CHOUAIIH Abdelkader	Pr	U .Mostaganem
Examinatrice :	BENATMANE Saadiya	MCA	U .Mostaganem
Examinatrice :	ZIANE Samira	MCA	U .Mostaganem
Examinatrice:	DIB MERAD Hanaa	MCA	U .Mostaganem
Encadrante :	TERKHI Sabria	MCA	U .Mostaganem

Année Universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

Je remercie le bon dieu de m'avoir donné la force, la patience et le courage afin de compléter ce travail.

Le sujet de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé au sein du laboratoire de technologies et propriétés des solides (LTPS) de l'Université de Abdelhamid Ibn-Badis, faculté des sciences et de technologie, Mostaganem, c'est pourquoi nous tenons à exprimer notre remerciements à Monsieur le Professeur **CHOUAIIH Abdelkader**, directeur du laboratoire pour nous avons accueilli au sein du LTPS.

Je tiens tout d'abord à remercier madame **Dr. Terkhi Sabria** de m'avoir fait l'honneur de m'encadrer et de m'avoir fortement aide et consacré beaucoup de son précieux temps durant l'élaboration de ce travail.

Nous tenons à remercier Monsieur **CHOUAIIH Abdelkader** , professeur à l'université de Mostaganem, qui nous avons honoré en acceptant de présider le jury de ce mémoire

Nous tenons à adresser nos vifs remerciements et l'expression de notre profond respect à Madame **BENATMANE Saadiya** Maitre de conférence classe 'A' à l'université de Mostaganem pour l'honneur qu'elle nous faisons en acceptant d'examiner ce travail.

Je tien a remercié profondément Madame **ZIANE Samira** maitre assistante classe 'A' à l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Je tien a remercié profondément Madame **DIB MERAD Hanaa** maitre assistante classe 'B' à l'Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem d'avoir acceptée d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissant à mes parents mes sœurs et frères a m'a donner le courage pour y accéder à cette étape, Ne pas oublier de mentionner mes amis, mes collègues et tous les enseignions de département Génie des procédés.

Je dédie ce mémoire à :

Ma mère

Qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, ces sacrifices consentis, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père

Qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent prodiguer.

Mes frères et sœurs

Qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

A mes chers amis

À tous mes camarades de section GENIE des Matériaux

A mon binôme «Guilal Hafidha» à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans la vie.

A YOUB oumelkhier et HAMMOU kheira pour ses disponibilité et surtout à ses judicieux Conseils. Je vous en remercie. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à vos côtés.

Mes professeurs de l'université qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis.

K. BELKHODD

DEDICACES

Je dédicace mon humble travail

A mes très chers parents qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.

A mes frères et mes sœurs en leur souhaitant d'avoir la volonté et la force morale d'affronter notre difficile univers.

A YOUNES oumelkhi et HAMMOU kheira pour leur disponibilité et surtout à leurs judicieux conseils. Je vous en remercie. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à vos côtés.

A mes amis qui ont toujours été à mes côtés et avec eux j'ai partagé les meilleurs moments de ma vie.

A mon binôme «BELKHODDAM KHADIDJA» à qui je souhaite beaucoup de bonheur et de réussite dans la vie.

A tous les jeunes algériens en leur demandant de toujours croire en leurs avenir

H. Guilal

SOMMAIRE

Introduction générale.		1
CHAPITRE I	Généralités sur les alliages Heusler.	
I	Introduction	4
I.1	Définition d'un alliage Heusler	4
I.2	Classification des alliages Heusler	4
I.2.1	Alliage Heusler (full-Heusler)	4
I.2.2	alliages Heusler (demi-Heusler)	5
I.3.1	Structure cristalline de full Heusler	5
I.3.2	Structure cristallines des alliages demi-Heusler	6
I.4	Application des alliages Heusler	10
I.5	conclusion	10
Références Bibliographiques		11
Chapitre II	Introduction aux méthodes de calcul ab-initio	
II.1	Introduction	13
II.2	Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal	13
II.3	Théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT)	14
II.3.1	théorèmes de Hohenbeg et Kohn	15
a	Première théorèmes	15
b	Deuxième théorème	15
II.3.2	Equation de Kohn-Sham	16
a	La première équation	16
b	La seconde équation	16
c	La troisième équation	17
II.4	Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation	18
II.4.1	Approximation de la densité locale (LDA)	18
II.4.2	Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques la LSDA	18
II.4.3	Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	18
II.4.4	Potentiel de Becke et Johnson modifié (mbj-GGA)	19
II.5	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	19
II.5.1	Méthode des ondes planes augmentées (APW)	19
II.5.2	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	21
II.5.3	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW)	21
II.6	Description et utilisations du code WIEN2k	22
II.6.1	Insérer les paramètres importants	22
II.6.2	Initialisation	22
II.6.3	Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)	23
II.6.4	Détermination des propriétés	23
II.7	Conclusion	23
Références Bibliographiques		25
Chapitre III	Résultats et discussions	

III.1	Introduction	27
III.2	La structure cristalline des composés CoZrSn	27
III.3	Détailles de calcul	28
III.4	Résultats et discussions des Propriétés structurales	28
III.4.1	Energies totales et paramètres de maille	28
III.4.2	Energie de formation	30
III.4.3	Energie de cohésion	30
III.5	Résultats et discussions des propriétés électroniques	31
III.5.1	Structures de bande	31
III.5.2	Les densités d'états (DOS)	32
III.6	Résultats et discussions des Propriétés magnétique	34
III.6.1	moment magnétiques	34
III.7	Les Propriétés élastiques	34
III.7.1	Les coefficients élastiques et les critères de stabilité	34
III.8	Propriétés thermodynamique	37
III.8.1	Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques	37
III.8.2	Modèle quasi harmonique de Debye	38
III.8.3	Résultats et discussions des propriétés thermodynamique	41
III.8.3.1	Le volume V	41
III.8.3.2	Module de compressibilité (B_S)	42
III.8.3.3	La température de Debye (θ_D)	43
III.8.3.4	Coefficient d'expansion thermique (α)	44
III.8.3.5	Capacité calorifique à volume constante C_V	45
III.8.3.6	Capacité calorifique à pression constante C_p	46
III.8.3.7	L'entropie (S).	46
	Références Bibliographies	48
	Conclusion général	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi-Heusler [10]	07
I.2	Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi-Heusler.	08
I.3	les différentes structures des composés full-heusler	09
III.1	propriétés structurales de l'alliage semi-Heusler CoZrSn obtenus par l'approximation GGA.	28
III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoZrSn l'approximation GGA pour les différents types (I, II, III) en états FM et NM.	30
III.3	Calcul du moment magnétique total (μ_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (μ_{int} en μB) et les moments magnétique atomiques de composé semi-heusler CoZrSn.	34
III.4	Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module apparent B le facteur d'anisotropie A le module de cisaillement G les module de Young Y et le coefficient de poisson	36
III.5	Calcule les Valeurs de la densité de la masse ρ ($\times 10^3$ en kg m^{-3}), la vitesse longitudinale (V_l), transversale (V_t) et la vitesse moyenne du son (V_m en m s^{-1}), et température de Debye (θ_D en K) pour CoZrSn	37

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur [3].	05
I.2	Structure cristalline de Half Heusler alliage XYZ (a) et de Full Heusler alliage X_2YZ (b).	05
I.3	Figure I.3 : Structure cristalline des alliages demi-Heusler	06
I.4	Structure cristalline (type I .II. III.) du composé semi-Heusler $XSrB(X=Rb, K)$.	07
I.5	Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF_2 , (b) désordre de type NaTl, (c) désordre de type Cu_2MnAl , (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène	08
I.6	Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers	09
II.1	Un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heuslers	17
II.2	Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques	20
III.1	représentée la structure cristalline de composé $CoZrSn$	27
III.2	La variation de l'énergie totale en fonction du volume de $CoZrSn$ l'approximation GGA pour les différents types (I, II, III) en états FM et NM.	30
III.3	Les structures de bandes de composé $CoZrSn$ en utilisant l'approximation GGA	32
III.4	Densités d'états totales et partielles pour $CoZrSn$ par l'approximation GGA-PBE	33
III.5	le volume de $CoZrSn$ en fonction de la température à différents pressions ; 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.	42
III.6	Variation du module de compressibilité B de $CoZrSn$ en fonction de la température a différentes	43
III.7	Variation de la température de Debye de $CoZrSn$ avec la température pour les pressions 0, 5, 10, 15,20 et 25 GPa	44
III.8	Variation du coefficient d'expansion thermique de $CoZrSn$ en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.	45
III.9	Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de $CoZrSn$ en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.	45
III.10	Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de $CoZrSn$ en fonction de la température à différents pressions : 0, 5, 10,15, 20 et 25 GPa.	46
III.11	.Variation de L'entropie (S) de $CoZrSn$ en fonction de la température à différents pressions : 0, 5, 10,15, 20 et 25 GPa.	47

Liste d'abréviation

Abréviations les plus couramment utilisées :

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « En anglais : Density Functional Theory

SCF : Champ Auto-Cohérent « En Anglais : Self-Consistent Field ».

LDA : Approximation de la Densité Locale « En Anglais : Local Density Approximation ».

LSDA : Approximation de la Densité de Spin Locale « En anglais: Local Spin Density Approximation ».

GGA : Approximation du Gradient Généralisé « En anglais: Generalized Gradient Approximation).

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof. Potentiel).

KS : Kohn-Sham

FM : Ferromagnétique (Ferromagnetic).

NM : Non-magnétique (Non-magnetic).

EF : Niveau de Fermi (Fermi level).

DOS :Densité d'états (Density of States).

B : Module de compressibilité (Bulk modulus).

APW : Ondes Planes Augmentées « En anglais : Augmented Plane Waves ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total « En anglais : Full Potential Linearized Augmented Plane Waves ».

EOS : Equation d'état « En anglais: Equation of state».

SB : Structures des Bandes «En anglais : Band Structure».

VB : bande de valence «En anglais : Valence Band».

CB : bande de conduction «En anglais : Conduction Band».

Introduction générale

Introduction

L'allongement technologique de la recherche scientifique regardé par la science des matériaux dans divers domaines très actif dans celui des matériaux composites, semi-métalliques et semi-conducteurs. Parmi ces substances d'importance technologique et technique figurent les composés Heusler et semi-Heusler.

Les Heusler une catégorie particulière de composés intermétalliques nommés d'après Friedrich Heusler, qui en 1903 a rapporté que le Cu_2MnAl est un matériau ferromagnétique alors que ses constituants élémentaires ne sont pas ferromagnétiques [1]. En 1983, Groot et ses collaborateurs ont prédit le caractère des demi-métauxlicité chez le demi-Heusler NiMnSb . Les composés demi-Heusler ont la forme générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique (C1b) avec de groupe d'espace F-43m. Leurs structures électroniques et leurs propriétés sont déterminées grâce au nombre d'électrons de valence, qui se compose de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés occupées par les trois atomes X, Y et Z et un site vacant. Typiquement, X et Y sont des métaux de transition ou des terres rares, et Z est un élément du groupe principal III, IV ou V du tableau périodique [2]. Différentes combinaisons conduisent à des phases demi-Heusler présentant une grande variété d'états électroniques à la fois théorique et expérimental de leur propriétés physiques ambitieuses qui leurs permettent de les utiliser pour des applications de spintroniques [3], thermodynamiques [4], thermoélectriques [5] et optoélectroniques [6].

Ce travail est destiné à étudier un composé demi-heusler par la méthode ab-initio avec le code Wien2k, qui est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW). La méthode ab-initio basé sur la DFT repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées. Pour un système donné à plusieurs corps, elle permet de résoudre l'équation de Schrödinger sans l'introduction de paramètres ajustés par l'expérience [7-8]. Le potentiel d'échange-corrélation est modélisé en utilisant l'approximation de gradient généralisés de perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE) et GGA plus Becke-Johnson modifié (GGA-mBJ) qui permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure.

Ce travail a pour but d'étudier les propriétés structurales, élastique, magnétiques, électroniques et thermodynamique de l'alliage demi-Heusler CoZrSn pour leur potentielle application dans les domaines technologiques intéressants.

Après une introduction générale, notre mémoire est organisé comme suit :

- Le premier chapitre présent des généralités sur les alliages d'Heusler.
- Le deuxième chapitre rappelle les fondements théoriques et l'ensemble des outils numériques, notamment les méthodes basées sur la DFT.
- Le dernier chapitre traitant l'essentiel du travail est réservé à la présentation et discussion des résultats.

Enfin, une conclusion met en exergue l'essentiel des points abordés et énumère les résultats les plus marquants tout en proposant des voies d'explorations futures.

Références Bibliographies

- [1] F. Heusler, W.Starck, E.Haupt, Verh DPG 5. 220 (1903).
- [2] P Hermet, K Niedziolka and P Jund RSC Adv 3. 22176 (2013).
- [3] I. Galanakis, P.Mavropoulos, P.H.Dederichs, J.Phys. D.Appl. Phys. 39. 765 (2006).
- [4] V.A.Dinh, K.Sato, H.K.Yoshida, J Supercond Nov Magn. 23 75 (2010).
- [5] L. Huang et al, Materials Research Bulletin 76. 107 (2016).
- [6] D.Kieven, R.Klenk, S.Naghavi, C.Felser, and T.Gruhn, Phys. Rev. B 81 075208 (2010).
- [7] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 1133 140 (1965).
- [8] L. H. Thomas, Pro. Cambridge Philos. Soc. 23. 542 (1927).

Chapitre I. Généralités sur les alliages Heusler

I. Introduction

L'étude des propriétés d'un alliage Heusler est un sujet de recherche très important en raison de leur structure électronique unique et leur application. Cet alliage doit son nom à Fritz Heusler, ingénieur minier et chimiste allemand du XIXe siècle.

Dans ce chapitre, nous donnons la définition, la description générale sur la classe exceptionnelle des matériaux Heusler, classification et structure cristalline de ces matériaux, et enfin nous donnons leurs différentes applications.

I. 1. Définition d'un alliage Heusler

C'est un alliage métallique, une phase intermétallique de composition particulière, de structure cristallographique cubique à faces centrées. Les matériaux Heusler sont ferromagnétiques, bien qu'aucun de leurs éléments constitutifs ne le soient, en raison du mécanisme de double échange entre les éléments magnétiques voisins. Ces derniers sont habituellement des ions manganèse, situés au centre de la maille cubique, et qui portent la plus grande partie du moment magnétique de l'alliage. Découvert par Fritz Heusler en 1903, cette classe de matériaux remarquables comprend maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, connus sous le nom de composés ou alliages Heusler classés en deux familles : les Heusler complet et les semi-Heusler [1]. La particularité de cette découverte est qu'il y a trois éléments non magnétiques qui présentent une aimantation non nulle en 1963, que le Mn pur qui présente un ordre de type antiferromagnétique et l'élément principal qui contribue au moment magnétique de spin dans cet alliage [2].

2. Classification des alliages Heusler :

On distingue deux classes :

2.1. Alliage Heusler (full-Heusler)

Les composés full-Heusler sont les premiers alliages d'Heusler à avoir été synthétisés. Ils commencent à attirer l'attention des physiciens grâce à des calculs ab initio prédisant la demi-métallicité de nombreux membres de cette famille [3,6]. Le composé Heusler ternaire a une formule générale X_2YZ , dans laquelle X et Y sont des métaux de transition et Z dans certains cas, Y est remplacé par un élément de terre rare et des métaux de transition Z de la colonne III, IV ou V de tableau périodique d'un métal alcalinoterreux. Généralement, le métal, qui existe deux fois, est placé au début de la formule, tandis que l'élément du groupe principal est placé à l'extrémité.

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleur [7].

I.2.2. Alliage Heusler (semi-Heusler)

Les alliages semi-Heusler XYZ 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.

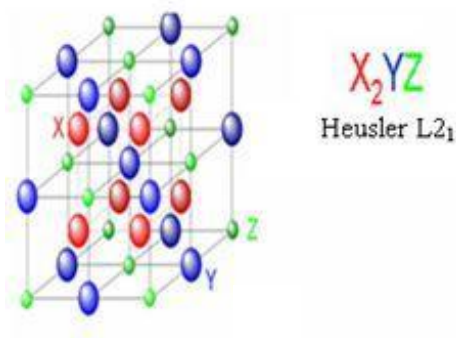


Figure I.2. : Structure cristalline de Full Heusler alliage X₂YZ (b).

I.3.1 structure cristalline de full d'Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la formule chimique X_2YZ et la maille conventionnelle cubique de leur phase ordonnée L21 est représentée sur la figure (1.6). Dans cette phase cubique parfaitement ordonnée de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ (n° 225), les atomes X, Y et Z occupent respectivement les positions de Wyckoff 8c, 4a et 4b. Chaque atome est situé dans un environnement cubique. Les atomes X sont entourés, en premiers voisins, par 4 atomes Y et 4 atomes Z, alors que les espèces chimiques Y et Z sont chacune entourées par 8 atomes X. Toutes ces informations sont présentes dans le tableau (1.3). Généralement, les atomes X et Y sont des métaux de transition et l'atome Z est un élément du groupe principal ; la liste exhaustive des combinaisons d'éléments aboutissant à un alliage d' Heusler est résumée sur la Figure (1.6).

I.3.2 Structure cristalline des alliages demi-Heusler:

Les alliages demi-Heusler ont la formule générale XYZ et cristallisent dans une structure cubique non- Centro symétrique (groupe spatial numéro 216, $F\bar{4}3m$, C1b) qui peut être dérivée de la structure tétraédrique de type ZnS par un remplissage des sites octaédriques du réseau (Figure (I.3)). Ce type de structure semi-Heusler peut être caractérisé par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique 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 inorganique pour bien illustrer c'est configuration, on a présenté dans la figure (1.4) la structure cristalline (type I.II.III) du composé semi-Heusler $XSrB$ (X=Rb, K).

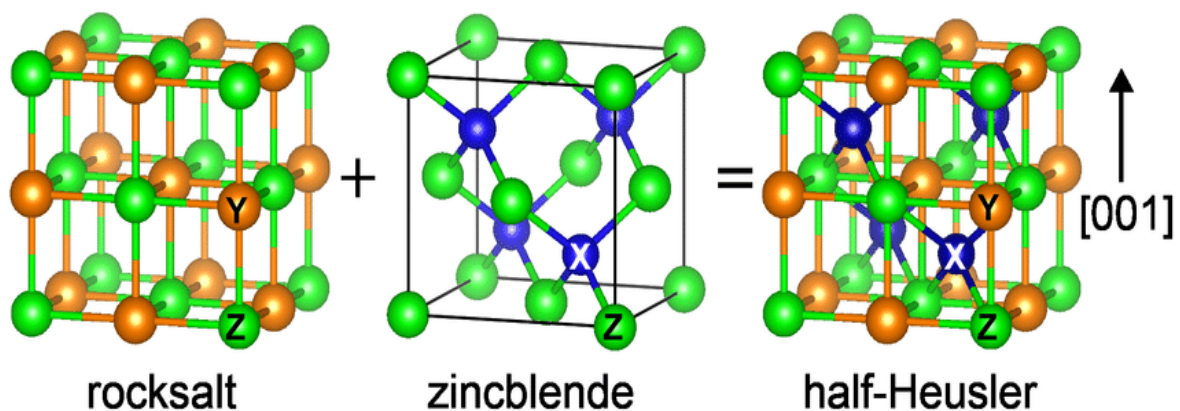


Figure I.3 : la Structure cristalline des alliages demi-Heusler

Tableau I.1. Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi-Heusler [9].

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

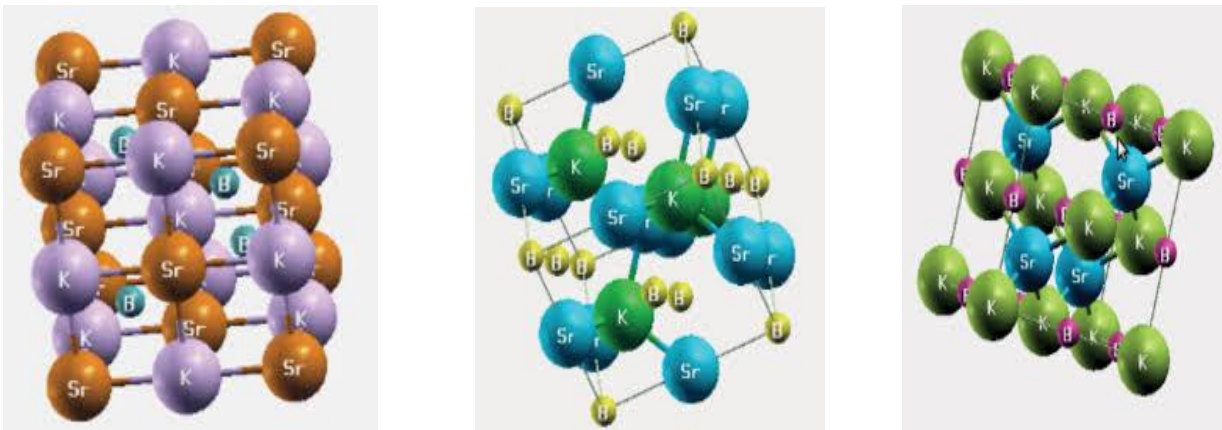


Figure 1.4. Structure cristalline (type I .II. III.) du composé semi-Heusler XSrB(X=Rb, K).

En plus, le tableau (I.2) Occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi-Heusler présente un aperçu des types potentiels de désordre apparait dans la figure I.5 et une description détaillée de tous les arrangements atomiques possibles avec la structure Heusler Un mélange dans les positions de Wyckoff 4a et 4b des atomes donne une structure de type CaF₂ (C1, groupe d'espace Fm-3m, n°225). Contrairement à cela, les sites vacants peuvent devenir partiellement occupés, alors que dans le même temps, les positions vacantes sont introduites dans les autres sous-réseaux. Ainsi, une occupation partielle des sites 4d accompagnée par des vides sur les sites 4c donne une structure de type Cu₂MnAl (L21, groupe d'espace Fm-3m, n°225), et un mélange supplémentaire des atomes sur les positions 4a et 4b conduit à un désordre de type CsCl (B2, Pm-3m, n°221). D'autre part, si le site du réseau vacant est occupé partiellement par des atomes à partir du site 4b accompagné par un brassage des positions de 4a et 4c, on obtient une structure de type NaTi (B32a, Fd-3m, n°227). Enfin, une distribution totalement aléatoire

des trois atomes sur les quatre positions possibles donne lieu à un désordre de type tungstène (W, Im-3m, n°229).

Tableau I.2 .occupation des sites et formules générales de différents ordres atomiques des composés semi-Heusler.

Occupation des sites	Formule générale	Type de Structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1b	cF16	F-43m (N°.216)
4a=4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF ₁₂	Fm-3m (N°.225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Ca ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°.225)
4a=4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B ₂	cP2	Pm-3m (N°.221)
4a=4c, 4b=4d	YZ	NaTi	B32a	cF16	Fd-3m (N°.227)

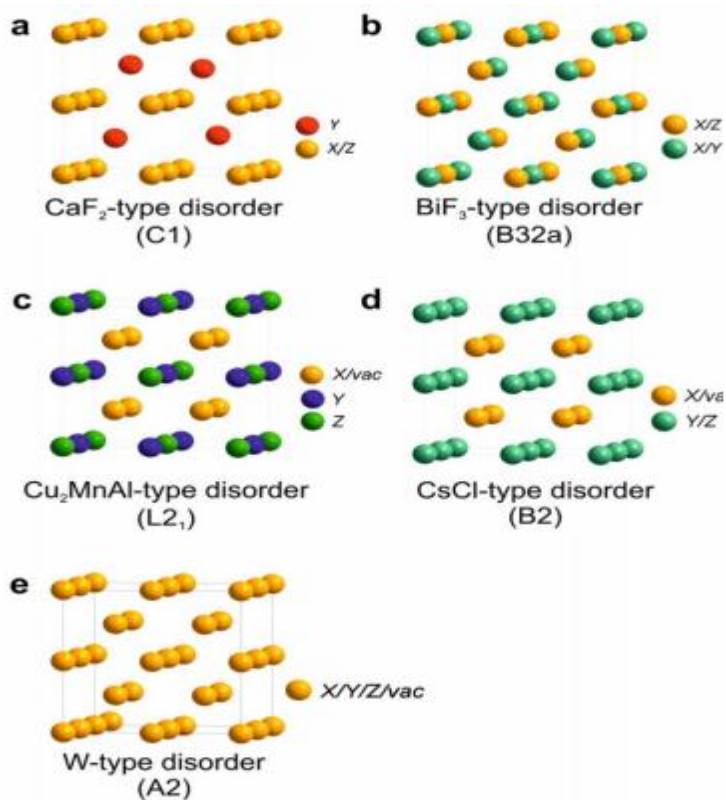


Figure I.5. Vue d'ensemble des plus importants types de désordre pouvant survenir dans la structure semi-Heusler: (a) désordre de type CaF₂, (b) désordre de type NaTi, (c) désordre de type Cu₂MnAl, (d) désordre de type CsCl, et (e) désordre de type tungstène.

Tableau I.3.les différentes structures des composés full-heusler

Occupation des sites	Formule générale	Type de Structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
X, X', Y, Z	XX'YZ	LiMgPdSn	Y	cF16	F-43m (N°.216)
X=X', Y, Z	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2	cF16	Fm-3m (N°.225)
X, X'=Y, Z	XX' ₂ Z	CuHg ₂ Ti	X	cF16	F-43m (N°.216)
X=X'=Y, Z	X ₃ Z	BiF ₃	DO3	cF16	Fm-3m (N°.225)
X=X', Y=Z	X ₂ Y ₂	CsCl	B2	cP2	Pm-3m(N°.221))
X=Y, X'=Z	X ₂ X' ₂	NaTi	B32a	cF16	Fd-3m(N0. 227)
X=X'=Y=Z	X ₄	W	A2	cI2	Im-3m (N0.229)

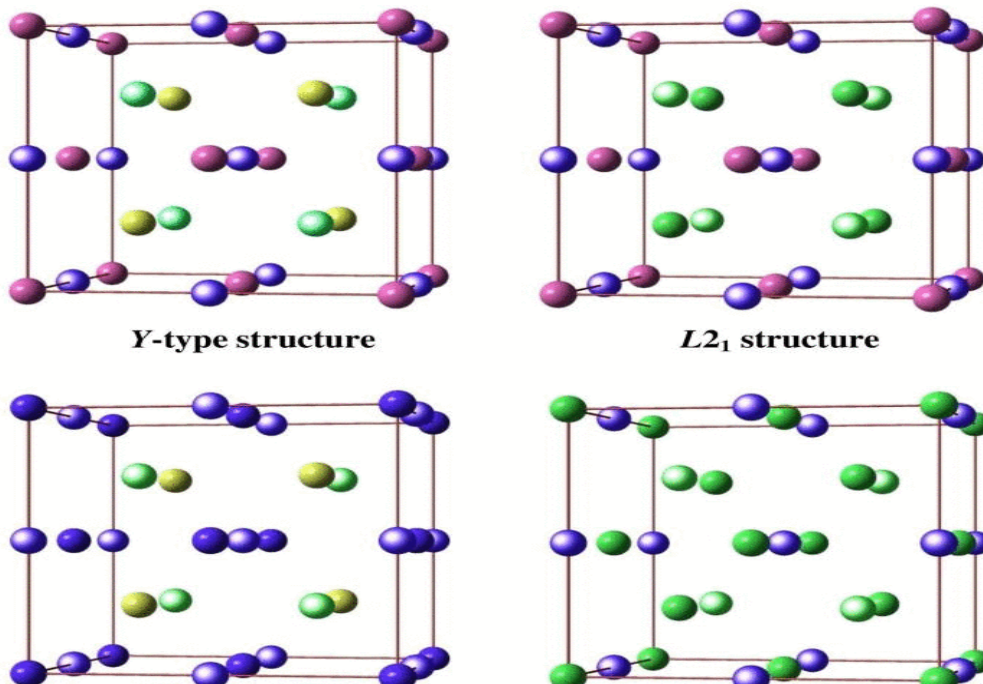


Figure I.6.un aperçu sur les différents types de structures cristallines pour les alliages Heusler.

I.4 application des alliages Heusler

Ces dernières décennies, les alliages Heusler ont reçu un grand intérêt qui s'explique par différentes propriétés qui sont bien adaptées pour des applications dans des dispositifs. Ils sont utilisés :

- Comme des candidats idéaux pour des électrodes dans des Jonctions Tunnel Magnétiques exploitant les propriétés semi-métalliques.
- Dans le domaine de l'ingénierie comme la construction antisismique, il possède d'excellentes propriétés mécaniques.
- Ailes intelligentes utilisées dans les avions, où la forme de l'aile doit être adaptée à l'environnement environnant.
- Dans l'industrie spatiale grâce à sa résistance aux pressions.

I.5. conclusion

Ce chapitre porte sur une étude sommaire des alliages Heusler et semi-Heusler principalement sur leur structure cristalline. Il présente ainsi les différentes propriétés et les applications de ces alliages. Comme en trouvant leur domaine joue un rôle plus important dans tous les jours grâce à leur grand avantage et leur domaine application dans la nouvelle technologie. Pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes en été proposer. Dans le deuxième chapitre nous allons donner quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) à fin de pouvoir étudier ses alliages.

Références Bibliographies

- [1] Friedrich Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. **5** .219. 1903.
- [2] K. Endo. T. Ohoyama. and R.Kimura. *Journal of the physical society of Japan*. **19**.1494 (1964)
- [3] S. Fujii. S. Sugimura. Ishida. and S. Asano. *Journal of Physics. Condensed Matter*. **2** .8583.(1990).
- [4] S. Ishida. S. Akazawa. Y. Kubo. and J. Ishida. *Journal of Physics F. Metal Physics*. **12** (1982).
- [5] Shinpei Fujii. Shoji Ishida. and Setsuro Asano. *Journal of the Physical Society of Japan*. **64**(1) .185. January (1995).
- [6] Shoji Ishida, Shinpei Fujii. Shoen Kashiwagi. and Setsuro Asano. *Journal of the Physical Society of Japan*. **64**(6) .2152. June (1995).
- [7] T. Graf. C. Felser. and S.S. P. Parkin. *Prog. Solid State Chem*. 39 (2011).
- [8] P. J. Webster. Magnetic and chemical order in Heusler alloys containing cobalt and man. Ganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **32** .1221. (1971).
- [9] J. P. Webster. K. R. A. Ziebeck. *Landolt-Börnstein-Groupe III Condensed Matter Vol 19c*. Berlin. Springer. 75 (1988).

Chapitre II. Introduction aux Méthodes de calcul Ab-initio

II.1.Introduction

Les méthodes de type ab-initio utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger à l'exclusion de toute expérience, ces méthodes permettent de déterminer les grandeurs physiques et chimiques d'un système telles que sa structure électronique, l'objectif de ce chapitre est d'obtenir une meilleure compréhension des méthodes ab-initio basé sur la théorie de la fonction DFT implémenté dans le code de calcul wien2K. Donc dans ce chapitre on a expliqué les principes des méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger et on a présenté la méthode (FP-LMTO) sur laquelle repose le code de calcul wien2K utilisé dans notre travail.

II.2.Equation de Schrödinger et l'Hamiltonien exact du cristal

Cette équation est établie par Erwin Schrödinger en 1925 [1], l'équation de Schrödinger est considérée comme équation fondamentale à résoudre et d'écrire la structure électronique d'un système à plusieurs noyaux et électrons des solides. Nous allons essayer de calculer toutes les propriétés de ces particules en utilisant l'équation Schrödinger [2] :

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

\hat{H} : est l'opérateur Hamiltonien.

Ψ : est la fonction d'onde du système.

E : est l'énergie totale du système.

L'Hamiltonien exact du cristal non relativiste résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction répulsion ou attraction suivant la charge des particules (noyaux, électrons) sa forme est son expression suivant :

$$\hat{H} = \mathbf{T}_n + \mathbf{T}_e + \mathbf{U}_{e-n} + \mathbf{U}_{e-e} + \mathbf{U}_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Où :

Energie cinétique des noyaux :

$$\mathbf{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{N_a} \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} \quad (\text{II.3})$$

Energie cinétique des électrons :

$$\mathbf{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} \quad (\text{II.4})$$

Energie d'attraction électrons – noyaux

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

Energie cinétique des électrons - électrons :

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

Energie de répulsion noyaux - noyaux :

$$U_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.7})$$

On a :

$$E = 1.69 \cdot 10^{-19}$$

C : la charge électrons.

m_e : masse de l'électron $9.31 \cdot 10^{-31}$ kg.

M_i : la masse de noyau

r_i : définissent les positions des électrons.

R_i : définissent les positions des noyaux.

Z_i, Z_j : Nombres atomiques des noyaux.

∇ : L'opérateur gradient de la particule.

Donc, l'Hamiltonien exact du cristal s'écrit comme suit :

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

Il n'est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps sauf pour des systèmes mono-électroniques, dit hydrogénoïdes [3] que de façon approché.

Les approximations proposées pour résoudre l'équation de Schrödinger :

- Approximation de Born-Oppenheimer.
- Approximation de Hartree-fock.
- Approximation de Hartree.

II.3. Théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT)

Cette théorie basée sur la densité électronique comme une variable de base au lieu de la fonction d'onde comme c'est le cas dans la méthode de **Hartree** [4] et **Hartree-Fock** c'est en fait une idée ancienne apparue pour la première fois avec les travaux de **Lewellyn Thomas** [5] et **Enrico Fermi** [6] où toutes les autres propriétés du système peuvent être considérées comme une fonction unique de la densité électronique de l'état fondamental. En 1964 [7] la **DFT** a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par **Hohenberg** et **Kohn**. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons plus tard, grâce à l'approche de **Kohn-Sham** les théorèmes de **Hohenberg** et **Kohn** trouvent un cadre d'application.

II.3.1. théorèmes de Hohenberg et Kohn :

En 1964 les fondements de la DFT ont été exprimés pour la première fois par **Hohenberg** et **Kohn**, il est résumé ces fondements en deux théorèmes :

a- Première théorèmes :

Hohenberg et Kohn ont montré que le potentiel extérieur V_{ext} et la densité électronique (ρ), il y a entre eux une correspondance bijectif, pour que ce dernier permette de représenter V_{ext} comme une fonctionnelle de l'état fondamental de ρ (r).

Et pour cela, l'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique (ρ) soit :

$$E = E[\rho(r)] \quad (II.9)$$

Où aussi :

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] + U_{n-e}[\rho(r)] \quad (II.10)$$

Le terme $U_{n-e}[\rho(r)]$ est représenté l'interaction entre les noyaux et les électrons et les termes indépendants du système sont regroupés dans la fonctionnelle dite de Hohenberg et Kohn (*FHK*) comme suite :

$$[\rho(r)] = T[\rho(r)] + U_{e-e}[\rho(r)] \quad (II.11)$$

ρ (r) c'est la fonctionnelle qui se compose de deux termes le premier terme purement cinétique, et l'autre terme comprenant la fonctionnelle de l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons.

Et d'un autre côté nous avons :

$$U_{n-e}[\rho(r)] = \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (II.12)$$

En conséquence :

$$[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext}(r) d^3r \quad (II.13)$$

b- Deuxième théorème :

La fonctionnelle de **Hohenberg** et **Kohn** (*FHK*) c'est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons, mais pour un potentiel $V_{ext}(r)$ particulier, la fonctionnelle $[\rho(r)]$ atteint son minimum lorsque la densité ρ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho_0(r)$ de l'état fondamental. Cette valeur minimale, est l'énergie de cet état :

$$E_0 = E(P_0) = \min E[P_0(r)] \quad (II.14)$$

ρ (r) c'est Le terme qui représenté par l'équation [II.11], regroupé l'énergie cinétique et l'énergie potentielle due à l'interaction entre les électrons ($T_e\rho(r)$ et $U_{e-e\rho}(r)$) reste indéterminé, dans ce contexte, Kohn et Sham [8] ont proposé l'équation ρ (r) suivante :

$$F[\rho(r)] = T_{gaz}[\rho(r)] + EH[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (II.15)$$

T_{gaz} : c'est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité ρ sans interactions.

EH : c'est l'interaction coulombienne d'Hartree.

E_{xc} : c'est l'énergie d'échange-corrélation

Ce dernier terme n'est pas prise en compte dans l'approximation de Hartree, il décrit toutes les contributions quantiques à N-corps et qui est aussi une fonctionnelle de la densité électronique. Par égalité entre les équations (II.11) et (II.15) :

$$T_e[\rho(\mathbf{r})] + U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] = T_{\text{gaz}}[\rho(\mathbf{r})] + EH[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.16})$$

On trouve cette l'équation :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \{T_e[\rho(\mathbf{r})] - T_{\text{gaz}}[\rho(\mathbf{r})]\} + \{U_{e-e}[\rho(\mathbf{r})] - EH[\rho(\mathbf{r})]\} \quad (\text{II.17})$$

Après cette simplification, il reste un seul inconnue E_{xc} , qui permettre de percevoir la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la densité électronique $\rho(r)$ comme variable principale.

II.3.2. Equation de Kohn-Sham :

Cette équation permet de trouver l'énergie de l'état fondamental du système initial. Mais, en réalité, elle permet de résoudre un système réel de N corps en interaction. W. Kohn et L. Sham [9] publié en 1965 ont introduit la notion d'un système auxiliaire fictif de N électrons sans interaction se déplaçant dans un potentiel effectif V_{eff} au lieu d'un système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} , c'est ce qui nous rend à écrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes, les équations de Kohn- Sham sont :

La première équation : donne la définition du potentiel effectif dans lequel immergent les électrons :

$$V[\rho(\mathbf{r})] = V_{ext} + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.18})$$

Où :

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad : \text{C'est le potentiel de Hartree des électrons.}$$

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad : \text{C'est le potentiel d'échange-corrélation.}$$

La seconde équation : utilise le potentiel effectif dans les N équations de Schrödinger mono-électroniques dans le but d'obtenir les fonctions d'onde à une seule particule (φ_i) :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.19})$$

ε_i : l'énergie d'une orbitale Kohn- Sham

(\mathbf{r}) : fonction d'onde propre à une particule.

La troisième équation : indique comment accéder à la densité à partir des N fonctions mono électroniques :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.20})$$

Equation de Kohn-Sham est un outil pratique et efficace pour la résolution d'une équation faisant intervenir des fonctions d'onde mono-électroniques, car, l'équation (II.24) peut être vu comme une équation de Schrödinger à une particule ou le potentiel externe a été remplacé par le potentiel effectif bien défini dans l'équation (II.18) et $\phi_i(\mathbf{r})$ peuvent être utilisés pour déterminer la densité d'électrons.

Pour déterminer l'état fondamental du système revient à résoudre les équations de Kohn-Sham, de manière auto-cohérente (ou *Self-Consistent Field SCF*), l'ensemble de ces équations aux valeurs propres. Où on injecte une densité de départ dans le cycle auto-cohérent pour calculer les fonctionnelles de la densité initiale, on calcule (r) avec l'équation (II.18) comme deuxième étape. Cette dernière nous permet de résoudre l'équation différentielle (II.19) pour ϕ_i , dans la dernière procédure, les solutions ϕ_i sont réinjectées dans l'équation (II.20) pour calculer une nouvelle densité qui nous permet de calculer un nouveau potentiel (r) ...et ainsi de suite. La procédure itérative continuée jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Les procédures sont regroupées dans le diagramme (figure II.1) ci-dessous.

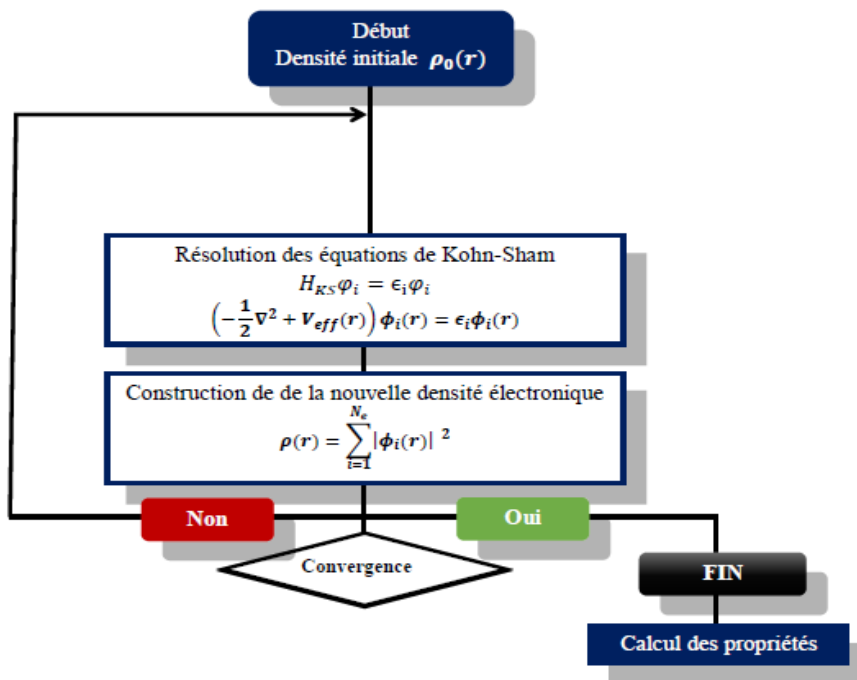


Figure II.1.Diagramme du processus d'itération auto-cohérente utilisé pour résoudre les équations de Kohn Sham.

II.4. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

Le formalisme développé par Hamiltonien et Kohn-Sham (H-K-S) est en principe exact à condition de connaître la forme exacte de l'énergie d'échange et de corrélation, plus la connaissance de cette dernière sera précise, plus la densité sera connue avec précision, et donc plus l'énergie sera proche de l'énergie exacte. Il existe plusieurs types d'approximations telles que :

- 1- L'approximation de la densité locale (LDA).
- 2- L'approximation de la densité locale de spin local (LSDA)
- 3- L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation : GGA)
- 4- Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).

Ainsi que les méthodes dérivées qui s'articulent sur une approche non locale.

II.4.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA), elle consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène, ou son potentiel d'échange et de corrélation varie lentement en fonction de la coordonnée r .

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électrons homogène avec une densité constante $\rho(\mathbf{r})$.

II.4.2. Extension de la LDA pour les systèmes magnétiques, la LSDA :

La méthode de LSDA (Local Spin Density Approximation) est utilisée par **Kohn et Sham** pour les systèmes magnétiques où le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire, et donnée par l'expression suivante [10.11]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int [\rho(\mathbf{r})] \epsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.22})$$

II.4.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé GGA (Generalized Gradient Approximation) [12] est une façon d'introduire une correction de gradient pour prendre en compte localement les inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange et de corrélation (E_{xc}).

Dépend de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et du gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$ comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}) |\nabla\rho(\mathbf{r})|] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Nous pouvons écrire dans le cas où une polarisation des spins est prise en compte, l'énergie d'échange et de corrélation comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.24})$$

II.4.4. Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ-GGA) :

Les approximations les plus souvent utilisées (LDA, LSDA et GGA) ne peuvent pas prédire exactement l'énergie de gap des semi-conducteurs et des isolants, en 2006 a été suggéré une version du potentiel d'échange (BJ) par Becke et Johnson [13]. En 2009, **Tran et Blaha** [14] a été modifier et publier, il s'agit du potentiel de **Becke et Johnson** modifié mBJ (modified Becke Johnson Potentiel), Ce dernier permet de calculer les énergies de gaps des solides avec une précision meilleure. Ceci est illustré dans la relation suivante :

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ}(\mathbf{r}) = cV_{x,\sigma}^{BR}(\mathbf{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(\mathbf{r})}{\rho_{\sigma}(\mathbf{r})}} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

$\rho_{\sigma}(\mathbf{r})$: représente la densité des électrons :

$$\rho_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})|^2$$

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

$$t_{\sigma}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \nabla \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r})$$

La relation suivante présenté le paramètre c :

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r}')|}{\rho(\mathbf{r}')} d^3 \mathbf{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.26})$$

V_{cell} : le volume de la maille élémentaire.

α, β : deux paramètres indépendants. Ces deux paramètres sont obtenus selon un ajustement aux résultats expérimentaux.

$$\alpha = -0.012, \beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$$

II.5. Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

Le problème majeur qui se pose lorsque l'on veut décrire les fonctions d'onde de Kohn et Sham est le choix d'un ensemble de base adéquat et crucial .On distingue deux principales catégories de méthodes de la DFT les méthodes tout électrons et les méthodes dites pseudo-potentiel Notre travail est basé sur une méthode de la première catégorie et c'est la méthode FP-LAPW (Full Potential –Linearized Augment Plane Wave), qui a été développée par Andersen [53].

II.5.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Pour décrire le potentiel cristallin il faut introduire l'approximation de Muffin tin. Selon ce dernier, la cellule unité se divise en deux types de régions comme illustré sur la Figure (II.2).



Figure II.2. Répartition de la cellule unitaire, des régions sphériques et une région interstitielle.

- La figure II.2 est représenté Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes $\varphi_s(r)$ et $\varphi_I(r)$ respectivement pour les régions sphériques et interstitielles comme suit :

I- la région sphérique c'est la région à l'intérieur de sphère atomique (muffin tin) définie par des sphères de rayon R_α et R_β , respectivement, qui ne se chevauchent pas. On considère ce dernier comme première région, dans lesquels le potentiel est à symétrie sphérique et les solutions radiales de l'équation de **Schrödinger** sont employées.

II- La deuxième décrit la région interstitielle qui couvre tous l'espace résiduel non occupé par les sphères, ou le potentiel est lisse et continue qui se varie très lentement.

$$\varphi_s(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad \text{où } r < R_\alpha \quad (\text{II.27})$$

$$\varphi_I(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} \quad \text{où } r > R_\alpha \quad (\text{II.28})$$

Ω : le volume de la cellule.

A_{lm} : Coefficients du développement en harmoniques sphérique.

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère.

\mathbf{K} : le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ),

\mathbf{G} : vecteur de l'espace réciproque.

$\varphi_I(\mathbf{r})$: la solution numérique de la partie radiale de l'équation de Schrödinger avec l'énergie E_l .

S'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

$\varphi_s(\mathbf{r})$: Potentiel Muffin-tin.

E_l : l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales indiquées par équation (II.29) sont orthogonales à tout état propre du cœur, où cette orthogonalité disparaît sur la frontière de la sphère [15-16]. Le chevauchement de ces derniers est construit à partir de :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.30})$$

U_1 et U_2 sont les solutions radiales correspondantes respectivement aux énergies E_1 et E_2 .

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 :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_1(R_\alpha)} \sum C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad (\text{II.31})$$

j_l : la fonction de Bessel et l'origine est prise au centre de la sphère. R est le rayon de la sphère MT.

La méthode APW est fonctionnée mieux pour les systèmes simples avec seulement peu de valeurs propres.

II.5.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [17-18] a été proposée en 1979 par Anderson [19]. Dans laquelle, il conçoit une linéarisation de la méthode APW, où cette méthode était destinée pour résoudre les équations de Kohn et Sham afin de trouver la densité de l'état fondamental, dans ce dernier, l'énergie de chaque fonction d'onde radial à l'intérieur des sphères atomiques MT est linéarisée où en prenant une combinaison linéaire des fonctions radiales (r), $Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U_l(r), Y_l(r)$ par rapport à l'énergie.

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Les fonctions (\mathbf{r}) ont la même détermination établies dans la méthode APW (équation II.30), B_{lm} sont des coefficients de même nature que les coefficients A_{lm} et ils sont correspondants à la fonction $\mathbf{U}(\mathbf{r})$, dans lequel la fonction $U_l(\mathbf{r}), Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire à la condition suivante:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\mathbf{r}) = r U_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.33})$$

Les fonctions de (LAPW) sont des ondes planes seulement dans la région interstitielle comme dans la méthode APW, par contre la flexibilité de cette base, où elle permet l'obtention de toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) ont une liberté plus vibrationnelle que dans la méthode APW.

II.5.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) [20] est une nouvelle technique ajoutée à la méthode LAPW pour pouvoir la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, où ce potentiel s'écrit sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_K V_K e^{iK\mathbf{r}} & \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

La densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iK\mathbf{r}} & \mathbf{r} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\mathbf{r}) Y_{lm}(\mathbf{r}) & \mathbf{r} < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

II.6. Description et utilisations du code WIEN2k

Le Wien2k est un code de calcul développé par *Blaha, Schwartz et Luitz* [21-22]. De l'institut de Chimie des matériaux de l'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990, il a été continuellement révisé depuis et a subi plusieurs mises à jour. Les versions lancées plus tard sont nommées selon l'année de leurs parutions (WIEN93, WIEN95 et WIEN97...etc.). Ce code de simulation est un programme informatique écrit en langage fortran et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX, il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité et la méthode (FP-LAPW). Il est constitué de plusieurs établisés indépendants qui sont liés par un script C-SHEL permettant d'effectuer des calculs auto-cohérents et pour chaque calcul nous préciserons les procédures importantes et qui sont les suivantes :

II.6.1. Insérer les paramètres importants : Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé *case.struct* (*Signification : nom de matériau. Struct*)

par des paramètres atomiques suivants :

- Le type de réseau.
- Le groupe d'espace.
- Les paramètres de maille des réseaux temporaires (a, b et c en Bohr ou Å).
- Les angles (α , β et γ).
- Les positions des atomes à l'intérieur de la cellule (x, y et z).
- Les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr).



II.6.2. Initialisation:

Dans cette étape, on remplit un fichier d'entrée dénommé « *case.Struct* ». par des paramètres atomiques, On effectue l'initialisation par la commande *init lapw* pour enclencher plusieurs programmes et s'exécutant d'une manière successive, ces programmes sont les suivants [23].

NN: C'est un programme permettant de vérifier les distances entre les plus proches voisins et les positions équivalentes (le nom chevauchements des sphères), ce qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère MT.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques, il détermine comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

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

KGEM : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

II .6.3 Calcul auto-cohérent (ou self-consistant) :

Les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes s'inscrivent dans les étapes suivantes :

LAPW0: Il génère le potentiel à partir de la densité.

ORB : Ce programme est exécuté seulement à DFT+U (GGA+U ou LSDA+U), il calcule le potentiel dépendant des orbitales.

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

LAPW2: Il calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE: Il calcule les états du cœur (à l'intérieur des sphères) et les densités.

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

II .6.4 . Détermination des propriétés :

Une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charges, structure de bandes, densité électronique ... etc.) sont alors déterminées.

II.7.Conclusion

La méthode ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées, imposée comme un moyen relativement rapide pour simuler les propriétés de la matière. Pour cela, on a exploité la méthode de la DFT implémentée dans le code WIEN2K, pour l'étude des différentes propriétés d'un nouveau matériau semi-Heusler nommé CoZrSn qui fait l'objet de chapitre suivant.

Elle présente un grand succès dans de nombreuses applications. Les méthodes ab-initio l'une des techniques de calcul des propriétés physiques mises au point au cours des dernières

décennies, qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes.

Références Bibliographies

- [1] P. Blaha and K. Schwarz, *Int. J. Quantum Chem.* **23**. 1535 (1983).
- [2] E. Schrödinger, « An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules ». *Phys. Rev.*
- [3] O. Burrau, *Kgl. Danske, Videnskab. Selskab.* **7**. (1927).
- [4] B. Wissem, Thèse de Doctorat « Etude des Propriétés Optoélectroniques et Magnétiques des Composés ZnX/CdX Dopés par des Métaux de Transition », *Université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem-Faculté des sciences et de la technologie* (2014).
- [5] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**. 542. (1927)
- [6] E. Fermi, *Z. Phys.* **48**. 73. (1928).
- [7] [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133. (1965).
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**. B864 (1964).
- [10] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, 2002-2013 (2nd edition)*, ISBN 978-90-807215-1-7 (freely available at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [11] N. Elyashar and D. D. Koelling, *Phys. Rev. B.* **13**. 5362 (1976).
- [12] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1665 (1985).
- [13] A. D. Becke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**. 221101 (2006).
- [14] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**. 226401 (2009).
- [15] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* **1**. **35** (1964).
- [16] V. Heine and M. J. G. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **27**. 811 (1970).
- [17] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs. *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 7451 (1992).
- [18] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F5*. **661** (1979).
- [19] [20] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 662-665 (1979).
- [21] P. Blaha et al. *WIEN97. Technical University. Vienna*, (1997).
- [22] P. Blaha et al. «An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties». *Techn. Universitat. Wien. Austria*, (2001).
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz: *WIEN2k userguide* (2013).

Chapitre III .Résultats et discussions

III.1.Introduction

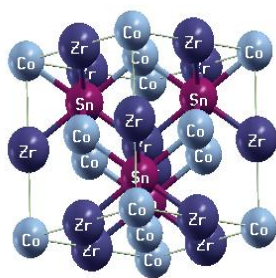
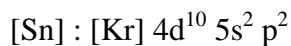
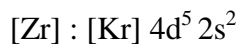
Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés structurales telles que (le module de compressibilité, le paramètre du réseau) et les propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) ainsi que les propriétés magnétiques, élastique et thermodynamiques d'alliage Heusler CoZrSn. Les résultats sont obtenus à partir de la méthode des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k. Pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation GGA.

III.2 La structure cristalline des composés CoZrSn :

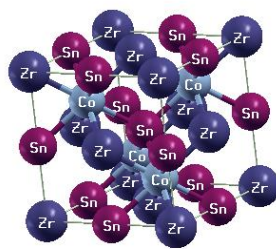
Le composé CoZrSn cristallise dans une structure CFC avec le groupe d'espace F-43m (216). Cette structure ayant trois types pour les positions des atomes :

- Type 1 : Co (0, 0, 0), Zr (1/4, 1/4, 1/4), Sn (1/2, 1/2, 1/2).
- Type 2 : Co (1/2, 1/2, 1/2). Zr (0, 0, 0), Sn (1/4, 1/4, 1/4).
- Type 3 : Co (0, 0, 0), Zr (1/2, 1/2, 1/2), Sn (1/4, 1/4, 1/4).

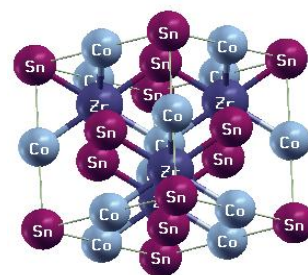
La configuration électronique de chaque élément est :



Type I



Type II



Type III

Figure III.1 : représentée la structure cristalline de composé CoZrSn

III.3. Détails de calcul

Les propriétés dans ce travail sont calcul dans le cadre de la DFT à l'aide de la méthode FP-LAPW qui est intégré dans le code WIEN2K. Pour le potentiel d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation :

- L'approximation de gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximation) paramétrées par Perdew, Burke et Ernzerhof [1].

L'approximation exploitée pour déterminer les différentes propriétés de composé semi-Heusler CoZrSn.

III.4. Résultats et discussion des Propriétés structurales

Pour déterminer le paramètre de la maille d'équilibre et pour trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur l'alliage CoZrSn dans les deux états : ferromagnétique (FM) et non-ferromagnétique (NM). Pour les trois phases (I, II, III) dans l'objectif de prédire la phase la plus stable de notre composé.

III.4.1. Energies totales et paramètres de maille

Les courbes donnant l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire sont ajustées à l'aide de l'équation de Murnaghan [2] qui est donnée par l'expression suivante :

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

Où B désigne le module de compressibilité.

$$B = B_0 = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) V_0 \quad (\text{III.2})$$

B' désigne la dérivée du module de compressibilité.

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs des paramètres de maille a_0 , le module de compression (B), la dérivée de la compression B' et les valeurs de l'énergie totale dans l'état (FM).l'état (NM) pour le composé sont regroupé dans le tableau (III.1). D'après le tableau, on regarde que la phase II FM le composé CoZrSn est la phase plus stable car présente l'énergie total la plus faible.

Tableau III.1. Les propriétés structurales de l'alliage semi-Heusler CoZrSn obtenus par l'approximation GGA.

État fondamental		Type I	Type II	Type III	
Matériau CoZrSn	FM	α_0 (Å)	6.3867	6.1698	6.4958
		V_0 (a. u.) ³	394.8215	396.2390	462.4162
		B (GP a)	122.8614	120.8567	75.2952
		B'	4.3196	4.3006	4.5299
		E_0 (R y)	-22343.640548	-22343.64307	-22343.46722
	NM	α_0 (Å)	6.3411	6.11625	6.4393
		V_0 (a. u.) ³	430.1604	394.8215	450.4535
		B (GP a)	100.4197	122.8614	87.5909
		B'	4.6640	4.3196	4.6620
		E_0 (R y)	-22343.48537	-22343.640	-22343.4585
	Autre Valeur		6.153		

Les paramètres structurels calculés le composé CoZrSn sont présenté dans le tableau (III.1) avec les résultats théoriques disponibles pour comparaison [3,4]. Il convient de mentionner que les constantes de réseau d'équilibre calculées sont en excellent accord avec les valeurs théoriques de la littérature de 6.1698Å° à l'état ferromagnétique pour CoZrSn et 6,11625 Å° à l'état non-magnétique pour comme indiqué dans la base de données ouverte Quantum matériau [3,4]. À notre connaissance, aucune attention n'a été accordée à cet matériau, on espère que ces résultat serviront de base pour de futures recherches théoriques et expérimentales.

La figure III.2. Montrent la variation des énergies totale en fonction du volume dans les deux états magnétique (Ferro magnétique et non-magnétique) en utilisant l'approximation GGA. Selon les courbe énergie-volume du système ; il est évident que le composé est stable dans le type deux à l'état ferromagnétique (FM) le plus stable.

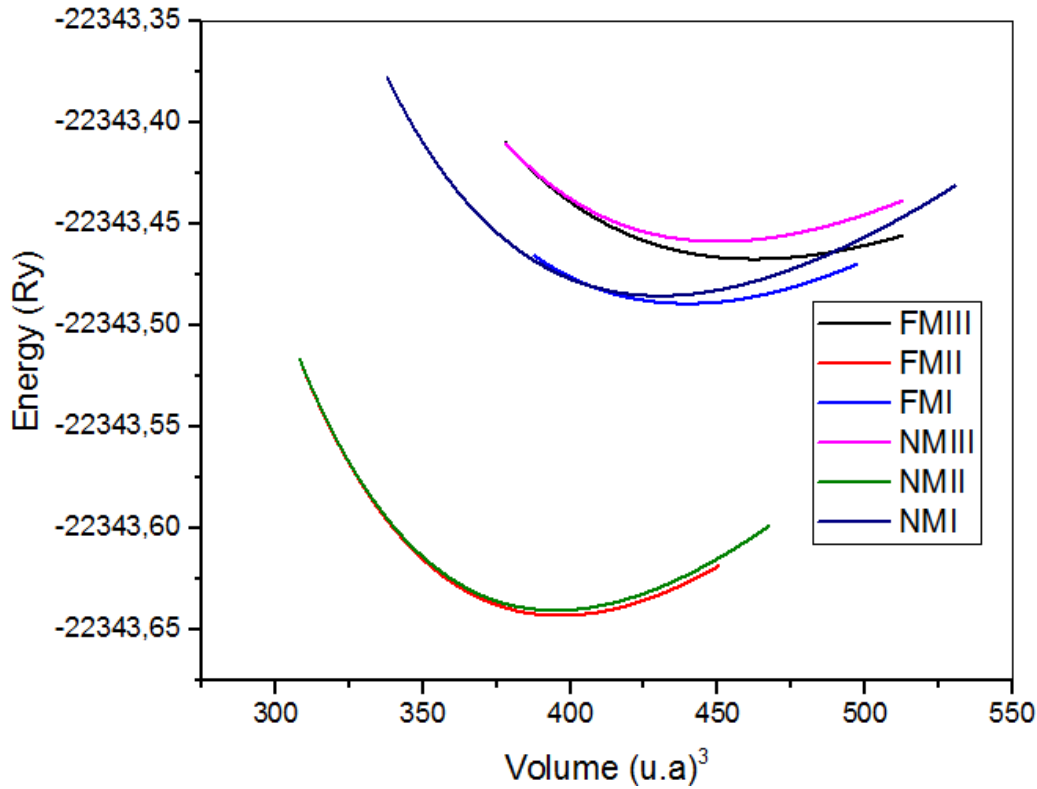


Figure III.2. La variation de l'énergie totale en fonction du volume de CoZrSn par l'approximation GGA pour les différents types (I, II, III) en états FM et NM.

III.4.2. Energie de formation

L'énergie de formation c'est une mesure de l'intensité de la force qui se lie à l'ensemble des atomes qui sont en corrélation avec la stabilité structurale de l'état fondamental. L'énergie de formation par cellule unitaire et donner par l'équation III.4 :

$$E_{For} = E_{Tot}^{CoZrSn} - (E_{tot}^{Co} + E_{tot}^{Zr} + E_{tot}^{Sn}) \quad (III.4)$$

Où E_{Total}^{CoZrSn} est l'énergie totale du composé à l'équilibre et E_{atome}^{Co} , E_{atome}^{Zr} , E_{atome}^{Sn} les énergies totales des atomes libres.

III.4.3. Energie de cohésion

L'énergie de cohésion (E_{coh}) des solides c'est une mesure de la force qui lie l'ensemble des atomes pour calculée la stabilité physique de la phase. Elle peut être calculée en utilisant la relation III.5 suivant :

$$E_{coh} (CoZrSn) = E_{tot} - [E_{tot} (Co) + E_{tot} (Zr) + E_{tot} (Sn)] \quad (III.5)$$

Avec $E_{\text{coh}}(\text{CoZrSn})$ présente l'énergie totale d'alliage

$E_{\text{tot}}(\text{Co})$, $E_{\text{tot}}(\text{Zr})$ et $E_{\text{tot}}(\text{Sn})$ sont les énergies totales des constituants élémentaires purs tableaux (III.2).

Tableau III.2. Les valeurs de l'énergie de formation $E_f(\text{R}_y)$ et l'énergie de cohésion $E_{\text{coh}}(\text{R}_y)$ de composé CoZrSn

	$E_f(\text{R}_y)$	$E_{\text{coh}}(\text{R}_y)$
CoZrSn	-0.463	-1.08

D'après le tableau III.2. on remarque les E_f et E_{coh} sont négatives, donc notre composé est stable et peut être synthétisé expérimentalement.

III.5. Résultat et discussion des propriétés électroniques

Dans cette partie en étudiant la structure électronique et la densité partielle et totale (PDOS et TDOS). Cette dernière vous permet de déterminer la nature des liaisons chimiques des différents éléments de ce matériau.

III.5.1. Structures de bande

La bande d'énergie est une représentation des valeurs d'énergie pour un électron en fonction du vecteur d'onde k dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Le long de la ligne de haute symétrie de la zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA-PBE. Les structures de bandes se décomposent en bandes de conduction la plus haute, la bande de valence la plus basse, et la bande interdite qui les sépare qui détermine principalement les propriétés de transport du matériau. Les structures de bandes pour le composé CoZrSn sont illustrées dans la figure (III.3) respectivement.

1- On utilise une approche, la structure de bandes des électrons de spin majoritaires (spin-up) et de spin minoritaire (spin-down) présente une nature métallique car les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles.

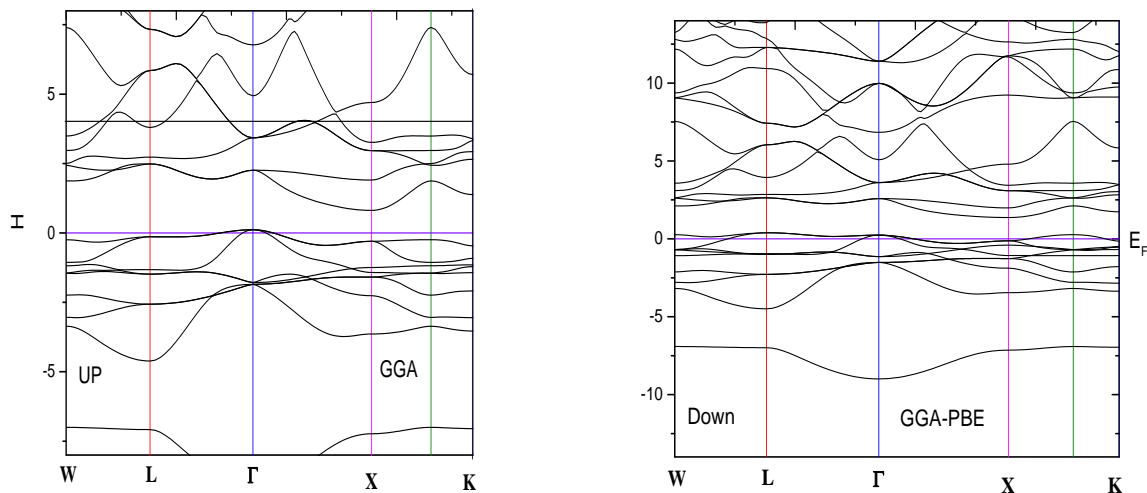


Figure III.3. Les structures de bandes de composé CoZrSn en utilisant l'approximation GGA.

III.5.2. Les densités d'états (DOS)

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau. DOS quantifie le nombre états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Dans la méthode LAPW, la densité d'états peut être décomposée en deux densités, la première dite densité d'état totale et la seconde densité d'état partielle. Pour le composé CoZrSn la densité d'état électronique totale (TDOS) et partielle (PDOS) des alliages près du niveau de Fermi, pris comme origine des énergies situées à 0 eV. En appliquant à la fois l'approximation (GGA) donc l'allure globale de profile de DOS trouvée sont similaire. Les valeurs positives et négatives de la densité d'état sont projetées dans les deux polarisations de spin (haut et bas). La densité totale du semi-heusler CoZrSn dans les figures (III. 5) présente une asymétrie entre le spin haut (\uparrow) et spin bas (\downarrow) indiquant ainsi le caractère métallique du composé. Le résultat obtenu de ce composé est discuté comme suit :

- La première région d'énergie entre [-9,-7.5 eV] est une région isolée des autres, elle provient principalement d'une contribution importante des états S des électrons du spin up et spin down de l'atome Sn.
- La seconde région d'énergie entre [-4, 0eV] c'est la région la plus importante dans la (TDOS), elle provient principalement des états d de l'atome Co et des états d de l'atome Zn et a l'état p de l'atome Sn pour les électrons de spin up et spin down.

- La troisième région d'énergie entre $[0, 10\text{eV}]$ provient d'une faible contribution à l'état d de l'atome Co et une forte contribution des états d du spin down de Zr et une faible contribution des états p de l'atome Sn pour les deux états de spin. Cette région résulte de l'hybridation des électrons d de Zr et p de Sn. Cette hybridation p-d est révélatrice du caractère covalent des liaisons Sn-Co.

Nous pouvons constater juste avant le niveau de Fermi que les électrons de l'orbitale d contribuent majoritairement à la densité d'états totale et à la formation des bandes de valence les plus hautes d'où l'existence d'une forte liaison entre les orbitales d du Co et Zr. Au-dessus du niveau de Fermi, les orbitales anti-liantes d de l'atome Co sont majoritaires par rapport aux autres ce qui indique qu'il y a des électrons libres dans la structure CoZrSn.

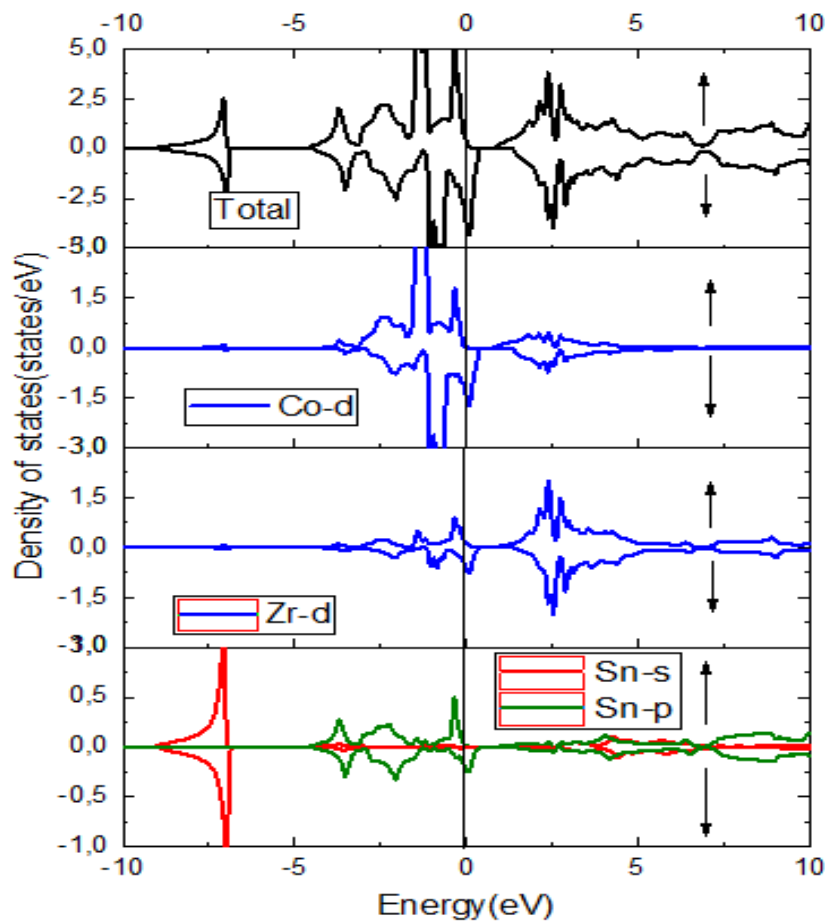


Figure III.4. Densités d'états totales et partielles pour CoZrSn par l'approximation GGA-PBE.

III.6. Résultat et discussions des Propriétés magnétique

III.6.1. moment magnétiques

Dans cette partie nous avons calculé le moment magnétique total par cellule unité de notre alliage en utilisant l'approches, GGA afin d'estimer le taux du champ magnétique générer par ce composé. Le tableau (III.3) énumérée le moment magnétique totale et partiels. En utilisant l'approximation (GGA) le moment magnétique total est prédominé par le moment magnétique de Co et Zr et une faible contribution de Sn.

Tableau III.3. Calcul du moment magnétique total (μ_{tot} en μB), moment magnétique interstitiel (μ_{int} en μB) et les moments magnétique atomiques de composé semi-heusler CoZrSn.

composé	Méthode	μ_{tot}	μ_{int}	μ_{Co}	μ_{Zr}	M_{Sn}
CoZrSn	GGA	0.94556	0.15584	0,66602	0,84311	0,03939

III.7. Les Propriétés élastiques

Les propriétés élastiques d'un solide dépendent de ces constantes élastiques, où ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal, ainsi elles donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant dans les solides homogènes, qui fournissent des informations sur la stabilité, la rigidité et l'anisotropie de matériau. L'effet de la pression hydrostatique nous permet de comprendre les interactions interatomiques, la stabilité mécanique et les mécanismes de transition de phase, donc les contraintes aux déformations permettent d'évaluer la vitesse de propagation des ondes élastiques. Les résultats obtenus ne sont valables que lorsque la longueur d'onde des ébranlements est grande devant la distance qui sépare les atomes.

III.7.1. Les coefficients élastiques et les critères de stabilité

On a trois constantes élastiques indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} à structure cristalline cubique. Tous les résultats pour les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module d'Yong E , le module de cisaillement G , le coefficient de poisson ν , le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G sont regroupées dans le tableau (III.4) en utilisant l'approche GGA. Les conditions traditionnelles de stabilité mécanique dans les cristaux cubique sont connues et nommés les critères de Born et Haug [5].

Tout d'abord, il est clair que les conditions satisfont la stabilité élastique, ou le module apparent B et les trois constantes élastiques (C11, C12 et C44) sont toutes positives [6].

Le composé étudié repende aux critères stabilité mécanique selon les relations suivantes [7]

Les paramètres A, B, G_v, G_R, G, Y, ν peuvent être calculés à l'aide des relations suivantes :

$$C_{11}-C_{12}>0 ; \quad C_{11}>0 ; \quad C_{44}>0 ; \quad (C_{11}+2C_{12})>0 ; \quad C_{12} < B < C_{11}$$

$$A = \frac{2 C_{44}}{(C_{11}-C_{12})} \quad (III.6)$$

$$B = \frac{1}{3} (C_{11} + 2 C_{12}) \quad (III.7)$$

$$G_V = \frac{1}{5} (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (III.8)$$

$$G_R = \frac{5C_{44} (C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3 (C_{11}-C_{12})} \quad (III.9)$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (III.10)$$

$$Y = \frac{9BG}{3B+G} \quad (III.11)$$

$$\nu = \frac{3B-Y}{6B} \quad (III.12)$$

D'après les valeurs du Tableau (III.4), les constantes élastiques C_{ij} vérifient ces conditions et par conséquent le composés sont élastique stable. On peut noter que la valeur de B (module de compressibilité) calculée à partir des constantes élastiques a pratiquement la même valeur que celle obtenue en ajustant l'énergie totale en fonction du volume selon l'équation d'état de BourJ Monaghan. Ceci nous donne une bonne estimation sur la précision de calcul de constante élastique de composé.

Le facteur d'anisotropie (A) a une implication importante industrielle pour détecter les microfissures dans les matériaux. Pour détecter ces microfissures, nous avons calculé le facteur d'anisotropie (A) en utilisant la relation suivante (III.6) [8]. Un matériau est complètement isotrope pour A est égalé à 1 et anisotrope pour toute valeur inférieure ou supérieure à l'unité. Selon le valeur de A données dans le Tableau(III.4) CoZrSn est anisotropie et le composé CoZrSn est un matériau anisotropique anisotrope et possèdent donc une faible probabilité de développer des microfissures ou des défauts de structure pendant son

processus de croissance qui risquent de les dévier de la structure cubique. Du point de vue de la ductilité et la fragilité d'un matériau, il faut présenter deux facteurs : l'indice de ductilité de B/G et le coefficient de poisson ν : nous avons commencé par l'interprétation de le rapport B/G ou la valeur critique qui sépare ductile et le comportement fragile est égale à (cassant $< 1.75 <$ ductile) [9.10]. Pour le matériau CoZrSn est égale à 2.26. On classons CoZrSn comme un cette composé un matériau ductile. Frantsevich et al [11] à séparer le ductile et cassant en fonction du coefficient de poisson ν . La valeur critique est égale 0.33 comme terme de barrière ; le coefficient de poisson est inférieure (supérieure) de cette valeur, le matériau est fragile (ductile). La valeur de ν ; de CoZrSn est 0.39 donc notre composé est ductile. La valeur de poisson permet également de fournir le type de liaison dans un solide [12]. Pour les matériaux covalentes à inférieure a 0.1 pour les matériaux ionique, il est supérieure ou égale à 0.25. Après le calcul de coefficient de poisson de composé CoZrSn en observant que la liaison est ionique de cet matériau. Le module de Young (Y) est utilisé pour la mesure de la rigidité d'un matériau, c'est qu'un matériau sera plus rigide si la valeur de $Y > G$. Les valeurs élevées du module de Young par rapport au module de cisaillement G pour le composé CoZrSn indique que le matériau est rigide.

Tableau III.4. Constantes élastiques calculées C_{ij} et le module apparent B le facteur d'anisotropie A le module de cisaillement G les module de Young Y et le coefficient de poisson

Matériel	Méthode	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	A	G	Y	B/G	ν
CoZrSn	GGA-PBE	188.9	88.7	55.5	120.9	1.10	53.27	74.49	2.26	0.39

Passant maintenant, au calcul de température de Deby θ_D le θ_D est calculés par l'équation (III.13) suivante :

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \times \frac{N_A \cdot \rho}{M} \right]^{1/3} \times V_m \quad (III.13)$$

Où h la constante de plank et k la constante de Boltzmann respectivement, n est le nombre d'atomes par unité de formule, NA est le nombre d'Avogadro, ρ la densité du composé, M la masse moléculaire par unité de formule et V_m la moyenne vitesse de l'onde [14] et est donnée par :

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (III.14)$$

Où V_l et V_t sont les vitesses d'onde élastique longitudinale et transversale, respectivement, qui sont obtenues à partir des équations de Navier [14].

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

Le tableau (III.5) nous donne les valeurs calculées de la vitesse moyenne, de l'onde élastique à température de Debye de composé pour l'alliages demi-Heusler. D'après ce tableau la valeur θ_D est 323.7833 K

Tableau III.5. les Valeurs de la densité de la masse ρ ($\times 10^3$ en kg m^{-3}), la vitesse longitudinale (V_l), transversale (V_t) et la vitesse moyenne du son (V_m en m s^{-1}), et température de Debye (θ_D en K) pour CoZrSn

Matériel	ρ	V_t	V_l	V_m	θ_D
CoZrSn	4506.379	3438.17	6526.10	3551.62	323.7833

III.8. Propriétés thermodynamique

Les propriétés thermiques des matériaux sont la base de la physique du solide et des applications technologiques. Il devient nécessaire d'étudier les propriétés thermiques des matériaux afin d'étendre nos connaissances sur leur comportement spécifique lorsqu'ils subissent de fortes contraintes de pression ou de température. Dans notre étude, nous avons examiné l'effet de la pression et de la température sur les propriétés thermiques de matériau métallique CoZrSn .

III.8.1.Méthode de calcul des propriétés thermodynamiques

Dans cette partie de mémoire, nous essayerons de prédire l'effet de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique de demi-Heusler, en fonction de modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code Gibbs ce qu'il a clarifié par Blanco et ses collègues [15-16]. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température allant de 0 à 1000 K, où le modèle quasi harmonique de debye reste pleinement valide, alors que, l'effet de pression est étudié dans la gamme de 0 à 25 GPa.

III .8.2.Modèle quasi harmonique de Debye

En physique statique et en physique du solide, le modèle de Debye est une explication, développée par Peter Debye en 1912, du comportement de la capacité thermique des solides en fonction de la température.

Il consiste à étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide, autrement dit les phonons. Il rejoint également la loi de Dulong et Petit à haute température.

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont liées aux vibrations du réseau et donc aux phonons. Du point de vue théorique, le calcul de ces propriétés par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide, les obtenir nécessite de prendre en considération le concept de l'état d'équilibre thermodynamique. La détermination de propriétés thermodynamiques est basée sur la connaissance de l'équation d'état (EOS) et le potentiel chimique (μ).

Où l'équation d'état (EOS) d'une phase cristalline décrit le comportement de celle-ci en fonction du changement des paramètres macroscopiques tels que la pression et la température. Le potentiel chimique (μ) est une grandeur qui gouverne plutôt le changement et la stabilité de phases.

Le modèle de Debye quasi-harmonique [17] tel que mis en œuvre dans le programme GIBBS [18] élaboré par Blanco et all, a été employé pour calculer les propriétés thermodynamiques de CoZrSn demi-Heusler. Ce modèle caractérise l'énergie d'un solide (E) en fonction du volume moléculaire (V), et où le programme de GIBBS utilise ce modèle pour générer la température de Debye $\theta(V)$, obtenir la fonction de Gibbs de non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$ de la phase correspondante. Plus spécifiquement, lorsqu'un système est amené à une température T, et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ comme suit :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{VIB}(\theta_D(V), T) \quad (\text{III.17})$$

Où :

$E(V)$: Représente l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes d'approximation. Dans ce travail, l'énergie totale du cristal pour chaque composé a été

obtenue par l'utilisation de l'approximation GGA, PV correspond à la constante hydrostatique et A_{VIB} représenter l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle.

En effet, les vibrations du réseau assurent le transfert de la chaleur dans le matériau et sous l'effet d'un changement de température, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration mécanique se propageant dans le solide. La vibration de chaque atome est transmise aux atomes voisins et produit l'onde élastique quantifiable (le phonon), appelées aussi ondes acoustiques. Ce qui fait que, un matériau gagne ou perd de la chaleur en gagnant ou perdant des phonons.

Le modèle de Debye traite de manière harmonique les vibrations du réseau et offre la possibilité d'introduire de manière simple et efficace la contribution des phonons dans la description de l'énergie de Gibbs. De fait il n'existe aucune influence entre la température et la géométrie du système.

Il est nécessaire d'introduire l'approximation quasi-harmonique pour garder la simplicité du comportement harmonique, tout en introduisant des effets anharmoniques, à travers des effets externes, telle que la pression [19]. La densité d'état des phonons est amenée à varier en fonction de la configuration du cristal, et en introduisant l'approximation quasi-harmonique, il est alors dit modèle Quasi-harmonique de Debye.

Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité d'états des phonons, on peut écrire A_{vip} sous la forme suivante [20] :

$$A_{vib} = nK_B T \left[\frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left(1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{III.18})$$

θ : température de Debye.

n : le nombre d'atomes dans la cellule unitaire

K_b : la constante de Boltzmann.

$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$: l'intégral de Debye.

θ : Température de Debye.

La température de Debye caractéristique du solide est constante et doit être obtenue à partir des constantes élastiques de même géométrie, signifiant que le solide est considéré comme un milieu contenu élastique isotrope. Pour un solide isotrope ayant un coefficient de Poisson (ν) la température de Debye est définie par la relation suivante :

$$f(\nu) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\nu}{1-2\nu} \right)^{3/2} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{3/2} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III.19})$$

Le terme B_S est le module de masse adiabatique, désigne la compressibilité du cristal, qui est approximée par la compressibilité statique.

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{III.20})$$

Où $E(V)$ est l'énergie totale du cristal à $T = 0K$. Par conséquence, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V, P, T)$ en fonction de V , P et T peut être minimisée par rapport au volume V comme suit :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{III.21})$$

Par minimisation de l'équation permet d'obtenir l'équation d'état thermiques (EOS), le volume V (P, T) et le potentiel chimique de la phase correspondante ($G^*(V, P, T)$).

Quand l'équilibre est atteint pour un couple donné (P, T), les propriétés thermiques sont aussi calculées à partir des relations thermodynamiques standards.

Les grandeurs thermodynamiques telles que l'énergie interne (U_{vid}), l'entropie (S), chaleur spécifique C_V (à volume constant) et C_P (à pression constant) sont calculées dans les modèles quasi-harmoniques par les équations suivantes :

$$U_{vid} = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D \frac{\theta}{T} \right] \quad (\text{III.22})$$

$$S = nK_B \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (\text{III.23})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V = 3nK_B \left[4D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{3\theta_D/T}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{III.24})$$

$$C_P = C_V (1 - \alpha \gamma T) \quad (\text{III.25})$$

Le paramètre de Brunéien (γ) ne dépend que du volume ; cependant la dérivation doit se faire pour chaque volume d'équilibre à chaque température et pression.

Il est calculé suivant la relation :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{III.26})$$

Le coefficient de dilatation (α) est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{III .27})$$

Avec B_T le module de compressibilité thermique.

L'étape suivante consiste aux résultats de nos calculs des propriétés thermodynamiques obtenues pour CoZrSn et la commentera les différentes courbes y afférentes.

III.8.3 Résultats et discussions des propriétés thermodynamique

III.8.3.1. Le volume V

Comme la montre la figure III.6, les courbes a des allures presque similaires avec une petite différence de volume. Nous observons une augmentation très modérée du volume avec une augmentation de la température pour ($T < 100$). Ce pendant pour ($T > 100$) le volume restant constant pour différentes pressions. À la température ambiante et à une pression nulle, le volume de cellules primitives d'équilibre calculé est de 398.2 bohr^3

Cette valeur est en bon accord avec le volume obtenu en utilisant l'équation d'état de Bourj Marnghan de $396,239 \text{ bohr}^3$.

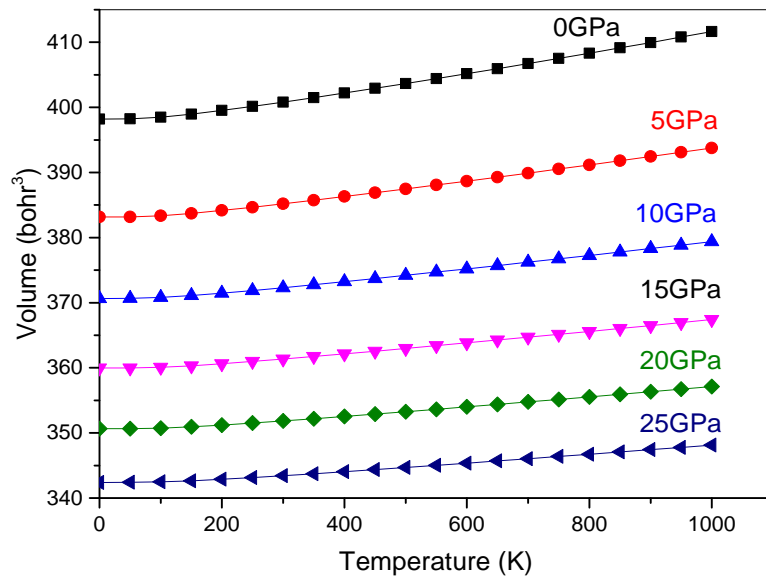


Figure III.5. Le volume de CoZrSn en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

III.8.3.2. Module de compressibilité (B_s)

Nous avons reporté sur la figure III.7, la variation du module de compression en fonction de la température, entre 0 et 1000 K, à $P = 0, 5, 10, 15, 20$ et 25 GPa de CoZrSn. Pour les différentes pressions la compressibilité de CoZrSn est diminuée avec l'augmentation de la température. À basse température (pour $T < 100$ K), le changement dans la valeur de B est très faible, par contre pour des hautes températures, la décroissance de la valeur de B devient de plus en plus importante. À la température de 300 K et à une pression de 0 GPa, le module de compressibilité B prend la valeur 119.48 GPa. Cette valeur est similaire à la valeur de B calculée dans la partie structurale de 120,8567 GPa.

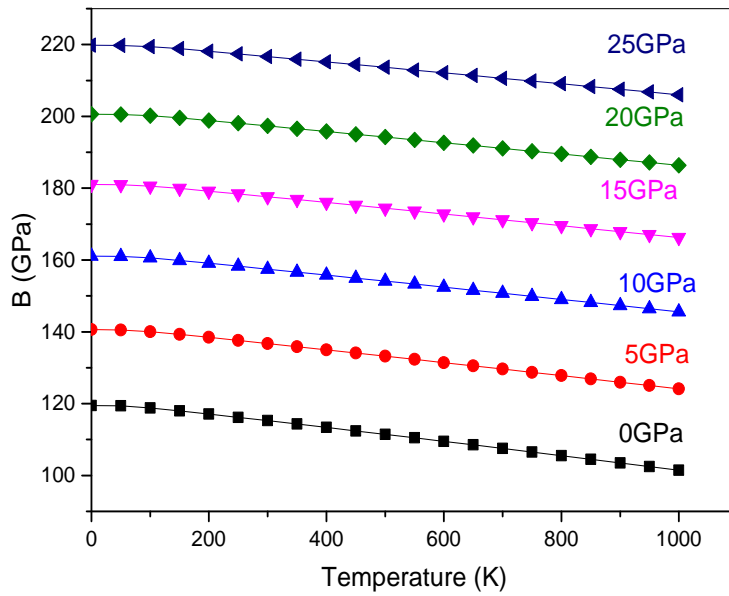


Figure III.6. Variation du module de compressibilité B de CoZrSn en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa

III.8.3.3. La température de Debye (θ_D)

La figure III.8 montre la variation de la température de Debye en fonction de la température pour CoZrSn à différentes pressions. La température de Debye est approximativement constante pour $T < 100$ K. Quand la température augmente, θ_D décroît linéairement pour chaque pression. Nous concluons que la température de Debye ne dépend que du volume de la cellule unitaire. De plus, il est clair que pour une température constante, la température de Debye de CoZrSn augmente de façon approximativement linéaire avec les diminutions de volume. La valeur de la température de Debye calculées à 300 K et 0 GPa est 370.26 K

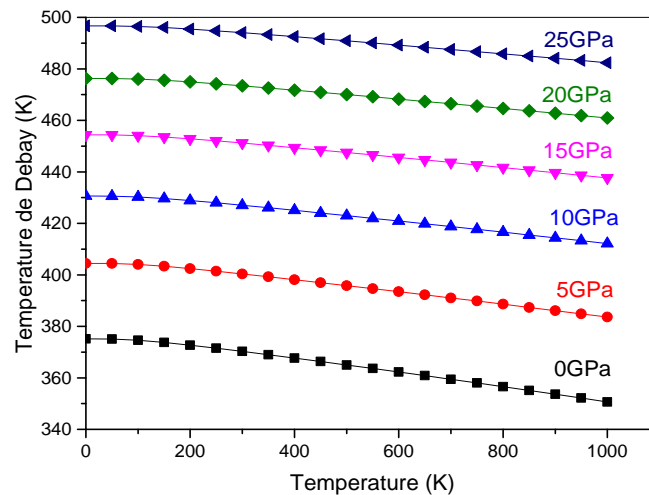


Figure III.7. Variation de la température de Debye de CoZrSn avec la température pour les pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa

III.8.3.4. Coefficient d'expansion thermique (α)

Le coefficient d'expansion thermique ou de dilatation thermique d'un solide notée α est l'aptitude d'un matériau soumis à une variation de température à se dilater ou à se contracter (amplitude des vibrations atomiques de la structure) ou la tendance de la matière à changer de taille avec une température variable. Plus le coefficient de dilatation est faible, moins le matériau ne se déformera. La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température pour CoZrSn est schématisée sur la figure III.9. Cette figure affiche un comportement identique pour le coefficient d'expansion thermique en fonction de la température dans le CoZrSn. Le coefficient d'expansion thermique augmente plus rapidement en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente comme la montre clairement les figures précitées. À haute pression et haute température, α converge vers une valeur constante. En outre, il peut être remarqué à partir de la figure (III.9) qu'à une pression donnée, α augmente très rapidement en fonction de la température entre 0 et 300 K. Par contre au-delà de 300 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire et le taux de leur croissance devient modéré, ce qui signifie que la dépendance en température pour α est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend la valeur $3.38 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$.

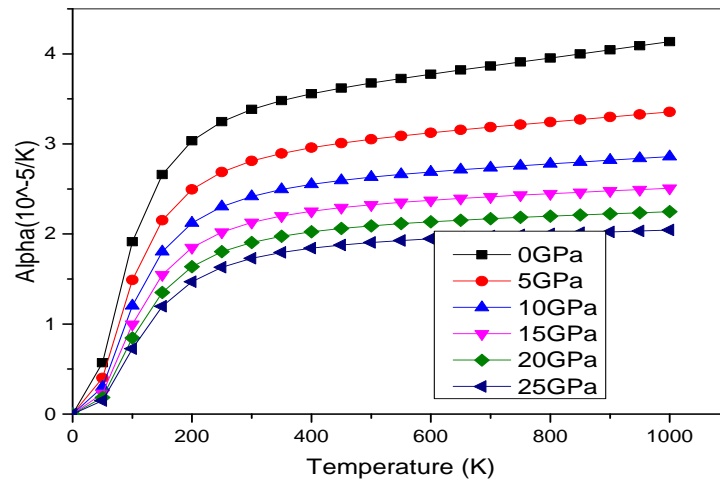


Figure III.8. Variation du coefficient d'expansion thermique de CoZrSn en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

III.8.3.5. Capacité calorifique à volume constante C_V

Nous avons reporté sur la figure ce dessus, les variations de la chaleur spécifique à volume constant (C_V) en fonction de la température entre 0 et 1000 K, à $P = 0, 5, 10, 15, 20$ et 25 GPa pour le CoZrSn. Nous remarquons que la capacité calorifique à augmenter rapidement à $T < 300$ et à haut température ($T > 300$) augmenter lentement. À la température ambiante et à une pression nulle, la Capacité calorifique $C_V = 69.42 \text{ mol J}^{-1} \text{ K}^{-1}$

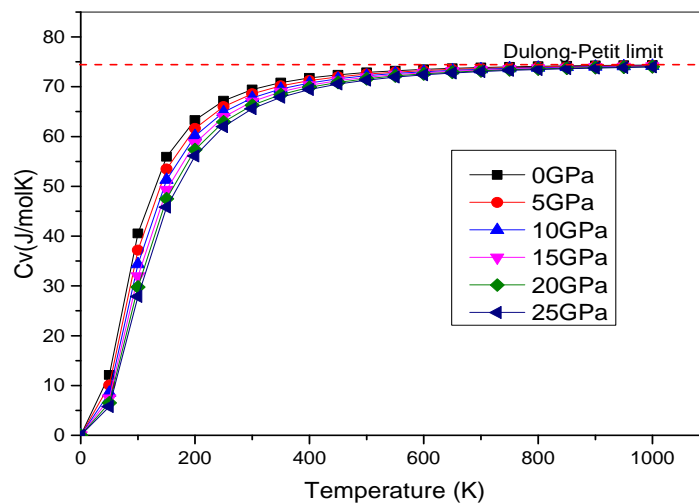


Figure III.9. Changement de la capacité calorifique à volume constante (C_V) de CoZrSn en fonction de la température à différentes pressions 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

III.8.3.6. Capacité calorifique à pression constante C_p

Nous avons reporté sur la figure (III.11), les variations de la chaleur spécifique à pression constant (C_p) en fonction de la température entre 0 et 1000 K, à $P = 0, 5, 10, 15, 20$ et 25 GPa pour le CoZrSn. Nous remarquons que la capacité calorifique à augmenter rapidement à $T < 300$ et à haut température ($T > 300$) augmente lentement.

À la température ambiante et à une pression nulle, la Capacité calorifique $70.84 \text{ mol j}^{-1} \text{ k}^{-1}$

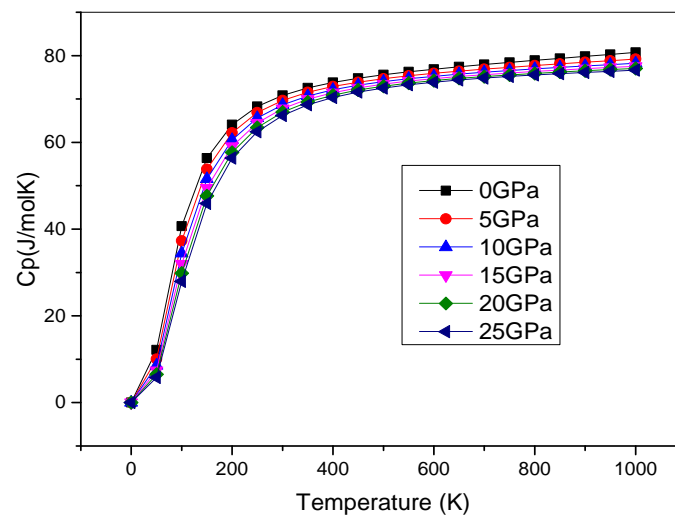


Figure III.10. Changement de la capacité calorifique à pression constante (C_p) de CoZrSn en fonction de la température à différents pressions : 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

III.8.3.7. L'entropie (S)

La variation de l'entropie S en fonction de la température pour différentes pressions est illustrée sur la Figure (III.12). On remarque clairement qu'à pressions fixes P , l'entropie (S) augmente de façon monotone avec la température T . par contre, elle diminue avec l'augmentation de la pression à température fixe. A température ambiante (300 K) et pression nulle (0 GPa). La valeur de S pour ce composé, est comme suit : $86.8 \text{ mol J}^{-1} \text{ K}^{-1}$

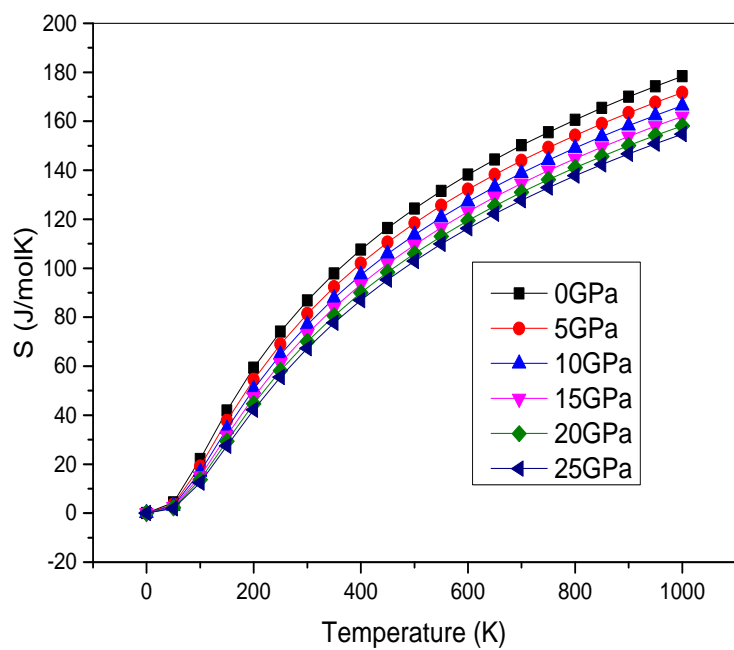


Figure III.11. Variation de l'entropie (S) de CoZrSn en fonction de la température à différentes pressions : 0, 5, 10, 15, 20 et 25 GPa.

Références Bibliographies

- [1] Jullière. M. *Physics Letters* **54A**.225(1975)
- [2] J.P.Perdew. S.Burke et M.Ernzerhof. *Phys. Lett.***77**. 3865 (1996)
- [3] F.D. Murnaghan. *Proc.Natl. Acad. SCI. USA* **30** .5390 **5** (1944)
- [4] J E Saal. Kirilin. *M Aykol. et al. JOM* **65** 1501(2013)
- [5] S kirlin, J E Saal. B Merdig. A Thompson. J w Doak, M Aykol, S Ruhi and C Wolverton *npj computational Materials* **1** 15010 (2015)
- [6] Born.M. Huang. K. *Dynamical Theory and Experiment I* ed pp. 1–415 *Springe Verlag. Berlin* (1982)
- [7] Wallace. D.C *Thermodynamics of Crystals. ed pp. 1–484. Dover Publications. INC. Wiley.Mileona* (1972)
- [8] Nye, J.F. *Physical Properties of Crystals. Oxford University Press, Oxford* (1985)
- [9] M. J. Mehl.J. E. Osburn, D. A. papaconstatopoulos and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* **42**, 5362 (1991).
- [10] Perdew.J.P.Chevary.J.A.Vosko.S. H. Jackson.K.A. Pederson. M.R. Singh. D.J,Fiolhais.C.*Phys.Rev.B* **46**,6671 (1992)
- [11] Nye.J. F. *Physical Properties of Crystals. Clarendon.Oxford* (1957)
- [12] Frantsevich.I. N. Voronov, F.F, Bakuta, S. A. In, Frantsevich, I. N. (ed.) *Naukova Dumka, Kiev, 1983Elastic Constants and Elastic Moduli of Metals and Insulators Handbook, pp. 60–180. NaukovaDumka, Kiev* (1982)
- [13] Haines, J, Leger, J.M, Bocquillon, G. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **31**, 1 (2001)
- [14] M.A. Blanco. A. Martin Pendas.E. Francisco. J.M. Recio.R. Franco, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 368 245. (1996)
- [15] M. A. Blanco, PhD Thesis «*The Quantum Theory of Atoms in Molecules*». Universidad de Oviedo.1997.
- [16] Rachida Terkhi, thèse de doctorat, *Université de Technologie de Belfort-Montbéliard école Doctorale Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique* (2005).
- [17] M.A. Blanco. A.M. Pendàs. E. Francisco. J. M. Recio, R. Franco. *J. Mol. Struct. Theochem.* 368 245–255 (1996).
- [18] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A.M. Pendàs, *Phys. Rev. B* **66** 144112 (2002).
- [19] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Marin Pendàs, *J. Phys. Chem.* 102 1595–1601 (1998).
- [20] F. Peng, H.Z. Fu, X.D. Yang, *Physica B* 403 2851–2855 (2008).

Conclusion général

Conclusion

Le travail de recherche effectué dans le cadre de cette mémoire est réalisé au niveau de Laboratoire de Technologies et Propriétés des Solides «LTPS », de l'Université Abdelhamid Ibn-Badis, Faculté des sciences et de la technologie, Mostaganem, dirigé par le professeur CHOUAH Abd ELKADER. Ce travail porte sur une étude théorique de propriétés structurales, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et élastiques de demi-Heusler cubiques CoZrSn en utilisant la méthode des ondes planes augmentées avec linéarisation (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Cette étude revêt un caractère original car ce composé CoZrSn n'ont jamais été traités auparavant théoriquement ou expérimentalement en d'autre terme cette recherche vise à compléter les données actuellement disponibles sur la classe des demi-Heusler.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés aux propriétés structurales du CoZrSn, en utilisant l'approche GGA. Les propriétés structurales telles que le module de compressibilité (B), paramètre du réseau (a_0), et sa première dérivée par rapport à la pression (B') et de l'énergie totale en fonction du volume sont déterminées pour les trois types (I, II, III) en deux phases ferromagnétique et non magnétique. Les résultats montrent que le composé CoZrSn est stable en phase II ferromagnétique.

L'énergie de formation (E_{for}) et l'énergie de cohésion (E_{coh}) sont établies. On trouve après cette calcul que les énergies de composé CoZrSn sont négatives. Signifie que ce composé est énergétiquement stable et pourrait être expérimentalement synthétisé.

Le moment magnétique total est dominé par le moment magnétique partiel de Co et Zr métaux de transition dans l'approximation GGA et mBJ. La structure de bandes électroniques et la densité d'états DOS de composé CoZrSn, montre clairement le caractère métallique de ce matériau.

Dans Les propriétés élastiques on remarque les constantes élastiques C_{ij} obéissent aux conditions de stabilité cubique. Selon les Modules élastiques déterminés ce matériau est de nature anisotrope et ductile.

Dans Les propriétés thermodynamique Les valeurs élevées obtenues pour la capacité thermique et la température de Debye confèrent au demi-Heusler CoZrSn.

De même, d'autres perspectives pourraient s'ouvrir pour l'étude par la simulation numérique d'autres matériaux tout aussi intéressants de par leurs propriétés.

Résumé

Ce travail porte sur une étude de prédiction des propriétés structurales, élastiques, électroniques, magnétiques et thermodynamiques de demi-Heusler CoZrSn, en utilisant la méthode de premier-principe dans le potentiel total des ondes plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémenté dans le code de Wien2K. Le potentiel d'échange corrélation traité pour deux approximations : l'approximation de gradient généralisée de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA) et le potentiel de Becke-Johnson modifié (GGA-mBJ) pour modéliser le potentiel de corrélation d'échange. Les résultats obtenus montrent que le composé est stable en type II à l'état ferromagnétique (FM) à constantes de réseau optimisées. Les résultats obtenus pour la densité d'états et la structure de bande révèlent que le composé CoZrSn ayant un caractère métallique. Les valeurs négatives de l'énergie de cohésion et de formation indiquent que notre alliage peut être synthétisé et stabilisé expérimentalement. Les propriétés élastiques, C_{ij} les constantes élastiques, le module de cisaillement G , le module de Young Y , le coefficient de Poisson, le facteur d'anisotropie après cette calcul montre que le matériau CoZrSn ductile et anisotrope. En se basant sur le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le code Gibbs nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques.

Mots-clés : théorie de la fonctionnelle de la densité, alliage semi-Heusler, ferromagnétique, Propriétés thermodynamiques, propriétés élastiques.

Abstract

This work deals with a prediction study of the structural, elastic, electronic, magnetic and thermodynamic properties of half-Heusler CoZrSn, using the first-principle method in the linearized augmented total plane wave potential (FP-LAPW) based on density functional theory (DFT) and implemented in the Wien2K code. The exchange correlation potential treated for two approximations: the generalized gradient approximation of Perdew, Burke and Ernzerhof (GGA) and the modified Becke-Johnson potential (GGA-mBJ) to model the exchange correlation potential. The obtained results show that the compound is stable in type II ferromagnetic (FM) state at optimized lattice constants. The results obtained for the density of states and the band structure reveal that the compound CoZrSn having a metallic character. The negative values of the cohesion and formation energy indicate that our alloy can be synthesized and stabilized experimentally. The elastic properties, C_{ij} elastic constants, shear modulus G , Young's modulus Y , Poisson coefficient, anisotropy factor after this calculation shows that the material CoZrSn ductile and anisotropic. Based on the quasi-harmonic Debye model implemented in the Gibbs code we determined the thermodynamic properties.

Keywords: Density functional theory, Half-Heusler alloy, Ferromagnetic, thermodynamic properties, elastic properties

ملخص

تم دراسة سبائك CoZrSn Half-Heusler باستخدام طريقة الموجة المستوية المحسوسة الخطية المتزايدة (FP-LAPW) إستنادا إلى نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تم دراسة الخواص التركيبية و الإلكترونية و المغناطيسية لمادة CoZrSn على ثلاث حالات I و II و III. استخدمنا GGA-PBE و GGA-Mbj لنموذج إمكانات ارتباط التبادل. تظهر الخصائص الهيكلية أن CoZrSn مستقر في المرحلة الأولى النتائج التي تم الحصول عليها من كثافة الحالات تكشف أن المركب له طابع معدني. تشير قيم الطاقة التماسك السليبي إلى إمكانية تصنيع خلا نطنا النصف Heusler و استقرارها تجريبيا

الكلمات المفتاحية:

نظرية الكثافة الوظيفية، نصف سبائك الهوسلر ، الخصائص الإلكترونية .