

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Ahmed Zabana, Relizane
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés



MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :
Génie chimique
Intitulé

Étude DFT des propriétés thermodynamique d'un alliage half-Heusler synthétisé
à base de métaux alcalins

Présenté par :

Mlle : **BOUZAR Bochra**

Mlle : **BOUAZZA Yousra**

Devant les membres de jury :

Président : Mr **ZAHRAOUI Mehdi**

Encadreur : Mr **GUERMIT Youcef**

Examineur : Mr **HOCINE Kamel**

Maître de conférences (A)(U. Relizane)

Maître de conférences (A)(U. Relizane)

Maître de conférences (A)(U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Dieu soit loué pour la santé, la volonté, le courage et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de la période de préparation et de minutie de ce travail et qui nous ont permis de mener à bien cet humble travail.

Dieu soit loué pour la santé, la volonté, le courage et la détermination qui nous ont accompagnés tout au long de la période de préparation et de minutie de ce travail et qui nous ont permis de mener à bien cet humble travail.

Ce travail est non seulement le fruit de notre courage, de nos sacrifices, de notre patience et de notre endurance, mais aussi le fruit de la participation de nombreuses personnes qui nous sont chères.

Son succès dépend d'une série d'interventions physiques, morales et intellectuelles.

Tout d'abord, nous voudrions remercier Dieu Tout-Puissant qui nous a éclairés sur le droit chemin et nous a donné la force, la volonté et la santé pour faire ce travail.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à remercier notre superviseur, le **Dr. GUERMIT YUCEF**, professeur de lettres, pour son soutien et ses conseils tout au long de notre recherche.

Nos remerciements vont d'abord et avant tout au corps professoral et au personnel administratif du Département de génie chimique pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui font de leur mieux pour offrir à leurs étudiants une formation à jour.

Nous remercions également les membres du jury **Mr. ZAHRAOUI Mehdi** et **Mr. HOCINE Kamel**

Pour ce que vous avez donné et vous faites toujours de votre mieux, et le don et la générosité sont toujours votre adresse. Veuillez accepter toutes nos expressions de remerciement, d'amour et de gratitude.

Et n'oubliez pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nos sincères remerciements vont à tous nos parents et amis, qui nous ont toujours encouragés dans la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous.

Dédicace 1

Je dédie ce travail à :

- ✚ tous ceux qui croient que les graines d'un changement réussi sont en nous-mêmes avant qu'elles ne se manifestent ailleurs...
- ✚ Ma mère, **Fatima**, qui m'a encouragé avec amour et affection, et a été la première source de motivation et d'encouragement dans ma carrière scientifique, que Dieu la préserve et qu'Il la prolonge.
- ✚ Mon cher père Mr. **Laredj**, qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui que Dieu le préserve et le soutienne comme notre soutien.
- ✚ Mon frère **Abdelmadjide**
- ✚ Mes sœurs , **Samira, Naziha, Farida, Anissa et Ferdous.**
- ✚ Mon amie proche , **Safia** , qui m'a soutenue dans mon travail .
- ✚ A mon honorable professeur, le **Dr. GUERMIT YUCEF** qui, chaque fois que la route devant moi devient sombre, j'ai recours à lui, et il l'éclaire pour moi, et chaque fois que le désespoir descend en moi, il plante en moi l'espoir d'avancer.
- ✚ À tous ceux qui m'ont encouragé dans mon cheminement vers l'excellence et le succès
- ✚ Et à tous les membres de ma famille, petits et grands.
- ✚ A Ma copine de travail **Yousra.**

Dédicace 2

✚ À tous ceux qui croient que les graines d'un changement réussi sont en nous-mêmes avant qu'elles ne soient dans d'autres choses...

✚ Ma mère, **Fatima** qui m'a encouragé avec amour et affection, et a été la première source de motivation et d'encouragement dans ma carrière scientifique, que Dieu la préserve et la prolonge.

✚ Mon cher père Mr. **Rachid** qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui que Dieu le préserve et le soutienne comme notre soutien.

✚ A mon honorable professeur, le **Dr. GUERMIT YUCEF** Qui, chaque fois que la route devant moi devient sombre, j'ai recours à lui, et il l'éclaire pour moi, et chaque fois que le désespoir descend en moi, il implante en moi l'espoir d'avancer.

✚ Dieu le préserve et le soutienne comme notre soutien.

✚ Mes frères **Mohamed et Youcef**

✚ Mes sœur **Rawan et Nesma**

✚ À tous ceux qui m'ont encouragé dans mon cheminement vers l'excellence et le succès

✚ Et à tous les membres de ma famille, petits et grands.

✚ Mon ami est au travail **BOUZAR Bochra**

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé Heusler RhZrSb à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) et l'approximation de la densité locale (LDA) pour le potentiel d'échange-corrélation. L'objectif est d'évaluer la stabilité du composé, d'analyser son comportement électronique, et d'estimer ses propriétés thermodynamiques afin de déterminer son potentiel pour des applications électroniques ou thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que RhZrSb est un semi-conducteur à gap indirect de 1.26 eV, ce qui le rend adapté pour un transport contrôlé des porteurs de charge. L'étude thermodynamique, notamment à travers le calcul de la température de Debye, révèle des informations sur la rigidité du réseau cristallin et le comportement thermique du matériau. Ces résultats confirment les caractéristiques prometteuses de ce composé pour des applications technologiques avancées dans le domaine des semi-conducteurs et des matériaux thermiques.

Mot clé : Heusler, DFT, FP-LAPW, LDA.

Abstract

In this work, the structural, electronic, and thermodynamic properties of the Heusler compound RhZrSb were investigated using Density Functional Theory (DFT) as implemented in the WIEN2k code, based on the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method and the Local Density Approximation (LDA) for the exchange-correlation potential. The aim of the study is to evaluate the structural stability of the compound, analyze its electronic behavior, and assess its thermodynamic properties to determine its suitability for electronic or thermoelectric applications. The results show that RhZrSb exhibits semiconducting behavior with an indirect band gap of 1.26 eV, making it favorable for controlled charge carrier transport. The thermodynamic study, including the calculation of Debye temperature, provides insights into the crystal lattice rigidity and high-temperature behavior of the material. These findings confirm the promising characteristics of this compound for advanced technological applications in semiconducting and thermic materials.

Key words: Heusler, DFT, FP-LAPW, LDA

المخلص

في هذا العمل، تمت دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، والترموديناميكية لمركب RhZrSb. باستخدام نظرية دالة الكثافة DFT، كما هي مطبقة في برنامج Wien2k، بالاعتماد على طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية ذات الجهد الكامل FP-LAPW مع استخدام تقريب الكثافة المحلية LDA لمعالجة جهد التبادل-الارتباط. تهدف هذه الدراسة إلى تقييم استقرار المركب وتحليل سلوكه الإلكتروني، إضافة إلى تقدير خصائصه الترموديناميكية بغرض تحديد قابليته للاستعمال في التطبيقات الإلكترونية أو الحرارية الكهربائية. أظهرت النتائج أن المركب RhZrSb يتميز بطابع شبه موصل بفجوة

طاقة غير مباشرة تبلغ 1.26 إلكترون-فولت، مما يجعله مناسبًا لنقل مضبوط لحاملي الشحنة. كما أظهرت الدراسة الترموديناميكية، لا سيما حساب درجة حرارة ديبياي، مؤشرات على صلابة الشبكة البلورية وسلوك المادة تحت درجات حرارة مرتفعة. تؤكد هذه النتائج الخصائص الواعدة لهذا المركب، مما يجعله مرشحًا جيدًا لتطبيقات تكنولوجية متقدمة في مجال المواد شبه الموصلة والحرارية.

الكلمات المفتاحية: Heusler, DFT, FP-LAPW, LDA

Sommaire

Introduction générale.....	2
I-1 Introduction.....	6
I-2 Type d'alliage de Heusler	7
I-2-1 Les alliages demi-Heusler	7
I-2-2 Les alliages full Heusler	7
I-2-3 Alliages Heusler inverses	7
I-2-4 Alliages quaternaire –Heusler.....	7
I-3 Structure cristalline.....	8
I-3-1- Structure cristalline des alliages Half-Heusler	8
I-3-1- a. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler...	10
I-3-2-Structure cristalline des alliages Heusler (Full-Heusler)	10
I-4-Température de Curie.....	12
I-5-Comportement magnétiques des matériaux.....	13
I-5-1-Matériaux Diamagnétiques (DM).....	14
I-5-2-Matériaux Paramagnétiques (PM).....	15
I-5-3-Matériaux Ferromagnétiques (FM).....	16
I-5-4- Matériaux Antiferromagnétiques (AFM).....	17
I-6-Les applications	18
I-7-Conclusion.....	19
II- Méthode de calcul.....	25
II.1. Introduction.....	25
II.1.1 L'équation de Schrödinger	25
II.1.2.1 : L'approximation de Born-Oppenheimer.....	26
II.1.2.2 Approximations hartree et hartree –fock.....	27
II.1.2.2-1.Approximation de Hartree (électrons libres)	27
II.1.2.2-2L'approximation de Hartree – Fock.....	28
II.1.3.Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	29
II.1.4 les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	30
II.1.5 Equationsde kohn-sham.....	30
II.1.5.Résolutiondes équations de Kohn-Sham.....	31
II.1.6 L'Approximation de la Densité Locale (LDA).....	32
II.1.7 L'approximation de la densité locale spin (LSDA).....	33
II.1.8 Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	34
II.1.9 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistant).....	37
II.2 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW).....	37
II.2.1 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	37
II.2.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	38
II.2.3Développementenorbitaleslocales.....	38
II.2.4 La Méthode LAPW+LO.....	39

II.2.5 Le principe de la méthode FP-LAPW.....	40
II.5. Le code Wien2k.....	41
Résultats et discussions.....	48
III-1 : Introduction.....	48
III-2 : Méthode de calculs.....	48
III-3 Propriétés structurelles.....	49
III-4- Propriétés électroniques.....	51
III-5-Propriétés thermodynamiques.....	54
III-5-1 Volume.....	55
III-5-2 Chaleur spécifique à volume constante (Cv).....	56
III-5-3 Température de Debye (θ_D).....	57
III-5-4 Coefficient de dilatation thermique.....	59
III-5-5 Chaleur spécifique à pression constante (Cp).....	60
Conclusion générale.....	61

Listes des figures

N° Figure	Désignations	page
Figure I-1	Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [6].	06
Figure I-2	structure cristalline des alliages Heusler et demi-Heusler [9]	08
Figure I-3	Structures cristallines de composés demi Heusler (XYZ) et full-heusler (X ₂ YZ)	09
Figure I-4	Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : a) régulière ; b) inverse	11
Figure I-5	Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu ₂ MnAl , (b) désordre de type CsCl, (c) désordre de type CaF ₂ , (d) désordre de type BF ₃ , (e) désordre de type NaTl et (f) désordre de type tungstène.	12
Figure I-6	Température de Curie T _c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [29].	13
Figure I-7	Comportement magnétique des matériaux, effet de l'orientation du moment.	14
Figure I-8	(a) les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique, (b) la variation thermique de la susceptibilité magnétique pour une substance diamagnétique.	15
Figure I-9	(a) paramagnétisme un réseau de spins , (b) variation d'aimantation sous champ appliqué , (c) variation thermique de $1/z$	16
Figure I-10	(a) un réseau de spins, (b) variation de l'aimantation sous champ appliqué , (c) variation thermique de $1/z$, (d) variation thermique de l'aimantation spontanée.	17

Figure I-11	(a) : un réseau de spins, (b) : variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) : variation thermique de $\chi^{1/2}$	17
Figure II-1	Processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham	32
Figure II-2	diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.	36
Figure II-3	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	38
Figure III-1	Structure cristalline du RhZrSb	48
Figure III-2	Variation de l'énergie totale en volume pour RhZrSb	49
Figure III-3	Structure de bande RhZrSb	50
Figure III-4	Densité d'états totale et partielle (states/eV) de RhZrSb	51
Figure III-5	variation de volume en fonction de la température à différentes pressions	53
Figure III-6	Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température à différentes pressions	54
Figure III-7	Variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de RhZrSb	55
Figure III-8	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions d'alliage.	56
Figure III-9	Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température à différentes pressions de RhZrSb	58

Introduction

Introduction

L'électronique est une branche essentielle de la technologie moderne, elle s'occupe de l'étude et de l'utilisation des charges électriques, principalement à travers des composants comme les transistors, les diodes, les résistances et les circuits intégrés. Grâce à elle, on a pu miniaturiser les appareils, automatiser des tâches et améliorer notre quotidien d'une manière impressionnante.

Aujourd'hui, l'électronique est partout : dans nos smartphones, nos ordinateurs, les systèmes de sécurité, les voitures intelligentes, sans oublier les appareils médicaux comme les scanners ou les pacemakers. Elle est aussi au cœur des systèmes de communication, que ce soit pour internet, les satellites ou les réseaux mobiles [1,2].

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique se situe entre celle des conducteurs (comme le cuivre) et celle des isolants (comme le verre). Ce comportement particulier leur permet de jouer un rôle fondamental dans le monde de l'électronique moderne. Le semi-conducteur le plus connu est sans doute le silicium, largement utilisé dans la fabrication des composants électroniques comme les transistors, les diodes, les circuits intégrés, et bien sûr les microprocesseurs. Grâce à ces matériaux, on peut contrôler le passage du courant de façon précise, ce qui est essentiel pour faire fonctionner des appareils électroniques [3].

Les semi-conducteurs sont aujourd'hui au cœur de nombreuses technologies :

Informatique : dans les processeurs et les mémoires des ordinateurs et téléphones.

Énergie : dans les panneaux photovoltaïques, où ils transforment la lumière en électricité.

Médecine : dans les capteurs utilisés pour les appareils d'imagerie médicale.

Transports : dans les voitures électriques et les systèmes de gestion électronique.

Télécommunications : dans les équipements réseau et les antennes 5G. [3,4].

Les composés de Heusler et demi-Heusler sont des alliages inter métalliques, généralement formés à partir de trois ou quatre éléments, dont la structure cristalline particulière leur confère des propriétés électroniques et magnétiques remarquables. Ce qui les rend uniques, c'est leur capacité à présenter un comportement métallique, semi-conducteur ou même ferromagnétique, selon leur composition. Les composés Heusler complets (de type

X₂ YZ)

contiennent deux atomes d'un métal de transition (X), un atome d'un autre métal, et un atome d'un élément sp (Z), souvent un semi-métal. De leur côté, les demi-Heuslers (de type XYZ) ont une structure similaire mais avec un site atomique vacant, ce qui modifie leurs propriétés.

[5].Leurs principales utilisations :

Spintronique : Plusieurs composés Heusler sont des demi-métaux ferromagnétiques, ce qui en fait des candidats idéaux pour les dispositifs de mémoire magnétique, comme les MRAM (Magnetic Random Access Memory).

Thermoélectricité : Certains composés demi-Heusler montrent de bonnes performances pour convertir la chaleur en électricité, ce qui est prometteur pour la récupération d'énergie dans les moteurs ou les systèmes industriels.

Photonique et capteurs : Grâce à leurs propriétés électroniques ajustables, ils sont utilisés dans les capteurs infrarouges ou comme matériaux actifs dans certains dispositifs optoélectroniques. **Électronique de puissance** : Certains alliages demi-Heusler offrent une bonne stabilité thermique et électrique, ce qui les rend intéressants pour des dispositifs haute performance [6]

Dans notre recherche on a travaillé sur le matériau RhZrSb avec utilisation d'un code (Wien2k). On a détaillé l'étude structurale, électroniques avec LDA. En plus les propriétés thermodynamiques.

Notre travail est divisé en trois chapitres : le premier chapitre décrira une présentation détaillée sur les Heusler. Le deuxième chapitre a pour but de décrire quelques méthodes numériques. Le troisième chapitre contient également nos résultats trouvés concernant les différentes propriétés étudiées en l'occurrence structurales, électroniques, non magnétiques et thermodynamique de composé RhZrSb

A la fin, notre travail est conclu et justifié par une conclusion générale résumant les résultats obtenus.

Référence :

[1] Grosjean, C. (2018). L'électronique pour les débutants. Dunod.

[2] Dupont, J.-M. (2016). Composants et circuits électroniques : Principes et applications. Éditions Technip.

[3] Benachir, M. (2015). Physique des semi-conducteurs. Ellipses.

[4] Delamarre, F. (2019). Les composants électroniques : du composant discret au circuit intégré. Dunod.

[5] Pierre, J. (2015). Magnetisme et structure électronique des composés de Heusler. Techniques de l'Ingénieur.

[6] Disalvo, F. J. (1999). Thermoelectric Cooling and Power Generation. *Science*, 285(5428), 703–706.

Chapitre I

I-1- Introduction

Depuis plus de 100 ans [1,2], l'histoire de l'une des classes les matériaux les plus passionnants a été découverte en 1903 par l'ingénieur Fritz Heusler, où un alliage avec une formule de type Cu_2MnAl est trouvé comme un matériau ferromagnétique bien qu'aucun de ces éléments constitutifs ne soit un matériau magnétique [3,4]. Ils se divisent en deux grandes classes selon leur composition chimique: les Heusler complets (Full Heuslers) d'une composition X_2YZ , et les semi-Heusler (Half-Heuslers) d'une composition XYZ. Les propriétés de nombreux composés Heusler peuvent prédire simplement en comptant le nombre d'électrons de valence [5]. Par exemple, les alliages de Heusler non magnétique composés a environ 27 électrons de valence sont supraconducteurs, par contre les semi- conducteurs affichent une autre catégorie importante avec plus de 250 composées . Cette découverte a donné naissance à une nouvelle catégorie de matériau, Aujourd'hui, elles comportent plus de 3000 composés Heuslers avec une variété de propriétés ce qui rend cette classe des matériaux la plus prometteuses.

X_2YZ Heusler compounds

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

Fig I-1 :Tableau périodique des éléments. Les éléments X en rouge, Y en bleu et Z en vert. Un grand nombre d'alliages Heusler est possible d'être formé par la combinaison des différents éléments indiqués au tableau [6].

I-2- Type d'alliage de Heusler :**I-2-1. Les alliages demi-Heusler :**

Les alliages de cette classe ont une formule chimique de type XYZ avec une stœchiométrie (1 :1 :1) ; dans le cas général, ces alliages peuvent être compris comme des composés constitués de deux parties, une partie covalente et l'autre partie ionique. Les atomes X et Y ont un caractère cationique distinct alors que Z peut être considéré comme l'équivalent anionique [6,7,8]. L'électronégativité de ces éléments est prise comme un bon paramètre pour les trier l'élément le plus électropositif se place au début de la formule, et l'élément le plus électronégatif se trouve en fin de la formule. Les éléments X et Y peuvent être des éléments d'un groupe principal, des métaux de transitions ou des éléments des terres rares. L'élément Z est aussi un élément d'un groupe principal mais de la seconde moitié de la classification périodique comme le Ge, Sn, Sb. Exemples de ces composés: LiAlSi, ZrNiSn, LuAuSn [9,10].

I-2-2- Les alliages full Heusler :

X_2YZ est la formule générale des alliages Heusler. avec une stœchiométrie (2 :1 :1), dont X et Y sont des métaux de transition où les éléments X sont les atomes les plus électropositifs se trouvant en deux fois au début de la formule et les atomes Z qui appartiennent au groupe (III), (IV) ou (V) du tableau de Mendeleïev sont les éléments les plus électronégatifs placés à la fin de la formule. Dans des cas rarissimes, l'élément Y peut être remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux.

I-2-3- Alliages Heusler inverses :

Les Full-Heusler inverses ont la formule X_2YZ où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$) une structure inverse et différente est observée [11], les composés inverses Heusler cristallisent dans la structure dite XA ou $X\alpha$, où la séquence des atomes est X-X-Y-Z et le prototype est Hg_2TiCu

I-2-4- Alliages quaternaire –Heusler :

Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition. Celle de type LiMgPdSn, également connu sous le nom de composés quaternaire-Heusler de type LiMgPdSb. La valence de X' est plus

basse que la valence de X, et la valence de l'élément Y est inférieure à la valence des deux X et X'.

I-3- Structure cristalline :

Les alliages Heusler peuvent être classés en deux classes selon leurs structure cristalline et la structure de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline. Plusieurs propriétés de ces alliages dépendent de l'ordre atomique et les quantités de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau qui provoquent des changements considérables dans leurs structures électroniques, et aussi dans leurs propriétés magnétiques en particulier celles du transport [12].

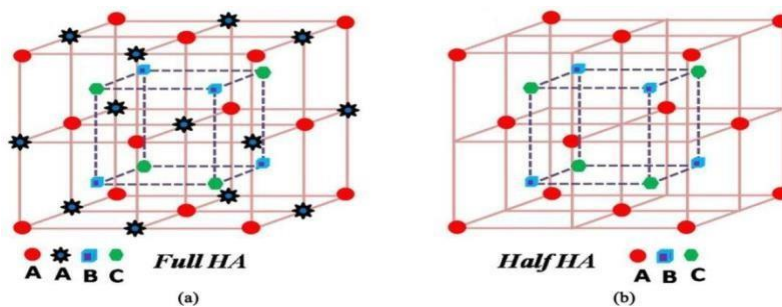


Fig I-2 : structure cristalline des alliages Heusler et demi-Heusler

I-3-1- Structure cristalline des alliages Half-Heusler :

Les alliages Half-Heusler avec une stœchiométrie (1 :1 :1) et une formule générale XYZ se cristallisent dans une structure cubique non-Centro symétrique $C1_b$ qui appartient au groupe d'espace (F-43m N° 216)[13]. En général, la structure des demi-Heusler est caractérisée par l'interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), elle est décrite selon le prototype RhZrSb où les atomes X et Y forment une maille de type NaCl et les éléments Y et Z construisent un sous-réseau de type ZnS[14]. Mais élément, ce prototype ne s'accorde pas avec la majorité des alliages demi-Heusler [10] qui s'arrange selon le composé MgCuSb [14, 15, 16], où les éléments Y et Z forment un sous-réseau covalent de type ZnS, alors que les éléments X les plus électropositifs et Y les plus électronégatifs forment une maille de type NaCl. La structure des demi-Heusler est représentée dans la (fig I.2)[17].

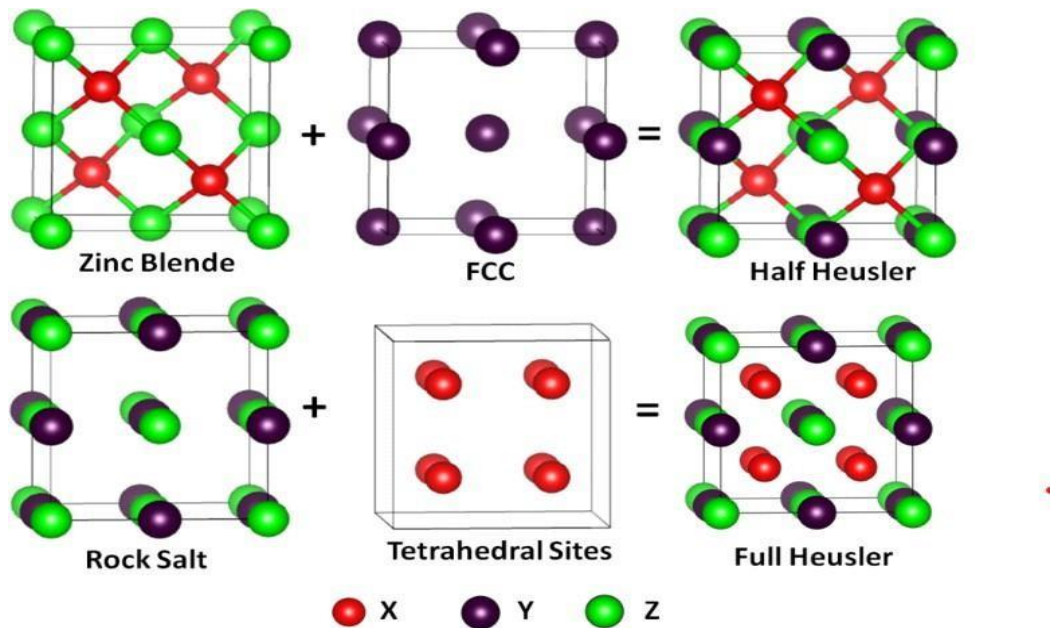


Fig I-3: Structures cristallines de composés demi Heusler (XYZ) et full-heusler (X₂YZ)

Ce type de structure demi-Heusler peut être caractérisé par l’interpénétration de trois sous-réseaux cubique à faces centrées (cfc), dont chacun est occupée par les atomes X, Y et Z [18]. Les positions occupées sont 4a (0, 0, 0), 4b (1/2, 1/2, 1/2), et 4c (1/4, 1/4, 1/4). En principe, trois arrangements atomiques non équivalents sont possibles dans ce type de structures telles que résumés dans le Tableau. I.1 : Différents type d’occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Tableau. I.1 : Différents type d’occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

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

I-3-1- a. Différents types de désordre dans la structure des Half-Heusler :

La structure cristalline décrite précédemment de ces alliages est un arrangement atomique, ou la moindre modification dans l'empilement peut conduire à une nouvelle structure électronique avec de nouvelles propriétés. Plusieurs types de structure atomique désordonnée pour les Half-Heusler ont été observés, ces structures sont résumées dans le tableau (I.2)[19].

Tableau I.2. Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler [19].

Occupation des Sites	Formule générale	Type de structure			Groupe d'espace
		ICSD	SB	Pearson	
4a, 4b, 4c	XYZ	LiAlSi	C1 _b	cF16	F-43m (N°. 216)
4a= 4b, 4c	XZ ₂	CaF ₂	C1	cF12	Fm-3m (N°. 225)
4a, 4b, 4c=4d	X ₂ YZ	Cu ₂ MnAl	L2 ₁	cF16	Fm-3m (N°. 225)
4a= 4b, 4c=4d	XZ	CsCl	B2	cP2	Pm-3m (N°. 221)
4a= 4c, 4b=4d	YZ	NaTl	B32a	cF16	Fd-3m (N°. 227)
4a= 4b= 4c=4d	X	W	A2	cI2	Im-3m (N°. 229)

I-3-2-Structure cristalline des alliages Heusler (Full-Heusler) :

Ces composés se cristallisent dans la structure cubique dans le groupe d'espace cubique Fm3m (groupe d'espace N° 225) [20] , avec un prototype Cu₂MnAl noté souvent (L21) Dans ce prototype les atomes X occupent les sites tétraédriques (1/4, 1/4, 1/4), les atomes Y se trouvent au niveau des sites octaédriques (1/2,1/2,1/2) et les atomes Z sont placés au sommet (0, 0, 0) et aux centres des faces.

Dans le cas où le numéro atomique de l'élément Y est supérieur à celui de l'élément X ($Z(Y) > Z(X)$), une structure inverse et différente est observée. Souvent, cette structure inverse est désignée dans la littérature par X, avec le prototype CuHg₂Ti. Cette structure cristallise dans le groupe d'espace cubique F-43m (groupe d'espace N° 216) [20].

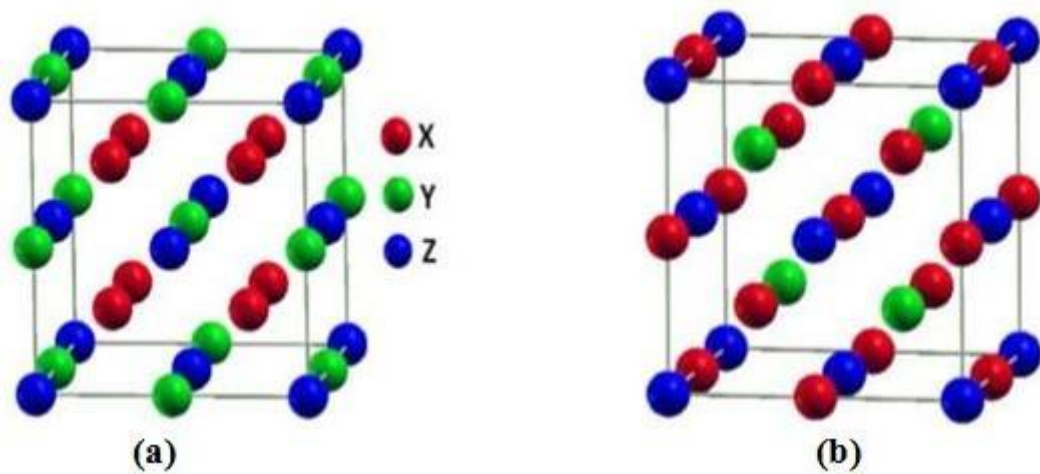


Fig-I-4 : Les deux structures d'Heusler (Full-Heusler) : **a**) régulière ; **b**) inverse
Généralement les atomes dans les alliages d'Heusler peuvent s'arranger sous plusieurs phases cristallographiques en fonction de l'ordre des atomes au sein de la maille cristalline où on distingue [20 ,21] :

- La phase L21 de type Cu_2MnAl a été expliquée précédemment, où tous les atomes sont parfaitement ordonnés.
- La phase B2 de type CsCl , où les sites correspondants aux atomes Y et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase C1 de type CaF_2 , les sites correspondants aux atomes X et Z sont occupés d'une manière aléatoire par ces deux atomes.
- La phase B32a de type NaTl où les atomes X qui occupent le réseau cfc, sont mélangés avec les atomes Y, alors que les atomes X sur les sites tétraédriques sont mélangés avec les atomes Z.
- La phase DO3 de type BF_3 , les atomes X et Y ou les atomes X et Z sont distribués de façon aléatoire.
- La phase A2 de type W (tungstène) où tous les sites atomiques sont occupés par hasard par les trois types d'atomes.

. Les six phases sont représentées sur la figure suivante :

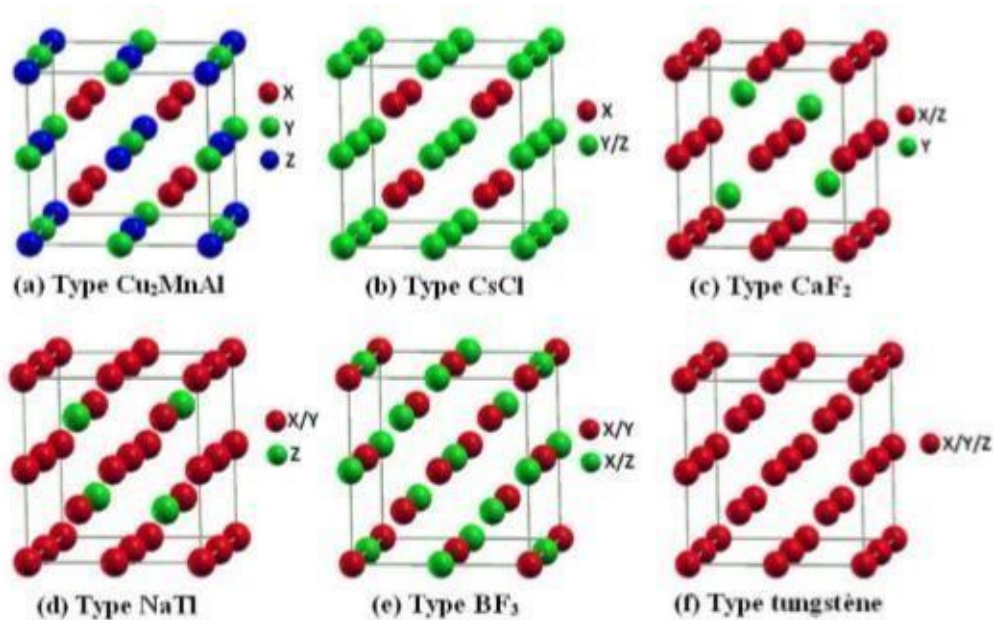


Fig I-5: Les différents types de désordre pouvant survenir dans la structure (half/full) Heusler: (a) désordre de type Cu_2MnAl , (b) désordre de type CsCl , (c) désordre de type CaF_2 , (d) désordre de type BF_3 , (e) désordre de type NaTi et (f) désordre de type tungstène.

Notant que le type désordre CaF_2 est observé seulement pour les demi-Heusler, tandis que le type désordre BiF_3 est observé pour les full-Heusler.

I-4- La température de Curie

Un point crucial dans le développement de matériaux semi-métallique magnétique est leur température de Curie T_c . Comparés aux semi-conducteur magnétique dilués (DMS), il est plus courant de trouver des alliages Heusler avec des températures de Curie supérieures à l'ambiante. Toutefois, il reste indispensable de prendre en compte ce facteur lors de développement de nouvelles compositions, il est en effet clair que T_c dépend fortement de la composition. La figure

I.5 présente les valeurs de la température de Curie pour une sélection des matériaux avec : (a) une structure Semi-Heusler et (b) une structure Full-Heusler. Nous pouvons y distinguer très nettement le Co_2FeAl avec une valeur de T_c proche de 12000 K, plus importante que celles de l'ensemble des

autres matériaux représentés.

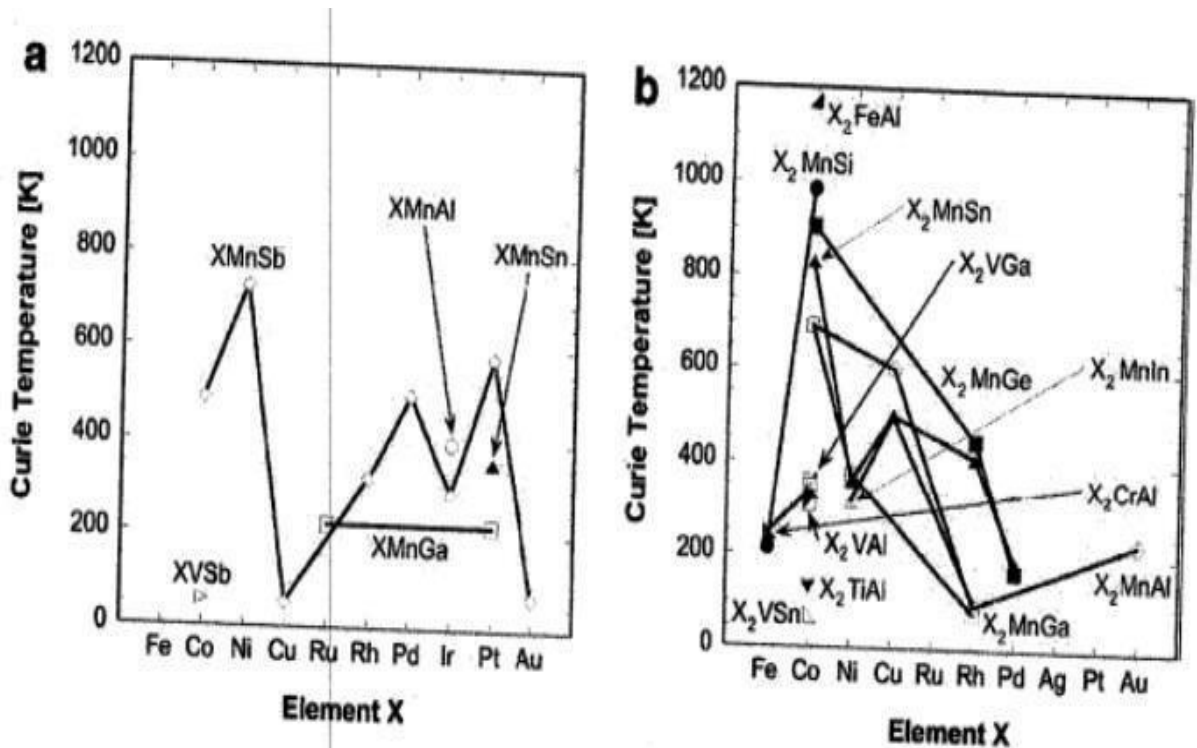


Fig I -6 : Température de Curie T_c pour un ensemble d'alliages (a) Semi-Heusler et (b) Full Heusler [22].

I-5- Comportement magnétiques des matériaux :

Le mouvement orbital et de rotation des électrons et l'interaction entre ces électrons est à l'origine du magnétisme. Différents types de matériaux magnétiques sont dus à la différence de leur réponse aux champs magnétiques externes. Certains matériaux sont beaucoup plus magnétiques que d'autres. La raison en est que, dans certains matériaux, il existe une forte interaction entre les aimants atomiques, où, comme dans d'autres matériaux, il n'y a pas d'interaction entre les aimants atomiques. L'orientation de moment, M et la susceptibilité χ dépend du comportement magnétique des matériaux (Fig .I.3) [23]

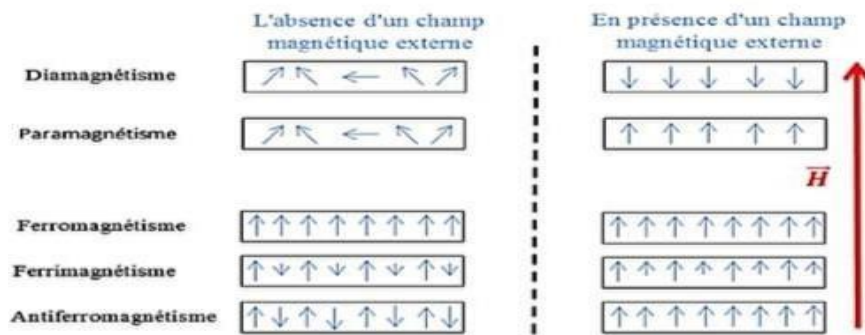


Fig I- 7 :Comportement magnétique des matériaux, effet de l'orientation du moment.

Ce comportement magnétique des matériaux peut être classé dans les cinq principaux groupes suivants :

I-5-1- Matériaux Diamagnétiques (DM) :

On parle de diamagnétisme quand un matériau soumis à un champ magnétique externe, tous les électrons s'orientent dans le sens opposé au champ magnétique, alors l'aimant et le matériau se repoussent. Cette répulsion intervient à des degrés plus ou moins forts dans tous les matériaux, bien qu'elle soit généralement écrasée par d'autres types de magnétisme. Aussi, la répulsion entre un matériau diamagnétique et un aimant n'existe pas de façon intrinsèque : elle naît de la présence de l'aimant, et elle disparaît quand l'aimant est retiré ; ces matériaux présentent une susceptibilité magnétique négative et extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-5}). Le diamagnétisme est dû à un ralentissement des électrons sur leur orbitales : cette orbitale est comme une spire de courant, traversé par le flux magnétique de l'aimant. Ceci induit un courant de Lenz [24] et un champ magnétique opposé à celui qui lui a donné naissance et ralentit les électrons. Cette diminution de vitesse des électrons produit réduit la susceptibilité magnétique du matériau et il devient moins magnétisable. Si la susceptibilité magnétique est nulle, elle devient négative : donc répulsive. Un diamagnétique parfait offrirait une résistance maximale au passage du champ magnétique et présenterait une perméabilité nulle. Les métaux comme l'argent, l'or, le cuivre, le mercure ou le plomb, le quartz, le graphite, les gaz rares ainsi qu'une grande majorité des composés organiques se rangent dans cette catégorie.

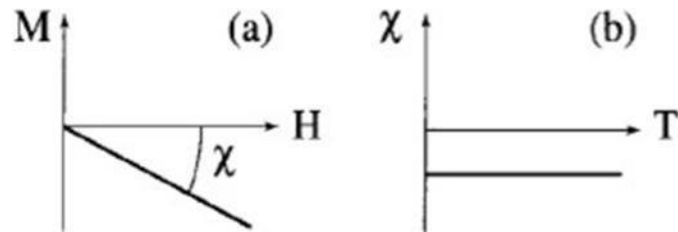


Fig I-8: (a) les variations de l'aimantation sous l'effet du champ magnétique, (b) la variation thermique de la susceptibilité magnétique pour une substance diamagnétique.

I-5-2-Matériaux Paramagnétiques (PM) :

Le paramagnétisme se manifeste, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, un matériau paramagnétique est susceptible d'acquies une aimantation orientée ayant le même sens que le champ magnétique appliqué. Les matériaux paramagnétiques sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive. Comme les matériaux diamagnétiques, ils sont classés non magnétiques, car ils ne présentent une aimantation qu'en présence d'un champ extérieur.

Sous l'effet de l'agitation thermique à température ambiante, les moments se présentent sous forme d'un arrangement chaotique, une forme de compensation mutuelle se dessine jusqu'à obtention d'une aimantation globale nulle, en appliquant un champ magnétique, les moments magnétiques ont tendance à s'aligner avec la direction du champ.

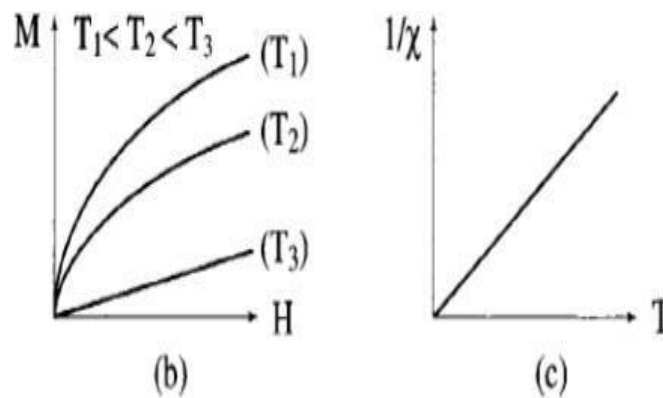


Fig I-9: (a) paramagnétisme un réseau de spins ,(b) variation d'aimantation sous champ appliqué ,(c)variation thermique de $1/\chi$

I-5-3-Matériaux Ferromagnétiques (FM) :

Lorsque nous pensons aux matériaux magnétiques, les matériaux les plus courants qui nous apparaissent sont le fer, le nickel et la magnétite. Ceux-ci sont généralement appelés substances ferromagnétiques. Dans ce type de corps ferromagnétiques, les moments magnétiques sont orientés parallèlement. Il existe alors une aimantation spontanée même en l'absence d'un champ magnétique appliqué. L'agitation thermique demeure impuissante à briser cet

Alignement tant que le matériau n'a pas atteint une certaine température T_C dite température de Curie. Avec ce type de matériaux on peut observer une grande orientation des moments magnétiques déjà avec des champs magnétiques extérieurs faibles. Les matériaux ferromagnétiques ont une susceptibilité Magnétique χ positive et grande.

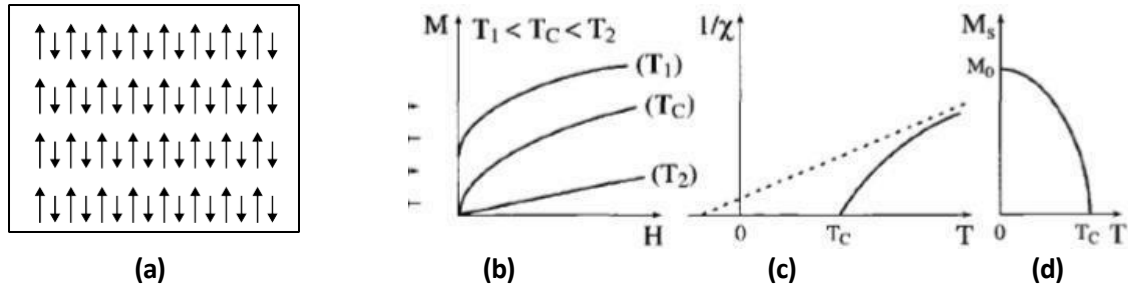


Fig I-10.:(a) un réseau de spins, (b) variation de l'aimantation sous champ appliqué , (c)variation thermique de $1/\chi$, (d) variation thermique de l'aimantation spontanée.

I-5-4- Matériaux Antiferromagnétiques (AFM) :

Les matériaux ferromagnétiques [24] présentent des alignements antiparallèles des moments magnétiques atomiques, ils sont égaux en grandeur et en sens inverse. L'aimantation du matériau total est alors nulle et présente une susceptibilité magnétique positive mais faible à comparer devant celle des matériaux ferromagnétiques.

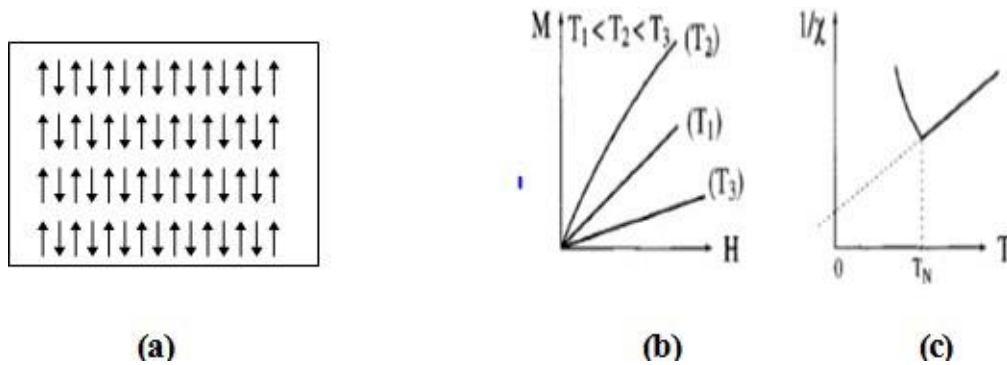


Fig-1-11: (a) : un réseau de spins, (b) : variation de l'aimantation sous champ appliqué, (c) : variation thermique de $1/\chi$

I.-6-Les applications :

Les alliages Heusler semi-conducteur sont des matériaux prometteurs pour une variété d'applications en raison de leurs propriétés qui ne sont généralement pas observées dans les semi-conducteurs composés courants. Ces diverses propriétés nous permis de les étudier pour exploiter d'intéressante et de nouveaux phénomènes, et les problèmes actuels tels que la crise énergétique ou la pollution de l'environnement, accentuent l'activité de recherche dans le domaine de matériaux thermoélectriques nouveaux et de meilleure qualité. Les composés Heusler ont déjà montré des résultats prometteurs dans certain nombre domaines comme le domaine de la thermoélectrique à base de semi-conducteurs [26-28], les thermoélectriques à base de demi-Heusler ont des conductivités thermiques élevée, et les principaux éléments constitutifs des demi-Heusler thermoélectriques sont relativement peu coûteux, non toxiques et abondants.

I-7-Conclusion

Nous avons défini les alliages Heuslers avec l'ensemble d'études de leurs différentes propriétés, où ils présentent un domaine très étendu et qui reste toujours en évolution grâce à leurs nombreux avantages et à leurs contributions qui peuvent être utilisés dans des technologies nouvelles et leurs applications dans plusieurs secteurs : comme le secteur médical, militaire, spatial, industriel, etc. Pour étudier ces alliages théoriquement plusieurs méthodes ont été proposer. Dans le deuxième chapitre nous allons donner quelques notions sur la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) afin de pouvoir étudier ses derniers.

Références:

- [1]: A. Kellou, N. E. Fenineche, T. Grosdidier, H. Aourag, C. Coddet, *Journal of applied physics*, Vol 94, No 5, (2003).
- [2]: Xinlin Yan, A. Grytsiv, P. Rogl, V. Pomjakushin, M. Palm, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 29, No 6, (2008)
- [3]: F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, *Verh DPG* 5 (1903) 220. μ
- [4]: F. Heusler, *Verh DPG* 5 (1903) 219.
- [5]: C. Felser, G.H. Fecher, B. Balke, *Angew Chem Int Ed* 46 (2007) 668.
- [6]: H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [7]: H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [8]: S. Sakurada, N. Shutoh, *Appl Phys Lett* 86 (2005) 082105.
- [9]: Spina, L., et al., Compositional and structural variations in the ternary system Li–Al–Si. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2003. 218(11): p. 740-746.
- [10]: Hohl, H., et al., Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999. 11(7): p. 1697.
- [11]: R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G. van Engen, K.H.J. Buschow, *Phys Rev Lett* 50 (1983)
- [12]: Xu, C.-N., et al., Preparation and characteristics of highly triboluminescent ZnS film. *Materials research bulletin*, 1999. 34(10-11): p. 1491-1500.
- [13]: Tang, W. and D. Cameron, Electroluminescent zinc sulphide devices produced by sol-gel processing. *Thin Solid Films*, 1996. 280(1-2): p. 221-226.
- [14]: Sebald, K., et al., Single-photon emission of CdSe quantum dots at temperatures up to 200 K *Applied Physics Letters*, 2002. 81(16): p. 2920-2922.

- [15]: Sun, L., et al., Significant increase of summertime ozone at Mount Tai in Central Eastern China. *Atmospheric chemistry and physics*, 2016.
- [16]: Basol, B.M., Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells. *Solar Cells*, 1988. 23(1-2): p. 69- 88.
- [17]: Lischka, K., Epitaxial ZnSe and Cubic GaN: Wide-Band-Gap Semiconductors with Similar Properties? *Physica status solidi (b)*, 1997. 202(2): p. 673-681.
- [18] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *Landolt-Börnstein - group III condensed matter*, vol. 19C. Berlin: Springer;75-184, (1988).
- [19]: Thomas, S.R., et al., Recent developments in the synthesis of nanostructured chalcopyrite materials and their applications: a review. *RSC advances*, 2016. 6(65): p. 60643-60656.
- [20]: H. ABBASSA, « Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des alliages d'Heusler », Université de Mostaganem, Thèse (2015).
- [21]: H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électroniques et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse (2013).
- [22]: A. Hirohata, M. Kikuchi, N. Tezuka, K. Inomata, *Current Opinion in Solide State and Material Science*, volume10, 93-107, 2006
- [23]: P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864 (1964).
- [24]: Pocholle, Georges. "Le courant électrique et la mécanique quantique." *Annales des Télécommunications*. Vol. 12. No. 9. Springer-Verlag, (1957).
- [25]: J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [26] Kieven, D., et al., *I-II-V half-Heusler compounds for optoelectronics: Ab initio calculations*. *Physical Review B*, 2010. **81**(7): p. 075208.
- [27]: Gruhn, T., *Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications*. *Physical Review B*, 2010. **82**(12): p. 125210.

[28]: Casper, F., R. Seshadri, and C. Felser, *Semiconducting half-Heusler and LiGaGe structure type compounds*. *physica status solidi (a)*, 2009. **206**(5): p. 1090-1095.

Liste des tableau:

Tableau I.1 : Différents type d'occupations des sites non équivalents dans la structure de type C1b.

Tableau I.2. Occupation des sites, les formules générales, les différentes structures des ordres atomiques et l'espace groupe des Half-Heusler[18].

Chapitre II

II.1- Introduction :

Dans un solide, les électrons et les noyaux sont considérés comme des particules élémentaires dont le comportement est décrit par les lois de la mécanique quantique. Les méthodes de calcul quantique des structures électroniques reposent principalement sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système donné, afin de déterminer les énergies propres et les fonctions d'onde du système. Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre cette célèbre équation, chacune nécessitant de nombreuses approximations [1]. Parmi ces approximations, on trouve celle de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock, qui permettent de résoudre l'équation de Schrödinger, mais ne sont pas efficaces pour un grand nombre de particules. C'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour Density Functional Theory) est désormais un outil théorique largement utilisé pour décrire et analyser les propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, en particulier ceux contenant un grand nombre d'électrons [2, 3].

II.1.1 L'équation de Schrödinger :

Un matériau est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction, qui pose un problème théorique fondamental de la physique du solide sur l'objectif de maîtriser cette organisation et prédire les propriétés physico-chimiques de ces substances. Il est clair que la mécanique classique est impuissante pour la résolution de ce type de système, donc il faut faire appel à la mécanique quantique à travers la résolution de l'équation de Schrödinger [4]:

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

Où :

\hat{H} : est l'hamiltonien du système.

E : est l'énergie totale du système.

Ψ : Sa fonction d'onde (fonction propre).

Dans un système de N corps (N noyaux et n électrons) l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq k}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_i^n \sum_K^N \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iK}} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_K^N \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 + \frac{1}{2} \sum_K^N \sum_k^N \frac{Z_K Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{kl}} \quad (\text{II.2})$$

Où : m : la masse de l'électron.

r_{ij} : est la distance entre l'électron i et l'électron j .

M_k : est la masse du noyau.

R_{kl} : est la distance entre les centres des noyaux k et l .

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux k et l .

D'une façon condensée. \hat{H} s'écrit :

D'une façon condensée. \hat{H} s'écrit :

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{N-e} + T_N + V_{N-N} \quad (\text{II.3})$$

Où

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{e-e} : L'énergie d'interaction électron-électron.

V_{N-e} : L'énergie d'interaction noyau-électron.

V_{N-N} : L'énergie d'interaction noyau-noyau.

La résolution analytique de l'équation de Schrödinger (II.2) d'un système de particules en interaction est impossible. Donc Pour trouver une solution de cette équation on doit faire des approximations, parmi elles l'approximation de Born-Oppenheimer [5].

II.1.2.1 : L'approximation de Born-Oppenheimer

Puisque la masse du noyau est très lourde devant celles des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer [2] propose de considérer la position des noyaux atomiques comme fixe, ce qui résulte la négligence du mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons autrement dit, On néglige leurs énergies cinétiques et ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. Dans cette approximation l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante, l'hamiltonien devient alors :

$$HT = Te + VNe + Vee \quad (\text{II.4})$$

Le problème est maintenant purement électronique et néglige les vibrations du réseau, ce qui donne à cette approximation le nom adiabatique. Cependant, le problème est plus simple que l'original, mais toujours difficile à résoudre [1].

Alors :

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

II.1.2.2 Approximations hartree et hartree -fock

II.1.2.2-1.Approximation de Hartree (électrons libres) :

L'approximation de Hartree [6] consiste à chercher les fonctions propres à partir de forme approchée :

$$\Psi_{\text{approché}} = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N). \quad (\text{II.6})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres, où les particules sont considérées comme indépendantes ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin donc, la répulsion inter-électronique de l'Hamiltonien est omise. La fonction d'onde décrite de cette manière ne représente pas une asymétrie sous une permutation de deux électrons, donc les électrons sont considérés comme des fermions et donc, elle ne satisfait pas au principe de Pauli qui exige le changement de signe quand il y a une permutation de deux électrons, et la fonction totale doit être asymétrique, et représentée sous la forme suivante :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II.7})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

II.1.2.2-2L'approximation de Hartree – Fock :

La méthode Hartree-Fock est largement utilisée en physique atomique et physique de la matière condensée, où elle permet une solution approximative de l'équation de Schrödinger pour un système de particules multiples. Hartree-Fock est une méthode pour explorer le rôle des corrélations électroniques, basée sur le principe variationnel qui spécifie que l'énergie

grand état du système donné calculée comme valeur attendue de la fonction d'onde proposée est toujours supérieure à, ou égale à, l'énergie qui est la solution exacte de l'équation de Schrödinger. Le système étudié des électrons de N peut être décrit par la fonction d'onde composée par les spinorbitals de N sous la forme du déterminant de Slater [7] :

$$\psi_{\text{HF}}(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_2(x_1) & \dots & \varphi_N(x_1) \\ \varphi_1(x_2) & \varphi_2(x_2) & \dots & \varphi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(x_N) & \varphi_2(x_N) & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation

Les spin orbitales $\varphi_i(x_i)$ sont les solutions de l'équation de Hartree-Fock:

$$F \varphi_i(x_i) = \varepsilon_i \varphi_i(x_i) \quad (\text{II.9})$$

Où F est l'opérateur de Hartree-Fock défini pour un électron par

$$F = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{ext}} + v^{\text{HF}}$$

Où v^{HF} : est le potentiel de Hartree-Fock qui représente le potentiel appliqué sur l'électron i par les autres électrons. Ce potentiel s'exprime à l'aide de deux opérateurs J et K [8].

$$V^{\text{HF}} = \sum (x_i) - K_i(x_i) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$J_i(x_1) |\varphi_j(x_1)\rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} \varphi_i(x_2) dx_2 \right) |\varphi_j(x_1)\rangle$$

$$K_i(x_1) |\varphi_j(x_1)\rangle = \left(\int \varphi_i^*(x_2) \frac{1}{(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)} \varphi_i(x_2) dx_2 \right) |\varphi_j(x_1)\rangle$$

Où :

- J_i est l'opérateur de Coulomb.

- K_i est l'opérateur d'échange.

Cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de. Elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme des petites molécules. La méthode Hartree-Fock reste malgré tout un point de repère indispensable [9]

II.1.3. théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT) :

La DFT consiste à décrire le système en fonction de sa densité électronique est non des fonctions d'onde [10-11], elle été issue de la physique du solide, où s'été donné pour but de déterminer les propriétés à l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique. Cette théorie a été vue en 1927 par les travaux de Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [12-13]. Pendant lequel, Thomas et Fermi ont considéré le système comme un gaz homogène et son énergie cinétique comme fonctionnelle de la densité. Où ils ont écarté les interactions et négligé les effets d'échange-corrélation qui apparaît entre les électrons. En 1930 Dirac [14] a corrigé ce défaut par l'introduit de l'approximation d'échange locale pour donner le modèle de Thomas-Fermi Dirac. Mais, ce dernier, n'était pas approuvable à cause de ses résultats médiocres. Un autre modèle été proposé par Slater en 1951 [15] appelée Hartree-Fock-Slater, pour réformer le modèle de Thomas-Fermi-Dirac, ce dernier modèle été basé sur l'étude d'un gaz uniforme amélioré avec un potentiel locale où il a été particulièrement utilisée en physique du solide. Cependant, c'est en 1964 que la DFT a réellement débuté par les deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [16]. Elle était initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, puis élargie aux applications chimiques pour plusieurs raisons [17]. Plus tard, grâce à l'approche de Kohn-Sham [18] les théorèmes de Hohenberg et Kohn trouvent un cadre d'application.

II.1.4 les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie exacte d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans potentielle externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964 [19].

- **Théorème 1 II** existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (V_e) et la densité (ρ) de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons (atome, molécule, solide) [20].
- **Théorème 2** La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn F_{HK} est la même pour n'importe quel système à plusieurs électrons (F) est universelle. $E_{V_{ext}}$ atteint sa valeur minimale (qui est l'énergie totale à l'état fondamental) pour la densité de l'état fondamental correspondant à (V_{ext}) donné [20].

II.1.5 Equations de kohn-sham

Kohn et Sham [21] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, et ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $F[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie s'écrit sous la forme :

$$F[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

Où T_0 est l'énergie cinétique du système sans interaction, V_H désigne le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons), E_{xc} le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation, et V_{ext} inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans le traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla_1^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\mathbf{r})\rangle, i = 1, \dots, N \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\widehat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.13})$$

Et la densité est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.14})$$

Les équations de type (II.12) correspondent aux équations de Kohn et Sham et doivent être résolues d'une façon auto cohérente, c'est-à-dire, en débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (II.11) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée ($V_{eff} = V_{KS}(r)$). A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint.

II.1.5. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La solution des équations de KS se fait généralement par des méthodes itératives (self consistent Field ou méthode du champ auto-cohérent) : en partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle la densité électronique, le potentiel et les fonctions d'onde jusqu'à une situation stable où ces différentes valeurs n'évoluent presque plus (voir Fig.II.1).

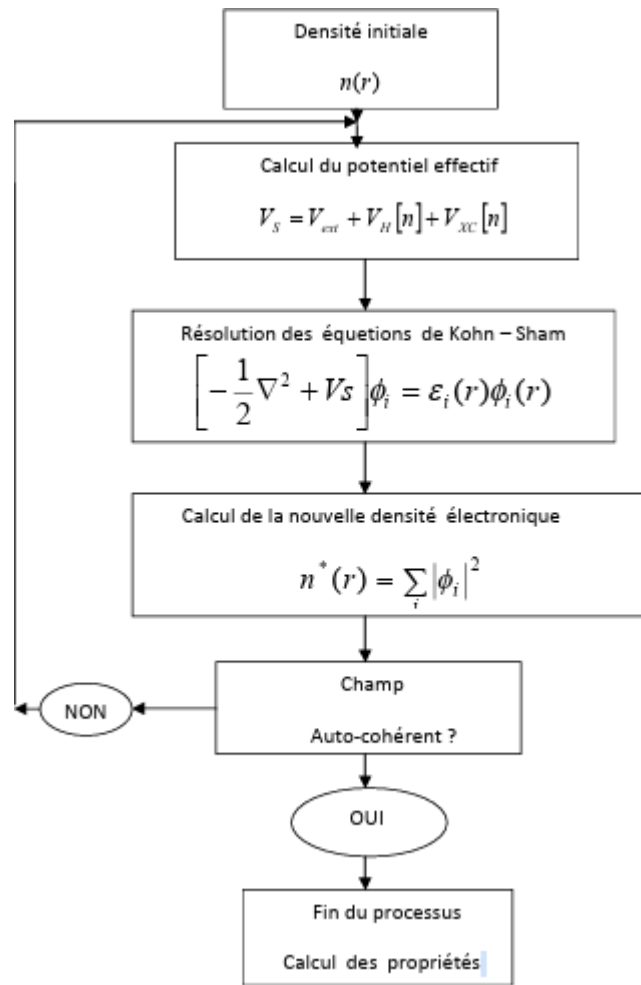


Fig II.1 : Processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

II.1.6 Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation) (LDA), a été proposée en 1965 par Kohn et Sham [22], c'est l'approximation la plus simple pour exprimer l'énergie d'échange et de corrélation. Considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [23,24]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$ il sera associé à un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$.

$$E_{xc}[\rho(r \rightarrow)] = \int (r \rightarrow) \xi_{xc}(r \rightarrow) d^3r + \int |\nabla \rho(r \rightarrow)|^2 \xi_{xc}(r \rightarrow) d^3r \quad (\text{II.15})$$

Où ξ_{xc} Est la densité d'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz homogène de densité ($r \rightarrow$).

La LDA, consiste à négliger les termes en gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ au premier ordre ainsi que d'ordre supérieur, d'où l'on a :

$$E_{xc} [(r \rightarrow)] = \int \rho(r \rightarrow) \xi_{xc} [\rho(r \rightarrow)] dr \rightarrow \quad (\text{II.16})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par l'expression suivante :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\delta \rho(\vec{r}) \xi_{xc} [\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.17})$$

En plus de ça, le terme ξ_{xc} LDA est ressemblé de deux termes ; un terme relatif à l'échange ξ_x et un terme relatif à la corrélation ξ_c comme suit :

$$\xi_{xc} [(r \rightarrow)] = \xi_x [\rho(r \rightarrow)] + \xi_c [\rho(r \rightarrow)] \quad (\text{II.18})$$

D'après la fonctionnelle d'échange de Dirac [25], on écrit le terme relatif à l'échange :

$$\xi_x [(r)] = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} \quad (\text{II.19})$$

Dans lequel nous pouvons exprimer ce dernier analytiquement, tandis que la partie corrélation ξ_c ne peut être exprimée de manière exacte. Elle était tirée pour des gaz d'électrons homogènes grâce à des simulations du type Monte-Carlo réalisés par Ceperley et Alder [26].

II.1.7 L'approximation de la densité locale spin (LSDA) :

Khon et Sham ont adopté le modèle LSDA pour étudier les systèmes magnétiques, car l'introduction du spin électronique apporte une dimension supplémentaire au problème. En conséquence, la méthode LDA a été adaptée pour former la LSDA, permettant ainsi de prendre en compte les effets d'échange et de corrélation. Autrement dit, il est nécessaire de différencier les électrons ayant la même énergie, puisque les énergies d'échange et de corrélation dépendent fonctionnellement des densités de spin associées aux états « up » et « down » – notées respectivement $\rho \uparrow$ et $\rho \downarrow$. Dans ce contexte, l'équation (I.24) s'exprime de la manière suivante [27] :

$$E_{xc}^{LSDA} [\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}^{hom} [\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (\text{II.20})$$

Avec : $\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow$

Où $\xi_{xc}^{hom} [\rho (\uparrow), \rho (\downarrow)]$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogènes. On pourrait s'attendre à ce qu'une telle approximation, qui ne repose pas sur des critères physiques, ne donne des résultats corrects que dans des cas assez particuliers, où la densité varie peu. L'expérience a montré qu'au contraire, elle permet d'obtenir dans de très nombreux cas une précision équivalente, voire meilleure, que l'approximation de Hartree-Fock [28].

De manière générale, les approximations LDA et LSDA offrent de bons résultats lorsqu'il s'agit de décrire les propriétés structurales des matériaux. Elles permettent notamment de suivre l'évolution de l'énergie en fonction de la structure cristalline. Toutefois, ces approches ont tendance à surestimer l'énergie de cohésion. Elles donnent en revanche des estimations raisonnables du paramètre de maille pour la majorité des solides, ainsi que de bonnes valeurs pour certaines constantes élastiques, comme le module de compressibilité isotrope. Cela dit, leur efficacité reste limitée dès qu'on s'intéresse à des systèmes présentant une forte inhomogénéité [29].

II.1.8 Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Un développement ultérieur dans l'objectif d'améliorer le traitement de l'énergie d'échange corrélation consiste à rendre la fonctionnelle $E_{xc} [(\rho)]$ dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient, $[\nabla \rho(\mathbf{r})]$. Grâce à cette modification la fonctionnelle $E_{xc} [(\rho)]$ rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons. Dans le formalisme de la GGA [30]. De telles fonctionnelles ont la forme générale donné par l'équation :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla \rho(\vec{r})|] d^3r \quad (\text{II.21})$$

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

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

Il existe plusieurs versions de la GGA on note :

- PW-GGA introduite par Perdew et Wang en 1992,
- PBE-GGA introduite par Perdew, Burke et Ernzerhof en 1996,
- Meta-GGA introduite par Tao et al en 2003,

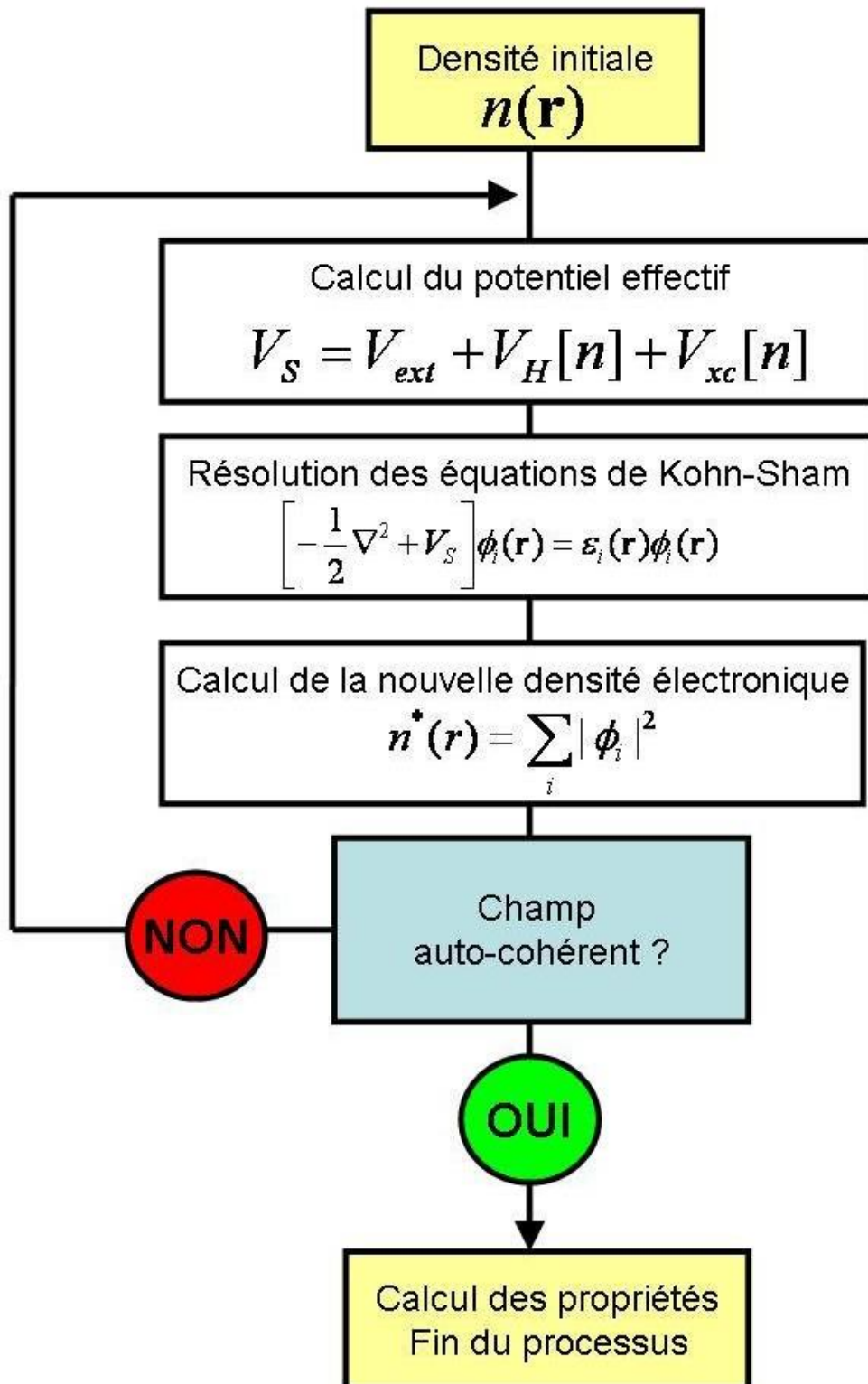


Fig II.2: diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II.1.9 Calcul Auto-Cohérent (Self-Consistent) :

À ce stade, les énergies ainsi que la densité électronique de l'état fondamental sont déterminées en respectant un critère de convergence (basé sur l'énergie, la densité de charge ou les forces). Plusieurs sous-programmes sont mobilisés pour cette tâche :

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

LAPW1 : ce module permet de calculer les bandes de valence, ainsi que les valeurs et vecteurs propres associés.

LAPW2 : il prend en charge le calcul des densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : il s'occupe du calcul des états et des densités électroniques du cœur.

Enfin, le programme MIXER est chargé de combiner les densités de cœur et de valence pour générer une nouvelle densité électronique. Toutefois, cette dernière n'est pas utilisée directement comme point de départ pour l'itération suivante. Elle est d'abord mélangée avec les densités obtenues lors des cycles précédents, selon un algorithme de mélange plus ou moins complexe.

La méthode la plus simple, due à Pratt [31], consiste en l'utilisation d'une combinaison linéaire de la nouvelle densité avec la densité précédente :

$$\rho_{new}(r) = (1 - \alpha)\rho(r) + (\rho_c(r) + \rho_v(r)) \quad (\text{II.22})$$

α : étant le paramètre de mélange.

II.2 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) :

II.2.1 Méthodes des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Comme la plupart des méthodes de calcul des structures de bandes, la méthode LAPW [32], [33] est une procédure destinée à résoudre les équations de Kohn&Sham. Dans cette méthode aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel, ni de la densité de charge. Elles sont plutôt développées en harmoniques sphériques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans la région interstitielles.

$$v(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} V_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.23})$$

Également, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{l,m} \rho_{l,m}(r) Y_{l,m}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.24})$$

II.2.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater [34] proposa l'approximation "Muffin-tin" utilisée dans la méthode des fonctions d'ondes planes augmentées (APW). Dans laquelle il a proposé une étape radiale par l'introduction de l'approximation Muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unité sera divisée en deux types de régions :

Région 1 : Des sphères Muffin-Tin (MT) de rayon R_α sont définies autour des sites atomiques du cristal, de manière à ne pas se chevaucher. À l'intérieur de ces sphères, le potentiel est considéré comme symétrique et les fonctions d'onde correspondantes sont des fonctions radiales.

Région 2 : est la région interstitielle, où le potentiel est considéré constant et les fonctions d'ondes utilisées sont des ondes planes [35].

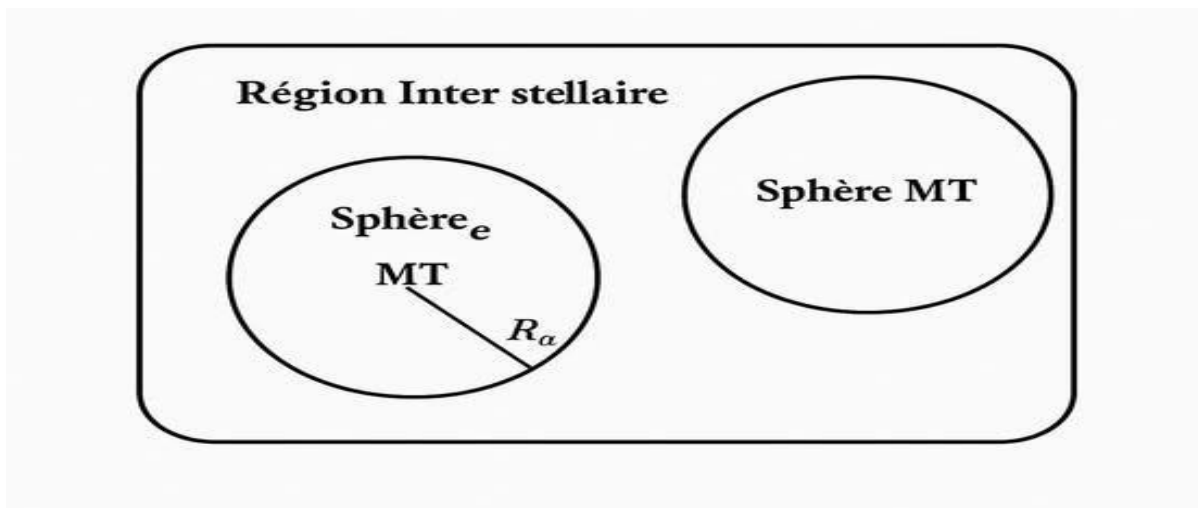


Fig II.3 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

II.2.3 Développement en orbitales locales :

La méthode LAPW vise principalement à obtenir des énergies de bande précises, en particulier autour des énergies de linéarisation [36]. Pour la majorité des matériaux, il suffit généralement de choisir ces énergies proches du centre des bandes, ce qui permet une bonne précision. Cependant, ce n'est pas toujours le cas : certains matériaux, comme ceux contenant des orbitales 4f [37] ou les métaux de transition [38], ne peuvent pas être correctement décrits avec une seule valeur de pour toutes les bandes d'énergie. Cela s'explique par la présence d'états dits de semi-cœur, qui se situent à mi-chemin entre les états de valence et les états de cœur. Ces états posent un véritable défi, car ils ne sont ni suffisamment localisés pour être traités comme des états de cœur, ni assez délocalisés pour être intégrés aux bandes de valence classiques. Pour surmonter ce problème, deux approches sont souvent utilisées : soit l'introduction de fenêtres d'énergies multiples, soit le recours à un développement en orbitales locales, qui permet une description plus fine de ces états intermédiaires.

II.2.4 La Méthode LAPW+LO:

Singh [39] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

Les coefficients sont C_{lm} de la même nature que les coefficients A_{lm} , et B_{lm} . Par ailleurs, cette modification diminue l'erreur commise dans le calcul des bandes de conduction et de valence.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > r_0 \\ [A_{lm}U_l(r, E_{l,1}) + B_{lm}\dot{U}_{l,1} + C_{lm}U_l(r, E_{l,2})] & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.25})$$

II.2.5 Le principe de la méthode FP-LAPW :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potentiel Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge, Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tins, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [40]. Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \sum_k V_k(r) e^{ikr} & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.26})$$

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

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_k \rho_k e^{ikr} & r > r_0 \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

II.2.6 le code WIEN2K :

Le code Wien2K est une implémentation de la méthode FP-LAPW. Ce programme a été conçu par Blaha et ses collaborateurs(19). Ses applications sont nombreuses. Le code Wien 2K est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELLSCRIPT. Le rôle des différents programmes est montré sur la figure (III .4) Le calcul se fait en trois étapes :

1. L'initialisation : Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère muffin tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est-à-dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales.)

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

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

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

2. Calcul SCF : le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres).

LAPW2: il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

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

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité .

3. Calcul des propriétés : le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle.

SPAGHETTI : calcule la structure de bande en utilisant les valeurs propres générées par

LAPW1. **OPTIC** : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcul les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X.

Références bibliographiques :

- [1] S.Noui, les alliages d'heusler demi-métallique : études théorique des propriétés magnétiques et électroniques, thèse doctorat, université Batna 1, (2019).
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, (1927) 457.
- [3] A.Boumaza.Etude abi initio des pc structurales, électroniques et thermique des ternaires et quaternaires .these de doctora En physique. Université Badji –Mokhtar.2014
- [4]G. Binasch, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Phys. Rev. B, 39, 4828 (1989)
- [5] : H. ZENASNI, « Etude théorique des propriétés magnétique électronique et structurales des alliages Heusler », Université de Tlemcen, Thèse de doctorat (2013).
- [6] D. R. Hartree, proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89 (1982).
- [7] K. Ordon, thèse de Doctorat, BRETAGNE LOIRE, (2018)
- [8] Tong, H., Ren, X. L., Ring, P., Shen, S. H., Wang, S. B., & Meng, J. Physical Review C, 98(5), 054302. (2018)
- [9] M. Radjai, thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2020).
- [10] F. Jensen, 1st edn. John Wiley and Sons, NewYork (1999).
- [11] J. N. Harvey, 112 (2004)151.
- [12] L. H. Thomas. Proc.Cambridge Phil. Roy. Soc. 23 (1927) 542.
- [13] E. Fermi. Rend.Accad.Naz.Lincei. 6 (1927) 602.
- [14] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26 (1930) 376
- [15] J. C. Slater. Phys. Rev. 81, (1951) 385.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev. B 136 (1994) 864
- [17] W. Koch and M. C. Holthausen, « A Chemist's Guide to Density Functional Theory ». 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (2000).
- [18] W. Kohn and L.J. Sham. Phys. Rev. 140 (1965) 1133.

- [19] D.Yagoubi. Etude des propriétés structurels élastiques, électroniques et magnétiques du composé full heusler .mémoire de master en physique. Université Dr.Tahar Moulay de Saida.2017
- [20] Z.Ayat.calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2K. Université de Kasdi Merbah ourgla.
- [21]: J.C. Slater, Phys Rev 49 (1936)537.
- [22] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, **140**(4A), A1133–A1138.
- [23] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). The density functional formalism, its applications and prospects. Reviews of Modern Physics, 61(3), 689–746
- [24] Dirac, P. A. M. (1930). *Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, **26**, 376–385.
- [25]Ceperley, D. M., & Alder, B. J. (1980). *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. Phys. Rev. Lett., 45(7), 566–569
- [26]von Barth, U., & Hedin, L. (1972). *A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*. J. Phys. C: Solid State Phys., 5(13), 1629–1642
- [27] Parr, R. G., & Yang, W. (1989). *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press.
- [28]Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). *The density functional formalism, its applications and prospects*. Rev. Mod. Phys., 61(3), 689–746.
- [29]Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Lett., 77(18), 3865–3868.
- [30]Pratt, G. W. (1959). Iterative Analysis of Electron Densities. Phys. Rev., 116(5), 1166–1172.
- [31]Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. Physical Review B, 12(8), 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>
- [32]Singh, D. J. (1994). Plane waves, Pseudopotentials and the LAPW Method. Springer, Boston, MA.
- [33] Slater, J. C. (1937). *Wave Functions in a Periodic Potential*. Physical Review, **51**(10), 846– 851.
- [34]Herring, C. (1940). A new method for calculating wave functions in crystals. Physical Review, 57(12), 1169–1177
- [35] Jones, R. O., & Gunnarsson, O. (1989). *The density functional formalism, its*

applications and prospects. Rev. Mod. Phys., **61**(3), 689–746.

[36] Müller, E., & Williams, A. R. (1986). *The role of 4f-electrons in the electronic structure of rare-earth metals*. J. Phys. F: Metal Physics, **16**(6), 979–992.

[37] Liechtenstein, A. I., & Katsnelson, M. I. (1998). *Electronic structure of transition metals in a local density approximation*. Phys. Rev. B, **57**(16), 9838–9843.

[38] Singh, D. J. (1995). *The LAPW+LO method: A technique for treating localized orbitals in the augmented plane wave method*. J. Phys.: Condens. Matter, **7**(38), 6905–6912.

[39] Wien, H., & Blaha, P. (1991). *Full-potential linearized augmented plane wave method*. J. Phys.: Condens. Matter, **3**(22), 2925–2937.

[40] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Lintz, Wien 2k, An augmented plane wave plus local orbitals Program for calculating. Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

Chapitre III

Résultats et discussions :

III-1-Introduction :

Dans le cadre de la DFT, les méthodes ab initio autorisent la prédiction des propriétés Physiques des matériaux solides. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour Interpréter des mesures expérimentales.

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés Structurales, électroniques, élastiques et thermoélectriques du composé RhZrSb.

Avant d'exposés nos résultats, nous allons, tout d'abord faire des études sur les paramètres qui conditionnent de manière cruciale toutes les simulations ab initio dans un formalisme DFT+FPLAPW.

III.2. Méthode de calculs :

Les calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Nous utilisons la méthode des ondes planes augmentées linéaires à potentiel complet plus la méthode des orbitales locales (FP-LAPW) [2], tel qu'implémenté dans le package Wien2k [3]. Le potentiel d'échange corrélation a été traité sous l'approximation de gradient généralisé (LDA) [4]. Les états de noyau et de valence ont été traités avec l'approche relativiste et relativiste scalaire, respectivement. Les ondes partielles utilisées à l'intérieur des sphères atomiques sont étendues jusqu'à $L_{\max} = 10$ avec une taille de matrice R_{mt} . K_{\max} égale à 7, où R_{mt} est le plus petit rayon de sphère atomique et K_{\max} est la coupure des ondes planes. Un maillage de $12 \times 12 \times 12$ points k a été utilisé comme base pour le dans la première zone Brillouin s'est avéré suffisant dans la plupart des cas. Dans la méthode (FP-LAPW), nous imposons un critère de convergence de 10^{-5} mRy dans l'énergie totale et la densité de charge pour améliorer la précision des calculs avec spin polarisé.

III-3- Propriétés structurelles

Les structures cristallines de RhZrSb pour les trois types sont présentées sur la Figure III.1. Pour déterminer la phase structurale la plus stable des trois types de configuration, nous avons utilisé la méthode de minimisation de l'énergie totale en fonction du volume de la cellule élémentaire, en effectuant un calcul auto-cohérent, l'énergie de l'état de base correspond à l'énergie minimale. il est à noter que RhZrSb adopte une structure de type **prototype MgAgAs**, caractéristique des composés de type heusler.

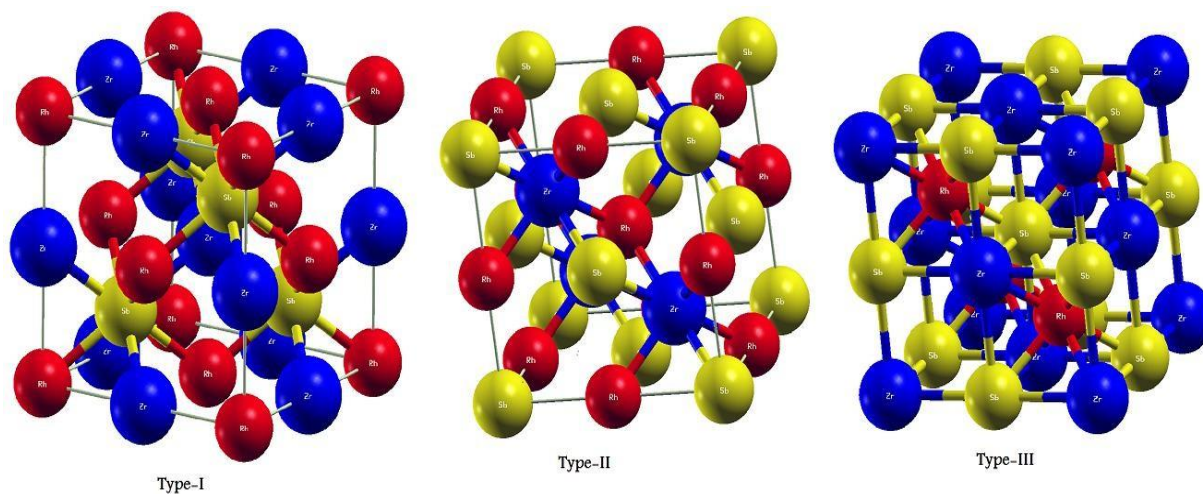


Fig. III. 1 Structure cristalline du RhZrSb

Tableau III. 1 : Positions des atomes du composé RhZrSb

Les atomes	Type-I(α)	Type-II(β)	Type-III(γ)
Rh	(0:0:0)	(0.5:0.5:0.5)	(0.25:0.25:0.25)
Zr	(0.5:0.5:0.5)	(0.25:0.25:0.25)	(0.5:0.5:0.5)
Sb	(0.25:0.25:0.25)	(0:0:0)	(0:0:0)

Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe d'énergie totale au volume par l'équation d'état de Murnaghan donnée par [5]

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

E : Énergie totale.

E_0 : Énergie de l'état de base.

V_0 : Volume à l'équilibre de la maille élémentaire.

B_0 : Module de compression à l'équilibre.

B'_0 : Dérivation de B_0 par rapport à la pression.

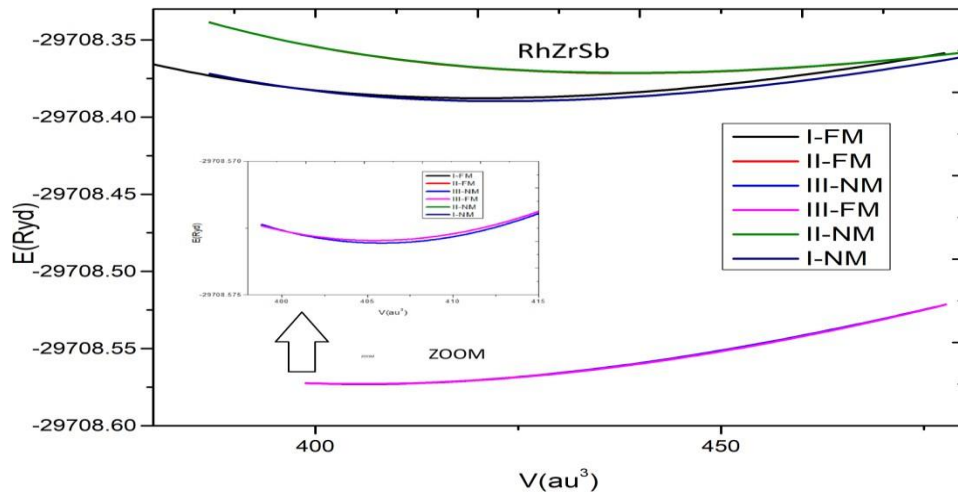


Fig III. 2 : Variation de l'énergie totale en volume pour RhZrSb

Les résultats obtenus pour les valeurs des paramètres de maille d'état FM et NM des composés étudiés sont présentés dans le tableau III-3. Valeurs trouvées pour la phase cubique régulière RhZrSb de type 3 avec groupe d'espace Fm3m (N 216). En effet, nos résultats sont très similaires à la théorie. Nous avons également calculé le module de rigidité B_0 , sa dérivée B'_0 et l'énergie de cohésion E pour le composé RhZrSb.

Tableau III. 2 : Paramètres du réseau a_0 , modules de compressibilité B_0 , leurs premières dérivées calculées par le (LDA) de l'alliage RhZrSb.

composé	type	phase	a(A)	V(au ³)	B(GPa)	B'	E ₀ (Ry)
RhZrSb	Type-I-	FM	6.29	421.01	139.09	4.38	-29708.394369
		NM	6.29	420.94	138.97	4.47	-29708.394373
		NM[6]	6.11	383.13	145.9	5.38	
	Type-II-	FM	6.38	439.11	119.42	4.37	-29708.391264
		NM	6.38	439.21	119.97	4.34	-29708.39751
		NM[6]	6.11	383.85	135.8	5.40	
Type-III-	FM	6.21	405.15	160.03	4.88	-29708.567907	
	NM	6.21	405.99	161.3	4.98	-29708.569879	
	RhZrSb[6] Using a quantum espresso	NM[6]	6.28	416.12	107.4	4.53	

Le tableau montre que notre composé est plus stable dans la phase NM de type III qui correspond à l'énergie la plus basse.

4- Propriétés électroniques

Dans cette partie, nous présentons l'étude de la structure de la bande électronique de notre alliage

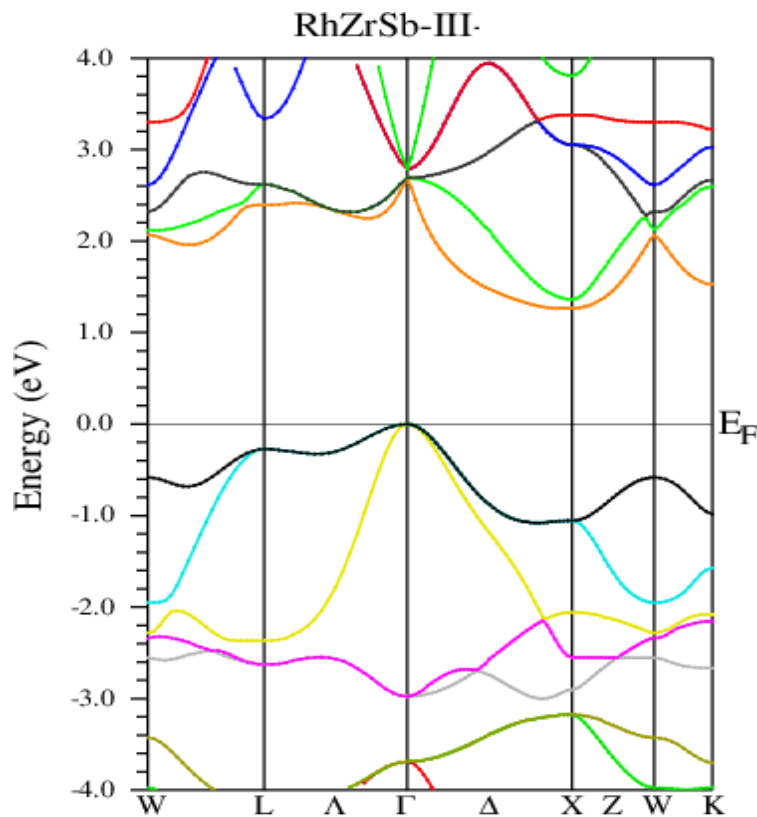


Fig III. 3 : Structure de bande RhZrSb

En utilisant la méthode FP-LAPW avec l'approximation LDA, nous avons calculé la structure de bande et la densité d'états de notre composé RhZrSb. Ce calcul montre que le sommet de la bande de valence se situe en X et que le bas de la bande de conduction se situe entre le point de symétrie Δ -X, ce qui indique que notre composé est un matériau semi-conducteur à bande interdite indirecte, dont la valeur d'énergie de bande interdite est $E_g = 1,26$ eV (1.19eV [6]).

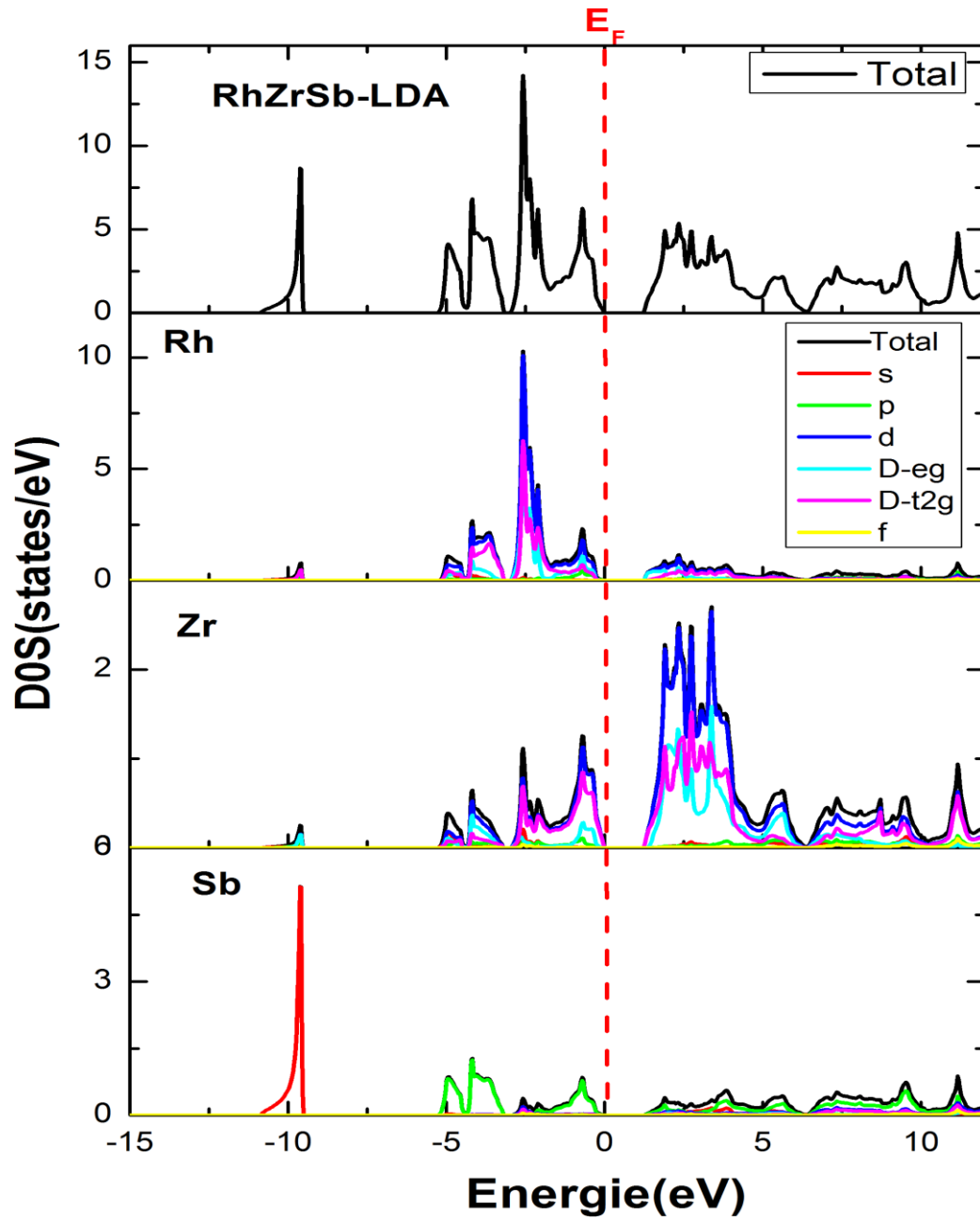


Fig. III. 4 : Densité d'états totale et partielle (states/eV) de RhZrSb

On remarque sur la Fig. III.4 :

- La ligne noire représente la densité totale d'états du matériau RhZrSb.
- L'axe vertical indique le nombre d'états par électronvolt (eV).
- L'axe horizontal représente les niveaux d'énergie en eV, le niveau de Fermi (EF) étant indiqué par une ligne pointillée rouge à 0 eV.

1-DOS total

- On observe qu'entre [-5eV, 0eV] il existe une forte contribution des orbitales d de l'atome Rh.
- Dans la partie de la zone énergétique [-12 eV, -9eV], on remarque une forte contribution de l'orbitale s de l'atome Sb.
- On remarque également qu'une autre zone énergétique entre [0eV, 5eV] est dominée par une contribution significative de l'orbitale d de l'atome Zr .

III- Propriétés thermodynamiques:

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les échanges d'énergie entre les systèmes matériels, tels que les solides, les liquides et les gaz. La thermodynamique permet de comprendre les transformations de la matière et les principes qui régissent les machines thermiques, les réfrigérateurs et d'autres systèmes énergétiques[7]. La détermination des propriétés thermodynamiques a un double intérêt; D'une part, elle permet de progresser dans la compréhension et la prédiction des matériaux existants et nouveaux (stabilité chimique et thermique, stabilité Comportement mécanique, phases et microstructures,...) et, d'autre part, de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés de développement de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur comportement futur dans leur environnement.

Dans cette partie, notre étude se concentre sur la détermination de la stabilité thermodynamique de l'alliage RhZrSb.

1. Volume :

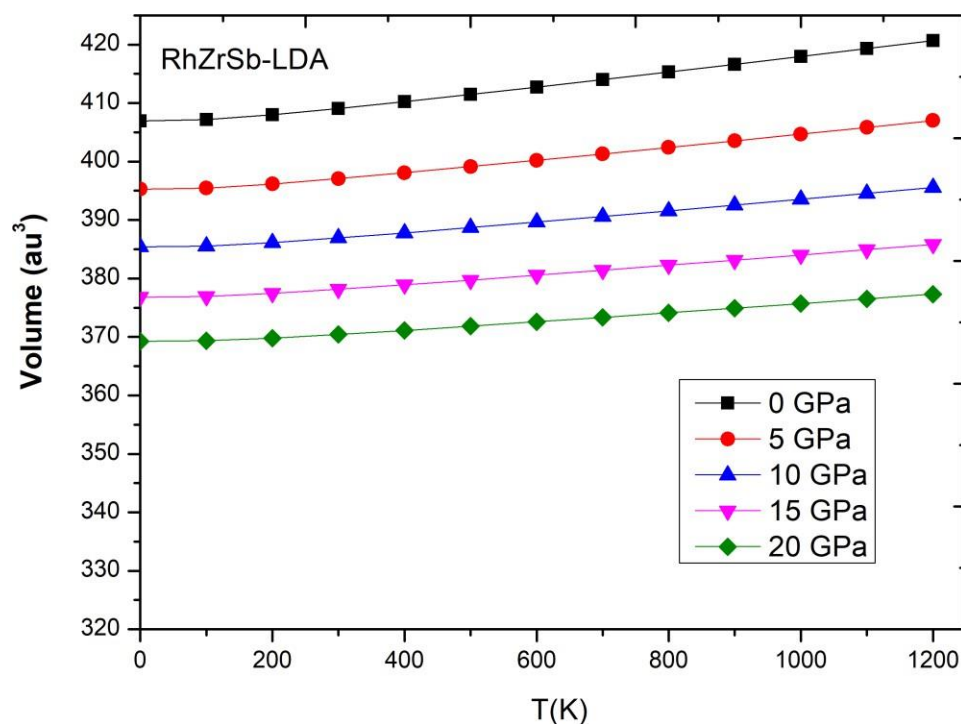


Fig. III.5 variation de volume en fonction de la température à différentes pressions

La fig. III.5 présente la variation du volume du composé **RhZrSb**, calculée selon l'approximation de densité locale (LDA) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en fonction de la température T sous différentes pressions. On observe que, pour chaque valeur de pression, le volume augmente progressivement avec la température, ce qui est typique du comportement de dilatation thermique des solides. En revanche, lorsque la pression augmente, le volume global diminue de manière significative à température constante, ce qui est également attendu, car la pression comprime la structure cristalline. Ainsi, le matériau RhZrSb montre une bonne stabilité structurale sous différentes conditions thermodynamiques. Les courbes conservent une progression régulière, ce qui reflète une réponse thermique linéaire modérée du matériau, même sous des pressions élevées. Ces résultats sont importants pour comprendre le comportement thermo-structural de RhZrSb.

2. La chaleur spécifique :

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre de phonons nécessaires pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Il représente la variation de température de l'énergie d'excitation thermique, associée aux vibrations du réseau.

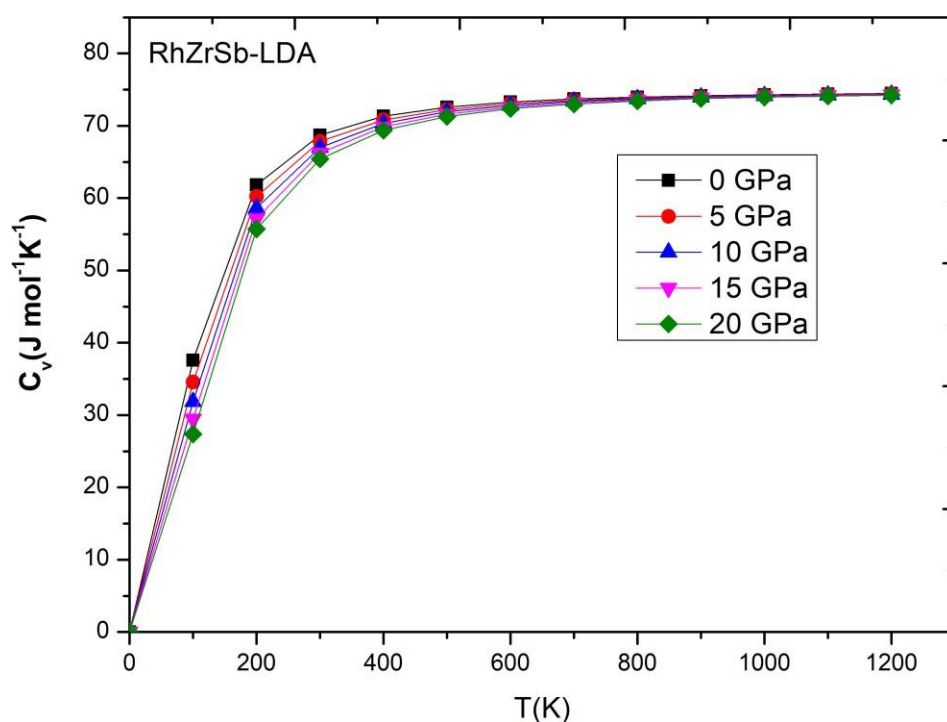


Fig III.6 Variation de la capacité thermique C_v en fonction de la température à différentes pressions

La fig III.6 présente l'évolution de la capacité calorifique à volume constant C_v du composé **RhZrSb** calculée selon l'approximation LDA, en fonction de la température (T), pour différentes pressions allant de 0 à 20 GPa. On remarque que C_v augmente rapidement à basse température, puis atteint un plateau aux températures élevées, proche de la limite classique de Dulong-Petit ($\sim 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Cette évolution est typique des solides cristallins selon la théorie de Debye. L'effet de la pression est modéré : bien qu'un léger décalage vers le bas de C_v soit observé à haute pression, les courbes convergent à des valeurs similaires à haute température. Cela indique que la compression du réseau due à la pression a un impact faible

sur les degrés de liberté vibratoires à haute température. Ce comportement suggère une bonne stabilité thermique du matériau **RhZrSb**, même sous contrainte mécanique.

3. Température de Debye (θ_D) :

La température θ_D est un paramètre fondamental et étroitement lié à plusieurs propriétés telles que la chaleur spécifique et la température de fusion. θ_D est connecté à la Fréquence de coupe ν_m par la relation

$$\theta_D = \frac{h\nu_m}{k_B}$$

D'où l'importance de cette grandeur, qui représente alors la température à partir de laquelle on ne peut pas exciter des modes d'énergie supérieure [8].

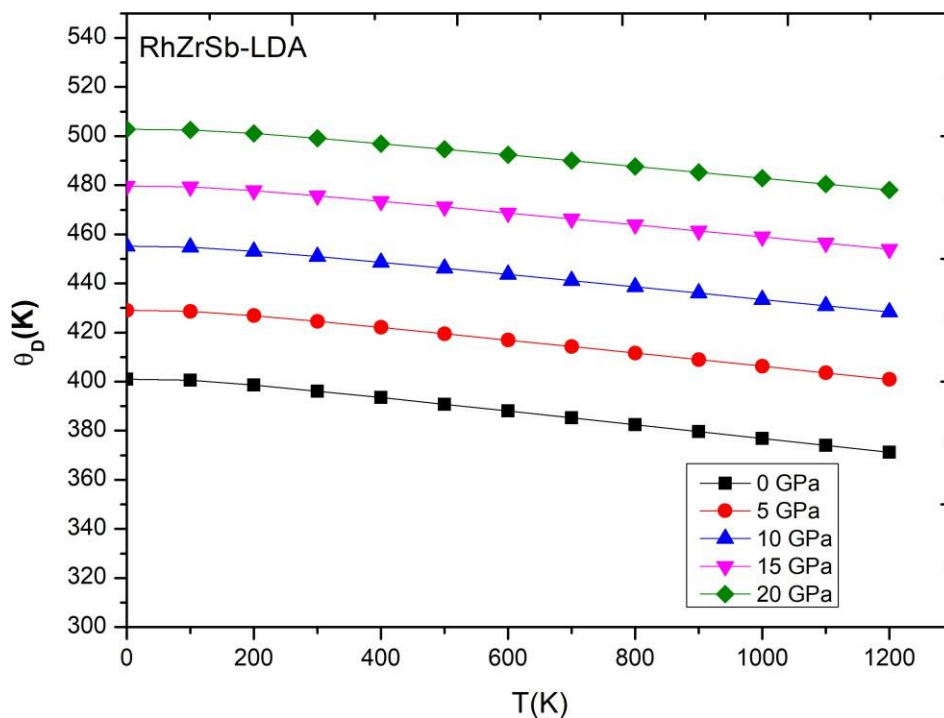


Fig III.7 :Variation de température de Debye en fonction de la température à différentes pressions de RhZrSb

La fig III.7 illustre l'évolution de la température de Débye θ_D du composé **RhZrSb** en fonction de la température (T) et sous différents niveaux de pression , en utilisant l'approche

LDA dans le cadre de la théorie DFT. On observe que, pour chaque pression, θ_D diminue progressivement avec l'augmentation de la température. Ce comportement est typique, car l'accroissement des vibrations thermiques à haute température conduit à un affaiblissement des forces de liaison interatomiques, ce qui réduit la rigidité du réseau cristallin et donc la température de Débye. Par ailleurs, pour une température donnée, θ_D augmente nettement avec la pression. Cela s'explique par le fait qu'une pression plus élevée renforce les interactions interatomiques, rendant le matériau plus rigide, ce qui élève la valeur de θ_D ainsi que la vitesse de son diminution par conséquent la θ_D diminue. Ce résultat suggère que **RhZrSb** devient mécaniquement plus rigide sous haute pression, mais thermiquement moins stable à haute température. Cette analyse est essentielle pour évaluer le comportement thermodynamique et vibratoire du matériau dans des environnements extrêmes.

4. Coefficient de dilatation thermique :

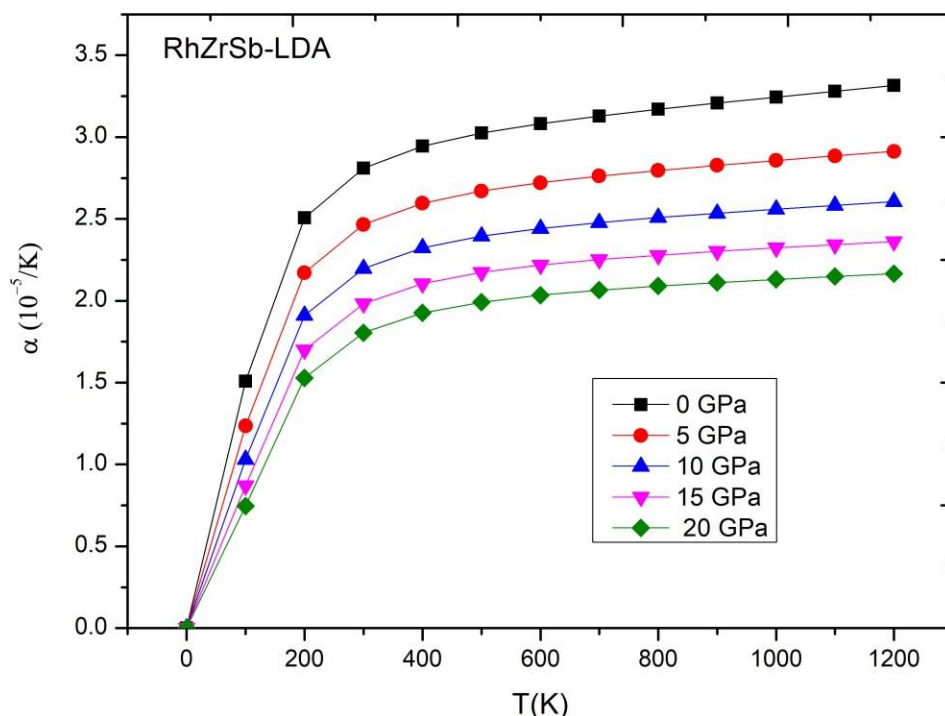


Fig III.8 : Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions d'alliage.

La fig III.8 montre la variation du coefficient de dilatation thermique linéaire α du composé **RhZrSb** en fonction de la température T , sous différentes pressions, selon les calculs LDA de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On remarque que, quel que soit le niveau de pression, α augmente rapidement aux basses températures, puis tend à se stabiliser à haute température. Ce comportement est typique et reflète le fait qu'à basse température, l'augmentation de l'énergie thermique excite progressivement les modes vibratoires, induisant une expansion du matériau. À mesure que la température augmente, ces modes atteignent une saturation, ce qui explique le plateau observé. De plus, le coefficient α est nettement plus élevé à basse pression et diminue progressivement avec l'augmentation de la pression. Cela s'explique par le fait qu'une pression élevée limite la mobilité des atomes et réduit la capacité d'expansion du matériau. Ces résultats confirment que RhZrSb est plus expansif thermiquement à pression ambiante, mais devient plus rigide et moins sensible à la température sous pression, ce qui peut être avantageux pour certaines applications en conditions extrêmes.

5. Chaleur spécifique à pression constante :

La chaleur spécifique exprime l'énergie ou le nombre des phonons requis pour augmenter la température du matériau d'un degré K. Elle représente la variation en température de l'énergie d'excitation thermique U , associée aux vibrations du réseau.

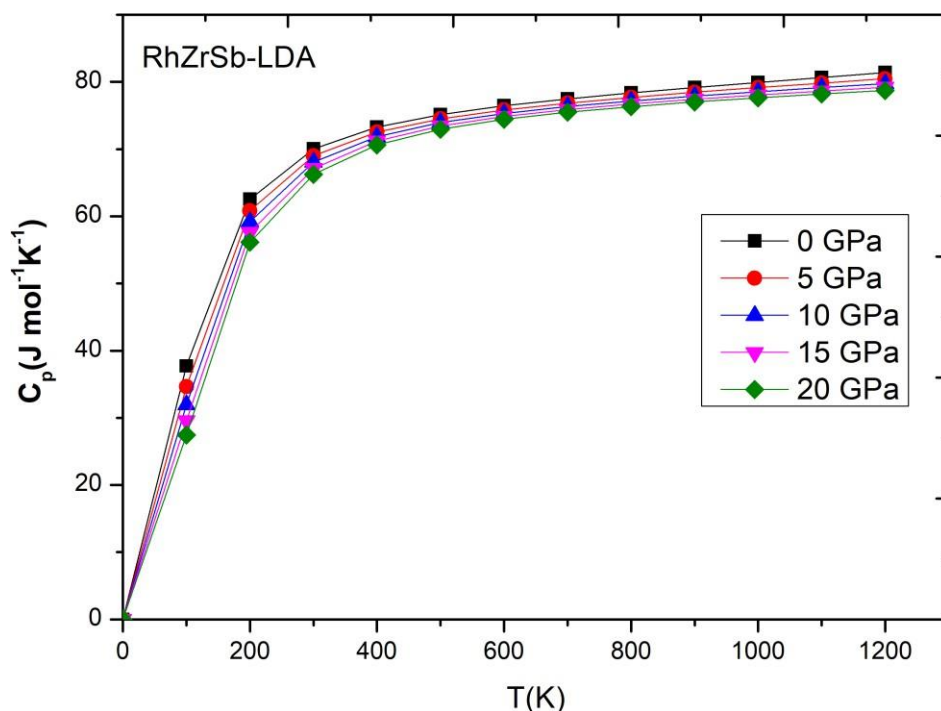


Fig III.9 Variation de la capacité thermique C_p en fonction de la température à différentes pressions de RhZrSb

La fig III.9 illustre la dépendance de la capacité calorifique à pression constante C_p (du composé **RhZrSb** par rapport à la température (T), pour des pressions allant de. On observe que C_p augmente rapidement à basse température, puis se stabilise progressivement pour atteindre un plateau à haute température. Ce comportement est conforme au modèle de Debye, qui prévoit une augmentation rapide de C_p suivie d'une saturation à la limite classique de Dulong-Petit (environ $3R \approx 75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Par ailleurs, l'effet de la pression est relativement faible, mais perceptible : à température égale, C_p est légèrement plus élevé à pression ambiante (0 GPa) et diminue légèrement avec l'augmentation de la pression. Cela s'explique par une rigidification du réseau cristallin sous haute pression, qui réduit les vibrations atomiques contribuant à la capacité thermique. Ce résultat confirme la stabilité thermique du matériau sous différentes conditions de pression, tout en soulignant une certaine résilience thermique à haute température.

Références:

- [1] P. Hohenberg, and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136, 864 (1964).
- [2] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 24, 864 (1981).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, “WIEN2k, An Augmented Plane Wave plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties,” 2th Edition, Vienna University of Technology, Vienna, (2001).
- [4] J.P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77, 3865 (1996).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Natl.Acad. Sci. USA 30, 5390 (1944).
- [6] Adem Beriso Bejo et al, Advances in Condensed Matter Physics, Volume 2024, Article ID 5772579(2024).<https://doi.org/10.1155/2024/5772579>
- [7] <https://www.ulaval.ca/etudes/cours/gmc-1002-introduction-a-la-thermodynamique>
- [8] F.Y.Ghrici, Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermodynamiques des polytypes Ga₂S₃, mémoire de magister, USTO-Oran. Belmont, (2010).

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé Heusler cubique RhZrSb, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA), telle qu'implémentée dans le code WIEN2k. L'analyse de stabilité structurale a montré que la phase la plus stable du composé est la configuration de type δ non magnétique (NM). Les calculs électroniques révèlent que RhZrSb est un semi-conducteur avec un gap indirect de 1,26 eV. La densité d'états (DOS) a également été analysée afin de mieux comprendre le comportement électronique du matériau. Les propriétés thermodynamiques ont été prédites à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, sous des pressions allant de 0 à 20 GPa, et des températures jusqu'à 1200 K. Les résultats montrent une bonne stabilité thermique du composé. Les paramètres essentiels tels que le volume, la température de Debye (θ_D), le coefficient de dilatation thermique (α), ainsi que les chaleurs spécifiques à volume constant (C_v) et à pression constante (C_p) ont été évalués. La courbe de C_p montre une augmentation rapide à basse température, suivie d'une stabilisation progressive formant un plateau à haute température.

En termes d'applications, ce matériau semi-conducteur thermiquement stable pourrait être utilisé dans les dispositifs électroniques à haute température, les composants thermoélectriques pour la conversion d'énergie, ou encore dans les capteurs fonctionnant dans des environnements extrêmes.