

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REpubLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR
الطاهر

جامعة سعيدة – د. مولاي

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en : **PHYSIQUE**

Spécialité : **Physique des Matériaux**

Intitulé :

*Etude de premier principe des propriétés Electroniques, Optiques et
Thermiques des composes
Half-Heuslers X FeSb (X = V, Nb)*

Présenté par :

M. AGHA ammar

Soutenu le 14/06/2026 devant le jury composé de :

M. ZEMOULI Mostefa	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. BADAoui Abdelhamid	Pr.	Universitaire de Naama - Salhi Ahmed	Encadrante
M. BOUTALEB Habib	Dr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Co-Encadrant
M. ELKEURTI Mohammed	Pr.	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2025/2026

Remerciement

Avant toute chose, je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donné la volonté et la patience nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce travail a été réalisé à la Faculté des Sciences, Département de Physique, Université Dr. Moulay Tahar, à Saïda.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au **Pr. Abdelhamid Badaoui** pour la direction de cette thèse, ainsi qu'au Professeur **Mohamed El Kourti** et à mes collègues **Abdeljalil Belkheir** et **Abdelali Rouached**.

Je les remercie tous profondément pour leur confiance et leur soutien. Je souhaite également remercier tous les professeurs du Département de Physique pour leur contribution à notre formation au fil des années.

Enfin, mes remerciements seraient incomplets sans mentionner ma famille et tous mes amis, qui m'ont encouragé et soutenu, me permettant ainsi de mener à bien ce projet dans des conditions si favorables.

Merci à tous

Dédicace

Grâce à mon Dieu

Je dédie ce modeste travail en signe de reconnaissance et de respect
à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon père.

Toute ma famille ; chacun par son nom.

Tous les professeurs de l'université de SAIDA.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Résumé

Dans ce travail, nous avons mené une étude théorique approfondie sur les composés semi-Heusler XFeSb X (Nb, V) afin de déterminer leurs propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques et optiques. Cette investigation a été réalisée en utilisant la méthode des ondes planes linéaires augmentées à potentiel complet (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code WIEN2k. Le potentiel d'échange-corrélation a été estimé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE). Les calculs structuraux ont permis d'évaluer les paramètres de maille d'équilibre et le module de compressibilité, montrant un bon accord avec les données expérimentales et théoriques précédemment rapportées. L'analyse des propriétés électroniques a été menée pour caractériser la structure de bandes et la densité d'états de ces matériaux. De plus, une étude approfondie des propriétés thermodynamiques a été effectuée à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye, permettant d'analyser l'impact des variations de la pression et de la température sur la rigidité du réseau, la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique et la capacité thermique de ces alliages. Enfin, nous avons réalisé une étude qualitative des constantes optiques fondamentales, telles que la fonction diélectrique. L'ensemble des caractéristiques prédites met en évidence le potentiel prometteur de ces alliages pour des applications technologiques avancées, notamment dans les domaines de l'optoélectronique et de la conversion d'énergie thermoélectrique à hautes performances.

Mots clés : Heusler, DFT, WIEN2k, demi-métal, propriétés structurelles, propriétés électroniques, propriétés optiques, Gibbs.

Abstract

In this work, we conducted an in-depth theoretical study on the semi-Heusler compounds XFeSb ($\text{X} = \text{Nb, V}$) to determine their structural, electronic, thermodynamic and optical properties. This investigation was carried out using the full potential augmented linear plane wave (FP-LAPW) method, based on density functional theory (DFT) and implemented in the WIEN2k code. The exchange-correlation potential was estimated using the generalized gradient approximation (GGA-PBE). Structural calculations made it possible to evaluate the equilibrium mesh parameters and the compressibility modulus, showing good agreement with previously reported experimental and theoretical data. The analysis of electronic properties was carried out to characterize the band structure and density of states of these materials. In addition, an in-depth study of the thermodynamic properties was carried out using the Debye quasi-harmonic model, allowing the analysis of the impact of variations in pressure and temperature on the network stiffness, the Debye temperature, the coefficient of thermal expansion and the thermal capacity of these alloys. Finally, we carried out a qualitative study of fundamental optical constants, such as the dielectric function. All of the predicted characteristics highlight the promising potential of these alloys for advanced technological applications, particularly in the fields of optoelectronics and high-performance thermoelectric energy conversion.

Keywords: Heusler, DFT, WIEN2k, half-metal, structural properties, electronic properties, optical properties, Gibbs.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بإجراء دراسة نظرية معمقة حول مركبات نصف-هيسلر (semi-Heusler) من النوع $XFeSb$ حيث $(X=Nb,V)$ بهدف تحديد خصائصها البنيوية، الإلكترونية، الديناميكية الحرارية (الترموديناميكية)، والضوئية. وقد أنجز هذا الاستقصاء باستخدام طريقة الأمواج المستوية الخطية الممتدة ذات الجهد الكامل (FP-LAPW)، المرتكزة على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) والمطبقة في كود WIEN2k. تم تقدير جهد التبادل والترابط باستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE).

وسمحت الحسابات البنيوية بتقييم معاملات الشبكة البلورية التوازنية ومعامل الانضغاطية، مما أظهر توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية والنظرية المنشورة سابقاً. كما أُجري تحليل الخصائص الإلكترونية لتوصيف بنية الحزم وكثافة الحالات لهذه المواد. بالإضافة إلى ذلك، تم إجراء دراسة مستفيضة للخصائص الديناميكية الحرارية بالاعتماد على نموذج "ديباي" شبه التوافقي، مما أتاح تحليل تأثير تغيرات الضغط ودرجة الحرارة على صلابة الشبكة البلورية، درجة حرارة ديباي، معامل التمدد الحراري، والسعة الحرارية لهذه السبائك. وأخيراً، قمنا بإجراء دراسة نوعية للتوابت الضوئية الأساسية، مثل دالة العزل الكهربائي.

تُبرز مجمل الخصائص المتوقعة الإمكانيات الواعدة لهذه السبائك في التطبيقات التكنولوجية المتقدمة، لا سيما في مجالات الإلكترونيات الضوئية وتحويل الطاقة الكهرومغناطيسية الحرارية (الترموإلكترونية) ذات الأداء العالي.

الكلمات المفتاحية:

هيسلر، نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)، كود WIEN2k، الخصائص، الخصائص الضوئية، الخصائص البنيوية والإلكترونية والحرارية، نصف معدن (half-métal)، تقريب التدرج المعمم (GGA)

LISTE DES TABLEAUX

Remerciements	02
Dédicace.....	03
Résumé	04
Abstract.....	05
ملخص	06
Table des matières	07
Introduction Générale	11
Références bibliographique	13

Chapitre I. Les généralités sur les Heusler

I.1.Introduction	15
I.2. Nomenclature des composés Heusler.....	15
I.3. Alliages semi-Heusler (Half-Heusler).....	16
I.3.1. Alliages Full-Heusler	16
I.3.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler	17
I.4. Alliages Demi-Heusler Doubles	18
I.4.1. Propriétés Thermiques et Électroniques.....	18
I.5. Composés Demi-Heusler Triples.....	19
I.6. Le composé quaternaire.....	19
I.7. Spintronique et ses applications.....	20
I.8.Propriétés thermodynamiques :.....	21
I.8.1. Chaleur spécifique à volume constante (C_v) :.....	21
I.8.2. Coefficient de dilatation thermique (α) :.....	22
I.9. Conclusion :	22
Références bibliographiques.....	23

Chapitre II. Les Méthodes de calcul

II.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	26
II.2. L'équation de Schrödinger	26

LISTE DES TABLEAUX

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)	27
II.4. Approximation de Hartree-Fock (1930)	28
II.5. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT).....	28
II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	29
II.5.2. Méthode de Kohn et Sham.....	29
II.5.3. Approximation de la densité locale (LDA)	32
II.5.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA).....	33
II.6. Méthode de calcul.....	33
II.6.1. Introduction.....	33
II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	34
II.6.3. Principe de la méthode LAPW.....	36
II.6.4. La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW).....	37
II.6.5. Le concept de la méthode FP-LAPW.....	38
II.7. Le code Wien2k.....	38
II.8. Conclusion.....	41
Références bibliographiques.....	42

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Introduction	44
III.2. Détails de calcul.....	44
III.3. Propriétés structurales.....	45
III.4. Etude des propriétés électroniques.....	47
III.4.1. Structure de bande.....	47
III.4.2. Densités d'états totaux et partiels (DOS).....	49
III.5. Propriétés Optique.....	51
III.5.1. La fonction diélectrique.....	51
III.5.2. L'indice de réfraction.....	52
III.5.3. Le coefficient d'absorption.....	53
III.5.4. La réflectivité optique.....	55
III.6. Propriétés thermiques	57
III.6.1. Capacités Calorifiques (Cv).....	57

LISTE DES TABLEAUX

III.6.2. Capacités Calorifiques (C_p).....	58
III.6.3. Coefficient de Dilatation Thermique (α).....	59
III.6.4. Module de Compressibilité (B) et Température de Debye (θ_D)	59
III.6.5. L'Entropie (S) et l'Expansion Volumique (V).....	61
Références bibliographiques	63
Conclusion generale.....	65

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis maintenant plusieurs décennies, les nanotechnologies font l'objet de toutes les attentions dont les avancées ont été particulièrement spectaculaires dans le domaine de la microélectronique et du stockage de données, en accord avec la loi de Moore. L'année 1987 voit une véritable révolution pour la microélectronique, une nouvelle discipline a apparu suite à la collaboration franco-allemande entre Albert Fert et Peter Grunberg connue par la spintronique ou l'électronique de spin. C'est un nouveau domaine de la science et de la technologie qui n'exploite non seulement la charge de l'électron contrairement à l'électronique classique, mais aussi la propriété quantique, qui est le spin qui représente le petit moment magnétique dont le but de stocker les informations [1].

Les dernières années ont été marquées par un développement rapide dans le domaine de la science des matériaux, en particulier dans l'étude et la conception des matériaux fonctionnels et des semi-conducteurs, en raison de leur rôle essentiel dans de nombreuses applications technologiques modernes.

Les propriétés **électroniques, optiques et thermiques** constituent des paramètres fondamentaux pour évaluer les performances de ces matériaux et leur potentiel d'intégration dans des domaines tels que l'électronique, l'optoélectronique et les technologies énergétiques, notamment les applications thermoélectriques.

Dans ce contexte, les composés **Half-Heusler** ont suscité un intérêt croissant dans la recherche scientifique récente, en raison de leur stabilité structurale et de la diversité de leurs propriétés physiques. Ces matériaux, caractérisés par une formule chimique générale de type XYZ, présentent un comportement semi-conducteur adapté aux applications non magnétiques, en particulier lorsqu'ils respectent la règle des **18 électrons de valence**, laquelle est étroitement liée à l'optimisation des propriétés électroniques et optiques.

L'étude des composés Half-Heusler repose principalement sur l'analyse de leur structure cristalline, qui cristallise généralement dans une structure non centro-symétrique appartenant au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (numéro 216), connue sous le nom de structure MgAgAs ou C1b [2].

Cette organisation atomique spécifique joue un rôle déterminant dans la structure électronique du matériau, influençant directement la largeur de la bande interdite, la densité des états électroniques ainsi que les propriétés optiques et thermiques, ce qui confère à ces composés un fort potentiel pour des applications technologiques avancées.

INTRODUCTION GENERALE

La présente étude vise à analyser les **propriétés électroniques, optiques et thermiques** des composés Half-Heusler de type **XFeSb** ($X = V, Nb$), à l'aide de calculs de premiers principes. L'analyse porte notamment sur la nature et la valeur de la bande interdite, la réponse optique à travers les coefficients d'absorption et de réfraction, ainsi que les propriétés thermiques liées au transport de l'énergie et à l'efficacité des matériaux dans les applications thermoélectriques. Cette démarche s'inscrit dans la recherche de nouveaux matériaux à hautes performances susceptibles de contribuer au développement des technologies électroniques et énergétiques modernes.

La méthodologie adoptée dans ce travail repose sur la **théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**, qui constitue l'un des outils théoriques les plus performants pour l'étude des systèmes solides. Cette approche permet de décrire avec une grande précision les propriétés physiques des matériaux à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique, sans recourir à des données expérimentales préalables. Grâce à cette méthode, il est possible de prédire le comportement électronique, optique et thermique des matériaux étudiés, tout en négligeant les propriétés magnétiques qui ne relèvent pas du cadre de ce travail [3].

Cette étude ambitionne ainsi de contribuer à l'enrichissement des connaissances scientifiques sur les composés Half-Heusler non magnétiques de type **XFeSb**, et de mettre en évidence leur potentiel pour des applications technologiques futures, tout en constituant une base solide pour des recherches ultérieures, tant théoriques qu'expérimentales.

Après cette introduction générale, cette mémoire est organisée comme suit :

- Premier chapitre : présentation générale sur les Heusler
- Deuxième chapitre : rappel sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée par Wien2k [4], la densité du gradient généralisé (GGA) [5], ainsi que le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).
- Troisième chapitre : récapitulation des résultats obtenus lors de nos calculs des propriétés structurales, électroniques et magnétiques et optiques, et finalement une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] H. Nowotny, K. Bachmayer, Monatsch. Chem. 81 (1950) 488
- [2] L. Damewood, B. Busemeyer, M. Shaughnessy, C. Y. Fong, L. H. Yang, and C. Felser, Phys. Rev. B 91(2015) 064409.
- [3] Pauling L. Phys Rev 54, 899 (1938).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Juiz, WIEN2K, An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, edited by K. Schwarz, Vienna University of Technology, Austria ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [5] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phy. Lett. 77, 3865 (1996).

CHAPITRE I.

GENERALITES

SUR LES HEUSLER

I.1.Introduction:

Toujours dans le besoin de miniaturisation des technologies actuelles, plusieurs groupes s'intéressent de surmonter le challenge actuel en recherchant un matériau avec caractère semi-métallique qui assure une polarisation au niveau de fermi ainsi qu'une température élevée avec un caractère ferromagnétique.

En dépit de la progression rapide pour la plupart des matériaux, toutes ces recherches ne surmontent pas les résultats escomptés : faible magnétorésistance ainsi qu'un fonctionnement en dessous de la température ambiante, ainsi que les défauts de stœchiométrie, les défauts ponctuels, les défauts bidimensionnels, et l'apparition de ces derniers peut bouleverser les propriétés physiques qui résultent la diminution de la température et même supprimer le caractère semi-métallique. Au moment où les chercheurs ne maîtrisent pas ces défauts, autant plus des expérimentations coûteuses et dans la plupart décevantes. Ces anomalies servent pour développer de nouveaux matériaux [1].

La recherche de nouveaux matériaux à propriétés spécifiques est l'un des différents intérêts que présente la prospection de nouveaux matériaux. Nous avons choisi les alliages de Heusler qui sont à l'origine de dimensionnalités spécifiques ainsi que de nouvelles propriétés pour de potentielles applications. Pourtant leurs succès étaient loin d'être écrit, les alliages de Heusler possèdent des propriétés intéressantes et présente un intense sujet de débat. Il aura fallu attendre les 10 dernières années pour enfin être capable de considérer cette famille comme candidats pionniers autant plus pour les théoriciens que pour les expérimentateurs.

1.2 Nomenclature des composés Heusler :

Les alliages de Heusler sont des composés ternaires de groupe contenant à peu près 3000 composés identifiés dont la plupart de type ferromagnétiques demi métallique pour des applications spintroniques [2]. Ces composés remarquables ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903 tandis qu'il travaillait sur le ferromagnétisme de l'alliage Cu_2MnAl [3]. La particularité de cette découverte vient du fait que trois matériaux non magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant. C'est en 1963 qu'il a été montré que c'est principalement le Mn qui contribue au moment magnétique de spin dans ces alliages. Il est intéressant de relever que le Mn pur représente un ordre de type antiferromagnétique. Les propriétés magnétiques des Heusler sont fortement dépendantes de la structure cristalline car c'est l'arrangement des atomes entre eux qui donne lieu au ferromagnétisme [4]. Grâce à un large éventail de propriétés, ces composés peuvent avoir le comportement de demi-métaux, de semi-conducteurs, de supraconducteurs et bien d'autres. Ils se divisent en deux groupes : les demi-Heusler avec une formule chimique XYZ et les alliages Heusler complets avec une composition X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est

GENERALITES SUR LES HEUSLER

un élément des groupes III à V. Ces deux familles sont caractérisées par les structures L21 et C1b. Les principales combinaisons des alliages Heusler sont présentées dans le tableau 1.1.

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS																		
1 H HYDROGÈNE 1.0079																	2 He Hélium 4.0026	
3 Li LITHIUM 6.941	4 Be Béryllium 9.0122											5 B Bore 10.811	6 C Carbone 12.011	7 N Azote 14.007	8 O Oxygène 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnésium 24.305											13 Al Aluminium 26.981	14 Si Silicium 28.085	15 P Phosphore 30.974	16 S Sulfure 32.06	17 Cl Chlore 35.453	18 Ar Argon 39.948	
		■ Non-métaux		■ Métaux pauvres		■ Gaz nobles												
		■ Métaux alcalins		■ Métalloïdes				■ Lanthanide										
		■ Métaux alcalino-terreux		■ Halogènes														
		■ Métaux de transitions						■ Actinide										
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titane 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chrome 51.996	25 Mn Manganèse 54.938	26 Fe Fer 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Cuivre 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.63	33 As Arsenic 74.922	34 Se Sélénium 78.972	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdène 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthénium 101.07	45 Rh Rhodium 101.07	46 Pd Paladium 106.42	47 Ag Argent 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Étain 118.710	51 Sb Antimoine 121.757	52 Te Télure 127.6	53 I Iode 126.905	54 Xe Xénon 131.29	
55 Cs Césium 132.905	56 Ba Baryum 137.327	57-71*		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tungstène 180.947	74 W Wolfram 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platine 195.084	79 Au Or 196.967	80 Hg Mercure 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Plomb 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103**		104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (277)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Uut Ununtrium (284)	114 Fl Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)

Figure I.1. Les différentes combinaisons des éléments du tableau périodique (alliages Heusler)

I.3 Alliages semi-Heusler (Half-Heusler) :

Les alliages de type **Half-Heusler** sont caractérisés par une formule chimique générale XYZ . En 1983, Groot et ses collaborateurs [6] ont identifié un alliage demi-Heusler emblématique : $NiMnSb$ [7]. Ces composés peuvent être décrits comme l'association de deux natures chimiques distinctes, l'une covalente et l'autre ionique. Ainsi, les atomes X et Y présentent un caractère cationique, tandis que Z joue le rôle d'anion. Dans la formule, l'élément le plus électropositif est placé en premier ; il peut s'agir d'un métal de transition, d'un élément des groupes principaux ou encore d'un élément des terres rares. À l'inverse, l'élément le plus électronégatif, situé en dernière position, appartient généralement aux groupes principaux de la seconde moitié du tableau périodique. Parmi les exemples représentatifs, on peut citer $LiAlSi$, $ZrNiSn$ et $LuAuSn$ [8,9].

I.3.1 Alliages Full-Heusler :

Bien que les alliages Full-Heusler ne constituent pas le cœur de ce travail, il est pertinent de les mentionner pour compléter la définition.

GENERALITES SUR LES HEUSLER

Ces composés adoptent une formule chimique X_2YZ et se cristallisent dans une structure cubique. Trois éléments distincts occupent quatre sites cristallographiques : deux pour **X**, un pour **Y** et un pour **Z**.

En règle générale, **X** et **Y** sont des métaux de transition, tandis que **Z** appartient aux groupes III, IV ou V du tableau périodique. Toutefois, certaines substitutions sont possibles, impliquant des éléments des terres rares, alcalins ou alcalino-terreux. La convention veut que l'élément répété figure en tête de la formule, et que l'élément des groupes III, IV ou V soit placé en dernière position. Des exemples typiques incluent **Co₂MnSi** et **Fe₂VAI** [10,11]. Dans certains cas particuliers, cet ordre peut être inversé, comme pour **LiCu₂Sb** et **YPd₂Sb** [12].

I.3.2 Structure cristalline des alliages Half-Heusler :

Les propriétés physiques et chimiques des alliages Half-Heusler dépendent fortement de l'ordre atomique et du degré de désordre dans la répartition des atomes sur les sites du réseau. Ce désordre peut entraîner des modifications notables de leurs caractéristiques [13].

Ces alliages, de formule générale XYZ , cristallisent dans une structure cubique non centro-symétrique (groupe spatial n°216, **F43m**). Il s'agit d'un système ternaire dérivé de la structure **CaF₂**, que l'on peut relier à la structure tétraédrique de type **ZnS** en remplissant les sites octaédriques (voir Figure I.2).

La structure Half-Heusler peut être décrite comme l'interpénétration de trois sous-réseaux cubiques à faces centrées (**CFC**), chacun étant occupé par les atomes **X**, **Y** et **Z** [14]. Les positions atomiques correspondantes sont :

- **4a** (0,0,0),
- **4b** (1/2, 1/2, 1/2),
- **4c** (1/4, 1/4, 1/4).

En principe, trois arrangements atomiques non équivalents peuvent être envisagés dans ce type de structure, comme le résume la figure associée. Le **Tableau I.1**.

Arrangement	4a	4b	4c
Phase α	X	Y	Z
Phase β	Z	X	Y
Phase γ	Y	Z	X

Tableau I.1. Probabilités d'occupations des sites non-équivalents dans la structure demi-Heusler C1b.

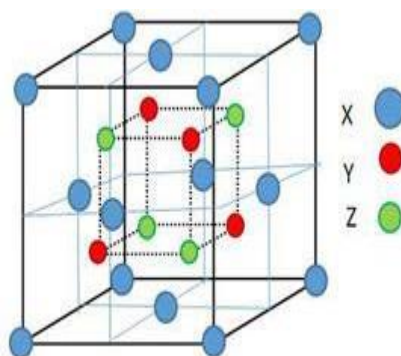


Figure I.2. Structure cristalline des alliages Half-Heusler.

1 .4. Alliages Demi-Heusler Doubles :

Iles composés demi-Heusler doubles (DHH) constituent une évolution par rapport aux matériaux Heusler ternaires classiques, mettant en avant des compositions quaternaires avec des formules comme $X'X''Y_2Z_2$, $X_2Y'Y''Z_2$, ou encore $X_2Y_2Z'Z''$. On forme ces structures en associant deux composés demi-Heusler ayant des arrangements cristallins différents, ce qui augmente considérablement l'espace de phase compositionnel disponible pour la recherche de nouveaux matériaux [15].

À l'inverse des demi-Heusler classiques qui présentent généralement une symétrie cubique, il existe des demi-Heusler doubles tels que $\text{ScTaPd}_2\text{Sn}_2$ et $\text{ScTaPt}_2\text{Sn}_2$ qui se cristallisent dans une structure orthorhombique simple, relevant du groupe d'espace $\text{Pmn}21$ (No. 31). Ce changement structural découle du principe de substitution aliovalente, analogue à la notion derrière les pérovskites doubles, où 'double' fait référence à la répétition de l'unité de formule.

I.4.1 Propriétés Thermiques et Électroniques :

Une propriété notable des composés doubles demi-Heusler est leur conductivité thermique de réseau nettement moins élevée comparée à leurs équivalents ternaires [16]. Cette atténuation est due au transport thermique dominé par des modes de phonons à basse fréquence ayant des vitesses de groupe réduites, restreintes par la diffusion causée par le désordre. Par exemple, le composé demi-Heusler double $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ a montré une conductivité thermique de réseau qui est approximativement trois fois inférieure à celle de TiCoSb à température ambiante.

Les demi-Heusler doubles comme $\text{ScTaPd}_2\text{Sn}_2$ et $\text{ScTaPt}_2\text{Sn}_2$ affichent des bandes interdites indirectes de 0,549 eV et 0,851 eV respectivement, ce qui les rend appropriées pour une variété d'applications électroniques. Ces matériaux ont été identifiés comme des semiconducteurs de type p, présentant un potentiel spécifique pour les applications thermoélectriques lorsqu'ils sont dopés de manière appropriée.

I.5 Composés Demi-Heusler Triples :

Les composés demi-Heusler triples, qui suivent la formule $X_2X''Y_3Z_3$, introduisent une complexité supplémentaire au sein de la famille Heusler [17]. Ces matériaux élargissent encore le champ des possibilités compositionnelles au-delà des demi-Heusler doubles, proposant potentiellement des caractéristiques et des usages encore plus variés.

L'idée des demi-Heusler triples repose sur les mêmes fondements que ceux qui ont orienté l'élaboration des demi-Heusler doubles, mettant en œuvre des approches de substitution aliovalente pour concevoir des structures plus sophistiquées. Ces matériaux, bien qu'ils soient moins étudiés que les demi-Heusler doubles, demeurent un domaine de recherche actif dans le développement des matériaux fonctionnels avancés

I.6 Le composé quaternaire :

Un composé quaternaire de Heusler (QHA) avec la composition $XX'Y'Z$ est créé. La structure prototype de QHA est classée dans le groupe d'espace numéro 216 (F4-3m), avec X, Z et Y' occupant respectivement les positions 4c (1/4, 1/4, 1/4), 4a (0, 0, 0) et 4b (1/2, 1/2, 1/2). Cela donne lieu à un agencement des atomes le long de la diagonale du réseau Heusler sous la forme $XY'-X'-Z$. On a constaté que si le nombre d'électrons de valence décroît en suivant X, X', Y', alors la structure $XX'Y'Z$ offre la plus grande stabilité. Toutefois, si l'on détermine la place de X' en tant que site 4d (3/4, 3/4, 3/4) et qu'on échange les occupations des trois autres sites, deux autres arrangements non équivalents sont envisageables. Normalement, trois configurations atomiques distinctes peuvent exister dans cette structure, comme le récapitulé

Le Tableau I-2. Ces trois types de structures sont illustrés à la Figure I-3

Position	4a	4b	4c	4d
Type I	Z	Y	X	X'
Type II	Z	X	Y	X'
Type III	X	Y	Z	X'

Tableau I.2. Occupation du site inéquivalentes au sein de la structure d'un Heusler quaternaire $XX'Y'Z$

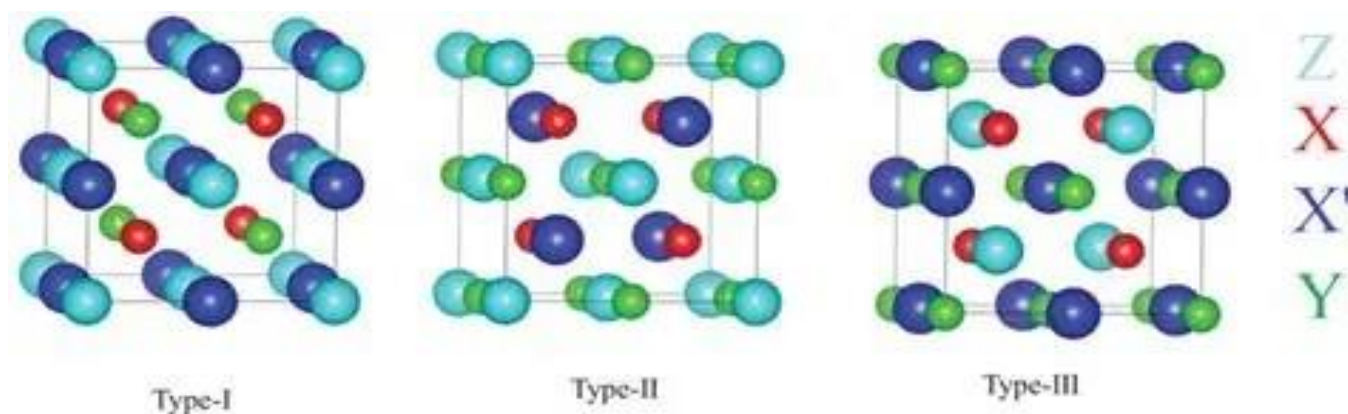


Figure I.3. : Les structures possible d'un Heusler quaternaire $XX'YZ$

I.7 Spintronique et Applications:

La spintronique est une discipline émergente dans le domaine de la nanotechnologie, qui fusionne trois vecteurs d'information : la charge électrique de l'électron, son spin et le photon. Figure I-4 [18-19]. Ces trois instruments représentent trois facettes différentes de la technologie de l'information et de la communication (TIC) : le traitement des données via le déplacement d'électrons, le stockage de l'information grâce au contrôle des spins, et finalement, la diffusion des données par le biais des liaisons optiques.

Les avancées récentes dans le domaine des technologies de l'information et de la communication nécessitent une importante capacité d'entreposage des données et un traitement rapide des informations. Ces deux performances ont enregistré une augmentation de 30 % par an en termes de capacité de stockage d'informations, et une progression de 100 % sur un intervalle de 18 mois pour les processeurs à base de silicium, mettant ainsi en évidence la loi de Moore. L'éventualité de l'atteinte de limites est issue de la combinaison des mémoires utilisant des matériaux ferromagnétiques et de l'électronique à semi-conducteurs, aussi appelée magnéto-électronique, ou encore, d'une autre façon, le déplacement d'électrons à spin polarisé [20].

Dans ce domaine, la révélation majeure a été l'exposition de la magnétorésistance géante (GMR) démontrée à travers des structures multicouches métalliques via le transport basé sur le spin électronique. L'effet GMR a déjà été mis en pratique dans les têtes de lecture des disques durs (HDD). L'essor de l'effet de la magnétorésistance tunnel (TMR) a aussi représenté une avancée significative.

Le phénomène de GMR a été identifié plus tôt, mais son observation à température ambiante n'a été effectuée que récemment [21-22].

Le futur des technologies de l'information et de la communication exigera une transmission de données à grande vitesse grâce à la fibre optique. Une grande part de ce transfert d'informations instantané est dû à la diode laser, qui repose essentiellement sur l'efficacité de cet isolant optique.

Ce matériau isolant contient un DMS, ou semi-conducteur magnétique dilué, qui constitue le premier de ce type utilisé dans les phénomènes magnéto-optiques.

I.8 Propriétés thermodynamiques :

DMF indirecte Les propriétés thermiques des matériaux constituent le fondement de la physique du solide ainsi que des applications technologiques. Il est essentiel d'examiner les caractéristiques thermiques des matériaux pour approfondir notre compréhension de leur réaction spécifique lorsqu'ils sont soumis à de fortes pressions ou températures. Dans ce segment de thèse, nous tenterons d'anticiper l'influence de la température et de la pression sur le comportement thermodynamique du demi-Heusler, en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye (MQHD) intégré dans le code Gibbs comme précisé par Blanco et ses collaborateurs [23, 24]. Le (MQHD) est un modèle simple qui ne nécessite pas les calculs de supercellules, car il ne dépend que des calculs de l'énergie en fonction du volume de la cellule unitaire [25].

I.8.1 Chaleur spécifique à volume constante (C_v) :

La capacité thermique C_v est une grandeur physique quantifiable qui représente la capacité d'un corps à emmagasiner ou à restituer de l'énergie par le biais d'échanges thermiques au cours de sa transformation due à une variation de température. L'obtention d'informations sur les vibrations du réseau, la structure des bandes d'énergie, la densité d'état et la transition de phase du solide est possible grâce à la capacité calorifique C_v .

La figure III.5 illustre l'évolution de C_v en fonction de la température sur une plage de pression allant de 0 à 20 GPa. Nos conclusions corroborent que la hausse de la pression n'affecte en rien les valeurs de C_v . Alors qu'une hausse de la température se traduit par trois domaines clés. : 43T La première région de température [$T \leq 300$ K] avec l'augmentation de la température, les valeurs de C_v augmentent rapidement, selon la loi de Debye. A 300 K et 0 GPa, la valeur C_v approche environ $72.60 \text{ J/mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour CsCaSn. Zone II [300-700 K], la capacité calorifique augmente lentement avec la température ; Ceci est principalement dû aux vibrations atomiques. 43T-1-1 La troisième région de température [$T \geq 700$ K], où C_v augmente lentement avec la température.

A $T = 700\text{ K}$, le taux d'augmentation s'arrête et sa valeur approche environ 75 J/mol K pour CsCaSn. Par ailleurs, il convient de noter que la capacité calorifique en C_v la limite de Dulong – Petit qui est commune à tous les solides [26,27]

I.8.2 Coefficient de dilatation thermique (α) :

Selon la température VR R Le coefficient de dilatation thermique d'un solide, symbolisé par α , est la capacité d'un matériau à se dilater ou se contracter (variabilité des vibrations atomiques de sa structure) en réponse à une variation de température, ou encore, l'inclination de la matière à modifier ses dimensions lorsqu'elle est exposée à une température changeante. Plus le coefficient de dilatation est bas, moins le matériau sera susceptible de se déformer.

La figure III.6 illustre le changement du coefficient d'expansion thermique α en relation avec la température pour CsCaSn. Ce graphique montre un comportement similaire pour le coefficient d'expansion thermique en relation avec la température dans le CsCaSn. L'augmentation du coefficient d'expansion thermique est plus rapide à basse pression, mais sa croissance avec la température diminue de manière significative lorsque la pression augmente, comme l'indiquent clairement les graphiques précédents. Sous haute pression et température, α tend vers une valeur constante. De plus, la figure (III.6) illustre clairement qu'à une pression fixe, α connaît une forte augmentation en fonction de la température, allant de 0 à 300 K. Cependant, au-delà de 300 K, la fluctuation de l'expansion thermique en fonction de la température tend progressivement vers une variation linéaire et le rythme de leur augmentation se modère, ce qui indique que la dépendance d' α à la température est faible à haute température. À 300 K et 0 GPa, l'expansion thermique prend la valeur $13.65 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

I.9 Conclusion:

Les composés de Heusler constituent une famille remarquable de matériaux qui ont profondément enrichi notre compréhension des systèmes intermétalliques et de leurs multiples applications. Depuis leur découverte en 1903 jusqu'à leur rôle actuel dans les technologies de pointe, ils ont démontré une polyvalence exceptionnelle, une grande capacité d'adaptation ainsi qu'une fonctionnalité remarquable.

Références bibliographiques

- [1] C. M. Fang, Journal of Applied Physics, vol. 91, no 10, Mai 2002, p. 8340-8344.
- [2] J. M. D. Coey et M. Venkatesan, « Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO₂ (invited) », Journal of Applied Physics, vol. 91, no 10, Mai 2002, p. 8345-8350
- [3] M. Fonin, R. Pentcheva, Yu. S. Dedkov, M. Sperlich, D. V. Vyalikh, M. Scheffler, U. Rüdiger et G. Güntherodt, « Surface electronic structure of the Fe₃O₄ (100): Evidence of a half-metal to metal transition », Physical Review B, vol. 72, no 10, September 2009, article no 104436
- [4] Y. Ji, C. L. Chien, Y. Tomioka et Y. Tokura, « Measurement of spin polarization of single crystals of La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃ and La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ », Physical Review B, vol. 66, no 1, Juillet 2002, article no 012410.
- [5] Chikazumi 2009, p. 118.
- [6] Ferromagnétique, sur futura-sciences.com, Futura-Sciences (consulté le 18 septembre 2015).
- [7] Heusler F, « Über magnetische Manganlegierungen », Verhandlung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, vol. 5, 1903, p. 219
- [8] Knowlton A.A. et Clifford O.C., « The Heusler alloys », Trans. Faraday So, vol. 8, 1912, p. 195–206.
- [9] Richard Met Bozorth, Ferromagnetism, Wiley-VCH, 1993, p 201.
- [10] Bouchard M., thèse de doctorat, Imperial College London, 1970
- [11] U Hartmann (ed) 2000 Magnetic Multilayers and Giant Magnetoresistance (Berlin: Springer).
- [12] A Yamaguchi, T Ono, S Nasu, K Miyake, K Mibu and T Shinjo 2004 Phys. Rev. Lett. 92 077205.
- [13] M Jullière 1975 Phys. Lett. A 54 225.
- [14] C Chappert, A Fert and F N van Dau 2007 Nature Mater. 6 813.
- [15] Double Half-Heuslers," SSRN, 38 Pages, Published February 22, 2019
- [16] Recent Advances in Thermoelectric Performance of Half-Heusler Compounds," Metals, 2018, 8(12), 989, Published November 24, 2018
- [17] Alloyed triple half-Heuslers: a route toward high-performance thermoelectrics with intrinsically low lattice thermal conductivity," Royal Society of Chemistry, Published April 25, 2023

- [18] P.J Webster, J Phys Chem Solids 32 (1971) 1221
- [19] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer)
- [20] G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [21] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys.
- [N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [22] G A Prinz 1998 Science 282 1660.
- [23] P Gronberg, R Schreiber, Y Pang, M D Brodsky and H Sowers 1986 Phys.
- [24] N F Mott 1935 Proc. Phys. Soc. 47 571.
- [25] 541–545 (2010).
- [26] R.A. de Groot, F.M. Mueller, P.G.van Engen and K.H.J. Buschow. Phys. Rev. Lett, 50, pp2024–2027(1983).
- [27] Debye, P.: Ann. Phys. 39, (1912) 789.
- [28] Fox, R., The background to the discovery of Dulong and Petit's law. The British journal for the history of science, 4(1), (1968) 1-22.

CHAPITRE II. METHODE DE CALCUL

II.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) :

Dans le domaine de la science des matériaux, un solide est défini comme un regroupement d'atomes, composés de noyaux chargés positivement, considérés comme des particules massives, et d'électrons chargés négativement, qui sont considérés comme des particules moins massives. La question centrale en physique des solides est de saisir la disposition de ces particules qui détermine leurs caractéristiques. La quasi-totalité des propriétés des matériaux peut être examinée à l'aide d'instruments de calcul appropriés pour aborder cette problématique spécifique de la mécanique quantique.

On peut formuler le problème général en termes de l'équation du mouvement pour chaque particule constituant le système, en se basant sur la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.2. L'équation de Schrödinger :

On peut envisager tout cristal comme un système distinct formé d'un nombre colossal de particules en interaction. La mécanique quantique, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, permet d'obtenir les caractéristiques physiques de ce système.

En **1925** le physicien autrichien Erwin Schrödinger [1] proposa une équation très importante dans la mécanique quantique pour étudier les systèmes quantiques, qui s'écrit sous la forme :

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

Avec **H** est l'hamiltonien du cristal qui contient tous les termes d'énergie (énergie Cinétique et potentielle), aussi bien ceux apportés par les noyaux que ceux apportés par les électrons. **E** est l'énergie totale du système et **Ψ** c'est la fonction d'onde, elle contient toute l'information du système.

D'où on peut écrire L'hamiltonien de tout le système sous la forme suivante :

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

Dans laquelle les termes T_e , T_n , V_{e-n} , V_{e-e} et V_{n-n} correspondent respectivement :

$$T_e = - \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$T_N = - \sum_I^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 \quad \text{est l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{e-n} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons - noyaux).}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons - électrons).}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad \text{est l'énergie potentielle de l'interaction (noyaux - noyaux)}$$

Les trois derniers éléments se réfèrent respectivement aux interactions électrostatiques entre les électrons et les noyaux, les électrons entre eux ainsi que les noyaux entre eux. Par ailleurs, il faut considérer les électrons comme des fermions. Selon le principe de Pauli, la fonction d'onde doit présenter une antisymétrie lors de l'échange de deux fermions.

Pour déterminer l'énergie et la fonction d'onde du système, il est nécessaire de résoudre cette équation multidimensionnelle, un défi connu dans le domaine de la physique théorique sous l'appellation « **problème à N corps** ». Ce problème est extrêmement complexe même pour des systèmes comprenant une faible quantité de particules.

L'Hamiltonien du système est complexe, ce qui rend la détermination de l'énergie E difficile. Il est nécessaire de rendre le terme H plus simple.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

Comme les noyaux sont considérablement plus massifs que les électrons, selon Born et Oppenheimer [2], on peut faire abstraction de leurs mouvements comparativement à ceux des électrons, se concentrant uniquement sur le mouvement des électrons dans le cadre rigide du réseau périodique des potentiels nucléaires. Ainsi, on omet l'énergie cinétique T_N des noyaux et l'énergie potentielle V_{N-N} se transforme en une constante que nous pouvons sélectionner comme nouvelle référence pour les énergies.

La fonction d'onde totale du système s'écrit donc :

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

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (II.1) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

II.4. Approximation de Hartree-Fock (1930) :

En 1930, Fock [3] a démontré que les solutions de l'hamiltonien enfreignent le principe d'exclusion de Pauli, car elles ne présentent pas d'antisymétrie lors de l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique se formule, par exemple, en permutant deux électrons :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \psi(\vec{r}_1)\psi(\vec{r}_2) \dots \psi(\vec{r}_N) \quad (\text{II.4})$$

Donc, une telle description suit **le principe d'exclusion de Pauli** qui stipule que deux électrons ayant les mêmes nombres quantiques ne peuvent pas se trouver dans le même état quantique en même temps, et également à l'indiscernabilité des électrons. Dans la formulation de Hartree concernant la fonction d'onde, ce n'est pas le cas, puisque chaque électron i occupe exactement l'état i . Hartree et Fock ont élargi cette idée en démontrant que le principe de Pauli est observé si l'on présente la fonction d'onde sous la forme d'un «**déterminant Slater**».

La fonction Φ mène aux équations de Hartree-Fock pour un système à une particule

La résolution des équations de Hartree-Fock peut être complexe lorsqu'il y a un grand

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j=1}^{Ne} \int d^3r' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^{Ne} \delta_{\sigma_i\sigma_j} \int d^3r' \frac{\varphi_j^*(\vec{r}')\varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r})\right) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.5})$$

Nombre d'électrons dans le système analysé. Les échanges entre électrons entraînent des ajouts d'énergie en plus de ceux prévus par l'approximation de Hartree-Fock (AHF), que l'on désigne comme termes d'énergie de corrélation selon Wigner [4]. Un ensemble de techniques, appelées interaction de configurations (CI, Configuration Interaction), a été élaboré sur cette fondation. Ils visent à parvenir à une résolution précise de l'équation de Schrödinger. Hélas, l'explosion du nombre de configurations en fonction du nombre d'électrons implique la capacité des calculs à de très petits systèmes. En théorie, l'AHF pose une difficulté en raison de la nature non locale du potentiel d'échange. Cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.5. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT) :

Comme le suggère son appellation, il s'agit d'une théorie qui se sert de la densité électronique comme fonction essentielle, contrairement à la fonction d'onde utilisée dans les méthodes de Hartree [5] et Hartree-Fock [6].

En réalité, l'idée d'exploiter la densité électronique découle des recherches de Thomas électronique en exprimant son énergie cinétique à travers une fonctionnelle de cette mesure toutefois, la précision obtenue était inférieure à celle de **Hartree-Fock** en raison de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a perfectionné cette théorie en intégrant au modèle de Thomas et Fermi une énergie d'échange qui dépend de la densité électronique. Cependant, l'expression de la fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique était toujours absent dans cette nouvelle approche.

II.5.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn ont démontré qu'un potentiel extérieur V_{ext} pour un système de particules en interaction est une fonctionnelle singulière de la densité électronique (ρ) [7].

Le premier théorème (principe de variation) : On dispose d'une fonction universelle $E[\rho]$ qui exprime l'énergie totale en fonction de la densité électronique (ρ), applicable à tout potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

La valeur qui minimise cette fonctionnelle correspond à l'énergie de l'état fondamental du système, et la densité $\rho_0(\mathbf{r})$ associée représente la densité précise de l'état fondamental.

Ainsi, l'énergie globale du système, qui est une fonction de la densité électronique, se présente sous cette forme [7] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (\text{II.6})$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et d'échange-corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme E_{xc} .

II.5.2. Méthode de Kohn et Sham :

Selon Kohn et Sham [8], la densité électronique est exprimée comme la somme des densités des particules libres. Ils ont recours au principe de variation pour déterminer l'énergie de l'état fondamental et la densité, fournissant ainsi la fonctionnelle $E_{\text{xc}}[\rho]$.

METHODE DE CALCUL

Ainsi, l'expression de la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ se présente comme suit :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.7})$$

Où :

- T_0 : est l'opérateur de l'énergie cinétique du système sans interaction.
- V_H : désigne l'opérateur du potentiel de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).
- V_{XC} : Le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.
- V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Dans la description des états d'électrons libres, les notions de Hartree et d'énergie cinétique sont primordiales. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$ tient compte de la différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interactifs.

Ainsi que de la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree. On formule alors l'équation de Schrödinger comme suit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{d^3r_j}{|r_i - r_j|} \rho(r_j) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{II.8})$$

Où

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

$$V_{XC}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.9})$$

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

$$\rho(r) = \sum_{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (\text{II.10})$$

METHODE DE CALCUL

Il s'agit donc de résoudre de manière auto-cohérente l'ensemble des équations (II.8), connues sous le nom d'équations de Kohn et Sham, afin de déterminer l'état fondamental du système. L'addition des trois termes $V_H + V_{XC} + V_{ext}$ représente un potentiel effectif V_{eff} :

$$V_{eff}(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC} + V_{ext} \quad (II.11)$$

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique de l'énergie d'échange et corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite l'introduction de certaines approximations.

La méthode de Kohn et Sham conserve sa précision dans sa formulation, puisque tous les éléments énergétiques et leurs potentiels associés peuvent être calculés, à l'exception de celui lié à l'échange-corrélation qui n'est pas précisément déterminé bien qu'il soit considéré comme un terme correctif. Plus l'information sur le dernier sera exacte, plus la densité sera calculée précisément, et donc plus l'énergie déterminée sera proche de l'énergie réelle. Par conséquent, l'approche de la fonction d'échange et de corrélation doit être effectuée de manière à offrir une représentation aussi exacte que possible du système. Dans toutes les situations, il est essentiel d'utiliser différentes approximations que nous allons détailler ici. Ces équations, en raison de leur interdépendance, doivent être résolues de manière auto-cohérente, c'est-à-dire grâce à un processus itératif basé sur une densité initiale comme illustré.

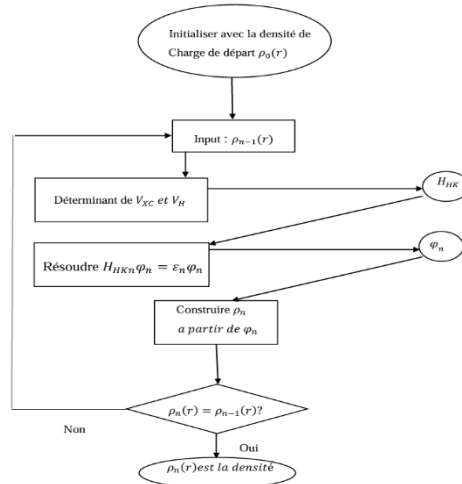


Figure II.1 : Processus de la nième itération dans le cycle auto-cohérent des équations de Kohn et Sham

II.5.3. Approximation de la densité locale (LDA) :

En général, la **DFT** offre une représentation fiable des caractéristiques d'état fondamental. Ses applications pratiques reposent sur des approximations du potentiel d'échange-corrélation qui explique les impacts du principe de Pauli et du potentiel de Coulomb, au-delà d'une interaction électrostatique strictement pure entre les électrons.

La connaissance exacte du potentiel d'échange corrélation signifie que nous avons résolu exactement le problème de multi-corps. Parmi les approximations les plus utilisées actuellement est l'approximation locale de densité (**LDA**) qui substitue localement la densité d'énergie d'échange corrélation d'un système non homogène par celle d'un gaz d'électrons de même densité [9].

Depuis 1965, Kohn et Sham suggèrent l'approximation de la densité locale (LDA) [10] pour approcher la fonctionnelle de la densité $E_{XC}[\rho]$, permettant ainsi de traiter un système inhomogène.

Comme étant localement uniforme, disposant d'une énergie d'échange et de corrélation précisément définie :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.12})$$

Où $\varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité que l'on connaît sa forme :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{II.13})$$

Pour les matériaux magnétiques, le spin des électrons offre une liberté supplémentaire. Dans ce contexte, il est nécessaire d'élargir la **LDA** à l'Approximation de Densité de Spin Locale (**LSDA : Local Spin Density Approximation**), où l'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} se transforme en une fonctionnelle dépendant des deux densités de spin, hautes et basses :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.14})$$

II.5.4. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on utilise l'information de la densité au point r , cependant dans un système réel, cette densité présente une inhomogénéité spatiale. Il serait donc plus approprié d'insérer un correctif à cette fonctionnelle qui prendrait en compte le taux de changement de $n(r)$. L'idée qui a donné naissance à la majorité des ajustements de la LDA utilisés actuellement est celle de prendre en considération les fluctuations locales de la densité $n(r)$ par le biais de son gradient $\vec{\nabla}n(r)$. C'est l'approximation du gradient généralisé **GGA** (Généralise Gradient Approximation). De telles fonctionnelles ont la forme générale donnée par l'équation [11] :

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int d^3r \varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)) \quad (\text{II.15})$$

Les diverses **GGA** qui existent se distinguent les unes des autres par la sélection de la fonctionnelle $(\varepsilon(n(r), \vec{\nabla}n(r)))$. La version la plus couramment utilisée de GGA est celle suggérée par Perdew Burke et Ernzerhof en 1996 [11].

Pour conclure cette section, nous pouvons affirmer que la théorie de la fonctionnelle de la densité constitue un instrument fort utile pour l'analyse des systèmes d'électrons interagissant. Effectivement, elle réduit le problème d'interaction entre N corps à celui de N corps indépendants évoluant dans un potentiel effectif. L'instauration de ce système de particules indépendantes a rendu possible de considérer la majorité de l'énergie cinétique. L'énergie négligée est due au fait que la fonction d'onde globale du système n'est pas identique au déterminant de Slater (sinon, la théorie de Hartree-Fock serait précise). Il faut fournir un effort supplémentaire pour obtenir une description précise de l'énergie cinétique, car plutôt que de résoudre une seule équation liée à la densité, il est nécessaire d'en résoudre plusieurs (N).

II.6. Méthode de calcul :

II.6.1. Introduction :

Au cours des dernières années, diverses techniques pour évaluer les caractéristiques structurales et électroniques des matériaux telles que le paramètre de réseau, le module de compressibilité, les structures de bandes, l'énergie de cohésion, la densité de charge, entre autres, ont été mises en œuvre.

Parmi ces approches, les méthodes ab-initio qui ne nécessitent que des données de base pour effectuer les calculs

La méthode des ondes planes augmentées (**APW**) a été développée par Slater en **1937 [12]**. Suite à plusieurs modifications apportées par Anderson [13], cette technique est devenue la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**). Approximation).

Avant de se lancer dans cette nouvelle approche, on commence par présenter la méthode (APW) et les raisons qui ont conduit à son élaboration (FP-LAPW).

II.6.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Dans son article [14], Slater présente la méthode APW (onde plane augmentée). À proximité d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde prennent la forme « Muffin-Tin » (MT), qui présente une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_a . En revanche, entre les atomes, on peut considérer que le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses.

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère MT et ondes planes dans la région interstitielle (**Figure II.2**).

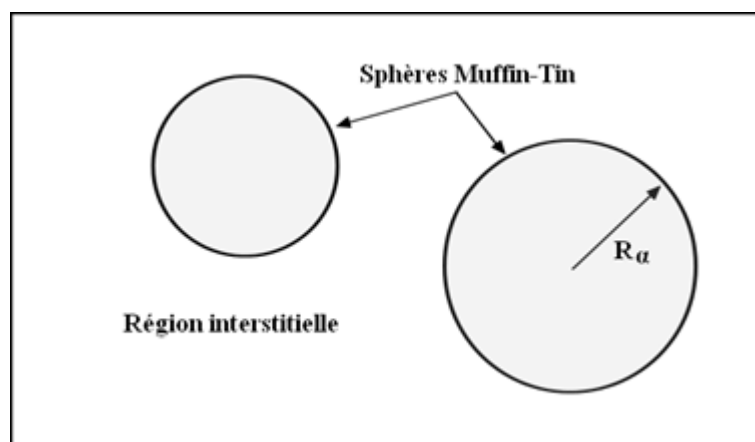


Figure II.2 : Potentiel « Muffin-Tin ».

METHODE DE CALCUL

Alors la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

Ici, R_α désigne le rayon de la sphère MT, Ω correspond au volume de la cellule et CG ainsi que Alm font référence aux coefficients du développement en harmoniques sphériques Alm . La fonction $U_l(r)$ constitue une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la composante radiale, qui se présente sous la forme :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II.17})$$

Où $V(r)$ représente le potentiel muffin-tin et El l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par (II.16) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [15] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (\text{II.18})$$

Les Coefficients Alm doivent être développés en fonction du CG coefficient des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|) R_\alpha Y_{lm}^*(k+g) \quad (\text{II.19})$$

Le centre de la sphère est considéré comme l'origine ; les coefficients Alm sont dérivés des coefficients CG ; dans cette approche, les paramètres El servent d'éléments variation els. Les fonctions individuelles, marquées par l'indice G , sont donc ajustées à des fonctions radiales dans les sphères MT et correspondent en conséquence à des ondes planes augmentées (Augmente Plane Waves).

Ce cadre théorique offre une représentation assez adéquate pour les matériaux présentant une structure cubique à faces centrées, et devient progressivement moins satisfaisant lorsque la

Symétrie et la coordination de la composition du matériau décroissent. De plus, les fonctions APW constituent des solutions de l'équation de Schrödinger, mais uniquement pour l'énergie El . Ils manquent d'une certaine souplesse pour refléter les changements de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie s'écarte de cette valeur référentielle. Par conséquent, l'énergie El doit correspondre à celle de la bande d'énergie portant l'indice G .

Cela implique que pour un point $\mathbf{k}$ spécifique, il n'est pas possible d'obtenir les bandes d'énergie simplement par diagonalisation et qu'il est indispensable de considérer le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Suite à certaines contraintes de la technique **APW**, d'autres approches pour le calcul de la structure électronique (issues de la méthode APW) ont vu le jour, en particulier les méthodes LAPW, LAPW+lo et APW+lo [16.17.18].

II.6.3. Principe de la méthode LAPW :

Dans la technique des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linéarise Augmente Plane Wave), les fonctions fondamentales à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) constituent une superposition linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées en fonction de l'énergie.

Les fonctions sont définies comme dans la méthode APW (II.16), mais l'énergie El est fixe et les fonctions doivent satisfaire la condition suivante :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dU_l}{dr} \right] + \left[\varepsilon - \frac{l(l+1)}{r^2} - V(r) \right] U_l(\varepsilon, r) = 0 \quad (\text{II.20})$$

Tandis que leurs dérivées satisfont l'équation suivante :

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.21})$$

Les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U_l et ils partagent la même nature que Alm . Les méthodes LAPW constituent une référence solide qui, avec un unique El , permet d'obtenir

L'ensemble des bandes de valence sur une vaste gamme d'énergie. Quand ce n'est pas faisable, il est souvent possible de segmenter la fenêtre énergétique en deux segments, ce qui constitue une simplification considérable par rapport à la technique APW. Normalement, si U_l est nul à la surface de la sphère, alors sa dérivée U_l ne sera pas nulle. Ainsi, la question de continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans l'approche LAPW.

II.6.4. La méthode de l'onde plane augmentée linéarisées (FPLAPW) :

En 1937, Slater [19] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [20]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW).

Slater propose l'approximation du potentiel Muffin-tin pour dépeindre le potentiel cristallin. D'après cette estimation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon $[U(r) = U(|r|)]$ et supposé constant à l'extérieur $[U(r) = U_0]$. Pour une simplification accrue, on peut sélectionner l'énergie initiale de sorte que U_0 soit nulle $[U_0=0]$.

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.22})$$

❖ Avec $r = |r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FPLAPW).

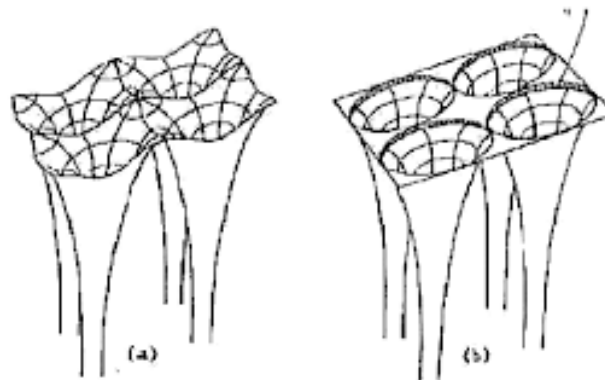


Figure II.3 : potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : **(a)** potentiel totale, et **(b)** potentiel muffin-tin.

II.6.5. Le concept de la méthode FP-LAPW :

La méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel Total (**FP-LAPW**) [21] ne repose sur aucune approximation en ce qui concerne la structure du potentiel ou de la densité de charge. Ils sont plutôt élaborés en tant qu'harmoniques, du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, ainsi que des séries de Fourier dans les zones interstitielles.

Ce qui est à l'origine du nom « **Full-Potentiel** ». Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (II.23)$$

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

$$\Phi(r) = \begin{cases} \sum_k V \rho_K e^{iKr} & r > R_a \\ \sum_{lm} V \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_a \end{cases} \quad (II.24)$$

II.7. Le code Wien2k :

Une application réussie de la méthode **FP-LAPW** est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwartz et Luit [22]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [23], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition, les oxydes non ferromagnétiques et même les molécules.

Wien2k [24-25] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHELSCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la **figure II.4** Les principe aux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

- **NN** : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

METHODE DE CALCUL

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

• **SYMMETRY** : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

• **KGEN** : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

• **DSTART** : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifiée.

Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres. **LAPW2** : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

METHODE DE CALCUL

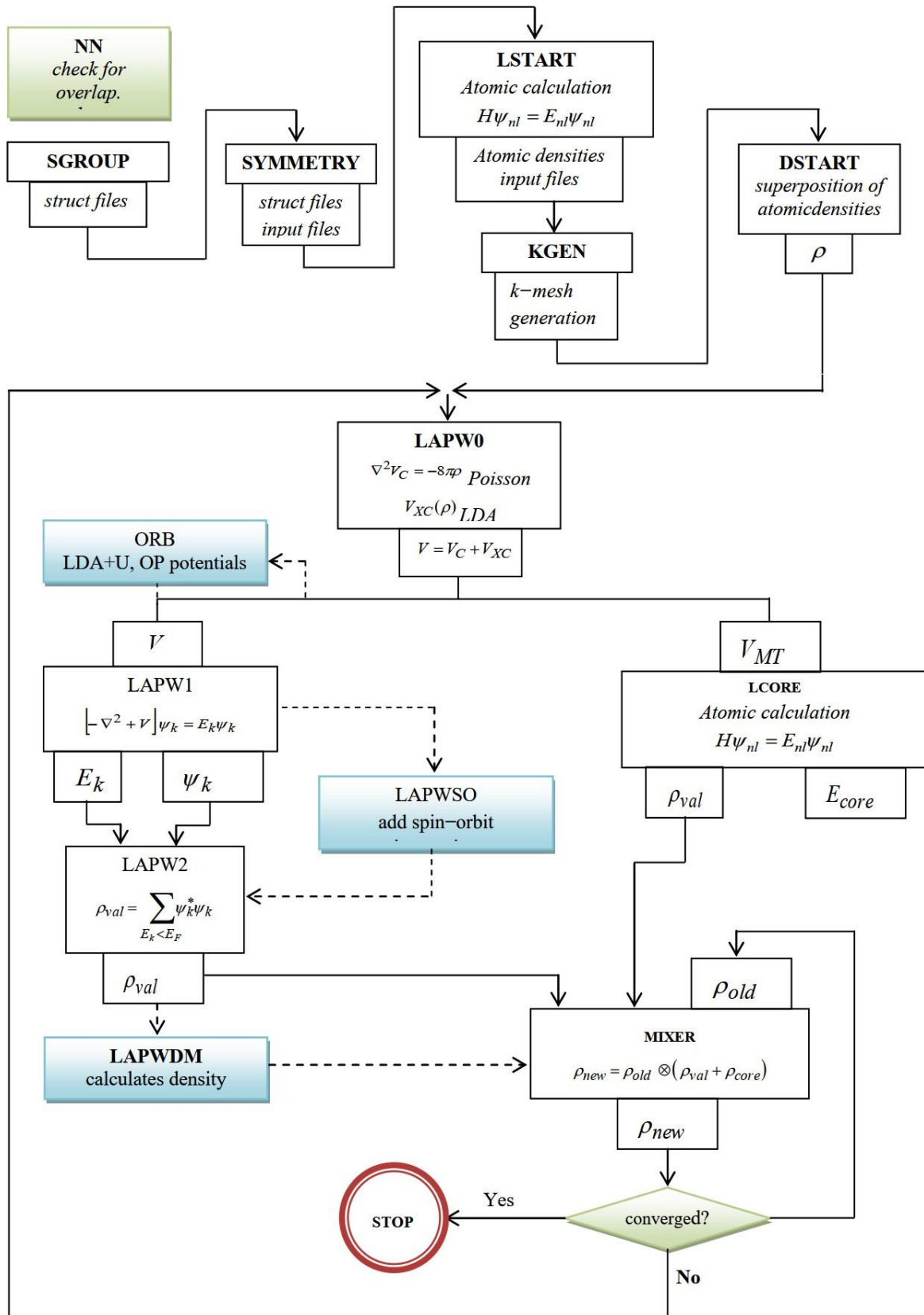


Figure II.4 : Structure du code Wien2k. [25].

II.8. Conclusion :

Dans Ce chapitre nous avons montré que l'équation de Schrödinger générale c'est à-dire sous sa forme initiale et sans aucune simplification demeure difficile à résoudre lorsqu'il s'agit d'un cristal (problème à N corps en interaction). Nous avons également montré que les approximations de Born-Oppenheimer et celle de Hartree-Fock ne suffissent pas non plus pour résoudre ce problème. En revanche, la **DFT** et dans le cadre de la méthode **FP-LAPW** semble apporté des réponses satisfaisantes au problème de N corp. Les approximations **LDA** et **GGA** employée dans le cadre de la **DFT** sont bien nécessaire pour compléter cette dernière. En fin nous avons vu qu'il existe bien un code informatique appelé **Wien2k** qui ne reprend point pour point tout ce formalisme mathématique et il est prêt à être appliqué à l'étude des matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Schrodinger E, Quantisierung, Ann. D. Physic 79 (1926) 361-376.
- [2] C.J. Cramer, "Essentials of Computational "Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [3] V.A. Fock, Z. Phys., 15, 126 (1930).
- [4] E.P. Wigner, Trans. Faraday Soc., 34, 678 (1938).
- [5] Hohenberg P and Kohn W, Phys. Rev. 136 (1964) 864-871
- [6] Cottenier S, "Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by- step introduction" (K.U. Leuven, Belgium, (2002)), ISBN: 90-807215-1-4.
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136. 864 (1964).
- [8] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [10] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145. 561 (1966).
- [11] M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui et al, J. Phys. : condens-Matter. 10. 7995 (1995).
- [12] Singh D, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [13] David J. Singh, "Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method", (1994), ISBN: 978-1-4757-2314-4.
- [14] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [15] O. K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [16] D. J. Singh and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second Edition, Springer (2006).
- [17] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction (Instituutvoor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium), 2002, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at [Http: //www.wien2k.at/reg user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)).
- [18] [http: //www.wien2k.at/lapw/](http://www.wien2k.at/lapw/).
- [19] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [20] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [21] D. R Hamann, Phys. Rev. Lett. 212, 662 (1979).
- [22] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).
- [23] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).

[24] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, an Augmented Plane, Waveb Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, 2001.

[25] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

CHAPITRE III.

RESULTATS ET

DISCUSSION

III.1. Introduction :

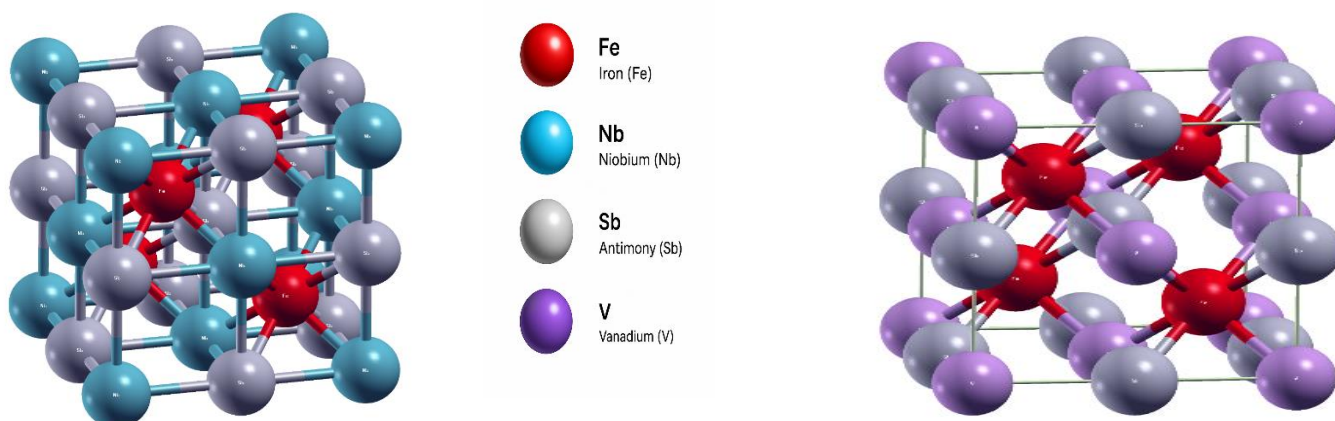
Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, optiques, thermiques et électroniques du composé **XFeSb** (où **X** représente le niobium (**Nb**) ou le vanadium(**V**)). Notre analyse s'appuie sur des calculs préliminaires utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) [1], en appliquant la méthode des ondes planes optimisées linéairement (**FP-LAPW**) [2], implémentée dans le logiciel **WIEN2K** [3].

À température ambiante, ce composé cristallise dans une structure cubique correspondant au groupe d'espace **F-43m**. Les fonctions d'échange et de liaison ont été sélectionnées selon l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) en utilisant l'approximation de Perdue-Berke-Ernshoff (**PBE**).

Après optimisation de ces paramètres, nous avons analysé les résultats en détail, en les illustrant par des graphiques et des tableaux explicatifs.

III.2. Détails de calcul :

Nous avons examiné les caractéristiques structurales, électroniques et magnétiques des alliages Half_Heusler qui se cristallisent habituellement dans la structure (**F-43m**) , **groupe d'espace N° 216**). Ils possèdent une structure qui n'est pas centrée sur la symétrie, décrite par une formule générale. **XYZ**, ou encore **X** et **Y** sont des métaux de transition, tandis que **Z** désigne un élément non magnétique appartenant au groupe III, IV ou V du tableau périodique.



Figures III.1. Structure cristalline des composés **XFeSb**.

RESULTAT ET DISCUSSION

Les rayons de la sphère "muffin-tin" (R_{MT}) sont choisis automatiquement par le code **Wien2k** à partir de la configuration atomique proposée comme indiqué dans le tableau suivant :

R_{MT}			
NbFeSb	Nb= 2.35	Fe=2.35	Sb= 2.35
VFeSb	V= 2.35	Fe= 2.35	Sb= 2.35

Les Configurations électroniques de valence des atomes constituant les alliages Half-heusler Étudiées sont :

- **Fe** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$
- **Sb** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^3$
- **V** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^3$
- **Nb** : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1 4d^4$

III.3. Propriétés structurales :

Comme mentionné précédemment, la structure de demi- Heusler est caractérisée par l'interaction de trois configurations atomiques non équivalentes différentes, α , β et γ . Dans cette section, nous examinerons quelles configurations rendent nos deux matériaux plus stables.

Pour ce faire, les éléments structuraux à l'équilibre sont déterminés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume à l'aide de l'équation de Monaghan [4] pour les trois configurations possibles, puis en retenant celle correspondant à la structure stable.

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

Où V_0 , E_0 sont respectivement le volume et l'énergie d'équilibre.

RESULTAT ET DISCUSSION

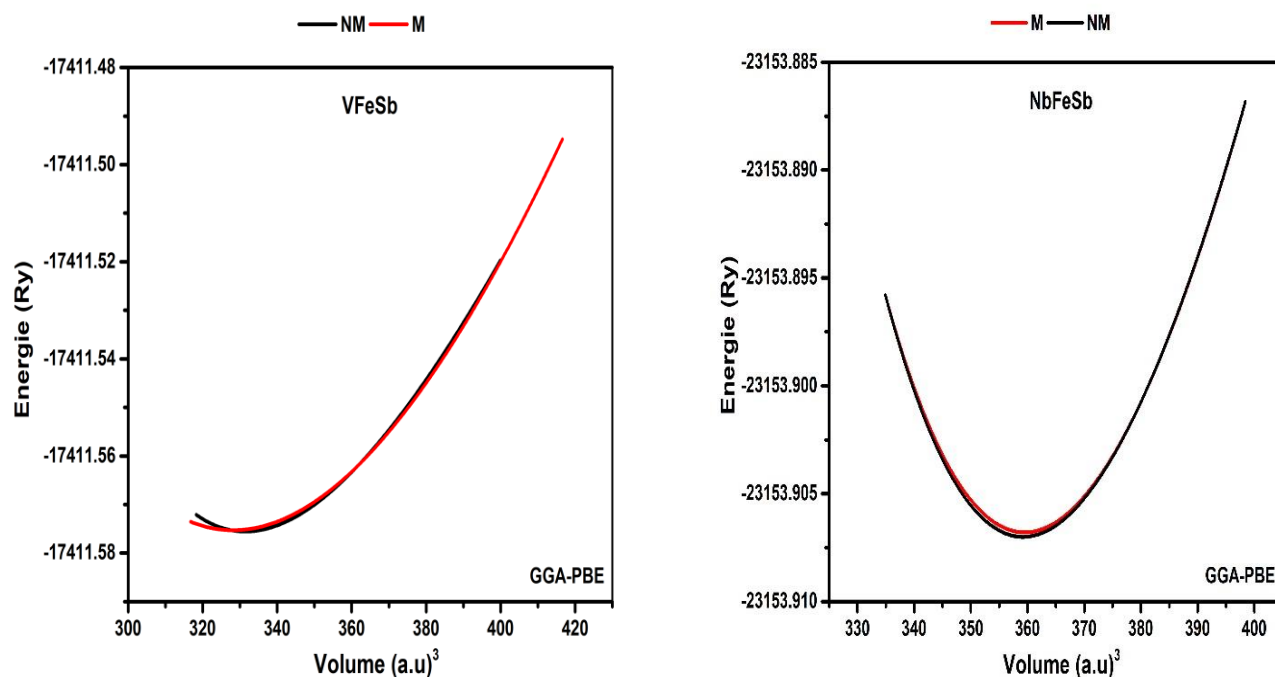


Figure III.2. : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **NbFeSb** et **VFeSb** obtenue par l'approximation (**GGA-PBE-6.0**).

Tableau III.2. Energie no magnétique et magnétique des types Heusler :

Type	Energie No magnétiques	Energie Magnétiques
NbFeSb	-23153.90715370	-23153.90184473
VFeSb	-17411.57602626	-17411.54748582

Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés **VFeSb** et **NbFeSb** dans les phases non-magnétique (**NM**) et magnétique (**M**).

Analyse des résultats:

D'après les courbes de stabilité structurale représentées ci-dessus, on observe que pour les deux composés, l'état non-magnétique (**NM**) présente l'énergie minimale la plus basse par rapport à l'état magnétique (**M**). Par conséquent, l'état **NM** est considéré comme l'état fondamental le plus stable. C'est pour cette raison que la suite de nos calculs (propriétés électroniques **DOS**, propriétés optiques, etc.) a été effectuée exclusivement en utilisant les paramètres d'équilibre correspondant à cette phase (**NM**).

RESULTAT ET DISCUSSION

Tableau III.3. Les valeurs de propriétés structurales des composés XFeSb obtenues à l'équilibre.

	NbFeSb	VFeSb
E_0 (Ry)	-23153.906799	-17411.575536
a (Å)	5.9730	5.8131
B_0 (GPa)	168.5931	173.5516
B'	4.6047	5.4684
Autre calculs	5.958 ^a	5.793 ^a -5.82 ^b

a: Réf [5], b : Réf [6].

III.4. Etude des propriétés électroniques :

La compréhension de la structure électronique d'un matériau nécessite l'étude de la structure de bande électronique et la densité d'états partielle et totale (**PDOS** et **TDOS**) qui vont nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui se forment entre les différents éléments de ce matériau.

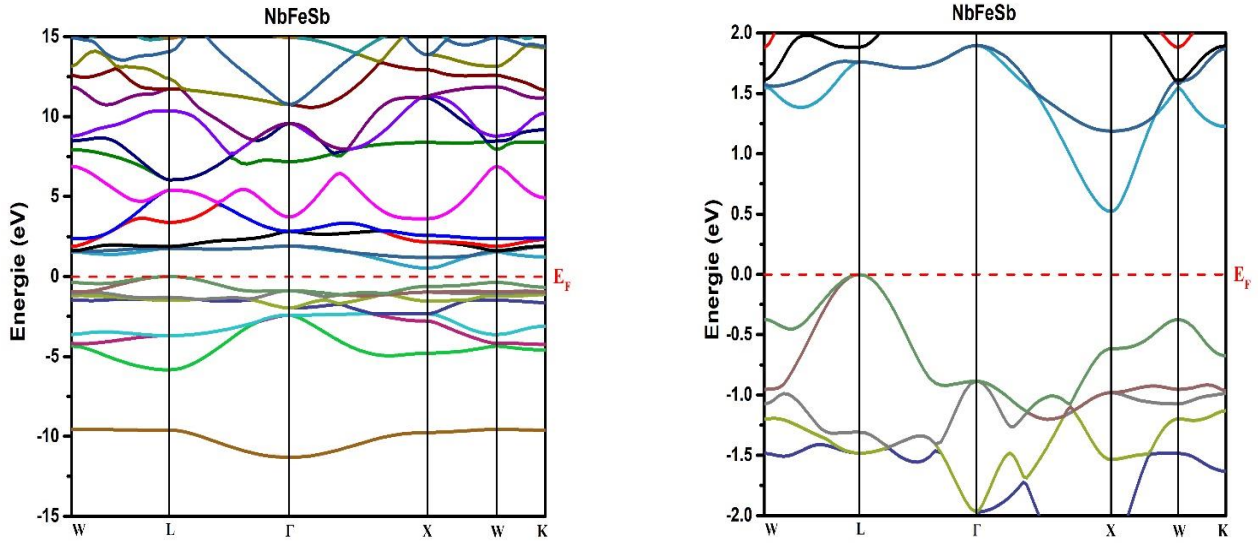
III.4.1. Structure de bande :

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes représentées dans l'espace réciproque et pour simplifier les calculs. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées.

❖ Pour NbFeSb

La figure **III.4** illustre la structure de bandes d'énergie de **NbFeSb**. Cette structure a été calculée le long des lignes de symétrie supérieures par la méthode **FP-LAPW** avec l'approximation **GGA-PBE**. **NbFeSb** présente une bande interdite indirecte. Le niveau le plus élevé de la bande de valence (**BV**) et le niveau le plus bas de la bande de conduction (**BC**) sont respectivement situés aux points de haute symétrie **L** et **X**. Ce matériau est un semi-conducteur. La bande interdite de **NbFeSb** est de **0,52 eV**.

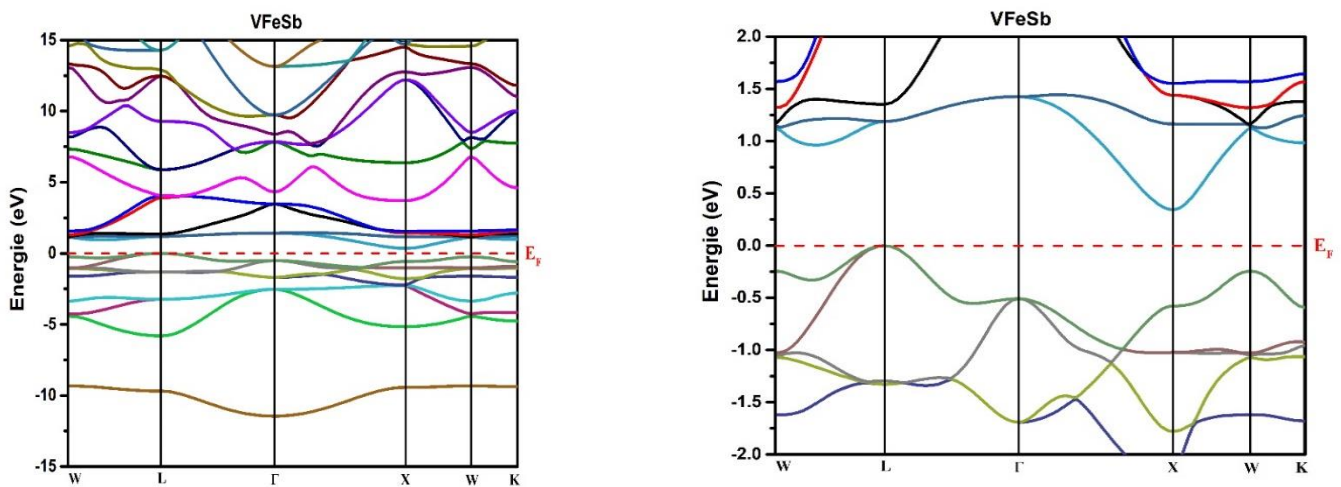
RESULTAT ET DISCUSSION



Figures III.3 Structures de Bande électronique du composé **NbFeSb**.

❖ Pour **VFeSb**

La figure **III.4** illustre la structure de bandes d'énergie de **VFeSb**. Cette structure a été calculée le long des lignes de symétrie supérieures par la méthode **FP-LAPW** avec l'approximation **GGA-PBE**. **NbFeSb** présente une bande interdite indirecte. Le niveau le plus élevé de la bande de valence (**BV**) et le niveau le plus bas de la bande de conduction (**BC**) sont respectivement situés aux points de haute symétrie **L** et **X**. Ce matériau est un semi-conducteur. La bande interdite de **VFeSb** est de **0.34 eV**.



Figures III.4 Structures de Bande électronique du composé **VFeSb**.

RESULTAT ET DISCUSSION

Tableau III.4. Gap énergétique du pérovskite **NbFeSb**, **VFeSb** et comparé à d'autres valeurs théoriques et expérimentaux.

Composé		Nos calculs	Autre calculs
NbFeSb	E_g^{L-X} (eV)	0.52	0.498 ^a
VFeSb		0.34	0.345 ^a

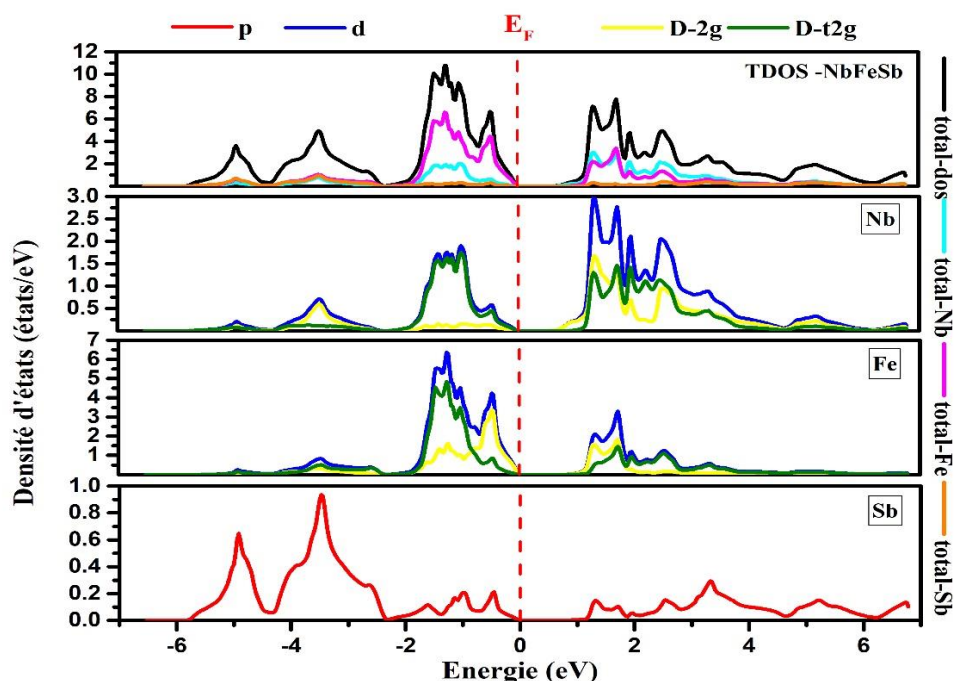
a : Réf [5]

III.4.2. Densités d'états totaux et partiels (DOS) :

La densité d'état électronique (**DOS**) est l'une des propriétés électroniques les plus importantes qui nous renseigne sur le comportement et le caractère électronique du système. Elle nous permet aussi de connaître la nature des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule. A partir des courbes de densités d'états partielles (**PDOS**) on peut déterminer le caractère prédominant pour chaque région.

Les figures (III.5-III.6), illustrent les densités d'états totales et partielles de composé **XFeSb** obtenues par l'approximation **GGA-PBE**.

❖ Pour NbFeSb



Figures III.5 Densité d'états totale et partielle du **NbFeSb** en utilisant le **GGA-PBE**.

RESULTAT ET DISCUSSION

- La première région est localisée à environ (-7 eV à -2.5 eV) :

Les états **Sb-p** dominant largement la densité d'états.

- La première région est localisée à environ (-2.5 eV à 0 eV) :

Les états **Fe-d** (**t_{2g}** et **e_g**) deviennent prépondérants avec une hybridation notable avec les états **Nb-d**.

- Niveau de Fermi ($E_F = 0$ eV):

La densité d'états s'annule pratiquement au niveau de Fermi.

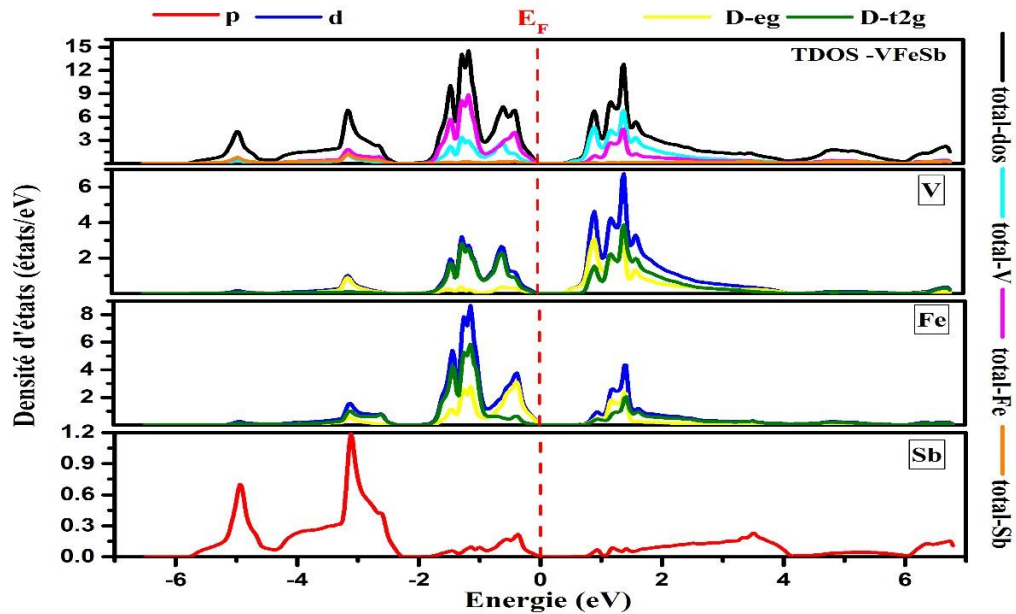
Ceci révèle également un comportement semi-conducteur.

- Bande de conduction ($E > 0$ eV)

La bande de conduction est majoritairement constituée des états **Nb-d**, accompagnés d'une contribution des états **Fe-d**.

Les états **Sb-p** restent relativement faibles dans cette région.

❖ Pour VFeSb



Figures III.6 Densité d'états totale et partielle du **VFeSb** en utilisant le **GGA-PBE**.

- La première région est localisée à environ (-7 eV à -2.5 eV) :

La densité d'états est principalement due aux états **Sb-p**, avec une faible contribution des états **Fe-d** et **V-d**.

- La première région est localisée à environ (-2.5 eV à 0 eV) :

Les états sont dominés par les orbitales **Fe-d** (**t_{2g}** et **e_g**) hybridées avec les états **V-d**, ce qui indique une forte interaction entre les atomes de **Fe** et **V**.

RESULTAT ET DISCUSSION

- Niveau de Fermi ($E_F = 0 \text{ eV}$):

La densité d'états est pratiquement nulle au niveau de Fermi.

Cela confirme la présence d'un gap électronique, caractéristique d'un matériau semi-conducteur.

- Bande de conduction ($E > 0 \text{ eV}$) :

La bande de conduction est principalement constituée des états **V-d**, avec une contribution secondaire des états **Fe-d**.

Les états Sb-p participent faiblement dans cette région.

III.5. Propriétés Optique :

L'étude des propriétés optiques des cristaux semi-conducteurs, est consacrée à la compréhension des phénomènes d'interaction d'une radiation lumineuse avec la matière, notamment l'interaction des photons avec le solide. Dans cette partie on étudie les différentes propriétés optiques du matériau **XFeSb** **X:(Nb, V)** qui présente un intérêt technologique très important à cause de leurs applications en optoélectroniques

III.5.1. La fonction diélectrique :

Plusieurs propriétés optiques comme par exemple la fonction diélectrique, la réflectivité, le coefficient d'absorption etc...sont reliés à la structure de bande du cristal.

Dans cette partie l'étude des propriétés optiques a été effectuée en utilisant seulement la GGA PBE.

La plupart de ces propriétés peuvent être déduites de la fonction diélectrique complexe [7] par des relations appropriées.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega)$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ est la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ est la partie imaginaire de cette fonction, sont calculés à partir de l'équation suivante [8]

$$\varepsilon_2(\omega) = \left(\frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \right) \sum_{i,j} \int \langle i|M|j \rangle^2 f_i(1-f_j) \delta(E_j - E_i - \omega) d^3k$$

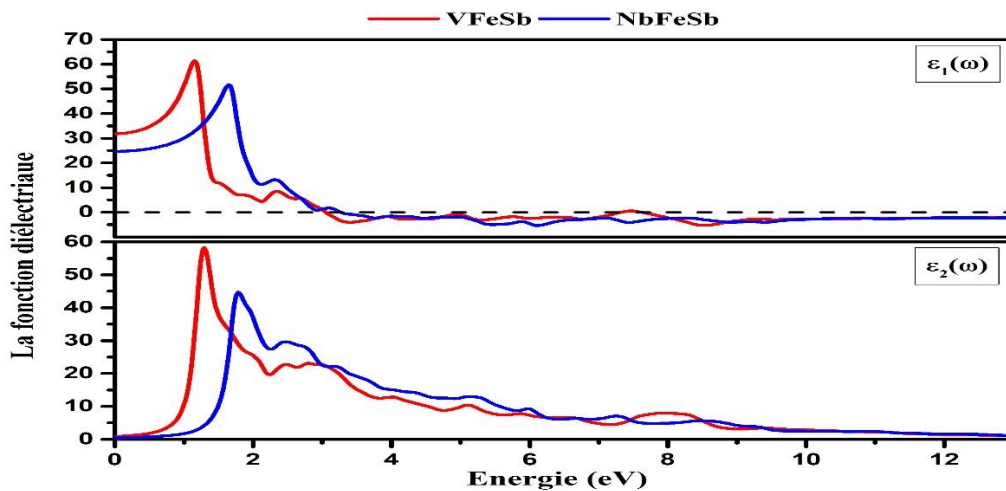
Dans cette équation, **e** est la charge de l'électron et **m** sa masse, **f_i** est la fonction de distribution de Fermi du **i^{ème}** état et **E_i** est l'énergie de l'électron du **i^{ème}** état. Le produit $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1-f_j) = P_{vc}$ est

RESULTAT ET DISCUSSION

l'élément de matrice représentant la probabilité de transition entre les états i de la bande de valence et les états j de la bande de conduction. La conservation de l'énergie au cours des transitions est représentée par la fonction de Dirac $\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$.

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue à partir de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ en utilisant la transformation de Kramers-Kronig [9] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega \quad (\text{III.4})$$



Figures III.7 Calcul de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique pour VFeSb et NbFeSb.

III.5.2. L'indice de réfraction :

L'interaction de la lumière avec le milieu est exprimée par l'indice de réfraction complexe :

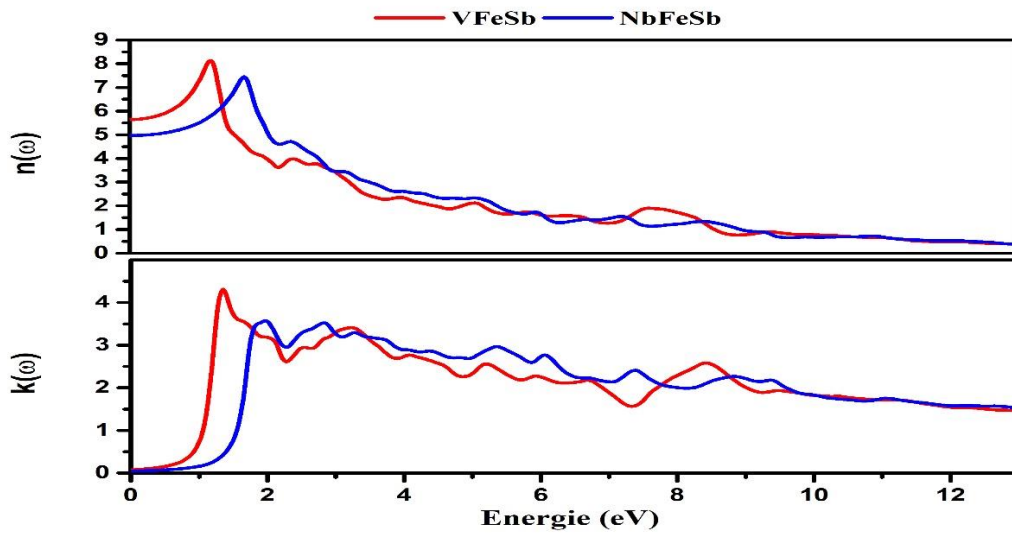
Cette quantité peut être obtenue facilement car on connaît la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction réelle $n(\omega)$ et le coefficient d'extinction $k(\omega)$ peuvent être donnés par les deux équations suivantes :

RESULTAT ET DISCUSSION

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$



Figures III.8 : l'indice de réfraction en fonction d'énergie du **NbFeSb** et **VFeSb**.

L'indice de réfraction statique $n(0)$ est **4.9915** pour **NbFeSb** et **5.6873** pour **VFeSb**.

II.5.3. Le coefficient d'absorption :

Le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ caractérise la partie d'énergie absorbée par le solide, il peut être défini en fonction du coefficient d'extinction par la relation :

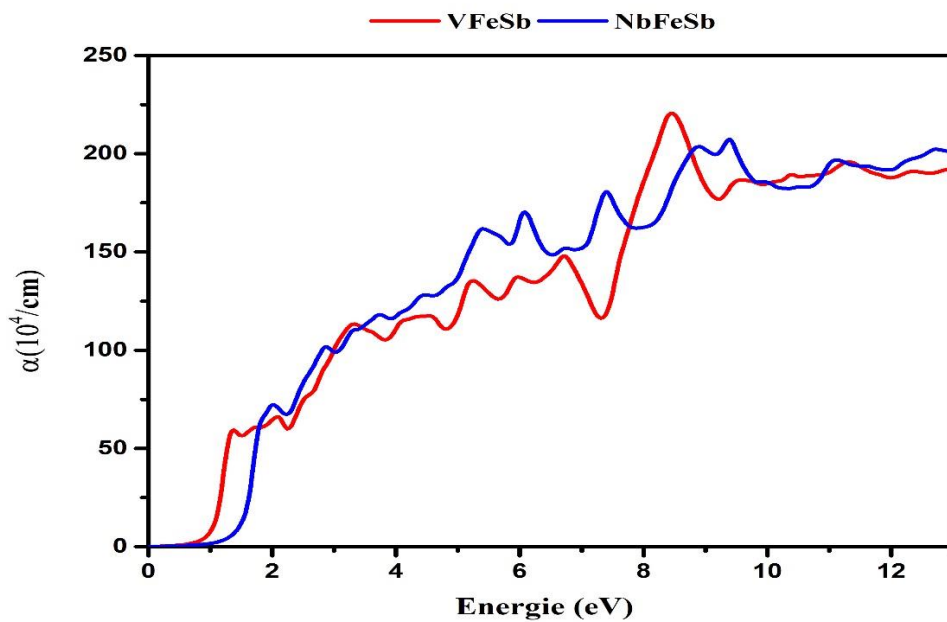
$$\alpha(\omega) = 2\omega k(\omega)$$

RESULTAT ET DISCUSSION

Donc $\alpha(\omega)$ peut être calculé aussi à partir de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$

$$I(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[(\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2)^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Le coefficient d'absorption de nos matériaux est représenté en fonction de l'énergie sur la Figure (III.11). On observe presque une coïncidence entre les positions de ces pics d'absorption et celles des pics du spectre de la partie imaginaire de la fonction diélectrique.



Figures III.11 : l'absorption optique du NbFeSb et VFeSb.

VFeSb :

L'absorption débute à basse énergie, autour de **1.3 eV**, ce qui correspond au seuil d'absorption optique. Elle augmente progressivement avec plusieurs fluctuations, puis atteint un maximum marqué vers **13 eV**. Ce maximum traduit une forte transition électronique interbande, associée à une conduction maximale et une dispersion minimale (ε_1 faible).

NbFeSb :

Le comportement est similaire, avec un début d'absorption autour de **1.2–1.3 eV**. La croissance est plus douce au départ, mais elle s'intensifie à partir de **5 eV**. L'absorption atteint son maximum proche de **13 eV**, légèrement inférieur en intensité à celui de **VFeSb**, ce qui suggère une

II.5.4. La réflectivité optique :

Un autre paramètre très important est le coefficient de réflexion (**R**). Ce dernier représente la partie d'énergie réfléchie à l'interface du solide et peut être déduit de l'indice de réfraction :

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega)-1]^2 + k(\omega)^2}{[n(\omega)+1]^2 + k(\omega)^2}$$

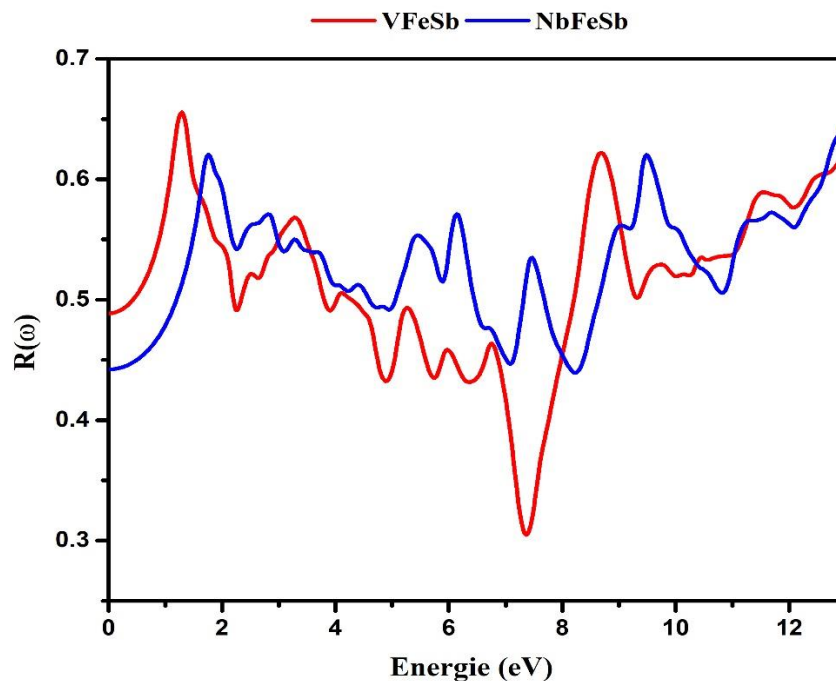


Figure III.12 : la réflectivité dans NbFeSb et VFeSb.

VFeSb :

La réflectivité débute avec de faibles oscillations dans la zone basse énergie (en dessous de **4 eV**).

On observe ensuite une croissance progressive avec plusieurs pics intermédiaires. La réflectivité atteint un maximum d'environ **0.67 (67%)** dans la gamme d'énergie comprise entre **11 et 13 eV**, ce qui traduit une forte interaction photon-matière dans cette région.

NbFeSb :

Le spectre montre également des variations faibles au départ, avec des pics dispersés jusqu'à environ **4 eV**. La croissance devient plus marquée à partir de **5 eV**, et la réflectivité atteint une valeur

RESULTAT ET DISCUSSION

maximale proche de **0.63 (63%)** dans l'intervalle **10.5 – 13 eV**. Cela indique que **NbFeSb**.

TableauIII.5. Limites de fréquence nulle de la partie réelle $\varepsilon_1(0)$, l'indice de réfraction $n(0)$ et la Réflectivité $R(0)$ du composé **NbFeSb** et **VFeSb**.

Composé	Paramètres	Notre calcul	Autrey calcul ^a
NbFeSb	$\varepsilon_1(0)$	24.55	24.49
	$\varepsilon_1(max)$	51.60	/
	$n(0)$	4.99	4.95
	$n(max)$	7.45	/
	$R(0)$	0.4421	0.4407
VFeSb	$\varepsilon_1(0)$	31,9994	31.73
	$\varepsilon_1(max)$	61.4121	/
	$n(0)$	5.6873	5.63
	$n(max)$	8.1075	/
	$R(0)$	0.4880	0.4879

a : Réf [5].

III.6. Propriétés thermiques :

Pour étudier les propriétés thermiques des composés étudiés, le modèle quasi-harmonique de Debye implémenté dans le programme **Gibbs2** [10] est utilisé. Ce modèle qui prend moins de temps, est pratique pour donner diverses propriétés thermodynamiques après avoir entré la valeur calculée l'énergie et le volume correspondant. Les grandeurs thermodynamiques telles que la capacité calorifique, la conductivité thermique et l'expansion thermique sont des caractéristiques fondamentales des matériaux qui donnent un aperçu de l'utilité de leurs diverses applications. Dans cette approche, la fonction de Gibbs hors équilibre $G(V; P; T)$ est définie comme suit :

III.6.1. Capacités Calorifiques (C_v) :

La capacité calorifique à volume constant (C_v) est une grandeur fondamentale qui reflète les vibrations du réseau cristallin.

$$C_v(T) = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$

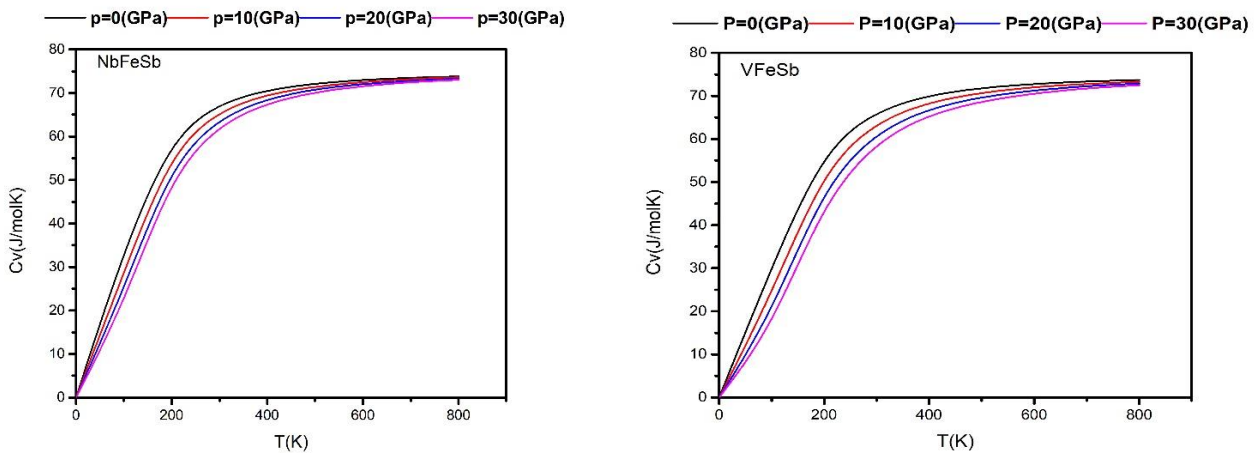


Figure III.12 : Évolution de la capacité thermique spécifique des composés ternaires **NbFeSb** et **VFeSb** sous différentes pressions.

Analyse :

Les graphiques illustrent le comportement de la capacité calorifique à volume constant (C_v) des alliages **NbFeSb** et **VFeSb** sur une plage de température allant de **0** à **800 K** sous des pressions comprises entre **0** et **30 GPa**. Pour les deux systèmes, C_v croît de manière abrupte à basse température ($T < 300$ K), suivant fidèlement la loi en T^3 de Debye liée aux excitations acoustiques des phonons. Aux températures

RESULTAT ET DISCUSSION

élevées ($T > 500 \text{ K}$), les courbes fléchissent et convergent vers la limite asymptotique de Dulong-Petit (74.8 J/mol. K), traduisant la saturation des modes vibratoires du réseau. Sous l'effet de la pression, on observe une diminution systématique de C_v à température constante. Ce phénomène physique est attribué à la contraction volumique de la maille cristalline qui induit un durcissement du réseau (élévation des fréquences de phonons et de la température de Debye θ_D rendant l'excitation thermique des modes de vibration plus difficile. Enfin, la comparaison directe montre un profil quasi-identique pour les deux composés, reflétant une stabilité thermodynamique et des propriétés de transport photonique très proches pour cette famille de matériaux thermoélectriques.

III.6.2. Capacités Calorifiques (C_p) :

La capacité calorifique à volume constant (C_p) est une grandeur fondamentale qui reflète les vibrations du réseau cristallin.

$$C_p = C_v (1 + \alpha \cdot \gamma \cdot T)$$

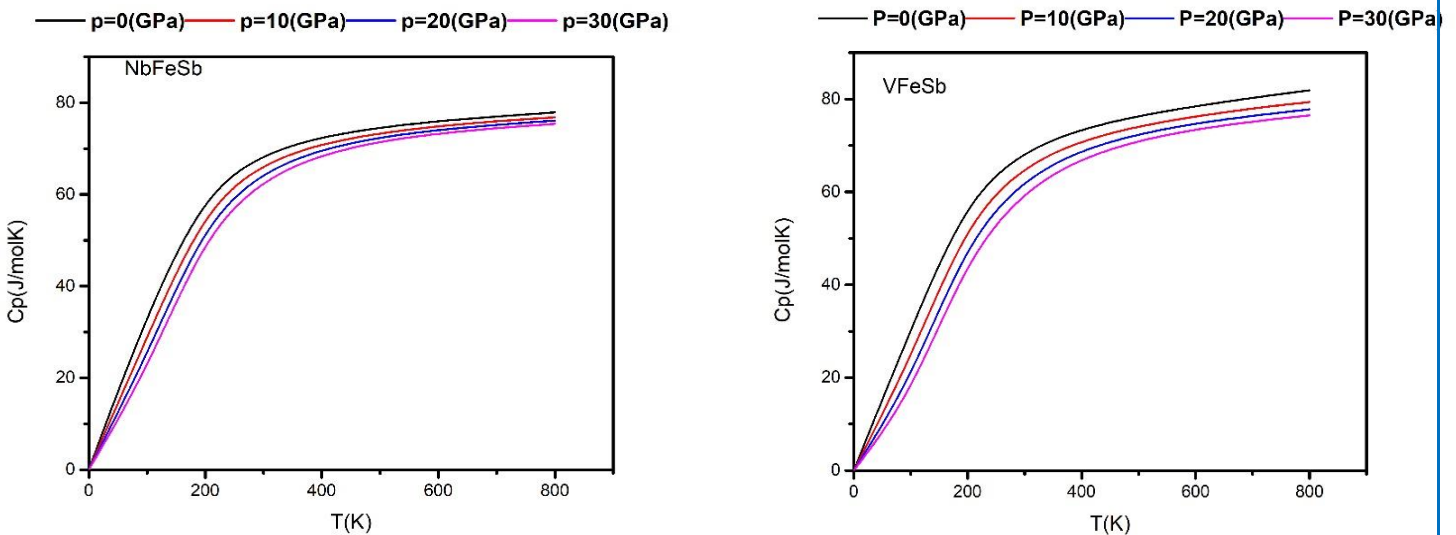


Figure III.13: Dépendance thermique et piézo-dépendance de la capacité calorifique isobare (C_p) des alliages Half-Heusler NbFeSb et VFeSb.

Analyse :

Les courbes représentent l'évolution de la capacité calorifique isobare (C_p) en fonction de la température (T) sous différentes pressions ($P = 0 \text{ à } 30 \text{ GPa}$) pour les composés NbFeSb et VFeSb. Pour les deux matériaux, on observe que C_p augmente rapidement à basse température ($T < 300 \text{ K}$) selon la loi de Debye en raison des excitations photoniques, avant de tendre vers la limite de Dulong-Petit aux hautes températures ($T > 400 \text{ K}$). À température constante, l'augmentation de la pression induit une

RESULTAT ET DISCUSSION

diminution systématique de C_p ; ce phénomène s'explique par la contraction du volume du réseau cristallin qui durcit les modes de vibration (augmentation de la température de Debye D). Comparativement, le composé **VFeSb** affiche des valeurs de C_p légèrement plus élevées à **800 K (82 J/mol. K)** par rapport à **NbFeSb (78 J/mol. K)**, une nuance thermoélastique qui découle directement de la masse atomique plus légère du Vanadium (**V**) par rapport au Niobium (**Nb**).

III.6.3. Coefficient de Dilatation Thermique (α) :

Le coefficient α mesure la réponse volumique du cristal aux changements de température.

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{B_T V}$$

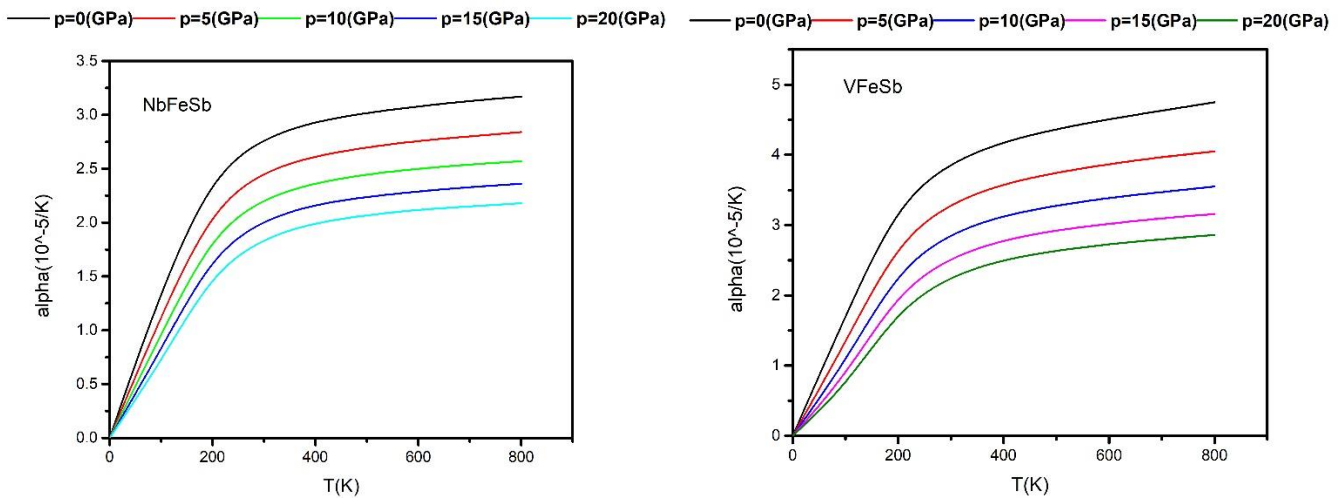


Figure III.13: Effet de la pression et de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α) des composés **NbFeSb** et **VFeSb**.

Analyse :

Les résultats montrent que α augmente rapidement avec T avant de se stabiliser. Sous l'effet de la pression, α diminue de façon drastique pour les deux composés. Le composé **VFeSb** présente des valeurs de α légèrement supérieures à celles de **NbFeSb** à pression nulle, ce qui suggère une plus grande anharmonicité dans le potentiel interatomique de **VFeSb**.

III.6.4. Module de Compressibilité (B) et Température de Debye (θ_D) :

Le module **B** représente la rigidité de la matière, tandis que **θ_D** caractérise la fréquence maximale de vibration des atomes.

RESULTAT ET DISCUSSION

$$B = -V(\partial P/\partial V)_T \text{ et } \theta_D \propto \sqrt{B}$$

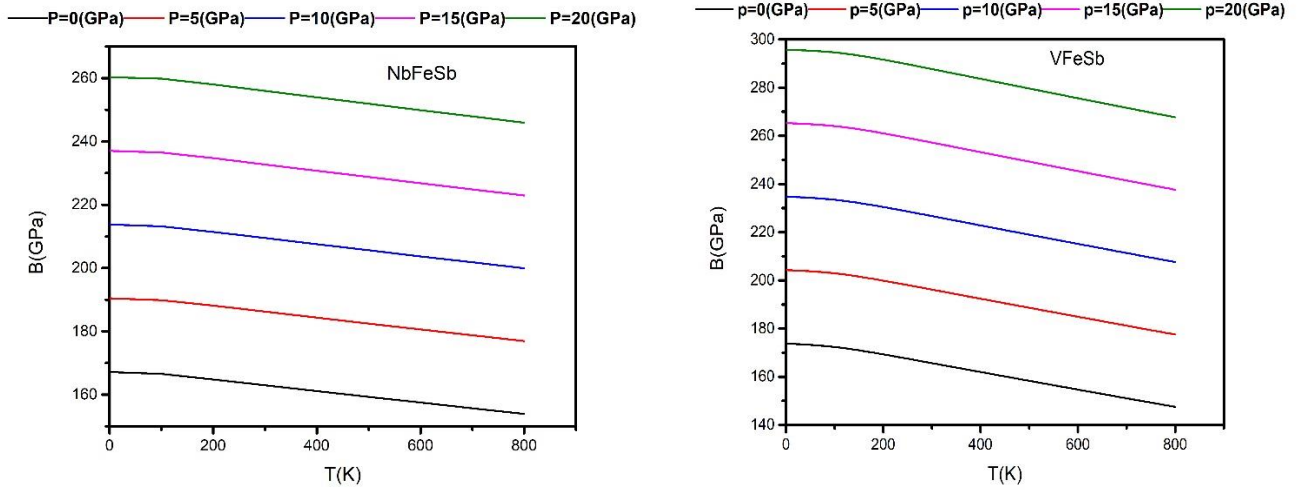


Figure III.14 : Influence de la pression et de la température sur le module de compressibilité volumique (B) de **NbFeSb** et **VFeSb**.

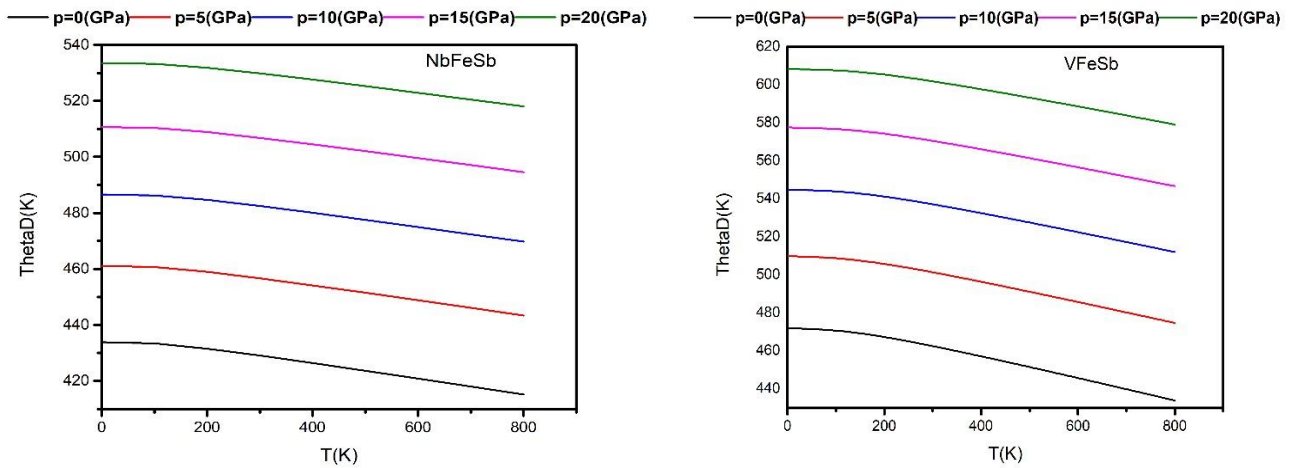


Figure III.15 : Variation de la température de Debye (thêta-D) en fonction de la température et de la pression pour les composés **NbFeSb** et **VFeSb**.

Analyse :

Module B : On observe que le module de compressibilité diminue avec la température, indiquant que les matériaux deviennent plus compressibles à chaud. À l'inverse, il augmente fortement avec la pression.

Le composé **VFeSb** affiche une valeur de **B** initiale plus élevée (**approx 175 GPa**) par rapport à

RESULTAT ET DISCUSSION

NbFeSb (approx 168 GPa), ce qui indique une plus grande dureté.

Température (**theta_D**) : La température de Debye augmente avec la pression, ce qui traduit un durcissement des liaisons chimiques sous compression.

III.6.5. L'Entropie (S) et l'Expansion Volumique (V) :

L'entropie quantifie le désordre thermique, tandis que V(T) montre l'expansion du réseau.

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

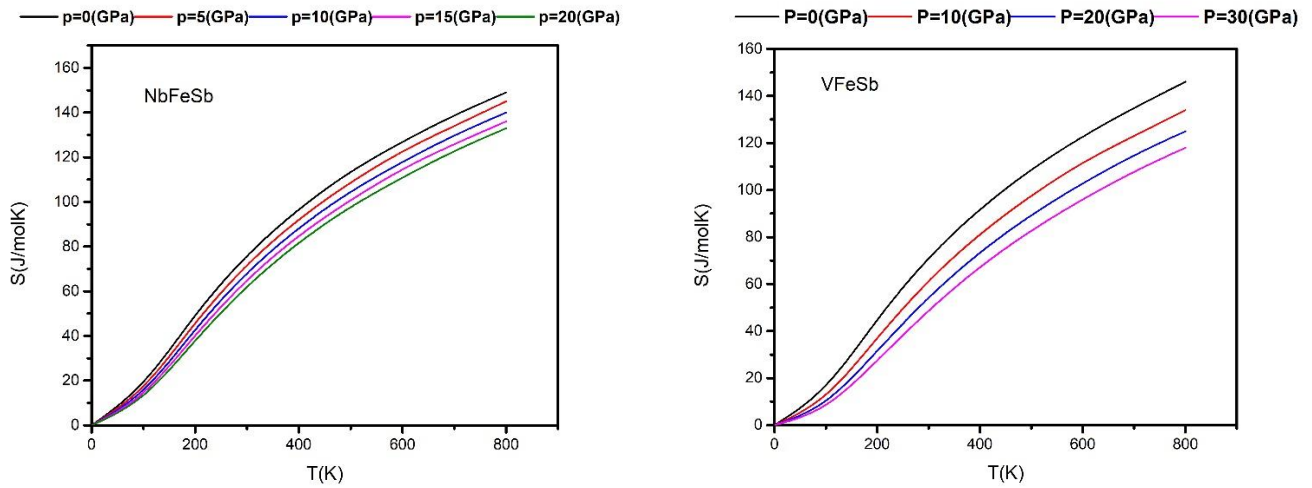


Figure III.16 : Dépendance thermique et barométrique de l'entropie dans les systèmes ternaires NbFeSb et VFeSb.

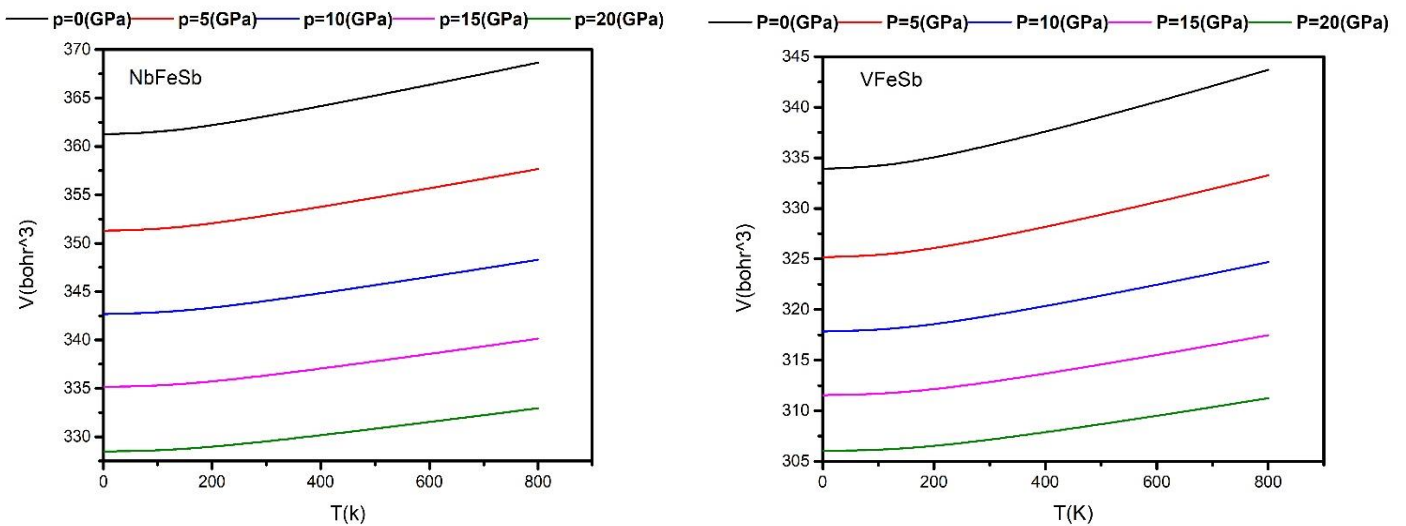


Figure III.17 : Variation du volume de la maille (**V**) en fonction de la température et de la pression pour NbFeSb et VFeSb.

RESULTAT ET DISCUSSION

Analyse :

L'entropie S augmente de manière monotone avec T . On constate que l'augmentation de la pression déplace les courbes de S vers le bas, réduisant ainsi le désordre vibrationnel. Quant au volume V , il augmente avec T (dilatation thermique) et diminue fortement avec P . Le volume d'équilibre de **NbFeSb** (approx 360 bohr³) est nettement supérieur à celui de **VFeSb** (approx 334 bohr³), ce qui est cohérent avec la taille atomique du Niobium (**Nb**) par rapport au Vanadium (**V**).

Tableau : valeurs des principales propriétés thermiques des matériaux XFeSb a pression normale, et température ambiante ($T=300$ K) ($P=0$).

	Cv (J/molK)	Cp (J/molK)	alpha (10 ⁵ /K)	ThetaD (K)	S (J/molK)	V (bohr ³)
NbFeSb	67.70	68.9	2.79	429.1	76.7	352.85
VFeSb	66.6	68.9	3.9	462.45	71.7	327.05

Références bibliographies

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Physical review 140, A1133 (1965).
- [2] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh, Solid state communications 114, 15 (2000).
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, an augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (2001).
- [4] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30, 5390, (1944).
- [5] Lalremruata, G., Sanga, L, Lalremruatpuii, H., Lalbiakkima, J., Laihnuna, N., Lalrinmawii, T. H., & Pachuau, Z. (2026). First principles Investigation of the structural, optoelectronic and thermoelectric transport properties of XFESB (X = V, NB, TA) Half-Heusler alloys. Journal of Alloys and Compounds Communications, 100194. <https://doi.org/10.1016/j.jacomc.2026.100194>
- [6] D.A. Ferluccio, et al., Thermal properties of TiNiSn and VFeSb half-Heusler thermoelectrics from synchrotron x-ray powder diffraction, J. Phys. Energy 3 (3) (2021) 035001.
- [7] Shouxin cui, Journal of Alloys and Componds 484. 597.89 (2009).
- [8] D. Eimerl, J. Marion, E. K. Graham, H. A. McKinstry, and S. Haussühl, *IEEE J.*
- [9] E. Francisco, JK.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pend_s, J.Phys.Chem. 102. 1595 (1998).
- [10] A. Otero-de-la Roza, D. Abbasi-Pérez, and V. Luaña, “Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. ii. models for solid-state thermodynamics, features and implementation,” Computer Physics Communications, vol. 182, no. 10, pp. 2232–2248, 2011.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail, nous avons calculé et analysé les propriétés structurales, électroniques optiques et thermiques des matériaux half- heusler **XFeSbX:(Nb, V)** par la méthode des ondes planes linéaires FP-LAPW.

Les propriétés structurales obtenues, notamment le paramètre de maille et le volume, concordent bien avec les données expérimentales et théoriques disponibles. Le calcul de la structure électronique des composés **NbFeSb** et **VFeSb** révèle une bande interdite indirecte **L-X** de **0,52 eV** et **0,34 eV**, respectivement.

L'étude des propriétés thermodynamiques des composés **NbFeSb** et **VFeSb** a révélé une remarquable sensibilité aux variations de pression et de température.

Nous avons également étudié les propriétés optiques de ce matériau. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude qualitative de certaines constantes optiques : la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la réflectivité ont été évalués dans la gamme d'énergie de **0 à 14,5 eV**. Les résultats obtenus sont encourageants et nous ont permis de prédire certaines propriétés de ce matériau.

Nos résultats montrent qu'une augmentation de la pression accroît la rigidité du réseau cristallin, entraînant une hausse du module de volume (**B**) et de la température de Debye (**θ_D**). Inversement, nous avons observé une diminution du coefficient de dilatation thermique (**α**), de l'entropie (**S**) et de la capacité thermique (**C_v**) et (**C_p**) sous pression, due à la suppression des vibrations non harmoniques du réseau. Sur le plan structural, le volume de la maille élémentaire (**V**) présente une contraction uniforme avec la pression, confirmant la stabilité mécanique et thermique de ces matériaux dans des conditions extrêmes. Ces propriétés renforcent le potentiel de ces alliages pour des applications de production d'énergie et dans le domaine de l'optoélectronique.