Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM

Faculté des Sciences Exactes et d'Informatique

Département de Physique

Filière : Physique

MEMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Physique

Option : **Physique des matériaux**

Présenté par :

AGBOUBI Nadjet

THEME :

Étude ab-initio d'un nouveau composé Half-Heusler à base de Zr

Soutenu le : 12/06/2025

Devant le jury composé de :

BENTOUNES Jounayd	MCA	Université de Mostaganem	Président
BENCHERIF Yamina	MCB	Université de Mostaganem	Examinateur
BELBACHIR Souheil	MCA	Université de Mostaganem	Encadrant
DINE Sihem	Doctorante	Université de Mostaganem	Co-Encadrante

Année Universitaire 2024-2025

Dédicace

Je dédie ce travail aux personnes les plus chères dans ma vie : ma mère et mon père.

J'espère que vous êtes fiers de moi aujourd'hui.

À mon frère et à mes sœurs.

À toute ma famille et à tous ceux qui m'ont encouragée.

À mon encadrant.

À mes amies, sans exception.

Et à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie ﷲ, le Tout-puissant, de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience pour terminer ce présent travail.

Je tiens à remercier, très sincèrement, mon encadrant, le Docteur ***BELBACHIR Souheil***

J'ai eu l'honneur et la chance de bénéficier de ses connaissances, de ses précieux conseils et de son suivi tout au long de ce travail.

Je tiens également à remercier ma co- encadrante ***DINE Sihem,*** *pour son aide.*

Mes remerciements les plus sincères vont également à ***Madame BENCHERIF Yamina*** *et* ***Monsieur BENTOUNES Jounayd****, membres du jury, pour avoir accepté d'évaluer ce mémoire.*

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à l'ensemble des enseignants et au personnel du département de Physique, pour leur encadrement et leur disponibilité tout au long de mon parcours.

Enfin, un grand merci à ***BOUKRA Abdelaziz*** *pour son aide précieuse, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner ma famille et mes amis qui, leur encouragement et leurs assistance morale, qui m'ont permis de réaliser ce mémoire dans de bonnes conditions.*

Merci à tous !

Résumé :

Dans le cadre de ce travail, nous avons analysé les propriétés structurales, élastiques et électroniques du composé Half-Heusler ZrCoSb, ainsi que les propriétés structurales et électroniques du composé ZrNiSb, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec potentiel total (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), avec l'approximation GGA, telle qu'implémentée dans le code WIEN2k.

Les résultats obtenus montrent que ZrCoSb est un semi-conducteur à gap indirect (L ⟶ X) avec une bande interdite d'environ 1,09 eV. Les constantes élastiques calculées indiquent qu'il est anisotrope, peu ductile et mécaniquement stable.

Le composé ZrNiSb, quant à lui, présente un comportement métallique. Ses propriétés élastiques n'ont pas été étudiées dans ce travail en raison de sa nature métallique.

Mots-clés : FP-LAPW ; Semi-conducteurs ; Half-Heusler ; DFT ; WIEN2k

ABSTRACT:

As part of our study, we investigated the structural, elastic and electronic properties of the ZrCoSb Half-Heusler compound, as well as the structural and electronic properties of the ZrNiSb compound, using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT) with the GGA approximation, applied in WIEN2k code.

Our results indicate that the ZrCoSb compound is an indirect band gap ($L \longrightarrow X$) semiconductor with a bandwidth of about 1.09 eV. The elastic constants obtained from the calculations indicate that it is anisotropic, brittle, and mechanically stable.

ZrNiSb, on the other hand, has a metallic behavior. The elastic properties of this material have not been studied in this work, due to the metallic nature of the compound.

Key words: FP-LAPW ; Semi-conductors ; Half-Heusler.

ملخص

كجزء من دراستنا قمنا بدراسة الخواص الهيكلية والمرنة والإلكترونية لسبائك نصف هوسلرZrCoSb وكذلك الخواص الهيكلية والإلكترونية لمركب ZrNiSb، باستخدام طريقة الموجات المستوية المتزايدة والخطية (FP-LAPW) بناءً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) مع التقريب GGA، المطبق في كود WIEN2k.

تشير نتائجنا إلى أن مركب ZrCoSb هو شبه موصل ذو فجوة غير مباشرة (L ⟶ X) بعرض حوالي1.09 ev تشير ثوابت المرونة الناتجة عن الحسابات إلى أنه متباين الخواص، هش، ومستقر ميكانيكيًا.

من ناحية أخرى يتميز ZrNiSbبسلوك معدني. لم تُدرس خصائصه المرنة في هذا العمل بسبب طبيعتها المعدنية التي تجعل التحليل المرني أقل أولوية.

Sommaire

Introduction générale : 1

Chapitre I Généralités sur les alliages d'Heusler 4

I.1 Introduction : 5

I.2 Classification des alliages Heusler : 6

I.2.1 Les alliages Half-Heusler (demi heusler) : 6

I.2.2 Les alliages Full-Heusler (Heusler complet) : 6

I.2.3 Les alliages d'Heusler quaternaires : 7

I.2.4 Les alliages Full-Heusler inverses (désordonnés) 7

I.3 Structures crystallines des alliage Heusler : 7

I.3.1 Structure cristalline des alliages Half-Heusler : 8

I.3.2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler 9

I.3.3 Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires : 10

I.3.4 Structure cristalline des alliage Full-Heusler inverse : 10

I.4 Le magnétisme et alliages Heusler : 11

I.5 La spintronique et les alliages Heusler : 12

I.6 Différentes propriétés des alliage heusler : 12

I.6.1 Propriétés des alliages Half-Heusler : 12

I.6.2 Propriétés des alliages Full-Heusler 13

I.7 Domaines d'applications : 13

Chapitre II **Calculs ab *initio*** 18

II.1 Introduction : 19

II.2 Equation de Schrödinger : 19

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer : 19

II.4 Approximation de Hartree-Fock : 20

II.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) : 21

II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn : 21

II.5.2 Equations de Kohn-Sham 22

II.5.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation : 24

II.6 Méthode des ondes planes augmentées APW : 26

Sommaire

II.7 Inconvénients de la méthode *APW :* 27

II.8 Méthode LAPW : 27

II.9 Méthode LAPW+LO 28

II.10 Méthode APW + lo 28

II.11 Code Wien2k 29

II.12 Matériaux utilisés : 31

II.12.1 Le zirconium (Zr) : 31

II.12.2 Le Nickel (Ni) : 31

II.12.3 Le cobalt (Co) : 32

II.12.4 L'antimoine (Sb) : 32

II.13 Composés Half-Heusler : ZrCoSb et ZrNiSb 33

II.13.1 ZrCoSb : 33

II.13.2 ZrNiSb : 33

Chapitre III **Résultats et discussions** 36

III.1 Détail du calcul : 37

III.2 Les propriétés structurales : 38

III.3 Propriétés électroniques : 42

III.3.1 Structure de Bande : 42

III.3.2 Densités d'états électroniques : 45

III.4 Les propriétés élastiques : 46

Conclusion Générale : 51

Liste des figures

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments. Le grand nombre de matériaux d'Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs [4].....5

Figure I.2 : représentation des différentes structures des alliages Heusler 6

Figure I.3 : Structure cristalline de demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X2YZ (b) 7

Figure I. 4: :(a) cellule unitaire, (b) primitive 8

Figure I.5 : Composition de la structure cristalline C1b. 9

Figure I. 6: Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler).....10

Figure I.7: alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse).....11

Figure II.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent [9]. 23

Figure II.2: Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région 26

Figure II.3: Organigramme des programmes du code Wien2k [9]. 30

Figure III.1: énergie totale en fonction du volume pour les configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour les trois arrangements atomiques possibles type1, type2 et type3, pour les composés Half -Heusler Zr(Co, Ni)Sb. 41

Figure III.2 : Structure cristalline du nos composés Zr (Co, Ni) Sb pour les trois phases type 1, type2 et type3. 41

Figure III.3 : illustration du positionnement de la bande de conduction, de la bande de valence, de la bande interdite (gap) et du niveau de Fermi. 42

Figure III.4: la structure de bande du composé ZrCoSb avec une approximation GGA de sa constante de réseau d'équilibre.....44

Figure III.5: Structure de bande du ZrNiSb (up/dn) obtenue par GGA. 44

Figure III.6: la densité d'état totale d'état du composé ZrCoSb et ZrNiSb. 45

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Les phases structurales possibles pour nos Half-Heusler.....8

Tableau III-1 : Les paramètres sélectionnés dans nos calculs**.**.....38

Tableau III-2 : occupations du site dans la structure cubique de type c1b Composé xyz. 40

Tableau III-3 : les valeurs calculées des paramètres structurels pour ZrCoSb et ZrNiSb 40

Tableau III-4 : Constantes élastiques de nos composé ZrCoSb.....47

Liste des abréviations

CBM :le minimum de la bande de conduction

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory)

FM : Férromagnétique

GGA : Approximation du Gradient Généralisée (Generalized Gradient Approximation)

GMR : magnétorésistance géante (Giant magnetoresistance GMR)

JTM : jonctions tunnel magnétiques (Magnetic Junction tunnel MJT)

LDA : Approximation de la Densité Locale (Local Density Approximation

NM : Non Magnétique

VBM : le maximum de la bande de valence

Introduction générale

Introduction générale :

Les alliages Heusler sont connus depuis plus d'un siècle. Leur nom provient de Friedrich Heusler, ingénieur des mines et chimiste allemand, qui a mis en découvert en 1903 le comportement ferromagnétique du Cu_2MnAl, bien que cet alliage soit composé uniquement d'éléments non ferromagnétiques. De nos jours, l'intérêt pour ces matériaux s'est fortement intensifié dans le domaine de la physique des matériaux, comme en témoigne la multiplication des travaux de recherche. Cependant, de nombreuses combinaisons de ces alliages restent encore à étudier. C'est dans cette optique que nous avons orienté notre choix vers deux alliages Half-Heusler encore peu explorés. L'objectif est de mettre en évidence la possibilité que ces nouveaux alliages présentent des phases originales, susceptibles d'ouvrir des perspectives prometteuses, notamment dans le domaine de la spintronique.[1]

La spintronique a émergé dans les années 1980 suite à la découverte des phénomènes de transport électronique dépendant du spin dans les dispositifs semi-conducteurs. On peut citer, entre autres, l'injection d'électrons polarisés en spin d'un métal ferromagnétique vers un métal normal, démontrée par Johnson et Silsbee en 1985 [2], ainsi que la mise en évidence de la magnétorésistance géante (GMR) par Albert Fert et collaborateurs [3], et simultanément par Peter Grünberg et son équipe en 1988[4]. Les origines de la spintronique remontent aussi aux travaux de Meservey et Tedrow sur l'effet tunnel ferromagnétique/supraconducteur, ainsi qu'aux premières études sur les jonctions tunnel magnétiques (JTM)menées par Jullière dans les années 1970 [5].

L'intégration des semi-conducteurs dans la spintronique s'est amorcée avec la proposition théorique du transistor à effet de champ de spin par Datta et Das en 1990 [6], et la théorie de la résonance de spin dipolaire électrique introduite par Rashba dès 1960 [7].

Le présent mémoire est dédié à l'étude des propriétés physiques des alliages Half-Heusler à base de zirconium : « ZrCoSb » et « ZrNiSb ». Pour cela, nous faisons appel à la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de structures atomiques complexes, car elle permet un traitement précis de systèmes contenant un grand nombre d'atomes. Elle est fondée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et est implémentée dans le code WIEN2k.

● L'objectif principal de ce travail est d'analyser les propriétés physiques (structurales, électroniques et élastiques) des alliages Half-Heusler à base de zirconium « ZrCoSb » et « ZrNiSb », en utilisant l'approximation GGA intégrée dans le code WIEN2k.

➢ Le mémoire est structuré de la manière suivante :

● Le premier chapitre expose les propriétés générales des alliages Heusler ainsi que leurs principales applications.

● Le deuxième chapitre fournit une description détaillée de la méthode ab initio utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Il présente la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ses approximations courantes, et un aperçu des différentes méthodes basées sur la DFT. Le code de calcul WIEN2k y est également expliqué.

● Le dernier chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus concernant les propriétés physiques des composés Half-Heusler à base de zirconium : « ZrCoSb » et « ZrNiSb ». Ces résultats sont interprétés afin d'évaluer leur potentiel dans les applications spintroniques.

Enfin, une conclusion générale viendra clore ce travail en résumant les principaux résultats obtenus et les perspectives de recherche.

Référence :

[1] S. Belbachir, “First-Principle Study of Structural , Elastic , Electronic and Magnetic Properties of the Quaternary Heusler CoZrFeP ” no. October, 2020, doi: 10.1007/s10948-020-05598-9.

[2] R. H. Johnson, M.; Silsbee, “nterfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals",” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55 (17):.

[3] M. N. Baibich *et al.*, “Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 2472–2475, 1988, doi: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.

[4] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *Phys. Rev. B*, vol. 39, no. 7, pp. 4828–4830, 1989, doi: 10.1103/PhysRevB.39.4828.

[5] M. . Julliere, “Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals",” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54 (3), no. Physics Lettres A, pp. 225–226, 1975.

[6] B. Datta, S, Das, “Electronic analog of the electrooptic modulator,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 56, no. 7, pp. 665–667, 1990, doi: 10.1063/1.102730.

[7] E. I. Rashba, “Cyclotron and combined resonances in a perpendicular field,” *Sov. Phys. - Solid State*, vol. 2, pp. 1109–1122, 1960.

Chapitre I Généralités sur les alliages d'Heusler

Généralités sur les alliages d'Heusler :

I.1 Introduction :

Les alliages Heusler suscitent un intérêt scientifique renouvelé en raison de leur potentiel pour des applications futures. Les composés intermétalliques Heusler sont des composés ferromagnétiques ternaires de formule générale X_2YZ, découverts pour la première fois il y a un siècle par l'ingénieur allemand Friedrich Heusler en 1903, qui a étudié l'alliage Cu_2MnSb et a constaté qu'il se comportait comme un matériau ferromagnétique, bien que ses éléments constitutifs ne soient pas magnétiques en eux-mêmes [1, 2].

En 1963, il a été démontré que c'est principalement le manganèse (Mn) qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages. Il est intéressant de noter que le manganèse pur présente un ordre antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des alliages Heusler dépendent fortement de leur structure cristalline, car celle-ci influence les interactions d'échange entre les atomes, qui sont à l'origine du comportement ferromagnétique [3].

Ces matériaux remarquables et leurs équivalents, qui comprennent maintenant une vaste collection de plus de 1000 composés, sont maintenant connus sous le nom de composés ou alliages Heusler. Il s'agit de matériaux semi-conducteurs ou métalliques ternaires avec un rapport 1:1:1 entre les éléments constitutifs. (Ces matériaux peuvent adopter une stœchiométrie de type 1:1:1, également connue sous le nom de Half-Heusler) ou une stœchiométrie de type 2:1:1, connue sous le nom de Full-Heusler. La Figure I.1 illustre les différentes combinaisons d'éléments possibles pour former ces matériaux, offrant ainsi une grande variété de propriétés et d'applications potentielles.

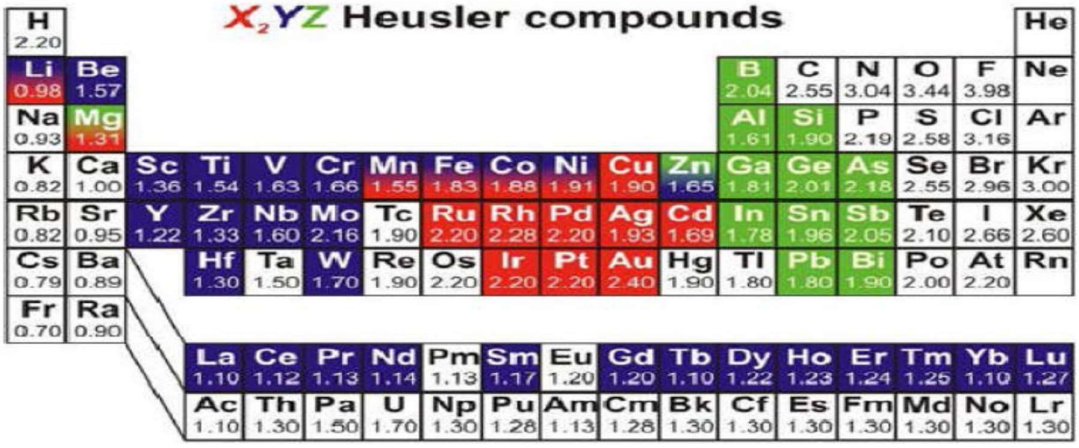

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments montrant les différentes combinaisons possibles pour la formation de composés Heusler, en fonction des éléments sélectionnés selon le schéma de couleurs [4].

I.2 Classification des alliages Heusler :

Cette catégorisation est fondée sur la composition et la structure des alliages Heusler (Figure I.2). Voici des éclaircissements pour chaque catégorie.

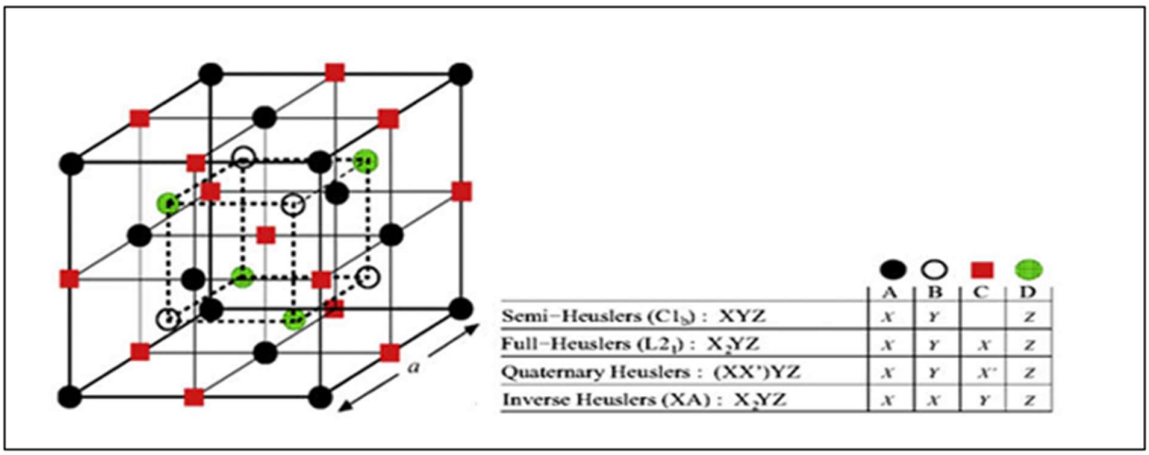

Figure 1.2 : Les différentes structures des alliages Heusler

I.2.1 Les alliages Half-Heusler :

Les alliages appartenant à la famille Half-Heusler suivent la formule chimique générale XYZ. En 1983 [5], Groot et ses collaborateurs ont mis en évidence un composé de type Half-Heusler, en découvrant l'alliage NiMnSb [6]. Ces matériaux présentent une structure hybride, composée à la fois d'une partie covalente et d'une partie ionique. Dans ces alliages, les atomes X et Y possèdent un caractère cationique distinct, tandis que l'élément Z peut être assimilé à un équivalent anionique. De manière générale, l'ordre des éléments dans la formule chimique suit un critère d'électronégativité : l'élément le plus électropositif est positionné en premier, ce qui inclut les éléments des groupes principaux, les métaux de transition ou encore les terres rares. À l'inverse, l'élément le plus électronégatif est placé en dernière position et correspond généralement à un élément des groupes principaux de la seconde moitié du tableau périodique [7, 8].

I.2.2 Les alliages Full-Heusler :

Les alliages Full-Heusler présentent une composition chimique de type X2YZ, où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément principal des groupes s-p. Ces alliages peuvent adopter différentes structures cristallines avec un désordre atomique. Selon les sites atomiques occupés par les atomes X, Y et Z dans la maille élémentaire, on distingue deux modes d'arrangements atomiques possibles dans les alliages Full-Heusler, en fonction de l'ordre de l'électronégativité entre les atomes

X et Y. Si l'atome X est plus électronégatif que Y, on obtient un arrangement atomique de type Cu2MnAl, et si l'inverse est vrai, on obtient un arrangement atomique de type Hg2CuTi, également appelé structure Inverse-Heusler. Dans les alliages Full-Heusler [9, 10], il existe également des cas particuliers appelés Heusler quaternaires et Heusler inverse.

I.2.3Les alliages d'Heusler quaternaires :

Les alliages d'Heusler quaternaires constituent une autre famille d'alliages Heusler, illustrée par les composés de type LiMgPdSn ou LiMgPdSb [11]. Ces composés quaternaires présentent une formule chimique (XX') YZ, où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. La valence de X' est inférieure à celle de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à celle des deux éléments X et X' [12].

I.2.4Les alliages Full-Heusler inverses (désordonnés)

Les alliages Full-Heusler sont basés sur la stabilisation des positions atomiques occupées par les éléments X et Y. En revanche, les alliages Full-Heusler inverses se forment lorsque le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X (Z(Y) > Z(X)) dans la même période [13].

I.3 Structures crystallines des alliage heusler :

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

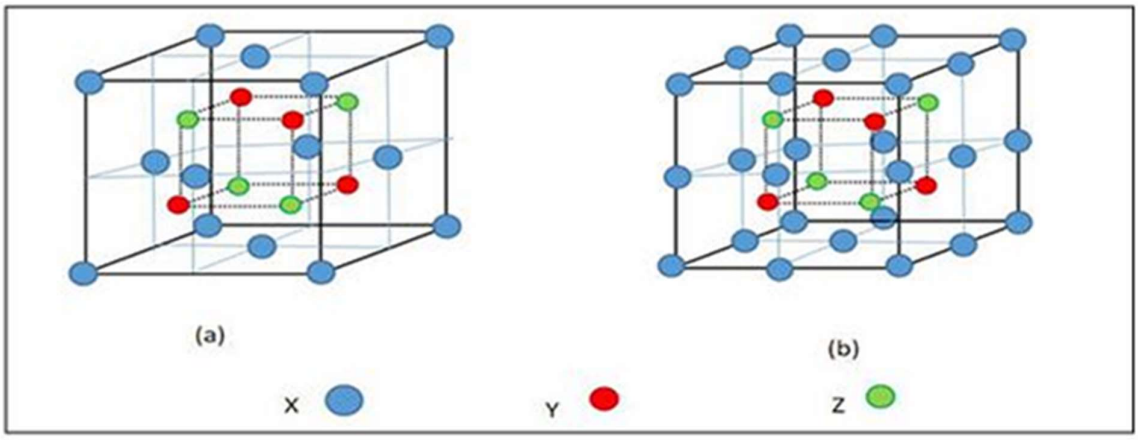

Figure I.3 : Structure cristalline de type demi-Heusler XYZ (a) et d'alliage Heusler X_2YZ (b)

I.3.1Structure cristalline des alliages Half-Heusler :

Les composés Half-Heusler cristallisent dans la structure C1b, appartenant au groupe spatial F-43m (n°216) [14]. Le schéma de cette structure est illustré dans la figure I.4. Les atomes désignés par x, y et z peuvent adopter trois configurations atomiques distinctes, en fonction de leur emplacement dans les positions de Wyckoff : 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2) et 4c (1/4, 1/4, 1/4). Ces configurations sont succinctement récapitulées dans le (Tableau I.1).

Tableau I-1 : Les phases structurales possibles pour nos Half-Heusler

	4a	**4b**	**4c**
Type 1	X	Y	Z
Type 2	Z	X	Y
Type 3	Y	Z	X

La structure des alliages Half-Heusler (type C1b) est souvent décrite comme résultant de l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC). Chacun de ces sous-réseaux est occupé respectivement par les atomes X, Y et Z, situés aux positions de Wyckoff 4a, 4b et 4c dans le groupe spatial F-43m., (voir Figure I.4).

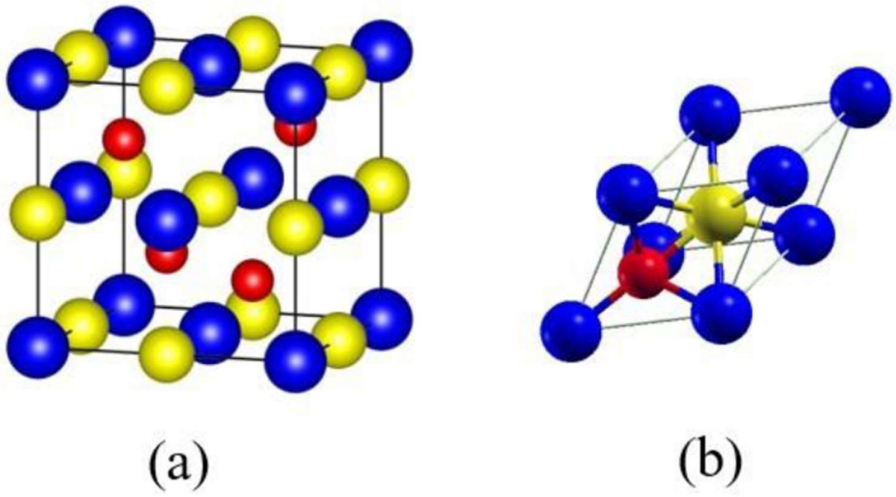

Figure I. 4: :(a) cellule unitaire, (b) primitive

Il est pertinent de souligner que les atomes occupant les sites 4a et 4b forment un sous-réseau de type NaCl, indiquant ainsi une interaction de nature ionique prononcée [15].
La relation entre ces différents réseaux cristallins est illustrée dans la Figure I.5.

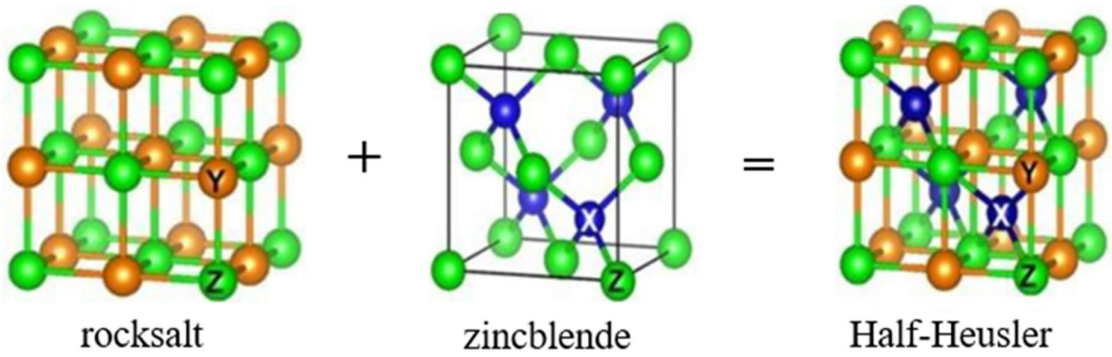

Figure 0I.5 : Composition de la structure cristalline C1b.

Le composé MgAgAs est généralement utilisé comme prototype pour décrire la structure C1b, dans laquelle on observe la superposition de sous-réseaux de type ZnS (zincblende) et NaCl (rocksalt) [16]. La plupart des composés Half-Heusler adoptent un arrangement atomique similaire à celui du composé MgCuSb [17, 18].

I.3.2 Structure cristalline des alliages Full-Heusler

Les alliages Full-Heusler sont caractérisés par une composition chimique de type X_2YZ et une structure cristalline cubique de type $L2_1$, avec une stœchiométrie (2:1:1). Dans cette structure, les atomes X et Y sont généralement des métaux de transition, tandis que l'atome Z est un élément sp, souvent un semi-métal ou un élément non magnétique. La structure $L2_1$ appartient au groupe d'espace Fm-3m (n° 225) [19].

Les quatre atomes de la structure $L2_1$ sont disposés comme suit : les atomes X occupent les positions (0, 0, 0) et (½, ½, ½), tandis que les atomes Y et Z se trouvent respectivement aux positions (¼, ¼, ¼) et (¾, ¾, ¾). Il convient de noter que, bien que la maille conventionnelle des alliages Full-Heusler compte huit sites atomiques, la structure $L2_1$ ne comporte en réalité que la moitié de ces positions, soit quatre espèces atomiques distinctes (voir Figure I.6).

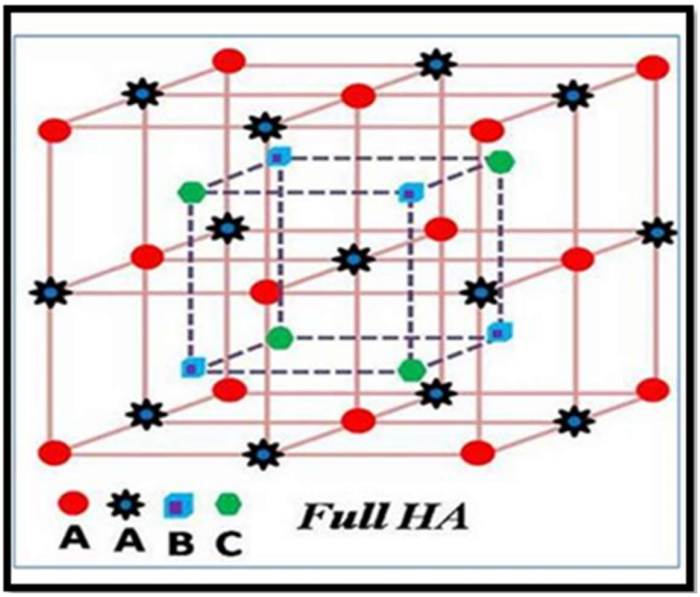

Figure I. 6: Structure d'alliages Heusler complet (Full-Heusler).

I.3.3 Structure cristalline des alliages Heusler quaternaires :

Les alliages Heusler quaternaires sont constitués de quatre éléments chimiques différents, où deux éléments distincts, X et X′, occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a et 4d. L'élément Y se situe en position 4b, tandis que l'élément Z occupe la position 4c. La structure cristalline correspond au groupe d'espace F-43m (n° 216) [20]. L'ordre d'occupation des sites atomiques le long de la diagonale principale du réseau cubique à faces centrées (CFC) est X–Y–X′–Z, une configuration considérée comme la plus stable sur le plan énergétique [21].

I.3.4 Structure cristalline des alliage Full-Heusler inverse :

Les alliages Full-Heusler inverses présentent une structure cristalline particulière, où le numéro atomique de Y est supérieur à celui de X dans la même période (Z(Y) > Z(X)).

Dans les composés de type X_2YZ, l'élément X est généralement plus électropositif que l'élément Y, ce qui favorise la formation d'une structure de type "rocksalt", dans laquelle X se retrouve entouré de six voisins proches, caractéristique d'une coordination octaédrique. Les atomes X restants, ainsi que l'atome Y, occupent quant à eux des sites tétraédriques à symétrie 4. La structure peut être décrite comme un empilement de quatre sous-réseaux cubiques à faces centrées (CFC) interpénétrés, dans lesquels les atomes X occupent les positions de Wyckoff 4a et 4d, tandis que Y et Z se trouvent respectivement en 4b et 4c.

.

Les alliages Heusler inverses se distinguent des alliages Heusler normaux par la formule (XY)XZ, et sont souvent observés pour les matériaux à base de Mn2 avec Z(Y) > Z(Mn), comme illustré dans (la figure I.7) [22, 23].

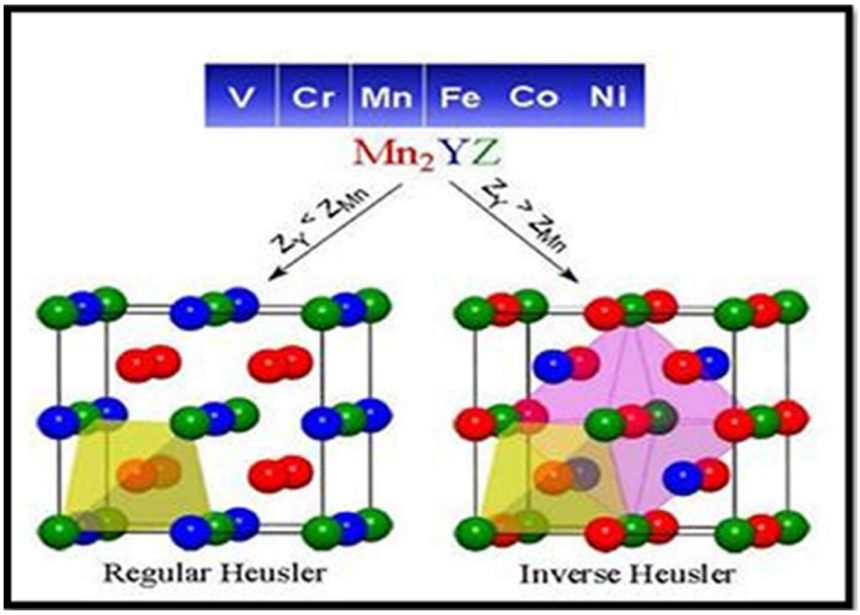

Figure I.7: alliages Heusler à base de Mn2 (régulière et inverse).

I.4 Le magnétisme et alliages Heusler :

La découverte du ferromagnétisme par Fritz Heusler en 1903 a attiré l'attention de la communauté scientifique sur les alliages Heusler [24]. Cependant, il a fallu trois décennies pour déterminer leur structure cristalline, qui est une structure cubique à face centrée [25, 26].

Après une période d'oubli, les années 1970 ont vu la publication de quelques rapports sur la synthèse de nouveaux composés Heusler [27, 28]. Mais c'est la prédiction du ferromagnétisme semi-métallique dans les composés MnNiSb [29]et Co2MnSn qui a ravivé l'intérêt scientifique pour ces matériaux en 1983 [30].

La particularité des alliages Heusler X2YZ réside dans la présence de deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, permettant ainsi une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé. Cette dualité de sous-réseaux magnétiques confère aux composés Heusler des propriétés magnétiques uniques.

I.5 La spintronique et les alliages Heusler :

La spintronique, née de la convergence du magnétisme et de l'électronique après la découverte de la magnétorésistance géante (GMR) en 1988, repose sur des matériaux combinant transport électronique et propriétés magnétiques [31].

Parmi les alliages Heusler, certains, à l'instar de Co_2MnGe, ne constituent qu'un exemple représentatif des matériaux prometteurs pour les applications en spintronique, en raison de leur structure électronique fortement polarisée en spin. Dans ces semi-métaux ferromagnétiques, le canal de spin majoritaire présente une densité d'états non nulle au niveau de Fermi, typique d'un comportement métallique, tandis que le canal de spin minoritaire possède une bande interdite, lui conférant un caractère semi-conducteur [32].

La photoémission résolue en spin permet de mesurer directement la polarisation en spin au niveau de Fermi. Des études sur Co_2MnSi ont montré qu'une modification de la stœchiométrie peut améliorer cette polarisation, atteignant une valeur record de 93 ± 7 %, la plus élevée mesurée à ce jour [34, 35].

I.6 Différentes propriétés des alliage heusler :

Les alliages Heusler, qu'ils soient de type "Full Heusler" ou "Half-Heusler", présentent des propriétés physiques différentes en raison de leur composition chimique distincte.

I.6.1 Propriétés des alliages Half-Heusler :

Les alliages Half-Heusler sont des matériaux qui possèdent une structure cristalline de type Heusler avec une semi-occupation des sites cristallins. Ils présentent des propriétés électroniques et physiques intéressantes, notamment une conductivité électrique élevée, ce qui les rend candidats idéaux pour les applications électroniques.

En outre, ces alliages possèdent une haute conductivité thermique, ce qui les rend utiles pour les applications de gestion de chaleur. Ils peuvent également convertir efficacement l'énergie thermique en énergie électrique en raison de leurs propriétés thermoélectriques.

De plus, les alliages Half-Heusler peuvent présenter des propriétés magnétiques, ce qui les rend utilisables pour les applications en stockage de données magnétiques et en spintronique.

Enfin, ces alliages présentent une bonne stabilité chimique, ce qui est intéressant pour les applications dans des environnements corrosifs.

I.6.2Propriétés des alliages Full-Heusler

Les alliages Full-Heusler présentent des propriétés physiques et électroniques intéressantes, notamment une conductivité électrique élevée, ce qui les rend idéaux pour les applications électroniques.

Ils possèdent également des propriétés magnétiques diverses, allant des matériaux non magnétiques à ceux avec un moment magnétique élevé. Cette caractéristique les rend importants pour les applications en stockage de données magnétiques et en spintronique.

En outre, les alliages Full-Heusler peuvent être utilisés pour les applications de conversion d'énergie thermique en énergie électrique, grâce à leur haute conductivité.

Une autre caractéristique intéressante des alliages Full-Heusler est leur propriété structurale métastable, ce qui signifie qu'ils peuvent être synthétisés sous forme de films minces, de nanocristaux et de nanostructures.

I.7 Domaines d'applications :

Les composés Heusler ont suscité un intérêt considérable en 1903 en raison de leurs propriétés multiples dans divers domaines technologiques [36]. Leur caractère Half-métallique et leur température de Curie élevée [37]les rendent particulièrement intéressants.

Ces composés présentent un ferromagnétisme Half-métallique et un gap énergétique au niveau de Fermi dans une direction de spin, malgré la présence d'une direction métallique. Cela résulte en une spin-polarisation des électrons de conduction, ce qui leur permet d'être utilisés comme injecteurs de spin pour les mémoires magnétiques MRAM (Magnetic Random Access Memories) et d'autres dispositifs qui dépendent du spin, tels que les jonctions tunnel magnétiques [38].

La bande interdite des composés Heusler peut être réglée entre 0 et 2.5 eV en fonction de la différence d'électronégativité des constituants. De plus, le magnétisme peut être introduit dans ces composés en utilisant des éléments de terres rares, du manganèse ou un dopage électronique.

Les problèmes actuels tels que la pollution de l'environnement et la crise énergétique ont accentué l'activité de recherche pour développer de nouveaux [39]matériaux thermoélectriques.

Les alliages Heusler ont également des applications dans d'autres domaines, tels que la spintronique, l'optoélectronique [40], la supraconductivité [41]et la mémoire à forme magnétique [42].

Références

[1] Heusler, F., Starck, W. & Haupt, E. (1903). Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, p. 220.

[2] Heusler, F. (1903). Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, p. 219.

[3] Galanakis, I. (2005). Physical Review B, vol. 71, p. 012413.

[4] Graf, T., Falser, C. & Parkin, S. S. P. (2011). « Simple rules for the understanding of Heusler compounds, » Progress in Solid State Chemistry, vol. 39.

[5] de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G. & Buschow, K. H. J. (1983). « New class of materials: half-metallic ferromagnets, » Physical Review Letters, vol. 50, p. 2024–2027.

[6] Watanabe, K. (1976). Transactions of the Japan Institute of Metals, vol. 17, p. 220–226.

[7] Schuster, H. U., Hinterkeuser, H. W., Schäfer, W. & Will, G. (1976). Zeitschrift für Naturforschung B, vol. 31, p. 1540.

[8] Sebastian, P. J., Eckert, H., Rayaprol, S., Hoffmann, R. D. & Pöttgen, R. (2006). Solid State Sciences, vol. 8, p. 560.

[9] Offernes, L., Ravindran, P. & Kjekshus, A. (2007). « Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases, » Journal of Alloys and Compounds, vol. 439, p. 37–54.

[10] Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. S. P. (2011). « Simple rules for the understanding of Heusler compounds, » Progress in Solid State Chemistry, vol. 39.

[11] Xu, D., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y. & Liu, H. (2009). Journal of Applied Physics, vol. 105, p. 07E901.

[12] Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G. H., Naghavi, S. S. & Felser, C. (2011). « Tuning the properties of Co_2MnSi Heusler compounds by controlled disorder, » Physical Review B, vol. 83, p. 184428.

[13] Winterlik, J. et al. (2011). « Electronic, magnetic, and structural properties of the ferrimagnet Mn_2CoSn, » Physical Review B, vol. 83, p. 174448.

[14] Villars, P. & Calvert, L. D. (1986). Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases, vols. 1–3, American Society for Metals, 3258 pp.

[15] de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G. & Buschow, K. H. J. (1983). « New class of materials: half-metallic ferromagnets, » Physical Review Letters, vol. 50, p. 2024.

[16] Nowotny, H. & Sibert, W. (1941). J. Z. Metallkunde, vol. 33, p. 391–394.

[17] Nowotny, H. & Sibert, W. (1941). J. Z. Metallkunde, vol. 33, p. 391–394.

[18] Nuss, J. & Jansen, M. (2002). « Zur Abgrenzung der PbFCl- und Cu_2Sb-Strukturfamilien: Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu_2Sb und CuMgAs, » Z. Anorg. Allg. Chem., vol. 628, p. 1152–1157.

[19] Haouam, M. (2019). Étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler, Guelma.

[20] Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y. & Liu, H. (année non précisée). Journal of Applied Physics.

[21] Alijani, V., Winterlik, J., Fecher, G. H., Naghavi, S. S. & Felser, C. (2011). Physical Review B, vol. 83, p. 184428.

[22] Surikov, V. V., Zhordochkin, V. N. & Astakhova, T. Y. (1990). Hyperfine Interactions, vol. 59, p. 469.

[23] Lakshmi, N., Pandey, A. & Venugopalan, K. (2002). Bulletin of Materials Science, vol. 25, p. 309.

[24] Heusler, F., Starck, W. & Haupt, E. (1903). Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, p. 220.

[25] Nishino, Y., Kato, M., Asano, S., Soda, K., Hayasaki, M. & Mizutani, U. (1997). « Semiconducting gap and magnetic properties of the Heusler-type Fe_2VAl compound, » Physical Review Letters, vol. 79, p. 1909–1912.

[26] Morcrette, M., Larcher, D., Tarascon, J. M., Edström, K., Vaughey, J. T. & Thackeray, M. M. (2007). « Design of a sustainable Li-ion battery: recycled $LiFePO_4$ using iron scrap and industrial phosphate sources, » Electrochimica Acta, vol. 52, p. 5339–5345.

[27] Webster, P. J. (1971). « Magnetic and chemical order in Heusler alloys, » Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 32, p. 1221–1231.

[28] Brooks, S. & Williams, J. M. (1975). Physical Status Solidi A, vol. 32, p. 413–417.

[29] de Groot, R. A., Mueller, F. M., van Engen, P. G. & Buschow, K. H. J. (1983). Physical Review Letters, vol. 50, p. 2024–2027.

[30] Kübler, J., Williams, A. R. & Sommers, C. B. (1983). Physical Review B, vol. 28, p. 1745–1752.

[31] Moore, G. E. (1998). « Cramming more components onto integrated circuits, » Proceedings of the IEEE, vol. 86, p. 82–85.

[32] Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Wurmehl, S., Felser, C. & Schönhense, G. (2006). « Electronic and magnetic properties of the half-metallic ferromagnet Co_2FeSi: experiment and theory, » Journal of Applied Physics, vol. 99, p. 08J106.

[33] Ishikawa, T., Marukame, T., Matsuda, K., Uemura, T., Arita, M. & Yamamoto, M. (2006). « Tunnel magnetoresistance using full-Heusler Co_2MnSi alloy electrodes, » Journal of Applied Physics, vol. 99, p. 08J110.

[34] Wang, W., Przybylski, M., Kuch, W., Chelaru, L., Wang, J., Lu, Y., Barthel, J., Meyerheim, H. & Kirschner, J. (2005). « Controlling the magnetic anisotropy of ultrathin films via interface engineering, » Physical Review B, vol. 71, p. 144416.

[35] Wüstenberg, J. P., Fetzer, R., Aeschlimann, M., Cinchetti, M., Minár, J., Braun, J., Ebert, H., Ishikawa, T., Uemura, T. & Yamamoto, M. (2012). « Spin-resolved photoemission of the Heusler compound Co_2MnSi: the role of surface and bulk electron correlation, » Physical Review B, vol. 85, p. 064407.

[36] Wang, X. L., Dou, X. S. & Zhang, C. (2010). « Room temperature spintronics: Fe_3O_4-based magnetic tunnel junctions, » NPG Asia Materials, vol. 2, p. 31–38.

[37] Wurmehl, S., Fecher, G. H., Kandpal, H. C., Ksenofontov, V., Felser, C. & Lin, H. J. (2006). « Geometric, electronic, and magnetic structure of Co_2FeSi: Curie temperature and magnetic moment measurements and calculations, » Applied Physics Letters, vol. 88, p. 032503.

[38] Felser, C., Heitkamp, B., Kronast, F., Schmitz, D., Cramm, S., Dürr, H. A., Elmers, H. J., Fecher, G. H., Wurmehl, S., Block, T., Valdaitsev, D., Nepijko, S. A., Gloskovskii, A., Jakob, G., Schönhense, G. & Eberhardt, W. (2003). « Spin-polarised photoemission from epitaxial thin films of the Heusler alloy $Co_2Cr_{0.6}Fe_{0.4}Al$, » Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15, p. 7019–7027.

[39] Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B. & Felser, C. (2012). « Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications, » Semiconductor Science and Technology, vol. 27, n° 6, p. 063001.

[40] Kieven, D., Klenk, R., Naghavi, S., Felser, C. & Gruhn, T. (2010). « Magnetic properties of half-metallic Heusler alloys, » Physical Review B, vol. 81, p. 075208.

[41] Winterlik, J., Fecher, G. H. & Felser, C. (2008). « Electronic and magnetic properties of the half-Heusler compound TiNiSn, » Solid State Communications, vol. 145, p. 475–478.

[42] Blum, C. F. G., Ouardi, S., Fecher, G. H. et al. (2011). « Observation of the half-metallic nature in the Heusler alloy Co_2MnSi, » Applied Physics Letters, vol. 98, p. 252501.

Chapitre II Calculs ab initio

II.1 Introduction :

L'analyse théorique des propriétés des matériaux solides impliquant de multiples électrons et noyaux en interaction repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Ce chapitre vise à présenter les approximations fondamentales permettant de traiter cette équation. Nous introduisons d'abord l'approximation de Born-Oppenheimer, suivie de l'approche Hartree-Fock. Ensuite, nous explorons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), fondée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn (1964) ainsi que sur l'approche de Kohn et Sham (1965).

Par ailleurs, les potentiels d'échange et de corrélation sont abordés à travers différentes approximations telles que LDA, GGA et TB mbj. Enfin, les principes de base de la méthode FP-LAPW (ondes planes augmentées avec linéarisation et potentiel total) sont expliqués en détail, accompagnés d'une description approfondie du code de calcul Wien2k.

II.2 Equation de Schrödinger :

Théoriquement, l'étude des propriétés physiques d'un matériau solide, constitué d'une association de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux), repose sur la mécanique quantique par la résolution de l'équation de Schrödinger, présentée ci-dessous.

$$H\psi = E\psi \qquad \text{(II-1)}$$

Dans cette équation, E représente l'énergie totale du système, H est l'Hamiltonien, et ψ est la fonction d'onde. Comme le montre l'équation, l'Hamiltonien total du système contient plusieurs termes : les énergies cinétiques des électrons ($T_{é}$) et des noyaux (T_n), ainsi que les énergies potentielles représentant les interactions coulombiennes répulsives entre les électrons ($V_{éé}$), entre les noyaux (V_{nn}) et les interactions attractives entre les électrons et les noyaux ($V_{én}$).

$$H_{tot} = T_{é} + T_n + V_{éé} + V_{nn} + V_{én} \qquad \text{(II-2)}$$

En raison du très grand nombre de particules et d'interactions en jeu, l'équation de Schrödinger demeure extrêmement complexe et ne peut être résolue exactement que pour certains systèmes très simples, tels que les systèmes hydrogénoïdes. Pour surmonter cette difficulté, des approximations ont été développées, dont la première a été élaborée en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [1].

II.3 Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation repose sur le fait que la masse des noyaux est considérablement plus élevée que celle des électrons. Dans ces conditions, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé, ce qui signifie que les noyaux seront considérés comme immobiles. Par conséquent, leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle due à la répulsion entre noyaux

devient une constante. En d'autres termes, les mouvements nucléaires et électroniques sont découplés. Ce concept a permis d'établir un hamiltonien électronique $H_{é}$ (équation II.3) et une fonction d'onde électronique $\varphi_{é}$.

$$H_{é} = T_{é} + V_{éé} + V_{én} \qquad \text{(II-3)}$$

Cependant, cette approximation ne permet pas d'obtenir une solution exacte de l'équation de Schrödinger en raison de la complexité des interactions électron-électron. Pour surmonter cette limitation, d'autres approximations sont introduites, telles que la méthode de Hartree-Fock, qui permettent de prendre en compte ces interactions de manière plus précise.

II.4 Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation proposée par Hartree [2]consiste à simplifier le problème de N électrons interagissant en N problèmes à un électron. Pour cela, on considère que chaque électron se déplace de manière indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Cette approximation permet de réécrire la fonction d'onde électronique des N électrons sous la forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques (équation II.4).

$$\varphi_{é} = \prod_{i=1}^{N} \phi_i = \phi_1 . \phi_2 . \phi_3 \dots \phi_N \qquad \text{(II-4)}$$

L'hamiltonien électronique $H_{é}$ se réduit alors à la somme des hamiltoniens mono-électroniques H_i (équation I. 5).

$$H_{é} = \sum_{i=1}^{N} H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \cdots + H_N \qquad \text{(II-5)}$$

La fonction d'onde de Hartree ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli, car elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des électrons. Cette limitation a été corrigée par Fock, [3, 4]qui a montré que la fonction d'onde du système peut être représentée par un seul déterminant de Slater, construit à partir des fonctions d'ondes mono-électroniques. La fonction d'onde électronique devient alors une fonction antisymétrique, qui satisfait le principe d'exclusion de Pauli.

$$\varphi_{é} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(r_1) & \cdots & \phi_1(r_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(r_1) & \cdots & \phi_n(r_n) \end{bmatrix} \qquad \text{(II-6)}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Grâce à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique, ce qui conduit aux équations de Hartree-Fock, qui permettent de déterminer les fonctions d'ondes mono-électroniques et les niveaux d'énergie électroniques du système.

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{noyaux} + V_H + V_x \qquad \text{(II-7)}$$

Il comprend quatre termes : le premier terme représente l'énergie cinétique, le deuxième terme (V_{noyaux}) correspond au potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de Hartree, qui représente le potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) est le potentiel d'échange.

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

Au début des années 1920, Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [5] [6]ont été les premiers à proposer une approche théorique basée sur la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils ont suggéré un modèle utilisant la densité électronique, qui ne dépend que de 3 variables, contrairement à la fonction d'onde qui dépend de 3N variables. En tenant compte du spin, la densité électronique ne dépend que de 6 variables, tandis que la fonction d'onde dépend de 6N variables.

Les fondements de la DFT ont été réellement établis avec la publication de deux articles de Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham en 1960 [7] [8], qui constituent la base de cette théorie. Celle-ci permet de reformuler le problème quantique à N corps en un problème monocorps, avec la densité électronique comme variable principale. Dans cette partie, nous allons décrire les principes essentiels de cette théorie.

II.5.1 Théorème de Hohenberg et Kohn :

Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) reposent sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, qui constituent la base théorique de cette approche.

a. Premier Théorème :

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons en interaction soumis à un potentiel externe (V_{ext}) est une fonctionnelle unique de la densité électronique ρ(r) :

$$E = E[\rho] \qquad \text{(II-8)}$$

Nous notons ici que, pour un système polarisé en spin, l'énergie totale devient une fonctionnelle des deux densités de spin, ρ↑ et ρ↓, correspondant aux deux orientations de spin.

$$E[\rho] = E\left[\rho^{\uparrow}, \rho^{\downarrow}\right] \qquad \text{(II-9)}$$

b. Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg-Kohn établit que la valeur minimale de la fonctionnelle d'énergie est égale à l'énergie de l'état fondamental, et que la densité électronique associée à cette énergie minimale correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental.

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho] = F_{Hk}[\rho] + \int \rho(r)\, V_{ext}(r)\, d^{\,3}r \qquad \text{(II-10)}$$

Où $F_{HK}[\rho]$ désigne la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, qui englobe l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle d'interaction électron-électron $E_{éé}$, et qui est indépendante du potentiel externe :

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{éé}[\rho] \qquad \text{(II-11)}$$

Il ne reste plus qu'à déterminer les expressions explicites des deux termes composant la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

II.5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont introduit le concept selon lequel il est possible de remplacer le système réel d'électrons interagissant dans un potentiel externe par un système fictif de N électrons non interactifs, de telle sorte que la densité électronique ρ(r) des deux systèmes soit identique.

La fonctionnelle d'énergie E[ρ] peut alors être exprimée sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)\ V_{ext}(r)\ d^3r \qquad \text{(II-12)}$$

Avec :

$T_s(\rho)$: L'énergie cinétique du système d'électrons non -interagissant.

$E_H(\rho)$: Terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique :

$$E_{xc}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [E_{éé}(\rho) - E_H(\rho)] \qquad \text{(II-13)}$$

A ce stade, Kohn et Sham établissent trois équations fondamentales.

La première est l'équation de Schrödinger effective pour une particule :

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right\}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \qquad \text{(II-14)}$$

La seconde équation représente le potentiel effectif :

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \qquad \text{(II-15)}$$

Avec :

$V_{xc}(r)$: Potentiel d'échange-corrélation.

La troisième équation représente la densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N}|\varphi_i(r)|^2 \qquad \text{(II-16)}$$

Maintenant, il ne reste plus qu'à déterminer l'énergie d'échange et de corrélation $E_{XC}[\rho]$ et le potentiel d'échange et de corrélation $V_{XC}[\rho]$, car si ces deux termes sont connus, la résolution des équations de Kohn-Sham devient possible et permet de déterminer la densité électronique et l'énergie totale du système.

La résolution des équations de Kohn-Sham (II.15, II.16 et II.17) devient alors possible, et se fait de manière itérative. On commence par une densité électronique initiale notée (ρ_i^{in}). On obtient ensuite le potentiel effectif $(V_{eff}(r))$puis on résout l'équation de Kohn-Sham (I.16) pour obtenir une

nouvelle densité notée (ρ_i^{out}). Si cette dernière diffère de (ρ_i^{in}), les deux densités sont mélangées pour obtenir une nouvelle densité (ρ_{i+1}^{in}), selon la procédure suivante [9]:

$$\rho_{i+1}^{in} = \alpha\rho_i^{out} + (1-\alpha)\rho_i^{in} \qquad \text{(II-17)}$$

Ceci est répété jusqu'à la convergence, où (i) désigne l'itération i -ème, et (α) est un paramètre de mixage qui contrôle la combinaison des densités électroniques à chaque étape. Ce processus itératif est représenté schématiquement sur la Figure II.1.

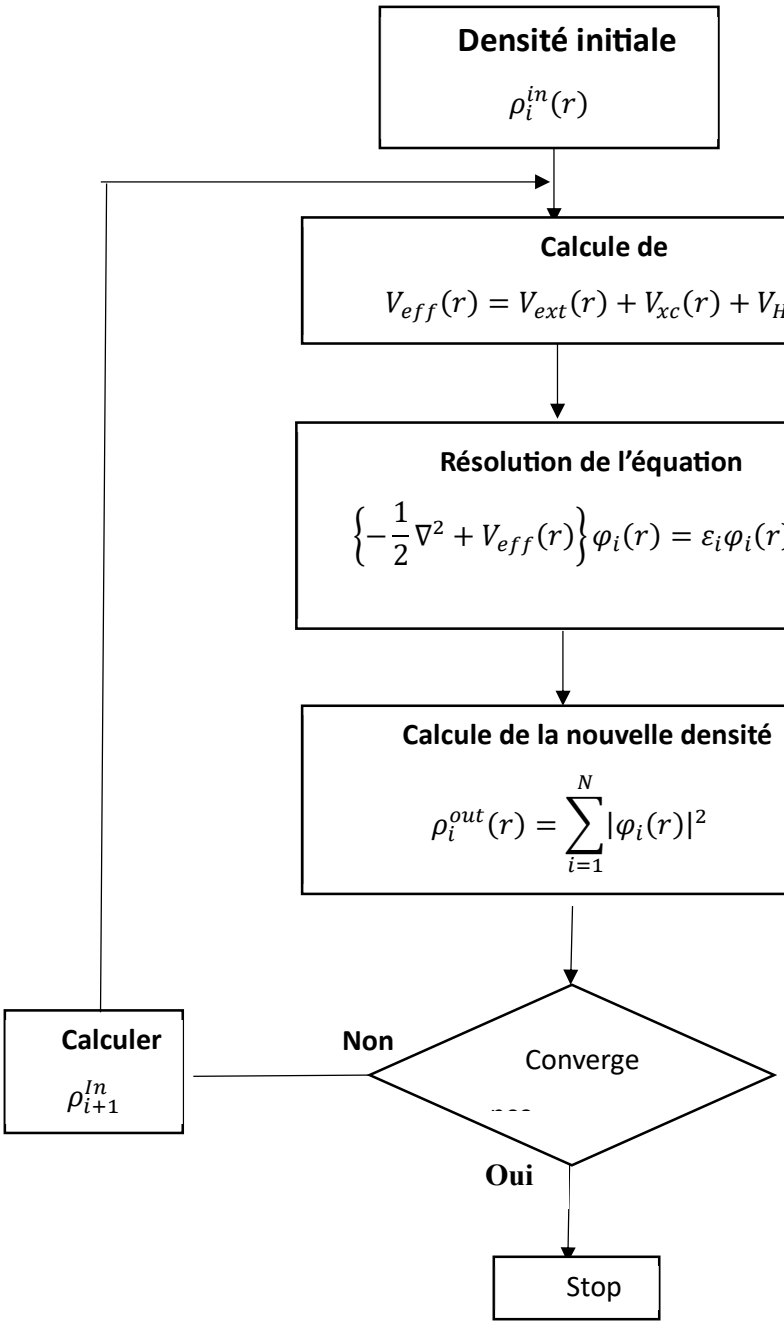

Figure II.1 : Organigramme du cycle auto-cohérent [9].

II.5.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation :

La seule fonctionnelle de la densité qui reste inconnue dans les équations de Kohn et Sham est celle de l'échange-corrélation. Afin de la rendre exploitable, plusieurs approximations ont été développées pour en simplifier l'expression.

Dans ce qui suit, nous présenterons les principales approches adoptées dans cette étude, à savoir : l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.5.3.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (LDA) constitue l'approche la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation, telle qu'introduite par Kohn et Sham en 1965 [10]. Le principe fondamental de cette approximation repose sur l'idée que, même si le système étudié est inhomogène, il peut être considéré localement comme homogène. Ainsi, la densité électronique y est supposée localement uniforme.

Par conséquent, l'énergie d'échange-corrélation est formulée en se basant sur la densité électronique locale, en assimilant chaque région du système à un gaz d'électrons uniforme.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}^{LDA}\,[\rho(r)]\;d^3\,r \qquad \text{(II-18)}$$

Dans l'approximation LDA, la quantité $\varepsilon_{xc}^{LDA}\,[\rho(r)]$représente l'énergie d'échange-corrélation par électron pour un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(r)$. Cette énergie se décompose en deux contributions : l'énergie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)]$ généralement déterminée à partir de la fonctionnelle proposée par Dirac [11], et l'énergie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}[\rho(r)]$, dont le calcul repose sur différentes paramétrisations disponibles dans la littérature. Le potentiel d'échange-corrélation correspondant est obtenu en dérivant cette énergie par rapport à la densité électronique.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \qquad \text{(II-19)}$$

Il convient de souligner que, lorsqu'on considère un système avec polarisation de spin, c'est-à-dire lorsque les densités électroniques pour les spins up et down sont différentes, l'expression de l'énergie d'échange-corrélation doit être adaptée pour tenir compte de cette dissymétrie.

$$E_{xd}^{LDA}\left[\rho^{\uparrow}(r),\rho^{\downarrow}(r)\right] = \int \rho(r)\,\varepsilon_{xc}^{LDA}\left[\rho^{\uparrow}\,(r),\rho^{\downarrow}\,(r)\right]d^3r \qquad \text{(II-20)}$$

II.5.3.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Une alternative particulièrement intéressante à l'approximation LDA a été proposée afin de surmonter certaines de ses limitations : il s'agit de l'approximation du gradient généralisé (GGA, pour *Generalized Gradient Approximation*). Contrairement à la LDA, qui suppose une densité électronique localement homogène, la GGA prend en considération les variations spatiales de la

densité électronique. Elle permet ainsi de formuler l'énergie d'échange-corrélation non seulement en fonction de la densité $\rho(r)$mais aussi de son gradient $\nabla\rho(r)$, offrant une description plus précise des systèmes inhomogènes.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \qquad \text{(II-21)}$$

$\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$: La fonctionnelle d'échange-corrélation dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$.

Il convient de souligner que, dans le cadre d'un système avec polarisation de spin,

$$E_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\uparrow}\,(r), \rho^{\downarrow}\,(r)\right] = \int \rho\,(r)\varepsilon_{xc}^{GGA}\left[\rho^{\uparrow}(r), \rho^{\downarrow}, \nabla\rho^{\uparrow}(r), \nabla\rho^{\downarrow}(r)\right]d^3r \qquad \text{(II-22)}$$

II.5.3.3 Approche Mbj [9]:

Comme cela est bien établi, les approximations LDA et GGA tendent à sous-estimer de manière significative l'énergie du Gap, en particulier dans le cas des semi-conducteurs. Bien que d'autres méthodes, telles que les fonctionnels hybrides et la méthode GW, offrent des résultats plus proches de ceux observés expérimentalement, elles présentent l'inconvénient d'être beaucoup plus coûteuses en termes de calculs. Améliorer la précision des résultats théoriques, Becke et Johnson ont proposé en 2006 une méthode innovante consistant à combiner leur propre potentiel d'échange, désigné par BJ, avec le potentiel de corrélation issu de l'approximation LDA. Cette combinaison a conduit à l'élaboration d'une nouvelle approche appelée BJLDA.

En 2007, Tran et Blaha ont évalué les performances de l'approche BJLDA sur une série de matériaux. Toutefois, les résultats obtenus se sont révélés insuffisants, notamment en ce qui concerne la prédiction de l'énergie du gap, qui demeurait sous-estimée. Afin d'y remédier, les auteurs ont proposé une amélioration notable en modifiant le potentiel d'échange BJ, donnant ainsi naissance au potentiel mBJ (*modified Becke-Johnson*), souvent désigné par l'acronyme

TB en référence à Tran et Blaha. Cette nouvelle formulation, intégrée à l'approche mBJ-LDA, a permis une amélioration significative des valeurs de gap obtenues, comme illustré dans la (Figure II.2).

Le potentiel mBJLDA s'exprime mathématiquement de la manière suivante [12] :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = c\,V_{X,\sigma}^{BR}\,(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_0(r)}} \qquad \text{(II-23)}$$

Le terme $V_{x,\sigma}^{BR}(r)$désigne le potentiel de Becker-Roussel (BR) [13], utilisé pour modéliser le potentiel coulombien généré par les trous d'échange. La quantité $\rho_\sigma\,(r)$ correspond à la densité électronique dépendante du spin, tandis que $t_\sigma(r)$représente la densité d'énergie cinétique locale. Le paramètre c, défini par l'équation (II.24), est donné par :

$$c = \alpha + (\beta \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla_\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r)^{1/2} \qquad \text{(II-24)}$$

Où α et β sont des constantes ajustables, dont les valeurs par défaut sont respectivement α=−0,012 et β=1,023 Bohr$^{1/2}$. Enfin, V_{cell} représente le volume de la cellule unitaire.

II.6 Méthode des ondes planes augmentées APW :

En 1937 Salter [14]a établi la nouvelle méthode des ondes planes augmentées notée (APW) pour résoudre les équations de *Kohn-Sham.* Cette méthode considère que l'espace est divisé en deux régions comme la montre la (Figure-II 3).

la région Muffin-Tin : au voisinage du noyau atomique définie par des sphères appelée « Muffin-tin » qui ne chevauchent pas et qui sont centrés sur chaque atome de rayon Rα, où le potentiel possède la symétrique sphérique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.

La région interstitielle : est l'espace vide entre les sphères MT (Muffin-Tin) dans cette région le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes sont des ondes planes.

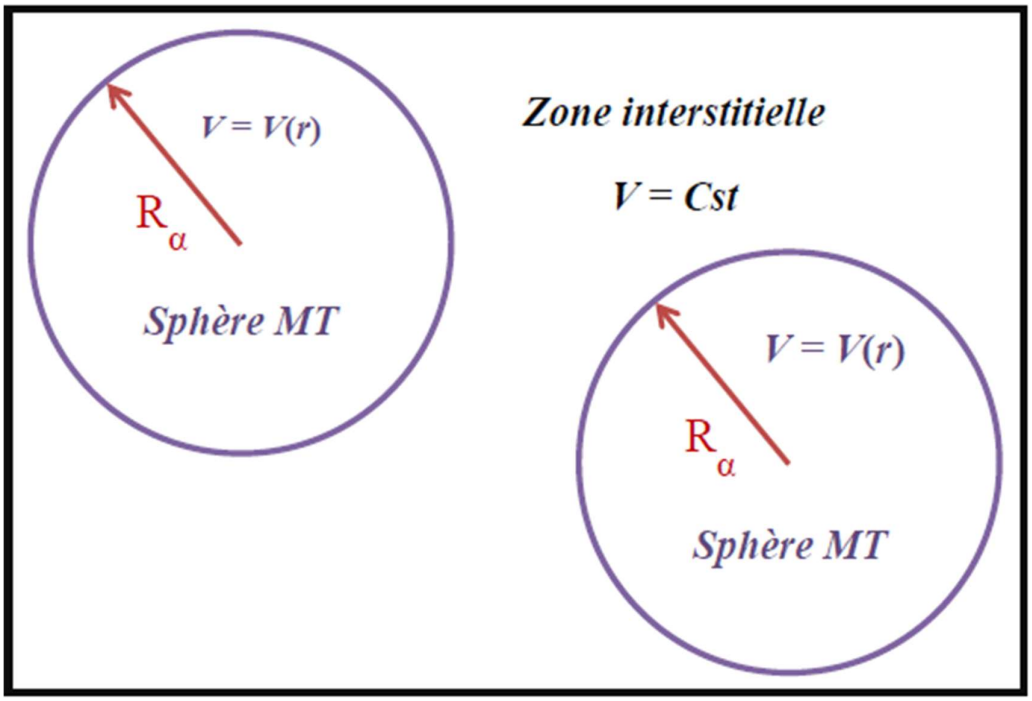

Figure II.2: Division de l'espace en deux régions : région des sphères MT et région interstitielle [9].

Le potentiel est défini comme suit :

$$V(r) = \begin{cases} V(r) & r > R_\alpha \\ Constant & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{(II-25)}$$

$V(r)$: Représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{G} C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}\, U_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{(II-26)}$$

Avec :

Ω : Le volume de la cellule élémentaire.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement

$Ylm\ r$: Les harmoniques sphériques.

G : Le vecteur du réseau réciproque.

K: Le vecteur d'onde dans la zone irréductible de Brillouin.

La fonction U_l r est la solution radiale de l'équation :

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} r\, U_l(r, E_l) = 0 \qquad \text{(II-27)}$$

Afin d'éviter la discontinuité de la fonction φ(r) à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes correspondant aux régions interstitielles :

$$A_{lm} = \frac{1\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_{G} C_G j_l(|K+G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \qquad \text{(II-28)}$$

j_l: La fonction de Bessel.

II.7 Inconvénients de la méthode *APW :*

Le problème principal rencontré dans la méthode APW est que si la fonction $U_1(r, E_1)$ prend une valeur nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation entre la fonction radiale et l'onde plane, on appelle cela le problème asymptote, qui représente l'inconvénient majeur de la méthode APW.

II.8 Méthode LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)], les fonctions de base dans les sphères MT sont des Combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_1(r)Y_{lm}(r)$et de leurs dérivées $U_1^{\cdot}(r)Y_{lm}(r)$par rapport à l'énergie. Les fonctions Ulsont définies comme dans la méthode APW et les fonctions $U_1^{\cdot}(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire l'équation suivante [15]:

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l\right\} rU_l^{\cdot}(r, E_l) = rU_l(r, E_l) \qquad \text{(II-29)}$$

$$U_l^{\cdot} = \frac{\partial U_l}{\partial E_l} \qquad \text{(II-30)}$$

On a donc :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{\cdot}(r)]\, Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{(II-31)}$$

Alors : Sont des coefficients correspondant à la fonction U_l

B_{lm}: Sont des coefficients correspondants à la fonction $U_l^{\cdot}$

Dans les sphères MT, les coefficients B_{lm}sont de même nature que A_{lm}.

Lorsque E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire est utilisée pour mieux représenter la fonction radiale $U_1(r)$:

$U_l(E,r) = U_l(E_l,r) + (E - E_L)U_l^{\cdot}(E,r) + 0((E - E_l)^2)$ (II-32)

Notons que, par rapport à la méthode APW, les erreurs sur les fonctions d'onde et sur l'énergie de bande sont respectivement de l'ordre de $(E - E_1)^2$ et $(E - E_1)^4$

Le problème d'asymptote est éliminé définitivement puisque, même si Ul est égale à zéro à la surface de la sphère, $U_l^{\cdot}$ sera différent de zéro.

II.9 Méthode LAPW+LO

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées plus orbitales locales, notée (LAPW+LO) [16], est introduite pour la première fois par Singh pour traiter les états semi-core. Cette méthode donne les orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondantes à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions [9]:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l\left(r, E_{l,1}\right) + B_{lm} U_l^{\cdot}\left(r, E_{l,1}\right) + C_{lm} U_l(r, E_{l.2})\right] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \qquad \text{(II-33)}$$

Où les coefficients (C_{lm}) sont de même nature que les coefficients (A_{lm}) et. (B_{lm})

Cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

II.10 Méthode APW + lo

Sjösted, Nordström et Singh [17] ont proposé une autre méthode, qui combine les avantages des deux premières méthodes (la méthode APW et la méthode LAPW+LO), aboutissant à une méthode nommée « APW+lo », qui correspondent à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et avec la même taille que la base utilisée dans la méthode APW.

Les orbitales locales (lo) dans la méthode APW + lo sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ \left[A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}U_l^{\cdot}(r, E_{l,1})\right]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II-34)}$$

Les APW's avec un ensemble d'énergies El fixées sont définies comme suit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U_l^{\cdot}(r)\right] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(II-35)}$$

II.11 Code Wien2k

En 1990, à l'Université Technique de Vienne (Autriche), Peter Blaha et Karlheinz Schwarz [18] ont mis au point le code de simulation WIEN2k [12]. Ce logiciel repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que sur la méthode FP-LAPW (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave), permettant l'étude précise des structures électroniques des solides. WIEN2k est constitué de plusieurs modules indépendants écrits en FORTRAN 90, coordonnés par des scripts en Shell C. Le processus d'initialisation de ces programmes peut être résumé comme suit:

NN : Ce module calcule les distances entre les atomes les plus proches voisins. Ces informations sont essentielles pour définir le rayon des sphères de Muffin-Tin (MT) et s'assurer de l'absence de chevauchement entre celles-ci.

LSTART : Ce programme génère les densités électroniques atomiques et précise le traitement des différentes orbitales dans le cadre du calcul de la structure de bande, notamment la prise en compte des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Ce programme identifie et génère les opérations de symétrie associées au groupe spatial du cristal. Il détermine également les groupes ponctuels correspondant à chaque site atomique, construit l'expansion en harmoniques sphériques (LM) pour le réseau, et établit les matrices de rotation dans le repère local.

KGEN : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

La deuxième étape est nommée le cycle auto-cohérent ou champ auto-cohérent noté SCF (Self Consistent Field) dans cette étape Le cycle SCF est initialisé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée. Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0 : calcule le potentiel total à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence à partir les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrés et de sorties (de départ, de valence et de cœur).

Détermination des propriétés : Après le calcul auto-cohérent (SCF) terminé, les Propriétés de l'état fondamental (structure de bande, densité d'états, densité de charge, propriétés optiques, etc.) peuvent être déterminées

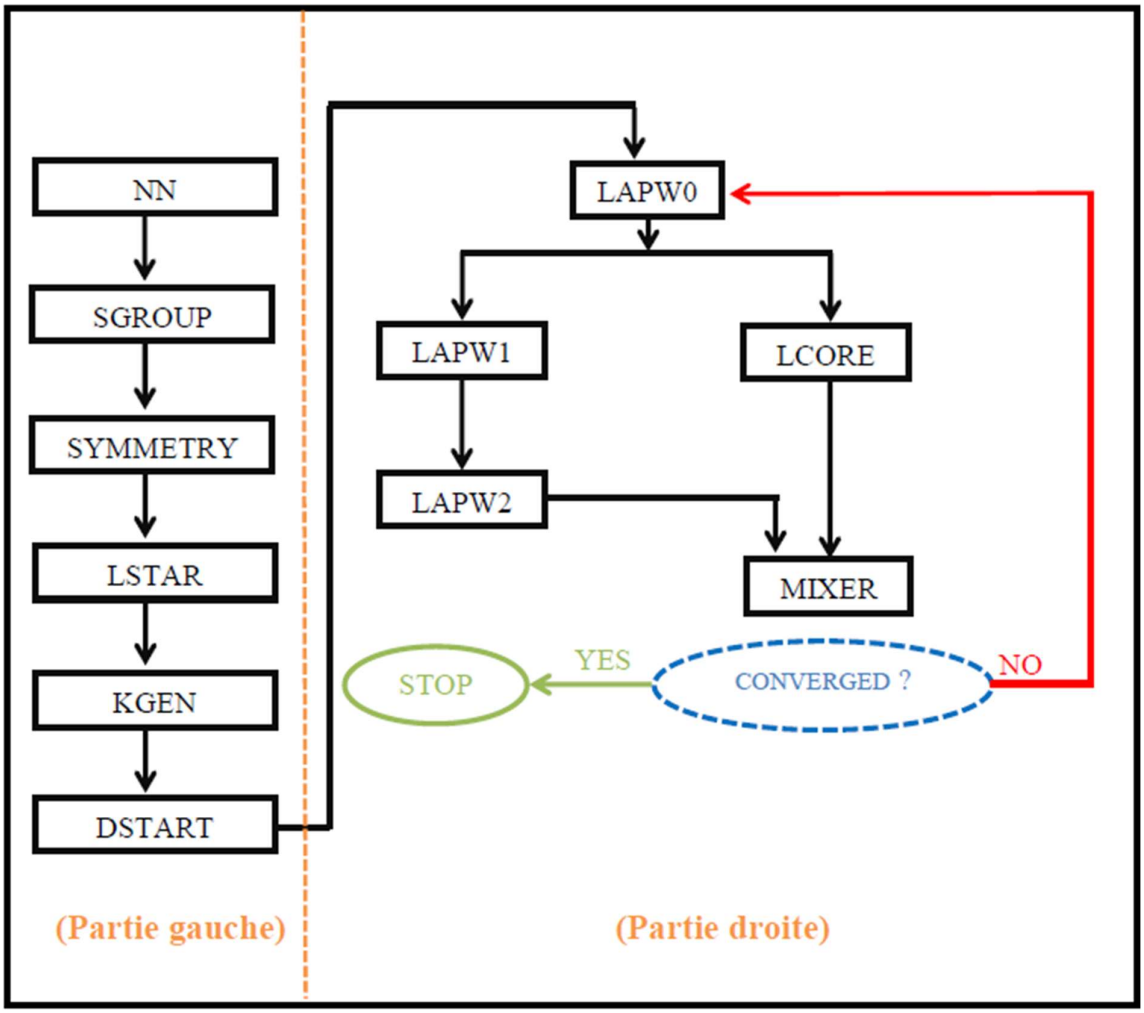

Figure II.3: Organigramme des programmes du code Wien2k [9].

II.12 Matériaux utilisés :

II.12.1 Le zirconium (Zr) :

Le zirconium (Zr) constitue le groupe des métaux de transition de la période de tableau. Il est principalement produit à partir des minéraux tels que le zircon, qui est extrait lors du processus et affiné pour répondre à diverses industries. La finalité principale du zirconium est connexe aux matériaux opacifiants et agent d'opacification, bien que des petites quantités soient également utilisées comme composants d'alliage pour améliorer la résistance mécanique des matériaux. Dans le domaine nucléaire, le zirconium joue un rôle crucial en tant que matériau de gainage pour les combustibles des réacteurs, en raison de sa faible section efficace pour la capture des neutrons, ce qui lui confère une excellente transparence aux neutrons. Toutefois, le métal de zirconium ne représente qu'une faible part de la consommation totale de ce matériau. L'essentiel de la demande concerne le dioxyde de zirconium (ZrO_2), largement utilisé dans les industries céramiques.

Le zirconium dispose d'une très bonne résistance à la corrosion, que ce soit aux acides, aux bases ou au sel de mer. Voici les caractéristiques inusuelles qui le font utiliser dans de nombreux secteurs d'application, notamment les environnements chimiques adverses.

II.12.2 Le Nickel (Ni) :

Le nickel (Ni) est un corps chimique appartenant aux métaux de transition du tableau périodique. Il possède des propriétés métalliques et semi-métalliques. Il est contenu dans la croûte terrestre à une concentration d'ordre 0,186 %, principalement sous forme de composés tels que les sulfures, les oxydes et les silicates.

Le nickel se distingue par des très bonnes propriétés mécaniques, comme une grande résistance à la traction, une bonne ductilité et une très grande ténacité. Elles le rendent un élément indispensable dans la fabrication des aciers et des alliages métalliques, en particulier avec des éléments comme le cuivre, le scandium, l'aluminium ou le bismuth. L'ajout de nickel accroît considérablement la résistance des alliages à la corrosion, à l'oxydation et aux températures élevées.

Magnétiquement, le nickel est ferromagnétique à l'air libre, mais devient paramagnétique à haute température. Il est très utilisé dans la production de noyaux magnétiques, de magnéts et de ferrites en raison de ses propriétés magnétiques exceptionnelles. Au-delà de cela, le nickel a une conduite thermique et électrique excellente et cela renforce son intérêt dans les applications électrique, électronique et de matériaux fonctionnels de pointe.

II.12.3 Le cobalt (Co) :

Le cobalt (Co) est un élément chimique appartenant au groupe des métaux de transition du tableau périodique. Bien qu'il soit relativement rare dans la croûte terrestre, on le retrouve principalement dans des minéraux tels que la cobaltite, l'érythrite et la pentlandite, souvent en association avec le nickel et le cuivre.

Le cobalt possède d'excellentes propriétés mécaniques, notamment une grande dureté, une résistance élevée à l'usure ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Ces caractéristiques en font un métal essentiel dans la fabrication d'alliages de haute performance, tels que les superalliages utilisés dans les turbines à gaz, les moteurs d'avion et d'autres applications à haute température. En alliage avec des éléments comme le chrome, le tungstène ou le molybdène, le cobalt contribue à améliorer la résistance à la corrosion, à l'oxydation et aux contraintes mécaniques.

Sur le plan magnétique, le cobalt est ferromagnétique à température ambiante, ce qui le rend précieux pour la production d'aimants permanents, de matériaux magnétiques durs, ainsi que dans les dispositifs de stockage magnétique. Il présente également une bonne conductivité thermique et électrique, ce qui le rend utile dans certaines applications électroniques et thermiques.

En raison de ces excellentes propriétés, le cobalt joue un rôle clé dans une large gamme de domaines technologiques avancés, y compris les batteries rechargeables (type Li-ion), les catalyseurs chimiques et les nouveaux matériaux fonctionnels.

II.12.4 L'antimoine (Sb) :

L'antimoine (Sb) est un élément chimique appartenant au groupe des métalloïdes du tableau périodique. Bien que relativement rare dans la croûte terrestre, il se trouve principalement sous forme de stibine (Sb_2S_3), son principal minerai naturel. On le trouve également à l'état natif, ainsi que sous forme d'oxydes et d'autres composés.

L'antimoine a un mélange spécial de caractéristiques métalliques et non métalliques. Il a une bonne résistance chimique, une grande résistance à l'oxydation et une faible conductivité thermique, qui le rendent un composant très utile dans différentes utilisations industrielles. Il est traditionnellement utilisé comme agent retardateur de flamme dans les textiles, les plastiques et les revêtements, ainsi que comme composant d'alliages spéciaux pour augmenter leur dureté, leur résistance à la corrosion et leur stabilité thermique.

Sur le plan électronique, l'antimoine joue un rôle important dans les matériaux semi-conducteurs. Sa capacité à modifier les propriétés électroniques des alliages et des composés le rend particulièrement utile dans la fabrication de dispositifs à effet Hall, de détecteurs infrarouges, et de certains composants thermoélectriques. En raison de ses propriétés semi-métalliques, il est souvent utilisé pour ajuster la structure de bande et optimiser les performances électroniques de matériaux avancés.

L'antimoine est donc un élément primordial dans le développement de composés complexes, en particulier dans les matériaux du type Half-Heusler, où il joue un rôle majeur dans les propriétés électroniques et thermiques souhaitées.

II.13 Composés Half-Heusler : ZrCoSb et ZrNiSb

II.13.1 ZrCoSb :

Le composé ZrCoSb est membre de la série d'alliages Half-Heusler et se cristallise dans une structure cubique de type C1b. Il contient du zirconium (Zr), du cobalt (Co) et de l'antimoine (Sb), chacun contribuant à la structure électronique et thermoélectrique du matériau.

Des études ab initio ont révélé que ZrCoSb présente une bande interdite indirecte d'environ 1 eV, ce qui le rend pertinent pour les applications thermoélectriques. Sa stabilité mécanique et dynamique a également été confirmée, suggérant une robustesse adaptée aux applications à haute température.

II.13.2ZrNiSb :

Le composé Half-Heusler ZrNiSb, constitué de zirconium (Zr), de nickel (Ni) et d'antimoine (Sb), présente une structure cristalline similaire à celle du ZrCoSb, bien que la substitution du cobalt par le nickel entraîne des variations notables dans les propriétés électroniques.

Initialement, ce composé a été étudié dans l'espoir qu'il puisse présenter un comportement semi-conducteur dans sa phase cubique idéale de type Half-Heusler, ce qui en ferait un matériau prometteur pour les applications thermoélectriques à moyenne et haute température. En effet, sa stabilité thermique et chimique, associée à une bonne conductivité électrique, renforçait cet intérêt.

Cependant, nos calculs montrent que la phase stable de ZrNiSb présente en réalité un comportement métallique, sans bande interdite, contredisant ainsi les prédictions théoriques initiales

Références

[1] M. Born et R. Oppenheimer, «Zur Quantentheorie der Molekeln,» *Annalen der Physik,* vol. 389, p. 457–484, 1927.

[2] D. R. Hartree, «The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,» *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,* vol. 24, p. 89–110, 1928.

[3] V. Fock, «Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium,» *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei,* vol. 61, p. 126–148, 1930.

[4] V. Fock, «„Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium,» *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei,* vol. 62, p. 795–805, 1930.

[5] L. H. Thomas, «The calculation of atomic fields,» *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,* vol. 23, p. 542–548, 1927.

[6] E. Fermi, «Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des,» *Zeitschrift für Physik,* vol. 48, pp. 73-79, 1928.

[7] P. Hohenberg et W. & Kohn, «Inhomogeneous electron gas,» *Physical,* vol. 136, p. B864., 1964).

[8] W. &. S. L. J. Kohn, «Self-consistent equations including exchange and,» *Physical review,* vol. 140(4A), p. A1133., 1965.

[9] M. H. Gous, «Calcul des propriétés structurales, élastiques, électroniques et magnétiques…,» Université de Guelma, Guelma, 2018.

[10] W. &. S. L. J. Kohn, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects,» *Physical Review,* vol. 140, p. A1133–A1138, 1965.

[11] P. A. M. Dirac, «Note on exchange phenomena in the Thomas atom,» *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,* vol. 26, p. 376–385, 1930.

[12] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. User’s Guide, Version 14.2 éd., V. U. o. Technology, Éd., Vienne, 2014.

[13] A. D. Becke et M. R. Roussel, «Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model,» *Physical Review A,* vol. 39, p. 3761, 1989.

[14] J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, 2 éd., Cambridge, 1972.

[15] B. Hamri, «Investigation théorique des propriétés structurales, électroniques et magnétiques des alliages Heusler Ti_2VZ (Z = Ge, Sn, Pb),» 2016.

[16] D. Singh, «Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states,» *Physical Review B,* vol. 43, p. 6388, 1991.

[17] E. Sjöstedt, L. Nordström et D. J. Singh, «An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,» *Solid State Communications,* vol. 114, p. 15–20, 2000.

[18] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin et S. B. Trickey, «Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems,» *Computer Physics Communications,* vol. 59, p. 399–415, 1990.

Chapitre III Résultats et discussions

III.1 Détail du calcul :

Sur un plan microscopique, l'analyse des propriétés physico-chimiques d'un alliage, telles que ses caractéristiques structurelles, électroniques et mécaniques, constitue une étape essentielle. Dans cette étude, nous avons réalisé tous nos calculs en utilisant une méthode ab initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT), à l'aide du code de calcul WIEN2k [1], qui met en œuvre la méthode FP-LAPW [2]. Pour modéliser les effets d'échange et de corrélation, nous avons utilisé uniquement l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Nos travaux se sont concentrés sur l'étude : des propriétés structurales, des propriétés électroniques, et des propriétés élastiques des composés à base des éléments Zr, Co, Ni et Sb.

La précision des calculs dans le cadre des méthodes de premier principe dépend fortement de certains paramètres essentiels :

Les rayons muffin-tin (Rmt) : déterminés de façon à éviter le chevauchement entre les sphères atomiques.

La taille de la base d'onde (R.Kmax) : définie comme le produit entre Rmt et le vecteur Kmax, représentant le vecteur d'onde maximal dans l'extension des ondes planes.

La densité de points K dans la première zone de Brillouin : indispensable pour garantir une description fidèle de la fonction d'onde électronique.

Avant de procéder aux calculs principaux, les paramètres d'entrée ont été soigneusement optimisés pour assurer la fiabilité et la précision des résultats, tout en minimisant le coût computationnel. Les rayons RMT ont été choisis pour garantir une description correcte de la distribution électronique autour des atomes.

Le tableau III.1 présente les valeurs finales adoptées pour ces paramètres. Nous avons utilisé lmax = 10 pour l'expansion des ondes partielles à l'intérieur des sphères muffin-tin. L'énergie séparant les états de cœur des états de valence a été fixée à -6.0 Ry. Le critère de convergence sur l'énergie totale a été fixé à 10^{-4} Ry.

Les configurations électroniques des éléments étudiés sont les suivantes :

Zr : [Kr] $5s^2$ $4d^2$; Co : [Ar] $4s^2$ $3d^7$; Ni : [Ar] $4s^2$ $3d^8$; Sb : [Kr] $5s^2$ $5p^3$

Tableau III-1 : Les paramètres sélectionnés dans nos calculs**.**

	R_{MT}		$R_{MT}*K_{max}$	K_{points}
ZrCoSb	Zr	2.3	8	3000 (14*14*14)
	Co	2.1		
	Sb	2.3		
ZrNiSb	Zr	2.3	8	3000 (14*14*14)
	Ni	2.1		
	Sb	2.3		

III.2 Les propriétés structurales :

L'évaluation des propriétés structurelles à l'échelle microscopique est cruciale dans l'étude de tout matériau, car elles influencent directement d'autres propriétés physiques telles que les propriétés électroniques et élastiques.

Les alliages Half-Heusler cristallisent dans une structure cubique non centrosymétrique appelée phase C1b, de formule chimique générale XYZ, appartenant au groupe d'espace F-43m (n°216). Dans cette structure, les atomes X, Y et Z peuvent s'organiser de trois manières différentes, appelées trois arrangements, dans la maille élémentaire.

Ces trois types d'arrangements correspondent aux différentes positions occupées par les atomes dans les sites cristallographiques :

1. Le premier arrangement s'appelle type-1 tel que l'atome Sb occupe la position 4c (1/4,1/4,1/4), l'atome Zr occupe 4a (0, 0,0) et l'atome (Co, Ni) occupe 4b (1/2,1/2,1/2).
2. Le deuxième arrangement s'appelle type-2 tel que l'atome Sb occupe la position 4a

(0, 0, 0), l'atome Zr occupe 4b (1/2,1/2,1/2).et l'atome (Ni, Co) occupe 4c (1/4,1/4,1/4).

3. Le troisième arrangement s'appelle type 3 tel que l'atome Sb occupe la position 4b (1/2,1/2,1/2)., l'atome Zr occupe 4c (1/4,1/4,1/4) et l'atome (Ni, Co) occupe 4a (0, 0,0).

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux composés Half-Heusler basés sur le zirconium (Zr), à savoir ZrCoSb et ZrNiSb.

Pour les trois arrangements possibles (type-1, type-2 et type-3), l'emplacement des atomes dans la maille élémentaire est illustré dans la Figure III.2 et résumé dans le Tableau III.2 respectivement.

En utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme d'échange-corrélation, un ensemble de calculs d'optimisation auto-cohérents a été mis en œuvre et répété jusqu'à l'atteinte de la convergence, afin de garantir une optimisation structurale fiable.

Les énergies totales des composés ZrCoSb et ZrNiSb ont été calculées en fonction du volume de la cellule élémentaire, et ce, pour différentes configurations magnétiques (non magnétique (NM))et ferromagnétique (FM)) ainsi que pour les trois arrangements atomiques possibles (type-1, type-2 et type-3). Les résultats obtenus, présentés dans la Figure III.1, indiquent que pour les deux composés, l'arrangement atomique de type 2 est celui qui présente l'énergie totale la plus basse, ce qui en fait la structure thermodynamiquement la plus stable. Ainsi, tous les calculs ultérieurs ont été menés en adoptant cet arrangement.

L'analyse énergétique des phases magnétiques a révélé que :

ZrCoSb possède un état fondamental stable dans la phase non magnétique (NM), car cette configuration présente l'énergie la plus faible parmi toutes celles considérées.

ZrNiSb, en revanche, présente une phase ferromagnétique (FM) comme état fondamental, étant donné que cette configuration minimise son énergie totale.

Les courbes de variation de l'énergie totale en fonction du volume ont été ajustées selon l'équation d'état semi-empirique de Murnaghan, permettant d'extraire avec précision les paramètres structuraux à l'équilibre [3].

$$E(V) = E\,(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0'}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}\frac{1}{B'+1} + 1\right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \qquad \text{(III-1)}$$

Où E est l'énergie d'équilibre, le module d'incompressibilité B mesurant la résistance du système à la compression hydrostatique (module de volume), sa dérivée B' et le volume atomique V sont définis comme :

$$B = V\,\frac{d^2E}{dV^2}\;;\; B' = \frac{\partial B}{\partial P}\;\ldots \qquad \text{(III-2)}$$

$$V = V_0\left(1 + \frac{B'}{B}\,P\right)^{\frac{-1}{B'}} \qquad \text{(III-3)}$$

Afin de déterminer les différentes caractéristiques structurelles à l'état d'équilibre, nous avons ajusté les courbes obtenues à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan.

Cela nous a permis de déduire des paramètres tels que la constante maille a (Å), le module d'incompressibilité B (GPa) et sa première dérivée B'.

Les valeurs calculées de nos composés ZrCoSb et ZrNiSb sont résumées dans le tableau III.3.

Nous constatons que les paramètres de maille à l'équilibre obtenus par l'approximation GGA ont une bonne concordance avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature.

Nos résultats montrent que pour ZrCoSb et ZrNiSb, la surestimation des paramètres de réseau par l'approximation GGA est négligeable, ce qui confirme la qualité de notre modélisation,

Par ailleurs, les modules de compressibilité Les calculs B montrent que ces deux alliages ZrCoSb et ZrNiSb sont assez incompressibles, ce qui reflète la bonne stabilité mécanique de ces composés.
Ces résultats confirment l'efficacité de l'approximation GGA dans la prédiction des propriétés structurelles et mécaniques de ces matériaux.

Tableau III-2 : occupations du site dans la structure cubique de type C1b Composé.

Alliages	**Zr**	**Co, Ni**	Sb
Le type-1	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Le type-2	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0,0,0)
Le type-3	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0,0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)

Tableau III-3 : les valeurs calculées des paramètres structurels pour ZrCoSb et ZrNiSb à l'état optimisé.

Matériaux	$\mathbf{a_0}(\text{Å})$	**B (GPa)**	**B'**	**Energie E (Ry)**
ZrNiSb	6,1476	122,96	4,3177	-23207,513689
ZrCoSb	6.0905	139.31	4.90021	-22952.7936
ZrCoSb	6.32 [4], 6.0676 [5]			
ZrNiSb	6.15 [6]			
Réf Thoré/exp				

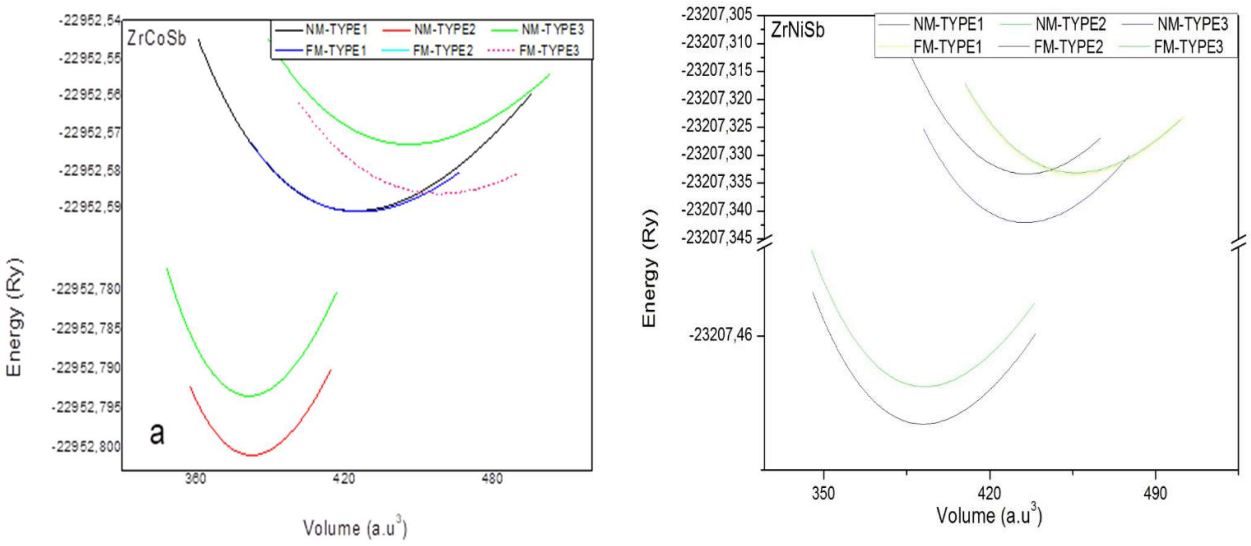

Figure III.1: énergie totale en fonction du volume pour les configurations ferromagnétique (FM) et non magnétique (NM) pour les trois arrangements atomiques possibles type-1, type-2 et type-3, pour les composés Half -Heusler Zr (Co,Ni)Sb.

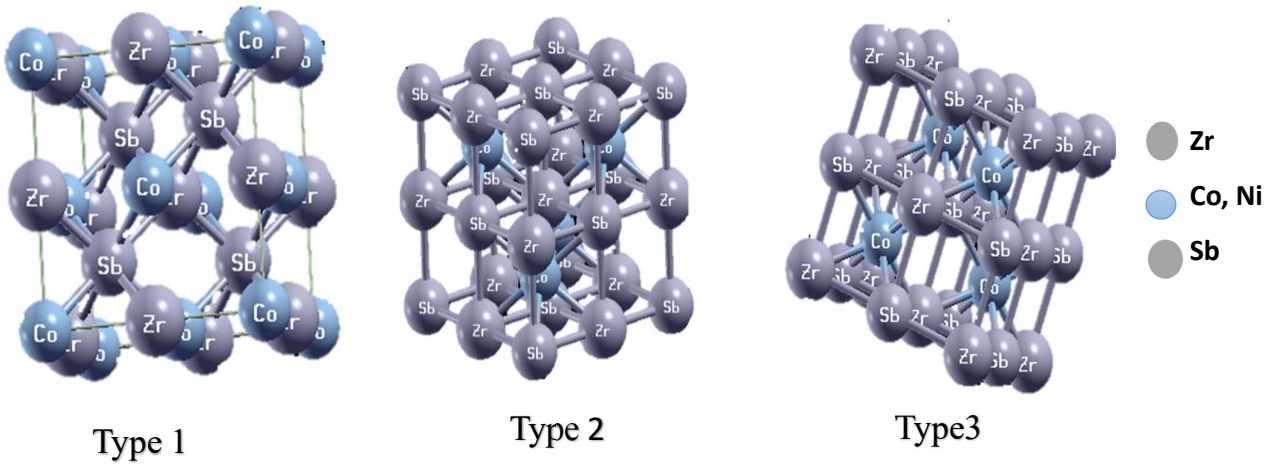

Figure III.2 : Structure cristalline du nos composés Zr (Co, Ni) Sb pour les trois phases type-1, type-2 et type-3.

III.3 Propriétés électroniques :

III.3.1Structure de Bande :

La recherche des propriétés électroniques des systèmes cristallins constitue une étape cruciale pour comprendre leur comportement physique. Elle permet notamment d'accéder à des paramètres fondamentaux tels que l'énergie de la bande interdite (gap), la distribution de la densité électronique, ainsi qu'à d'autres caractéristiques influençant directement les performances fonctionnelles des matériaux. Ces informations sont essentielles pour leur intégration dans divers domaines technologiques, comme l'optoélectronique, les dispositifs photovoltaïques ou encore les cellules solaires.

Lors de l'interaction des états électroniques atomiques, il se forme des bandes d'énergie, à savoir la bande de valence et la bande de conduction, séparées par une région interdite appelée "gap". Le schéma des bandes varie selon le matériau, et la position du niveau de Fermi (E_f) joue un rôle déterminant dans la classification du matériau.

- Pour les conducteurs, le niveau de Fermi se trouve à l'intérieur d'une bande autorisée, généralement la bande de conduction.
- En revanche, dans les semi-conducteurs et les isolants, ce niveau se situe au sein de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction.

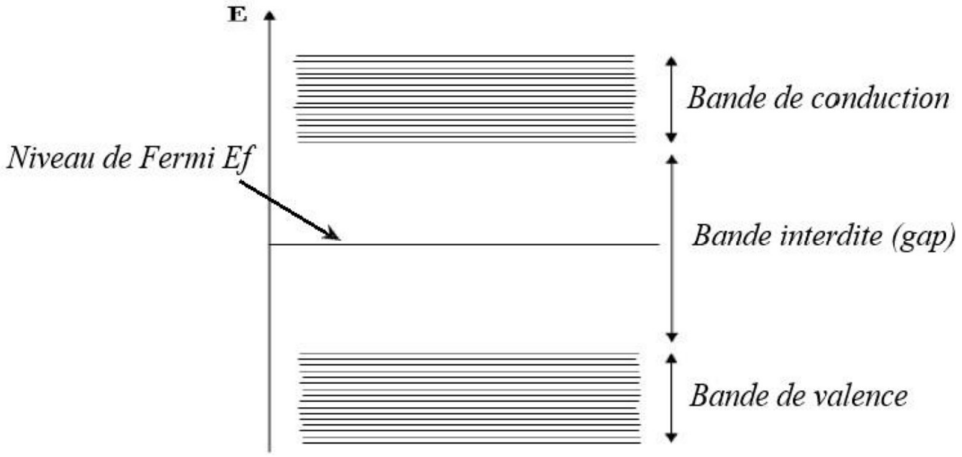

Figure III.3 : illustration du positionnement de la bande de conduction, de la bande de valence, de la bande interdite (gap) et du niveau de Fermi.

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés électroniques des composés Half-Heusler ZrCoSb et ZrNiSb le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les calculs ont été effectués en utilisant les constantes de réseau d'équilibre optimisées, et en appliquant l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) pour le potentiel d'échange-corrélation. Les structures de bande révèlent des comportements opposés pour les deux composés. Le ZrCoSb présente une bande interdite indirecte, avec un point VBM à la pointe L et un point CBM à la pointe X, ce qui correspond à une transition de type L → X, typique d'un semi-conducteur de matériau.

ZrNiSb, en revanche, est métallique, ce qui résulte du chevauchement entre les bandes de valence et de conduction près du niveau de Fermi. Cela indique l'absence d'un gap énergétique net et traduit une nature conductrice.

Ces résultats, obtenus dans le cadre de l'approximation GGA, mettent en évidence l'influence majeure de la composition chimique et du nombre d'électrons de valence sur les propriétés électroniques des demi-alliages Heusler. Le composé ZrCoSb, qui possède 18 électrons de valence, suit la règle des 18 électrons, ce qui conduit à l'ouverture d'un gap dans la bande interdite. En comparaison, ZrNiSb compte 19 électrons de valence, introduisant un électron supplémentaire dans la bande de conduction, ce qui déplace le niveau de Fermi et explique son comportement métallique.

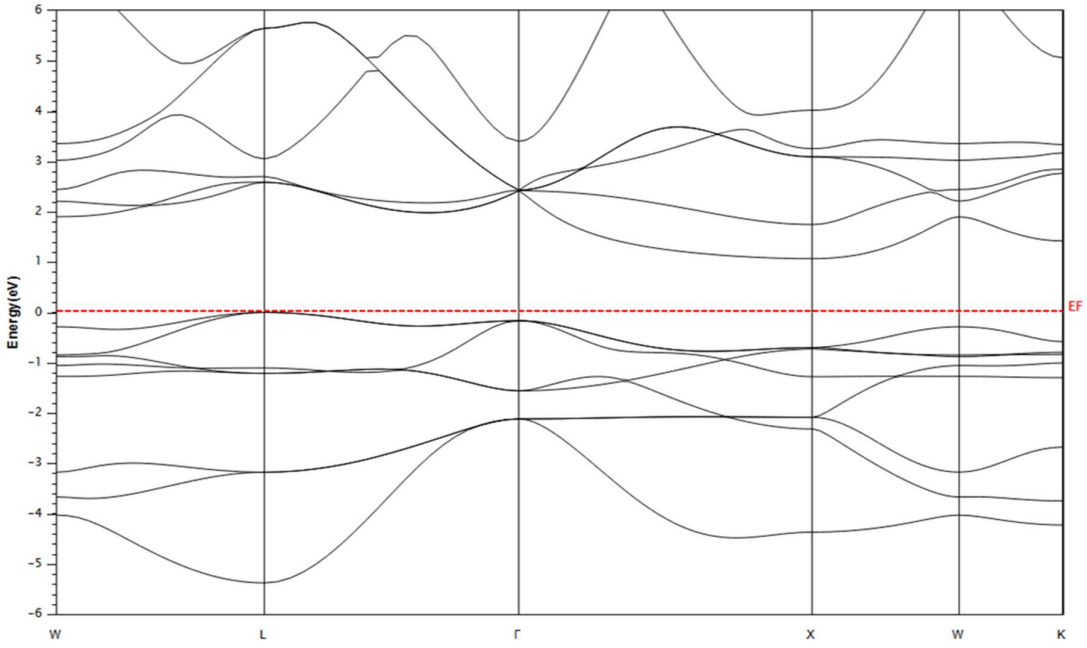

Figure III.4: la structure de bande du composé ZrCoSb avec l'approximation GGA de sa constante de réseau d'équilibre.

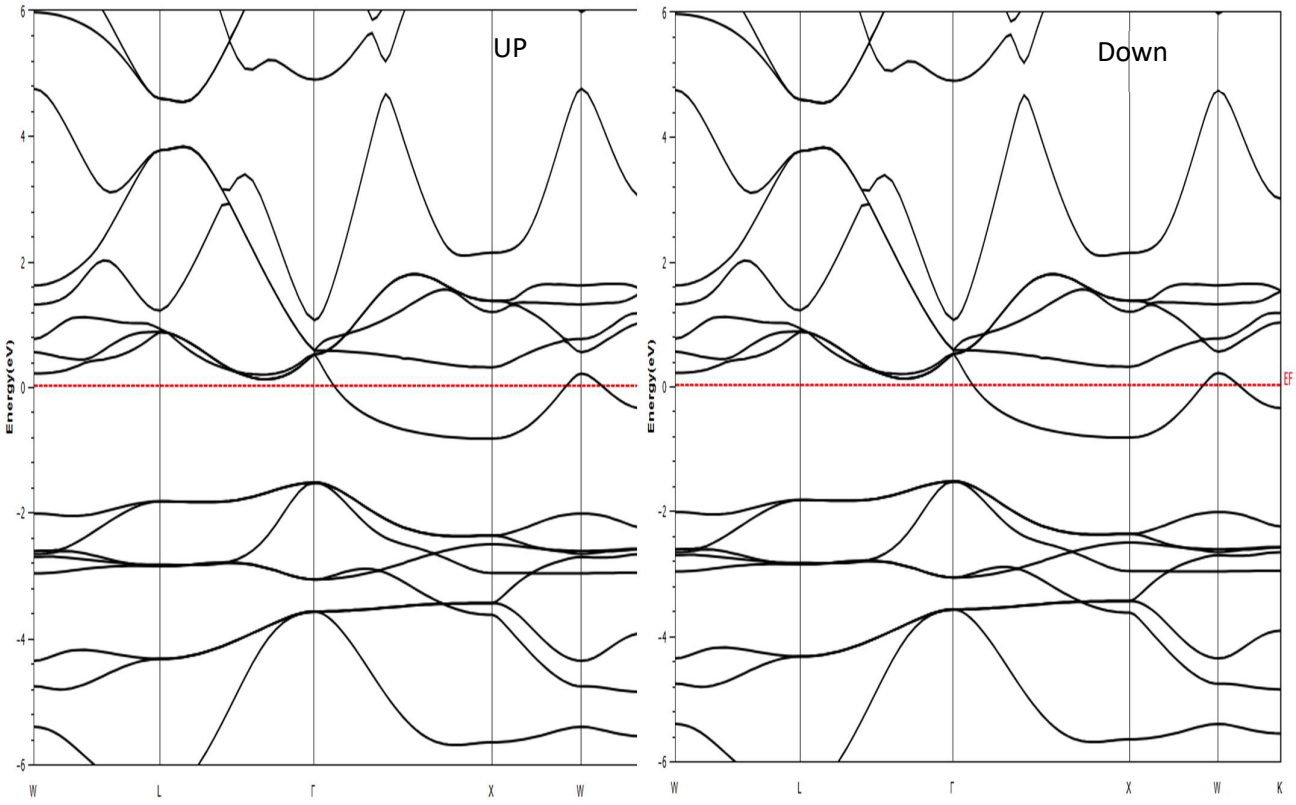

Figure III.5: Structure de bande du ZrNiSb (up/dn) obtenue par GGA.

III.3.2 Densités d'états électroniques :

Dans le but d'approfondir notre compréhension de la structure électronique, nous avons effectué des calculs de la densité d'états totale (TDOS) pour les composés ZrCoSb et ZrNiSb. Les résultats obtenus (voir figures correspondantes) révèlent que, pour les deux composés, la bande de valence, située dans la gamme d'énergie de -6 eV à 0 eV, présente une densité élevée d'électrons. Ce constitue une contribution dominante d'états de métaux de transition : Co dans l'exemple du ZrCoSb et Ni dans le cas de ZrNiSb.

On trouve dans la région de conduction (du 0 à +6 eV), nous avons une densité d'états non nulle, très exceptionnelle dans le cas du composé ZrNiSb. Celui-ci va confirmer le comportement métallique déjà souligné dans son analyse de la structure de bande.

Au contraire, dans ZrCoSb, la densité d'états nulle proche du niveau de Fermi vérifie la présence d'une bande interdite, ce qui est à prévoir pour sa nature semi- conducteur. L'ordre de largeur d'une telle bande interdite a été calculé comme étant 1,09 eV.

Dans le cas du composé ZrNiSb, l'analyse de la densité d'états (DOS) révèle une parfaite symétrie entre les canaux de spin up et spin down, indiquant une occupation énergétique équivalente pour les électrons de spins opposés. De plus, le moment magnétique total nul suggère l'absence de magnétisation nette au sein de la cellule unitaire. Ce comportement est caractéristique d'un matériau non magnétique ou présentant un état antiferromagnétique, où les moments magnétiques atomiques s'annulent mutuellement en raison de leur orientation opposée.

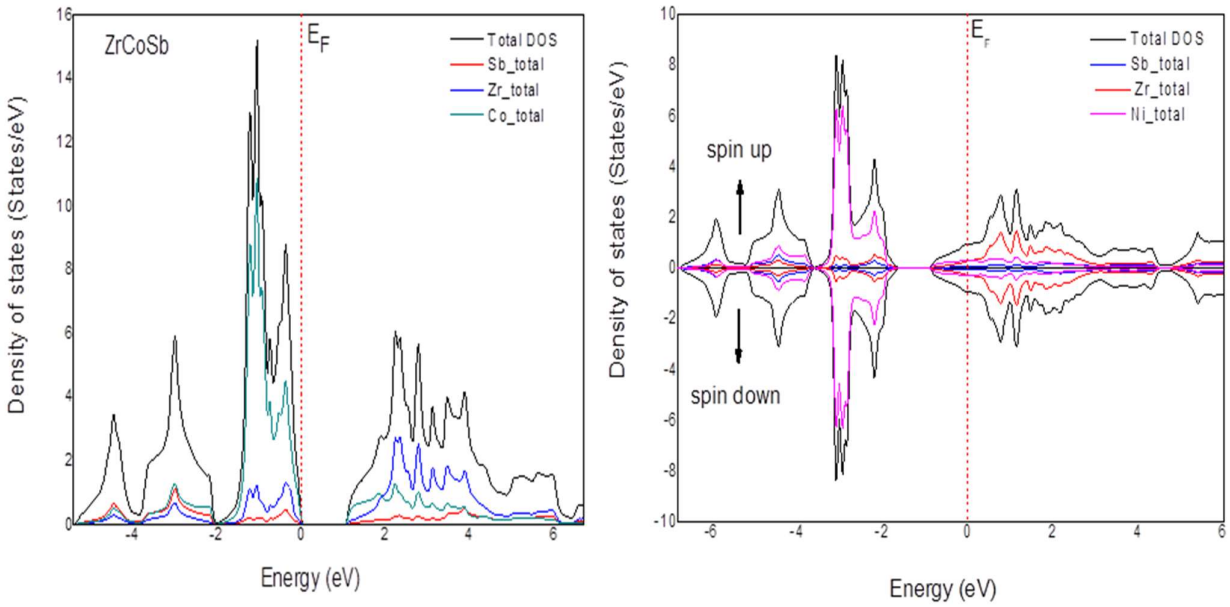

Figure III.6: la densité d'état totale d'état du composé ZrCoSb et ZrNiSb.

III.4 Les propriétés élastiques :

Afin de caractériser le comportement mécanique du composé ZrCoSb, de type Half-Heusler, nous avons étudié ses propriétés élastiques en nous basant sur sa structure cristalline cubique. Cette symétrie réduit le nombre de constantes élastiques indépendantes à trois, à savoir C_{11} qui décrit la rigidité directionnelle sous compression ou traction, C_{12} qui traduit la résistance au couplage mécanique entre directions perpendiculaires, et C_{44} qui mesure la résistance au cisaillement pur. À partir de ces constantes, plusieurs grandeurs mécaniques macroscopiques ont été dérivées, notamment les modules de compressibilité *B*, de cisaillement *G*, de Young *E*, le facteur d'anisotropie *A* et le coefficient de Poisson ν, Ces grandeurs mécaniques sont d'une grande utilité, non seulement pour évaluer la capacité des matériaux dans différentes applications technologiques, mais aussi pour bien comprendre leur comportement mécanique fondamental. Les propriétés élastiques et mécaniques mentionnées ci-dessus sont donc évaluées à partir des expressions analytiques obtenues en utilisant la méthode de Voigt-Reuss-Hill, qui permet une estimation fiable des modules macroscopiques à partir des constantes élastiques :

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \qquad \text{(III-4)}$$

$$G = \frac{G_R + G_V}{2} \qquad \text{(III-5)}$$

Où G_R et G_V sont respectivement le module de cisaillement de Reuss et le module de cisaillement de Voigt, respectivement, qui sont donnés par :

$$G_V = \frac{3C_{44} + C_{11} - C_{12}}{5} \qquad \text{(III-6)}$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \qquad \text{(III-7)}$$

$$E = \frac{9BG}{3G + B} \qquad \text{(III-8)}$$

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \qquad \text{III-9)}$$

$$\nu = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \qquad \text{III-10)}$$

Les résultats obtenus pour les propriétés structurelles et électroniques du composé ZrCoSb montrent que l'utilisation de l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) pour la fonction d'échange-corrélation permet une très bonne concordance avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Par conséquent, cette approximation GGA a été adoptée pour l'étude des propriétés élastiques du composé ZrCoSb.

Les constantes élastiques calculées respectent les critères de stabilité mécanique de Born, à savoir C11 > 0, C44 > 0, C11 - C12 > 0, C11 + 2C12 > 0, Ces résultats confirment que le composé ZrCoSb est mécaniquement stable dans sa phase cubique, Par ailleurs, la valeur élevée de C_{11} comparée à C_{12} et C_{44} indique une forte résistance à la compression directionnelle.

Le module de compressibilité B, déterminé selon la méthode de Voigt-Reuss-Hill, est estimé à 139,31 GPa, en très bon accord avec celui obtenu par l'ajustement des courbes énergie-volume selon l'équation d'état de Murnaghan. Cette cohérence entre les méthodes confirme la fiabilité des calculs élastiques et met en évidence la stabilité mécanique remarquable du composé ZrCoSb.

Tableau III-4 : Constantes élastiques de nos composé ZrCoSb

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	B/G	A
ZrCoSb	272.1093	72.5378	76.4417	139.061	85.779	213.448	0.244	1.62	0.77

Le module de cisaillement (G) est le signe de la résistance d'une matière à la déformation par cisaillement. Il s'agit, dans le cas du composé ZrCoSb, d'un calcul équivalant à 85,779 GPa, représentant une résistance moyenne par rapport à cette forme de déformation. Le module de Young (E), représentant la rigidité linéaire d'une matière, s'établit à 213,448 GPa, rendant compte que le ZrCoSb est mécaniquement rigide. Cette quasi-rigidité s'explique par la forte liaison interatomique présente dans ce composé.

L'anisotropie élastique a été évaluée à l'aide du facteur de Zener A, qui vaut 0,76 dans le composé ZrCoSb. Comme cette valeur est inférieure à 1, il en résulte que le composé est anisotrope élastiquement, autrement dit, ses propriétés mécaniques varient suivant le sens cristallographique.

La ductilité ou la fragilité du ZrCoSb a été examinée par l'utilisation du rapport de Pugh (B/G) et du coefficient de Poisson (ν). Le rapport B/G du ZrCoSb est de 1,62, qui est en dessous du seuil critique de 1,75, ce qui classe ce matériau comme fragile selon ce critère. De plus, le coefficient de Poisson ν=0,241 est également en dessous de la limite de ductilité ν >0,26 selon la règle de Frantsevich, ce qui confirme également le comportement fragile du composé.

Il convient également de signaler que cette valeur de ν suggère une contribution mixte des liaisons ioniques et covalentes dans la structure électronique du ZrCoSb, typique des alliages de type Heusler.

En conclusion, bien que le ZrCoSb ait une rigidité mécanique élevée, ses valeurs de B/G et de ν indiquent clairement qu'il s'agit d'un matériau fragile et anisotrope, ce qui pourrait limiter certaines applications structurelles mais reste favorable dans des domaines comme les dispositifs thermoélectriques, où une forte rigidité et une faible ductilité sont souvent acceptables, voire bénéfiques.

Conclusion :

En étudiant différentes propriétés concernant les composés ZrCoSb et ZrNiSb en utilisant l'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW), implémentée dans le code Wien2k, plusieurs caractéristiques ont été notées.

L'étude des propriétés structurales a démontré que nos composés sont stables dans la structure cubique de type 2 ; de plus les résultats montrent que le ZrCoSb est stable dans l'état non magnétique, tandis que le composé ZrNiSb est stable dans l'état ferromagnétique.

L'étude des propriétés électroniques a montré que ZrCoSb présente un comportement semi-conducteur avec un gap indirect $L \rightarrow X$, tandis que ZrNiSb révèle un caractère métallique, soulignant ainsi une transition électronique importante entre les deux composés. Bien que les propriétés élastiques n'aient pas été calculées pour ZrNiSb en raison de son comportement métallique, celles de ZrCoSb ont confirmé une stabilité mécanique remarquable, renforçant son potentiel pour des applications dans les dispositifs électroniques et thermoélectriques.

Référence :

[1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienne: Vienna University of Technology, 2001.

[2] D. Singh, Plane Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Boston; Dordrecht; Londres: Kluwer Academic Publishers, 1994.

[3] F. D. Murnaghan, «The compressibility of media under extreme pressures,» *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,* vol. 30, 1944.

[4] M. Project, «Materials Project,» [En ligne]. Available: https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-22377.

[5] R. F. Righini and R. G. Marazza, Journal of the Less-Common Metals, vol. 39, 1975.

[6] E. Şaşıoğlu, M. Tas, S. Ghosh, W. Beida, B. Sanyal, S. Blügel, I. Mertig et I. Galanakis, « Spin gapped metals: A novel class of materials for multifunctional spintronic devices,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* vol. 615, p. 172792.

Conclusion générale

Conclusion Générale :

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques des alliages ZrCoSb et ZrNiSb Half-Heusler en utilisant la méthode FP-LAPW (Full Potential Linear Augmented Plane Wave) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité (DFT), avec l'approximation GGA, tel que mis en œuvre dans le code WIEN2k.

D'abord, nous déterminons les propriétés structurelles des deux composés, notamment le paramètre de réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa première dérivée (B'). Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données théoriques disponibles dans la littérature pour le composé ZrCoSb.

En ce qui concerne les propriétés élastiques, nous nous sommes limités à l'étude du composé ZrCoSb. Les constantes d'élasticité calculées montrent que ce composé est mécaniquement stable, anisotrope et fragile, ce qui correspond au comportement typique des alliages Half-Heusler similaires. Aucune étude des propriétés élastiques de ZrNiSb n'a été réalisée dans ce travail.

Enfin, l'analyse des propriétés électroniques révèle que le composé ZrCoSb est un matériau semi-conducteur à gap indirect, avec une valeur de gap estimée à 1,09 eV, indiquant un fort potentiel pour les applications en optoélectronique.

En revanche, le composé ZrNiSb présente une nature métallique, ce qui en fait un meilleur candidat pour d'autres types de dispositifs électroniques.

الجمهورية الجزائرية الديموقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة عبد الحميد بن باديس-مستغانم-
كلية العلوم الاجتماعية و الإنسانية

تصريح شرفي خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز البحث

أنا الممضي أدناه،

الطالب(ة): عقيوني نجاة ..... رقم التسجيل الجامعي: 202037032961

الحامل لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 117677073 والصادرة بتاريخ: 2020/02/28

عن مستغانم

المسجل ب **كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي / قسم** الفيزياء

شعبة علوم المادة / التخصص فيزياء المواد

والمكلف بإنجاز مذكرة ماستر بعنوان:

Étude ab initio d'un nouveau composé Half-Heusler à base de Fe

أصرح بشرفي أني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات العلمية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث ، وأتحمل المسؤولية الشخصية عن كل المحتوى المتضمن في البحث المذكور أعلاه .

التاريخ: 2025/06/12

إمضاء المعني

عقيوني